

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 777**

51 Int. Cl.:

C08F 220/48 (2006.01)

D01F 6/18 (2006.01)

D01F 9/22 (2006.01)

C08F 220/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2012 PCT/JP2012/068424**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2013 WO13015210**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2012 E 12817711 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2735575**

54 Título: **Copolímero a base de poliacrilonitrilo, fibra precursora a base de poliacrilonitrilo para fibra de carbono, haces de fibra de carbono, proceso de producción de haces de fibras resistentes al fuego y proceso de producción de haces de fibras de carbono**

30 Prioridad:

22.07.2011 JP 2011160802

31.01.2012 JP 2012018481

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

03.05.2017

73 Titular/es:

MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8253, JP

72 Inventor/es:

SHINMEN, YUSUKE;
HIROTA, NORIFUMI;
AOYAMA, NAOKI;
MATSUYAMA, NAOMASA;
NII, TAKESHI;
FUJII, YASUYUKI;
IRIE, YOSHIKO y
MATSUDA, HARUMI

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 610 777 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

Copolímero a base de poliacrilonitrilo, fibra precursora a base de poliacrilonitrilo para fibra de carbono, haces de fibras de carbono, proceso de producción de haces de fibras resistentes al fuego y proceso de producción de haces de fibras de carbono

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un copolímero a base de poliacrilonitrilo, una fibra precursora a base de poliacrilonitrilo para fibras de carbono, un haz de fibras de carbono, un procedimiento para producir haces de fibras estabilizadas y un procedimiento para producir haces de fibras de carbono.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Cuando se intenta mejorar la productividad aumentando la fineza total de los haces de fibras con el fin de reducir el coste de producción de las fibras de carbono, se producen muchos problemas que hay que resolver en vista del uso práctico o en vista de tecnologías de producción. Por tanto, ha habido ocasiones en las que no se ha conseguido reducir el coste lo suficiente.

Para solucionar estos problemas, en el documento de patente 1 se propone una tecnología en la que el quemado en el momento del tratamiento de estabilización se suprime usando un haz de fibras precursores de fibras de carbono con un alto grado de redondez y un gran valor de fineza de la fibra individual, y se obtiene un haz de fibras de carbono que contiene algunas fibras individuales entrelazadas y que tiene una excelente extendibilidad y excelente productividad a pesar de una gran fineza total.

Adicionalmente, en el documento de patente 2 se sugiere un polímero que no requiere un proceso de estabilización. También, en los documentos de patente 3 y 4 se propone una tecnología para potenciar la permeabilidad del oxígeno en una fibra precursora de fibras de carbono para controlar de este modo que la distribución de la concentración de oxígeno para que sea uniforme dentro de una fibra estabilizada, y potenciando la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad de una fibra de carbono obtenida de este modo, usando un monómero con una cadena lateral voluminosa como un componente copolimerizado de un copolímero.

Adicionalmente, en el documento de patente 5 se propone una tecnología para someter a estabilización a una fibra precursora de fibra de carbono a base de poliacrilonitrilo (PAN) mientras se deja que se caliente el aire para penetrar en un haz de hilos en un rodillo formador de malla y suprimiendo de este modo la acumulación de calor dentro del haz de hilos.

Por otro lado, a la vista de la reducción del coste de producción de las fibras de carbono, la estabilización del proceso también es una tecnología crítica. Por ejemplo, la gelificación de la mezcla de hilado en un proceso de hilado directamente induce problemas en el proceso, y existe una necesidad de aumento en la estabilidad térmica. En el documento de patente 6 se describe que se consigue un aumento drástico en la estabilidad térmica cuando la mezcla de hilado se mantiene a temperatura elevada de aproximadamente 80 °C, esterificando un ácido metacrílico que es un componente acelerador de la reacción de estabilización del polímero.

En el documento de patente JP 2011 046942A se describe un procedimiento de fabricación de un copolímero de tipo poliacrilonitrilo, una fibra precursora de tipo poliacrilonitrilo para fibra de carbono y una fibra de carbono.

LISTA DE CITAS

- Documento de patente 1: solicitud de patente japonesa en trámite (JP-A) N. ° 2008-202207
Documento de patente 2: JP-A N. ° 1-132832
Documento de patente 3: JP-A N. ° 2-84505
Documento de patente 4: JP-A N. ° 2006-257580
Documento de patente 5: JP-A N. ° 2-6625
Documento de patente 6: JP-A N. ° 2007-204880

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

PROBLEMA QUE RESUELVE LA INVENCION

Las invenciones descritas en los diversos documentos de patente descritos anteriormente tienen margen de mejora con respecto a los puntos siguientes.

5 En la tecnología del documento de patente 1, el proceso de estabilización en sí está acortado, aunque puesto que se requiere un proceso de estabilización del polímero, el proceso de producción de fibra de carbono total no se acorta y es necesaria una mejora adicional.

10 La resistencia de la fibra de carbono del documento de patente 2 puede ser significativamente inferior en comparación con la de las fibras de carbono producidas usando PAN o alquitrán como materias primas y, por tanto, puede que no se satisfaga la demanda del mercado.

15 En las tecnologías de los documentos de patente 3 y 4, se mejora la permeabilidad del oxígeno al interior de la fibra, aunque se requiere una mejora adicional para reducir el coste acortando el proceso de estabilización. Adicionalmente, en el caso del monómero a base de éster de ácido metacrílico que tiene un grupo alquilo voluminoso utilizado en el copolímero, el haz de fibras precursoras puede no mantener una compactación u homogeneidad suficientes para asegurar las propiedades de funcionamiento mostradas de la fibra de carbono.

20 En la tecnología del documento de patente 5, cuando el haz de hilos se engrosa, es difícil dejar que el aire caliente penetre a su través. También, cuando aumenta la presión de eyección de aire caliente, puede producirse un entrelazado en el haz de hilos. Por tanto, existen ocasiones en las que puede disminuir la extendibilidad en el momento de obtener un producto preimpregnado.

25 En la tecnología del documento de patente 6, la estabilidad térmica de la mezcla de hilado aumenta drásticamente, aunque hay ocasiones en las que cuando un haz de fibras precursoras que tiene un valor alto de fineza de la fibra individual se estabiliza en un tiempo de tratamiento que no altera la productividad, puede formarse una estructura de sección transversal doble.

30 Un objeto de la presente invención es proporcionar una fibra precursora a base de poliacrilonitrilo para una fibra de carbono que tiene un valor alto de fineza de la fibra individual, teniendo la fibra precursora alta estabilidad térmica de la mezcla de hilado y excelente productividad; y un copolímero a base de poliacrilonitrilo apropiado para la producción de esta fibra precursora. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un haz de fibras de carbono de alta calidad con un valor alto de fineza de la fibra individual y una excelente productividad, un procedimiento para producir el haz de fibras de carbono y un procedimiento para producir un haz de fibras estabilizado apropiado para la producción de este haz de fibras de carbono.

MEDIOS PARA RESOLVER EL PROBLEMA

35 Por tanto, los inventores de la presente invención realizaron una investigación minuciosa y resolvieron los problemas descritos anteriormente consiguiendo, finalmente de este modo la presente invención.

40 Un primer copolímero a base de poliacrilonitrilo de la presente invención está compuesto de una unidad de acrilonitrilo en una cantidad del 93,0% molar al 99,4% molar, una unidad a base de (met)acrilamida en una cantidad del 0,5% molar al 4,0% molar, y una unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado en una cantidad del 0,1% molar al 3,0% molar, siendo la unidad a base de (met)acrilamida cualquiera o ambas de una unidad de (met)acrilamida y una unidad derivada de (met)acrilamida con un peso molecular de 105 o inferior.

45 Un segundo copolímero a base de poliacrilamida de la presente invención está compuesto de una unidad de acrilonitrilo en una cantidad del 93,0% molar al 98,7% molar, una unidad a base de (met)acrilamida en una cantidad del 0,1% molar al 4,0% molar, y una unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado en una cantidad del 0,3% molar al 3,0% molar, siendo la unidad a base de (met)acrilamida cualquiera o ambas de una unidad de (met)acrilamida y una unidad derivada de (met)acrilamida con un peso molecular de 105 o inferior.

50 La unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado es preferiblemente cualquiera o ambas de una unidad de metacrilato de hidroxialquilo y una unidad de acrilato de hidroxialquilo.

55 La fibra precursora a base de poliacrilonitrilo para fibra de carbono de la presente invención se caracteriza por estar compuesta del primer o segundo copolímero a base de poliacrilonitrilo. Adicionalmente, la fibra precursora a base de poliacrilonitrilo para la fibra de carbono de la presente invención tiene preferiblemente una fineza de fibra individual

de 1,5 dtex a 3,0 dtex.

El procedimiento para producir un haz de fibras estabilizado de la presente invención incluye calentar un haz de fibras precursoras compuesta por una fibra precursora a base de poliacrilonitrilo para fibra de carbono en una atmósfera oxidante a una temperatura de 220 a 300 °C durante un tiempo de 90 minutos o menos y obteniendo de este modo un haz de fibras estabilizado que tiene una densidad de fibras de 1,35 g/cm³ a 1,43 g/cm³.

El procedimiento de producción de un haz de fibras de carbono de la presente invención incluye calentar el haz de fibras estabilizado obtenido por el procedimiento de producción de un haz de fibras estabilizado, en un gas inerte a una temperatura de 800 a 2000 °C y se obtiene, de este modo, un haz de fibras de carbono.

El haz de fibras de carbono de la presente invención se obtiene cociendo un haz de fibras precursoras compuesto de la fibra precursora a base de poliacrilonitrilo para fibra de carbono y el diámetro máximo de la fibra individual es de 8 µm a 20 µm. No obstante, el diámetro máximo de la fibra individual significa el valor máximo en una distancia entre dos puntos a lo largo de la circunferencia externa de una sección transversal obtenible cuando se observa una sección transversal perpendicular al eje de fibra de la fibra individual mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB).

EFECTO DE LA INVENCION

Según la presente invención, se proporciona una fibra precursora a base de poliacrilonitrilo para una fibra de carbono que tiene un valor alto de fineza de la fibra individual, teniendo la fibra precursora alta estabilidad térmica de la mezcla de hilado y excelente productividad; y un copolímero a base de poliacrilonitrilo para la producción de esta fibra precursora. Adicionalmente, según la presente invención, se proporciona un haz de fibras de carbono de alta calidad con un valor alto de fineza de la fibra individual y excelente productividad, un procedimiento para producir el haz de fibras de carbono y un procedimiento para producir un haz de fibras estabilizadas apropiado para la producción de este haz de fibras de carbono.

REALIZACIONES DE LA INVENCION

[Copolímero a base de poliacrilonitrilo]

El contenido de la unidad de acrilonitrilo en el copolímero a base de poliacrilonitrilo (a partir de ahora en este documento, puede denominarse simplemente copolímero) de la presente invención es del 93,0% molar al 99,4% molar. Cuando el contenido es del 93,0% molar o más, el copolímero a base de poliacrilonitrilo no se ve afectado por una disminución del funcionamiento de la fibra de carbono causado por una disminución de la relación de copolimerización de la unidad de acrilonitrilo. Por otro lado, el límite superior del 99,4% molar se define a partir de las cantidades requeridas de los componentes copolimerizados que se describirán a continuación ((met)acrilamida, derivado de (met)acrilamida con un peso molecular de 105 o menos y un carboxilato de hidroxialquilo insaturado). Entre tanto, el límite superior de contenido de la unidad de acrilonitrilo en el copolímero es preferiblemente del 98,7% molar, y el límite inferior es preferiblemente del 95,0% molar o más desde el punto de vista del mantenimiento del funcionamiento de la fibra de carbono resultante.

El contenido de la unidad a base de (met)acrilamida en el copolímero es del 0,5% molar al 4,0% molar en total. Entre tanto, la (met)acrilamida significa cualquiera o ambos de metacrilamida y acrilamida. Adicionalmente, la unidad a base de (met)acrilamida significa uno cualquiera o ambas de una unidad de (met)acrilamida y una unidad derivada de (met)acrilamida con un peso molecular de 105 o menos. Además, este peso molecular significa el peso molecular del derivado de (met)acrilamida que forma la unidad derivada de (met)acrilamida.

Es altamente probable que esta unidad a base de (met)acrilamida) sufra una copolimerización aleatoria con acrilonitrilo, y se especula que se forma una estructura cíclica con una forma muy similar al acrilonitrilo mediante un tratamiento con calor. Especialmente, la descomposición térmica en atmósfera oxidante que se describirá a continuación se produce en un grado muy pequeño. Adicionalmente, puesto que el peso molecular de la unidad a base de (met)acrilamida utilizada en la presente invención puede ser más pequeño en comparación con la unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado que se describirá a continuación, incluso si la unidad a base de (met)acrilamida se incorpora en gran cantidad, la influencia del contenido molar de la unidad de acrilonitrilo en el copolímero es pequeña y puede potenciarse la solubilidad en solventes al tiempo que se suprime una disminución en el funcionamiento de la fibra de carbono.

Adicionalmente, puesto que el grupo amida que porta la unidad de (met)acrilamida es hidrófila, en el proceso de hilado de un copolímero a base de poliacrilonitrilo (proceso de hilado), la tasa de difusión de agua hacia el interior de la fibra en el momento de la coagulación se convierte en moderada y puede obtenerse un haz de fibras precursoras de fibra de carbono compacto u homogéneo (también denominado a partir de ahora en este documento como haz de fibras precursoras).

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Cuando el contenido en porcentaje de la unidad a base de (met)acrilamida en el copolímero es del 4,0% molar o menor, como se describe a continuación, puede suprimirse fácilmente la disminución del funcionamiento de la fibra de carbono. Adicionalmente, cuando el contenido en porcentaje de la unidad a base de (met)acrilamida en el copolímero es del 0,5% molar o más, el contenido en porcentaje de la unidad de acrilonitrilo no aumenta demasiado, y puede eliminarse la disminución en la solubilidad en un solvente en el momento de obtener una mezcla de hilado, o puede eliminarse una disminución en la compactidad del haz precursor requerida para el mantenimiento del rendimiento del haz de fibras de carbono obtenido de este modo. El contenido en porcentaje de la unidad a base de (met)acrilamida en el copolímero es, preferiblemente, del 1,0% molar o más desde el punto del mantenimiento de la solubilidad o hidrofiliidad del copolímero, y desde el punto de vista del mantenimiento del contenido en porcentaje de la unidad de acrilonitrilo del copolímero, el contenido en porcentaje es preferiblemente del 2,0% molar o menos.

El derivado de (met)acrilamida con un peso molecular de 105 o menos puede ser cualquier derivado con una estructura de (met)acrilamida en la estructura molecular, y entre los ejemplos se incluyen N-metilacrilamida, N-metilmetilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N-(hidroximetil)acrilamida.

Entre tanto, el peso molecular del derivado de (met)acrilamida es preferiblemente menor que el peso molecular del carboxilato de hidroxialquilo insaturado utilizado en el copolímero y se ajusta a 105 o menos desde el punto de vista del funcionamiento de la fibra de carbono.

Adicionalmente, estos monómeros (derivados de (met)acrilamida) pueden usarse por separado, o puede usarse una combinación de compuestos diversos. Adicionalmente, la (met)acrilamida y el derivado de (met)acrilamida también pueden usarse en combinación. Adicionalmente, en el caso de utilizarlos en combinación, su relación de mezcla puede establecerse libremente siempre que la cantidad total de la unidad a base de (met)acrilamida en el copolímero sea aproximadamente del 0,5% molar al 4,0% molar.

Entre estos, puesto que la acrilamida tiene un peso molecular pequeño, incluso si la acrilamida se introduce en el copolímero en una cantidad grande, desde el punto de vista de que la relación de masa de acrilonitrilo en el copolímero puede mantenerse elevada, y la acrilamida está disponible con facilidad a nivel industrial, la acrilamida es adecuada como componente constitutivo del copolímero de la presente invención.

El contenido de la unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado en el copolímero es del 0,1% molar al 3,0% molar en total. Entre los ejemplos del carboxilato de hidroxialquilo insaturado se incluyen un metacrilato de hidroxialquilo, un acrilato de hidroxialquilo, un 3-butenato de hidroxialquilo, un 2-metil-3-butenato de hidroxialquilo, un 4-pentenato de hidroxialquilo y un 2-metil-4-pentenato de hidroxialquilo. Estos pueden utilizarse de forma independiente, o pueden combinarse dos o más tipos.

No obstante, desde los puntos de vista de fácil disponibilidad industrial, manejabilidad y fácil copolimerizabilidad con acrilonitrilo, el carboxilato de hidroxialquilo insaturado es preferiblemente uno cualquier o ambos de un metacrilato de hidroxialquilo y un acrilato de hidroxialquilo.

El número de átomos de carbono del grupo hidroxialquilo en el carboxilato de hidroxialquilo insaturado es preferiblemente 2 o mayor desde el punto de vista de asegurar la difusibilidad del oxígeno en el proceso de estabilización, y es preferiblemente 5 o menor desde el punto de vista de una fácil polimerizabilidad con acrilonitrilo o fácil disponibilidad industrial. Adicionalmente, el alquilo en el grupo hidroxialquilo puede ser lineal o estar ramificado. También, puede ser un grupo hidroxilo, o dos o más grupos hidroxilos en el carboxilato de hidroxialquilo insaturado.

El grupo de carboxilato de hidroxialquilo en el carboxilato de hidroxialquilo insaturado es tal que el resto de éster de ácido carboxílico se descompone térmicamente a una temperatura elevada de 240 °C o superior y se convierte en un grupo de ácido carboxílico. Cuando el contenido de la unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado en el copolímero es del 0,1% molar o más, se obtiene un efecto suficiente que cuando el grupo de carboxilato de hidroxialquilo en la unida de carboxilato de hidroxialquilo insaturado se convierte en un grupo de ácido carboxílico en el proceso de estabilización, se acelera la reacción de estabilización. Por otro lado, cuando el contenido es del 3,0 % molar o menos, puede suprimirse el escape de la reacción de estabilización. Adicionalmente, puede suprimirse una

disminución del rendimiento que va acompañada de descomposición térmica del grupo hidroxialquilo en el proceso de estabilización.

5 El límite inferior del contenido de la unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado en el copolímero es preferiblemente del 0,3% molar o más, o más preferiblemente del 0,5% molar o más, desde el punto de vista de la obtención de un haz de fibras de carbono de mayor rendimiento. Adicionalmente, el límite superior del contenido de unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado es preferiblemente del 2,0% molar o menos, y más preferiblemente del 1,5% molar o menos, desde el punto de vista de suprimir una disminución del rendimiento causada por la descomposición térmica del grupo hidroxialquilo en el proceso de estabilización.

10 Por otro lado, cuando se usa una unidad de éster de ácido carboxílico insaturado que no contiene grupo hidroxilo en lugar de la unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado, no puede conseguirse el efecto de que la reacción de estabilización del carboxilato de hidroxialquilo insaturado proceda suavemente a una temperatura de 240 °C o superior, y, por tanto, es difícil realizar un tratamiento de estabilización uniforme.

15 Adicionalmente, el grupo de carboxilato de hidroxialquilo en el carboxilato de hidroxialquilo insaturado es un grupo funcional relativamente voluminoso y tiene el efecto de mejorar la permeabilidad del oxígeno en el haz de fibras precursoras en el proceso de estabilización. De este modo, el oxígeno difunde suficientemente hacia el interior de las fibras individuales incluso mientras se suprime el progreso de la reacción de estabilización. Por tanto, incluso si se estabiliza un haz de fibras precursoras que tiene un valor grande de fineza de las fibras individuales con alta temperatura en poco tiempo, puede obtener un haz de fibras estabilizado con un grado de progreso de estabilización uniforme, en el que se suprime la formación de una estructura de sección transversal doble.

20 Adicionalmente, puesto que el grupo de carboxilato de hidroxialquilo en el carboxilato de hidroxialquilo insaturado es un grupo hidrófilo, en el proceso de hilado de un copolímero a base de poliacrilonitrilo (proceso de hilado), la velocidad de difusión de agua hacia el interior de la fibra en el momento de la coagulación se convierte en moderada y puede obtenerse un haz de fibras precursoras compacto u homogéneo.

30 Como se describió anteriormente, en la presente invención, es preferible utilizar cualquiera o ambos de un metacrilato de hidroxialquilo o un acrilato de hidroxialquilo como el carboxilato de hidroxialquilo insaturado. Entre los ejemplos de metacrilato de hidroxialquilo se incluyen metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 4-hidroxi-butilo y metacrilato de monoglicerilo.

35 Adicionalmente, entre los ejemplos de acrilato de hidroxialquilo se incluyen acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 4-hidroxi-butilo y acrilato de monoglicerilo.

40 Como se describió anteriormente, en la presente invención, pueden utilizarse en combinación un metacrilato de hidroxialquilo y un acrilato de hidroxialquilo. Entre tanto, en el caso de utilizar un metacrilato de hidroxialquilo y un acrilato de hidroxialquilo en combinación, la proporción de mezcla puede seleccionarse libremente siempre que el contenido de unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado en el copolímero sea del 0,1% molar al 3,0% molar en total.

45 El metacrilato de 2-hidroxi-etilo o el acrilato de 2-hidroxi-etilo es adecuado como componente constitutivo del copolímero de la presente invención, desde el punto de vista de la temperatura de liberación del grupo hidroxietilo en la temperatura de estabilización es 240 °C o superior, estos compuestos tienen suficiente volumen para que se produzca un aumento en la permeabilidad del oxígeno, la pérdida de masa es pequeña cuando el grupo hidroxietilo se separa y los compuestos está fácilmente disponibles a nivel industrial.

50 El peso molecular del copolímero puede evaluarse con la viscosidad específica η_{sp} que se calcula mediante la siguiente fórmula (1):

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / (5\eta_0) \quad \text{fórmula (1)}$$

55 η representa la viscosidad de una solución en la que un copolímero se disuelve en un solvente predeterminado y η_0 es la viscosidad de este solvente. La medida de la viscosidad de la solución puede llevarse a cabo, por ejemplo, disolviendo 0,5 g de un copolímero en 100 ml de un solvente (por ejemplo, dimetilformamida) y analizando la solución obtenida de este modo a 25 °C usando un viscosímetro de tipo Ubbelohde.

La η_{sp} del copolímero de la presente invención es preferiblemente de 0,20 a 0,26. Cuando la viscosidad específica

es de 0,20 o menor, puede suprimirse fácilmente la disminución en el funcionamiento de la fibra de carbono resultante, y cuando la viscosidad específica es de 0,26 o superior, la viscosidad de la mezcla de hilado obtenida de este modo disminuye y puede suprimirse fácilmente la gelificación. Más específicamente, si la gravedad específica es de 0,26 o menos, puesto que la solubilidad del copolímero en el solvente en el momento de la preparación de la mezcla de hilado puede mantenerse fácilmente a un nivel apropiado, cuando la mezcla de hilado que se describirá a continuación gelifica a baja temperatura de aproximadamente 30 °C, los residuos fundidos del copolímero que sirven como núcleos desaparecen y la gelificación puede suprimirse fácilmente.

<Procedimiento de producción del copolímero>

No existen limitaciones especiales en el procedimiento de producción de un copolímero y pueden emplearse procedimientos conocidos como polimerización en solución y polimerización en suspensión. Adicionalmente, no existen limitaciones especiales con el iniciador de polimerización y pueden usarse un compuesto a base de azo, un peróxido orgánico y un catalizador de óxido reducción como ácido sulfúrico/ácido sulfuroso o ácido clórico y/o una sal de amonio de ácido sulfuroso.

Con respecto a un procedimiento de polimerización en suspensión, por ejemplo, se suministran de forma continua diversos monómeros, agua destilada, persulfato de amonio, sulfito de hidrógeno y amonio y ácido sulfúrico se suministran continuamente en determinadas cantidades a un recipiente de polimerización de tipo de desbordamiento, y mientras el sistema se mantiene a una temperatura constante, la agitación se continúa. A continuación, la suspensión de polímero desbordada de este modo se lava y seca y, de este modo, puede obtenerse un copolímero.

Adicionalmente, puede producirse un haz de fibras de carbono a partir del copolímero de la presente invención mediante un procedimiento para producir un haz de fibras de carbono que tiene los siguientes procesos:

(1) un proceso de disolución de un copolímero en un solvente y de preparación de una mezcla de hilado;

(2) un proceso de hilado de la mezcla de hilado y de obtención de un haz de fibras precursoras;

(3) un proceso de calentamiento del haz de fibras precursoras en una atmósfera oxidante a una temperatura de 220 a 300 °C durante 90 minutos o menos (tratamiento de estabilización) y

(4) un proceso de calentamiento del haz de fibras estabilizado obtenido del proceso 3 a una temperatura de 800 a 2000 °C en un gas inerte (tratamiento de carbonización).

Adicionalmente, puede obtenerse un haz de fibras de carbono calcinando un haz de fibras precursoras compuesto de fibras precursoras formadas a partir del polímero de la presente invención. Entre tanto, el término calcinación según se usa en este documento puede incluir un proceso de estabilización de calentamiento de un haz de fibras precursoras en una atmósfera oxidante (por ejemplo, aire) a una temperatura de 220 a 300 °C, y un proceso de carbonización de calentamiento del haz de fibras precursoras en una atmósfera inerte a una temperatura de 800 a 2000 °C.

En la presente invención, el haz de fibras estabilizado obtenido tras el proceso de estabilización (proceso 3) y antes del tratamiento de carbonización (proceso 4) puede someterse a un tratamiento previo a la carbonización de calentamiento en un gas inerte a una temperatura siendo la temperatura máxima inferior a la temperatura del tratamiento de carbonización (por ejemplo, superior o igual a 550 °C e inferior a 800 °C) (proceso de precarbonización). Entre tanto, la calcinación como se describe anteriormente también puede estar compuesta del proceso de estabilización, el proceso de precarbonización y el proceso de carbonización.

[Mezcla de hilado]

Es preferible que la mezcla de hilado tenga una concentración de copolímero a un determinado nivel o superior, para obtener un hilo coagulado compacto y para que tenga una viscosidad y fluidez apropiadas. Específicamente, la concentración del copolímero en la mezcla de hilado es preferiblemente del 15% en masa al 30% en masa, y más preferiblemente del 18% en masa al 25% en masa.

No obstante, las mezclas de hilado convencionales (soluciones en las que los copolímeros a base de poliacrilonitrilo convencionales se disuelven en solventes orgánicos o inorgánicos) ven sus viscosidades aumentadas y

probablemente se someten a gelificación principalmente debido a dos factores.

Un primer factor supone una reacción de condensación por ciclación entre grupos nitrilo en el copolímero a base de poliacrilonitrilo. Esta es la misma reacción que la reacción de estabilización y se contempla que puesto que la
5 reacción está acelerada por los grupos carboxilo del copolímero, cuando la mezcla de hilado se mantiene a una temperatura elevada de aproximadamente 80 °C, la gelificación puede producirse más fácilmente.

Un segundo factor supone la asociación intermolecular de los grupos carboxilo o grupos hidroxilo en el polímero a base de poliacrilonitrilo. Se contempla que puesto que esto puede ocurrir más fácilmente si se produce un
10 movimiento molecular en un grado menor, esta asociación puede producirse fácilmente cuando la mezcla de hilado se mantiene a una temperatura baja de aproximadamente 30 °C y si hay cualquier residuo fundido del presente copolímero en la mezcla de hilado, estos residuos fundidos se convierten en núcleos, por lo que esta gelificación puede producirse con mayor facilidad.

15 La existencia de material no fundido o gel en una mezcla de hilado puede dar lugar a problemas en el proceso de hilado y puede afectar significativamente a la productividad de la fibra precursora. Por tanto, es importante obtener una mezcla de hilado que tenga una excelente solubilidad con supresión de la gelificación.

En la mezcla de hilado preparada a partir del copolímero de la presente invención, puesto que los grupos carboxilo
20 en el copolímero están esterificados con grupos hidroxialquilo, puede suprimirse una reacción de condensación de ciclación de los grupos nitrilo. Por tanto, incluso si la mezcla de hilado se mantiene a una temperatura elevada de aproximadamente 80 °C, la gelificación puede producirse con extrema dificultad.

No obstante, puesto que un carboxilato de hidroxialquilo insaturado que contiene grupos hidroxialquilo tiene un peso
25 molecular grande, cuando se pretende asegurar una composición molar deseable para mantener la solubilidad del copolímero en un solvente a un nivel apropiado, el contenido en porcentaje del carboxilato de hidroxialquilo insaturado en el copolímero tiende a hacerse muy grande. Por consiguiente, existe el riesgo de que el contenido en porcentaje de acrilonitrilo en el copolímero puede disminuirse y el rendimiento de la fibra de carbono que puede obtener finalmente pueda disminuir.

30 Por tanto, cuando se utiliza en la copolimerización cualquiera o ambos de (met)acrilamida y un derivado de (met)acrilamida, ambos con un peso molecular al menos igual que el del acrilonitrilo (peso molecular más pequeño en comparación con un carboxilato de hidroxialquilo insaturado), son hidrófilos de forma similar a un carboxilato de hidroxialquilo insaturado, y son capaces de asegurar la compacticidad del haz de fibras precursor, se aseguraba una
35 composición molar que pueda mantener adecuadamente la solubilidad del copolímero en un solvente. De este modo, una mezcla de hilado usando el copolímero de la presente invención no va acompañada de asociación intermolecular entre grupos carboxilo o grupos hidroxilo incluso si la mezcla de hilado se mantiene a una temperatura baja de aproximadamente 30 °C y puesto que no existen residuos fundidos del copolímero que puedan servir como núcleos, puede que se suprima la gelificación.

40 Con respecto a la estabilidad del hilado de la mezcla de hilado, es preferible que la mezcla de hilado sea estable (no gelifique) durante 50 días o más cuando se mantiene a 80 °C y estable durante 30 días o más cuando se mantiene a 30 °C. Puede contemplarse que si la mezcla de hilado es estable durante 50 días o más cuando se mantiene a 80 °C y estable durante 30 días o más a 30 °C, incluso si la mezcla de hilado se ha expuesto a un cambio de temperatura
45 enérgico durante el proceso de producción de un haz de fibras precursoras de fibra de carbono, el proceso no se ve afectado por la gelificación de la mezcla de hilado.

<Preparación de la mezcla de hilado (etapa 1)>

50 El copolímero descrito anteriormente se disuelve en un solvente y, de este modo se obtiene una mezcla de hilado. Con respecto al solvente, puede usarse un solvente orgánico como dimetilacetamida, dimetilsulfóxido o dimetilformamida; o una solución acuosa de un compuesto inorgánico como cloruro de cinc o tiocianato sódico. Desde el punto de vista de que la fibra precursora no contenga metal, y el proceso se simplifique, se prefiere un solvente orgánico, y entre otros, desde el punto de vista de que un hilo coagulado y un hilo estirado por humedad y
55 calor adquieran una alta compacticidad, es preferible utilizar dimetilacetamida.

(Haz de fibras precursoras)

El haz de fibras precursoras de fibra de carbono utilizado en la presente invención está compuesto de una fibra

precursora a base de poliacrilonitrilo para la fibra de carbono formado a partir del copolímero mencionado anteriormente.

<Fineza de la fibra individual del haz de fibras precursor>

5

La fineza de la fibra individual del haz de fibras precursoras es preferiblemente de 1,5 dtex a 3,0 dtex. Cuando la fineza de la fibra individual del haz de fibras precursoras es de 1,5 dtex o mayor, puede lograrse con facilidad un aumento suficiente de la productividad del haz de fibras precursoras. Por otro lado, cuando la fineza de la fibra individual del haz de fibras precursoras es de 3,0 dtex o menor, puede prevenirse con facilidad la formación significativa de una estructura de sección transversal doble durante el proceso de estabilización y pueden producirse de forma estable haces de fibras de carbono con una calidad uniforme. Adicionalmente, desde el punto de vista de un aumento adicional de la productividad del haz de fibras precursoras y asegurar la calidad del haz de fibras precursor, la fineza de la fibra individual es más preferiblemente de 1,8 dtex a 2,8 dtex e, incluso más preferiblemente, de 2,0 dtex a 2,5 dtex.

10
15

<Forma de sección transversal del haz de fibras precursor>

Es preferible que la forma de sección transversal de una fibra individual del haz de fibras precursoras utilizado en la presente invención tenga un grado de redondez de 0,90 o menos. Adicionalmente, la forma de sección transversal es preferiblemente una forma lenticular amplia. Cuando la forma de sección transversal es una forma lenticular amplia con un grado de redondez de 0,90 o menos, puede evitarse con facilidad la difusión insuficiente de oxígeno dentro de las fibras individuales que constituyen el haz de fibras precursoras en el momento del tratamiento de estabilización, y puede llevarse a cabo con facilidad una reacción de estabilización suficiente. Como resultado, se suprime con facilidad el flocado durante el proceso de carbonización y puede obtenerse con facilidad un proceso de transitabilidad satisfactorio. Además, el módulo de resistencia o elasticidad del haz de fibras de carbono obtenible de este modo puede mantenerse de forma adecuada.

20

25

Adicionalmente, el grado de redondez en la forma de sección transversal de la fibra individual que constituye el haz de fibras precursoras es preferiblemente de 0,75 o mayor, y más preferiblemente de 0,80 o mayor. Cuando el grado de redondez es de 0,75 o mayor, puede prevenirse con facilidad la disminución en el contenido del porcentaje de fibra que tiene lugar cuando el producto preimpregnado que se produce a partir del haz de fibras de carbono como resultado de la forma de sección transversal es muy irregular. Por tanto, este contenido en porcentaje de fibra puede aumentarse con facilidad. Adicionalmente, puede prevenirse con facilidad una disminución de las características mecánicas de un material compuesto usando este haz de fibras de carbono.

30

35

La forma de sección transversal de una fibra individual del haz de fibras precursoras compuesto de la fibra precursora de la presente invención es tal que la distancia desde el interior a la superficie de la fibra se acorta en comparación en las fibras individuales convencionales. Por este motivo, incluso si el valor de fineza de la fibra individual se hace relativamente grande, el haz de fibras precursoras puede estabilizarse de manera uniforme y puede obtenerse con facilidad un alto funcionamiento de la fibra de carbono.

40

El grado de redondez de la fibra individual que constituye el haz de fibras (por ejemplo, un haz de fibras precursoras o un haz de fibras de carbono) puede determinarse mediante la siguiente fórmula (2). Entre tanto, S y L en la fórmula (2) representan el área de sección transversal y la longitud de circunferencia de la fibra individual, respectivamente, que puede obtenerse realizando una observación mediante MEB de una sección transversal perpendicular al eje de fibra de la fibra individual y realizando un análisis de imagen.

45

$$\text{Grado de redondez} = 4\pi S/L^2 \quad (2)$$

50 <Procedimiento de producción del haz de fibras precursoras (etapa 2)>

El haz de fibras precursoras de la fibra de carbono utilizado en la presente invención puede producirse mediante hilado del copolímero a base de poliacrilonitrilo descrito anteriormente mediante un procedimiento conocido. A continuación se describirá un procedimiento de hilado.

55

Con respecto al procedimiento de hilado, puede emplearse cualquier procedimiento conocido y entre los ejemplos específicos se incluyen un procedimiento de hilado en húmedo, un procedimiento de hilado húmedo-seco y un procedimiento de hilado en seco. Entre estos, se utiliza preferiblemente un procedimiento de hilado en húmedo y un procedimiento de hilado húmedo-seco desde el punto de vista de la productividad del hilado, y desde el punto de

vista de la propiedad de exhibición de resistencia de la fibra de carbono.

Puede obtenerse un hilo coagulado mediante hilado y descargando la mezcla de hilado en un baño de coagulación a través de una tobera para hilar. Para el baño de coagulación en este momento, es preferible utilizar una solución acuosa de dimetilacetamida con una concentración de dimetilacetamida del 30% en masa al 70% en masa a una temperatura de 20 a 50 °C.

10 Cuando la concentración es del 30% en masa o más, la velocidad de coagulación puede mantenerse con facilidad en un intervalo apropiado, puede evitarse con facilidad la contracción rápida del hilo coagulado y, por tanto puede mantenerse con facilidad la compactación del hilo. Por otro lado, cuando la concentración es del 70% en masa o menos, puesto que la velocidad de coagulación puede mantenerse con facilidad en un intervalo apropiado, la adhesión en un tiempo corto del haz de fibras precursoras obtenible de este modo puede suprimirse con facilidad. Adicionalmente, cuando se hilado un haz de fibras precursoras que tiene una fineza total de 50 000 dtex o más, desde el punto de vista de la supresión adicional de la adhesión entre los hilados individuales, la concentración es más preferiblemente del 65% en masa o menos. En especial, en el caso de hilado de un haz de fibras precursoras con una fineza de fibra individual de 1,5 dtex o más, desde el punto de vista del ajuste del grado de redondez en la forma de sección transversal del hilo individual de 0,90 o menos, es especialmente preferible ajustar la concentración del baño de coagulación al 60% en masa o menos.

20 Adicionalmente, cuando la temperatura es de 20 °C o superior, la tensión de coagulación puede mantenerse fácilmente en un intervalo apropiado y la aparición de rotura del hilo individual en el baño de coagulación puede suprimirse con facilidad. Adicionalmente, la operación de enfriamiento del baño de coagulación puede simplificarse, y la inversión de capital o el coste de funcionamiento pueden suprimirse fácilmente, de modo que los haces de fibras precursor puede producirse con facilidad a bajo coste. Por otro lado, cuando la temperatura se ajusta a 50 °C o inferior, puede suprimirse con facilidad una disminución en la resistencia de la hebra del haz de fibras de carbono que se obtiene calcinando el haz de fibras precursoras. La temperatura de la solución acuosa de dimetilacetamida utilizada en el baño de coagulación es más preferible de 25 a 40 °C, desde el punto de vista de asegurar la estabilidad del proceso en el proceso de coagulación y aumentar la resistencia de la hebra del haz de fibras de carbono. Adicionalmente, en el caso de hilado de un haz de fibras precursoras con una fineza de fibra individual de 1,5 dtex o más, desde el punto de vista del ajuste del grado de redondez en la forma de la sección transversal de la fibra individual a 0,90 o menos, es especialmente preferible ajustar la temperatura del baño de coagulación a 35 °C o inferior.

35 Entre tanto, para obtener un haz de fibras precursoras compacto y homogéneo, es muy importante la naturaleza del hilo coagulado y es preferible que el número de macrocavidades en la longitud de 1 mm del hilo coagulado sea menor de 1. Por tanto, pueden proporcionarse con facilidad a la estructura de la fibra del haz de fibras precursoras la compactación u homogeneidad apropiada y puede evitarse con facilidad que estas microcavidades sirvan como puntos defectuosos en el momento de la calcinación alterando, de este modo el funcionamiento de la fibra de carbono. Aquí, macrocavidad es el nombre general que se da a las cavidades que tienen una dimensión con un diámetro máximo de 0,1 µm a varios micrómetros (µm) y tienen una forma esférica, forma de cono o forma cilíndrica.

45 Un hilo coagulado producido a partir del copolímero de la presente invención carece prácticamente de estas macrocavidades y puede obtenerse mediante coagulación suficientemente uniforme. Cuando existen muchas macrocavidades, el hilo coagulado se desvitrifica enturbiándose. No obstante, puesto que apenas existen macrocavidades en el hilo coagulado según la presente invención, dicho hilo coagulado no se desvitrifica y no se enturbia fácilmente.

50 La presencia o ausencia de macrocavidades puede determinarse con facilidad observando directamente el hilo coagulado con un microscopio óptico, u observando una sección transversal del hilo coagulado cortado mediante un procedimiento apropiado, usando un microscopio óptico.

A continuación, el hilo coagulado obtenido de este modo puede someterse a un estiramiento con calor en húmedo. La orientación de la fibra puede aumentarse adicionalmente de este modo. El estiramiento con calor en húmedo se realiza, específicamente, estirando el hilo coagulado mientras que dicho hilo coagulado se lava con agua y se estira en agua caliente. Se prefiere que el estiramiento y el lavado con agua se hagan de forma simultánea desde el punto de vista de la simplificación y aumento de la eficacia del proceso de hilado, y el estiramiento en agua caliente es preferible desde el punto de vista de la productividad. La relación de estiramiento del estiramiento con calor en húmedo es preferiblemente 2,5 veces o más, y más preferiblemente 3,0 veces o más. Cuando la relación de estiramiento es 2,5 veces o más, puede obtenerse fácilmente un efecto suficiente del aumento de la orientación de

la fibra. No existen limitaciones especiales sobre el límite superior de la relación de estiramiento, aunque desde el punto de vista de la estabilidad del proceso de hilado, la relación de estiramiento es preferiblemente de 6,0 veces o menos.

5 Adicionalmente, el haz de fibras que ha sido tratado mediante estiramiento con calor en húmedo puede someterse a un tratamiento de engrasado con una preparación de aceite a base de silicona. Con respecto a la preparación de aceite a base de silicona, por ejemplo, puede usarse una preparación de aceite a base de silicona general como una preparación de aceite a base de aminosilicona. Es preferible utilizar una preparación de aceite a base de silicona preparando la preparación de aceite a una concentración del 0,4% en masa al 1,5% en masa. Cuando la
10 concentración de la preparación de aceite a base de silicona es del 0,4% en masa o más, puede prevenirse con facilidad solo una cantidad muy pequeña de la preparación de aceite unido a los haces de fibras y cuando la concentración es del 1,5% en masa o menos puede evitarse con facilidad una cantidad muy grande de la preparación de aceite unido a los haces de fibras. Un intervalo más preferido de la concentración de la preparación de aceite a base de silicona es del 0,8% en masa al 1,5% en masa.

15 A continuación, el haz de fibras que se ha sometido a un tratamiento de engrasado con una preparación de aceite a base de silicona se seca y, de este modo, puede obtenerse un haz de fibras seco (hilo densificado seco). Este haz de fibras seco puede además estirarse hasta una relación de estiramiento de 1,2 veces a 4,0 veces mediante estiramiento con vapor o estiramiento por calor seco. Entre tanto, la relación de estiramiento es preferiblemente de
20 1,3 veces o más, desde el punto de vista del mantenimiento del funcionamiento del haz de fibras de carbono.

A continuación, del haz de fibras que se ha sometido a estiramiento con vapor o a estiramiento con calor seco, puede llevarse a cabo un ajuste del porcentaje de humedad con un rodillo de contacto si es necesario y, a continuación, si es necesario, puede aplicarse un tratamiento de entrelazado pulverizando aire mediante un
25 procedimiento conocido. Por tanto, un haz de fibras precursoras de fibra de carbono puede obtenerse como se describió anteriormente. Entre tanto, pueden impartirse con facilidad propiedades de formación de haces sometiendo a los filamentos de un haz de fibras precursoras de fibra de carbono a entrelazado realizando un tratamiento de entrelazado. Por tanto, puede obtenerse con facilidad un haz de fibras que mantiene la forma de una columna individual. Adicionalmente, la transitabilidad del proceso de calcificación puede potenciarse fácilmente haciendo que
30 sea muy difícil que el haz de fibras se disperse.

El porcentaje de humedad del haz de fibras tras realizar el ajuste del porcentaje de humedad y antes de aplicar el tratamiento de entrelazado es preferiblemente del 15% en masa o menos, más preferiblemente del 10% en masa o menos e incluso más preferiblemente del 3% en masa al 5% en masa. Cuando el porcentaje de humedad es del
35 15% en masa o menos, pueden prevenirse con facilidad las dificultades de las fibras individuales para entrelazarse cuando el entrelazado se aplica pulverizando aire sobre el haz de fibras.

El porcentaje de humedad de un haz de fibras puede determinarse mediante la fórmula: porcentaje de humedad (% de masa) = $(w - w_0) \times 100/w_0$, en base a la masa h del haz de fibras en estado húmedo y la masa w_0 obtenible
40 después de secar el haz de fibras en estado húmedo en un secador de aire caliente a 105 °C durante 2 horas.

El grado de entrelazado en el haz de fibras precursoras de fibra de carbono que se ha sometido a tratamiento de intercalado está preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 hilos/m y más preferiblemente en el intervalo de 10 a 14 hilos/m. Cuando el grado de entrelazado es de 5 hilos/m o más, puede obtenerse con facilidad un efecto de
45 potenciación suficiente de la transitabilidad del proceso de calcinación haciendo que sea muy difícil que el haz de fibras se disperse aplicando el entrelazado. Cuando el grado de intercalado es de 20 hilos/m o menos, la disminución de la impregnabilidad en resina y la extendibilidad del haz de fibras de carbono resultante pueden prevenirse con facilidad.

50 El grado de entrelazado de un haz de fibras precursoras de fibra de carbono es un parámetro que representa cuántas veces está una fibra individual del haz de fibras entrelazada con otra fibra individual adyacente en una longitud de 1 metro. Este grado de entrelazado puede medirse por un procedimiento de gancho.

[Haz de fibras estabilizadas]

55 <Tratamiento de estabilización (etapa 3)>

El haz de fibras precursoras obtenido de este modo puede convertirse en un haz de fibras estabilizadas calentando el haz de fibras precursoras a una temperatura de 220 a 300 °C durante un tiempo de 90 minutos o menos en una

atmósfera oxidante, es decir, mediante tratamiento de estabilización del haz de fibras precursor. Entre tanto, desde el punto de vista de la descomposición térmica de los grupos de carboxilato de hidroxialquilo, es preferible establecer la temperatura del tratamiento de estabilización a una temperatura de 240 °C o superior al menos una vez durante este tratamiento de estabilización. En la presente invención, la atmósfera oxidante puede ser cualquier

5 atmósfera que contiene una sustancia oxidante como dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre u oxígeno, y por ejemplo, la atmósfera oxidante puede ser una atmósfera de aire. Entre tanto, la sustancia oxidante significa una sustancia que causa combustión de un objeto proporcionando oxígeno o una sustancia que es capaz de promover la combustión de un objeto.

10 <Estabilización de la temperatura de tratamiento>

Cuando la temperatura del tratamiento de estabilización es de 220 °C o superior, no puede escaparse a la reacción de estabilización y el tratamiento de estabilización puede llevarse a cabo de forma eficaz. Adicionalmente, cuando la temperatura es de 300 °C o menor, puede facilitarse el tratamiento de estabilización sin descomposición térmica del

15 esqueleto de poliacrilonitrilo de la fibra precursora. Adicionalmente, cuando el haz de fibras precursoras se somete a un tratamiento de estabilización a una temperatura de tratamiento de 220 a 300 °C y durante un tiempo de tratamiento de 90 minutos o menos, la densidad de fibras del haz de fibras estabilizadas obtenible de este modo puede aumentar a un intervalo de 1,35 g/cm³ a 1,43 g/cm³.

20 Desde el punto de vista del acortamiento adicional del tiempo de tratamiento de estabilización, la temperatura de tratamiento es preferiblemente de 230 °C o superior, y más preferiblemente de 240 °C o superior. Desde el punto de vista de supresión del escape de la reacción de estabilización, la temperatura de tratamiento es preferiblemente de 280 °C o inferior.

25 <Tiempo del tratamiento de estabilización>

El tiempo del tratamiento de estabilización es preferiblemente de 10 minutos a 90 minutos. Cuando el tiempo del tratamiento de estabilización es de 10 minutos o más largo, puede llevarse a cabo con facilidad una difusión de oxígeno suficiente en el interior de las fibras individuales que constituyen el haz de fibras precursor. Adicionalmente,

30 cuando el tiempo del tratamiento de estabilización es de 90 minutos o menos, puede prevenirse con facilidad el proceso del tratamiento de estabilización que causa alteración de la productividad en el proceso de producción para el haz de fibras de carbono y, por tanto, pueden producirse de forma eficaz los haces de fibras de carbono. También, desde el punto de vista del aumento del rendimiento y productividad de haz de fibras de carbono, el tiempo del tratamiento de estabilización es más preferiblemente de 30 minutos a 70 minutos.

35

<Densidad de estabilización del haz de fibras>

La densidad del haz de fibras estabilizadas obtenible mediante un tratamiento de estabilización es preferiblemente de 1,35 g/cm³ a 1,43 g/cm³. Cuando la densidad es de 1,35 g/cm³ o más, no se produce disminución del rendimiento de los haces de fibras de carbono, y pueden producirse con facilidad haces de fibras de carbono. En general es sabido que cuando la densidad de la fibra estabilizada es mayor, el rendimiento del haz de fibras de carbono obtenible de este modo tiende a aumentar, pero el funcionamiento de la fibra de carbono tiende a disminuir. Por tanto, cuando la densidad del haz de fibras estabilizadas es de 1,43 g/cm³ o menos, mientras que se suprime con facilidad la disminución del funcionamiento de la fibra de carbono, puede potenciarse con facilidad el rendimiento del

45 haz de fibras de carbono resultante. Desde el punto de vista del mantenimiento del funcionamiento y el aumento del rendimiento de la fibra de carbono obtenida de este modo, la densidad del haz de fibras estabilizadas es más preferible de 1,38 g/cm³ a 1,41 g/cm³. Entre tanto, la densidad de la fibra puede medirse mediante un procedimiento de tubo de densidad de gradiente según el documento JIS K7112.

50 En la etapa 3 de estabilización del haz de fibras precursor, se suprime el progreso de la reacción estabilizante hasta que el grupo de carboxilato de hidroxialquilo (grupo de éster del ácido carboxílico) en la unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado se descompone térmicamente para convertirse en un grupo de ácido carboxílico. Después de que se asegure de este modo un tiempo suficiente para que el oxígeno difunda al interior de las fibras individuales, cuando la descomposición térmica del grupo de carboxilato de hidroxialquilo de la unidad de carboxilato

55 de hidroxialquilo insaturada se produce a temperatura elevada de 240 °C y el grupo de carboxilato de hidroxialquilo se convierte en un grupo de ácido carboxílico, el tratamiento de estabilización puede llevarse a cabo a una temperatura elevada de 240 °C o superior. De este modo, por ejemplo, un tratamiento de estabilización del haz de fibras precursoras se inicia a una temperatura del haz de fibras inferior a 240 °C para asegurarse de que el tiempo para que el oxígeno difunda al interior de las fibras individuales (por ejemplo, de 5 minutos a 20 minutos) y, a

continuación, el tratamiento de estabilización puede llevarse a cabo a una temperatura del haz de fibras de 240°C o superior.

Adicionalmente, el grupo de carboxilato de hidroxialquilo en la unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado es un grupo funcional relativamente voluminoso y tiene el efecto de mejorar la permeabilidad del oxígeno en el proceso de estabilización. Debido a este efecto, el oxígeno difunde suficientemente al interior de las fibras individuales mientras se suprime el progreso de la reacción de estabilización. Por tanto, incluso si el tratamiento de estabilización de un haz de fibras precursoras que tiene un valor alto de fineza de las fibras individuales se lleva a cabo en un tiempo corto a alta temperatura, se suprime la formación de una estructura de sección transversal doble y puede obtenerse un haz de fibras estabilizadas con un grado de progreso de estabilización uniforme.

[Haz de fibras de carbono]

<Tratamiento de carbonización (etapa 4)>

Tras el tratamiento de estabilización, puede producirse un haz de fibras de carbono calentando el haz de fibras estabilizadas obtenido de este modo a una temperatura de 800 a 2000 °C en un gas inerte, es decir, sometiendo al haz de fibras de carbono a un tratamiento de carbonización. Cuando se llevan a cabo las etapas 1 a 4, puede obtenerse un haz de fibras de carbono con un diámetro máximo de la fibra individual de 8 µm a 20 µm.

Adicionalmente, también puede producirse un haz de fibras de grafito tratando este haz de fibras de carbono a temperatura elevada de aproximadamente 2500 a 2800 °C en un gas inerte. Un gas inerte significa un gas químicamente estable que no reacciona con otras sustancias y entre los ejemplos específicos de este se incluyen nitrógeno, helio y argón.

<Diámetro máximo de la fibra individual del haz de fibras de carbono>

El diámetro máximo de una fibra individual de un haz de fibras de carbono se define como el segmento más largo entre los segmentos que conectan dos puntos cualesquiera de la circunferencia externa de una sección transversal que ese perpendicular al eje de fibra de la fibra individual cuando la sección transversal se observa mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB), es decir, el valor máximo entre las distancias entre dos puntos cualesquiera en la circunferencia externa de la sección transversal.

Cuando un haz de fibras de carbono está compuesta por fibras individuales delgadas con un diámetro máximo de 8 µm o más, puede aumentar con facilidad la resistencia a la flexión de cada fibra individual, puede reducirse con facilidad el enmarañamiento entre fibras mediante una perturbación en el momento del proceso de producción y puede disminuir con facilidad el número de entrelazamiento dentro del haz de hilos.

Adicionalmente, el diámetro máximo de la fibra individual es más preferiblemente de 9 µm o más, e incluso más preferiblemente de 10 µm o más. Por tanto, las porciones de contacto entre las fibras individuales dentro de un haz de hilos puede reducirse adicionalmente, y la resistencia al rozamiento entre las fibras individuales puede disminuir con facilidad. Por tanto, incluso en el caso de tener un gran número de fibras del haz de fibras de carbono, se obtiene una extensibilidad muy satisfactoria y también una permeabilidad al oxígeno excelente.

Adicionalmente, desde el punto de vista de no disminución de la resistencia de la fibra de carbono, el diámetro máximo de la fibra individual es preferiblemente de 20 µm o menos, más preferiblemente de 15 µm o menos, e incluso más preferiblemente de 14 µm o menos. De este modo, el aumento de la probabilidad de existencia de defectos que es proporcional al aumento del volumen por unidad de longitud, que se produce cuando el diámetro máximo de la fibra individual del haz de la fibra de carbono es grande, puede suprimirse con facilidad a un intervalo apropiado y puede prevenirse con facilidad una disminución de la resistencia de la fibra de carbono.

A partir de los puntos descritos anteriormente, el diámetro máximo de la fibra individual del haz de fibras de carbono es preferiblemente de 8 µm a 20 µm, y especialmente preferido de 10 µm a 15 µm.

<Forma de la sección transversal de la fibra individual del haz de fibras de carbono>

La forma de la sección transversal de la fibra individual del haz de fibras de carbono obtenible mediante el procedimiento de producción de la presente invención puede estar representada por el grado de redondez de una sección transversal que es perpendicular al eje de la fibra de fibra individual del haz de fibras de carbono. El grado

de redondez puede determinarse usando la fórmula (2), de forma similar al grado de redondez de haz de fibras precursor.

El grado de redondez en la forma de sección transversal de la fibra individual del haz de fibras de carbono es preferiblemente de 0,90 o menos. Adicionalmente, es preferible que la forma de la sección transversal sea una forma lenticular amplia. Cuando la forma de sección transversal está hecha según una forma lenticular amplia con un grado de redondez de 0,90 o menos, que es una sección relativamente sencilla, puede conseguirse con facilidad un empaquetado compacto de las fibras individuales y, por tanto, puede aumentarse con facilidad el contenido en porcentaje de fibra en un producto preimpregnado, mientras que pueden potenciarse con facilidad las características mecánicas de un material compuesto. El grado de redondez de la fibra individual que constituye el haz de fibras de carbono es más preferiblemente de 0,88 o menos, y más preferiblemente de 0,86 o menos, de modo que la distancia entre la superficie de una fibra individual al centro se acorta. Adicionalmente, el grado de redondez de la fibra individual que constituye el haz de fibras de carbono es preferiblemente de 0,75 o mayor, y más preferiblemente de 0,80 o mayor. Cuando el grado de redondez es de 0,75 o mayor, puede prevenirse con facilidad una disminución en el contenido del porcentaje de fibra que tiene lugar cuando el producto preimpregnado que se produce a partir del haz de fibras de carbono como resultado de la forma de sección transversal es muy irregular. Por tanto, este contenido en porcentaje de fibra puede aumentarse con facilidad. Adicionalmente, puede prevenirse con facilidad una disminución de las características mecánicas de un material compuesto usando este haz de fibras de carbono.

Por otro lado, como se describe en el documento JP-A N.º 11-124743, un haz de fibras de carbono con una sección transversal de forma irregular relativamente sencilla como una forma plana o trilobular es tal que, en comparación con un haz de fibras de carbono con un grado de redondez de 0,75 a 0,90, las fibras individuales se acoplan entre sí y disminuye su extendibilidad. Adicionalmente, con respecto a una fibra individual con una sección transversal de forma irregular compleja como una forma octolobular o en forma de C, las fibras individuales se acoplan menos entre sí, pero cuando se comparan con una fibra de carbono con un grado de redondez de 0,75 a 0,90, es difícil empaquetar las fibras individuales de forma compacta, por lo que el contenido en porcentaje de fibras no puede aumentarse cuando se produce un producto preimpregnado y las características mecánicas del material compuesto se deterioran.

Es preferible que el haz de fibras de carbono obtenible mediante la presente invención tenga una resistencia a la tracción de la hebra de 3000 MPa o mayor y un módulo de elasticidad de la hebra de 230 GPa o mayor. Cuando la resistencia a la tracción de la hebra es de 3000 MPa o mayor y el módulo de elasticidad es de 230 GPa o mayor, el haz de fibras de carbono puede aplicarse fácilmente en la mayoría de los campos en los que se utilizan actualmente las fibras de carbono, como los materiales estructurales. Adicionalmente, desde el mismo punto de vista, es más preferible que la resistencia a la tracción de la hebra sea de 3500 MPa o mayor y el módulo de elasticidad de la hebra sea de 240 GPa o mayor. Es especialmente preferible que la resistencia a la tracción de la hebra sea de 4000 MPa o mayor y el módulo de elasticidad de la hebra sea de 245 GPa o mayor.

El haz de fibras de carbono obtenible mediante la presente invención está compuesto preferiblemente por 12 000 o más fibras individuales de la fibra de carbono con las características descritas anteriormente, reunidas en un haz. Como tal, ya que las fibras individuales son más gruesas, y el número de fibras individuales también es mayor, la productividad en el momento de la producción se mejora en gran medida y puede facilitarse una producción a bajo coste. El número de fibras de carbono que constituyen el haz de fibras de carbono es preferiblemente de 24 000 o más, y más preferiblemente de 36 000 o más.

Adicionalmente, desde el punto de vista de prevención de una disminución de la productividad en el momento de la producción de preimpregnación, que está causada por el acortamiento de la longitud de hilo por paquete de fibras de carbono como resultado de un aumento de la fineza total de haz de fibras de carbono, el número de fibras individuales (número de filamentos) que constituyen el haz de fibras de carbono es preferiblemente 100 000 o menos, más preferiblemente 80 000 o menos, e incluso más preferiblemente 60 000 o menos.

Entre tanto, puesto que el número de fibras individuales que constituyen un haz de fibras no cambia durante los diversos procesos, es preferible que el haz de fibras precursoras y el haz de fibras estabilizadas también puedan configurarse en el intervalo numérico mencionado anteriormente.

EJEMPLOS

A partir de ahora en este documento, la presente invención se describirá específicamente mediante ejemplos. Los diversos procedimientos de medida y procedimientos de evaluación utilizados en los ejemplos son los siguientes.

<1. Composición del copolímero a base de poliacrilonitrilo>

La composición de un copolímero (relación (% molar) de diversas unidades de monómeros) se midió de la siguiente forma mediante un procedimiento de ¹H-RMN. Se utilizó en solvente dimetilsulfóxido d6 como solvente para disolver el copolímero y la medición se realizó usando un analizador de RMN (fabricado por JEOL Ltd.; nombre comercial: tipo GSZ-400) en las condiciones de un número de integraciones de 40 veces y una temperatura de medición de 120 °C. La relación de las diversas unidades de monómeros se determinó mediante la relación integral de desplazamientos químicos.

10

<2. Viscosidad específica del copolímero a base de poliacrilonitrilo>

Se dispersaron 0,5 g de un copolímero en 100 ml de dimetilformamida, y la dispersión se mantuvo a 75 °C durante 40 minutos. De este modo, se obtuvo una solución de copolímero. La viscosidad específica se calculó a partir de la viscosidad η de esta solución y la viscosidad η_0 del solvente (dimetilformamida). Las mediciones de la viscosidad se realizaron todas a 25 °C con un viscosímetro Ubbelohde.

15

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / 5\eta_0$$

20 <3. Evaluación de la estabilidad del hilado>

Una solución de copolímero obtenido dispersando 42 g de un copolímero en 158 g de dimetilformamida y manteniendo la dispersión a 110 °C durante 5 minutos, se introdujo en dos tubos de viscosímetro de 200 ml y uno de los tubos de viscosímetro se mantuvo a 30 °C, mientras que el otro tubo de viscosímetro se mantuvo a 80 °C en baños a temperatura constante. Tras esto, en cada periodo de tiempo predeterminado, se dejó caer una bola de acero (N. ° de producto SB-1/4TN: fabricado por NTN Corporation) en cada una de las soluciones de copolímero, se midió el cambio con el tiempo de la viscosidad de la bola introducida y se midió el número de días necesarios para la gelificación. Entre tanto, en este momento, en el caso en que el hilado se mantenía a 30 °C (solución de copolímero), cuando la viscosidad de la bola excedía de 300 Pa.s (3000 P), se consideraba que la solución de copolímero había gelificado. En el caso en que el hilado se mantenía a 80 °C, cuando la viscosidad de la bola introducida excedía de 30 Pa.s (300 P), se consideraba que la solución de copolímero había gelificado. A continuación se describirán los criterios de evaluación respectiva.

30

Evaluación del mantenimiento a 30°C

35

Estable: muestra en la que el número de días necesarios hasta la gelificación es de 30 días o más.
Inestable: muestra en la que el número de días necesarios hasta la gelificación es de menos de 30 días.

Evaluación del mantenimiento a 80°C

40

Estable: muestra en la que el número de días necesarios hasta la gelificación es de 50 días o más.
Inestable: muestra en la que el número de días necesarios hasta la gelificación es de menos de 50 días.

Evaluación de la estabilidad del hilado

45 ○: muestra que es estable tanto en la evaluación de mantenimiento a 30 °C como la evaluación de mantenimiento a 80 °C.
X: muestra que es inestable tanto en la evaluación de mantenimiento a 30 °C como la evaluación de mantenimiento a 80 °C.

50 <4. Fineza de la fibra individual del haz de fibras precursoras>

La fineza de la fibra individual significa el peso por 10 000 m de una fibra. Más específicamente, se tomaron dos haces de fibras precursoras de una longitud de 1 m cada una, sus masas respectivas se dividieron por el número de filamentos (es decir, el número de agujeros de la tobera para hilar) y, a continuación, se multiplicó por 10 000. El valor promedio de dos valores obtenidos de este modo se definió como la fineza de la fibra individual de un haz de fibras precursor.

55

<5. Grado de redondez de la sección transversal de la fibra individual de un haz de fibras precursor>

(1) Producción de muestras para medir el grado de redondez

- 5 i) Se medio enrolló un hilo de algodón a la zona central en la dirección de eje de la fibra en una cantidad apropiada de un haz de fibras precursoras y se unieron ambos extremos del hilo de algodón. Este hilo de algodón se pasó a través de un tubo fino de polietileno con una longitud de aproximadamente 15 mm (fabricado por Sansyo Co., Ltd., nombre comercial: Tubo Fino de Polietileno HIBIKI N. ° 3). En este momento, el haz de fibras precursoras se fijó a un extremo del tubo. Con respecto a la cantidad del haz de fibras precursoras utilizada, se considera una cantidad apropiada aquella en la que cuando el haz de fibras precursoras se introduce en el tubo fino de polietileno, el tubo fino está lleno a un nivel en el que el haz de fibras precursoras no se mueve. Específicamente, la cantidad apropiada es aquella en la que cuando el tubo fino de polietileno está lleno con el haz de fibras precursoras, la forma de la sección transversal de la fibra precursora no se deforma a presión y es una cantidad en la que no se produce movimiento de la muestra ni cambio en la imagen en el momento de tomar dicha imagen que esté causado por una pérdida excesiva de empaquetado.
- 10
- 15 ii) Se pulverizó por completo un agente antiestático (fabricado por Mitsui & Co. Plastics Ltd.; nombre comercial: STATICIDE) durante aproximadamente 2 segundos sobre el haz de fibras precursoras que se había fijado a un extremo del tubo.
- iii) Se tiró del hilo de algodón que se había pasado a través del tubo y, de este modo, se introdujo en el tubo el haz de fibras precursoras con el agente antiestático adherido.
- 20
- iv) El tubo en el que se ha colocado el haz de fibras precursoras se cortó a un tamaño de aproximadamente 1 mm a 3 mm sobre una placa de caucho usando una cuchilla de afeitar.

25 (2) Observación mediante MEB de la forma de sección transversal del haz de fibras precursoras

- i) Se colocó una cinta de doble cara de carbono (fabricada por Nisshin EM Co., Ltd., cinta de doble cara de carbono conductora para MEB, grosor: 8 mm) sobre una placa de muestra para MEB, y el tubo en el que se colocó el haz de fibras precursoras (muestra) obtenido según la sección (i) se unió a esta usando pinzas de precisión de modo que la sección transversal de la fibra pudiera colocarse inmediatamente sobre la cinta de doble cara de carbono.
- 30
- ii) La muestra se observó usando un MEB (PHILIPS FEI-XL20 (nombre comercial)) y se tomaron aleatoriamente cinco fotografías en las que aparecían en cada imagen cinco o más secciones transversales de la fibra.

35 (3) Medición del grado de redondez de la sección transversal de la fibra individual de un haz de fibras precursoras

Se trazó el contorno de la sección transversal de la fibra usando un software de análisis de imagen (fabricado por Nippon Roper K.K., nombre comercial: IMAGE-PRO PLUS) y se midió la longitud de la circunferencia L y el área S. Para cada muestra, se seleccionaron aleatoriamente veinte secciones transversales de la fibra de cinco fotografías, siempre que se seleccionaran tres o más secciones transversales de una fotografía, y se realizó la medición. De este modo, se determinaron los valores promedio de L y S (L_{pr1} y S_{pr1}) y se calculó el grado de redondez mediante la fórmula siguiente.

40

$$\text{Grado de redondez} = (4\pi S_{pr1}) / (L_{pr1})^2$$

45

<6. Densidades de la fibra del haz de fibras precursoras y del haz de fibras estabilizadas>

Las densidades de la fibra del haz de fibras precursoras y del haz de fibras estabilizadas se midieron respectivamente mediante el procedimiento de un tubo de gradiente de densidad según el documento JIS K7112.

50

<7. Diámetro máximo y grado de redondez del haz de fibras de carbono>

(1) Preparación de la muestra para medir el diámetro máximo de la fibra individual

- 55 Se incluyó un corte del haz de fibras de carbono de una longitud de 5 cm en una posición arbitraria en una resina epoxi (EPOMOUNT, agente principal: EPOMOUNT, agente de curado= 100:9 (relación de masa)), el haz de fibras de carbono se cortó a un tamaño de 2 cm en una posición arbitraria para dejar expuesta una sección transversal. La sección transversal se sometió a un tratamiento de superficie especular.

(2) Tratamiento de grabado de la superficie observada

Adicionalmente, para hacer que el contorno de la fibra fuera claramente visible, la sección transversal de la muestra se trató mediante grabado con el siguiente procedimiento.

5

- Aparato utilizado: JEOL Ltd., nombre comercial: Aparato de grabado por plasma JP-170
- Condiciones de tratamiento
 - Gas atmosférico: Ar/O₂ = 75/25 (relación de masa)
 - Potencia de salida del plasma: 50 W

10

- Grado de vacío: aproximadamente 120 Pa
- Tiempo de tratamiento: 5 min.

(3) Observación al MEB de la sección del haz de fibras de carbono

15 Se observó una sección transversal de una muestra obtenida en las secciones (1) y (2) anteriores con un MEB (PHILIPS FEI-XL20 (nombre comercial)) y se tomaron aleatoriamente cinco fotografías en las que aparecían en cada imagen cinco o más secciones transversales de la fibra.

(4) Medición del diámetro máximo de la sección transversal de la fibra individual de un haz de fibras precursoras

20

Para cada muestra, se seleccionaron aleatoriamente 20 secciones transversales individuales de la fibra de cinco fotografías, siempre que se seleccionaran tres o más secciones transversales de la fibra individual de una fotografía, y se realizó la medición. Entre los segmentos lineales que conectan dos puntos cualesquiera de la circunferencia externa de cada sección transversal de una fibra individual, el segmento lineal más largo se define como el diámetro máximo de la fibra individual, y el promedio de todos los diámetros máximos de las secciones cruzadas de la fibra individual seleccionada se define como el diámetro de la fibra individual del haz de fibras de carbono.

25

(5) Medición del grado de redondez de la sección transversal de la fibra individual de un haz de fibras de carbono

30 El contorno de la sección transversal de la fibra se trazó usando un software de análisis de imagen (fabricado por Nippon Roper K.K., nombre comercial: IMAGE-PRO PLUS) y se midió la longitud de la circunferencia L y el área S. Para cada muestra, se seleccionaron aleatoriamente veinte secciones transversales de la fibra de cinco fotografías, siempre que se seleccionaran tres o más secciones transversales de una fotografía, y se realizó la medición. De este modo, se determinaron los valores promedio de L y S (L_{pr2} y S_{pr2}) y se calculó el grado de redondez mediante la

35

$$\text{Grado de redondez} = (4\pi S_{pr2}) / (L_{pr2})^2$$

<8. Resistencia de la hebra y módulo de elasticidad de la hebra del haz de fibras de carbono>

40

Las propiedades (resistencia de la hebra y módulo de elasticidad de la hebra) del haz de fibras de carbono se midieron según el procedimiento descrito en documento JIS R 7601.

[Ejemplo 1]

45

En un recipiente de polimerización de aluminio con una capacidad de 80 litros y equipado con paletas de agitación de turbina (paletas de agitación: 240 mmφ (diámetro), cuatro paletas con dimensiones de 55 mm × 57 mm cada una dispuestas en dos filas), se introdujeron 76,5 litros de agua desionizada por intercambio iónico de modo que la superficie del agua alcanzase el puerto de desbordamiento del recipiente de polimerización. Se añadieron a la misma 0,01 g de sulfato ferroso (Fe₂SO₄·7H₂O) y el pH de la mezcla se ajustó usando ácido sulfúrico de modo que el pH del líquido de reacción fuera de 3,0. La temperatura del recipiente de polimerización se mantuvo a 57 °C.

50

Posteriormente, 50 minutos después del inicio de la polimerización, 0,10 moles de persulfato amónico, 0,35 moles de sulfito de hidrógeno de amonio, 0,3 ppm (0,3 × 10⁻⁴ moles) de sulfato ferroso (Fe₂SO₄·7H₂O) y 5,0 × 10⁻² moles de ácido sulfúrico, que eran iniciadores de la polimerización óxido-reductora, basándose en las respectivas cantidades del monómero (100 moles). Las condiciones se establecieron de modo que las soluciones se suministraron respectivamente de forma continua, la agitación se realizó a una velocidad de agitación de 180 rpm y con una potencia de agitación de 1,2 kW/m³, y el tiempo de retención promedio del monómero en el recipiente de polimerización fue de 70 minutos.

55

Posteriormente, se inició un suministro continuo de monómeros, de modo que estos monómeros compuestos por una relación molar del 97,7% molar de acrilonitrilo (de aquí en adelante, abreviado como "AN"), el 0,5% molar de metacrilato de 2-hidroxietilo (de aquí en adelante, abreviado como "HEMA") y el 1,8% molar de acrilamida (de aquí en adelante, abreviado como "AAm") se suministraron en el momento del inicio de la polimerización en una relación de agua/monómero = 3,0 (relación de masa). A continuación, una hora después del inicio de la polimerización, la temperatura de la reacción de polimerización se redujo a 50°C, la temperatura se mantuvo y la suspensión de polímero se extrajo de forma continua a través del puerto de desbordamiento del recipiente de polimerización.

Una solución acuosa de un agente de terminación de la polimerización preparada disolviendo $0,37 \times 10^{-2}$ % molar de oxalato sódico y $1,78 \times 10^{-2}$ % molar de carbonato de hidróxido sódico en agua desionizada por intercambio iónico se añadió a la pasta de polímero de modo que el pH de la pasta de polimerización pudiera estar entre 5,5 y 6,0. Esta pasta de polimerización se trató mediante deshidratación usando un filtro continuo de tipo Oliver y se añadió a la pasta en suspensión de polimerización agua desionizada por intercambio iónico (70 litros) en una cantidad 10 veces la cantidad del polímero en función de la masa para redispersar la pasta en suspensión. La pasta en suspensión de polímero tras la redispersión se trató mediante deshidratación una vez más usando un filtro continuo de tipo Oliver y la torta de filtración se moldeó en pellas y se secó con un secador de tipo circulación de aire caliente a 80°C durante 8 horas. Posteriormente, las pellas secas se pulverizaron con un triturador de martillo. De este modo, se obtuvo un copolímero A a base de poli(acrilonitrilo). La composición del copolímero A obtenido de este modo era del 97,7% molar de la unidad de AN, 0,7% molar de la unidad de HEMA y 1,6% molar de la unidad de AAm, y la viscosidad específica era de 0,22.

Este copolímero se disolvió en dimetilacetamida (DMAc) y se preparó una mezcla de hilado a una concentración del 21% en masa. La mezcla de hilado obtenida de este modo mostraba estabilidad térmica suficiente tanto en el mantenimiento a 30 °C como en el mantenimiento a 80 °C, debido a la presencia de metacrilato de hidroxialquilo y de acrilamida en el copolímero. Posteriormente, la mezcla de hilado se hiló mediante un procedimiento de hilado en húmedo y, de este modo, se obtuvo un haz de fibras precursoras. En ese momento, se usó como baño de coagulación una solución de DMAc acuosa con una concentración de DMAc del 45% en masa y a una temperatura de 35 °C. La fineza de la fibra individual del haz de fibras precursoras obtenido de este modo era de 2,5 dtex, el número de filamentos de 24 000 y el grado de redondez de la sección transversal de la fibra individual era de 0,87.

Se tomó un haz de fibras precursoras y se inició un tratamiento de estabilización con aire caliente a 230 °C, aunque dicho tratamiento de estabilización se terminó con aire caliente a 260 °C, en un horno de estabilización de tipo circulación de aire caliente. El tratamiento de estabilización se llevó a cabo durante 70 minutos con una relación de elongación de +2%. La densidad del haz de fibras estabilizadas obtenido de este modo era de 1,35 g/cm³.

A continuación, este haz de fibras estabilizadas se sometió a un tratamiento con calor a baja temperatura a una temperatura máxima de 660 °C y una relación de elongación del 3,0% durante 1,5 minutos en una atmósfera de nitrógeno y se sometió además a un tratamiento de carbonización en un horno de tratamiento con calor a alta temperatura a una temperatura máxima de 1350°C, a una relación de elongación de -4,5% durante aproximadamente 1,5 minutos en una atmósfera de nitrógeno. De este modo, se obtuvo un haz de fibras de carbono.

El diámetro máximo de la sección transversal de la fibra individual del haz de fibras de carbono obtenido de esta forma era de 11,0 µm, y el grado de redondez era de 0,86. Adicionalmente, el haz de fibras de carbono mostraba valores elevados como una resistencia a la tracción de la hebra de 4200 MPa y un módulo de elasticidad de la hebra de 240 GPa. Esto es debido a la compactación u homogeneidad suficiente que hace que se mantenga el funcionamiento de la fibra de carbono ya que se incluye una unidad de HEMA en la fibra precursora; el oxígeno difunde lo suficiente al interior de la fibra incluso si se realiza un tratamiento de estabilización a elevada temperatura durante un tiempo corto; y puesto que la forma de la sección transversal de la fibra del haz de fibras precursoras es una forma lenticular amplia con un grado de redondez de 0,87 y la distancia de la circunferencia exterior de la sección transversal al centro de la fibra es más corta, puede realizarse con facilidad un tratamiento de estabilización uniforme.

[Ejemplos 2 a 16]

En los ejemplos 2 a 16, los copolímeros B, C, D, E, F, G y H se obtuvieron respectivamente por el mismo procedimiento que el utilizado en el ejemplo 1, excepto que los monómeros utilizados en el momento del inicio de la polimerización y sus relaciones de suministro (relaciones molares) se cambiaron por las sustancias y valores indicados en la tabla 1. Las composiciones y viscosidades específicas de los copolímeros obtenidos de este modo

se presentaron en la tabla 1. Entre tanto, la abreviatura HEA en la tabla 1 significa acrilato de 2-hidroxietilo.

- Las mezclas de hilado se prepararon e hilaron para obtener haces de fibras precursoras de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que los copolímeros B a F se utilizaron en los ejemplos 2 a 6, respectivamente, el mismo copolímero A que se utilizó en el ejemplo 1, se utilizó en todos los ejemplos 7 a 14; y los copolímeros G y H se usaron en los ejemplos 15 y 16, respectivamente, y el número de filamentos, la concentración del baño de coagulación y la temperatura del baño de coagulación se cambiaron por los valores indicados en la tabla 1. La estabilidad de hilado de la mezcla de hilado, la fineza de la fibra individual del haz de fibras precursoras, la densidad de fibras, el número de filamentos, la concentración del baño de coagulación, la temperatura del baño de coagulación y el grado de redondez de la sección transversal de la fibra individual se presentan en la tabla 1. Las mezclas de hilado obtenidas de este modo mostraron estabilidad térmica suficiente tanto en el mantenimiento a 30 °C como en el mantenimiento a 80 °C, debido a la presencia de metacrilato de hidroxialquilo o acrilato de hidroxialquilo y de acrilamida en los copolímeros.
- 15 Posteriormente, cada uno de estos haces de fibras precursoras se sometieron a un tratamiento de estabilización en aire caliente a la temperatura indicada en la tabla 1 en un horno de estabilización de tipo circulación de aire caliente, en la relación de elongación y tiempo indicado en la tabla 1. Las densidades de las diversas fibras estabilizadas obtenidas de este modo se presentan en la tabla 1.
- 20 Adicionalmente, estos haces de fibras estabilizadas se usaron para realizar un tratamiento de carbonización de la misma forma que en el ejemplo 1 y, de este modo, se obtuvieron haces de fibras de carbono. El diámetro máximo de un haz de fibras de carbono obtenido de este modo, el grado de redondez de la sección transversal de la fibra individual, la resistencia a la tracción de la hebra y el módulo de elasticidad de la hebra se presentan en la tabla 1.
- 25 Las resistencias a la tracción de las hebras y los módulos de elasticidad de las hebras de los haces de fibras de carbono en los ejemplos 2 a 16 muestran todos ellos valores altos. Esto es porque las fibras precursoras tienen suficiente compactación u homogeneidad como en el caso del ejemplo 1; el grado de redondez de la sección transversal de la fibra individual es de 0,9 o menos; y en la sección transversal de la fibra individual del haz de fibras precursoras, la distancia desde la circunferencia externa de la sección transversal al centro de la fibra se acorta, de modo que puede llevarse a cabo un tratamiento de estabilización uniforme.

[Ejemplos comparativos 1 a 13]

- En los ejemplos comparativos 1 a 13, los copolímeros I, J, K, L, M, N, O, P y Q se obtuvieron respectivamente por el mismo procedimiento que el utilizado en el ejemplo 1, excepto que los monómeros utilizados en la polimerización y las relaciones de suministro (relaciones molares) de los monómeros en el momento del inicio de la polimerización se cambiaron por las sustancias y valores indicados en la tabla 2. Adicionalmente, la abreviatura MAA en la tabla 2 significa ácido metacrílico e IBMA significa metacrilato de isobutilo. Las composiciones y viscosidades específicas de los copolímeros obtenidos de este modo se presentan en la tabla 2.
- En los ejemplos comparativos 1 a 13, las mezclas de hilado se prepararon e hilaron para obtener haces de fibras precursoras en la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que los copolímeros I a Q se usaron para los ejemplos comparativos 1 a 13, respectivamente, y el número de filamentos, concentración del baño de coagulación y temperatura del baño de coagulación se cambiaron a los valores indicados en la tabla 2. No obstante, en el ejemplo comparativo 8, las propiedades de hilado eran malas en comparación con otros ejemplos y ejemplos comparativos y no pudo obtenerse un haz de fibras precursoras. Adicionalmente, en los ejemplos comparativos 12 y 13, los copolímeros no se disolvían en DMAc, y no pudieron obtener las mezclas de hilado.
- La fineza de las fibras individuales del haz de fibras precursoras, la densidad de las fibras, la concentración del baño de coagulación, la temperatura del baño de coagulación, el número de filamentos y el grado de redondez de la sección transversal de las fibras individuales se presentan en la tabla 2.
- La mezcla de hilado obtenida en el ejemplo comparativo 1 mostraba un deterioro de la estabilidad térmica en el mantenimiento a 80 °C debido al MAA contenido en el copolímero I.
- La mezcla de hilado obtenida en el ejemplo comparativo 2 mostraba una estabilidad térmica suficiente en el mantenimiento a 80 °C debido al IBMA incluido en el copolímero J, aunque mostraba un deterioro de la estabilidad térmica en el mantenimiento a 30 °C. Esto es debido a que puesto que la composición molar del AN incluido en el copolímero J es demasiado alta en ausencia de AAM y un carboxilato de hidroxialquilo insaturado, la solubilidad en

DMAc como solvente no se retenía de forma apropiada y aparecían materiales sin disolver en grandes cantidades.

La mezcla de hilado obtenida en el ejemplo comparativo 3 mostraba un aumento de la estabilidad térmica en el mantenimiento a 80 °C debido al HEMA incluido en el copolímero K, aunque mostraba un deterioro de la estabilidad
5 térmica en el mantenimiento a 30 °C.

La mezcla de hilado obtenida en el ejemplo comparativo 4 mostraba un aumento de la estabilidad térmica respectivamente en el mantenimiento a 80 °C y en el mantenimiento a 30 °C, debido al AAm contenido en el copolímero L.
10

Las mezclas de hilado obtenidas en los ejemplos comparativos 5 a 9 mostraban un aumento de la estabilidad térmica respectivamente en el mantenimiento a 80 °C y en el mantenimiento a 30 °C, debido a los AAm e IBMA incluidos en el copolímero M.

15 Las mezclas de hilado obtenidas en los ejemplos comparativos 10 a 11 mostraban un aumento de la estabilidad térmica respectivamente en el mantenimiento a 80 °C y en el mantenimiento a 30 °C, debido a los AAm y HEMA que se incluyen en los copolímeros N y O, respectivamente.

Posteriormente, estos haces de fibras precursoras (excluidos los ejemplos comparativos 8, 12 y 13) se sometieron respectivamente a un tratamiento de estabilización en aire caliente a las temperaturas indicadas en la tabla 2 en un horno de estabilización de tipo circulación de aire caliente, a las relaciones de elongación y tiempos indicados en la tabla 2. Las densidades de las diversas fibras estabilizadas obtenidas de este modo se presentan en la tabla 2.
20

Adicionalmente, estos haces de fibras estabilizadas se sometieron a un tratamiento de carbonización de la misma forma que en el ejemplo 1 y, de este modo, se obtuvieron haces de fibras de carbono. El diámetro máximo de una fibra de carbono obtenida de este modo, el grado de redondez de la sección transversal de la fibra individual, la resistencia a la tracción de la hebra y el módulo de elasticidad de la hebra se presentan en la tabla 2.
25

La resistencia a la tracción de la hebra del haz de fibras de carbono obtenido en el ejemplo comparativo 1 era de 3700 MPa y el módulo de elasticidad de la hebra era de 210 GPa, que eran ambos valores bajos en comparación con los ejemplos. Esto es debido a que, puesto que el MAA incluido en el copolímero I es tal que, a diferencia de HEMA o similares, el grupo carboxilo del MAA no está hidroxialquilado, la reacción de estabilización procede a una temperatura baja. Por tanto, puesto que la permeabilidad de oxígeno de la fibra precursora es baja, el oxígeno no puede difundir al interior de la fibra precursora teniendo un valor mayor de fineza de la fibra individual y no puede
30 llevarse a cabo un tratamiento de estabilización uniformemente.
35

El haz de fibras de carbono obtenido en el ejemplo comparativo 2 mostraba valores bajos tanto de la resistencia a la tracción de la hebra como del módulo de elasticidad de la hebra, en comparación con los ejemplos. Esto es debido a que, puesto que los monómeros que tienen grupos hidrófilos como la unidad HEMA, no están incluidos en la fibra precursora, no puede mantenerse una compactación u homogeneidad suficiente para exhibir el funcionamiento de la fibra de carbono.
40

El haz de fibras de carbono obtenido en el ejemplo comparativo 3 mostraba valores más altos de la resistencia a la tracción de la hebra y del módulo de elasticidad de la hebra, en comparación con los ejemplos. No obstante, como se describió anteriormente, puesto que la mezcla de hilado tenía baja estabilidad, la productividad del haz de fibras precursoras era menor que en los ejemplos, y como resultado, la productividad del haz de fibras de carbono también disminuía.
45

El haz de fibras de carbono obtenido en el ejemplo comparativo 4 mostraba valores bajos tanto del módulo de elasticidad de la hebra como de la resistencia a la tracción de la hebra, en comparación con los ejemplos. Esto es debido a que, puesto que el copolímero no contiene unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado, y al contrario que el carboxilato de hidroxialquilo insaturado, la acrilamida sufría rápidamente una reacción de estabilización a una temperatura de 250 °C o superior, el tratamiento de estabilización no puede realizarse uniformemente, y se aceleraba la formación de una estructura de sección transversal doble.
50

55 La resistencia a la tracción de la hebra del haz de fibras de carbono obtenido en el ejemplo comparativo 5 era de 3500 MPa y el módulo de elasticidad de la hebra era de 220 GPa, que eran ambos valores bajos en comparación con los ejemplos. Esto es porque el tratamiento de estabilización no puede llevarse a cabo uniformemente, y se acelera la formación de la estructura de sección transversal doble debido a los puntos siguientes: esto es, la

acrilamida rápidamente sufre una reacción de estabilización a una temperatura de 250 °C o superior; y cuando se usa un éster de ácido carboxílico insaturado que no contiene hidroxialquilo, no puede obtenerse el efecto proporcionado por un carboxilato de hidroxialquilo insaturado de que la reacción de estabilización proceda con suavidad a una temperatura de 240 °C o superior.

5

La resistencia a la tracción de la hebra del haz de fibras de carbono obtenido en el ejemplo comparativo 6 era de 2200 MPa, y el módulo de elasticidad de la hebra era de 180 GPa, que eran ambos valores bajos en comparación con los ejemplos. Esto es porque el tratamiento de estabilización no podía llevarse a cabo uniformemente, y la formación de la estructura de sección transversal doble se acelera debido a los puntos siguientes: esto es, la

10 acrilamida rápidamente sufre una reacción de estabilización a una temperatura de 250 °C o superior; cuando se utiliza un éster de ácido carboxílico insaturado que no contiene un hidroxialquilo, no puede obtenerse el efecto proporcionado por un carboxilato de hidroxialquilo insaturado de que la reacción de estabilización proceda con suavidad a una temperatura de 240 °C o superior; y puesto que las condiciones del baño de coagulación para el haz de fibras precursoras incluye una concentración del baño de coagulación del 65% en masa y una temperatura del

15 baño de coagulación de 55 °C, el grado de redondez de la forma de la sección transversal de la fibra individual de la fibra precursora obtenida de este modo es 0,97, que está próximo al círculo perfecto. Entre tanto, cuando la temperatura del baño de coagulación es de 55 °C, se generan macrocavidades en la fibra, y el funcionamiento del haz de fibras de carbono resultante disminuye, en comparación con el caso en el que la temperatura del baño de coagulación es de 20 a 50 °C.

20

La resistencia a la tracción de la hebra del haz de fibras de carbono obtenido en el ejemplo comparativo 7 era de 2400 MPa y el módulo de elasticidad de la hebra era de 200 GPa, que eran ambos valores bajos en comparación con los ejemplos. Esto es debido a los siguientes puntos: esto es, la acrilamida sufre rápidamente una reacción de estabilización a una temperatura de 250 °C o superior; cuando se utiliza un éster de ácido carboxílico insaturado que

25 no contiene un hidroxialquilo, no puede obtenerse el efecto proporcionado por un carboxilato de hidroxialquilo insaturado de que la reacción de estabilización proceda con suavidad a una temperatura de 240 °C o superior; y la forma de la sección transversal de la fibra individual del haz de fibras precursoras obtenido de este modo tiene un grado de redondez de 0,85 y es una forma lenticular amplia, pero puesto que la temperatura del baño de coagulación es de 55 °C, se generan macrocavidades en la fibra y el funcionamiento de la fibra de carbono

30 resultante disminuye cuando se compara con el caso en el que la temperatura del baño de coagulación es de 20 a 50 °C.

En el ejemplo comparativo 8, no pudo obtenerse un haz de fibras precursoras calcinables. Esto es debido a que en las condiciones del baño de coagulación para el haz de fibras precursoras, es decir, una concentración del baño de

35 coagulación del 65% en masa y una temperatura del baño de coagulación de 15 °C, la velocidad de coagulación de la mezcla de hilado disminuye en el baño de coagulación en comparación con el caso en el que la concentración del baño de coagulación es del 30 al 70% en masa y la temperatura del baño de coagulación es de 20 a 50°C, es más probable que se produzca un fracaso de coagulación, la tensión de coagulación no puede mantenerse con facilidad en un intervalo apropiado y se produce con frecuencia una rotura del hilo.

40

La resistencia a la tracción de la hebra del haz de fibras de carbono obtenido en el ejemplo comparativo 9 era de 3000 MPa y el módulo de elasticidad de la hebra era de 200 GPa, que eran ambos valores bajos en comparación con los ejemplos. Esto es debido a los siguientes puntos: esto es, la acrilamida sufre rápidamente una reacción de estabilización a una temperatura de 250 °C o superior; cuando se utiliza un éster de ácido carboxílico insaturado que

45 no contiene un hidroxialquilo, no puede obtenerse el efecto proporcionado por un carboxilato de hidroxialquilo insaturado de que la reacción de estabilización proceda con suavidad a una temperatura de 240 °C o superior; y la forma de la sección transversal de la fibra individual del haz de fibras precursoras obtenido de este modo tiene un grado de redondez de 0,84 y es una forma lenticular amplia, pero en comparación con el caso en el que la concentración del baño de coagulación es del 30 al 70% en masa y la temperatura del baño de coagulación es de 20

50 a 50 °C, la velocidad de coagulación se acelera e incluso si la temperatura del baño de coagulación se ajusta a 15 °C, se generan macrocavidades en la fibra y el funcionamiento de la fibra de carbono resultante disminuye.

La resistencia a la tracción de la hebra de la fibra de carbono obtenida en el ejemplo comparativo 10 era de 3400 MPa y el módulo de elasticidad de la hebra era de 220 GPa, que eran ambos valores bajos en comparación con los

55 ejemplos. Esto es debido a los siguientes puntos: esto es, el contenido de AN del copolímero N es menor del 92,0% molar; la acrilamida sufre rápidamente una reacción de estabilización a una temperatura de 250 °C o superior; y puesto que el contenido de HEMA es de hasta el 4,0% molar, la reacción de estabilización se produce demasiado rápidamente, y la formación de una estructura de sección transversal doble se ve acelerada.

La resistencia a la tracción de la hebra de la fibra de carbono obtenida en el ejemplo comparativo 11 era de 3200 MPa y el módulo de elasticidad de la hebra era de 205 GPa, que eran ambos valores bajos en comparación con los ejemplos. Esto es debido a los siguientes puntos: es decir, el contenido de AN del polímero N es menor del 92,0% molar; y la acrilamida sufre rápidamente una reacción de estabilización a una temperatura de 250 °C o superior.

5

En los ejemplos comparativos 12 y 13, las mezclas de hilado podrían no obtenerse como se describió anteriormente. Esto es debido a que en estos ejemplos comparativos, puesto que el contenido en porcentaje de la unidad a base de (met)acrilamida en el copolímero era menor de 0,5% molar, disminuía la solubilidad del copolímero obtenido de este modo en un solvente (DMAc).

10

Cuando una fibra precursora de fibra de carbono se produce usando el copolímero de la presente invención, una fibra precursora de fibra de carbono que tiene un valor alto de fineza de la fibra individual y productividad excelente puede tratarse uniformemente sin que esto cause una disminución en la productividad del proceso de tratamiento de estabilización. Por tanto, puede obtenerse una fibra de carbono de alta calidad.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero a base de poliacrilonitrilo seleccionado a partir de
- 5 (i) un copolímero a base de poliacrilonitrilo que comprende una unidad de acrilonitrilo en una cantidad del 93,0% molar al 99,4% molar; una unidad a base de (met)acrilamida en una cantidad del 0,5% molar al 4,0% molar; y una unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado en una cantidad del 0,1% molar al 3,0% molar,
- 10 siendo la unidad a base de (met)acrilamida cualquiera o ambas de una unidad de (met)acrilamida y una unidad derivada de (met)acrilamida con un peso molecular de 105 o menos; y
- (ii) un copolímero a base de poliacrilonitrilo que comprende una unidad de acrilonitrilo en una cantidad del 93,0% molar al 98,7% molar; una unidad a base de (met)acrilamida en una cantidad del 1,0% molar al 4,0% molar; y una unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado en una cantidad del 0,3% molar al 3,0% molar,
- 15 siendo la unidad a base de (met)acrilamida cualquiera o ambas de una unidad de (met)acrilamida y una unidad derivada de (met)acrilamida con un peso molecular de 105 o menos.
2. El copolímero a base de poliacrilonitrilo según la reivindicación 1, elementos (i) y (ii), en el que la
- 20 unidad de carboxilato de hidroxialquilo insaturado es cualquiera o ambas de una unidad de metacrilato de hidroxialquilo y una unidad de acrilato de hidroxialquilo.
3. Una fibra precursora a base de poliacrilonitrilo, que comprende el copolímero a base de poliacrilonitrilo según la reivindicación 1 o 2.
- 25
4. La fibra precursora a base de poliacrilonitrilo según la reivindicación 3, en la que la fineza de la fibra individual es de 1,5 dtex a 3,0 dtex.
5. Un procedimiento de producción de un haz de fibras estabilizadas, comprendiendo el procedimiento
- 30 calentar un haz de fibras precursoras compuesto por la fibra precursora a base de poliacrilonitrilo según la reivindicación 3 o 4 a una temperatura de 220 a 300 °C durante un tiempo de 90 minutos o menos en una atmósfera oxidante, y obteniendo de este modo un haz de fibras estabilizadas que tiene una densidad de fibras de 1,35 g/cm³ a 1,43 g/cm³.
- 35 6. Un procedimiento de producción de un haz de fibras de carbono, comprendiendo el procedimiento calentar el haz de fibras estabilizadas obtenido mediante el procedimiento de producción según la reivindicación 5 a una temperatura de 800 a 2000 °C en un gas inerte, y obteniendo de este modo un haz de fibras de carbono.
7. Un haz de fibras de carbono que tiene un diámetro máximo de una fibra individual de 8 μm a 20 μm,
- 40 obteniéndose el haz de fibras de carbono calcinando un haz de fibras precursoras que comprende la fibra precursora a base de poliacrilonitrilo según la reivindicación 3 o 4,
- siempre que el diámetro máximo de una fibra individual signifique el valor máximo entre las distancias entre dos puntos cualesquiera a lo largo de la circunferencia externa de una sección transversal que es perpendicular al eje de
- 45 fibra de la fibra individual cuando la sección transversal se observa mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB).