

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 872**

51 Int. Cl.:

D01F 9/14 (2006.01)

D01F 9/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2013 PCT/US2013/049189**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14011457**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2013 E 13739325 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2850231**

54 Título: **Procedimientos para preparar polímeros carbonizados**

30 Prioridad:

12.07.2012 US 201261670810 P

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

17.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BARTON, BRYAN E.;
LYSENKO, ZENON;
BERNIUS, MARK T. y
HUKKANEN, ERIC J.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 624 872 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

Procedimientos para preparar polímeros carbonizados

Antecedentes de la invención

- 5 La producción mundial de fibra de carbono en 2010 fue de 40 kilotoneladas métricas (kTm) y se espera que crezca hasta 150 kTm en 2020. Se prevé que la fibra de carbono de calidad industrial contribuya en gran medida a este crecimiento, en donde el bajo coste es fundamental para las aplicaciones. El método tradicional para producir fibras de carbono se basa en el poliacrilonitrilo (PAN), que se hilaba en solución en forma de fibra, se oxida y se carboniza. Aproximadamente el 50% del coste se asocia con el propio polímero y la hilatura en solución.
- 10 En un esfuerzo por producir fibras de carbono de calidad industrial de bajo coste, diversos grupos estudiaron polímeros precursores y métodos alternativos para fabricar las fibras de carbono. Muchos de estos esfuerzos se encaminaron hacia la sulfonación del polietileno y la conversión del polietileno sulfonado en fibra de carbono. Pero los métodos y las fibras de carbono resultantes son inadecuados, al menos, por dos razones. En primer lugar, las fibras de carbono resultantes experimentaron unión interfibrilar. En segundo lugar, las fibras de carbono resultantes tienen unas propiedades físicas que son inadecuadas.
- 15 Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.070.446 describió un procedimiento de sulfonación de polietileno de alta densidad que utiliza ácido clorosulfónico (Ejemplos 1 y 2), ácido sulfúrico (Ejemplos 3 y 4) o ácido sulfúrico fumante (Ejemplo 5). El Ejemplo 5 de esta patente utilizó ácido sulfúrico fumante al 25%, a 60°C durante dos horas, para sulfonar polietileno de alta densidad (HDPE), que luego fue carbonizado. Cuando en esta invención se utilizó este método para sulfonar polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), las fibras resultantes experimentaron unión interfilamentosas y unas propiedades físicas mediocres. En consecuencia, este método se consideró inadecuado.
- 20 La patente de EE.UU. N° 4.113.666 fabricó una fibra para intercambio catiónico fuertemente ácido a partir de polietileno fibroso utilizando gas trióxido de azufre como agente de sulfonación. Puesto que el objetivo de esta patente era fabricar una fibra para intercambio catiónico ácido por medio de sulfonación en fase gaseosa, las fibras sulfonadas no fueron carbonizadas.
- 25 La patente WO 92/03601 utilizó el método de ácido sulfúrico concentrado descrito en la patente 4.070.446 para convertir fibras de polietileno de peso molecular ultra alto (UHMW) en fibras de carbono. En el Ejemplo 1 de esta solicitud, las fibras de polímero (mientras que estaban bajo tracción) se sumergieron en un baño de ácido sulfúrico al 98% a 120°C, cuya temperatura se elevó a una velocidad de 30°C por hora hasta una temperatura máxima de 180°C. Las fibras sulfonadas se lavaron luego con agua, se secaron con aire y luego se carbonizaron (incompletamente) a una temperatura de hasta 900°C. Los Ejemplos 2 y 3 de esta solicitud son estimativos y no contienen ningún dato. Los tiempos de sulfonación y los métodos de los procedimientos discontinuos descritos en esta referencia son inadecuados.
- 30 En Materials and Manufacturing Processes Vol. 9, N° 2, 221-235, 1994, y en Processing and Fabrication of Advanced Materials for High Temperature Applications-II; procedentes de un simposio, 475-485, 1993, Zhang y Bhat indicaron un procedimiento para la sulfonación de fibras de polietileno de peso molecular ultra alto (UHMW) utilizando ácido sulfúrico. Ambos artículos indican las mismas fibras de partida Spectra y el mismo procedimiento de sulfonación. Las fibras se enrollaron sobre un marco y se sumergieron en ácido sulfúrico a 130-140°C y la temperatura se elevó lentamente hasta 200°C. Los tiempos de sulfonación exitosos fueron entre 1,5 y 2 horas. Las fibras se retiraron a intervalos espaciados y se lavaron con agua del grifo, se secaron en un horno a 60°C y se carbonizaron en una atmósfera inerte a 1.150°C. Aunque, mediante este método, en las fibras de carbono se observaron unas buenas propiedades mecánicas, se utilizó una costosa fibra de polímero hilada en gel y el tiempo de sulfonación fue inadecuado.
- 35 A principios de los años 90, A. J. Pennings et al. (Polymer Bulletin, 1991, Vol. 25, páginas 405-412; Journal of Materials Science, 1990, Vol. 25, páginas 4.216-4.222) convirtieron un polietileno lineal de baja densidad en fibras de carbono, sumergiendo las fibras en ácido clorosulfónico a temperatura ambiente durante 5-20 horas. Desde una perspectiva industrial, este procedimiento sería prohibitivamente costoso debido al alto coste del ácido clorosulfónico, así como a los largos tiempos de reacción.
- 40 En 2002, Leon y Leon (International SAMPE Technical Conference Series, 2002, Vol. 34, páginas 506-519), se describió un procedimiento de sulfonación de fibras de LLDPE (d = 0,94 g/ml) con H₂SO₄ concentrado y caliente. También se describió un sistema de sulfonación en dos etapas, en donde "en relación con la primera etapa, la segunda etapa de sulfonación implica: (a) un mayor tiempo de residencia a una temperatura similar (o un reactor más grande de una sola etapa a una sola temperatura); o (b) una concentración ligeramente superior de ácido a una temperatura más alta." Véase la página 514. No se describieron tiempos y temperaturas específicos. En esta referencia, las propiedades de tracción de las fibras de carbono resultantes se determinaron de manera diferente a la convencional. Las áreas transversales utilizadas para el ensayo de tracción "se calcularon a partir de las mediciones de la densidad (mediante picnometría) y del peso por unidad de longitud" (pág. 516, Tabla 3, pág. 517). Sin embargo, los métodos ASTM D4018 y C1557 describen que los diámetros se deben medir directamente mediante microscopía o difracción por láser. Después de ajustar las propiedades de tracción indicadas utilizando los
- 55

diámetros medidos por microscopía (Tabla 2, pág. 517), se determinaron unos nuevos valores de la manera siguiente:

Nº de ensayo	Diámetros est.	Diámetros medidos	Módulo de Young indicado (GPa)	Resistencia a la tracción indicada (GPa)	Módulo de Young ajustado (GPa)	Resistencia a la tracción ajustada (GPa)	Deformación (%)
22	9-10	14,3	105	0,903	51	0,44	0,86
26	9-10	13,2	n.d.	1,54	n.d.	0,89	NA
27	9-10	14,0	134	1,34	68	0,68	1,0

5 Los métodos descritos en esta referencia producen fibras de carbono que tienen una resistencia a la tracción y un módulo inadecuados.

10 A pesar de estos esfuerzos, todavía se necesitan métodos adecuados para convertir fibras de polímero a base de polietileno en fibras de carbono. Por consiguiente, en la presente memoria se describen unos métodos para fabricar fibras de carbono a partir de fibras de polímero, comprendiendo dichos métodos la sulfonación de las fibras de polímero, el tratamiento posterior de las fibras sulfonadas con un disolvente caliente, seguido de la carbonización de las fibras. Estos métodos dan lugar a unas fibras de carbono de calidad industrial que tienen unas propiedades superiores cuando se comparan con las que no se trataron con un disolvente caliente.

En un aspecto, en la presente memoria se describen unos procedimientos para preparar polímeros carbonizados, comprendiendo dichos procedimientos:

- 15 a) sulfonar un polímero con un agente de sulfonación que comprende gas SO₃, para formar un polímero sulfonado;
- b) tratar el polímero sulfonado con un disolvente caliente, en donde la temperatura de dicho disolvente es al menos 95°C; y
- c) carbonizar el producto resultante calentándolo a una temperatura de 500-3.000°C.

20 Los compuestos y procedimientos descritos en la presente memoria utilizan materias primas polímeras. Las materias primas polímeras pueden estar en forma de telas, láminas, fibras o las combinaciones de las mismas. En una realización preferida, la materia prima polímera está en forma de fibra y el polímero carbonizado resultante es una fibra de carbono.

En la presente memoria también se describen fibras de carbono fabricadas de acuerdo con los procedimientos antes mencionados.

25 En la presente memoria también se describe un aparato útil en los procedimientos discontinuos descritos en la presente memoria.

Descripción de las figuras

La Figura 1 es una tabla que indica los datos para diversas preparaciones de fibras de carbono.

30 La Figura 2A es un dibujo esquemático de un dispositivo que se puede utilizar en los procedimientos discontinuos descritos en la presente memoria.

La Figura 2B es una vista ampliada que muestra la fibra de polímero que se desplaza alrededor del material no reactivo sobre el extremo distal de la varilla de vidrio.

Descripción detallada

35 Como se ha mencionado anteriormente, el agente de sulfonación comprende gas SO₃. Si se desea, se puede utilizar gas SO₃ puro (>99%). En tales casos, se debe observar que una adición demasiado rápida de gas SO₃ da lugar a la fusión del polímero, lo cual no es deseable. Por consiguiente, cuando se utiliza gas SO₃ puro es importante la velocidad de adición.

40 Alternativamente, el gas SO₃ se puede utilizar en combinación con uno o más gases portadores. Preferiblemente, el gas portador es un gas inerte, tal como aire, nitrógeno, dióxido de carbono, helio, neón, argón, criptón o cualquier otro gas que no impida la reacción de sulfonación. Por razones económicas, se prefiere el aire y el nitrógeno.

La relación entre el gas SO₃ y el gas portador está típicamente en el intervalo de 1:99 a 99:1 por ciento en moles. Más preferiblemente, el intervalo es 2:98 a 15:85 ó 10:90 a 90:10 ó 20:80 a 80:20. Todavía más preferiblemente, el intervalo es 1:99 a 30:70.

- 5 El gas o los gases portadores deben estar secos, es decir, deben tener un contenido de agua menor de 5% en peso. Más preferiblemente, el contenido de agua es menor de 4%, menor de 3% o menor de 2%. Más preferiblemente, el contenido de agua es menor de 1%. Se necesita que el gas esté seco porque la humedad reacciona con el gas SO₃ para formar H₂SO₄, lo cual no es deseable. Por la misma razón, el polímero se puede secar antes de ser sulfonado.

La velocidad de adición de los gases se debe controlar con el fin de maximizar la velocidad de sulfonación al mismo tiempo que se minimiza cualquier efecto adverso potencial, tal como la fusión del polímero.

- 10 El gas o los gases se pueden añadir en forma continua al recipiente de reacción que contiene el polímero, o se pueden añadir con diferentes "cadencias". Adicionalmente, la cámara de reacción puede estar a la presión ambiente o a una presión menor o mayor que la presión ambiente.

- 15 Para la reacción de sulfonación en fase gaseosa, la temperatura de reacción típicamente es de 20°C a 132°C (o cualquier temperatura que esté por debajo del punto de fusión del particular polímero en cuestión). Más preferiblemente, la temperatura es 20-120°C. Se pueden utilizar temperaturas de reacción más frías, pero las propiedades empeoran y el balance económico es menos favorable. Más preferiblemente, la temperatura de reacción es de 30-90°C. Aún todavía más preferiblemente la temperatura es 30-75°C. Todavía más preferiblemente 50-70°C.

- 20 Típicamente, la reacción de sulfonación en fase gaseosa necesita para completarse de 10 segundos a 8 horas. Por supuesto, en la técnica se sabe que el tiempo de reacción de la sulfonación está afectado por el diámetro de las fibras (cuando se utilizan fibra), el % de cristalinidad del polímero, la identidad y concentración del o de los comonomeros –si están presentes, la densidad del polímero, la concentración de dobles enlaces en el polímero, la porosidad del polímero, la temperatura de sulfonación y la concentración del SO₃ gaseoso. La optimización de la temperatura de sulfonación, la concentración del gas SO₃ y la velocidad de adición, y el tiempo de reacción están dentro de la capacidad de los expertos en la técnica.

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

- 30 Un método para disminuir el tiempo de reacción de la sulfonación es hinchar el polímero con un disolvente adecuado, antes o durante la reacción de sulfonación. En una realización, el polímero se puede tratar con un disolvente de hinchamiento adecuado, antes del tratamiento con gas SO₃. Alternativamente, el polímero se puede hinchar con un disolvente adecuado, durante la etapa de sulfonación, con una emulsión, una solución o una combinación diferente de un agente de hinchamiento y un agente de sulfonación. Una ventaja adicional de efectuar una o varias etapas de hinchamiento, antes o durante la sulfonación, es una distribución más uniforme del azufre a través del polímero y, en consecuencia, unas condiciones de tratamiento y unas propiedades mejoradas.

- 35 Después de que el polímero se sulfona, se trata con un disolvente caliente. Las temperaturas aceptables son de al menos 95°C. Más preferiblemente, al menos 100°C. Todavía más preferiblemente al menos 105°C o 110°C. Incluso más preferiblemente, al menos 115°C. Lo más preferido es al menos 120°C. La temperatura máxima es el punto de ebullición del disolvente o 180°C. En una realización, la temperatura del disolvente es 100-180°C. Alternativamente, la temperatura del disolvente es 120-180°C. Aunque se pueden utilizar temperaturas por debajo de 120°C, la velocidad de reacción es más lenta y por consiguiente menos económica ya que disminuye el rendimiento de la reacción.

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

Alternativamente, el disolvente caliente puede ser un disolvente polar. Los ejemplos de solventes polares adecuados incluyen DMSO, DMF, NMP, los solventes halogenados de punto de ebullición adecuado o las combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el disolvente caliente es un disolvente polar a una temperatura de 120-160°C.

- 50 Se debe entender que cuando se utilizan fibras de polímero, la naturaleza de las fibras de polímero, su diámetro, el tamaño de la cinta de filamentos, el % de cristalinidad de las fibras, la identidad y concentración del o de los comonomeros –si están presentes, y la densidad de la fibra de polímero, afectan a las condiciones de reacción que se utilizan. Igualmente, la temperatura del disolvente caliente utilizado en el tratamiento con un disolvente caliente y la concentración del H₂SO₄ (si se utiliza H₂SO₄) dependen también de la naturaleza de las fibras de polímero, su diámetro, el tamaño de la cinta de filamentos y el % de cristalinidad de las fibras.

- 55 Una vez que la reacción de sulfonación se ha completado (lo que significa que se ha sulfonado 1%-100% del polímero) (según se determina utilizando análisis termogravimétrico (TGA), las fibras se pueden desgasificar y

opcionalmente lavar con uno o más solventes. Si la fibra se desgasifica, se puede utilizar cualquier método conocido en la técnica, Por ejemplo, las fibras se pueden someter a vacío o pulverizar con un gas presurizado.

Si el polímero se lava, el lavado comprende un aclarado, una pulverización o una diferente puesta en contacto del polímero con un disolvente o una combinación de solventes, en donde el disolvente o la combinación de solventes están a una temperatura de desde -100°C hasta 200°C. Los solventes preferidos incluyen agua, alcoholes de C₁-C₄, acetona, ácido diluido (tal como el ácido sulfúrico), solventes halogenados y las combinaciones de los mismos. En una realización, las fibras se lavan con agua y luego con acetona. En otra realización, las fibras se lavan con una mezcla de agua y acetona. Una vez que las fibras se lavan, se pueden secar con papel secante, secar con aire, calentar utilizando una fuente de calor (tal como un horno convencional, un horno de microondas o soplando un gas o unos gases calientes sobre las fibras), o las combinaciones de los mismos.

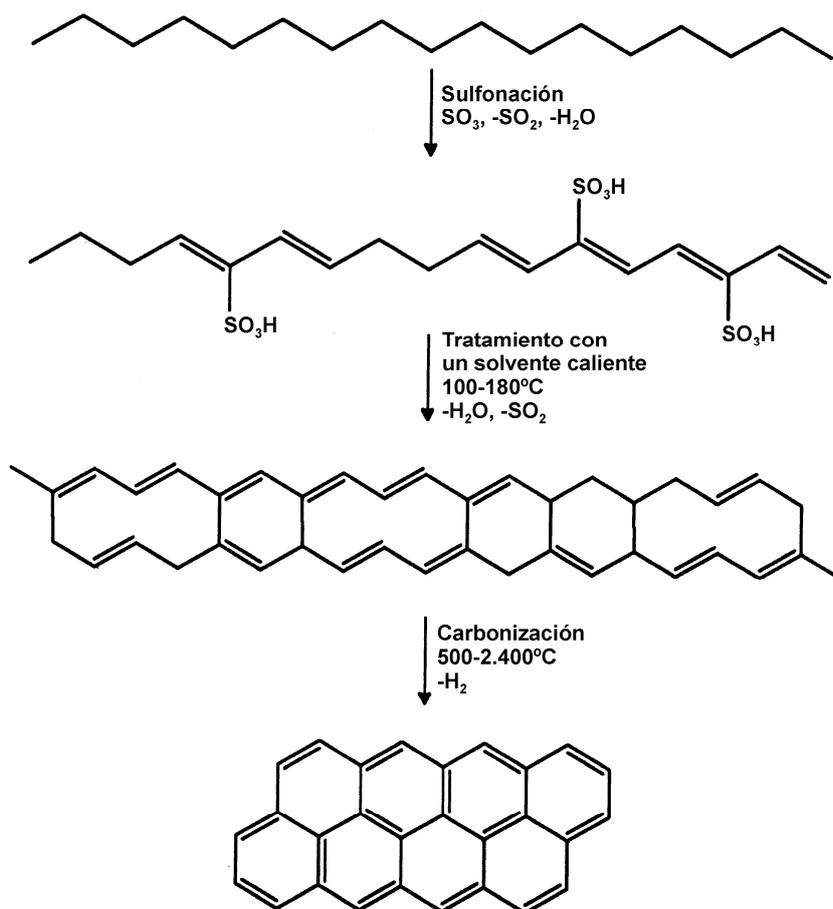
Los polímeros utilizados en la presente invención consisten en homopolímeros fabricados a partir de polietileno, polipropileno, poliestireno y polibutadieno, o comprenden un copolímero de etileno, propileno, estireno y/o butadieno. Los copolímeros preferidos comprenden copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/buteno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/estireno, copolímeros de etileno/butadieno, copolímeros de propileno/octeno, copolímeros de propileno/hexeno, copolímeros de propileno/buteno, copolímeros de propileno/estireno, copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de estireno/octeno, copolímeros de estireno/hexeno, copolímeros de estireno/buteno, copolímeros de estireno/propileno, copolímeros de estireno/butadieno, copolímeros de butadieno/octeno, copolímeros de butadieno/hexeno, copolímeros de butadieno/buteno, copolímeros de butadieno/propileno, copolímeros de butadieno/estireno, o una combinación de dos o más de ellos. Se prefiere los homopolímeros de etileno y los copolímeros que comprenden etileno. Los polímeros utilizados en la presente invención pueden contener cualquier disposición de unidades de monómero. Los ejemplos incluyen polímeros lineales o ramificados; copolímeros alternados, copolímeros de bloques (tales como dibloque, tribloque o multibloque), terpolímeros, copolímeros de injerto, copolímeros de cepillo, copolímeros de peine, copolímeros en estrella, o cualquier combinación de dos o más de ellos.

Las fibras de polímero, cuando se utilizan fibras, pueden tener cualquier forma de sección transversal, tal como circular, en forma de estrella, fibras huecas, triangular, en forma de cinta, etc. Las fibras de polímero preferidas son de forma circular. Adicionalmente, las fibras de polímero se pueden producir mediante cualquier medio conocido en la técnica, tal como hilatura por fusión (de un solo componente, bicomponente o multicomponente), hilatura en solución, electrohilatura, colado de película y corte en tiras, no tejido de filamentos, hilatura "flash" e hilatura en gel. La hilatura por fusión es el método preferido para la producción de fibras.

Se debe resaltar que el tratamiento con un disolvente caliente es vital para las invenciones descritas en la presente memoria. Como se muestra a continuación, el tratamiento con un disolvente caliente mejora significativamente las propiedades físicas de la fibra de carbono resultante, cuando se compara con las fibras de carbono que no fueron tratadas con un disolvente caliente. Sin pretender limitarse a una teoría particular, se cree que el tratamiento con un disolvente caliente permite que las fibras experimenten una reticulación, lo que mejora sus propiedades físicas, al mismo tiempo que inhibe la capacidad de las fibras para fundirse o experimentar unión interfibrilar.

Y, como se ha mencionado previamente, en algunas realizaciones la reacción de sulfonación no se lleva hasta su finalización. En lugar de ello, después de que la reacción se completa al 1-99% (o más preferiblemente, se completa al 40-99%), la reacción de sulfonación se detiene y luego la sulfonación se completa en la etapa de tratamiento con un disolvente caliente (cuando el disolvente caliente es un ácido mineral, tal como el ácido sulfúrico concentrado). Si se desea, la sulfonación, el tratamiento con un disolvente caliente y/o la carbonización se pueden realizar cuando el polímero está bajo tracción. El siguiente comentario se basa en el uso de una fibra de polímero (también llamada "cinta de filamentos"). En la técnica de la fibra de carbono se sabe que el mantenimiento de una carga de tracción ayuda a controlar la contracción de la fibra. También se ha sugerido que el minimizar la contracción, durante la reacción de sulfonación, aumenta las propiedades de tracción de la fibra de carbono resultante.

Más específicamente, los grupos ácido sulfónico en el interior de las fibras de polietileno sulfonadas experimentan una reacción térmica a aproximadamente 145°C (el inicio se produce a alrededor de 120-130°C), desprendiendo SO₂ y H₂O como productos, mientras que en el interior de la cadena carbonada se generan nuevos enlaces carbono-carbono. Esto se verificó utilizando espectroscopia de estructura fina de absorción de rayos X cerca del borde (NEXAFS), que mostró que el calentamiento de las fibras de polietileno sulfonadas dio lugar a una disminución de los enlaces C=C y a un aumento de los simples enlaces C-C. Este resultado es congruente con la formación de nuevos enlaces entre los átomos de C que no estaban previamente unidos, a costa de los dobles enlaces C-C. La adición de un disolvente separa los filamentos individuales y evita la fusión de las fibras. Véase el esquema siguiente que ilustra la transformación química genérica que se produce durante todo el procedimiento. Los expertos en la técnica deben comprender que la diversidad y complejidad de otros grupos funcionales se presentan en todas las etapas, y que en esta memoria se han omitido por razones de claridad.



Esquema 1: Procedimiento químico genérico de un hidrocarburo que reacciona con SO_3 generando un polímero del tipo poliácetileno con grupos ácido sulfónico, una etapa térmica posterior en la que se reticula las cadenas polímeras individuales, y una deshidrogenación a temperaturas elevadas que da lugar a la fibra de carbono deseada.

- 5 Se debe resaltar que el simple calentamiento de las fibras sulfonadas en un horno da lugar a un alto grado de fusión de las fibras, en donde las diferentes fibras se fusionan o se aglomeran de otro modo; tales fibras fusionadas tienden a ser muy frágiles y a tener unas propiedades mecánicas mediocres. Por el contrario, el tratamiento de las fibras de polímero sulfonadas con un disolvente caliente da lugar a unas fibras que tienen una significativamente menor fusión de las fibras. Tales fibras tienen una resistencia a la tracción mejorada y unos valores mayores de alargamiento a la rotura (deformación). Se cree que el papel del disolvente es minimizar las interacciones de unión del hidrógeno interfibrilar entre los grupos ácido sulfónico de la superficie, lo cual evita de este modo la reticulación interfibrilar y la fusión de las fibras durante la etapa de tratamiento con un disolvente caliente. Una hipótesis alternativa emplea el disolvente caliente para eliminar de las fibras de polímero el polímero sulfonado de bajo peso molecular. Sin la eliminación de este subproducto interfibrilar, el tratamiento térmico comunica una reticulación similar y finalmente crea la fusión de las fibras.

Es posible que la reacción de sulfonación no llegue a su finalización, lo que (como es conocido en la técnica) da lugar a fibras huecas. En tales casos, el uso de ácido sulfúrico caliente en el tratamiento con un disolvente caliente hace que la reacción de sulfonación continúe y la lleve a su terminación, al mismo tiempo que también se produce la reacción térmica. En una realización de esta invención, se pueden producir fibras de carbono huecas a partir de este procedimiento reduciendo el tiempo de residencia en la cámara de sulfonación, el baño de ácido sulfúrico caliente, o ambos, mientras que aún se conserva la ventaja de producir fibras no fusionadas. Si se desea, el ajuste de las cantidades relativas de la sulfonación obtenidas en la reacción de sulfonación y el tratamiento con un disolvente caliente se puede utilizar para alterar las propiedades físicas de las fibras de carbono resultantes.

Si se desea, la sulfonación, el tratamiento con un disolvente caliente y/o la carbonización se pueden realizar cuando la fibra de polímero (también llamada "cinta de filamentos") está bajo tracción. En la técnica de la fibra de carbono se sabe que el mantenimiento de una carga de tracción ayuda a controlar la contracción de la fibra. También se ha sugerido que el minimizar la contracción durante la reacción de sulfonación aumenta el módulo de la fibra de carbono resultante.

5 Cuando para realizar la reacción de sulfonación se utilizó SO_3 gaseoso, se descubrió que la fibra de polímero se podía mantener bajo una carga de tracción de 0-22 MPa (siendo preferidas unas cargas de tracción de hasta 16,8 MPa), el tratamiento con un disolvente caliente se podía llevar a cabo mientras que la fibra de polímero estaba bajo una carga de tracción de 0-25 MPa, y la carbonización se podía llevar a cabo mientras que la fibra de polímero estaba bajo una carga de tracción de 0-14 MPa. En una realización, se llevó a cabo un procedimiento en donde al menos una de las tres etapas mencionadas anteriormente se llevó a cabo bajo tracción. En una realización más preferida, la sulfonación, el tratamiento con un disolvente caliente y la carbonización se realizaron mientras que la fibra de polímero está bajo una carga de tracción mayor de 1 MPa. Como se apreciará fácilmente, es posible ejecutar las diferentes etapas con cargas de tracción diferentes. Por consiguiente, en una realización, la carga de tracción durante la etapa de carbonización difiere de la de la etapa de sulfonación. También se debe entender que las cargas de tracción en cada etapa dependen también de la naturaleza del polímero, el tamaño y la tenacidad de la fibra de polímero. Por consiguiente, las cargas de tracción anteriores son orientativas y pueden cambiar conforme cambia la naturaleza y el tamaño de las fibras.

10 La etapa de carbonización se realiza calentando las fibras sulfonadas y tratadas térmicamente. Típicamente, la fibra se hace pasar a través de un horno tubular a una temperatura de 500-3.000°C. Más preferiblemente, la temperatura de carbonización es de al menos 600°C. En una realización, la reacción de carbonización se realiza a una temperatura en el intervalo de 700-1.500°C. La etapa de carbonización se puede realizar en un horno tubular en una atmósfera de un gas inerte o en vacío. Los expertos en la técnica apreciarán que, si se desea, se pueden preparar fibras de carbono activado utilizando los métodos descritos en la presente memoria.

20 En una realización preferida, los procedimientos comprenden:

- a) sulfonar un polímero que contiene polietileno con un reactivo de sulfonación que comprende gas SO_3 y un gas portador inerte seco, en donde la reacción de sulfonación se realiza a una temperatura de 50-100°C, para formar un polímero sulfonado;
 - 25 b) tratar el polímero sulfonado con un disolvente prótico y/o polar, en donde la temperatura del disolvente prótico y/o polar es 100-180°C; y
 - c) carbonizar el producto resultante calentándolo a una temperatura de 500-3.000°C;
- en donde al menos una de las etapas a), b) y c) se realiza mientras que el polímero está bajo tracción.

30 En esta realización preferida, el prótico y/o el disolvente es DMSO, DMF, o un ácido mineral; y/o las fibras de polímero que contienen polietileno son homopolímeros de polietileno o copolímeros de polietileno que comprenden copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/buteno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/estireno, copolímeros de etileno/butadieno, o una combinación de dos o más de ellos, y/o el disolvente halogenado es un clorocarbono, y/o las etapas a), b) y c) se realizan mientras que el polímero (preferiblemente en forma de fibra) está bajo una carga de tracción mayor de 1 MPa.

35 Incluso más preferiblemente, en esta realización preferida, el disolvente prótico es un ácido mineral que es ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de 115-160°C.

También se describe en esta memoria unas fibras de carbono fabricadas de acuerdo con cualquiera de los procedimientos antes mencionados.

40 Con respecto al procedimiento de sulfonación de las fibras, es posible utilizar un método discontinuo o un método continuo. En la Figura 2A se puede observar un ejemplo de un aparato utilizado para realizar el método discontinuo, en donde el aparato está compuesto por un recipiente de reacción con camisa exterior 10 que tiene una sección superior 10B y una sección inferior 10A, que están conectadas por medio de una sección central (que puede comprender una junta de vidrio, no mostrada), una membrana 60 montada en un paso de alambre 33, situados ambos en la sección superior 10B, una entrada 70 de gas SO_3 y una salida 80 de gas SO_3 y una varilla de vidrio 30 opcionalmente hueca, que tiene un material no reactivo 40 (tal como PTFE u otro hidrocarburo fluorado) fijado a su extremo distal 45, y en donde la varilla 30 es opcionalmente un pozo térmico. Véase la Figura 2B como una ilustración de la fibra de polímero 20 que se desplaza alrededor del material no reactivo 40 que está fijado al extremo distal 45 de la varilla de vidrio 30. Los dos componentes del recipiente de reacción 10A y 10B permiten una fácil adición y retirada de la fibra de polímero 20.

50 Cada extremo de la fibra de polímero 20 está sujetado, anudado o fijado de otro modo 55 a un alambre de calibre fino 50. Si se desea, se puede utilizar dos alambres diferentes 50 o se puede utilizar un solo alambre 50. Cuando está en su posición para la reacción de sulfonación, el alambre 50 entra en el recipiente de reacción 10 a través de la membrana 60, que está situada en el paso de alambre 33, que está situado en la sección superior 10B. La fibra de polímero 20, que está fijada al alambre 50, se dirige hacia abajo por un lado de la varilla de vidrio 30, alrededor del extremo no reactivo 40, y vuelve por el otro lado de la varilla de vidrio 30. Este extremo de la fibra de polímero 20 está fijado a un alambre 50, que sale del recipiente de reacción a través de una membrana diferente 60, que está situada en el paso de alambre 33, el cual también está situado en la sección superior 10B. Si se desea, la fibra se

pone luego bajo tracción mediante la adición de unas pesas (no mostradas) en los alambres 50 al exterior del aparato 10.

En la Figura 2, el paso 33 y la membrana 60 evitan que entren o salgan del recipiente de reacción 10 los gases o los vapores, mientras que permiten que a la fibra de polímero 20 se aplique una carga de tracción. Adicionalmente, las membranas 60 no deben ser reactivas para todos los reactivos que se utilizan y se generan en la reacción de sulfonación. Una vez que la fibra de polímero 20 está en su posición y bajo el valor deseado de carga de tracción, si se desea, se puede efectuar una purga con la atmósfera deseada dirigiendo el flujo de gas a través de la entrada 70 y la salida 80; la entrada 70 y la salida 80 pueden estar provistas de unas válvulas, 75 y 85, para ayudar a controlar el caudal de gas. La adición de una mezcla de trióxido de azufre gaseoso se puede efectuar dirigiendo el flujo a través de las mismas entrada 70 y salida 80, con las válvulas opcionales 75 y 85. Alternativamente, se puede invertir la dirección de entrada y salida, de tal modo que la entrada sea la 80 y la salida la 70.

Después de la adición de trióxido de azufre al recipiente de reacción 10, el gas (no mostrado) llena el espacio interior del recipiente de reacción 10, donde entra en contacto y sulfona la fibra de polímero 20. El gas que no ha reaccionado y cualquier subproducto gaseoso o en forma vapor, salen entonces del recipiente 10, a través de la salida 80 de gas SO_3 , que puede estar provista de una válvula 85 que permite que el operador cierre el flujo de gas.

El recipiente de reacción 10 puede estar equipado con un dispositivo con camisa exterior 15 para calentar y/o enfriar el recipiente 10. En el diseño mostrado en la figura 2, el calentamiento y el enfriamiento se efectúan a través de una camisa 15 que permite la recirculación de un fluido (no mostrado). El líquido de calentamiento o enfriamiento entra en la camisa 15 por la posición 90, y la abandona por una posición diferente 100. Las posiciones 90 y 100 deben estar muy separadas entre sí, con el fin de maximizar la eficacia del calentamiento o enfriamiento del recipiente 10 y de su contenido. Opcionalmente, la varilla de vidrio 30 puede ser hueca, lo que permite utilizar un termopar para supervisar en cada instante la temperatura del gas interior. Todos los materiales utilizados para fabricar el recipiente de reacción 10 deben ser de vidrio o de cualquier material que no reaccione con el gas SO_3 , con el ácido sulfúrico o con cualquier subproducto que se forme durante la reacción.

Cuando la reacción se completa, se elimina el gas del recipiente de reacción 10 insuflando gas inerte, y/o aire, a través de la entrada de gas 70 o la salida de gas 80, hasta que se elimina todo el SO_3 . Alternativamente, a la entrada de gas 70 o la salida de gas 80 se puede fijar una fuente de vacío (no mostrada) y se puede vaciar el recipiente de reacción. Luego, se puede introducir un gas inerte y/o aire en el recipiente de reacción 10, por medio de la entrada 70 o la salida 80 de gas.

En los siguientes ejemplos, se determinaron las propiedades de tracción (módulo de Young, resistencia a la tracción, % de deformación (% de alargamiento a la rotura)) para filamentos simples (fibras) utilizando un aparato Instron modelo 5965, de doble columna, siguiendo los procedimientos descritos en el método C1557 de la norma ASTM. Los diámetros de las fibras se determinaron con microscopía óptica y con difracción de láser, antes de la rotura.

Ejemplo 1: Control

Se hiló en una cinta de filamentos continua un copolímero de etileno y 0,33% en moles de 1-octeno (1,3% en peso) que tenía un $M_w = 58.800 \text{ g/mol}$ y una $M_w/M_n = 2,5$. Los filamentos tenían un diámetro de 15-16 micrómetros, una tenacidad de 2 g/denier y una cristalinidad de ~57%. Una muestra de 1 metro de 3.000 filamentos se sujetó de un lado a otro del aparato de vidrio y se puso bajo una carga de tracción de 400 g (7 MPa). El aparato de vidrio (Figura 2) se calentó a 70°C y se alimentó al reactor ~2,5-7% de SO_3 en argón, a una velocidad de 400-500 ml/min. Después de 3 horas, se cerró el flujo, se retiró la fibra, se lavó con agua y con acetona, y se secó con papel secante. La cinta de filamentos de fibra sulfonada se puso luego en un horno tubular bajo una carga de tracción de 250 g (4,5 MPa) y se calentó a 1.150°C, durante 5 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. Los filamentos individuales de esta cinta se ensayaron a tracción. El promedio de 15 filamentos proporcionó un módulo de Young de 47 GPa, una resistencia a la tracción de 0,40 GPa, un alargamiento a la rotura de 0,86% y un diámetro de 12,6 micrómetros.

Ejemplo 2: Control

Se utilizó la misma fibra y el mismo reactor que en el Ejemplo 1. La cinta de filamentos de fibra de 3.000 filamentos se puso bajo una carga de tracción de 800 g (15 MPa). El aparato de vidrio se calentó a 70°C y se alimentó al reactor ~2,5-7% de SO_3 en argón, a una velocidad de 400-500 ml/min. Después de 3 horas, la temperatura se aumentó a 85°C y se mantuvo durante 7 min, y luego se aumentó a 90°C y se mantuvo durante 5 min. Luego se cerró el flujo, se retiró la fibra, se lavó con agua y con acetona, y se secó con papel secante. La cinta de filamentos de fibra sulfonada se puso luego en un horno tubular bajo una carga de tracción de 250 g (4,5 MPa) y se calentó a 1.150°C durante 5 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. Los filamentos individuales de esta cinta se ensayaron a tracción. El promedio de 15 filamentos proporcionó un módulo de Young de 49 GPa, una resistencia a la tracción de 0,54 GPa, un alargamiento a la rotura de 1,10% y un diámetro de 15,1 micrómetros.

Ejemplo 3: Control

Se utilizó la misma fibra y el mismo reactor que en el Ejemplo 1. La cinta de filamentos de fibra de 3.000 filamentos se puso bajo una carga de tracción de 800 g (15 MPa). El aparato de vidrio se calentó a 70°C y se alimentó al

5 reactor ~2,5-7% de SO₃ en argón a una velocidad de 400-500 ml/min. Después de 1 hora, la carga de tracción se cambió a 400 g (7 MPa). Después de 3 horas, se cerró el flujo, se retiró la fibra, se lavó con agua y con acetona, y se secó con papel secante. La cinta de filamentos de fibra sulfonada se puso luego en un horno tubular bajo una carga de tracción de 250 g (4,5 MPa) y se calentó a 1.150°C durante 5 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. Los filamentos individuales de esta cinta se ensayaron a tracción. El promedio de 15 filamentos proporcionó un módulo de Young de 36 GPa, una resistencia a la tracción de 0,40 GPa, un alargamiento a la rotura de 1,1% y un diámetro de 15,1 micrómetros.

Ejemplo 4: Control

10 Se utilizó la misma fibra y el mismo reactor que en el Ejemplo 1. La cinta de filamentos de fibra de 3.000 filamentos se puso bajo una carga de tracción de 600 g (11 MPa). El aparato de vidrio se calentó a 70°C y se alimentó al reactor ~2,5-7% de SO₃ en argón, a una velocidad de 400-500 ml/min. Después de 4 horas, se cerró el flujo, se retiró la fibra, se lavó con agua y con acetona, y se secó con papel secante. La cinta de filamentos de fibra sulfonada se puso luego en un horno tubular bajo una carga de tracción de 250 g (4,5 MPa) y se calentó a 1.150°C, durante 5 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. Los filamentos individuales de esta cinta se ensayaron a tracción. El promedio de 15 filamentos proporcionó un módulo de Young de 52 GPa, una resistencia a la tracción de 0,53 GPa, un alargamiento a la rotura de 1,0% y un diámetro de 14,3 micrómetros.

Ejemplo 5: Control

20 Se utilizaron las mismas condiciones que se indicaron para el Ejemplo 4, excepto que la cinta de filamentos de fibra sulfonada se puso en un horno tubular bajo una carga de tracción de 500 g (9 MPa) y se calentó a 1.150°C durante 5 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. Los filamentos individuales de esta cinta se ensayaron a tracción. El promedio de 15 filamentos proporcionó un módulo de Young de 58 GPa, una resistencia a la tracción de 0,60 GPa, un alargamiento a la rotura de 1,0% y un diámetro de 13,6 micrómetros.

Ejemplo 6: Experimento

25 Se utilizó la misma fibra y el mismo reactor que en el Ejemplo 1. La cinta de filamentos de fibra de 3.000 filamentos se puso bajo una carga de tracción de 800 g (15 MPa). El aparato de vidrio se calentó a 70°C y se alimentó al reactor ~2,5-7% de SO₃ en argón, a una velocidad de 400-500 ml/min. Después de 3 horas, se cerró el flujo, se retiró la fibra y se colocó en un reactor similar y se puso bajo una carga de tracción de 600 g (11 MPa). El reactor se llenó con H₂SO₄ al 96% y se calentó a 98°C y se mantuvo durante 1 hora, luego se calentó aún más a 115°C y se mantuvo durante una hora adicional. Luego, se retiró la fibra, se lavó con agua y con acetona, y se secó con papel secante. La cinta de filamentos de fibra sulfonada se puso luego en un horno tubular bajo una carga de tracción de 250 g (4,5 MPa) y se calentó a 1.150°C durante 5 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. Los filamentos individuales de esta cinta se ensayaron a tracción. El promedio de 15 filamentos proporcionó un módulo de Young de 46 GPa, una resistencia a la tracción de 0,71 GPa, un alargamiento a la rotura de 1,55% y un diámetro de ~15 micrómetros.

35

REIVINDICACIONES

- 1.- Unos procedimientos para preparar polímeros carbonizados, comprendiendo dichos procedimientos:
- a) sulfonar un polímero con un agente de sulfonación que comprende gas SO₃, para formar un polímero sulfonado;
- 5 b) tratar el polímero sulfonado con un disolvente caliente, en donde la temperatura de dicho disolvente es al menos 95°C; y en donde el disolvente caliente es un disolvente prótico caliente y/o un disolvente polar caliente; y
- c) carbonizar el producto resultante calentándolo a una temperatura de 500-3.000°C.
- 2.- Unos procedimientos de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el agente de sulfonación comprende gas SO₃ en combinación con un gas portador.
- 10
- 3.- Unos procedimientos de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el gas portador está seco.
- 4.- Unos procedimientos de acuerdo con las reivindicaciones 2 ó 3, en donde el gas portador es un gas inerte.
- 5.- Unos procedimientos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el polímero es un homopolímero que consiste en polímeros que se seleccionan de polietileno, polipropileno, poliestireno y polibutadieno, o en donde la fibra de polímero es un copolímero de copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/buteno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/estireno, copolímeros de etileno/butadieno, copolímeros de propileno/octeno, copolímeros de propileno/hexeno, copolímeros de propileno/buteno, copolímeros de propileno/estireno, copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de estireno/octeno, copolímeros de estireno/hexeno, copolímeros de estireno/buteno, copolímeros de estireno/propileno, copolímeros de estireno/butadieno, copolímeros de butadieno/octeno, copolímeros de butadieno/hexeno, copolímeros de butadieno/buteno, copolímeros de butadieno/propileno, copolímeros de butadieno/estireno, o una combinación de dos o más de ellos.
- 15
- 20
- 6.- Unos procedimientos de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el copolímero de etileno comprende copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/buteno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/estireno, copolímeros de etileno/butadieno, o una combinación de dos o más de ellos.
- 25
- 7.- Unos procedimientos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el disolvente caliente está a una temperatura de al menos 100°C.
- 8.- Unos procedimientos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el disolvente caliente es ácido sulfúrico a 100-180°C.
- 30
- 9.- Unos procedimientos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la reacción de sulfonación se realiza a una temperatura de 20-120°C.
- 10.- Unos procedimientos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la sulfonación se lleva a cabo mientras que el polímero está en forma de fibra, y la fibra de polímero está bajo tracción, en donde la carga de tracción durante la etapa de carbonización difiere de la de la etapa de sulfonación.
- 35
- 11.- Unos procedimientos de acuerdo con las reivindicaciones 1-9, que comprenden:
- a) sulfonar un polímero que contiene polietileno con un reactivo de sulfonación que comprende gas SO₃ y un gas portador inerte seco, en donde la reacción de sulfonación se realiza a una temperatura de 50-100°C, para formar un polímero sulfonado;
- 40 b) tratar el polímero sulfonado con un disolvente caliente, en donde la temperatura del disolvente es 100-180°C; y
- c) carbonizar el producto resultante calentándolo a una temperatura de 500-3.000°C;
- en donde al menos una de las etapas a), b) y c) se realiza mientras que el polímero está bajo tracción.
- 12.- Unos procedimientos de acuerdo con la reivindicación 11, en donde los polímeros que contienen polietileno son homopolímeros de polietileno o copolímeros de polietileno que comprenden un copolímero de etileno/octeno, un copolímero de etileno/hexeno, un copolímero de etileno/buteno, un copolímero de etileno/propileno, una mezcla de uno o más homopolímeros y uno o más copolímeros de polietileno, o una combinación de dos o más copolímeros de polietileno.
- 45
- 13.- Unos procedimientos de acuerdo con las reivindicaciones 11-12, en donde el disolvente caliente es ácido sulfúrico a una temperatura de 115-160°C.
- 50

14.- Unos procedimientos de acuerdo con las reivindicaciones 11-13, en donde el disolvente caliente es ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de 115-160°C.

EJEMPLO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE SULFONACIÓN (horas)	ESFUERZO DURANTE LA SULFONACIÓN (MPa)	ESFUERZO DURANTE LA CARBONIZACIÓN (MPa)	MÓDULO DE YOUNG (GPa)	RESISTENCIA A LA TRACCIÓN (GPa)	ALARGAMIENTO A LA ROTURA (%)
1	70	3	7	4,5	47	0,40	0,86
2	70 → 90	3,5	14	4,5	49	0,54	1,10
3	70	3	14 → 7	4,5	36	0,40	1,10
4	70	4	11	4,5	52	0,53	1,03
5	70	4	11	9	58	0,60	1,02
6	70	3	14	4,5	46	0,71	1,55

Fig. 1

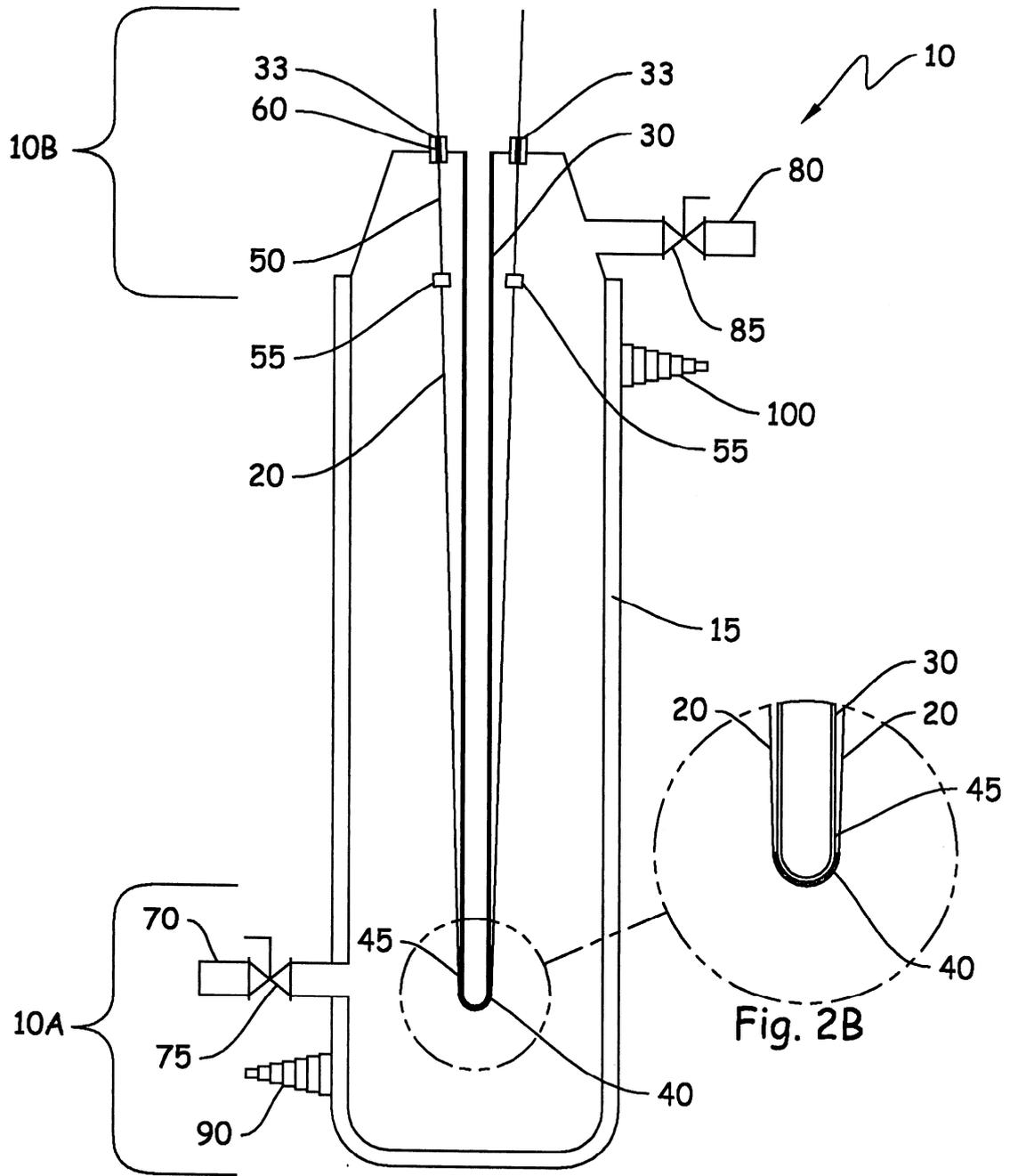


Fig. 2A