

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 794**

51 Int. Cl.:

D01F 9/14 (2006.01)

D01F 9/20 (2006.01)

D01F 9/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2013 PCT/US2013/049192**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14011460**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2013 E 13739326 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2872681**

54 Título: **Procedimiento de sulfonación en dos etapas para la conversión de fibras poliméricas en fibras de carbono**

30 Prioridad:

12.07.2012 US 201261670821 P

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

20.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BARTON, BRYAN E.;
PATTON, JASSON T.;
HUKKANEN, ERIC J. y
BERNIUS, MARK T.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 625 794 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

Procedimiento de sulfonación en dos etapas para la conversión de fibras poliméricas en fibras de carbono

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 a 150 KTM en 2020. La fibra de carbono de calidad industrial se estima que contribuye enormemente a este crecimiento, en donde el bajo coste es decisivo para las aplicaciones. El método tradicional para producir fibras de carbono se basa en el poliacrilonitrilo (PAN), que es una disolución hilada en forma de fibra, oxidada y carbonizada. Aproximadamente el 50% del coste está asociado con el coste del propio polímero y del hilado de la disolución.
- 10 En un esfuerzo por producir fibras de carbono de calidad industrial de bajo coste, diversos grupos estudiaron polímeros precursores y métodos de fabricación de las fibras de carbono alternativos. Muchos de estos esfuerzos se dirigieron hacia la sulfonación de polietileno y la conversión del polietileno sulfonado en fibra de carbono. Pero los métodos y las fibras de carbono resultantes son inadecuados por al menos tres razones. Primero, las fibras de carbono resultantes adolecen de la unión entre fibras. Segundo, las fibras de carbono resultantes tienen propiedades físicas que son inadecuadas. En tercer lugar, y más importante, los procedimientos de sulfonación descritos utilizan tiempos de sulfonación prolongados, típicamente del orden de varias horas. Para que se materialice un procedimiento económico, se necesitan tecnologías de sulfonación rápidas; los tiempos de sulfonación objetivo deberían ser idealmente inferiores a 1 hora.
- 15 Por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 4,070,446 describía un procedimiento de sulfonación de polietileno de alta densidad utilizando ácido clorosulfónico (Ejemplos 1 y 2), ácido sulfúrico (Ejemplos 3 y 4) o ácido sulfúrico fumante (Ejemplo 5). En esta patente el Ejemplo 5 utilizó ácido sulfúrico fumante al 25% a 60°C durante dos horas para sulfonar polietileno de alta densidad (HDPE), que después se carbonizó. Cuando los inventores utilizaron este método para sulfonar polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), las fibras resultantes adolecían de la unión entre fibras, propiedades físicas deficientes y tiempos de sulfonación prolongados. En consecuencia, este método se juzgó inadecuado.
- 20 El documento WO 92/03601 utilizó un 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 estaban bajo tensión) 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 (2 horas de sulfonación).
- 25 Las fibras sulfonadas se lavaron después con agua, se secaron al aire y después se carbonizaron (incompletamente) a una temperatura de hasta 900°C. En esta solicitud los Ejemplos 2 y 3 son proféticos y no contienen ningún dato. Los tiempos de sulfonación y los métodos de procedimiento discontinuo descritos en esta referencia eran inadecuados.
- 30 En *Materials and Manufacturing Processes* Vol. 9, No. 2, 221-235, 1994, y en *Processing and Fabrication of Advanced Materials for High Temperature Applications—II; Proceedings of a Symposium*, 475-485, 1993; Zhang y Bhat describieron un procedimiento para la sulfonación de fibras de polietileno de peso molecular ultra alto (UHMW) utilizando sólo ácido sulfúrico. Ambos artículos describen las mismas fibras de partida Spectra y el mismo proceso de sulfonación. Las fibras se envolvieron sobre una estructura y se sumergieron en ácido sulfúrico a 130-140°C y la temperatura se elevó lentamente hasta 200°C. Los tiempos de sulfonación exitosos fueron entre 1,5 y 2 horas. Las fibras se retiraron a intervalos discretos y se lavaron con agua del grifo, se secaron en un horno a 60°C y se carbonizaron en una atmósfera inerte a 1.150°C. Aunque se obtuvieron buenas propiedades mecánicas de las fibras de carbono en este método, se utilizó una costosa fibra polimérica hilada en gel y el tiempo de sulfonación fue inadecuado.
- 35 En *Polymer Bulletin*, 25, 405-412, 1991 y *Journal of Materials Science*, 25, 4216-4222, 1990, A. J. Pennings et al. convirtieron un polietileno de baja densidad lineal en fibra de carbono sumergiendo las fibras en ácido clorosulfónico a temperatura ambiente durante 5-20 horas. Este procedimiento sería prohibitivamente costoso desde una perspectiva industrial 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) describió un procedimiento de sulfonación de fibras LLDPE ($d=0,94$ g/mL) con H_2SO_4 caliente y concentrado. También se describió un sistema sulfonado en dos etapas, en donde "con relación a la primera etapa, la segunda etapa de sulfonación implica: (a) mayor tiempo de residencia a una temperatura similar (o un reactor de una sola etapa más grande a una sola temperatura); o b) una concentración de ácido ligeramente superior a una temperatura más alta. Véase 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 por mediciones de densidad (por picnometría) y peso por unidad de longitud" (pág. 516, Tabla 3 pág. 517). Sin embargo, el método ASTM D4018 describe que los diámetros deberían ser medidos directamente por microscopía. Después de ajustar las propiedades de tracción
- 45
- 50
- 55

descritas utilizando los diámetros medidos con microscopía (Tabla 2, pág. 517) se determinaron nuevos valores como sigue:

Experi- mento	Diámetros est.	Diámetros medidos	Módulo de Young descrito (GPa)	Resistencia a la tracción descrita (GPa)	Módulo de Young ajustado (GPa)	Resistencia a la tracción ajustada (GPa)	Tensión (%)
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 de elasticidad inadecuados.

10 A pesar de estos esfuerzos, todavía se necesitan métodos adecuados para convertir fibras poliméricas a base de poliolefina en fibra de carbono adecuada con tiempos de sulfonación rápidos. Por lo tanto, en esta memoria se describen métodos de fabricación de fibras de carbono a partir de fibras poliméricas, comprendiendo los métodos la sulfonación de la fibra polimérica, tratamiento posterior con disolvente caliente de las fibras sulfonadas, seguido por carbonización de las fibras. Estos métodos dan como resultado fibras de carbono de calidad industrial que tienen propiedades superiores, cuando se comparan a aquellas que no se han tratado con un disolvente caliente. Además, los métodos descritos en esta memoria son procedimientos de sulfonación opcionalmente rápida, que permiten realizar un procedimiento económico.

15 En un aspecto, en esta memoria se describen procedimientos para preparar polímeros carbonizados, comprendiendo los procedimientos:

- a) sulfonar un polímero con un agente sulfonante que es ácido sulfúrico fumante, ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico, o una combinación de los mismos para formar un polímero sulfonado;
- b) tratar el polímero sulfonado con un disolvente caliente, en donde la temperatura del disolvente caliente es al menos 95°C; y
- 20 c) carbonizar el producto resultante calentándolo a una temperatura de 500-3.000°C.

Los compuestos y procedimientos descritos en esta memoria utilizan materiales de partida poliméricos. Los materiales de partida poliméricos pueden estar en forma de tejidos, láminas, fibras o combinaciones de los mismos. En una realización preferida, el material de partida polimérico está en forma de una fibra y el polímero carbonizado resultante es una fibra de carbono.

25 También en esta memoria se describen fibras de carbono fabricadas de acuerdo con los procedimientos ya mencionados.

Breve descripción de los dibujos

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

30 La Figura 2 es un dibujo de un reactor que se puede utilizar en un método discontinuo de fabricación de polímeros carbonizados, tales como fibras de carbono.

La figura 3 es un dibujo de un reactor que se puede utilizar en un método continuo de fabricación de polímeros carbonizados, tales como fibras de carbono.

Descripción detallada

35 Como se ha mencionado anteriormente, el agente sulfonante comprende ácido sulfúrico fumante, ácido sulfúrico concentrado, ácido clorosulfónico, o una combinación de los mismos.

En una realización, el agente sulfonante comprende ácido clorosulfónico.

En una realización, el agente sulfonante comprende ácido sulfúrico concentrado, que está disponible comercialmente y es típicamente ácido sulfúrico al 96%.

40 En otra realización más preferida, los agentes sulfonantes comprenden ácido sulfúrico fumante. Como se emplea en esta memoria, el ácido sulfúrico fumante (también denominado como "óleum") difiere del ácido sulfúrico concentrado, en que el ácido sulfúrico fumante es ácido sulfúrico al 100% que contiene SO₃ disuelto. Típicamente, la

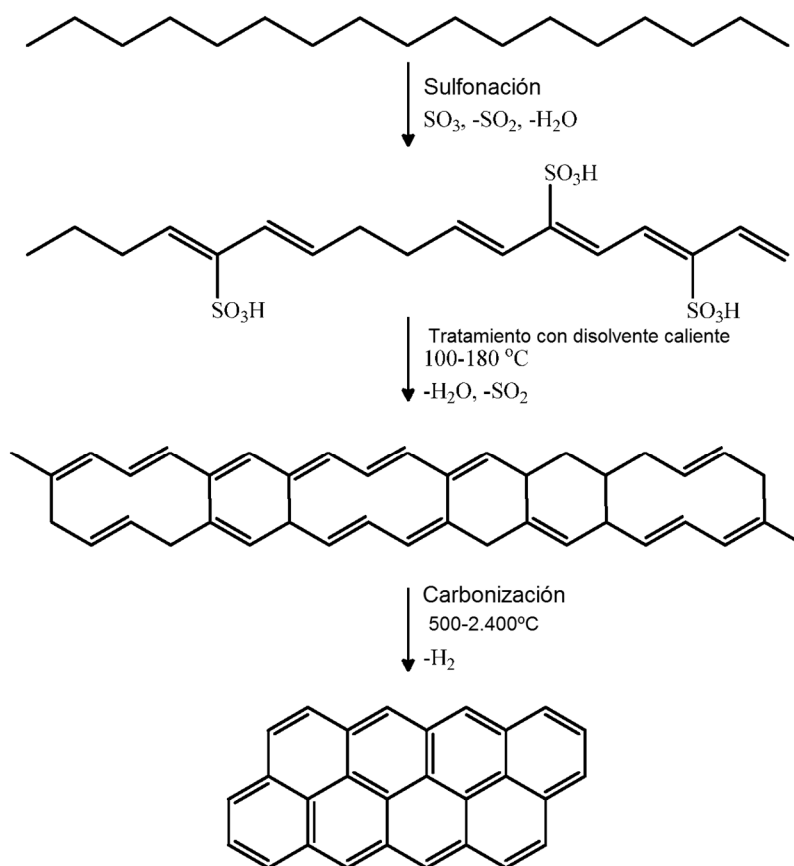
- concentración del ácido sulfúrico fumante se describe como el % en peso de SO_3 libre en disolución. Hay comercialmente disponibles varios grados de ácido sulfúrico fumante, que incluyen, por ejemplo, ~15-30% y ~60-70% de SO_3 . Los ácidos sulfúricos fumantes preferidos son del 0,1-30% de ácido sulfúrico fumante. En la reacción de sulfonación se prefiere el ácido sulfúrico fumante al ácido sulfúrico concentrado ya que es significativamente más reactivo y como resultado, la reacción de sulfonación se produce más rápidamente.
- La temperatura de reacción para la reacción de sulfonación de óleum es típicamente desde 0°C a 140°C. Se pueden utilizar temperaturas de reacción más frías, pero entonces la cinética de la sulfonación disminuye significativamente y los costes aumentan. Más preferiblemente, la temperatura de reacción es desde 30-120°C. Además todavía más preferiblemente, la temperatura es de 35-120°C. Todavía más preferiblemente, 45-120°C.
- La reacción de sulfonación tarda típicamente de 5 minutos a 12 horas en completarse. Por supuesto, se sabe en la técnica que el tiempo de reacción de sulfonación está afectado por el diámetro de fibra (si está siendo utilizada una fibra), % de cristalinidad del polímero, concentración de dobles enlaces en el polímero, porosidad del polímero, temperatura de sulfonación, y concentración de óleum. La optimización de la temperatura de sulfonación, la concentración y el tiempo de reacción están dentro de la capacidad de un experto en la técnica.
- La reacción de sulfonación se ejecuta normalmente a presión ambiente/atmosférica. Pero si se desea, se pueden utilizar presiones mayores o menores que la presión ambiente.
- Un método para disminuir el tiempo de reacción de sulfonación es hinchar el polímero con un disolvente adecuado antes o durante la reacción de sulfonación. En una realización, un polímero se podría tratar con un disolvente de hinchamiento adecuado antes del tratamiento con una disolución de SO_3 de disolvente halogenado. Alternativamente, el polímero se podría hinchar con un disolvente adecuado durante la etapa de sulfonación con una emulsión, una disolución o, de otra forma, una combinación de agente de hinchamiento y agente sulfonante. Un beneficio adicional de la realización de una etapa o etapas de hinchamiento antes o durante la sulfonación es una distribución de azufre más uniforme a través del polímero y por consiguiente unas propiedades y condiciones de procesado mejoradas.
- Después de que el polímero es sulfonado (o parcialmente sulfonado), se trata con un disolvente calentado. Las temperaturas aceptables son 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 lo tanto, menos económica ya que disminuye el rendimiento de la reacción.
- En una realización, los disolventes preferidos son polares y/o próticos. Ejemplos de disolventes próticos incluyen ácidos minerales, agua y vapor de agua. El H_2SO_4 es un disolvente prótico preferido. En una realización, el disolvente caliente es H_2SO_4 a una temperatura de 100-180°C. Todavía más preferiblemente, el disolvente calentado es H_2SO_4 a una temperatura de 120-160°C.
- Alternativamente, el disolvente calentado puede ser un disolvente polar. Ejemplos de disolventes polares adecuados incluyen DMSO, DMF, NMP, disolventes halogenados de punto de ebullición adecuado o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el disolvente calentado es un disolvente polar a una temperatura de 120-160°C.
- Se debería entender que cuando se están utilizando fibras poliméricas, la naturaleza de las fibras poliméricas, su diámetro, tamaño del haz y el % de cristalinidad de las fibras afectarán a las condiciones de reacción que se utilizan. Asimismo, la temperatura del disolvente calentado utilizado en el tratamiento con disolvente calentado y la concentración del H_2SO_4 (si se utiliza H_2SO_4) también depende de la naturaleza de las fibras poliméricas, su diámetro, tamaño del haz y el % de cristalinidad de las fibras.
- Una vez que se completa la reacción de sulfonación (lo que significa que se ha sulfonado 1%-100% del polímero), las fibras se lavan opcionalmente con uno o más disolventes. Es posible determinar la finalización de la reacción de sulfonación utilizando análisis termogravimétrico (TGA). Las condiciones de lavado adecuadas abarcan lavar, pulverizar, sumergir o poner en contacto de otra forma las fibras con un disolvente o combinación de disolventes. Los disolventes preferidos incluyen agua, alcoholes C_1 - C_4 , acetona, ácido diluido (tal como ácido sulfúrico), disolventes halogenados y combinaciones de los mismos. En una realización, las fibras se lavan con agua y después con acetona. En otra realización, las fibras se lavan con una mezcla de agua y acetona. Aún en otra realización, las fibras se lavan con agua, ácido sulfúrico diluido, o con ambos. Una vez que se lavan las fibras, se pueden secar con papel de filtro, secar al aire, calentar utilizando una fuente de calor (tal como un horno convencional, un horno microondas o soplando gas o gases calentados sobre las fibras), o combinaciones de los mismos.
- Los polímeros utilizados en esta memoria consisten en homopolímeros fabricados de polietileno, polipropileno, poliestireno y polibutadieno, o comprenden un copolímero de etileno, propileno, estireno y/o butadieno. Los copolímeros preferidos incluyen copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/buteno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/estireno, copolímeros de etileno/butadieno,

5 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 los mismos. Se prefieren los homopolímeros de etileno y copolímeros que comprenden etileno.

10 Se debe enfatizar que el lavado con un disolvente calentado es vital para las invenciones descritas en esta memoria. Como se muestra a continuación, el tratamiento con disolvente calentado mejora significativamente las propiedades físicas de la fibra de carbono resultante, cuando se compara con las fibras de carbono que no se trataron con un disolvente calentado. Sin desear estar limitado a una teoría particular, se cree que el tratamiento con disolvente calentado permite que las fibras experimenten reticulación, lo que mejora sus propiedades físicas, mientras que inhibe la capacidad de las fibras para fusionar o experimentar unión entre fibras.

15 Y como se ha mencionado anteriormente, en algunas realizaciones, la reacción de sulfonación no se produce hasta la finalización. Más bien, después de que la reacción se completa 1-99% (o se completa más preferiblemente 40-99%), se detiene la reacción de sulfonación y después se completa la sulfonación en la etapa de tratamiento con disolvente caliente (cuando el disolvente caliente es un ácido mineral, tal como ácido sulfúrico concentrado.)

20 Sin desear estar limitado por una teoría particular, se cree que los grupos de ácido sulfónico dentro de los polímeros de polietileno sulfonados experimentan una reacción térmica a aprox. 145°C (ocurriendo el comienzo alrededor de 120-130°C) que produce SO₂ y H₂O como productos mientras genera nuevos enlaces carbono-carbono dentro del polímero. Esto se verificó utilizando la Espectroscopia de Absorción de Estructura Fina de Rayos X cercana al borde (NEXAFS), que mostró que calentar fibras de polietileno sulfonadas da como resultado una disminución de los enlaces C=C y un aumento de los enlaces simples C-C. La adición de disolvente separa los filamentos individuales y evita la fusión de la fibra. Véase el esquema siguiente, que ilustra la transformación química general que ocurre durante el procedimiento completo. El experto en la técnica debería entender la variedad y la complejidad de otros grupos funcionales presentes en todas las etapas y que se han omitido aquí por motivos de claridad. Adicionalmente, el experto en la técnica debería entender que la aparición de reacciones de reticulación inter-
 25 cadena puede ocurrir a temperaturas más bajas que las ilustradas en el esquema.



30 Esquema 1. Procedimiento químico general de un hidrocarburo que reacciona con SO₃ generando un polímero altamente conjugado con grupos ácido sulfónico, una etapa térmica posterior que reticula las cadenas poliméricas

individuales y la deshidrogenación a temperaturas elevadas que da como resultado el polímero carbonizado deseado.

Se debe enfatizar que el simple calentamiento de las fibras sulfonadas en un horno da como resultado un alto grado de fusión de fibras, en donde diferentes fibras se fusionan o se agregan de otra forma; tales fibras fusionadas tienden a ser muy frágiles y tienen propiedades mecánicas deficientes. Por el contrario, el tratamiento de fibras poliméricas sulfonadas con un disolvente calentado da como resultado fibras que tienen una fusión de fibras significativamente menor. Dichas fibras tienen una resistencia a la tracción mejorada y mayores valores de alargamiento de rotura (tensión). Se cree que el papel del disolvente es minimizar las interacciones de los enlaces de hidrógeno inter-fibras entre los grupos de ácido sulfónico superficial que evitan de ese modo la reticulación inter-fibra y la fusión de fibras durante la etapa de tratamiento con disolvente caliente. Una hipótesis alternativa emplea el disolvente calentado para retirar polímero sulfonado de bajo peso molecular de las fibras poliméricas. Sin retirar este subproducto entre las fibras (es decir, el polímero sulfonado de bajo peso molecular), el tratamiento térmico da una reticulación similar y finalmente crea la fusión de fibras.

Es posible que la reacción de sulfonación no llegue a finalizarse, que (como se conoce en la técnica), da como resultado fibras huecas, cuando se utilizan fibras como material de partida. En tales casos, (y como se ha mencionado anteriormente) utilizando ácido sulfúrico caliente en el tratamiento con disolvente caliente la reacción de sulfonación continuará y se dirigirá a la finalización, mientras que la reacción térmica también está ocurriendo. En una realización de esta invención, uno podría producir fibras de carbono huecas por este procedimiento reduciendo la cantidad de tiempo en la cámara de sulfonación, el baño de ácido sulfúrico caliente, o ambos, mientras que todavía conserva la ventaja de producir fibras no fusionadas. Si se desea, el ajuste de las cantidades relativas de sulfonación realizada en la reacción de sulfonación y el tratamiento con 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 calentado y/o la carbonización se pueden realizar cuando el polímero está bajo tensión. La siguiente presentación se basa en el uso de una fibra polimérica (también llamada "haz"). Es conocido en la técnica de la fibra de carbono que el mantenimiento de la tensión ayuda a controlar la contracción de la fibra. También se ha sugerido que minimizar la contracción durante la reacción de sulfonación aumenta el módulo de la fibra de carbono resultante.

Cuando se utiliza óleum para realizar la reacción de sulfonación, se ha descubierto que la fibra polimérica se podría mantener bajo una tensión de 0-60 MPa (siendo preferidas con tensiones de 0-35,5 o 0-16,8 MPa) el tratamiento con un disolvente caliente se podría llevar a cabo mientras que la fibra polimérica estaba bajo una tensión de 0-25 MPa, y la carbonización se podría llevar a cabo mientras la fibra polimérica estaba bajo una tensión de 0-14 MPa (siendo preferidas tensiones de 0-8,8 o 0-5,3 MPa). En una realización, se llevó a cabo el procedimiento en donde al menos una de las tres etapas ya mencionadas se llevó a cabo bajo tensión. En una realización más preferida, la sulfonación, el tratamiento con un disolvente calentado y la carbonización se realizan mientras la fibra polimérica está bajo una tensión mayor que 1MPa. Como se apreciará fácilmente, es posible ejecutar las diferentes etapas a diferentes tensiones. Así, en una realización, la tensión durante la etapa de carbonización difiere de la de la etapa de sulfonación. También se debería entender que las tensiones para cada etapa dependen también de la naturaleza del polímero y del tamaño y tenacidad de la fibra polimérica. Por lo tanto, como apreciará un experto en la técnica, las tensiones anteriores son directrices que pueden cambiar igual que cambian la naturaleza y el tamaño de las fibras.

La etapa de carbonización se realiza calentando las fibras sulfonadas y tratadas térmicamente. Típicamente, la fibra se hace pasar a través un horno de tubo a temperaturas de 500-3.000°C. Más preferiblemente, la temperatura de carbonización es 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 de tubo en una atmósfera de gas inerte o en vacío. Un experto en la técnica apreciará que si se desea, se pueden preparar fibras de carbono activado utilizando los métodos descritos en la presente memoria.

En una realización preferida, los procedimientos comprenden:

Sulfonar polímero que contiene polietileno con ácido sulfúrico fumante, en donde la reacción de sulfonación se realiza a una temperatura de 35-140°C para formar un polímero sulfonado;

Tratar el polímero sulfonado con un disolvente prótico, en donde la temperatura del disolvente prótico es 100-180°C; y

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 el polímero está bajo tensión.

En esta realización preferida, el disolvente prótico es un ácido mineral y/o las fibras poliméricas que contienen polietileno son homopolímeros de polietileno o copolímeros de polietileno que comprenden los copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/buteno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/estireno, copolímeros de etileno/butadieno, una mezcla de uno o más homopolímeros y uno o más copolímeros de polietileno o una combinación de dos o más homopolímeros de polietileno y/o el disolvente

prótico es ácido sulfúrico concentrado a una temperatura de 115-160°C, y/o en donde se realizan las etapas a), b) y c) mientras que el polímero (preferiblemente una fibra polimérica) está bajo una tensión mayor que 1MPa.

También se describen en la presente memoria fibras de carbono fabricadas según cualquiera de los procedimientos ya mencionados.

5 Con respecto al procedimiento de sulfonación de las fibras, es posible utilizar o un método discontinuo o continuo. Un ejemplo de un equipo utilizado para realizar el método discontinuo se puede ver en la Figura 2, en donde el recipiente de reacción 10 es similar en forma a una bureta de vidrio, pero con una varilla de vidrio opcionalmente extraíble 50 situada en el espacio definido por las paredes interiores del vaso 10. La varilla de vidrio 50 tiene un soporte de montaje dentado 30, en donde el soporte 30 es extraíble o unido permanentemente al extremo superior 10 de la varilla de vidrio 50. La rueda 80 encaja en el soporte de montaje dentado 30 a través de la línea central del eje 20. La varilla de vidrio 50 y el soporte de montaje fijo 30 y partes afines están situados en la parte superior del recipiente de reacción 10. Cuando la varilla de vidrio 50 está en su sitio, el interior del recipiente 10 está abierto a la atmósfera. En el extremo distal 55 de la varilla de vidrio 50 hay un material no reactivo 60 (tal como PTFE u otro hidrocarburo fluorado) que sirve como una guía para la fibra polimérica 90. El recipiente de reacción 10 se calienta mediante un elemento térmico 40 que puede ser una camisa con recirculación de fluido térmico, una cinta térmica o cualquier otro método de calentamiento conocido en la técnica.

La fibra polimérica 90 es guiada hacia abajo por un lado de la varilla de vidrio 50, alrededor del extremo no reactivo 60, y de vuelta hacia arriba por el otro lado de la varilla de vidrio 50. Ambos extremos de la fibra polimérica 90 están unidos o fijos de otra forma a una fibra de carbono o a un haz de alambre 120 (o cualquier otra fibra flexible o alambre que no reaccione con el óleum) con un nudo 110. El haz de fibras de carbono 120 es guiado sobre la parte superior de la rueda 80. La tensión se coloca entonces sobre la fibra 90 por adición de uno o más pesos 100 al haz de fibras de carbono 120. La adición de líquido (tal como el óleum) (el líquido no se muestra) se consigue vertiendo líquidos directamente en la parte superior con el embudo opcional 130. Otros medios para añadir un líquido incluyen bombear el agente de sulfonación en el recipiente 10 a través de la válvula 70. El líquido llena el interior del recipiente 10 y la fibra polimérica 90 se sumerge en el líquido. La fibra polimérica 90 se mantiene en el líquido durante el tiempo de reacción deseado y a la temperatura deseada. Si se desea, el líquido se puede desechar del recipiente de reacción a través de la válvula 70.

En la Figura 3 se puede ver un ejemplo de un equipo que se puede utilizar para realizar el método de sulfonación continua. En la Figura 3, el recipiente de reacción 10 está en combinación con uno o más recipientes de reacción adicionales (10A y 10B) y con el recipiente de lavado final 40, en donde una fibra polimérica 30 se alimenta desde el carrete de fibras 21 situado en el portabobinas 20 hasta el recipiente 10, después a los recipientes 10A y 10B, y finalmente, hasta el recipiente 40 hacia el carrete 151 situado en el portabobinas 150. Se entenderá que se pueden utilizar los recipientes adicionales o menos recipientes y que cada recipiente se puede utilizar independientemente para llevar a cabo una reacción (tal como una reacción de sulfonación) o para lavar la fibra (con un disolvente). Cada recipiente 10 o 40 define un espacio cerrado que es capaz de contener un líquido y es típicamente de forma cilíndrica. Cada recipiente también está diseñado para permitir la entrada y salida de la fibra polimérica 30 a medida que se desplaza desde el portabobinas 20 al portabobinas 150.

Los recipientes 10, 10A, 10B y 40 están equipados con una tapa 80 que está asegurada a la parte superior del recipiente. Entre otros usos, la tapa 80 evita que los materiales extraños caigan en los recipientes de reacción y permite que el contenido se coloque bajo atmósfera inerte. En la tapa 80 están situados los pasos de la fibra 90, la entrada de gas inerte 50 y salida 60 y el termopar 110. En la parte inferior de la tapa 80 hay dos ejes no reactivos 120, en donde en la figura 3, un eje 120 está directamente detrás del otro eje 120 y, por consiguiente, no se puede ver en este dibujo. Se debería observar que es posible diseñar un recipiente de reacción continuo 10 que tenga más de dos ejes no reactivos 120 y, así, pueda alojar más de dos fibras poliméricas 30 a la vez. Los ejes están fijos extraíblemente o permanentemente a la tapa 80. Los ejes son preferiblemente de vidrio impregnado de PTFE o un material no reactivo similar. En el extremo distal de los ejes 120 hay una rueda 130 que está fija al extremo de los ejes 120 por un eje 140. El eje 140 está diseñado para aceptar y guiar una fibra polimérica 30. Todos los componentes húmedos (110, 120, 130, 140, y 180) están fabricados de materiales no reactivos tales como PTFE, vidrio o acero inoxidable de alta calidad. Dentro de cada uno de los recipientes de reacción 10, 10A, 10B y 40 hay una barra de agitación magnética no reactiva 180 (fabricada de materiales tales como PTFE) que se sitúa en la base y se utiliza para mezclar el contenido del recipiente. Como se conoce en la técnica, también se pueden utilizar otros métodos de mezcla en sustitución de o en combinación con la barra de agitación 180. Los recipientes de reacción 10, 10A, 10B y 40 se pueden calentar mediante un elemento térmico 70, que puede ser una camisa con recirculación de fluido térmico, una cinta térmica o cualquier otro método térmico conocido en la técnica.

La fibra polimérica 30 se alimenta desde un carrete de fibras 21 situado en el portabobinas 20 y termina finalmente recogida en el carrete 151 situado en el portabobinas 150. Opcionalmente, se pueden utilizar múltiples portabobinas adicionales 170 entre los recipientes de reacción 10, 10A, etc. para proporcionar diferentes tensiones y/o contracciones de las fibras poliméricas entre los recipientes de reacción 10, 10A, etc. Estructuralmente, el recipiente de lavado 40 es similar a los recipientes de reacción 10, 10A, etc., excepto que tiene entrada de agua 160 y salida 190. Se proporciona agua, un disolvente no acuoso o una combinación de los mismos a una velocidad conocida en el recipiente de lavado 40 a través de una bomba (no mostrada).

Los portabobinas 20, 150 y 170 se pueden controlar por tensión o controlar por velocidad. Si los portabobinas 20, 150, 170 son controlados por velocidad la contracción se controla directamente. En los ejemplos actuales, el portabobinas 20 es un motor de velocidad constante mientras que los portabobinas 170 y 150 son portabobinas de tensión constante. En esta realización, la tensión sobre la fibra se controla directamente y se registra utilizando medidores de tensión 200.

Para realizar la sulfonación continua de la fibra polimérica, los recipientes de reacción 10, 10A y 10B se llenan con el líquido de sulfonación deseado, disolvente prótico y/o disolvente polar y se calientan (si se desea) a las temperaturas deseadas. Los diferentes recipientes, 10, 10A, etc., y 40 pueden estar a la misma o a temperaturas diferentes. La fibra polimérica 30 se alimenta continuamente desde el carrete de fibras 21 del portabobinas 20 a una velocidad conocida. La fibra polimérica 30 entra entonces en el recipiente de reacción 10 a través del paso 90 y opcionalmente en el líquido caliente (no mostrado), donde la fibra 30 está sumergida en el líquido caliente. La fibra se orienta entonces alrededor de la rueda 130 y sale del recipiente de reacción 10 a través de un paso diferente 90. Al salir del primer reactor 10, la fibra 30 se reorienta a través de la rueda 100 (o cualquier otro medio conocido en la técnica) hasta un medidor de tensión opcional 200, sobre un carrete 171, situado en el portabobinas 170 (que permite aplicar tensiones separadas entre el recipiente 10 y 10A, 10B y 40), y finalmente se reorienta alrededor de la rueda 100 en el segundo recipiente de reacción 10A. El proceso mencionado anteriormente de 1) entrar en un recipiente de reacción 10, 2) estar sumergido opcionalmente en un líquido de sulfonación caliente, disolvente prótico y/o disolvente polar, 3) estar orientado alrededor de la rueda 130, y salir del recipiente de reacción 10 a través de un paso diferente 90, se repite tantas veces como se considere necesario. Al salir del último recipiente de reacción 10B, la fibra 30 se dirige a través de la rueda 100 al recipiente de lavado 40 donde la fibra polimérica 30 se sumerge en agua dulce. Se prefiere agua desionizada, pero también funcionará el agua no desionizada, al igual que otros disolventes, tales como alcoholes. Al salir del recipiente de lavado 40, la fibra 30 se recoge en el portabobinas 150 donde permanece hasta que finalmente se retira para experimentos de carbonización posteriores.

Como se ha mencionado anteriormente, es posible utilizar más (o menos) que los tres recipientes 10, 10A y 10B mostrados en la Figura 3. Por ejemplo, se podría utilizar un reactor continuo que utiliza cinco recipientes 10, 10A, 10B, 10C y 40. En dicho sistema, el recipiente 10 podría contener un disolvente utilizado para hinchar las fibras poliméricas 30, 10A podría contener un reactivo sulfonante (tal como 20% de óleum), 10B podría contener un lavado con disolvente caliente (tal como H₂SO₄ al 96%), 10C podría contener un segundo lavado con disolvente caliente (tal como H₂SO₄ al 96%), y 40 contendría un disolvente de lavado (tal como agua). Como será apreciado por los expertos en la técnica, es posible alterar el orden de los diversos recipientes o añadir/retirar uno o más recipientes. Alternativamente, dos o más de los recipientes 10A, 10B y 10C podrían contener un disolvente de lavado, tal como agua y alcohol, o una combinación de los mismos.

En los siguientes ejemplos, se determinaron las propiedades de tracción (módulo de Young, resistencia a la tracción, % de deformación (% de alargamiento de rotura)) para unos solos filamentos (fibras) utilizando una columna doble Instron modelo 5965 que sigue los procedimientos descritos en el método ASTM C1557. Los diámetros de fibra se determinaron tanto por microscopía óptica como por difracción láser antes de la fractura.

Ejemplo 1: Ejemplo Comparativo

Un copolímero de etileno y 0,33% mol de 1-octeno (1,3% en peso) que tiene $M_w = 58.800$ g/mol y $M_w/M_n = 2,5$ se hiló por fusión en un haz continuo de filamentos. Los filamentos tenían un diámetro de 15-16 micrómetros, una tenacidad de 17,66 cN/tex (2 g/denier) y una cristalinidad de ~57%. Se unió 1 metro de muestra de 3.300 filamentos a través del equipo de vidrio y se colocó bajo una tensión de ~3MPa (200g). Las fibras se trataron después con ácido sulfúrico fumante al 20% a 75°C durante 2,5 h. Las fibras se retiraron después y se lavaron con ácido sulfúrico al 50% y agua desionizada. El haz de fibras sulfonadas se colocó después en un horno tubular bajo una tensión de ~1,6 MPa (100g) y se calentó bajo nitrógeno a 1.150°C durante 5h. Los filamentos individuales de este haz se ensayaron a tracción. La media de 15 filamentos proporcionó un Módulo de Young de 41,7 GPa, una Resistencia a la Tracción de 0,45 GPa, un Alargamiento de rotura del 1,06% y un diámetro de 17,3 micrómetros. Las imágenes SEM de las fibras de carbono muestran una fusión entre fibras que conduce a defectos en la superficie de las fibras que se podrían separar por ensayos de tracción.

Ejemplo 2:

Se utilizó la misma fibra y el mismo reactor como en el Ejemplo 1. Una muestra de 1 metro de 3.300 filamentos se unió a través del equipo de vidrio y se colocó bajo una tensión de ~7MPa (400g). Las fibras se trataron después con ácido sulfúrico fumante al 20% a 50°C durante 1h, seguido de ácido sulfúrico al 96% a 98°C durante 2h y luego se calentaron en el mismo ácido a 120°C durante 4h. Las fibras se retiraron entonces y se lavaron con ácido sulfúrico al 50% y agua desionizada. El haz de fibras sulfonadas se colocó entonces en un horno tubular bajo una tensión de ~2MPa (100g) y se calentó bajo nitrógeno a 1.150°C durante 5h. Los filamentos individuales de este haz se ensayaron a tracción. La media de 15 filamentos proporcionó un Módulo de Young de 68 GPa, una Resistencia a la Tracción de 1,08 GPa, un Alargamiento de rotura del 1,57% y un diámetro de 12,9 micrómetros.

Ejemplo 3:

La misma fibra sulfonada producida en el Ejemplo 2 se colocó en un horno tubular bajo una tensión de ~3MPa (200g) y se calentó bajo nitrógeno a 1.150°C durante 5h. Los filamentos individuales de este haz se ensayaron a tracción. La media de 15 filamentos proporcionó un Módulo de Young de 62 GPa, una Resistencia a la Tracción de 1,08 GPa, un Alargamiento de rotura del 1,74% y un diámetro de 13,2 micrómetros.

Ejemplo 4:

Se utilizó la misma fibra y el mismo reactor como en el Ejemplo 1. Una muestra de 1 metro de 3.300 filamentos se unió a través del equipo de vidrio y se colocó bajo una tensión de ~7MPa (400g). Las fibras se trataron después con ácido sulfúrico fumante al 20% a 50°C durante 1h. La tensión se cambió después a ~3,5 MPa (200g) y la fibra se trató con ácido sulfúrico al 96% a 98°C durante 2 horas y luego se calentó en el mismo ácido a 120°C durante 4h. Las fibras se retiraron después y se lavaron con ácido sulfúrico al 50% y agua desionizada. El haz de fibras sulfonadas se colocó después en un horno tubular bajo una tensión de ~2MPa (100g) y se calentó bajo nitrógeno a 1.150°C durante 5h. Los filamentos individuales de este haz se ensayaron a tracción. La media de 15 filamentos proporcionó un Módulo de Young de 65 GPa, una Resistencia a la Tracción de 1,05 GPa, un Alargamiento de rotura del 1,60% y un diámetro de 12,5 micrómetros.

Ejemplo 5:

La misma fibra sulfonada producida en el Ejemplo 4 se colocó en un horno tubular bajo una tensión de ~3,5 MPa (200g) y se calentó bajo nitrógeno a 1.150°C durante 5h. Los filamentos individuales de este haz se ensayaron a tracción. La media de 15 filamentos proporcionó un Módulo de Young de 55 GPa, una Resistencia a la Tracción de 0,86 GPa, un Alargamiento de rotura del 1,60% y un diámetro de 14,0 micrómetros.

Ejemplo 6:

Se utilizó la misma fibra y el mismo reactor como en el Ejemplo 1. Una muestra de 1 metro de 3.300 filamentos se unió a través del equipo de vidrio y se colocó bajo una tensión de ~10MPa (600g). Las fibras se trataron después con ácido sulfúrico fumante al 20% a 50°C durante 1h. La tensión se cambió después a ~3MPa (200g) y la fibra se trató con ácido sulfúrico al 96% a 98°C durante 2h y luego se calentó en el mismo ácido a 120°C durante 4h. Las fibras se retiraron después y se lavaron con ácido sulfúrico al 50% y agua desionizada. El haz de fibras sulfonadas se colocó después en un horno tubular bajo una tensión ~2MPa (100g) y se calentó bajo nitrógeno a 1.150°C durante 5h. Los filamentos individuales de este haz se ensayaron a tracción. La media de 15 filamentos proporcionó un Módulo de Young de 71 GPa, una Resistencia a la Tracción de 1,00 GPa, un Alargamiento de rotura del 1,40% y un diámetro de 13,0 micrómetros.

Ejemplo 7:

Un copolímero de etileno y 3,6% mol de 1-butenos (7% en peso) que tiene $M_w=60.500$ g/mol y $M_w/M_n=2,7$ se hiló por fusión en un haz continuo de filamentos. Los filamentos tenían un diámetro de ~16 micrómetros, una tenacidad de ~15,89 cN/tex (~1,8 g/denier) y una cristalinidad del ~45%. Se unió una muestra de 1 metro de 3.300 filamentos a través del equipo de vidrio y se colocó bajo una tensión de ~6MPa (400g). Las fibras se trataron después con ácido sulfúrico fumante al 20% a 75°C durante 30 minutos, seguido de ácido sulfúrico al 96% a 118°C durante 16h. Las fibras se retiraron después y se lavaron con ácido sulfúrico al 50% y agua desionizada. El haz de fibras sulfonadas se colocó después en un horno tubular bajo una tensión de ~15MPa (1.000g) y se calentó bajo nitrógeno a 1.000°C durante 5h. Los filamentos individuales de este haz se ensayaron a tracción. La media de 15 filamentos proporcionó un Módulo de Young de 64 GPa, una Resistencia a la Tracción de 0,96 GPa, un Alargamiento de rotura del 1,50% y un diámetro de 15,7 micrómetros.

Ejemplo 8:

Un copolímero de etileno y 3,6% mol de 1-octeno (11,1% en peso) que tiene $M_w=116.260$ g/mol y $M_w/M_n=4,7$ se hiló por fusión en un haz continuo de filamentos. Los filamentos tenían un diámetro de ~15 micrómetros, una tenacidad de 48,56 cN/tex (5,5 g/denier) y una cristalinidad del ~40%. Se alimentó un carrete que contenía 1.088 filamentos a través del equipo de sulfonación continua (descrito en la Figura 3) y se colocó bajo una tensión de ~18MPa (350g) en el primer reactor y una tensión de ~5MPa (100g) en los reactores posteriores. El primer reactor contenía ácido sulfúrico fumante al 20% a 50°C, el segundo tenía ácido sulfúrico al 96% a 100°C y el tercero tenía ácido sulfúrico al 96% a 120°C. El reactor de lavado final suministró un flujo continuo de agua desionizada y estaba a temperatura ambiente. Las fibras de polietileno se alimentaron continuamente a través de la serie de reactores a una velocidad de alimentación constante, el tiempo de residencia en cada reactor fue de ~60 minutos (excluyendo la contracción). Tras la finalización, el haz de fibras se desenrolló y las muestras se colocaron en un horno tubular bajo una tensión de ~2,5 MPa (50g) y se calentaron bajo nitrógeno a 1.150°C durante 5h. Los filamentos individuales de este haz se ensayaron a tracción. La media de 15 filamentos proporcionó un Módulo de Young de 48 GPa, una Resistencia a la Tracción de 0,58 GPa, un Alargamiento de rotura del 1,19% y un diámetro de 16,7 micrómetros.

Ejemplo 9:

En el mismo experimento como en el Ejemplo 8, el tercer reactor de baño que contenía el mismo ácido al 96% se calentó a 130°C. Tras la finalización, el haz de fibras se desenrolló y las muestras se colocaron en un horno tubular bajo una tensión de ~2,5 MPa (50g) y se calentaron bajo nitrógeno a 1.150°C durante 5h. Los filamentos individuales de este haz se ensayaron a tracción. La media de 15 filamentos proporcionó un Módulo de Young de 48 GPa, una Resistencia a la Tracción de 0,85 GPa, un Alargamiento de rotura del 1,77% y un diámetro de 17,0 micrómetros.

Ejemplo 10:

En el mismo experimento como en el Ejemplo 8, el tercer reactor de baño que contenía el mismo ácido al 96% se calentó a 160°C. Tras la finalización, el haz de fibras se desenrolló y las muestras se colocaron en un horno tubular bajo una tensión de ~2,5 MPa (50g) y se calentaron bajo nitrógeno a 1.150°C durante 5h. Los filamentos individuales de este haz se ensayaron a tracción. La media de 15 filamentos proporcionó un Módulo de Young de 43 GPa, una Resistencia a la Tracción de 0,76 GPa, un Alargamiento de rotura del 1,77% y un diámetro de 15,1 micrómetros.

Ejemplos 11-14:

Un copolímero de etileno y 0,33% mol de 1-octeno (1,3% en peso) que tiene $M_w=58.800$ g/mol y $M_w/M_n=2,5$ se hiló por fusión en un haz continuo de filamentos. Los filamentos tenían un diámetro de ~11,3 micrómetros, una tenacidad de 34,44 cN/tex (3,9 g/denier) y una cristalinidad del ~55%. Un carrete que contenía 1.753 filamentos se alimentó a través del equipo de sulfonación continua y se colocó bajo una tensión de ~10,5 MPa (191g) en el primer reactor y una tensión de ~6MPa (110g) en los reactores posteriores. El primer reactor contenía ácido sulfúrico fumante al 6% a 90°C, el segundo tenía ácido sulfúrico fumante al 1% a 120°C y el tercero tenía ácido sulfúrico al 96% a 140°C. El reactor de lavado final suministró un flujo continuo de agua desionizada y estaba a temperatura ambiente. Las fibras de polietileno se alimentaron continuamente a través de la serie de reactores a una velocidad de alimentación constante, el tiempo de residencia en cada reactor fue de ~15 minutos (excluyendo la contracción). Tras la finalización, el haz de fibras se desenrolló y las fibras sulfonadas se pasaron a través de un horno tubular que contenía una atmósfera de nitrógeno a 1.150°C con una tensión de 2,8 MPa. El tiempo de residencia en la zona caliente fue de 14 min. Después de esta carbonización a baja temperatura, las carbonizaciones posteriores a temperaturas más altas se realizaron con un horno tubular separado que contenía atmósfera de nitrógeno a temperaturas de hasta 2.400°C con una tensión de 2,8 MPa. El tiempo de residencia en esta zona caliente fue de 2,2 min. Los filamentos individuales de cada haz se ensayaron a tracción. Las propiedades medias de los 15 filamentos se citan en la Tabla 1.

Tabla 1. Ejemplos 11-14

Ejemplo	Temperatura de Carbonización (°C)	Tracción (GPa)	Módulo (GPa)	% de Alargamiento de rotura	Diámetro (micrómetros)
11	1.150	1,08	60	1,80	10,9
12	1.800	1,07	78	1,37	10,3
13	2.200	1,15	109	1,06	10,2
14	2.400	1,14	125	0,90	10,2

Ejemplos 15-19:

Un copolímero de etileno y 0,91% mol de 1-octeno (3,5% en peso) que tiene $M_w=44.115$ g/mol y $M_w/M_n=3,5$ se hiló por fusión en un haz continuo de filamentos. Los filamentos tenían un diámetro de ~10,6 micrómetros, una tenacidad de 32,05 cN/tex (3,63 g/denier) y una cristalinidad del ~47%. Se alimentó un carrete que contenía 1.500 filamentos a través del equipo de sulfonación continua y se colocó bajo una tensión de ~18MPa (245g) en el primer reactor y una tensión de ~11MPa (150g) en los reactores posteriores. El primer reactor contenía ácido sulfúrico fumante al 6% a 100°C, el segundo tenía ácido sulfúrico fumante al 1% a 120°C y el tercero tenía ácido sulfúrico al 96% a 140°C. El reactor de lavado final suministró un flujo continuo de agua desionizada y estaba a temperatura ambiente. Las fibras de polietileno se alimentaron continuamente a través de la serie de reactores a una velocidad de alimentación constante, el tiempo de residencia en cada reactor fue de ~10 minutos (excluyendo la contracción). Tras la finalización, el haz de fibras se desenrolló y las fibras sulfonadas se pasaron a través de un horno tubular que contenía una atmósfera de nitrógeno a 1.150°C con una tensión de 3,7 MPa. El tiempo de residencia en la zona caliente fue de 14 min. Después de esta carbonización a baja temperatura, las carbonizaciones posteriores a temperaturas más altas se realizaron con un horno tubular separado que contenía atmósfera de nitrógeno a temperaturas de hasta 2.400°C con una tensión de 3,7 MPa. El tiempo de residencia en esta zona caliente fue de 2,2 min. Los filamentos individuales de cada haz se ensayaron a tracción. La media de los 15 filamentos proporcionó los resultados citados en la Tabla 2.

Tabla 2. Ejemplos 15-19

Ejemplo	Temperatura de Carbonización (°C)	Tracción (GPa)	Módulo (GPa)	% de Alargamiento de rotura	Diámetro (micrómetros)
15	1.150	0,86	49	1,70	11,1
16	1.600	0,74	55	1,31	10,8
17	1.800	0,61	54	1,09	11,5
18	2.000	0,70	93	0,75	10,0
19	2.200	1,14	193	0,62	9,5

Ejemplos 20-23:

5 Un copolímero de etileno y 0,91% mol de 1-octeno (3,5% en peso) que tiene $M_w=44.115$ g/mol y $M_w/M_n=3,5$ se hiló por fusión en un haz continuo de filamentos. Los filamentos tenían un diámetro de ~10,1 micrómetros, una tenacidad de 34,44 cN/tex (3,9 g/denier) y una cristalinidad del ~47%. Se alimentó un carrete que contenía 1.753 filamentos a través del equipo de sulfonación continua y se colocó bajo una tensión de ~15,8 MPa (227g) en el primer reactor y una tensión de ~8,8 MPa (127g) en los reactores posteriores. El primer reactor contenía ácido sulfúrico fumante al 6% a 110°C, el segundo tenía ácido sulfúrico fumante al 1% a 120°C y el tercero tenía ácido sulfúrico al 96% a 10 140°C. El reactor de lavado final suministró un flujo continuo de agua desionizada y estaba a temperatura ambiente. Las fibras de polietileno se alimentaron continuamente a través de la serie de reactores a una velocidad de alimentación constante, el tiempo de residencia en cada reactor fue de ~10 minutos (excluyendo la contracción). Tras la finalización, el haz de fibras se desenrolló y las fibras sulfonadas se pasaron a través de un horno tubular que contenía una atmósfera de nitrógeno a 1.150°C con una tensión de 3,5 MPa. El tiempo de residencia en la zona 15 caliente fue de 14 min. Después de esta carbonización a baja temperatura, las carbonizaciones posteriores a temperaturas más altas se realizaron con un horno tubular separado que contenía atmósfera de nitrógeno a temperaturas de hasta 2.400°C con una tensión de 3,5 MPa. El tiempo de residencia en esta zona caliente fue de 2,2 min. Los filamentos individuales de cada haz se ensayaron a tracción. La media de los 15 filamentos proporcionó los resultados citados en la Tabla 3.

20 Tabla 3. Ejemplos 20-23

Ejemplo	Temperatura de Carbonización (°C)	Tracción (GPa)	Módulo (GPa)	% de Alargamiento de rotura	Diámetro (micrómetros)
20	1.150	0,77	54	1,38	10,6
21	1.800	0,70	65	1,01	10,4
22	2.200	1,05	126	0,85	9,6
23	2.400	1,10	148	0,76	9,4

Los datos anteriores demuestran que las fibras fabricadas utilizando ácido sulfúrico fumante seguido por un lavado con disolvente caliente (ácido sulfúrico caliente) mejora significativamente las propiedades físicas de las fibras de carbono resultantes, cuando se comparan con las fibras fabricadas utilizando sólo ácido sulfúrico fumante.

25 Las ventajas de los métodos de lavado con óleum/disolvente caliente incluyen tiempos de reacción más rápidos cuando se compara con el ácido sulfúrico concentrado. Por ejemplo, utilizando un óleum más concentrado, tal como óleum al 60% para la reacción de sulfonación continua aún más rápidamente que óleum al 20%, que continúa más rápidamente que el ácido sulfúrico concentrado. Los tiempos de reacción más rápidos aumentan las velocidades de rendimiento, lo cual aumenta la eficiencia de costes. Similarmente, las temperaturas de sulfonación más altas tienen un efecto similar. 30

Otras ventajas se basan en el tratamiento con disolventes calentados, que da como resultado fibras de carbono que tienen 1) mayores valores de alargamiento de rotura cuando se comparan con fibras fabricadas utilizando métodos que no utilizan un tratamiento con disolvente caliente, 2) módulo más alto cuando se compara con fibras fabricadas utilizando métodos que no utilizan un tratamiento con disolvente caliente, y 3) que no son fibras fusionadas o 35 agregados (o son menos del 5%). Estos resultados fueron sorprendentes e inesperados.

- En los ejemplos 8, 9 y 10, se demuestra que aumentar la temperatura del tratamiento con disolvente caliente (en los casos anteriores, ácido sulfúrico concentrado) provoca una disminución en el módulo. Pero, también aumenta tanto la resistencia como el % de alargamiento. Sin embargo, aumentar la temperatura demasiado, es decir, de 130°C a 160°C provocó una disminución estadísticamente significativa tanto en el módulo como en la resistencia, pero no en el porcentaje de alargamiento. A partir de estos datos, es seguro concluir que hay una temperatura óptima a la que el disolvente se debe calentar para el tratamiento con disolvente caliente. Por supuesto, el tamaño de la fibra, su tenacidad y su composición química afectarán a lo que es la temperatura óptima, así como la naturaleza del disolvente caliente (y si es un ácido, su concentración). Pero está dentro de las capacidades de un experto en la técnica determinar la mejor temperatura y concentración del disolvente caliente para una fibra particular.
- 5
- 10 Los Ejemplos 11-23 demuestran métodos optimizados para conservar buenas propiedades de la fibra de carbono con un tiempo de proceso de sulfonación reducido. El ácido sulfúrico fumante y las temperaturas y concentraciones del baño con disolvente caliente (ácido sulfúrico concentrado) se modificaron para conseguir una estabilización rápida. Cuando se compara con el Ejemplo Comparativo 1, la reducción dramática en el tiempo de sulfonación y las propiedades mejoradas de este proceso son evidentes.

REIVINDICACIONES

1. Procedimientos para preparar polímeros carbonizados, que comprenden
 - a) tratar un polímero con un agente sulfonante que es ácido sulfúrico fumante, ácido clorosulfónico, o una combinación de los mismos para formar un polímero sulfonado;
 - 5 b) tratar el polímero sulfonado con un disolvente calentado que comprende ácido sulfúrico, en donde la temperatura del disolvente calentado es al menos 95°C; y
 - c) carbonizar el producto resultante calentándolo a una temperatura de 500-3.000°C.
2. Procedimientos según la reivindicación 1, en donde el agente sulfonante comprende ácido clorosulfónico.
3. Procedimientos según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el agente sulfonante comprende ácido sulfúrico
10 fumante.
4. Procedimientos según la reivindicación 3, en donde el ácido sulfúrico fumante es 0,1-70% de ácido sulfúrico fumante.
5. Procedimientos según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el polímero consiste en polietileno o comprende un copolímero de etileno.
- 15 6. Procedimientos según la reivindicación 5, en donde el copolímero de etileno es un copolímero de etileno/octeno, un copolímero de etileno/hexeno, un copolímero de etileno/buteno, o una combinación de dos o más de éstos.
7. Procedimientos según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el disolvente calentado está a una temperatura de al menos 100°C.
- 20 8. Procedimientos según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el disolvente caliente es ácido sulfúrico a 100-180°C.
9. Procedimientos según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la reacción de sulfonación se realiza a una temperatura de 0-140°C.
10. Procedimientos según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la sulfonación se lleva a cabo
25 mientras el polímero es una fibra polimérica, y la fibra polimérica está bajo una tensión, en donde la tensión durante la etapa de carbonización difiere de la de la etapa de sulfonación.
11. Procedimientos según las reivindicaciones 1-10, que comprenden:
 - a) sulfonar un polímero que contiene polietileno con ácido sulfúrico fumante, en donde la reacción de sulfonación se realiza a una temperatura de 35-140°C para formar un polímero sulfonado;
 - 30 b) tratar el polímero sulfonado con un disolvente prótico y/o polar; en donde la temperatura del disolvente es 100-180°C; y
 - c) carbonizar el producto resultante calentándolo a una temperatura de 500-3.000°Cen donde al menos una de las etapas a), b) y c) se realiza mientras las fibras de polímero están bajo tensión.
- 35 12. Procedimientos según la reivindicación 11, en donde los polímeros que contienen polietileno son homopolímeros de polietileno o copolímeros de polietileno que comprenden unos copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/buteno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/estireno, copolímeros de etileno/butadieno, una mezcla de uno o más homopolímeros y uno o más copolímeros de polietileno, o una combinación de dos o más homopolímeros de polietileno.
- 40 13. Procedimientos según las reivindicaciones 11-12, en donde el disolvente prótico y/o polar es ácido sulfúrico a una temperatura de 115-160°C.

Figura 1

Ejemplo	Polimero	Condiciones de sulfonación	Tratamiento con disolvente caliente	Estrés por Carbonización (MPa)	Propiedades de la Fibra de Carbono a 1.150°C			
					Díámetro (micrómetros)	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la tracción (GPa)	Tensión (%)
1-Control	Etileno/1-octeno	3 MPa, ácido sulfúrico fumante al 20%, 75°C, 2,5h	Ninguno	2	17,3	41,7	0,45	1,06
2	Etileno/1-octeno	7 MPa, ácido sulfúrico fumante al 20%, 50°C, 1h	7 MPa, H ₂ SO ₄ al 96% durante 2h a 98°C después 4h a 120°C	2	12,9	68,4	1,08	1,57
3	Etileno/1-octeno	7 MPa, ácido sulfúrico fumante al 20%, 50°C, 1h	3,5MPa, H ₂ SO ₄ al 96% durante 2h a 98°C después 4h a 120°C	3	13,2	61,8	1,08	1,74
4	Etileno/1-octeno	10 MPa, ácido sulfúrico fumante al 20%, 50°C, 1h	3MPa, H ₂ SO ₄ al 96% durante 2h a 98°C después 4h a 120°C	2	12,5	65,2	1,05	1,60
5	Etileno/1-octeno	6 MPa, ácido sulfúrico fumante al 20%, 75°C, 0,5h	6 MPa, H ₂ SO ₄ al 96% durante 16h a 118°C	3,5	14,0	54,6	0,86	1,6
6	Etileno/1-octeno	18 MPa, ácido sulfúrico fumante al 20%, 50°C, 1h	5 MPa, H ₂ SO ₄ al 96% durante 1h a 100°C después 1h a 120°C	2	12,9	70,6	1,00	1,4
7	Etileno/1-butenos	5 MPa, ácido sulfúrico fumante al 20%, 50°C, 1h	18 MPa, H ₂ SO ₄ al 96% durante 1h a 100°C después 1h a 130°C	15	15,7	64,2	0,96	1,5
8	Etileno/1-octeno	5 MPa, ácido sulfúrico fumante al 20%, 50°C, 1h	18 MPa, H ₂ SO ₄ al 96% durante 1h a 100°C después 1h a 160°C	2,5	16,7	48,3	0,58	1,19
9	Etileno/1-octeno	10,5 MPa, ácido sulfúrico fumante al 6%, 90°C, 15 min.	18 MPa, H ₂ SO ₄ al 96% durante 1h a 100°C después 1h a 160°C	2,5	17,0	47,8	0,85	1,78
10	Etileno/1-octeno	18 MPa, ácido sulfúrico fumante al 6%, 100°C, 10 min.	18 MPa, H ₂ SO ₄ al 96% durante 1h a 100°C después 1h a 160°C	2,5	15,1	43,3	0,76	1,77
11	Etileno/1-octeno	15,8 MPa, ácido sulfúrico fumante al 6%, 110°C, 10 min.	6 MPa, ácido sulfúrico fumante al 1% durante 15 min. a 120°C después ácido sulfúrico al 96% durante 15 min. a 140°C	2,8	10,9	60	1,08	1,80
15	Etileno/1-octeno	15,8 MPa, ácido sulfúrico fumante al 6%, 110°C, 10 min.	11 MPa, ácido sulfúrico fumante al 1% durante 10 min. a 120°C después ácido sulfúrico al 96% durante 10 min. a 140°C	3,7	11,1	49	0,86	1,70
20	Etileno/1-octeno	15,8 MPa, ácido sulfúrico fumante al 6%, 110°C, 10 min.	8,8 MPa, ácido sulfúrico fumante al 1% durante 10 min. a 120°C después ácido sulfúrico al 96% durante 10 min. a 140°C	3,5	10,6	54	0,77	1,38

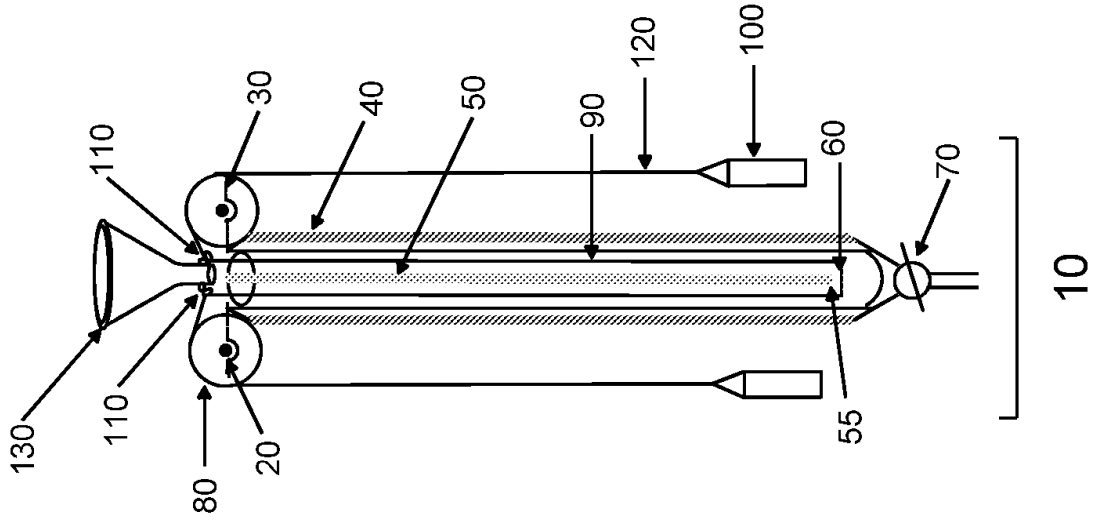


Figura 2

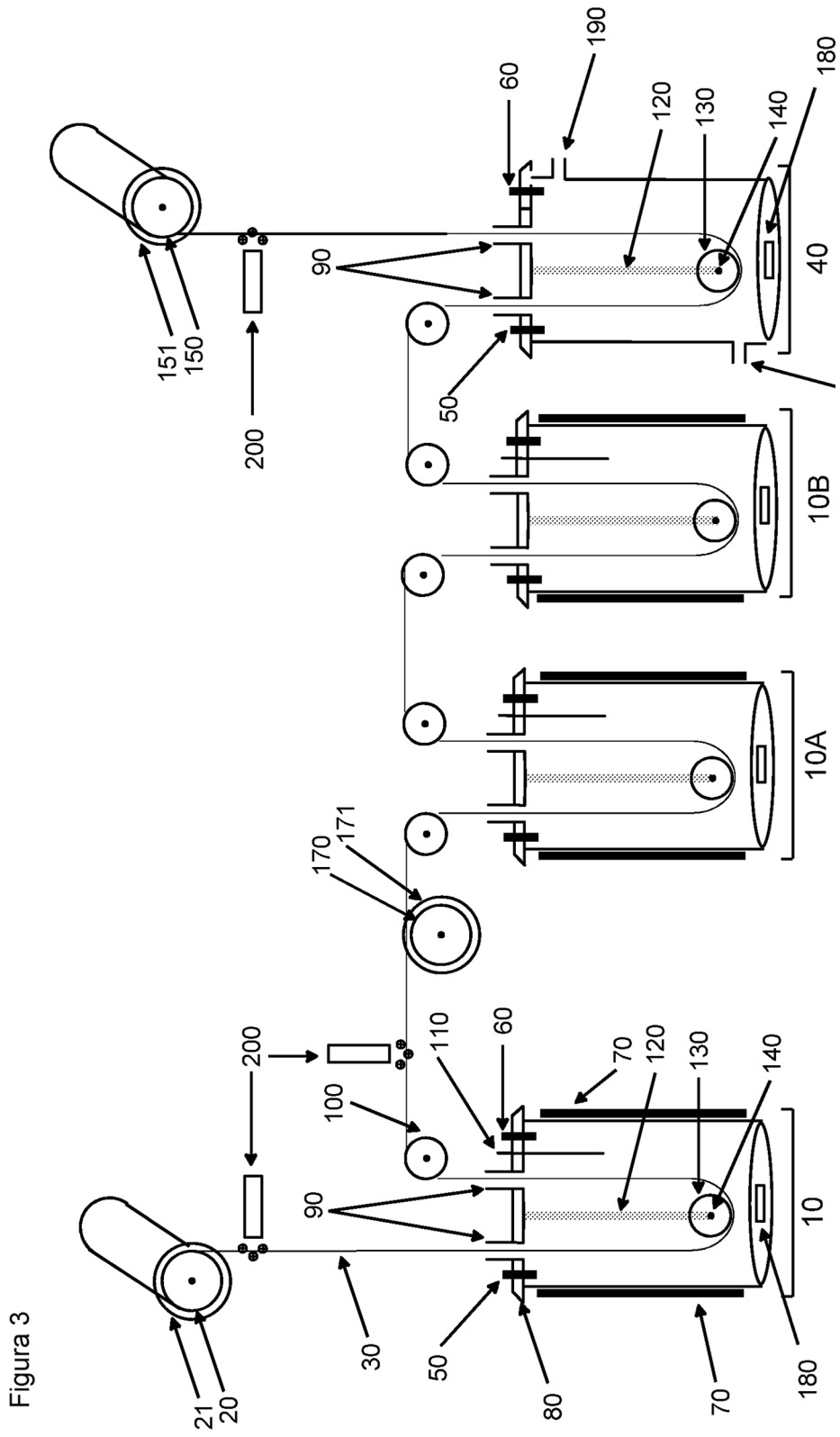


Figura 3