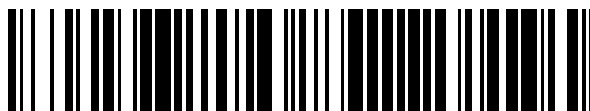


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 097**

51 Int. Cl.:

**D01F 6/30** (2006.01)

**D01F 9/21** (2006.01)

**C08L 23/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2015 PCT/US2015/025927**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15164145**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2015 E 15719099 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 3134565**

54 Título: **Un procedimiento para elaborar un artículo fabricado estabilizado a partir de poliolefina**

30 Prioridad:

**21.04.2014 US 201461982107 P**

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

**05.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BARTON, BRYAN E. y  
BILLOVITS, GERALD F.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 662 097 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

Un procedimiento para elaborar un artículo fabricado estabilizado a partir de poliolefina

**Campo**

5 La presente descripción se refiere en general a un artículo fabricado estabilizado y a un procedimiento para elaborar el artículo fabricado estabilizado a partir de poliolefina, y se refiere además a un artículo carbonoso y a un procedimiento para elaborar el artículo carbonoso a partir del artículo fabricado estabilizado.

**Antecedentes**

10 Anteriormente, los artículos carbonosos, tal como fibras de carbono, se han producido principalmente a partir de poliacrilonitrilo (PAN), brea o precursores de celulosa. El procedimiento para elaborar artículos carbonosos comienza formando un artículo fabricado, tal como una fibra o una película, a partir del precursor. Los precursores se pueden conformar en artículos fabricados usando técnicas habituales para formar o moldear polímeros. El artículo fabricado se estabiliza posteriormente para permitir que el artículo fabricado conserve sustancialmente la forma durante las etapas posteriores de procesamiento de calor; dicha estabilización implica típicamente una combinación de oxidación y calor y generalmente da como resultado la deshidrogenación, la formación de anillos, la oxidación y la reticulación del precursor que define el artículo fabricado. El artículo fabricado estabilizado se convierte a continuación en un artículo carbonoso al calentar el artículo fabricado estabilizado en una atmósfera inerte. Si bien las etapas generales para producir un artículo carbonoso son las mismas para la variedad de precursores, los detalles de esas etapas varían ampliamente dependiendo de la composición química del precursor seleccionado.

15 Las poliolefinas se han investigado como un precursor alternativo para los artículos carbonosos, pero un procedimiento de preparación adecuado y económicamente viable ha resultado difícil de alcanzar.

20 El documento de patente US 4.070.446 describe un procedimiento de sulfonación para tratar fibras de polietileno no reticuladas, donde las fibras de polietileno se hacen reaccionar con ácido sulfúrico a una temperatura de 100°C-180°C para conformar un precursor estabilizado en fibra de carbono. El procedimiento descrito en este documento no implica calentar las fibras de polietileno en aire o reticular las fibras de polietileno. Además, el procedimiento descrito en este documento no requiere el uso de un gran volumen de ácido sulfúrico.

25 El documento de patente U.K. 1.283.714 describe un procedimiento para reticular fibras de polietileno usando 100-400 Mrads de rayos gamma seguido de calentamiento de las fibras reticuladas en aire a una temperatura de 200°C-300°C. El uso de rayos gamma para reticular fibras de polietileno produce fibras que tienen estructuras químicas diferentes al polietileno reticulado por procedimientos químicos. Premnath *et al.* (*Biomaterials*, 17, 1996, pp. 1741-1753) describe la transformación química del polietileno irradiado con rayos gamma como que proporciona "nuevos extremos de cadena (de escisión), enlaces cruzados, grupos vinilo internos (dobles enlaces internos), radicales libres estables y especies de carbono-oxígeno" (citado en la página 1747). Además, Ohnishi *et al.* (*Journal of Polymer Science: Part A*, 1, 1963, pp 605-623), explica que la irradiación gamma de polietileno produce una alta concentración de radicales alílicos persistentes, que presentan una reactividad con el oxígeno diferente a los radicales alquilo. La irradiación de poliolefinas produce una estructura química que varía con respecto a la estructura química de la misma poliolefina reticulada a través de procedimientos químicos. Como tal, la reactividad en el aire calentado de la poliolefina irradiada difiere de la reactividad en el aire calentado de la poliolefina químicamente reticulada. Además, el uso de radiación gamma tiene un coste prohibitivo, por requerir protección para proteger al personal y al equipo de la exposición no deseada.

30 El coste de producir los precursores de los artículos carbonosos representa típicamente una parte importante del coste total para producir los artículos carbonosos. Se desea un precursor más económico. Además, se desea un procedimiento más económico para producir un artículo carbonoso. Los problemas abordados por la presente descripción son la necesidad de un precursor alternativo para artículos carbonosos y la necesidad de un procedimiento alternativo para convertir un artículo fabricado en un artículo carbonoso.

**Declaración de Invención**

35 Los autores de la presente invención han descubierto que los artículos fabricados producidos a partir de una resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables reticulados por un agente químico se pueden tratar en una atmósfera oxidante calentada para producir un artículo fabricado estabilizado. Se ha descubierto adicionalmente que dichos artículos fabricados estabilizados son adecuados para ser procesados con el fin de producir un artículo carbonoso.

40 En un aspecto, se proporciona un procedimiento para producir un artículo fabricado estabilizado, comprendiendo el procedimiento: (a) proporcionar una resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables; (b) convertir la resina de poliolefina en un artículo fabricado; (c) reticular al menos una porción de los grupos funcionales reticulables para producir un artículo fabricado reticulado; y (d) calentar el artículo fabricado reticulado en un ambiente oxidante para producir el artículo fabricado estabilizado.

Un artículo fabricado estabilizado se puede preparar mediante un procedimiento descrito en la presente memoria.

Un artículo carbonoso se puede preparar mediante un procedimiento descrito en la presente memoria.

### Descripción detallada

5 A menos que se indique lo contrario, los intervalos numéricos, por ejemplo, "de 2 a 10", incluyen los números que definen el intervalo (por ejemplo, 2 y 10).

A menos que se indique lo contrario, las relaciones, porcentajes, partes y similares son en peso.

10 A menos que se indique lo contrario, el contenido del grupo funcional reticulable para una resina de poliolefina se caracteriza por el % en peso de grupos funcionales reticulables, el cual se calcula como el número de moles de grupos funcionales reticulables dividido por el número total de moles de unidades monoméricas presentes en la poliolefina.

A menos que se indique lo contrario, "monómero" se refiere a una molécula que puede experimentar polimerización, contribuyendo de este modo con unidades constitucionales de la estructura esencial de una macromolécula, por ejemplo, una poliolefina.

15 Como se indicó anteriormente, en un aspecto, la presente invención describe un procedimiento para producir un artículo fabricado estabilizado a partir de una resina de poliolefina. Las poliolefinas son una clase de polímeros producidos a partir de uno o más monómeros de olefina. Los polímeros descritos en la presente memoria se pueden formar a partir de uno o más tipos de monómeros. El polietileno es la resina de poliolefina preferida, aunque se puede sustituir por otras resinas de poliolefina. También son adecuadas, por ejemplo, las poliolefinas producidas a partir de etileno, propileno, u otra alfa-olefina (por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno), o una combinación de las mismas. Las poliolefinas descritas en la presente memoria se proporcionan típicamente en forma de resina, subdivididas en pelets o gránulos de un tamaño conveniente para posterior procesamiento por fusión o por disolución.

25 Las resinas de poliolefina descritas en este documento se han modificado para incluir grupos funcionales reticulables que son adecuados para reaccionar a fin de reticular la resina de poliolefina. En algunas realizaciones, la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables contiene al menos 0,1% en moles de grupos funcionales reticulables. En algunas realizaciones, la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables contiene al menos un grupo funcional reticulable por cadena de polímero. En algunas realizaciones, la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables contiene hasta 0,5% en moles de grupos funcionales reticulables, preferiblemente, hasta 1,0% en moles de grupos funcionales reticulables, más preferiblemente hasta 5% en moles de grupos funcionales reticulables. En algunas realizaciones, la resina de poliolefina puede incluir tanto como 50% en moles de grupos funcionales reticulables dependiendo del monómero seleccionado para formar la resina de poliolefina. En algunas realizaciones, la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables tiene una densidad aparente de al menos 0,87 g/cm<sup>3</sup>. En algunas realizaciones, la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables tiene una densidad aparente de no más de 0,955 g/cm<sup>3</sup>. Los grupos funcionales reticulables se incorporan en la resina de poliolefina de acuerdo con mecanismos conocidos, por ejemplo, el etileno se puede copolimerizar con comonómeros con funcionalidad vinílica que contienen el grupo funcional reticulable deseado, o un resto químico relacionado que es un precursor para el grupo funcional reticulable deseado, con el fin de proporcionar la resina de poliolefina deseada que tiene grupos funcionales reticulables. Los copolímeros son adecuados para usar como la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables donde una o más alfa-olefinas se han copolimerizado con otro monómero que contiene un grupo adecuado para servir como un grupo funcional reticulable, por ejemplo, dienos, monóxido de carbono, metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, acetato de vinilo, anhídrido maleico, o viniltrimetoxisilano (VTMS) están entre los monómeros adecuados para ser copolimerizados con la alfa-olefina. Además, la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables también se puede producir a partir de una poli(alfa-olefina) que se ha modificado injertando un resto de grupo funcional en la poliolefina base, seleccionándose el grupo funcional en función de su capacidad para posibilitar posteriormente la reticulación de la poliolefina dada. Por ejemplo, el injerto de este tipo se puede llevar a cabo mediante el uso de iniciadores de radicales libres (tales como peróxidos) y monómeros de vinilo (tales como VTMS, dienos, acetato de vinilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres acrílicos y metacrílicos tales como metacrilato de glicidilo y metacriloxipropil trimetoxisilano, alilamina, p-aminoestireno, metacrilato de dimetilaminoetil) o a través de moléculas funcionalizadas con azido (tales como 4-[2-(trimetoxisilil)etil] bencenosulfonilazida). Las resinas de poliolefina que tienen grupos funcionales reticulables se pueden producir a partir de una resina de poliolefina, o se pueden adquirir en el comercio. Los ejemplos de resinas de poliolefina comercialmente disponibles que tienen grupos funcionales reticulables incluyen SI-LINK comercializada por The Dow Chemical Company, PRIMACOR comercializada por The Dow Chemical Company, resinas EVAL comercializadas por Kuraray, y LOTADER AX8840 comercializada por Arkema.

Como se describió anteriormente, la resina de poliolefina se procesa para formar un artículo fabricado. Un artículo fabricado es un artículo que se ha fabricado a partir de la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables. El artículo fabricado se forma utilizando técnicas conocidas de fabricación de poliolefinas, por ejemplo,

hilatura por fusión o por disolución para formar fibras, extrusión de película o moldeo por colada de película o un procedimiento de soplado de película para formar películas, extrusión por boquilla o moldeo por inyección o moldeo por compresión para formar formas más complejas, o moldeo por colada en disolución. La técnica de fabricación se selecciona de acuerdo con la geometría deseada del artículo carbonoso que se quiere conseguir, y las propiedades físicas deseadas del mismo. Por ejemplo, cuando el artículo carbonoso deseado es una fibra de carbono, la hilatura de fibra es una técnica de fabricación adecuada. Como otro ejemplo, cuando el artículo carbonoso deseado es una película de carbono, el moldeo por compresión es una técnica de fabricación adecuada.

Como se indicó anteriormente, al menos una parte de los grupos funcionales reticulables de la resina de poliolefina se reticulan para producir un artículo fabricado reticulado. En algunas realizaciones, la reticulación se lleva a cabo mediante reticulación química. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el artículo fabricado reticulado es un artículo fabricado que ha sido tratado con uno o más agentes químicos para reticular los grupos funcionales reticulables de la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables. Dicho agente químico funciona para iniciar la formación de enlaces químicos intramoleculares entre los grupos funcionales reticulables o reacciona con los grupos funcionales reticulables para formar enlaces químicos intramoleculares. El agente químico se aplica de un modo que hace que el agente químico entre en contacto y se difunda dentro del artículo fabricado, por ejemplo, mediante inmersión. En un ejemplo, después del tratamiento con el agente químico, el artículo fabricado reticulado se seca para eliminar cualquier disolvente o diluyente de procedimiento. En un ejemplo, después del secado, el artículo fabricado se calienta en aire o en una atmósfera inerte o en una atmósfera a presión reducida para iniciar y llevar a cabo la reacción de reticulación deseada. En otro ejemplo, la reacción de reticulación se inicia sumergiendo el artículo fabricado en un fluido inerte a una temperatura deseada o poniendo el artículo fabricado en contacto con una superficie calentada. Por ejemplo, después de la exposición al agente químico, el artículo fabricado se puede calentar en aire a 100-150°C durante una hora. En otro ejemplo, después de la exposición al agente químico, una fibra de poliolefina que posee grupos funcionales reticulables se puede calentar mediante su paso por rodillos con núcleo calentados por aceite para inducir la reticulación. En otro ejemplo, la exposición del artículo fabricado al agente químico se puede combinar con calentamiento para provocar la reacción de reticulación, de manera que ambas etapas se realicen simultáneamente en un único procedimiento. En otro ejemplo más, el artículo fabricado se prepara a partir de una poliolefina que posee grupos funcionales que se pueden reticular mediante vapor, por lo que el artículo fabricado se coloca en un horno húmedo para inducir la reticulación, por ejemplo, el artículo fabricado se puede colocar en un horno de humedad a 80°C durante tres días.

La reticulación química hace que los grupos funcionales reticulables reaccionen para formar nuevos enlaces, formando enlaces entre las diversas cadenas de polímero que definen la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables. El agente químico que efectúa la reticulación se selecciona basándose en el tipo de uno o más grupos funcionales reticulables incluidos en la resina de poliolefina; se conoce una diversidad de reacciones que reticulan grupos funcionales reticulables a través de enlaces químicos intermoleculares e intramoleculares. Se selecciona un agente químico adecuado que se sabe que reticula los grupos funcionales reticulables presentes en el artículo fabricado para producir el artículo fabricado reticulado. Por ejemplo, sin limitar la presente descripción, si el grupo funcional reticulable unido a la poliolefina es un grupo vinilo, los agentes químicos adecuados incluyen iniciadores de radicales libres tales como peróxidos o azo-bis nitrilos, por ejemplo, peróxido de dicumilo, peróxido de dibenzoilo, peroctoato de t-butilo, y azobisisobutironitrilo. Si el grupo funcional reticulable unido a la poliolefina es un ácido, tal como un ácido carboxílico, o un anhídrido, o un éster, o un grupo glicidoxi, un agente químico adecuado puede ser un compuesto que contiene al menos dos grupos nucleófilos, que incluyen dinucleófilos tales como diaminas, dioles, ditioles, por ejemplo, etilendiamina, hexametildiamina, butano diol, o hexanoditiole. También se pueden usar compuestos que contienen más de dos grupos nucleofílicos, por ejemplo, glicerol, sorbitol o hexameten tetramina. Los nucleófilos di o nucleósidos superiores mixtos, que contienen al menos dos grupos nucleofílicos diferentes, por ejemplo, etanolamina, también pueden ser agentes químicos adecuados. Si el grupo funcional reticulable unido a la poliolefina es un grupo mono-, di- o tri-alcoxi-sililo, se puede usar agua, y catalizadores ácidos o bases de Lewis o Bronsted como agentes químicos adecuados. Por ejemplo, sin limitar la presente divulgación, los catalizadores ácidos o bases de Lewis o Bronsted incluyen ácidos arilsulfónicos, ácido sulfúrico, hidróxidos, alcóxidos de circonio o reactivos de estaño.

La reticulación del artículo fabricado es necesaria para garantizar que el artículo fabricado conserve su forma a las temperaturas elevadas requeridas para las etapas de procesamiento posteriores. Sin reticulación, las resinas de poliolefina se ablandan, funden o deforman o degradan a temperaturas elevadas. La reticulación agrega estabilidad térmica al artículo fabricado.

Una ventaja del uso de un agente químico para realizar la reticulación es que es posible reticular los grupos funcionales reticulables en todo el artículo fabricado. Además, el uso de un agente químico produce un artículo fabricado que tiene una estructura química que es adecuada para estabilizarse en aire, como se describe en este documento. Otros mecanismos de reticulación, tales como la irradiación, provocan una reticulación no homogénea, en la que algunas partes del artículo fabricado sufrirán más reticulación que otras áreas del artículo fabricado. Además, la reticulación con un agente químico se dirige a reacciones de reticulación específicas y permite el control sobre la extensión de la reticulación, a diferencia de la irradiación que produce una variedad de reacciones químicas más allá de la reticulación.

Como tal, la reticulación inducida por un agente químico se prefiere a la irradiación.

Como se usa en la presente memoria, "ambiente oxidante" se refiere a una atmósfera que contiene un agente oxidante. Inesperadamente, se ha descubierto que el aire caliente con un contenido normal de oxígeno de aproximadamente 21 por ciento en volumen es un ambiente oxidante adecuado. Como se describió anteriormente, el artículo fabricado reticulado se calienta en un ambiente oxidante para producir un artículo fabricado estabilizado.

5 Se prefiere que el ambiente oxidante se cargue continuamente al horno u otro aparato en el que se ejecuta el procedimiento de estabilización para evitar el agotamiento del agente oxidante y la acumulación de subproductos. El artículo fabricado estabilizado es un artículo fabricado reticulado que ha sido térmicamente tratado en un ambiente oxidante. Preferiblemente, el artículo fabricado reticulado se estabiliza en aire circulante a una temperatura igual o superior a 160°C. En algunas realizaciones, la temperatura para estabilizar el artículo fabricado reticulado es de al menos 120°C, preferiblemente de al menos 190°C. En algunas realizaciones, la temperatura para estabilizar el artículo fabricado reticulado no es más de 400°C, preferiblemente no más de 300°C. En un ejemplo, el artículo fabricado reticulado se introduce en una cámara de calentamiento que ya está a la temperatura deseada. En otro ejemplo, el artículo fabricado se introduce en una cámara de calentamiento a temperatura ambiente o próxima a ella, cámara que posteriormente se calienta a la temperatura deseada. En algunas realizaciones, la velocidad de calentamiento es de al menos 1°C/minuto. En otras realizaciones, la velocidad de calentamiento no es más de 15°C/minuto. En otro ejemplo más, la cámara se calienta escalonadamente, por ejemplo, la cámara se calienta a una primera temperatura durante un tiempo, tal como, 120°C durante una hora, luego se eleva a una segunda temperatura durante un tiempo, tal como 180°C durante una hora, y la tercera se eleva a una temperatura de mantenimiento, tal como 240°C durante 12 horas. El procedimiento de estabilización implica mantener el artículo fabricado reticulado a la temperatura dada durante períodos de hasta 100 horas, dependiendo de las dimensiones del artículo fabricado. El procedimiento de estabilización produce un artículo fabricado estabilizado que es un precursor de un artículo carbonoso. Sin estar limitado por la teoría, el procedimiento de estabilización oxida el artículo fabricado reticulado y provoca cambios en la estructura de hidrocarburo que aumenta la densidad de reticulación a la vez que disminuye la relación de hidrógeno/carbono del artículo fabricado reticulado.

25 Inesperadamente, se ha encontrado que el aire calentado al contenido de oxígeno atmosférico de aproximadamente el 21 por ciento en volumen es un ambiente oxidante adecuado. Las técnicas de estabilización anteriores han implicado el uso de grandes cantidades de ácido sulfúrico, u otros productos químicos para oxidar el artículo fabricado reticulado. Al usar aire como agente oxidante, el coste de preparar el artículo fabricado estabilizado se reduce enormemente. No se espera encontrar que un artículo fabricado a base de poliolefina, que se reticuló químicamente, se pueda estabilizar reteniéndolo en una atmósfera oxidante durante un período de tiempo.

30 En otro aspecto, la presente descripción describe un artículo fabricado estabilizado que se forma a partir de un precursor de poliolefina (resina). En un ejemplo, el artículo fabricado estabilizado se forma de acuerdo con el procedimiento descrito en este documento.

35 En otro aspecto más, se proporciona un artículo carbonoso y un procedimiento para su elaboración. Los artículos carbonosos son artículos que son ricos en carbono; las fibras de carbono, las láminas de carbono y las películas de carbono son ejemplos de artículos carbonosos. Los artículos carbonosos tienen muchas aplicaciones, por ejemplo, las fibras de carbono se usan comúnmente para reforzar materiales compuestos, tal como en el material compuesto epoxi reforzado con fibra de carbono, mientras que los discos o almohadillas de carbono se usan para sistemas de frenado de alto rendimiento.

40 Los artículos carbonosos descritos en la presente memoria se preparan tratando térmicamente los artículos fabricados estabilizados en un ambiente inerte. El ambiente inerte es un ambiente que rodea el artículo fabricado estabilizado que muestra poca reactividad con el carbono a temperaturas elevadas, preferiblemente un alto vacío o una atmósfera empobrecida en oxígeno, más preferiblemente una atmósfera de nitrógeno o una atmósfera de argón. Es deseable eliminar los subproductos volátiles del ambiente inerte mediante la aplicación continua de vacío o mediante el flujo continuo de la atmósfera inerte a través del horno u otro aparato en el que se ejecuta el procedimiento de carbonización para evitar la acumulación de dichos subproductos en el ambiente inerte. Se entiende que pueden estar presentes trazas de oxígeno en la atmósfera inerte. En un ejemplo, la temperatura del ambiente inerte es igual o superior a 600°C. Preferiblemente, la temperatura del ambiente inerte es igual o superior a 800°C. En un ejemplo, la temperatura del ambiente inerte no es más de 3.000°C. Las temperaturas en o cerca del extremo superior de ese intervalo producirán un artículo de grafito, mientras que las temperaturas en o cerca del extremo inferior del intervalo producirán un artículo de carbono.

55 Con el fin de evitar el burbujeo o el daño del artículo fabricado durante la carbonización, se prefiere calentar el ambiente inerte de forma gradual o por etapas. En una realización, el artículo fabricado estabilizado se introduce en una cámara de calentamiento que contiene un ambiente inerte a temperatura ambiente o próxima a ella, cámara que posteriormente se calienta durante un período de tiempo para alcanzar la temperatura final deseada. En algunas realizaciones, la velocidad de calentamiento es de al menos 1°C/minuto. En otras realizaciones, la velocidad de calentamiento no es más de 15°C/minuto. El programa de calentamiento también puede incluir uno o más etapas de mantenimiento durante un período prescrito a la temperatura final o una temperatura intermedia o una velocidad de enfriamiento programada antes de que el artículo se retire de la cámara.

60 En otra realización más, la cámara que contiene el ambiente inerte está subdividida en múltiples zonas, cada una mantenida a una temperatura deseada por un dispositivo de control apropiado, y el artículo fabricado estabilizado se

calienta gradualmente al pasar de una zona a la siguiente a través de un mecanismo de transporte apropiado, tal como una correa motorizada. En el ejemplo en el que un artículo fabricado estabilizado es una fibra, este mecanismo de transporte puede ser la aplicación de una fuerza de tracción a la fibra a la salida del procedimiento de carbonización a la vez que la tensión en la fibra estabilizada se controla en la entrada.

- 5 Ventajosamente, se ha descubierto que este procedimiento para producir un artículo carbonoso se prefiere a procedimientos anteriores porque la poliolefina es más económica que los precursores anteriores, porque la reticulación con un agente químico es más económica y produce una estructura química más deseable que la reticulación por irradiación, y porque la oxidación en aire es más económica que los métodos de estabilización previamente presentados para las poliolefinas. En resumen, el presente procedimiento es una mejora significativa con respecto a procedimientos anteriores.

Algunas realizaciones de la invención se describirán ahora con detalle en los siguientes ejemplos.

#### **Ejemplo 1A**

- 15 Una resina de poliolefina de etileno-co-propileno-co-etiliden-norborneno que tiene grupos funcionales reticulables (EPDM 1) que contiene 85% de etileno, 10,1% de propileno y 4,9% de etiliden-norborneno (punto de fusión = 90°C, densidad = 0,910 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez en masa fundida 1,0 g/10 min a 190°C usando un peso aplicado de 2,16 kg, y viscosidad Mooney de 20 MU a 125°C) se conformó en un artículo fabricado comprimiendo la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables hasta formar una película con un espesor medio de 647 μm mediante moldeado por compresión.

#### **Ejemplo 1B**

- 20 Se sumergió una lámina rectangular del artículo fabricado preparado en el Ejemplo 1A en líquido de peroxoato de t-butilo (TBPO) puro como agente químico a 25°C durante 72 horas. Después de secar la superficie de la película, la película se suspendió de un alambre fino y se calentó en aire a 120°C durante 1 hora para reticular la película. La película reticulada se estabilizó a continuación mediante calentamiento en aire a 180°C durante 1 hora, seguido de calentamiento continuo en aire a 240°C durante 12 horas, produciendo así un artículo fabricado estabilizado. Se observó que el artículo fabricado estabilizado había conservado una forma rectangular con esquinas agudas; el color del artículo fabricado estabilizado resultante se percibió como marrón oscuro o negro.

#### **Ejemplo 1C**

- 30 El artículo fabricado estabilizado preparado de acuerdo con el Ejemplo 1B se calentó posteriormente de 20°C a 1.150°C a una velocidad de rampa de calentamiento de 4°C/minuto en una atmósfera de nitrógeno circulante, produciendo así un artículo carbonoso.

#### **Ejemplo comparativo 1**

- 35 Una lámina rectangular del artículo fabricado preparado en el Ejemplo 1A se colgó de un alambre fino y se calentó en aire a 120°C durante 1 hora, después se calentó en aire a 180°C durante 1 hora y luego se calentó en aire a 240°C durante 12 horas. Después del calentamiento, se observó que el artículo fabricado se había deformado significativamente, de manera que el artículo fabricado ya no tenía forma rectangular y ya no tenía esquinas agudas; se observó que el artículo fabricado era de color marrón oscuro o negro. Este ejemplo comparativo ilustra que para un artículo fabricado formado a partir de una resina de poliolefina que tiene una alta concentración de grupos vinilo colgantes reticulables, si el artículo fabricado no se reticula eficazmente usando un agente químico (el peróxido de TBPO), el artículo fabricado basado en poliolefina se deforma cuando se somete al procedimiento de estabilización, y por lo tanto no es adecuado para ser preparado como un artículo carbonoso.

#### **Ejemplo comparativo 2**

- 45 Una resina de copolímero de etileno/1-octeno sin grupos funcionales reticulables (densidad = 0,900 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez en masa fundida = 30 g/10 min a 190°C usando un peso aplicado de 2,16 kg, cristalinidad = 16) se conformó en un artículo fabricado al comprimir los pelets de resina de poliolefina hasta formar una película con un espesor medio de 102 μm por moldeado por compresión. Esta película fue suspendida de un alambre fino, que se colgó en un horno precalentado (en aire) a 120°C durante 1 hora. Al final de este período, se observó que la película había caído de su colgador de alambre y había formado un charco de polímero fundido en la parte inferior del horno. Este ejemplo comparativo ilustra que para un artículo fabricado formado a partir de una poliolefina no reticulada, sin grupos funcionales reticulables, el artículo fabricado pierde su forma por encima del punto de fusión y por lo tanto no es adecuado para la oxidación a temperaturas superiores al punto de fusión para producir un artículo.

#### **Ejemplo 2A**

Una resina de poliolefina de etileno-co-propileno-co-etiliden-norborneno que tiene grupos funcionales reticulables (EPDM 1) que contiene 85% de etileno, 10,1% de propileno y 4,9% de etiliden-norborneno (punto de fusión = 90°C, densidad = 0,910 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez en masa fundida de 1,0 g/10 min a 190°C usando un peso aplicado de

2,16 kg, y viscosidad Mooney de 20 MU a 125°C) se conformó en un artículo fabricado comprimiendo la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables para formar una película con un espesor medio de 102 µm mediante moldeo por compresión.

- 5 El artículo fabricado se sumergió en peroxoato de t-butilo (TBPO) puro a 25°C durante 72 horas. Después de secar la superficie del artículo fabricado, el artículo fabricado se calentó en aire a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora para reticular el artículo fabricado.

#### Ejemplo 2B

- 10 Se colocaron tiras del artículo fabricado reticulado preparado en el Ejemplo 2A en un crisol de platino para análisis termogravimétrico (TGA). El crisol se colocó en un analizador termogravimétrico TGA Q5000 de TA Instruments que en primer lugar calentó el artículo fabricado reticulado en aire a una temperatura de 20°C a 230°C, a una velocidad de rampa de calentamiento de 10°C/minuto, y luego mantuvo el artículo fabricado reticulado a 230°C durante 10 horas, proporcionando de este modo un artículo fabricado estabilizado, y que en segundo lugar calentó el artículo fabricado estabilizado en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 230°C a 800°C, a una velocidad de rampa de calentamiento de 10°C/minuto, produciendo así un artículo carbonoso. Según las mediciones, el artículo carbonoso tenía 14,71% de la masa del artículo fabricado.
- 15

#### Ejemplo 3A

- 20 Una resina de poliolefina de etileno-co-metacrilato de glicidilo que tiene grupos funcionales reticulables que contiene 92% de etileno y 8,0% de metacrilato de glicidilo (punto de fusión = 106°C,  $d = 0,94 \text{ g/cm}^3$ , índice de fluidez en masa fundida de 5,0 g/10 min a 190°C usando un peso aplicado de 2,16 kg) se conformó en un artículo fabricado comprimiendo la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables para formar una película con un espesor medio de 114 µm mediante moldeo por compresión. El artículo fabricado se sumergió en etilendiamina a 25°C durante 16 horas, después se secó, luego se calentó en aire a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, produciendo así un artículo fabricado reticulado.

#### Ejemplo 3B

- 25 Una lámina rectangular del artículo fabricado reticulado preparado en el Ejemplo 3A se colgó de un alambre fino y se calentó en aire a 180°C durante 1 hora, luego a 240°C durante 12 horas, produciendo así un artículo fabricado estabilizado. Al final de este procedimiento de oxidación en aire, la película presentó un color marrón oscuro y conservó su forma rectangular.

#### Ejemplo 3C

- 30 Se colocaron tiras del artículo fabricado reticulado preparado en el Ejemplo 3 A en un crisol de platino para análisis termogravimétrico (TGA). El crisol se colocó en un analizador termogravimétrico Q5000 de TA Instruments que en primer lugar calentó el artículo fabricado reticulado en aire a una temperatura de 20°C a 230°C, a una velocidad de rampa de calentamiento de 10°C/minuto, y mantuvo el artículo fabricado reticulado a 230°C durante 10 horas, y que en segundo lugar calentó el artículo fabricado estabilizado en nitrógeno a una temperatura de 230°C a 800°C, a una velocidad de rampa de calentamiento de 10°C/minuto, produciendo así un artículo carbonoso. Según se midió, el artículo carbonoso tenía 16,94% de la masa del artículo fabricado.
- 35

#### Ejemplo 4A

- 40 Una resina de poliolefina de polietileno de alta densidad injertada con anhídrido maleico que tiene grupos funcionales reticulables, comercializada con el nombre comercial AMPLIFY GR 204 por Dow Chemical Company, que contiene más de 1% en peso de anhídrido maleico (punto de fusión = 127°C,  $d = 0,954 \text{ g/cm}^3$ , índice de fluidez en masa fundida 12,0 g/10 min a 190°C usando un peso aplicado de 2,16 kg) se conformó en un artículo fabricado comprimiendo la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables formando una película con un espesor medio de 102 µm mediante moldeo por compresión. El artículo fabricado se sumergió en etilendiamina a 25°C durante 16 horas, después se secó, y luego se calentó en aire a 140°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, produciendo así un artículo fabricado reticulado.
- 45

#### Ejemplo 4B

- 50 Se colocaron tiras del artículo fabricado reticulado preparado en el Ejemplo 4A en un crisol de platino para análisis termogravimétrico (TGA). El crisol se colocó en un analizador termogravimétrico Q5000 de TA Instruments que en primer lugar calentó el artículo fabricado reticulado en aire a una temperatura de 20°C a 230°C, a una velocidad de rampa de calentamiento de 10°C/minuto, y luego mantuvo el artículo fabricado reticulado a 230°C durante 10 horas, produciendo de esta manera un artículo fabricado estabilizado, y que en segundo lugar calentó el artículo fabricado estabilizado en nitrógeno a una temperatura de 230°C a 800°C, a una velocidad de rampa de calentamiento de 10°C/minuto, produciendo así un artículo carbonoso. Según se midió, el artículo carbonoso tenía un 17,08% de la masa del artículo fabricado.

**Ejemplo 5A**

Una resina de polietileno de muy baja densidad injertada con anhídrido maleico que tiene grupos funcionales reticulables, comercializada con el nombre comercial AMPLIFY GR 209 por Dow Chemical Company, que contiene de 0,5 a 1,0% en peso de anhídrido maleico (punto de fusión = 115°C,  $d = 0,898 \text{ g/cm}^3$ , índice de fluidez en masa fundida 2,0 g/10 min a 190°C usando un peso aplicado de 2,16 kg) se conformó en un artículo fabricado comprimiendo la resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables para formar una película con un espesor medio de 114  $\mu\text{m}$  mediante moldeo por compresión. El artículo fabricado se sumergió a continuación en etilendiamina a 25°C durante 16 horas, y después se secó, luego se calentó en aire a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, produciendo así un artículo fabricado reticulado.

**Ejemplo 5B**

Se colocaron tiras del artículo fabricado reticulado preparado en el Ejemplo 5A en un crisol de platino para análisis termogravimétrico (TGA). El crisol se colocó en un analizador termogravimétrico Q5000 de TA Instruments que en primer lugar calentó el artículo fabricado reticulado en aire a una temperatura de 20°C a 230°C, a una velocidad de rampa de calentamiento de 10°C/minuto, y luego mantuvo el artículo fabricado reticulado en aire a 230°C durante 10 horas, produciendo así un artículo fabricado estabilizado, y a continuación calentó el artículo fabricado estabilizado en nitrógeno a una temperatura de 230°C a 800°C, a una velocidad de rampa de calentamiento de 10°C/minuto, produciendo así un artículo carbonoso. Según se midió, el artículo carbonoso tenía 10,81 de la masa del artículo fabricado.

**Ejemplo 6**

Una resina de copolímero de etileno/1-octeno (densidad = 0,941  $\text{g/cm}^3$ , índice de fluidez en masa fundida = 35 g/10 min, cristalinidad = 48) se injertó con viniltrimetoxisilano (VTMS) usando un peróxido en una extrusora de doble husillo de 25 mm, proporcionando así una resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables. La resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables contenía 1,15% en peso de VTMS como se determinó por análisis de activación de neutrones. La resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables se hiló en estado fundido en una línea comercial de hilatura de Hills Inc., a 245°C a través de una boquilla 143 con un tamaño de orificio de 350 micrómetros, formando así un artículo fabricado característico de fibras. Las fibras resultantes se reticularon por tratamiento con un catalizador de alcóxido de circonio al 5% (KenRich KenReact NZ-01) en isopropanol a temperatura ambiente durante 4 horas, seguido de tratamiento en un horno húmedo durante 3 días a 80°C, formando así un artículo fabricado reticulado con fibras medidas de 19 micrómetros de diámetro. El artículo fabricado reticulado se calentó después en aire a 230°C durante 10 horas, produciendo así un artículo fabricado estabilizado.

**Ejemplo 7**

Se injertó una resina de copolímero de etileno/1-octeno (densidad = 0,900  $\text{g/cm}^3$ , índice de fluidez en masa fundida = 30 g/10 min, cristalinidad = 16) con VTMS usando un peróxido en una extrusora de doble husillo de 25 mm, proporcionando así una resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables. La resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables contenía 1,03% en peso de VTMS según se determinó por análisis de activación de neutrones. La resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables se hiló en estado fundido en una línea comercial de hilatura de Hills Inc., a 210°C a través de una boquilla 143 con un tamaño de orificio de 350 micrómetros, formando así un artículo fabricado característico de fibras. Las fibras resultantes se reticularon por tratamiento con un catalizador de alcóxido de circonio al 5% (KenRich KenReact NZ-01) en isopropanol a temperatura ambiente durante 4 horas, seguido de tratamiento en un horno húmedo durante 3 días a 80°C, formando así un artículo fabricado reticulado con fibras medidas de 17-23 micrómetros de diámetro. El artículo fabricado reticulado se calentó después en aire a 230°C durante 10 horas, produciendo así un artículo fabricado estabilizado.

**Ejemplo 8**

Se injertó una resina de copolímero de etileno/1-octeno (densidad = 0,870  $\text{g/cm}^3$ , índice de fluidez en masa fundida = 30 g/10 min, cristalinidad = 9%) con VTMS usando un peróxido en una extrusora de doble husillo de 25 mm, proporcionando así una resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables. La resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables contenía 1,23% en peso de VTMS como se determinó por análisis de activación de neutrones. La resina de poliolefina que tenía grupos funcionales reticulables se hiló en una línea comercial de hilatura de Hills Inc., a 190°C a través de una boquilla 143 con un tamaño de orificio de 350 micrómetros, formando así un artículo fabricado característico de fibras. Las fibras resultantes se reticularon por tratamiento con un catalizador de alcóxido de circonio al 5% (KenRich KenReact NZ-01) en isopropanol a temperatura ambiente durante 4 horas, seguido de tratamiento en un horno húmedo durante 3 días a 80°C, formando así un artículo fabricado reticulado con fibras medidas de 23 micrómetros de diámetro. El artículo fabricado reticulado se calentó después en aire a 230°C durante 10 horas, produciendo así un artículo fabricado estabilizado.



**Ejemplo 9**

5 Un copolímero de etileno y vinil trimetoxi silano (densidad = 0,922 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez en masa fundida = 1,5, ~1,5% de contenido de VTMS, cristalinidad = 42%) fue hilado en estado fundido en una línea comercial de hilatura de Hills Inc., a 285°C a través de una boquilla 143 con un tamaño de orificio de 350 micrómetros. Las fibras resultantes tenían aproximadamente 200 micrómetros de diámetro. Las fibras resultantes se reticularon por tratamiento con un catalizador de alcóxido de circonio al 5% (KenRich KenReact NZ-01) en isopropanol a temperatura ambiente durante 4 horas, seguido de tratamiento en un horno de humedad durante 3 días a 80°C.

10 Las fibras reticuladas se colocaron en un crisol de platino para análisis termogravimétrico (TGA). El crisol se colocó en un analizador termogravimétrico Q5000 de TA Instruments que en primer lugar calentó el artículo fabricado reticulado en aire a una temperatura de 20°C a 230°C, a una velocidad de rampa de calentamiento de 10°C/minuto, y mantuvo el artículo fabricado reticulado a 230°C durante 10 horas, y que en segundo lugar calentó el artículo fabricado estabilizado en nitrógeno a una temperatura de 230°C a 800°C, a una velocidad de rampa de calentamiento de 10°C/minuto, produciendo así un artículo carbonáceo característico de una fibra. Según se midió, el artículo carbonoso tenía un rendimiento de carbonización del 14,7%.

**15 Ejemplo 10**

20 Un copolímero de etileno y vinil trimetoxi silano (densidad = 0,922 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez en masa fundida = 1,5, ~1,5% de contenido de VTMS, cristalinidad = 42%) se hiló en estado fundido en una línea comercial de hilatura de Hills Inc., a 285°C a través de una boquilla 143 con un tamaño de orificio de 350 micrómetros. No se pudo realizar una extrusión de temperatura inferior dado el bajo índice de fluidez en masa fundida de esta resina. Las fibras resultantes tenían aproximadamente 200 micrómetros de diámetro. Las fibras resultantes se colocaron en un vial de vidrio y se calentaron a 190°C en aire durante 20 horas. Durante el transcurso de esta etapa de oxidación térmica en aire, las fibras se oscurecieron progresivamente pasando de un color blanco a marrón o a negro. Los resultados se caracterizaron por espectroscopía TEM y Raman como carbono amorfo altamente desordenado con un alto contenido de carbono oxidado.

**25 Ejemplo 11**

Las fibras estabilizadas resultantes del Ejemplo 9 se colocaron en un recipiente de cuarzo y se calentaron bajo nitrógeno a 1.150°C en el transcurso de 5 horas. Las fibras resultantes se caracterizaron por espectroscopía TEM y Raman como un material gráfitico amorfo que contiene una estructura reticular ondulada con algún orden bidimensional.

30

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir un artículo fabricado estabilizado, comprendiendo el procedimiento:
  - (a) proporcionar una resina de poliolefina que tiene grupos funcionales reticulables;
  - (b) convertir la resina de poliolefina en un artículo fabricado;
  - 5 (c) reticular al menos una porción de los grupos funcionales reticulables para producir un artículo fabricado reticulado; y
  - (d) calentar el artículo fabricado reticulado en un ambiente oxidante para producir el artículo fabricado estabilizado.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina de poliolefina de la etapa (a) tiene al menos 0,1% en moles de grupos funcionales reticulables.
3. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que se usa un agente químico en la etapa (c) para reticular los grupos funcionales reticulables.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la etapa (c) comprende además calentar el artículo fabricado a una temperatura de 160°C o inferior.
- 15 5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la irradiación no se usa en la etapa (c) para reticular los grupos funcionales reticulables.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la etapa (d) comprende calentar el artículo fabricado reticulado a una temperatura de 160°C o superior.
- 20 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el ambiente oxidante de la etapa (d) es aire.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la etapa (b) comprende la conversión de dicha resina de poliolefina en un artículo fabricado por hilatura de fibra, moldeo por extrusión de película, procesamiento de película soplada, extrusión de perfil a través de una boquilla, moldeo por inyección, moldeo por colada en disolución o moldeo por compresión.
- 25 9. Un procedimiento para elaborar un artículo carbonoso, comprendiendo el procedimiento calentar el artículo fabricado estabilizado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 a una temperatura de 160°C o superior en un ambiente inerte.