(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 711 405**

(51) Int. CI.:

B09B 3/00 (2006.01)
C04B 35/52 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/83 (2006.01)
H05B 7/085 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2011 PCT/EP2011/051893**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2011 WO11098486**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2011 E 11703863 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2533913**

(54) Título: **Procedimiento para producir una pieza conformada de un material carbonoso utilizando fibras de carbono recicladas**

(30) Prioridad:

10.02.2010 DE 102010001787

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2019

(73) Titular/es:

SHOWA DENKO CARBON GERMANY GMBH (100.0%)
Werner-von-Siemens-Strasse 18
86405 Meitingen, DE

(72) Inventor/es:

CHRIST, MARTIN;
ÖTTINGER, OSWIN;
BODE, REINER;
PRÉFONTAINE, ALAIN y
SCHWAIGER, GEORG

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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 para producir una pieza conformada de un material carbonoso utilizando fibras de carbono recicladas

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una pieza conformada de carbono, en particular grafito, que contiene fibras de carbono en una cantidad inferior a 20% en peso, utilizando fibras de carbono recicladas.

Las piezas conformadas de materiales a base de carbono y en particular a base de grafito se utilizan en numerosos ámbitos técnicos. Constituyen un ejemplo de tales piezas conformadas los electrodos de grafito que, debido a la buena conductividad térmica, resistencia eléctrica reducida y resistencia química del grafito, se utilizan, entre otros, en procesos electrotérmicos y en particular en la producción de acero en hornos de arco eléctrico para lograr la fusión del material a fundir. Otro ejemplo de tales piezas conformadas son los elementos conectores a base de grafito, también denominados racores de grafito, que se utilizan para conectar frontalmente electrodos de grafito, formando cadenas de electrodos. Estos elementos conectores tienen habitualmente forma de doble tronco de cono o bien una forma bicónica o cilíndrica, y presentan una rosca externa mediante la cual se les enrosca en alojamientos roscados dotados de rosca interna complementaria con esta, existentes en las caras frontales de los electrodos de grafito, a fin de conectar mutuamente dos electrodos respectivos por sus caras frontales. Durante el funcionamiento de un horno de arco eléctrico, en el que se aplica una tensión eléctrica a la cadena de electrodos a consecuencia de la cual se genera un arco eléctrico que va desde el extremo inferior de la cadena de electrodos hasta el material a fundir, y que origina temperaturas suficientemente elevadas de 1.500 °C, por ejemplo, para lograr la fusión del material a fundir, por ejemplo chatarra de acero o esponja de hierro, la cadena de electrodos está sometida a elevadas exigencias mecánicas, térmicas y eléctricas.

Para incrementar en general la solidez y la resistencia a choques térmicos de electrodos de grafito y elementos conectores de grafito en particular, y de componentes constituidos de materiales a base de carbono en general,

y para reducir el coeficiente de expansión térmica de los mismos, ya ha sido propuesto añadir fibras de carbono a estos materiales. Tales fibras de carbono se producen, por ejemplo, a partir de materias primas con contenido de carbono, por ejemplo poliacrilonitrilo, de las que primeramente se hilan fibras, que posteriormente son carbonizadas y eventualmente grafitizadas mientras están estiradas, y después se tratan superficialmente las fibras así producidas y se revisten eventualmente con apresto. Sin embargo, en numerosos componentes constituidos de materiales a base de carbono en general, y de grafito en particular, por ejemplo especialmente en electrodos de grafito y elementos conectores de grafito, es esencial que el contenido de fibras de carbono en el material sea como máximo 20% en peso, para que las propiedades del producto final estén, como se desea, determinadas principalmente por las propiedades de la matriz de carbono o grafito. Además, en el caso de electrodos de grafito y elementos conectores de grafito, es imperativo que las fibras estén firmemente unidas al material de matriz ya que, si no es así, las propiedades técnicas requeridas de los electrodos de grafito y los elementos conectores de grafito se ven perjudicadas.

A partir del documento EP 1 460 883 A2, por ejemplo, se conocen elementos conectores para electrodos, que están constituidos de grafito que contiene de 0,2 a 10% en peso fibras de carbono, en donde las superficies de las fibras de carbono están activadas por oxidación y las fibras de carbono presentan además un revestimiento carbonizado. Para producir estos elementos conectores, primeramente se activan las fibras de carbono en su superficie por oxidación y luego se revisten con un agente de revestimiento preferiblemente seleccionado entre cera, brea, resinas naturales o polímeros termoplásticos o termoendurecibles, antes de mezclar con coque, brea y eventuales aditivos las fibras resultantes y conformar la mezcla así obtenida para dar una pieza en verde, que posteriormente se carboniza y finalmente se grafitiza.

No obstante, la producción de fibras de carbono es muy compleja y consume mucha energía, por lo que los costes de material para las fibras de carbono son significativamente más altos que los costes de las materias primas utilizadas para producir la matriz de carbono o la matriz de grafito. En consecuencia, sería deseable un procedimiento de fabricación adecuado, que fuera simple y económico de realizar.

Por lo tanto, es misión de la presente invención poner a disposición un procedimiento para producir una pieza conformada de carbono, en particular grafito, que contenga menos de 20% en peso de fibras de carbono, que sea simple y, en particular, económico de realizar y con el cual se puedan producir, en particular, electrodos de grafito y elementos conectores de grafito con excelentes propiedades.

Esta misión se logra, según la invención, mediante un procedimiento para producir una pieza conformada de carbono que contiene fibras de carbono en una cantidad inferior a 20% en peso, que comprende los pasos siguientes:

a) triturar trozos de desperdicio o piezas inútiles de un material compuesto reforzado con fibra de carbono,

b) preparar una mezcla del producto triturado obtenido en el paso a), un aglomerante, un material carbonoso y eventualmente uno o varios aditivos, conteniendo la mezcla menos de 20% en peso de fibras,

c) conformar la mezcla obtenida en el paso b) para dar una pieza conformada y

d) carbonizar la pieza conformada obtenida en el paso c).

Esta solución se basa en el sorprendente descubrimiento de que mediante un procedimiento en el que se trituran trozos de desperdicio o piezas inútiles de un material compuesto reforzado con fibra de carbono, y se mezcla el producto triturado como material de partida fibroso, con los ingredientes necesarios para formar una matriz de material compuesto a base de carbono, a saber, aglomerante, material carbonoso y eventualmente uno o varios aditivos, y se conforma esta mezcla para dar una pieza conformada y posteriormente se carboniza y eventualmente se grafitiza, se pueden producir de manera simple piezas conformadas, por ejemplo electrodos de grafito y elementos conectores de grafito para electrodos de grafito, de carbono que contiene fibras de carbono en una cantidad inferior a 20% en peso, con excelentes propiedades, en particular con una excelente solidez, un bajo coeficiente de expansión térmica y una excelente resistencia a choques térmicos. Ha resultado particularmente sorprendente a este respecto que con este procedimiento se obtienen piezas conformadas de carbono o grafito reforzados con fibra de carbono, en donde las fibras de carbono se adhieren muy firmemente al material de la matriz de carbono. Gracias a esta adhesión firme de las fibras de carbono al material de la matriz de carbono se reduce el coeficiente de expansión térmica de las piezas conformadas y aumentan la solidez y la resistencia a choques térmicos de las piezas conformadas. Dado que este procedimiento prescinde del uso de fibras de carbono de nueva producción, utilizándose en su lugar fibras de carbono viejas procedentes de trozos de desperdicio o piezas inútiles, triturados, de un material compuesto reforzado con fibra de carbono, este procedimiento también es mucho más económico que los procedimientos conocidos en el estado de la técnica para producir piezas conformadas análogas. Por lo tanto, el procedimiento según la invención no consiste solamente en un procedimiento para producir una pieza conformada de carbono que contiene fibras de carbono en una cantidad inferior a 20% en peso, sino en particular también un procedimiento para reutilizar o reciclar trozos de desecho o piezas inútiles de material compuesto reforzado con fibra de carbono.

En el contexto de la presente invención, se entiende que el "material carbonoso" utilizado en el paso b) de procedimiento del procedimiento según la invención significa cualquier material que contenga una elevada cantidad de carbono, en particular un material que esté constituido de carbono en al menos en 70% en peso, de manera particularmente preferible en al menos 80% en peso y de manera muy particularmente preferible en al menos 90% en peso. Un ejemplo preferido de dicho material carbonoso es el coque.

En principio, en el paso a) de procedimiento del procedimiento según la invención se pueden utilizar trozos de desperdicio o piezas inútiles constituidos de cualquier material compuesto reforzado con fibra de carbono, es decir, un material en el cual están incrustadas fibras de carbono en una matriz. En particular, se obtienen buenos resultados si en el paso a) del procedimiento se utilizan trozos de desperdicio o piezas inútiles constituidos de un material sintético reforzado con fibra de carbono (abreviado PRFC, por plástico reforzado con fibra de carbono), un carbono reforzado con fibra de carbono (CRFC), un hormigón reforzado con fibra de carbono o una mezcla de dos o más de los materiales compuestos antes mencionados. Son ejemplos de materiales de matriz adecuados para el PRFC todos los tipos de resinas sintéticas termoplásticas o termoendurecibles, por ejemplo resina fenólica o resina epoxídica.

El material compuesto reforzado con fibra de carbono del cual están constituidos los trozos de desperdicio o piezas inútiles utilizados en el paso a) del procedimiento contiene preferiblemente al menos 20% en volumen de fibras de carbono, de manera particularmente preferible de 30 a 70% en volumen de fibras de carbono y de manera muy particularmente preferible de 40 a 60% en volumen. Esta forma de realización es particularmente preferida cuando los trozos de desperdicio o piezas inútiles utilizados están constituidos de PRFC o CRFC. Cuantas más fibras de carbono contengan los materiales compuestos de los trozos de desperdicio o piezas inútiles utilizados, menos material de matriz del producto triturado se introduce en el paso b) del procedimiento, o bien se puede prescindir de separar el material de matriz respecto del producto triturado antes de realizar el paso b) del procedimiento.

Si los trozos de desperdicio o piezas inútiles están compuestos de hormigón reforzado con fibra de carbono, el contenido de fibras de carbono suele ser inferior al 10% en volumen.

En el paso a) del procedimiento se pueden utilizar, en particular, trozos de desperdicio o piezas inútiles de un material compuesto reforzado con fibra de carbono que, como fibras de carbono, contenga fibras cortas y/o fibras largas.

Para triturar los trozos de desperdicio o piezas inútiles en el paso a) del procedimiento, se pueden emplear todos los dispositivos conocidos por los expertos en la técnica, que puedan triturar material compuesto reforzado con fibra de carbono. Son ejemplos no limitantes de los mismos trituradoras, molinos de corte, molinos de impacto y molinos de martillos.

Después de la trituración, preferiblemente se aplica apresto al material triturado o a las fibras recicladas, para lo cual se pueden utilizar todos los materiales conocidos por los expertos en la técnica.

Para lograr en el paso b) del procedimiento una buena mezcladura con el aglomerante, el material carbonoso y los eventuales aditivos, en el paso a) del procedimiento preferiblemente se trituran los trozos de desperdicio o piezas

inútiles constituidos de material compuesto reforzado con fibra de carbono, para dar principalmente partículas de longitud entre 1 y 100 mm. En este contexto, se entiende por "principalmente" que más de 50% en peso, preferiblemente al menos 75% en peso, de manera particularmente preferible al menos 90% en peso y de manera muy particularmente preferible al menos 95% en peso, de las partículas presentes después de la trituración tengan una longitud entre 1 y 100 mm. En este caso, las partículas individuales pueden tener cualquier geometría.

Por ejemplo, pueden presentarse en forma de laminillas con sección transversal rectangular, por ejemplo, o estar configuradas en forma de cilindro o de fibra.

Se propone además, como desarrollo del concepto de la invención, llevar a cabo el paso a) del procedimiento de manera que el producto triturado contenga, además de las partículas trituradas, solo cantidades relativamente pequeñas de polvo. Para ello, se puede eliminar por tamizado el polvo del producto, durante o después de la trituración. En este contexto, se entienden por "polvo" pequeños fragmentos o partículas que tienen un tamaño medio de fragmento o partícula inferior a 100 µm. Preferiblemente, la trituración del paso a) del procedimiento se lleva a cabo de manera que el producto, después de la trituración, contenga menos de 5% en peso de partículas de polvo con un tamaño medio de partícula inferior a 100 µm, lo que por regla general solamente se puede conseguir por tamizado.

Según otra realización preferida de la presente invención, en el paso a) del procedimiento se disocian uno de otro, en concreto durante o después de la trituración, los dos componentes del material compuesto del que están constituidos los trozos de desperdicio o piezas inútiles, es decir, la matriz y las fibras de carbono. Se entiende por "disociación" en este caso una despegadura entre fibra y matriz.

En esta forma de realización, se puede provocar la disociación de la matriz respecto de las fibras de carbono poniendo en contacto los trozos de desperdicio o piezas inútiles con un ácido, por ejemplo con un ácido mineral tal como ácido sulfúrico o ácido nítrico, con una lejía, por ejemplo lejía de sosa, o con un disolvente. Como alternativa, la disociación de la matriz respecto de las fibras de carbono puede ocurrir inevitablemente durante la trituración. Después se pueden aportar los dos componentes (fibras de carbono y material de matriz) juntos al paso b) del procedimiento.

Como alternativa, en el paso a) del procedimiento, durante o preferiblemente después de la trituración de los trozos de desperdicio o piezas inútiles, se puede separar el material de la matriz respecto de las fibras de carbono del material compuesto, es decir, separar el material de la matriz respecto de las fibras de carbono, de modo que como producto del paso a) del procedimiento se aporten al paso b) del procedimiento solamente las fibras de carbono. Esto presupone, naturalmente, una despegadura previa o simultánea entre la fibra y la matriz. La separación de la matriz respecto de las fibras de carbono se puede conseguir, por ejemplo, mediante tamizado o cribado, realizándose preferiblemente el cribado en una criba giratoria, criba neumática o criba de vaivén.

En principio, se pueden emplear como aglomerante en el paso b) del procedimiento todos los compuestos conocidos por los expertos en la técnica para este propósito. En particular, se obtienen buenos resultados cuando el aglomerante se selecciona del grupo consistente en resinas fenólicas, breas, resinas furánicas, ésteres fenílicos y cualquier mezcla de dos o más de los compuestos antes mencionados, dándose particular preferencia al uso de brea como aglomerante.

Como desarrollo del concepto de la invención, se propone emplear coque como material carbonoso en el paso b) del procedimiento, prefiriéndose en particular coque de brea, coque metalúrgico o coque de petróleo, en particular coque acicular. Preferiblemente, el coque empleado tiene un tamaño de partícula inferior a 30 mm, de manera particularmente preferible inferior a 15 mm y de manera muy particularmente preferible de 0,01 a 3 mm.

Según una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, en el paso b) del procedimiento se utiliza brea como aglomerante y coque como material carbonoso.

La proporción de mezcla entre coque y aglomerante se ajusta preferiblemente a un valor entre 5:1 y 2:1, por ejemplo aproximadamente 4:1.

Opcionalmente, se pueden añadir a esta mezcla todos los aditivos conocidos por los expertos en la técnica para este propósito, por ejemplo de 0,1 a 0,5% en peso de óxido de hierro.

Según la invención, el contenido de fibra (de carbono) en la mezcla se ajusta en el paso b) del procedimiento a menos de 20% en peso, ajustándose el contenido de fibra (de carbono) de la mezcla preferiblemente a menos de 15% en peso, de manera particularmente preferible a menos de 10% en peso, de manera muy particularmente preferible a menos de 5% en peso y lo más preferiblemente a menos de 3% en peso. El contenido de fibra ajustado en el paso b) del procedimiento es menor o igual que el contenido de fibra del producto final, ya que después del paso b) del procedimiento no se añaden a la mezcla más fibras (de carbono), pero pueden perder masa los componentes de la matriz en los posteriores tratamientos térmicos, como la carbonización y/o la grafitización.

En el paso c) del procedimiento, mediante cualquier proceso conocido por los expertos en la técnica para este propósito, por ejemplo mediante extrusión, se conforma la mezcla preparada en el paso b) del procedimiento para

dar un cuerpo conformado con la geometría y las dimensiones deseadas.

Preferiblemente, la carbonización del paso d) del procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 600 y

1.200 °C.

Después de la carbonización, opcionalmente se puede grafitizar la pieza conformada carbonizada, siendo esto preferido. Si se realiza una grafitización de este tipo, entre el paso d) del procedimiento y la grafitización se impregna la pieza conformada preferiblemente con un agente impregnante, que es preferiblemente brea de impregnación.

En este caso se pueden llevar a cabo varios pasos de impregnación, realizándose preferiblemente una carbonización entre cada dos pasos de impregnación.

Como desarrollo del concepto de la invención, se propone llevar a cabo la grafitización opcional a una temperatura entre 1.800 y 3.000 °C, y de manera particularmente preferible entre 2.300 y 2.700 °C.

Según otra forma de realización preferida, los trozos de desperdicio o piezas inútiles triturados en el paso a) del procedimiento, en los que opcionalmente, como se ha descrito antes, se han disociado las fibras de carbono respecto del material de la matriz o bien se ha separado el material de la matriz respecto de las fibras de carbono, son sometidos, antes de ser aportados al paso b) del procedimiento, a un tratamiento oxidativo para oxidar la superficie de la fibra o la superficie del haz de fibras. De este modo se originan en la superficie de la fibra grupos funcionales que contienen oxígeno, tales como grupos carboxilo y/o grupos hidroxilo, u otros grupos activados, tales como grupos C-H ácidos activados por grupos carbonilo, grupos superficiales básicos de tipo pirona o similares, con lo que se incrementa la adhesión entre fibra y matriz y se mejora, por consiguiente, la solidez de la pieza conformada.

En este caso, el tratamiento oxidativo puede incluir, por ejemplo, la oxidación en un baño acuoso que contenga un agente oxidante, la oxidación anódica en un baño acuoso que contenga electrólito y/o la oxidación en una corriente gaseosa contenga un agente oxidante, por ejemplo a 400 hasta 600 °C. Como agentes oxidantes se pueden emplear en este caso todos los agentes oxidantes habituales, tales como, por ejemplo, sales de metal alcalino(térreo) tales como nitratos, sulfatos, cloratos, bromatos y yodatos de metal alcalino(térreo), o ácidos oxidantes tales como ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clórico, ácido brómico o ácido yódico. Antes de aportarlo al paso b) del procedimiento se puede lavar, por ejemplo con agua desionizada, el producto tratado por oxidación, a fin de eliminar el agente oxidante.

Dependiendo de la composición del material compuesto reforzado con fibra de carbono del cual estén constituidos los trozos de desperdicio o piezas inútiles utilizados en el paso a) del procedimiento, puede ser preferible carbonizar los trozos de desperdicio o piezas inútiles antes de llevar a cabo el paso a) del procedimiento o después de la trituración del paso a) del procedimiento, pero antes del paso b) del procedimiento. Esta forma de realización es particularmente preferida cuando los trozos de desperdicio o piezas inútiles utilizados están constituidos de PRFC, para transformar en carbono el material de matriz del material compuesto.

Después de la trituración, se aplica preferiblemente apresto sobre el material carbonizado triturado, o respectivamente las fibras recicladas.

Según una primera forma de realización muy particularmente preferida de la presente invención, el procedimiento según la invención comprende los pasos siguientes:

a) triturar trozos de desperdicio o piezas inútiles de un carbono reforzado con fibra de carbono (CRFC) y, opcionalmente, oxidar el producto triturado,

b) preparar una mezcla del producto triturado obtenido en el paso a), brea, coque y eventualmente uno o varios aditivos, conteniendo la mezcla menos de 20% en peso de fibras,

c) conformar la mezcla obtenida en el paso b) para dar una pieza conformada,

d) carbonizar la pieza conformada obtenida en el paso c),

e) opcionalmente, impregnar con un agente impregnante la pieza conformada carbonizada en el paso d) y

f) opcionalmente grafitizar la pieza conformada carbonizada en el paso d) o la pieza conformada impregnada en el paso e).

Los trozos de desperdicio o piezas inútiles utilizados en el paso a) del procedimiento están compuestos preferiblemente de material compuesto reforzado con fibra de carbono que contiene al menos 20% en volumen de fibras de carbono, de manera particularmente preferible de 30 a 70% en volumen de fibras de carbono y de manera muy particularmente preferible de 40 a 60% en volumen de fibras de carbono.

Después de la trituración y antes de aportar el producto triturado al paso b) del procedimiento, se puede llevar a

cabo una despegadura de fibra y matriz, y se puede separar el material de la matriz respecto de las fibras de carbono, de modo que como producto del paso a) del procedimiento se aporten al paso b) del procedimiento solamente las fibras de carbono. Si tiene lugar un tratamiento oxidativo del producto, la separación opcional se lleva a cabo, preferiblemente, antes del tratamiento oxidativo.

Además, en esta forma de realización se prefiere llevar a cabo, después del paso d) del procedimiento, una impregnación y grafitización conforme a los pasos e) y f) del procedimiento. En este caso, se pueden llevar a cabo alternativamente los pasos d) y e) del procedimiento varias veces de manera sucesiva, antes de realizar la grafitización.

Según una segunda forma de realización muy particularmente preferida de la presente invención, el procedimiento según la invención comprende los pasos siguientes:

a) triturar trozos de desperdicio o piezas inútiles de un material sintético reforzado con fibra de carbono (PRFC) y, opcionalmente, oxidar el producto triturado,

b) preparar una mezcla del producto triturado obtenido en el paso a), brea, coque y eventualmente uno o varios aditivos, conteniendo la mezcla menos de 20% en peso de fibras,

c) conformar la mezcla obtenida en el paso b) para dar una pieza conformada,

d) carbonizar la pieza conformada obtenida en el paso c),

e) opcionalmente, impregnar con un agente impregnante la pieza conformada carbonizada en el paso d) y

f) opcionalmente grafitizar la pieza conformada carbonizada en el paso d) o la pieza conformada impregnada en el paso e).

En esta forma de realización se prefiere que previamente a la trituración conforme al paso a) se carbonicen los trozos de desperdicio o piezas inútiles constituidos de PRFC, o que previamente a la oxidación opcional se carbonice el producto triturado conforme al paso a) del procedimiento, antes de aportar el producto así obtenido al paso b) del procedimiento.

También en esta forma de realización se puede llevar a cabo, después de la trituración y antes de aportar el producto triturado al paso b) del procedimiento, una despegadura entre fibra y matriz, y separar el material de la matriz respecto de las fibras de carbono, de modo que como producto del paso a) del procedimiento se aporten al paso b) del procedimiento solamente las fibras de carbono. Si se efectúa un tratamiento oxidativo del producto, la separación se lleva a cabo preferiblemente antes del tratamiento oxidativo, realizándose la carbonización opcional preferiblemente también antes del tratamiento oxidativo, pero después de la separación.

Además, en esta forma de realización también se prefiere llevar a cabo, después del paso d) del procedimiento, una impregnación y grafitización conforme a los pasos e) y f) del procedimiento. En este caso, se pueden llevar a cabo alternativamente los pasos d) y e) del procedimiento varias veces de manera sucesiva, antes de realizar la grafitización.

Por último, también se prefiere en esta forma de realización, en el paso a) del procedimiento, emplear trozos de desperdicio o piezas inútiles constituidos de material compuesto reforzado con fibra de carbono, que contenga como mínimo 20% en volumen de fibras de carbono, de manera particularmente preferible de 30 a 70% en volumen de fibras de carbono y de manera muy particularmente preferible de 40 a 60% en volumen de fibras de carbono.

Según una tercera forma de realización muy particularmente preferida de la presente invención, el procedimiento según la invención comprende los pasos siguientes:

a) triturar trozos de desperdicio o piezas inútiles de un hormigón reforzado con fibra de carbono y separar la matriz respecto de las fibras de carbono preferiblemente mediante tamizado o cribado,

b) preparar una mezcla de las fibras de carbono trituradas obtenidas en el paso a), brea, coque y eventualmente uno o varios aditivos, conteniendo la mezcla menos de 20% en peso de fibras,

c) conformar la mezcla obtenida en el paso b) para dar una pieza conformada,

d) carbonizar la pieza conformada obtenida en el paso c),

e) opcionalmente, impregnar con un agente impregnante la pieza conformada carbonizada en el paso d) y

f) opcionalmente grafitizar la pieza conformada carbonizada en el paso d) o la pieza conformada impregnada en el paso e).

Dado que en esta forma de realización necesariamente se separa el material de la matriz respecto de las fibras de carbono antes de aportar las fibras de carbono al paso b) del procedimiento, en esta forma de realización

preferiblemente no tiene lugar ninguna carbonización antes del paso d) del procedimiento, es decir, en particular ninguna carbonización de los trozos de desperdicio o piezas inútiles previa a la trituración conforme al paso a) del procedimiento y, en particular, tampoco ninguna carbonización del producto triturado conforme al paso a) del procedimiento.

Además, en esta forma de realización preferiblemente tampoco se lleva a cabo ningún tratamiento oxidativo del producto triturado.

No obstante, en esta forma de realización también se prefiere llevar a cabo, después del paso d) del procedimiento, una impregnación y grafitización conforme a los pasos e) y f) del procedimiento. En este caso, se pueden llevar a cabo alternativamente los pasos d) y e) del procedimiento varias veces de manera sucesiva, antes de realizar la grafitización.

El procedimiento según la invención es particularmente adecuado para producir electrodos de grafito, elementos conectores de grafito para electrodos de grafito, cátodos para celdas de electrólisis de aluminio, bloques de alto horno y piezas conformadas de grafito de grano fino. En este contexto, se entiende por grafito de grano fino el grafito que tiene un tamaño de partícula inferior a 1 mm.

A continuación se describe adicionalmente la presente invención por medio de estos ejemplos ilustrativos, pero no limitantes.

Ejemplo 1

Se trituraron en una trituradora de placas de PRFC de 5 mm de grosor, con matriz de resina epoxídica y un contenido de fibras, en volumen, de 50%, y después se molieron en un molino de corte. A través de un tamiz con orificios redondos (diámetro 10 mm) se evitó que las partículas de dimensiones mayores salieran de la cámara de molienda del molino de corte.

El producto molido se deslizaba con facilidad y contenía una fracción de polvo de aproximadamente 15% en peso.

Ejemplo 2

Se trituraron en una trituradora de placas de PRFC de 3 mm de grosor, con matriz de resina epoxídica y un contenido de fibras, en volumen, de aproximadamente 50%, y después se molieron en un molino de corte. A través de un tamiz con orificios alargados (dimensiones 3 mm x 50 mm) se evitó que las partículas de dimensiones mayores salieran de la cámara de molienda del molino de corte.

El producto molido se deslizaba con facilidad y contenía una fracción de polvo de aproximadamente 20% en peso.

Ejemplo 3

Se carbonizaron a 900 °C durante 20 horas, bajo atmósfera de nitrógeno, porciones de las fibras recicladas producidas en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo 2. Pesando antes y después de la carbonización, se estableció en aproximadamente 40% la pérdida de masa debida al tratamiento térmico.

La facilidad de deslizamiento de los materiales mejoró por la carbonización.

Ejemplos 4 a 7 y Ejemplos comparativos 1 y 2

A partir de, en cada caso, 100 partes de coque acicular (tamaño de partícula <1,2 mm), 27 partes de brea de alquitrán de hulla y 3 partes de cada una de las fibras recicladas producidas en los Ejemplos 1 a 3, se prepararon respectivamente preparaciones de masas para conformar. Se extruyeron las mezclas para formar barras de 20 mm de diámetro y 110 mm de longitud, se carbonizaron a 800 °C y se grafitizaron a 2.800 °C.

Se prepararon además muestras de referencia sin fibras o con 3 partes de fibras cortas (Sigrafil C25S066 PUT, empresa SGL Technologies GmbH) con una longitud de fibra de 6 mm.

Se determinó en todas las muestras el coeficiente de expansión térmica (CET) lineal en la dirección de extrusión.

En la siguiente Tabla 1 se resumen los resultados.

Tabla 1

Ejemplo n.º	Composición	CET [µm/(m·K)]
Ejemplo comparativo 1	Referencia sin fibras	0,22

Ejemplo comparativo 2	Referencia con fibras cortadas cortas Sigrafil C25S066 PUT	0,17
Ejemplo 4	Masa conformada con fibras recicladas del Ejemplo 1 (tamiz Ø 10 mm)	0,17
Ejemplo 5	Masa conformada con fibras recicladas del Ejemplo 3 (tamiz Ø 10 mm, carbonizadas)	0,17
Ejemplo 6	Masa conformada con fibras recicladas del Ejemplo 2 (tamiz 3 x 50 mm)	0,20
Ejemplo 7	Masa conformada con fibras recicladas del Ejemplo 3 (tamiz 3 x 50 mm, carbonizadas)	0,20

De los resultados precedentes se desprende que tanto la masa conformada del Ejemplo comparativo 2, que contenía las fibras cortas de nueva producción, como las masas conformadas de los Ejemplos 4 a 7, que contenían fibras recicladas, en comparación con la masa conformada del Ejemplo comparativo 1, que no contenía fibras, tenían valores de CET más bajos, es decir, se había reducido el CET. Además, no se observó diferencia entre las fibras recicladas carbonizadas y sin carbonizar.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una pieza conformada de carbono que contiene fibras de carbono en una cantidad inferior a 20% en peso, que comprende los pasos siguientes:

a) triturar trozos de desperdicio o piezas inútiles de un material compuesto reforzado con fibra de carbono,

b) preparar una mezcla del producto triturado obtenido en el paso a), un aglomerante, un material carbonoso y eventualmente uno o varios aditivos, conteniendo la mezcla menos de 20% en peso de fibras,

c) conformar la mezcla obtenida en el paso b) para dar una pieza conformada y

d) carbonizar la pieza conformada obtenida en el paso c).

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado por que

los trozos de desperdicio o piezas inútiles utilizados en el paso a) están constituidos preferiblemente de un material sintético reforzado con fibra de carbono, un carbono reforzado con fibra de carbono, un hormigón reforzado con fibra de carbono o una mezcla de dos o más de los materiales compuestos antes mencionados.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2,

caracterizado por que

la trituración de los trozos de desperdicio o piezas inútiles en el paso a) se realiza con una trituradora, un molino de corte, un molino de impacto o un molino de martillos.

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por que

en el paso a) se trituran los trozos de desperdicio o piezas inútiles de material compuesto reforzado con fibra de carbono para dar principalmente partículas de longitud entre 1 y 100 mm, eliminándose polvo del producto triturado preferiblemente durante o después de la trituración, de modo que el producto triturado del paso a) del procedimiento tiene de manera particularmente preferible menos de 5% en peso de partículas de polvo con un tamaño medio de partícula inferior a 100 µm.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por que

en el paso a), durante o después de la trituración de los trozos de desperdicio o piezas inútiles, se disocian la matriz y las fibras de carbono del material compuesto, provocándose la disociación de la matriz respecto de las fibras de carbono mediante la puesta en contacto de los trozos de desperdicio o piezas inútiles con un ácido, una lejía o un disolvente.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por que

en el paso a), durante o preferiblemente después de la trituración de los trozos de desperdicio o piezas inútiles, se separa la matriz respecto de las fibras de carbono del material compuesto, realizándose la separación de la matriz respecto de las fibras de carbono preferiblemente mediante tamizado o cribado, realizándose el cribado de manera particularmente preferible en una criba giratoria, criba neumática o criba de vaivén.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por que

en el paso b) se emplea como aglomerante un compuesto que se selecciona del grupo consistente en resinas fenólicas, breas, resinas furánicas, ésteres fenílicos y cualquier mezcla de dos o más de los compuestos antes mencionados, y/o en el paso b) se emplea como material carbonoso coque, preferiblemente coque de brea, coque metalúrgico o coque de petróleo, en particular coque acicular, ajustándose en el paso b) de manera particularmente preferible la proporción entre material carbonoso y aglomerante en la mezcla en 5:1 hasta 2:1, y preferiblemente

en 4:1.

8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por que

en el paso b) se ajusta el contenido de fibra de la mezcla a menos de 15% en peso, preferiblemente a menos de 10% en peso, de manera particularmente preferible a menos de 5% en peso y de manera muy particularmente preferible a menos de 3% en peso.

9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por que

después del paso d) se impregna la pieza conformada con un agente impregnante que preferiblemente es brea de impregnación, y después se grafitiza, realizándose la grafitización de manera particularmente preferible a una temperatura entre 1.800 y 3.000 °C, y de manera muy particularmente preferible entre 2.300 y 2.700 °C.

10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por que

antes de aportarlos al paso b) del procedimiento se somete a los trozos de desperdicio o piezas inútiles triturados en el paso a) a un tratamiento oxidativo, comprendiendo el tratamiento oxidativo preferiblemente la oxidación en un baño acuoso que contiene un agente oxidante, la oxidación anódica en un baño acuoso que contiene electrólito o la oxidación en una corriente gaseosa que contiene un agente oxidante.

11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por que

se carbonizan los trozos de desperdicio o piezas inútiles de material compuesto reforzado con fibra de carbono antes de realizar el paso a) o después de la trituración del paso a), pero antes del paso b).

12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por que

este comprende los pasos siguientes:

a) triturar trozos de desperdicio o piezas inútiles de un carbono reforzado con fibra de carbono y, opcionalmente, oxidar el producto triturado,

b) preparar una mezcla del producto triturado obtenido en el paso a), brea, coque y eventualmente uno o varios aditivos, conteniendo la mezcla menos de 20% en peso de fibras,

c) conformar la mezcla obtenida en el paso b) para dar una pieza conformada,

d) carbonizar la pieza conformada obtenida en el paso c),

e) opcionalmente, impregnar con un agente impregnante la pieza conformada carbonizada en el paso d) y

f) opcionalmente grafitizar la pieza conformada carbonizada en el paso d) o la pieza conformada impregnada en el paso e).

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11,

caracterizado por que

este comprende los pasos siguientes:

a) triturar trozos de desperdicio o piezas inútiles de un material sintético reforzado con fibra de carbono y, opcionalmente, oxidar el producto triturado,

b) preparar una mezcla del producto triturado obtenido en el paso a), brea, coque y eventualmente uno o varios aditivos, conteniendo la mezcla menos de 20% en peso de fibras,

c) conformar la mezcla obtenida en el paso b) para dar una pieza conformada,

d) carbonizar la pieza conformada obtenida en el paso c),

e) opcionalmente, impregnar con un agente impregnante la pieza conformada carbonizada en el paso d) y

f) opcionalmente grafitizar la pieza conformada carbonizada en el paso d) o la pieza conformada impregnada en el paso e),

carbonizándose previamente a la trituración conforme al paso a) los trozos de desperdicio o piezas inútiles constituidos de material sintético reforzado con fibra de carbono, y/o carbonizándose previamente a la oxidación opcional el producto triturado conforme el paso a), antes de aportar el producto así obtenido al paso b) del procedimiento.

14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11,

caracterizado por que

este comprende los pasos siguientes:

a) triturar trozos de desperdicio o piezas inútiles de un hormigón reforzado con fibra de carbono y separar la matriz respecto de las fibras de carbono preferiblemente mediante tamizado o cribado,

b) preparar una mezcla de las fibras de carbono trituradas obtenidas en el paso a), brea, coque y eventualmente uno o varios aditivos, conteniendo la mezcla menos de 20% en peso de fibras,

c) conformar la mezcla obtenida en el paso b) para dar una pieza conformada,

d) carbonizar la pieza conformada obtenida en el paso c),

e) opcionalmente, impregnar con un agente impregnante la pieza conformada carbonizada en el paso d) y

f) opcionalmente grafitizar la pieza conformada carbonizada en el paso d) o la pieza conformada impregnada en el paso e).