

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 098**

51 Int. Cl.:

**D01D 5/24** (2006.01)

**D01D 5/34** (2006.01)

**D01F 1/10** (2006.01)

**D01F 9/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2012 E 12194048 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 2602363**

54 Título: **Fibra hueca con propiedades de gradiente y método de fabricación de la misma**

30 Prioridad:

**10.12.2011 US 201113316506**

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

**01.10.2019**

73 Titular/es:

**THE BOEING COMPANY (100.0%)  
100 North Riverside Plaza  
Chicago, IL 60606-1596, US**

72 Inventor/es:

**TSOTSIS, THOMAS KARL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 726 098 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**

Fibra hueca con propiedades de gradiente y método de fabricación de la misma

**Antecedentes**

1) Campo de la divulgación

5 La divulgación se refiere generalmente a fibras huecas con refuerzo de nanoestructura y, más particularmente, a fibras de carbono huecas de núcleo-cubierta con refuerzo de nanoestructura de núcleo y propiedades de gradiente para su uso en estructuras compuestas para aviación y otras estructuras.

2) Descripción de la técnica relacionada

10 El documento de Patente EP 1 935 480 A1 muestra una membrana de fibra hueca porosa que tiene rendimiento de bloqueo y permeabilidad de agua adecuados para filtración y similar, y se desvela un proceso para producir de forma estable la membrana de fibra hueca porosa. El proceso utiliza una boquilla de moldeo de fibra hueca que tienen dos o más puertos de descarga circulares que están dispuestos de forma concéntrica. Se lleva a cabo extrusión en estado fundido de múltiples capas por descarga de mezclas fundidas que incluyen una resina termoplástica y un líquido orgánico y difieren en composición de los puertos de descarga adyacentes. El producto resultante se enfría para solidificar para obtener una fibra hueca. El líquido orgánico se retira a continuación de la fibra hueca por extracción para producir una membrana de fibra hueca. La mezcla fundida descargada desde al menos un puerto de descarga circular incluye un polvo fino inorgánico además de la resina termoplástica y el líquido orgánico. El polvo fino inorgánico se retira por extracción después de enfriar además del líquido orgánico.

20 El artículo "Effect of inner-layer thermal conductivity on flux enhancement of dual-layer hollow fiber membranes in direct contact membrane destination", Minglue *et al.*, Journal of Membrane Science, Vol. 364, n.º 1-2, 210, pág. 278-289 muestra ejemplos adicionales.

25 Los materiales de resina reforzados con fibra, o materiales "compuestos" como se conocen habitualmente, se usan en una amplia diversidad de estructuras y partes de componentes, incluyendo en la fabricación de aeronaves, naves espaciales, aeronaves de rotor, embarcaciones, automóviles, camiones y otros vehículos, debido a las altas proporciones de resistencia con respecto al peso, resistencia a la corrosión y otras propiedades favorables. En particular, en la construcción de aeronaves, las estructuras compuestas y las partes componentes se utilizan en cantidades crecientes para formar el fuselaje, las alas, la sección de la cola, los paneles de revestimiento y otras partes componentes de la aeronave.

30 Los materiales compuestos convencionales incluyen por lo general "capas" de fibra de vidrio, carbono o poliamida en configuraciones tejidas y/o no tejidas. Las capas de fibra se pueden fabricar en partes compuestas laminándolas juntas con un material de matriz sin curar (por ejemplo, una resina epoxi). El laminado se puede curar a continuación con la aplicación de calor y/o presión para formar la parte terminada.

35 El material de fibra en las partes compuestas proporciona una resistencia relativamente alta en la dirección de las fibras. Sin embargo, la resistencia al impacto está generalmente determinada por las propiedades de la matriz curada. Las fibras de carbono con altos módulos y resistencias pueden tener problemas en la interfase fibra-matriz cuando existe un desajuste entre la rigidez de la matriz y la fibra. Existen materiales compuestos conocidos con módulos y resistencias más altos que las fibras de módulo intermedio a alto utilizadas en la actualidad. Sin embargo, tales materiales compuestos conocidos han mostrado una susceptibilidad a la disminución de las propiedades de la interfase entre la fibra y la matriz, limitando de ese modo los beneficios disponibles de tales fibras de mayor rendimiento. Además, existen métodos conocidos que modifican el tamaño de la fibra o usan diferentes matrices químicas. Sin embargo, tales métodos conocidos pueden no superar la susceptibilidad a la disminución de las propiedades de la interfase entre la fibra y la matriz, mientras que aún proporcionen propiedades de fibra mejoradas. Además, tales métodos conocidos pueden aumentar el peso de los materiales compuestos y pueden aumentar los costes de fabricación y producción de los materiales compuestos.

45 Además, otra forma de aumentar la resistencia al impacto y la tenacidad de fractura de las partes compuestas es mejorar las propiedades estructurales de los materiales compuestos mediante la adición de nanoestructuras, tales como nanoestructuras de carbono, a los materiales compuestos. Los nanotubos de carbono son moléculas ordenadas de carbono puro que forman cilindros muy pequeños (del orden de 10 nanómetros (es decir,  $1 \times 10^{-8}$  metros)). Los nanotubos de carbono exhiben una resistencia inusual, y pueden ser más de 30 veces más fuertes que las fibras de carbono habituales y 100 veces más fuertes que el acero de peso equivalente.

50 Existen materiales compuestos conocidos que tienen refuerzo de nanoestructura, tal como refuerzo de nanotubos de carbono. Sin embargo, tales materiales compuestos conocidos pueden suspender los nanotubos de carbono en

resina dando como resultado una orientación aleatoria de los nanotubos entre capas de fibra adyacentes. Además, incluso la adición de pequeñas cantidades de nanotubos de carbono a una resina líquida tiende a aumentar drásticamente su viscosidad y, de ese modo, disminuye su capacidad de procesamiento. Además, las fibras de carbono producidas de forma convencional que se usan por lo general en materiales compuestos aeroespaciales y otros materiales compuestos pueden tener microestructuras amorfas en el núcleo de la fibra y estructuras gráficas ordenadas en la parte exterior de la fibra, lo que da como resultado una resistencia y rigidez sustanciales a partir de tales fibras que se obtienen de la parte externa de la fibra.

Además, la reducción en el peso total de las estructuras y partes compuestas puede ser deseable para aeronaves, vehículos espaciales y otros vehículos, ya que un aumento de peso da como resultado un aumento del uso de combustible y, a su vez, un aumento de los costes. De ese modo, es ventajoso y deseable material de fibra compuesta que permita la fabricación de estructuras y partes de menor peso.

Por lo tanto, existe la necesidad en la técnica de una fibra mejorada con propiedades más ajustables a medida para su uso en materiales compuestos y un método de preparación de la misma que proporcione ventajas sobre materiales y métodos conocidos.

## Sumario

Esta necesidad de una fibra mejorada con propiedades más ajustables a medida para su uso en materiales compuestos y un método de preparación de la misma se satisface. De acuerdo con la invención, se proporcionan una fibra hueca de acuerdo con la reivindicación 1 y un método para la preparación de una fibra hueca de acuerdo con la reivindicación 4. Como se discute en la descripción detallada posterior, las realizaciones de la fibra mejorada con propiedades más ajustables a medida y un método de preparación de la misma pueden proporcionar ventajas significativas sobre los materiales y los métodos conocidos.

En un ejemplo de la divulgación, se proporciona una fibra hueca. La fibra hueca comprende una parte de volumen interno. La parte de volumen interno comprende una parte de primer núcleo que tiene una pluralidad de nanoestructuras y uno o más primeros polímeros. Las nanoestructuras actúan como una plantilla de orientación para la orientación de los uno o más primeros polímeros en una dirección paralela a un eje longitudinal de la fibra hueca. La parte de volumen interno comprende además una o más partes de segundo núcleo huecas, estando la parte de primer núcleo en contacto con y rodeando las una o más partes de segundo núcleo huecas. La fibra hueca comprende además una parte de volumen externo que tiene uno o más segundos polímeros, estando la parte de volumen externo en contacto con y rodeando completamente la parte de volumen interno. La parte de volumen interno tiene al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia que son mayores que al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia de la parte de volumen externo.

En otro ejemplo de la divulgación, se proporciona una fibra hueca. La fibra hueca comprende una parte de núcleo interna. La parte de núcleo interna comprende una parte de primer núcleo que tiene una pluralidad de nanotubos de carbono y una pluralidad de primeros polímeros. Los nanotubos de carbono actúan como una plantilla de orientación para la orientación de la pluralidad de primeros polímeros en una dirección paralela a un eje longitudinal de la fibra hueca. La parte de núcleo interna comprende además una segunda configuración de parte de segundo núcleo hueca que se extiende a través de la longitud de la fibra hueca, estando la parte de primer núcleo en contacto con y rodeando la parte de segundo núcleo hueca. La fibra hueca comprende además una parte de cubierta externa que tiene uno o más segundos polímeros, estando la parte de cubierta externa en contacto con y rodeando completamente la parte de núcleo interna. La parte de núcleo interna tiene al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia que son mayores que al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia de la parte de cubierta externa.

En otro ejemplo de la divulgación, se proporciona una fibra hueca. La fibra hueca comprende una parte de núcleo interna. La parte de núcleo interna comprende una parte de primer núcleo que tiene una pluralidad de nanotubos de carbono y una pluralidad de primeros polímeros. Los nanotubos de carbono actúan como una plantilla de orientación para la orientación de la pluralidad de primeros polímeros en una dirección paralela a un eje longitudinal de la fibra hueca. La parte de núcleo interna comprende además una pluralidad de partes de segundo núcleo huecas en una configuración que se extiende a través de la longitud de la fibra hueca para formar una configuración de islas en un mar, estando la parte de primer núcleo en contacto con y rodeando las partes de segundo núcleo huecas. La fibra hueca comprende además una parte de cubierta externa que tiene uno o más segundos polímeros, estando la parte de cubierta externa en contacto con y rodeando completamente la parte del núcleo interna. La parte de núcleo interna tiene al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia que son mayores que al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia de la parte de cubierta externa. En otro ejemplo de la divulgación, se proporciona una parte compuesta. La parte compuesta comprende una pluralidad de fibras basadas en carbono huecas. Al menos una fibra basada en carbono hueca comprende una parte de volumen interno. La parte de volumen interno comprende una parte de primer núcleo que tiene una pluralidad de nanoestructuras y uno o más polímeros. Las nanoestructuras actúan como una plantilla de orientación para la orientación de los uno o más primeros polímeros en una dirección paralela a un eje longitudinal de la fibra. La parte de volumen interno

comprende además una o más partes de segundo núcleo huecas, estando la parte de primer núcleo en contacto con y rodeando las una o más partes de segundo núcleo huecas. La al menos una fibra basada en carbono hueca comprende una parte de volumen externo que tiene uno o más segundos polímeros, estando la parte de volumen externo en contacto con y rodeando completamente la parte de volumen interno. La parte de volumen interno tiene al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia que son mayores que al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia de la parte de volumen externo. La parte compuesta comprende además una matriz de resina curada para la pluralidad de fibras basadas en carbono huecas.

En otro ejemplo de la divulgación se proporciona un método de preparación de una fibra hueca que tiene una resistencia mejorada a la formación de microfracturas en una interfase fibra-matriz. El método comprende mezclar en un primer disolvente una pluralidad de nanoestructuras, uno o más primeros polímeros, y un polímero fugitivo que es disociable de las nanoestructuras y los uno o más primeros polímeros, con el fin de formar una mezcla de la parte de volumen interno. El método comprende además mezclar en un segundo disolvente uno o más segundos polímeros con el fin de formar una mezcla de la parte de volumen externo. El método comprende además el hilado de la mezcla de la parte de volumen interno y la mezcla de la parte de volumen externo y la extracción del polímero fugitivo de la mezcla de la parte de volumen interno con el fin de formar una fibra precursora. El método comprende además el calentamiento de la fibra precursora para oxidar la fibra precursora y para cambiar la estructura de enlace molecular de la fibra precursora. El método comprende además la obtención de una fibra hueca. La fibra hueca comprende una parte de volumen interno que tiene una parte de primer núcleo con las nanoestructuras y con los uno o más primeros polímeros estando orientados en una dirección paralela a un eje longitudinal de la fibra hueca. La parte de volumen interno tiene además una o más partes de segundo núcleo huecas, estando la parte de primer núcleo en contacto con y rodeando las una o más partes de segundo núcleo huecas. La fibra hueca comprende además una parte de volumen externo que tiene los uno o más segundos polímeros, estando la parte de volumen externo en contacto con y rodeando completamente la parte de volumen interno. La parte de volumen interno tiene al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia que son mayores que al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia de la parte de volumen externo, dando como resultado una fibra hueca que tiene una resistencia mejorada a la formación de microfracturas en una interfase fibra-matriz.

Las características, funciones y ventajas que se han discutido se pueden conseguir de forma independiente en diversas realizaciones de la divulgación o se pueden combinar en otras realizaciones más cuyos detalles adicionales se pueden observar por referencia a la siguiente descripción y las siguientes figuras.

### 30 Breve descripción de las figuras

La divulgación se puede entender mejor por referencia a la siguiente descripción detallada tomada junto con las figuras acompañantes que ilustran realizaciones preferentes y a modo de ejemplo, pero que no están representadas necesariamente a escala, en las que:

35 la Figura 1A es una ilustración de una vista esquemática en perspectiva de una de las realizaciones de una fibra hueca de la divulgación;

la Figura 1B es una ilustración de una sección transversal tomada a lo largo de las líneas 1B-1B de la fibra hueca de la Figura 1A;

la Figura 1C es una ilustración de una sección transversal de una fibra precursora con una parte de núcleo de polímero fugitivo antes de la conversión en la fibra hueca de la Figura 1A;

40 la Figura 2A es una ilustración de una vista esquemática en perspectiva de otra de las realizaciones de una fibra hueca de la divulgación;

la Figura 2B es una ilustración de una sección transversal tomada a lo largo de las líneas 2B-2B de la fibra hueca de la Figura 2A;

45 la Figura 2C es una ilustración de una sección transversal de una fibra precursora de una parte de núcleo de polímero fugitivo antes de la conversión en la fibra hueca de la Figura 2A;

la Figura 3 es una ilustración de un diagrama de bloques de una de las realizaciones de una fibra hueca de la divulgación;

la Figura 4 es una ilustración de un diagrama de bloques de otra de las realizaciones de una fibra hueca de la divulgación;

50 la Figura 5 es una ilustración de un diagrama de bloques de otra de las realizaciones de una fibra hueca de la divulgación;

la Figura 6 es una ilustración de un diagrama de bloques de una de las realizaciones de una parte compuesta que tiene una de las realizaciones de una fibra hueca de la divulgación;

la Figura 7 es una ilustración de una vista en perspectiva de una aeronave a modo de ejemplo que puede incorporar una parte compuesta que tiene una o más realizaciones ventajosas de una fibra hueca de la divulgación;

5 la Figura 8 es una ilustración de un diagrama esquemático de una realización a modo de ejemplo de un método de la divulgación;

la Figura 9 es una ilustración de un diagrama de bloques de realizaciones a modo de ejemplo de técnicas de hilado y aparatos de hilado; y,

10 la Figura 10 es una ilustración de un diagrama de flujo de una realización a modo de ejemplo de un método de la divulgación.

### Descripción detallada

15 A continuación se describirán completamente las realizaciones desveladas en lo sucesivo en el presente documento por referencia a las figuras acompañantes, en las que se muestran algunas, pero no la totalidad, de las realizaciones desveladas. De hecho, se pueden proporcionar varias realizaciones distintas y no se debería interpretar como una limitación para las realizaciones que se exponen en el presente documento. En su lugar, estas realizaciones se proporcionan para que la presente divulgación sea minuciosa y completa y se transmita completamente el ámbito de las reivindicaciones a los expertos en la materia.

20 A continuación, por referencia a las Figuras, en una realización de la divulgación, como se muestra en las Figuras 1A-1C, se proporciona una fibra hueca 30. La Figura 1A es una ilustración de una vista esquemática en perspectiva de una de las realizaciones de la fibra hueca 30 de la divulgación. La Figura 1B es una ilustración de una sección transversal tomada a lo largo de las líneas 1B-1B de la fibra hueca 30 de la Figura 1A. La Figura 1C es una ilustración de una sección transversal de una fibra precursora 31 con una parte 28 de núcleo de polímero fugitivo antes de la conversión en la fibra hueca 30 de la Figura 1A.

25 La Figura 2A es una ilustración de una vista esquemática en perspectiva de otra de las realizaciones de una fibra hueca 30 de la divulgación. La Figura 2B es una ilustración de una sección transversal tomada a lo largo de las líneas 2B-2B de la fibra hueca 30 de la Figura 2A. La Figura 2C es una ilustración de una sección transversal de una fibra precursora 31 con una parte 28 de núcleo de polímero fugitivo antes de la conversión en la fibra hueca 30 de la Figura 2A.

30 La Figura 3 es una ilustración de un diagrama de bloques de una de las realizaciones de la fibra hueca 30 de la divulgación. La Figura 4 es una ilustración de un diagrama de bloques de otra de las realizaciones de una fibra hueca de la divulgación.

35 El término "fibra", como se usa en el presente documento, significa tanto fibras de longitud finita, tales como fibras cortadas, como estructuras básicamente continuas, tales como filamentos, a menos que se indique de otro modo. Como se muestra la Figura 1A, la fibra hueca 30 tiene un eje longitudinal 32 que recorre una longitud 33 de la fibra hueca 30. La fibra hueca 30 es preferentemente continua y tiene una estructura 34 de parte hueca (véase la Figura 1A) en lugar de ser sólida. Como se muestra en la Figura 1A, la fibra hueca 30 tiene preferentemente una configuración 36 cilíndrica o tubular u otra configuración adecuada. La fibra hueca 30 comprende preferentemente una fibra 38 de carbono hueca (véase la Figura 4), una fibra 40 basada en carbono hueca (véase la Figura 4) tal como una fibra 42 de grafito hueca (véase la Figura 4), u otra fibra hueca adecuada.

40 Como se muestra en las Figuras 1B y 2B, la fibra hueca 30 comprende una parte 44 de volumen interno, preferentemente en forma de una parte 46 de núcleo interno (véase también la Figura 4). La parte 44 de volumen interno comprende un primer diámetro externo ( $d_1$ ) 48. El primer diámetro externo ( $d_1$ ) 48 puede variar preferentemente en longitud de aproximadamente 2 micrómetros a aproximadamente 50 micrómetros; más preferentemente puede variar de aproximadamente 4 micrómetros a aproximadamente 10 micrómetros; o, lo más preferentemente, puede variar de aproximadamente 4 micrómetros a aproximadamente 7 micrómetros, o puede tener otra longitud adecuada. Como se muestra en la Figura 1B, la parte 44 de volumen interno comprende además una parte 50 de cuerpo interno y una parte 52 de pared externa que rodea la parte 50 de cuerpo interno.

50 Como se muestran las Figuras 1B y 2B, la parte 44 de volumen interno comprende además una primera parte 45 de primer núcleo (véanse también las Figuras 3-4). La parte 45 de primer núcleo comprende una o más nanoestructura o nanoestructuras 54 o una pluralidad de nanoestructuras 54 (véanse las Figuras 3-4). Como se muestra la Figura 4, la nanoestructura o nanoestructuras 54 comprenden una nanoestructura o nanoestructuras 56 o un nanotubo o nanotubos 58. Otros ejemplos de nanoestructura o nanoestructuras son nanotubo o nanotubos 60 de carbono,

nanotubo o nanotubos 62 de haloisita, nanotubo o nanotubos 64 de nitruro de boro, u otra nanoestructura adecuada que promueva la formación de plantilla de un polímero precursor. De acuerdo con las realizaciones, la nanoestructura o nanoestructuras 54 son nanotubo o nanotubos 58 y, preferentemente, la nanoestructura o nanoestructuras 54 son nanotubo o nanotubos 60 de carbono. La nanoestructura o nanoestructuras 58, tal como

5 nanotubo o nanotubos 60 de carbono, que se usan pueden comprender estructuras de pared individual, de doble pared, o de múltiples paredes. Los nanotubos de carbono de pared individual se pueden formar a partir de cualquier método conocido, tal como mediante síntesis en fase gaseosa a partir de monóxido de carbono a alta presión y alta temperatura, deposición catalítica de vapor usando materiales de partida que contienen carbono y partículas de catalizador metálico, ablación por láser, método de arco, o cualquier otro método para sintetizar nanotubos de

10 carbono de pared individual. Los nanotubos de carbono de pared individual obtenidos por síntesis están generalmente en forma de polvo de nanotubo de carbono de pared individual, que también se puede suministrar en forma de una dispersión o suspensión en un líquido, tal como dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF), u otro fluido adecuado. La parte 44 de volumen interno puede comprender un porcentaje de un contenido de nanoestructura, tal como contenido de nanotubo, que varía preferentemente en una cantidad de aproximadamente un 0,01 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso; que varía más preferentemente en una cantidad de aproximadamente un 0,01 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso; y, lo más preferentemente, que varía en una cantidad de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 1 % en peso. Preferentemente, los nanotubos 58 están básicamente alineados a lo largo del eje longitudinal 32 (véase la Figura 1A) de la fibra hueca 30.

20 Como se muestra en las Figuras 3-4, la parte 45 de primer núcleo de la parte 44 de volumen interno comprende además uno o más primeros polímero o polímeros 66. Como se muestra la Figura 4, el primer polímero 66 comprende un polímero tal como poliacrilonitrilo (PAN) 68, brea 70, poli(sulfuro de fenileno) (PPS) 72, viscosa 67, celulosa 69, poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) 71, poli(alcohol vinílico) (PVA) 73, o las combinaciones de los mismos.

25 Como se usa en el presente documento, el término polímero de "poliacrilonitrilo (PAN)" incluye polímeros que comprenden al menos aproximadamente un 85 % en peso de unidades de acrilonitrilo (conocidos generalmente en la técnica como copolímeros acrílicos o de poliacrilonitrilo). Este término, como se usa en el presente documento, también incluye polímeros que tienen menos de un 85 % en peso de unidades de acrilonitrilo. Tales polímeros incluyen polímeros modacrílicos, definidos generalmente como copolímeros que comprenden de aproximadamente un 35 % en peso a aproximadamente un 85 % en peso de unidades de acrilonitrilo y copolimerizados por lo general con cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno. Preferentemente, el polímero de poliacrilonitrilo tiene al menos un 85 % en peso de unidades de poliacrilonitrilo. Otros polímeros conocidos en la técnica por ser precursores adecuados para fibras de carbono y grafito, tales como poli(alcohol vinílico), poliamidas aromáticas, o poli(acetilenos), pueden ser adecuados si son capaces de extrusión mediante hilado en estado fundido.

30 Se describen poliacrilonitrilos procesables por fusión a modo de ejemplo en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.602.222, 5.618.901 y 5.902.530. Tales polímeros están disponibles en el mercado, por ejemplo, en BP Chemicals Inc., como los polímeros acrílicos BAREX (BAREX es una marca comercial registrada de BP Chemicals Inc. de Cleveland, Ohio), y similares.

35 Los PAN hilables/procesables por fusión son particularmente preferentes debido a que son precursores excelentes para la formación de fibras de carbono. Además, los PAN procesables por fusión exhiben una resistencia térmica adecuada, con un punto de fusión de aproximadamente 185 °C (grados Celsius). Las fibras de poliacrilonitrilo también exhiben una buena resistencia a la tracción y resiliencia. Además, las fibras de poliacrilonitrilo son especialmente ventajosas en las realizaciones que emplean disolución como medio de extracción, debido a que el poliacrilonitrilo posee una resistencia al agua y a los compuestos químicos superior, permitiendo de ese modo que se emplee un amplio intervalo de disolventes en la disolución del componente fugitivo.

40 Para los fines de la presente solicitud, "brea" es el nombre para cualquiera de una diversidad de líquidos altamente viscosos que parecen sólidos a temperatura ambiente e incluyen una mezcla de hidrocarburos principalmente aromáticos y aromáticos sustituidos con alquilo. La brea se puede preparar a partir de productos o plantas de petróleo. La brea obtenida a partir del petróleo también se denomina bitumen, mientras que la brea producida a partir de plantas también se conoce como resina. Preferentemente, el polímero de brea comprende una brea mesofásica. Cuando se calientan, los materiales de brea forman una masa isotropa. A medida que continúa el calentamiento, comienzan a formarse cuerpos esféricos. Los cuerpos esféricos son de naturaleza cristalina líquida anisótropa. Estas esferas continúan creciendo y uniéndose hasta que se forma una fase anisótropa continua densa, fase que se ha denominado "mesofase". De ese modo, la mesofase es una fase intermedia o región cristalina líquida entre la brea isotropa y el semi-coque obtenible a mayores temperaturas. La brea mesofásica adecuada para ciertas realizaciones que se desvelan en el presente documento se puede extraer de la brea natural. Por ejemplo, la brea mesofásica se puede extraer con disolvente a partir de brea isotropa que contiene mesógenos como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.032.250. Los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.277.324 y 4.208.267 también describen procesos para la obtención de brea mesofásica por tratamiento de brea isotropa. Una brea isotropa comprende moléculas que no están alineadas en cristales ópticamente ordenados y los

60

mesógenos son materiales formadores de mesofase o precursores de mesofase.

En otras realizaciones alternativas, se puede sustituir poli(sulfuro de fenileno) por la PAN hilable en estado fundido. El poli(sulfuro de fenileno) (PPS) se considera un polímero de alta temperatura importante debido a que exhibe una diversidad de perfiles deseables. Por ejemplo, los sulfuros de polifenileno exhiben de forma deseable resistencia al calor, los ácidos y los álcalis, al moho, a las lejías, el envejecimiento, la luz solar, y la abrasión. En una realización alternativa, la nanofibra de carbono continua contiene un polisulfuro sintético de cadena larga en el que al menos de un 85 % a aproximadamente un 99 % de las uniones sulfuro están unidas directamente a dos anillos aromáticos. En realizaciones particulares, se puede sustituir una composición de resina de sulfuro de poliarileno por el PAN. Por ejemplo, la composición de la resina puede incluir al menos un 70 % en moles de unidades de sulfuro de p-fenileno (por ejemplo de un 70 % en moles a un 100 % en moles o de un 80 % en moles a un 90 % en moles). En tales composiciones, el resto o el 30 % en moles restante puede incluir cualquier combinación de un grupo alquilo o alcoxi que tenga de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo fenilo y un grupo nitro. En diversas realizaciones, las composiciones de resina también pueden incluir hidróxidos metálicos y/o óxidos de hierro. Se proporcionan composiciones de resina adecuadas en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.021.497.

La nanoestructura o nanoestructuras 54, en particular el nanotubo o nanotubos 58, por ejemplo el nanotubo o nanotubos 60 de carbono, actúan como plantilla 74 de orientación (véase la Figura 3) para la orientación o para orientar los uno o más primeros polímero o polímeros 66 y, en particular, las cadenas de polímero del primer polímero o polímeros 66 en una dirección 76 (véase la Figura 3) que es paralela o básicamente paralela a una dirección (D) 78 (véase la Figura 1A) del eje longitudinal 32 de la fibra hueca 30. Además, el nanotubo o nanotubos 60 de carbono pueden actuar como plantillas de orientación para los uno o más polímero o polímeros 66 en la dirección 76 que es paralela o básicamente paralela al eje longitudinal 32 de la fibra hueca 30. En particular, la adición de la nanoestructura o nanoestructuras 54, tal como el nanotubo o nanotubos 58, el nanotubo o nanotubos 60 de carbono, u otras nanoestructuras adecuadas, a la parte 44 de volumen interno, tal como en forma de una parte 46 de núcleo interno, de la fibra hueca 30, actúa para orientar las moléculas de PAN para proporcionar rigidez y resistencia mayores que la disponible a partir de fibras conocidas que contienen PAN solas. Además, la nanoestructura o nanoestructuras 54, en particular el nanotubo o nanotubos 58, por ejemplo el nanotubo o nanotubos de carbono, pueden actuar como agentes de nucleación para la cristalización del polímero. De ese modo, la formación de plantilla o el efecto de orientación de la nanoestructura o nanoestructuras 54, en particular el nanotubo o nanotubos 58, por ejemplo el nanotubo o nanotubos de carbono, permite una microestructura ordenada y cristalina en comparación con las fibras conocidas que pueden tener una microestructura amorfa en la parte del núcleo de la fibra.

Como se muestra en las Figuras 1A-1B y 2A-2B, la parte 45 de primer núcleo de la parte 44 de volumen interno comprende además una o más parte o partes 47 de segundo núcleo huecas. La parte 45 de primer núcleo está en contacto con y rodea completamente las una o más parte o partes 47 de segundo núcleo huecas. En una realización, como se muestra en las Figuras 1A-1B, la parte 47 de segundo núcleo hueca comprende una configuración 49 de la parte de segundo núcleo hueca individual que se extiende a través de una longitud 33 (véase la Figura 1A) de la fibra hueca 30. Preferentemente, la configuración 49 de la parte de segundo núcleo hueca individual se extiende a través de una parte 51 del centro de la fibra hueca 30.

En otra realización, como se muestra en las Figuras 2A-2B, la parte 47 de segundo núcleo hueca comprende una configuración 53 de pluralidad de partes de segundo núcleo huecas donde cada parte 47 de segundo núcleo hueca se extiende a través de una longitud 33 (véase la Figura 2A) de la fibra hueca 30. Preferentemente, la configuración 53 de pluralidad de partes de segundo núcleo huecas está en forma de una configuración 55 de islas en un mar (véase la Figura 2A).

Las una o más parte o partes 47 de segundo núcleo huecas se pueden formar preferentemente cuando un polímero fugitivo 29 se extrae o desaparece durante la conversión de la fibra precursora 31 (véanse las Figuras 1C y 2C) en la fibra hueca 30. Como se usa en el presente documento, la expresión "polímero fugitivo" se refiere a compuestos que se pueden extraer de una fibra de múltiples componentes o una fibra precursora después del hilado, pero en uno cualquiera de los diversos puntos del proceso de preparación de la fibra. En general, las fibras de múltiples componentes están formadas por dos o más materiales poliméricos que se han extruido conjuntamente para proporcionar segmentos de polímero continuos contiguos que se extienden por la longitud de la fibra hueca.

La Figura 1C es una ilustración de una sección transversal de una fibra precursora 31 con una parte 28 de núcleo de polímero fugitivo antes de la conversión en la fibra hueca 30 de la Figura 1A. La Figura 2C es una ilustración de una sección transversal de una fibra precursora 31 o con una parte 28 de núcleo de polímero fugitivo antes de la conversión en la fibra hueca 30 de la Figura 2A. En la configuración 55 de islas en un mar que se muestra en la Figura 2C, el polímero fugitivo 29 comprende una pluralidad de islas 57, y el primer polímero 66 comprende un mar 59. En una realización alternativa (no se muestra), el primer polímero 66 puede comprender una pluralidad de islas sólidas y el polímero fugitivo 29 comprende un mar. El diámetro de las islas 57 del polímero fugitivo 29 puede variar en longitud de aproximadamente 20 nanómetros a 1000 nanómetros, o de 50 nanómetros a 950 nanómetros, o de 100 nanómetros a 900 nanómetros, o de 250 nanómetros a 600 nanómetros, o puede tener otra longitud adecuada.

En diversas realizaciones, la proporción en peso del primer polímero 66, tal como PAN, con respecto al polímero fugitivo 29 puede variar de aproximadamente 20/80 a aproximadamente 80/20. Alternativamente, la configuración 55 de islas en un mar también se puede caracterizar por la proporción de islas/mar. La proporción de islas/mar también puede variar de 20/80 a 80/20. En una realización preferente, la proporción de islas/mar varía de 40/60 a 50/50.

5 El polímero fugitivo, por ejemplo, puede comprender polímeros solubles en agua tales como, pero no limitados a, poli(alcohol vinílico), óxido de polietileno, poliacrilamida, ácido poliláctico, o resinas de copoliéster solubles en agua, copolímeros, terpolímeros, y la mezclas de los mismos, o polímeros extraíbles con disolventes orgánicos, tales como poliestireno o poliéster. En ciertas realizaciones, el polímero fugitivo se puede extraer de la fibra de múltiples  
10 componentes usando un disolvente adecuado después del hilado pero antes del tratamiento térmico para carbonizar el componente de polímero, tal como el PAN. Alternativamente, el componente fugitivo puede comprender un polímero que se descompone después de tratamiento térmico, tal como el generalmente asociado a la carbonización de polímeros de PAN. A continuación, los productos de descomposición se pueden extraer o retirar de las fibras de múltiples componentes generalmente a través de difusión a través de los materiales no fugitivos.

15 En general, el primer polímero 66 y el segundo polímero 100, tal como PAN hilable en estado fundido, y el polímero fugitivo 29 se eligen para que sean mutuamente incompatibles. Los diversos componentes tienen preferentemente las características de solubilidad apropiadas, de un modo tal que el polímero fugitivo sea soluble en disolvente (si se retira usando un proceso de extracción con disolvente) mientras que, preferentemente, el polímero insoluble sea capaz de resistir la extracción del polímero fugitivo sin perjuicio. Además, se considera altamente beneficioso un equilibrio de adhesión/incompatibilidad entre los componentes de la fibra compuesta. Los componentes se adhieren  
20 de forma ventajosa lo suficiente entre sí para permitir que la fibra de múltiples componentes preextraída se someta a procesamiento textil convencional tal como bobinado, torsión, tejido, tricotado o cardado sin ninguna separación apreciable de los componentes, si así se desea. Por el contrario, preferentemente los polímeros son lo suficientemente incompatibles para que la adhesión entre los componentes sea lo suficientemente débil para proporcionar una fácil disolución durante el proceso de extracción.

25 Como se muestra en las Figuras 1A-1B y las Figuras 2A-2B, la fibra hueca 30 comprende además una parte 80 de volumen externo, preferentemente en forma de una parte 82 de cubierta externa (véase la Figura 4). Como se muestra en las Figuras 1B y 2B, la parte 80 de volumen externo comprende un segundo diámetro externo ( $d_2$ ) 84. El segundo diámetro externo ( $d_2$ ) 84 de la parte 80 de volumen externo de la fibra hueca 30 se puede variar para que se ajuste a una necesidad deseada o para proporcionar unas propiedades deseadas. Por ejemplo, el segundo  
30 diámetro externo ( $d_2$ ) 84 puede variar preferentemente en longitud de aproximadamente 2 micrómetros a aproximadamente 50 micrómetros; más preferentemente, puede variar de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 10 micrómetros; o, lo más preferentemente, puede variar de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 7 micrómetros, o puede tener otra longitud adecuada.

35 Como se muestra en las Figuras 1B y 2B, la parte 80 de volumen externo de la fibra hueca 30 puede comprender además una parte 86 de pared interna, y una parte 88 de pared externa que tiene una superficie externa 90. Como se muestra además en las Figuras 1B y 2B, la parte 80 de volumen externo puede comprender además una parte 92 de cuerpo formada entre la parte 86 de pared interna y la parte 88 de pared externa. Como se muestra en las Figuras 1A y 2A, en la parte 80 de volumen externo está en contacto con y rodea completamente la parte 44 de volumen interno. Preferentemente, la parte 80 de volumen externo rodea cilíndricamente la parte 44 de volumen  
40 interno. Como se muestra en la Figura 3, la parte 44 de volumen interno tiene al menos uno de un módulo 94 de elasticidad y una resistencia 95 que son mayores que al menos uno de un módulo 96 de elasticidad y una resistencia 97 de la parte 80 de volumen externo y, en particular, en la superficie externa 90 de la parte 80 de volumen externo. Preferentemente, la fibra hueca 30 tiene propiedades 98 de gradiente (véase la Figura 4) que varían del módulo 94 de elasticidad y/o la resistencia 95, que son preferentemente mayores en la parte 44 de volumen interno, al módulo 96 de elasticidad y/o la resistencia 97, que son preferentemente menores en la parte 80 de volumen externo y, en particular, en la superficie externa 90 de la parte 80 de volumen externo. Esto da como resultado la fibra hueca 30 que tiene, como se muestra la Figura 4, una resistencia mejorada 102 a la formación 104 de microfracturas en una interfase fibra-matriz 106 entre la superficie externa 90 de la parte 80 de volumen externo de la fibra hueca 30 y una matriz 108 de resina curada o acoplada a la fibra hueca 30.

50 Como se muestra en las Figuras 3-4, la parte 80 de volumen externo de la fibra hueca 30 comprende además uno o más segundos polímero o polímeros 110. Como se muestra en la Figura 4, el segundo polímero 110 comprende un polímero tal como poli(acrilonitrilo) (PAN) 68, brea 70, poli(sulfuro de fenileno) (PPS) 72, viscosa 67, celulosa 69, poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) 71, poli(alcohol vinílico) (PVA) 73, o las combinaciones de los mismos. El primer polímero 66 y el segundo polímero 110 comprenden cada uno el polímero igual o diferente. Alternativamente, el  
55 primer polímero 66 y el segundo polímero 110 pueden comprender cada uno un polímero diferente del mismo, por ejemplo idéntico, polímero o familia de polímeros.

Como se muestra en la Figura 5, se proporciona una fibra hueca 30, preferentemente en forma de una fibra 38 de carbono hueca. La Figura 5 es una ilustración de un diagrama de bloques de otra de las realizaciones de la fibra hueca 30 en forma de la fibra 38 de carbono hueca. Como se muestra en la Figura 5, la fibra hueca 30, tal como la



fibra 38 de carbono hueca, comprende una parte 46 de núcleo interno. La parte 46 de núcleo interno comprende una parte 45 de primer núcleo que tiene un primer diámetro externo ( $d_1$ ) 48, una pluralidad de nanotubos 60 de carbono, y una pluralidad de primeros polímeros 66. El nanotubo o nanotubos 60 de carbono actúan como una plantilla 74 de orientación para la orientación del primer polímero o polímeros 66 en una dirección 76 paralela o básicamente paralela al eje longitudinal 32 de la fibra hueca, tal como la fibra 38 de carbono hueca. Además, el nanotubo o nanotubos 60 de carbono pueden actuar como plantillas de orientación del primer polímero o polímeros 66 en la dirección 76 paralela o básicamente paralela al eje longitudinal 32 de la fibra hueca 30, tal como la fibra 38 de carbono hueca. La parte 46 de núcleo interno comprende además una o más partes 47 de segundo núcleo huecas. En una realización, la parte 47 de segundo núcleo hueca puede comprender una configuración 49 de parte de segundo núcleo hueca individual que se extiende a través de una longitud 33 (véase la Figura 1A) de la fibra hueca 30. Preferentemente, la configuración 49 de la parte de segundo núcleo hueca individual se extiende a través de una parte 51 de centro de la fibra hueca 30. En otra realización, la parte 47 de segundo núcleo hueca comprende una configuración 53 de pluralidad de partes de segundo núcleo huecas, donde cada parte 47 de segundo núcleo hueca se extiende a través de una longitud 33 (véase la Figura 2A) de la fibra hueca 30. Preferentemente, la configuración 53 de pluralidad de partes de segundo núcleo huecas está en forma de una configuración 55 de islas en un mar. La parte 45 de primer núcleo está en contacto y rodea completamente las una o más partes 47 de segundo núcleo huecas.

Como se muestra en la Figura 5, la fibra hueca 30, tal como la fibra 38 de carbono hueca, comprende además una parte 82 de cubierta externa que tiene un segundo diámetro externo ( $d_2$ ) 84 (véase la Figura 1B) y que tiene uno o más segundos polímero o polímeros 110. Preferentemente, la parte 82 de cubierta externa está en contacto con y rodea completamente, y de forma preferente cilíndricamente, la parte 46 de núcleo interno. Como se muestra en la Figura 5, la parte 46 de núcleo interno tiene preferentemente al menos uno de un módulo 96 de elasticidad y una resistencia 95 que son mayores que al menos uno de un módulo 96 de elasticidad y una resistencia 97 de la parte 82 de cubierta externa y, en particular, en la superficie externa 90 de la parte 88 de pared externa de la parte 82 de cubierta externa. El primer polímero 66 y el segundo polímero 110 pueden comprender cada uno el polímero idéntico o igual. Alternativamente, el primer polímero 66 y el segundo polímero 110 pueden comprender cada uno un polímero diferente de una misma familia de polímeros. El primer polímero 66 y el segundo polímero 110 comprenden cada uno un polímero, como se ha discutido anteriormente, tal como poliácridonitrilo (PAN) 68, brea 70, poli(sulfuro de fenileno) (PPS) 72, viscosa 67, celulosa 69, poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) 71, poli(alcohol vinílico) (PVA) 73, o las combinaciones de los mismos. Como se muestra en la Figura 5, la fibra hueca 30, tal como la fibra 38 de carbono hueca, tiene preferentemente propiedades 98 de gradiente que varían del módulo 94 de elasticidad y/o la resistencia 95, que son mayores en la parte 46 de núcleo interno, a un módulo 96 de elasticidad y/o la resistencia 97, que son menores en una parte 82 de cubierta externa y, en particular, en una superficie externa 90 de la parte 88 de pared externa de la parte 82 de cubierta externa. Preferentemente, esto da como resultado la fibra hueca 30, tal como la fibra 38 de carbono hueca, que tiene una resistencia 102 mejorada a la formación 104 de microfisuras en una interfase fibra-matriz 106 entre la fibra hueca 30, tal como la fibra 38 de carbono hueca, y una matriz 108 de resina.

En otra realización de la divulgación, como se muestra en la Figura 6, se proporciona una parte compuesta 100. La Figura 6 es una ilustración de un diagrama de bloques de una de las realizaciones de la parte compuesta 100 que comprende una pluralidad de fibras huecas 30, preferentemente en forma de una pluralidad de fibras 40 basadas en carbono huecas. Al menos una de las fibras 40a basadas en carbono huecas comprende una parte 44 de volumen interno que tiene un primer diámetro externo ( $d_1$ ) 48 (véase la Figura 1B) y que tiene una pluralidad de nanoestructuras 54 y uno o más de los primeros polímero o polímeros 66. La nanoestructura o nanoestructuras 54 actúan como una plantilla 74 de orientación para la orientación de los uno o más primeros polímero o polímeros 66 en una dirección 76 paralela básicamente paralela al eje longitudinal de la al menos una fibra 40a basada en carbono hueca. Además, la nanoestructura o nanoestructuras 54 pueden actuar como plantillas de orientación para los uno o más primeros polímero o polímeros 66 en la dirección 76 paralela o básicamente paralela al eje longitudinal 32 de la al menos una fibra 40a basada en carbono hueca. Como se muestra en la Figura 6, la al menos una fibra 40a basada en carbono hueca comprende una parte 80 de volumen externo que tiene un segundo diámetro externo ( $d_2$ ) 84 (véase la Figura 1B) y que tiene uno o más segundos polímero o polímeros 110. La parte 80 de volumen externo está en contacto con y rodea completamente la parte 44 de volumen interno. Como se muestra en la Figura 6, la parte 44 de volumen interno tiene al menos uno de un módulo 94 de elasticidad y una resistencia 95 que son mayores que al menos uno de un módulo 96 de elasticidad y una resistencia 97 de la parte 80 de volumen externo y, en particular, en la superficie 90 de la parte 88 de pared externa de la parte 80 de volumen externo.

Como se muestra en la Figura 6, la parte compuesta 100 comprende además una matriz 108 de resina curada en la pluralidad de fibras 40 basadas en carbono huecas y curada en la al menos una fibra 40a basada en carbono hueca. El primer polímero 66 y el segundo polímero 110 comprenden cada uno un polímero idéntico o igual. Alternativamente, el primer polímero 66 y el segundo polímero 110 comprenden cada uno un polímero diferente de la misma familia de polímeros. El primer polímero 66 y el segundo polímero 110 comprenden cada uno un polímero, como se ha discutido anteriormente y se muestra en la Figura 4, tal como poliácridonitrilo (PAN) 68, brea 70, poli(sulfuro de fenileno) (PPS) 72, viscosa 67, celulosa 69, poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) 71, poli(alcohol vinílico) (PVA) 73, o las combinaciones de los mismos. La nanoestructura o nanoestructuras 54, como se muestra en la Figura 4, comprenden el nanotubo o nanotubos 58, tal como el nanotubo o nanotubos 60 de carbono, el nanotubo o

nanotubos 62 de haloisita o el nanotubo o nanotubos 64 de nitruro de boro, que promueven la formación de plantilla de un polímero precursor. La al menos una fibra 40a basada en carbono hueca tiene preferentemente propiedades 98 de gradiente que varían del módulo 94 de elasticidad y/o la resistencia 95 en la parte 44 de volumen interno al módulo 96 de elasticidad y/o la resistencia 97 en la parte 80 de volumen externo y, en particular, en la superficie externa 90 de la parte 88 de pared externa de la parte 80 de volumen externo. Preferentemente, esto da como resultado que la al menos una fibra 40a basada en carbono hueca tenga una resistencia 102 mejorada a la formación 104 de microfisuras en una interfase matriz-fibra 106 entre la al menos una fibra 40a basada en carbono hueca y una matriz 108 de resina.

La Figura 7 es una ilustración de una vista en perspectiva de una aeronave 10 a modo de ejemplo que puede incorporar una parte compuesta 100 (véase también la Figura 5) que tiene una o más realizaciones ventajosas de la fibra hueca 30 (véanse las Figuras 1A-6) que se desvelan en el presente documento. Como se muestra en la Figura 7, la aeronave 10 comprende un fuselaje o cuerpo 12, un morro 14, una cabina 16, las alas 18 acopladas de forma operativa al fuselaje o cuerpo 12, una o más unidades 20 de propulsión, un estabilizador 22 vertical de cola, y uno o más estabilizadores 24 horizontales de cola. Aunque la aeronave 10 que se muestra en la Figura 7 es generalmente representativa de una aeronave de pasajeros comercial, las partes compuestas, tales como la parte compuesta 100 para el ala 18 que tiene una o más fibras huecas 30 (véanse las Figuras 1A-6), también se pueden emplear en otros tipos de aeronave. Más específicamente, las enseñanzas de las realizaciones desveladas se pueden aplicar a otra aeronave de pasajeros, aeronave de carga, aeronave militar, aeronave de rotor, y otros tipos de aeronave o vehículos aéreos, así como a vehículos aeroespaciales, satélites, vehículos de lanzamiento espacial, cohetes, y otros vehículos aeroespaciales. También se ha de entender que las realizaciones de los montajes, métodos, y sistemas de acuerdo con la divulgación se pueden utilizar en otros vehículos de transporte, tales como barcos y otras naves marítimas, trenes, automóviles, camiones, autobuses, u otros vehículos de transporte adecuados. También se ha de entender que las realizaciones de los montajes, métodos, y sistemas de acuerdo con la divulgación se pueden usar en diversas estructuras compuestas que tienen una o más de las fibras huecas 30.

En otra realización de la divulgación, como se muestra en las Figuras 8-10, se proporciona un método 200 de preparación de una fibra hueca 30 (véanse las Figuras 1A-6 y 8) que tiene una resistencia 102 mejorada (véase la Figura 8) a la formación 104 de microfisuras (véase la Figura 8) en una interfase fibra-matriz 106 (véase la Figura 8). La Figura 8 es una ilustración de un diagrama esquemático de una realización a modo de ejemplo del método 200 de la divulgación. La Figura 9 es una ilustración de un diagrama de bloques de realizaciones a modo de ejemplo de técnicas 120 de hilado y aparatos 122 de hilado que se pueden usar en las realizaciones del método desvelado 200 de la divulgación. La Figura 10 es una ilustración de un diagrama de flujo de una realización a modo de ejemplo del método 200 de la divulgación.

Como se muestra en las Figuras 8 y 10, el método 200 comprende la etapa 202 de mezclar un primer disolvente 112 (véase la Figura 8) una pluralidad de nanoestructuras 54 (véase la Figura 8), uno o más primeros polímero o polímeros 66 (véase la Figura 8), y un polímero fugitivo 29 que es disociable de la nanoestructura o nanoestructuras 54 y los uno o más primeros polímero o polímeros 66, con el fin de formar una mezcla 114 de la parte de volumen interno (véase la Figura 8). La nanoestructura o nanoestructuras 54 comprenden, como se muestra en la Figura 4, nanotubo o nanotubos 58, tales como nanotubo o nanotubos 60 de carbono, nanotubo o nanotubos 62 de haloisita o nanotubo o nanotubos 64 de nitruro de boro, que estimulan la formación de plantilla de un polímero precursor. El polímero fugitivo 29 puede comprender un polímero tal como metacrilato de polimetilo, poli(alcohol vinílico), óxido de polietileno, poli(acrilamida), ácido poliláctico, poliestireno, o resinas de copoliéster solubles en agua, copolímeros, terpolímeros, o las mezclas de los mismos, u otro polímero adecuado. La nanoestructura o nanoestructuras 54, tales como nanotubo o nanotubos 60 de carbono, pueden estar en una cantidad de aproximadamente un 0,01 % a aproximadamente un 10 % en peso de la mezcla 114 de la parte de volumen interno. Las nanoestructuras, tales como los nanotubos de carbono, pueden estar dispersas en la mezcla 114 de la parte de volumen interno por medios mecánicos y/o químicos (por ejemplo, dispersantes o tensioactivos).

Como se muestra en las Figuras 8 y 10, el método 200 comprende además la etapa 204 de mezclar en un segundo disolvente 116 (véase la Figura 8) uno o más segundos polímero o polímeros 110 (véase la Figura 8) con el fin de formar una mezcla 118 de la parte de volumen externo (véase la Figura 8). El primer polímero 66 y el segundo polímero 110 comprenden cada uno un polímero idéntico o igual. Alternativamente, el primer polímero 66 y el segundo polímero 110 comprenden cada uno un polímero diferente de la misma familia de polímeros. El primer polímero 66 y el segundo polímero 110 comprenden cada uno un polímero, como se ha discutido anteriormente y como se muestra en la Figura 4, tal como poli(acrilonitrilo) (PAN) 68, brea 70, poli(sulfuro de fenileno) (PPS) 72, viscosa 67, celulosa 69, poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) 71, poli(alcohol vinílico) (PVA) 73, o las combinaciones de los mismos, u otro polímero adecuado.

El primer disolvente 112 y el segundo disolvente 116 pueden comprender cada uno un disolvente idéntico o igual. Alternativamente, el primer disolvente 112 y el segundo disolvente 116 pueden comprender cada uno un disolvente diferente. El primer disolvente 112 y el segundo disolvente 116 pueden comprender cada uno un disolvente tal como dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilsulfona (DMSO<sub>2</sub>), carbonato de etileno, carbonato de propileno (PPC), cloroacetonitrilo, fosfato de dimetilo (DDVP), anhídrido acético (Ac<sub>2</sub>O), u otro

disolvente adecuado.

Como se muestra en las Figuras 8 y 10, el método 200 comprende además la etapa 206 de hilar la mezcla 114 de la parte de volumen interno y la mezcla 118 de la parte de volumen externo y extraer el polímero fugitivo 29 de la mezcla 114 de la parte de volumen interno con el fin de formar una fibra hueca precursora 31. El hilado puede comprender una técnica 120 de hilado conocida (véase la Figura 9) que use un aparato 122 de hilado conocido (véase la Figura 9). En particular, como se muestra en la Figura 9, la técnica 120 de hilado puede comprender hilado 124 en solución usando un aparato 126 de hilado en solución, hilado 128 en gel usando un aparato 130 de hilado en gel, hilado 136 por vía húmeda usando un aparato 138 de hilado por vía húmeda, electrohilado 140 usando un aparato 142 de electrohilado, hilado 144 en seco usando un aparato 146 de hilado en seco, y las combinaciones de los mismos, u otro proceso de hilado adecuado. Además, se conocen el hilado 132 en estado fundido que usa un aparato 134 de hilado en estado fundido y el hilado 148 por extrusión que usa un aparato 150 de hilado por extrusión.

Como se muestra en las Figuras 8 y 10, el método 200 comprende además la etapa 208 de calentar la fibra precursora 31 para oxidar 152 la fibra precursora 31 y para cambiar una estructura 154 de enlace molecular de la fibra precursora 31. Por ejemplo, las fibras precursoras 31 se pueden someter a carbonización que comprende el calentamiento de las fibras precursoras 31 oxidadas a una temperatura que varía de aproximadamente 600 grados Celsius a aproximadamente 3000 grados Celsius.

La mezcla 114 de la parte de volumen interno y la mezcla 118 de la parte de volumen externo se pueden extraer y alimentar a un montaje bastidor de hilera capaz de producir fibras que comprenden dimensiones a nanoescala y que alinean básicamente las nanoestructuras, tales como los nanotubos de carbono, con el primer polímero 66, tal como PAN. En diversas realizaciones, el polímero fugitivo 29 que es disociable del PAN hilable en estado fundido se puede proporcionar a una extrusora separada. La mezcla 114 de la parte de volumen interno y la mezcla 118 de la parte de volumen externo y el polímero fugitivo 29 se pueden extraer por separado y alimentar a un montaje de bastidor de hilera capaz de producir fibras de múltiples componentes que comprenden dimensiones a nanoescala en una configuración 55 de islas en el mar y que alinean básicamente las nanoestructuras, tales como los nanotubos de carbono, con el primer polímero 66, tal como el polímero de PAN. Si se produce una configuración de islas en el mar, los diversos métodos incluyen extracción del polímero fugitivo 29 de las fibras de múltiples componentes para formar fibras de PAN. Tales fibras se pueden oxidar por calentamiento suficiente de las fibras de PAN. La oxidación puede implicar el calentamiento de las fibras de PAN a aproximadamente 300 grados Celsius. El polímero de PAN cambia de una estructura de escalera a una estructura de anillo estable como entenderán los expertos en la materia. Para formar fibras de carbono continuas, que estén reforzadas con nanoestructuras, tales como nanotubos de carbono, que estén básicamente alineadas entre las mismas, las fibras de PAN oxidadas se pueden someter a una carbonización. La carbonización puede comprender el calentamiento de las fibras oxidadas a una temperatura que varía de aproximadamente 600 grados Celsius a aproximadamente 3000 grados Celsius.

Los parámetros de extrusión para la preparación de fibras de filamentos continuos de múltiples componentes que comprenden una mezcla de polímero de PAN/nanotubo de carbono y el polímero fugitivo para proporcionar una fibra que tiene dimensiones a nanoescala de acuerdo con las realizaciones que se describen en el presente documento pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas. Sin embargo, en general, para formar una fibra de múltiples componentes, se extruyen al menos dos polímeros (por ejemplo, la mezcla de PAN/nanotubo de carbono y el polímero fugitivo) por separado y se alimentan a un sistema de distribución de polímeros en el que los polímeros se introducen en una placa de una hilera. Los polímeros siguen rutas separadas en la hilera de fibra y se combinan en un orificio de la hilera. La hilera se configura de un modo tal que el extrudato tenga la sección transversal de fibra global deseada (por ejemplo, redonda, trilobular, etc.). Tal proceso se describe, por ejemplo, en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.162.074 de Hills.

Como se muestra en las Figuras 8 y 10, el método 200 comprende además la etapa 210 de obtener una fibra hueca 30 que comprende una parte 44 de volumen interno con un primer diámetro externo ( $d_1$ ) 48 (véase la Figura 1B) y que tiene una parte 45 de primer núcleo con la nanoestructura o nanoestructuras 54 y con los uno o más primeros polímero o polímeros 66 que están orientados en una dirección 76 paralela a un eje longitudinal 32 de la fibra hueca 30. La parte 44 de volumen interno tiene además una o más partes 47 de segundo núcleo huecas. La parte 45 de primer núcleo está en contacto con y rodea, preferentemente rodea completamente, las una o más partes 47 de segundo núcleo huecas. La fibra hueca 30 comprende además una parte 80 de volumen externo con un segundo diámetro externo ( $d_2$ ) 84 (véase la Figura 1B) y que tiene los uno o más segundos polímero o polímeros 110. La parte 80 de volumen externo está en contacto con y rodea completamente la parte 44 de volumen interno. Como se muestra en la Figura 8, la parte 44 de volumen interno tiene al menos uno de un módulo 94 de elasticidad y una resistencia 95, es decir, un módulo de elasticidad y/o una resistencia, que son mayores que al menos uno de un módulo 96 de elasticidad y una resistencia 97, es decir, un módulo de elasticidad y/o una resistencia, de la parte 80 de volumen externo y, en particular, de la superficie externa 90 de la parte 88 de pared externa de la parte 80 de volumen externo. Preferentemente, esto da como resultado una fibra hueca 30 que tiene una resistencia 102 mejorada a la formación 104 de microfracturas en la interfase fibra-matriz 106 entre la fibra hueca 30 y la matriz 108 de resina. La fibra hueca 30 puede comprender preferentemente una fibra 38 de carbono hueca (véase la Figura 3),

una fibra 40 basada en carbono hueca (véase la Figura 3) tal como una fibra 42 de grafito hueca (véase la Figura 3), u otra fibra hueca adecuada.

5 Como se muestra en la Figura 10, el método 200 comprende opcionalmente además la etapa 212 de curar una matriz 108 de resina en una pluralidad de las fibras huecas 30 para formar una parte compuesta 100 (véanse las Figuras 6-7).

10 En diversas realizaciones del método 200 que se desvela en el presente documento, el primer polímero 66 y el segundo polímero 110 se seleccionan por lo general para que tengan temperaturas de fusión de un modo tal que el primer y el segundo polímeros 66, 110, respectivamente, se puedan hilar con un rendimiento de polímero que permita el hilado de los componentes a través de un capilar común básicamente a la misma temperatura sin la degradación de uno de los componentes. Después de la extrusión a través de una boquilla, las hebras, o filamentos, de fluido delgadas resultantes pueden permanecer en estado fundido durante cierta distancia antes de que se solidifiquen por enfriamiento en un medio fluido circundante, que puede ser aire frío y soplado a través de las hebras. Una vez se solidifican, los filamentos se pueden recoger en un cilindro de tracción u otra superficie de captación. Para filamentos continuos, las hebras se pueden recoger en un cilindro de tracción que atrae corrientes de fluido delgadas en proporción a la velocidad del cilindro de tracción de captación.

15 Se puede procesar además una fibra de filamento continua en una fibra cortada. En el procesamiento de fibras cortadas, se pueden reunir grandes cantidades, por ejemplo, de 1.000 a 100.000 filamentos, de filamento continuo después de la extrusión para formar un cable para su uso en un procesamiento adicional, como se conoce en la técnica. El uso de tales cables también se conoce en aplicaciones de filamento continuo. Se puede aplicar opcionalmente una solución de acabado para ayudar en el procesamiento de la fibra, como se conoce en la técnica. Dicha solución de acabado se puede elegir para que no interfiera con procesos posteriores tales como extracción y diversos tratamientos térmicos.

20 De acuerdo con ciertas realizaciones, se puede conseguir una mayor alineación molecular mientras se producen fibras reforzadas con nanotubos de carbono debido a las restricciones geométricas impuestas durante el hilado. Estas restricciones son preferentemente mayores que las realizadas cuando se producen fibras de mayor diámetro. Además, la hilera de la técnica de hilado y el aparato de hilado se pueden diseñar para permitir el ajuste a medida del diámetro de filamento y/o el espesor de pared. Como tal, se puede conseguir un intervalo completo de propiedades.

25 La tecnología de distribución de polímeros que permite la producción económica de fibras de tamaño micro y nanométrico puede usar técnicas similares a la tecnología de placa de circuito impreso para fabricar los componentes del bastidor de hilera. Estos componentes precisos se pueden usar para distribuir polímeros con precisión en un área extremadamente pequeña disponible en el bastidor de hilera. Tales bastidores de hilera permiten la producción económica y práctica de fibras de tamaño micro y nanométrico. Tales bastidores de hilera se pueden proporcionar por Hills, Inc. de West Melbourne, Florida.

30 Preferentemente, se pueden producir fibras de carbono continuas con estructuras de características a nanoescala incluyendo nanotubos de carbono básicamente alineadas en las mismas de acuerdo con las realizaciones desveladas mediante la utilización de un bastidor de hilera que tiene un sistema de distribución que proporciona un nivel de precisión para permitir la producción de características a nanoescala en secciones transversales de fibra/filamento, en especial fibras de tipo islas en un mar a nanoescala. Preferentemente, las restricciones geométricas impuestas por el sistema de distribución preciso de tales bastidores de hilera alinean básicamente los nanotubos de carbono a lo largo de un eje longitudinal de la fibra. De forma más específica, las restricciones geométricas impuestas por la elección del bastidor de hilera ayudan a hacer que el PAN y los nanotubos de carbono lleguen a estar básicamente alineados entre sí a lo largo de la dirección longitudinal de la fibra. Por ejemplo, el PAN se puede orientar básicamente a lo largo de los nanotubos de carbono que están alineados en la dirección longitudinal de la fibra básicamente en la sección transversal completa de un precursor de PAN que tiene una sección transversal de tipo panal. Del mismo modo, los nanotubos de carbono se pueden alinear básicamente con básicamente la sección transversal completa de una fibra de carbono continua con características a nanoescala que tiene una sección transversal de tipo panal en la dirección longitudinal de la fibra.

35 Como tales, las fibras huecas de PAN reforzadas con nanotubos de carbono resultantes que se desvelan en el presente documento se pueden grafitizar de forma beneficiosa en fibras de carbono estructurales. Tales fibras de PAN reforzadas con nanotubos de carbono pueden incluir dimensiones de nanotubos para proporcionar propiedades mejoradas. Los precursores de PAN pueden haber retirado el polímero fugitivo, si estuviera presente, antes de o durante la oxidación y carbonización para producir una fibra de carbono hueca.

40 De acuerdo con diversas realizaciones alternativas, el PAN hilable en estado fundido se puede reemplazar con otros polímeros tales como brea (preferentemente brea mesofásica) o poli(sulfuro de fenileno) (PPS). En tal realización, los nanotubos de carbono se pueden mezclar en brea fundida a o ligeramente por encima de su temperatura de

ablandamiento. La mezcla se calienta a continuación a una temperatura de extrusión que puede estar de aproximadamente 20 grados Celsius a aproximadamente 30 grados Celsius por encima de la temperatura de ablandamiento y se puede extruir una fibra de brea mediante hilado en estado fundido como se discute en el presente documento. La fibra basada en brea, que tiene nanotubos de carbono, se puede oxidar después y carbonizar a continuación.

Las realizaciones desveladas de la fibra hueca 30 y el método 200 proporcionan una fibra hueca de núcleo-corteza en la que tanto la parte 46 de núcleo interno como la parte 82 de cubierta externa están hechas del mismo material de polímero, preferentemente poliacrilonitrilo (PAN) 68 (véase la Figura 4). Una nueva característica es que en la parte 46 de núcleo interno, el PAN 68 contiene nanoestructura o nanoestructuras 54 que son nanotubo o nanotubos 58, tales como nanotubo o nanotubos 60 de carbono (véase la Figura 4). La nanoestructura o nanoestructuras 54 que son nanotubo o nanotubos 58, tales como nanotubo o nanotubos 60 de carbono (véase la Figura 4), actúan como plantillas 74 de orientación (véase la Figura 4) para orientar las moléculas del PAN 68 con el fin de proporcionar mayor rigidez y resistencia en comparación con las fibras conocidas que tienen solo PAN.

Además, la formación de plantilla o el efecto de orientación de la nanoestructura o nanoestructuras 54 que son nanotubo o nanotubos 58, tales como nanotubo o nanotubos 60 de carbono (véase la Figura 4), permite una microestructura ordenada y cristalina, en comparación con las fibras conocidas que pueden tener una estructura amorfa en la parte del núcleo de la fibra. Además, las realizaciones desveladas de la fibra hueca 30 y el método 200 proporcionan una fibra hueca de núcleo-cubierta con resistencia y rigidez mejoradas para un peso reducido con poco o ningún efecto en el coste. El uso de tales nanoestructura o nanoestructuras 54 en la parte 44 de volumen interno, tal como la parte 46 de núcleo interno, alinea las cadenas de polímero de los uno o más primeros polímero o polímeros 66 para crear una mayor rigidez en la parte 44 de volumen interno y una menor rigidez en la superficie externa 90 de la parte 88 de pared externa de la parte 80 de volumen externo de la fibra hueca 30. De ese modo, cualquier posible desajuste en la interfase fibra-matriz 106 entre la rigidez de la matriz 108 de resina y la rigidez de la fibra hueca 30 se minimiza o elimina. La realizaciones desveladas de la fibra hueca 30 y el método 200 proporcionan una nanofibra de núcleo-cubierta que está funcionalmente graduada y tiene preferentemente propiedades 98 de gradiente que varían del módulo 94 de elasticidad y/o la resistencia 95 en la parte 44 de volumen interno al módulo 96 de elasticidad y/o la resistencia 97 en la parte 80 de volumen externo y, en particular, en la superficie externa 90 de la parte 88 de pared externa de la parte 80 de volumen externo de la fibra hueca 30.

Este efecto se consigue por combinación de hilado de núcleo-cubierta con orientación de plantilla mediante dichas nanoestructura o nanoestructuras 54 en la parte 44 de volumen interno de la fibra hueca 30. De ese modo, las propiedades de la interfase fibra-matriz 106 de módulo de elasticidad, resistencia a la tracción, rigidez, y otras propiedades mejoran en la interfase fibra-matriz 106. Esto da como resultado una mejora de la resistencia de la fibra hueca 30 a la formación 104 de microfracturas en la interfase fibra-matriz 106 entre la fibra hueca 30 y una matriz 108 de resina.

Las realizaciones desveladas de la fibra hueca 30 y el método 200 proporcionan una fibra 38 de carbono hueca funcionalmente graduada en la que la parte 80 de volumen externo de la fibra hueca 30 tiene diferentes propiedades de la parte 44 de volumen interno y la parte de volumen interno también comprende áreas significativas que están continuamente huecas a lo largo de la longitud de la fibra hueca 30. Las una o más partes 47 de segundo núcleo huecas de la parte 45 de núcleo interna de la fibra hueca 30 introducen una o más partes huecas en el centro de la fibra hueca 30 para reducir el peso mientras se mantiene el rendimiento. Las partes ahuecadas pueden ser islas localizadas o extenderse a lo largo de longitud de la fibra.

Las realizaciones desveladas de la fibra hueca 30 y el método 200 proporcionan en una realización una configuración de parte 82 de cubierta externa - parte 45 de primer núcleo - parte 47 de segundo núcleo hueca y en otra realización parte de núcleo de configuración 55 de islas en el mar de parte 82 de cubierta externa. La parte 82 de cubierta externa en ambas realizaciones es preferentemente polímero sin relleno. La parte 45 de primer núcleo puede comprender uno o más polímeros idénticos o diferentes a los polímeros que comprenden la parte 82 de cubierta externa y comprende además nanotubos, tales como nanotubos de carbono, que sirven para alinear el polímero a lo largo de la longitud de la fibra hueca 30 para aumentar las propiedades mecánicas y para formar una estructura más altamente gráfica que la cubierta o vaina cuando la fibra hueca se grafitiza. La parte 47 de segundo núcleo hueca se forma a partir de un polímero fugitivo 29 que desaparece durante la conversión de la fibra precursora 31 en carbono para dejar un centro un hueco. En la configuración 55 de islas en un mar, las islas comprenden la parte 47 de segundo núcleo hueca y el mar comprende el material de la parte 45 de primer núcleo de un modo tal que, durante la conversión de la fibra precursora 31 o en carbono, las islas desaparecen dejando las partes 47 de segundo núcleo huecas. Se produce una fibra hueca de núcleo-corteza en la que tanto la parte de núcleo interna como la parte de cubierta o vaina externa están hechas del mismo material básico - por ejemplo, poliacrilonitrilo (PAN). La diferencia clave es que en la parte de núcleo interna el PAN contiene nanotubos, tales como nanotubos de carbono. Los nanotubos, tales como los nanotubos de carbono, actúan para formar una plantilla de las moléculas de PAN para proporcionar una estructura más gráfica con mayor rigidez y resistencia que la disponible a partir de PAN solo. Además, tal formación de plantilla o efecto de orientación de los nanotubos, tales como los nanotubos de carbono, permite una microestructura gráfica ordenada.

Numerosas modificaciones y otras realizaciones de la divulgación vendrán a la mente del experto en la materia a la que pertenece la presente divulgación teniendo el beneficio de las enseñanzas presentadas en las descripciones precedentes y las figuras asociadas. Las realizaciones descritas en el presente documento pretenden ser ilustrativas y no pretenden ser limitantes ni exhaustivas.

## REIVINDICACIONES

## 1. Una fibra hueca que comprende:

una parte (44) de volumen interno que comprende:

5 una parte (45) de primer núcleo que tiene una pluralidad de nanoestructuras (54) y uno o más primeros polímeros, en la que las nanoestructuras (54) son nanotubos (58); una o más partes (47) de segundo núcleo huecas, estando la parte (45) de primer núcleo en contacto con y rodeando las una o más partes (47) de segundo núcleo huecas; y

10 la fibra hueca comprende además una parte (80) de volumen externo que tiene uno o más segundos polímeros, estando la parte (80) de volumen externo en contacto con y rodeando completamente la parte (44) de volumen interno, en la que la parte (44) de volumen interno tiene al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia que son mayores que al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia de la parte (80) de volumen externo, y  
 15 en la que los uno o más primeros polímeros y los uno o más segundos polímeros pueden comprender un polímero que comprende poliacrilonitrilo (PAN), brea, poli(sulfuro de fenileno) (PPS), viscosa, celulosa, poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(alcohol vinílico) (PVA), o las combinaciones de los mismos, y en la que los uno o más primeros polímeros y los uno o más segundos polímeros son los mismos polímeros o son polímeros diferentes de la misma familia de polímeros.

20 2. La fibra hueca de la reivindicación 1, en la que las una o más partes (47) de segundo núcleo huecas comprenden una configuración (90) de parte de segundo núcleo hueca individual que se extiende a través de una longitud de la fibra hueca.

3. La fibra hueca de la reivindicación 1, en la que las una o más partes (47) de segundo núcleo huecas comprenden una configuración (53) de pluralidad de partes de segundo núcleo huecas que se extiende a través de una longitud de la fibra hueca para formar una configuración de islas en un mar.

25 4. Un método de preparación de una fibra hueca que tiene resistencia mejorada a la formación de microfracturas en una interfase fibra-matriz, comprendiendo el método:

mezclar en un primer disolvente (112) una pluralidad de nanoestructuras (54), uno o más primeros polímeros, y un polímero fugitivo (28) que es disociable de las nanoestructuras y los uno o más primeros polímeros, con el fin de formar una mezcla (114) de la parte de volumen interno, en la que las nanoestructuras (54) son nanotubos (58);  
 30 mezclar en un segundo disolvente (116) uno o más segundos polímeros con el fin de formar una mezcla (118) de la parte de volumen externo, en el que los uno o más primeros polímeros y los uno o más segundos polímeros son los mismos polímeros o son polímeros diferentes de la misma familia de polímeros;  
 hilar la mezcla de la parte de volumen interno y la mezcla de la parte de volumen externo y extraer el polímero fugitivo de la mezcla de la parte de volumen interno con el fin de formar una fibra precursora (31);  
 35 calentar la fibra precursora (31) para oxidar la fibra precursora y para cambiar una estructura de enlace molecular de la fibra precursora; y,  
 obtener una fibra hueca que comprende:

40 una parte (44) de volumen interno que tiene una parte (45) de primer núcleo con las nanoestructuras y con los uno o más primeros polímeros estando orientados en una dirección paralela a un eje longitudinal de la fibra hueca, teniendo además la parte (44) de volumen interno una o más partes (47) de segundo núcleo huecas, estando la parte (45) de primer núcleo en contacto con y rodeando las una o más partes de segundo núcleo huecas, y,  
 una parte (80) de volumen externo que tiene los uno o más segundos polímeros, estando la parte (80) de volumen externo en contacto con y rodeando completamente la parte (44) de volumen interno,  
 45 en el que la parte (44) de volumen interno tiene al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia que son mayores que al menos uno de un módulo de elasticidad y una resistencia de la parte (80) de volumen externo.

5. El método de la reivindicación 4, en el que los uno o más primeros polímeros y los uno o más segundos polímeros comprenden cada uno un polímero que comprende poliacrilonitrilo (PAN), brea, poli(sulfuro de fenileno) (PPS), viscosa, celulosa, poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(alcohol vinílico) (PVA), o las combinaciones de los mismos.

6. El método de las reivindicaciones 4 y 5, en el que el primer disolvente (112) y el segundo disolvente (116) comprenden cada uno un disolvente que comprende dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilsulfona (DMSO<sub>2</sub>), carbonato de etileno, carbonato de propileno (PPC),

cloroacetoneitrilo, fosfato de dimetilo (DDVP), o anhídrido acético (Ac<sub>2</sub>O).

7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el polímero fugitivo (28) comprende poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico), poli(óxido de etileno), poliacrilamida, poli(ácido láctico), poliestireno, poliéster, o resinas de copoliéster solubles en agua, copolímeros, terpolímeros, o las mezclas de los mismos.

5 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que las una o más partes (47) de segundo núcleo huecas comprenden una configuración (90) de la parte de segundo núcleo hueca que se extiende a través de una longitud de la fibra hueca.

10 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que las una o más partes (47) de segundo núcleo huecas comprenden una configuración de pluralidad de partes (47) de segundo núcleo huecas que se extiende a través de una longitud de la fibra hueca para formar una configuración de islas en un mar.



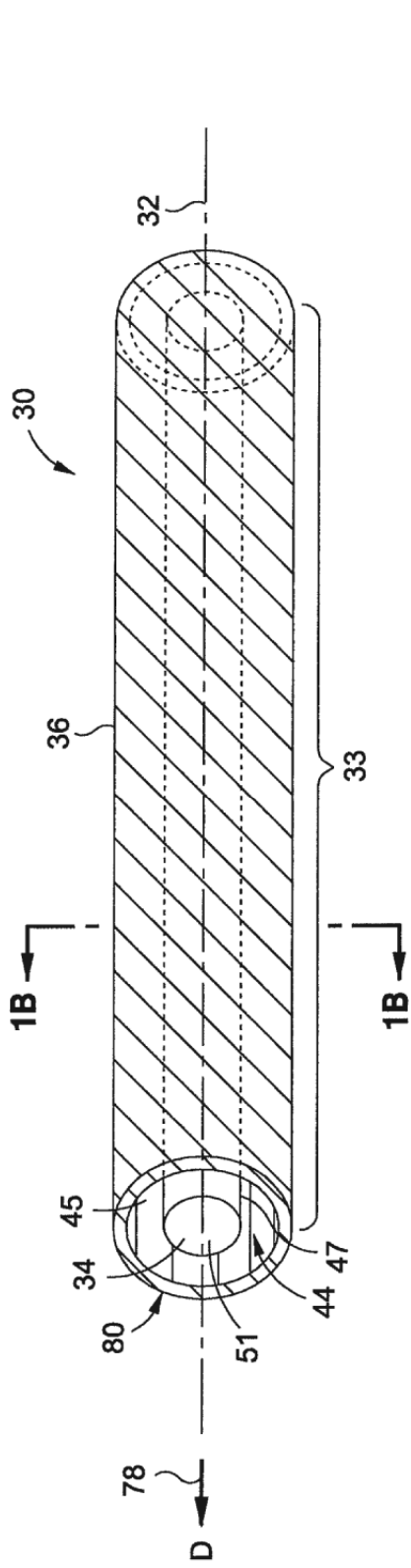


FIG. 1A

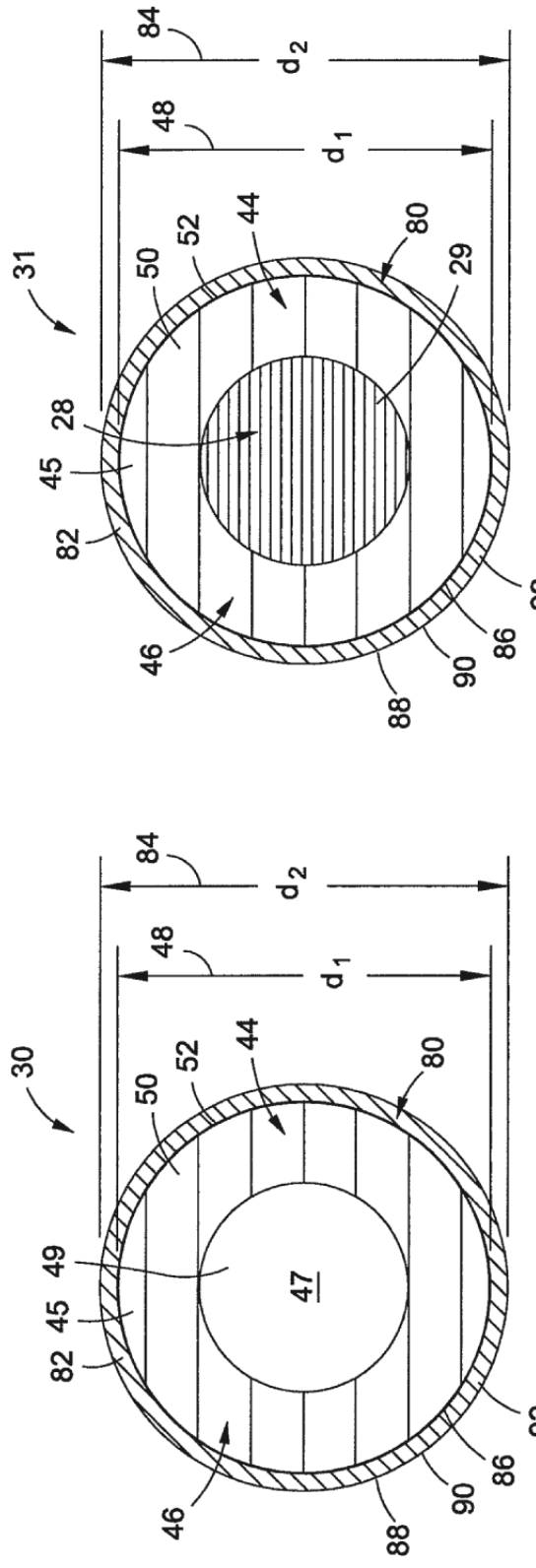


FIG. 1B

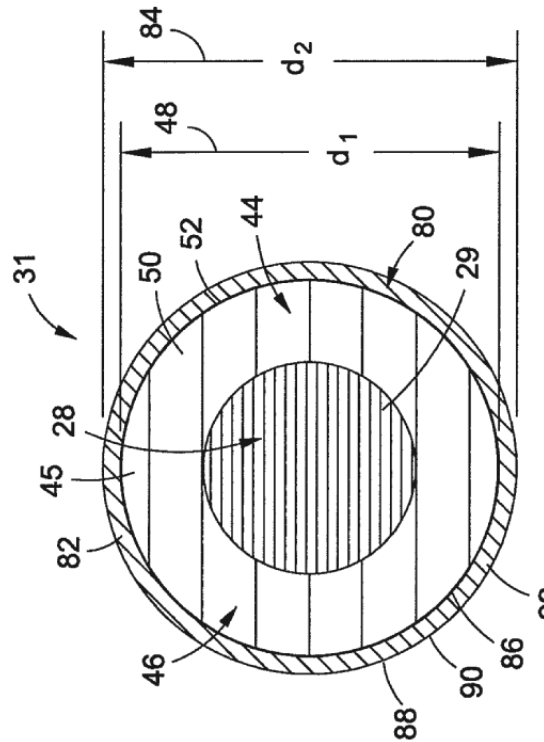


FIG. 1C

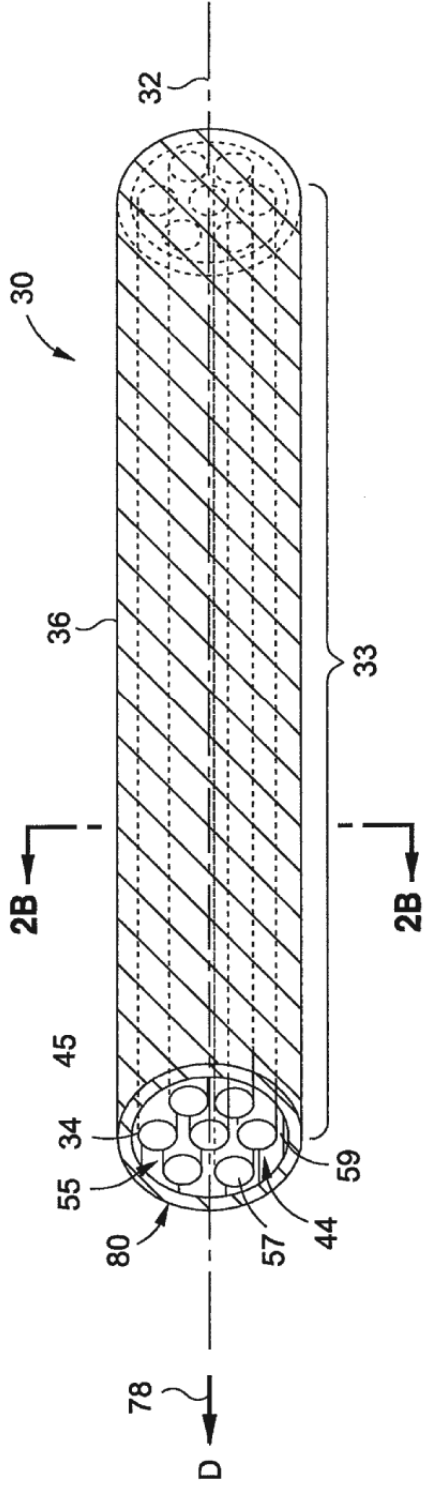


FIG. 2A

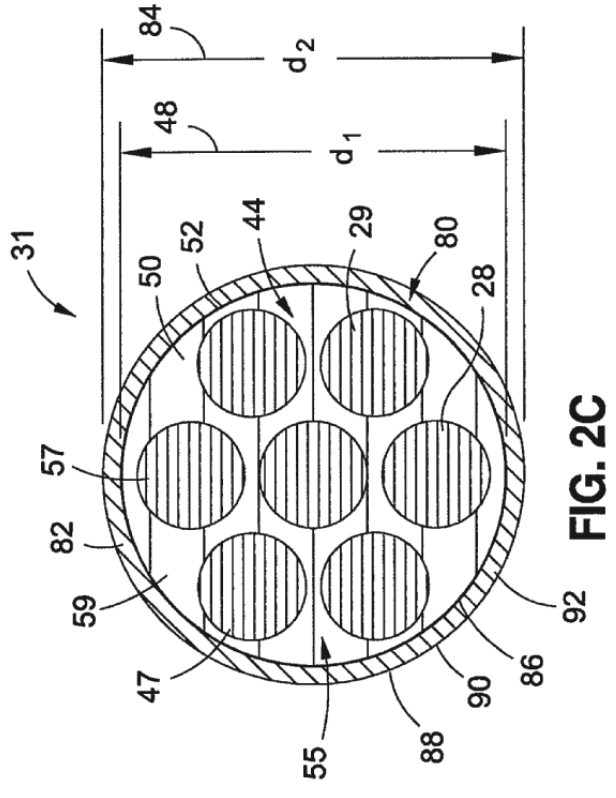


FIG. 2C

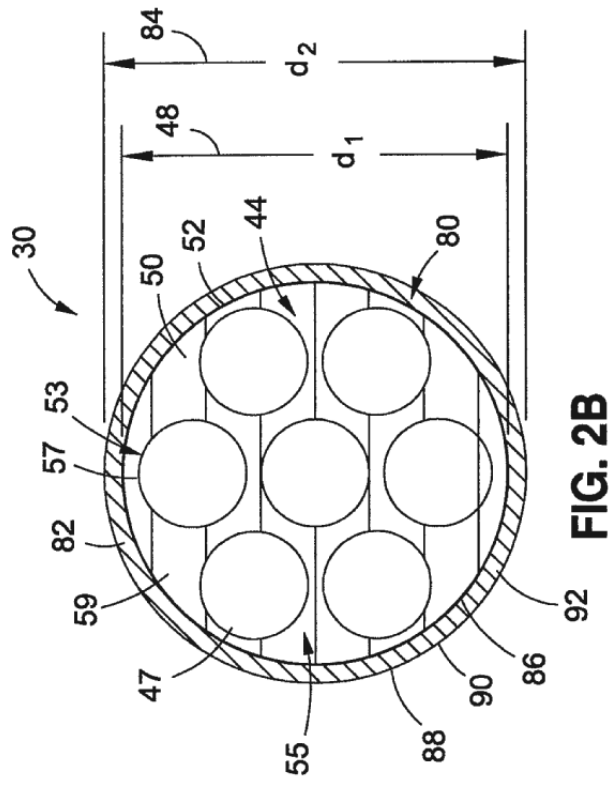
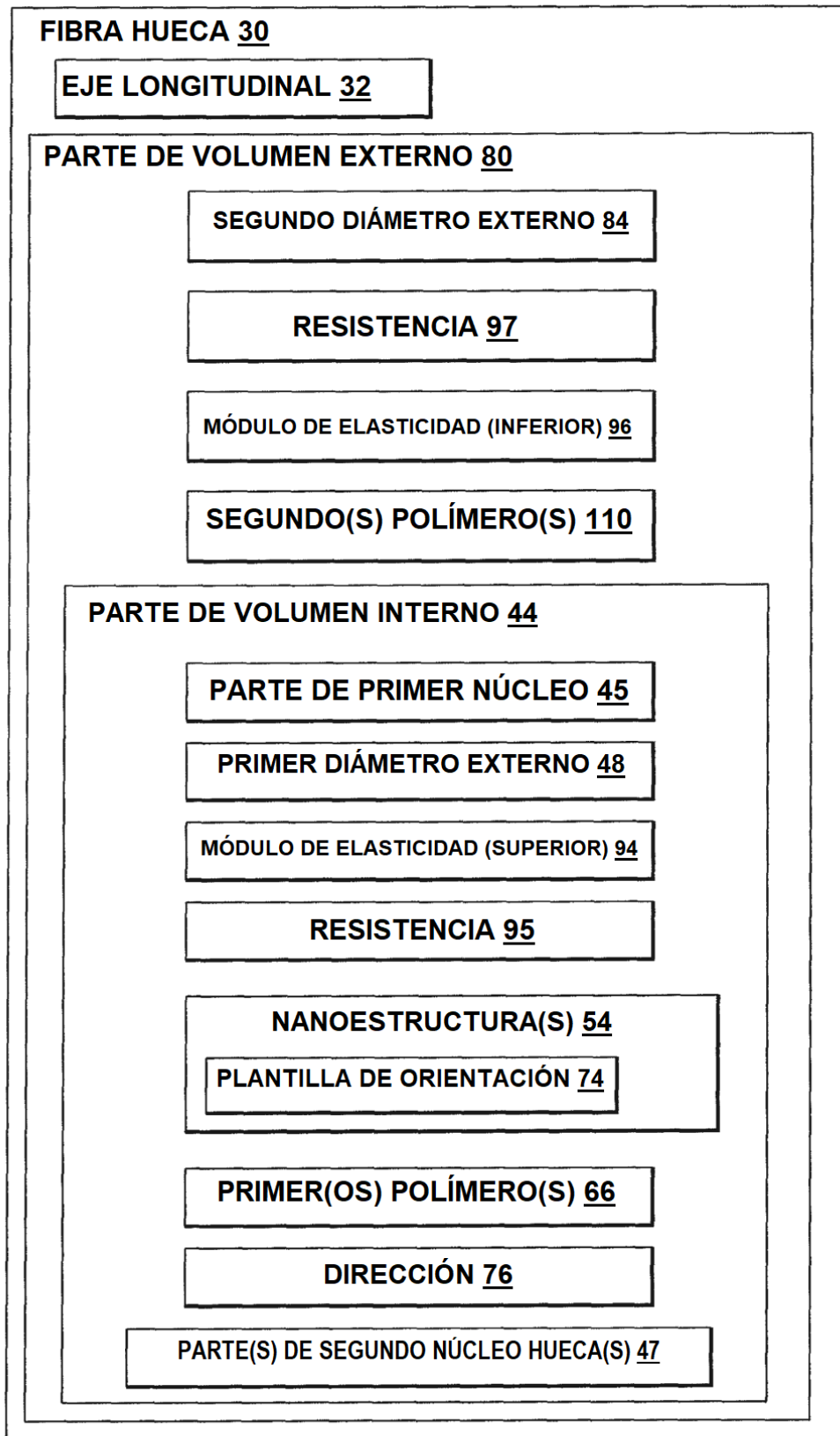


FIG. 2B



**FIG. 3**

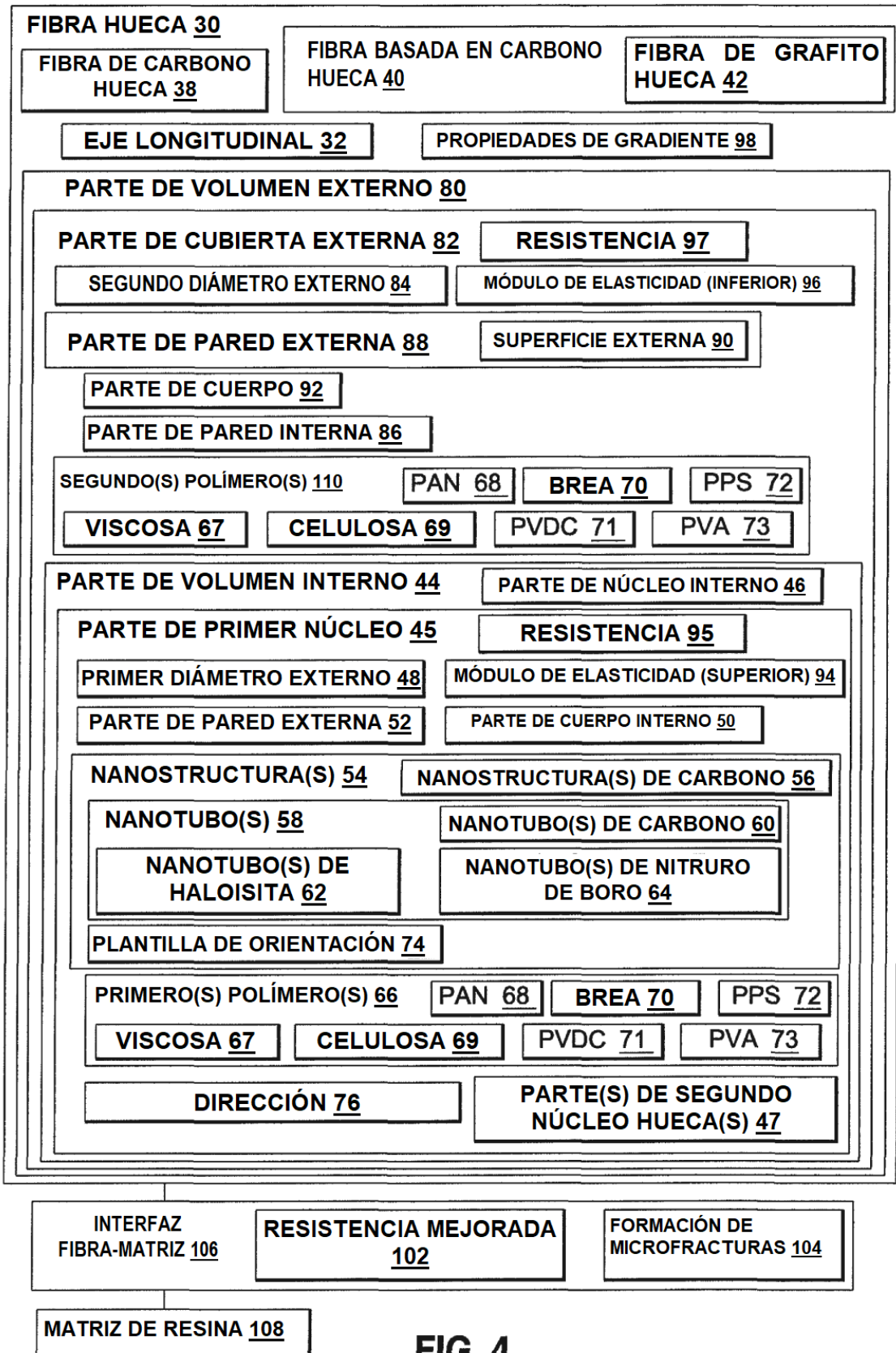
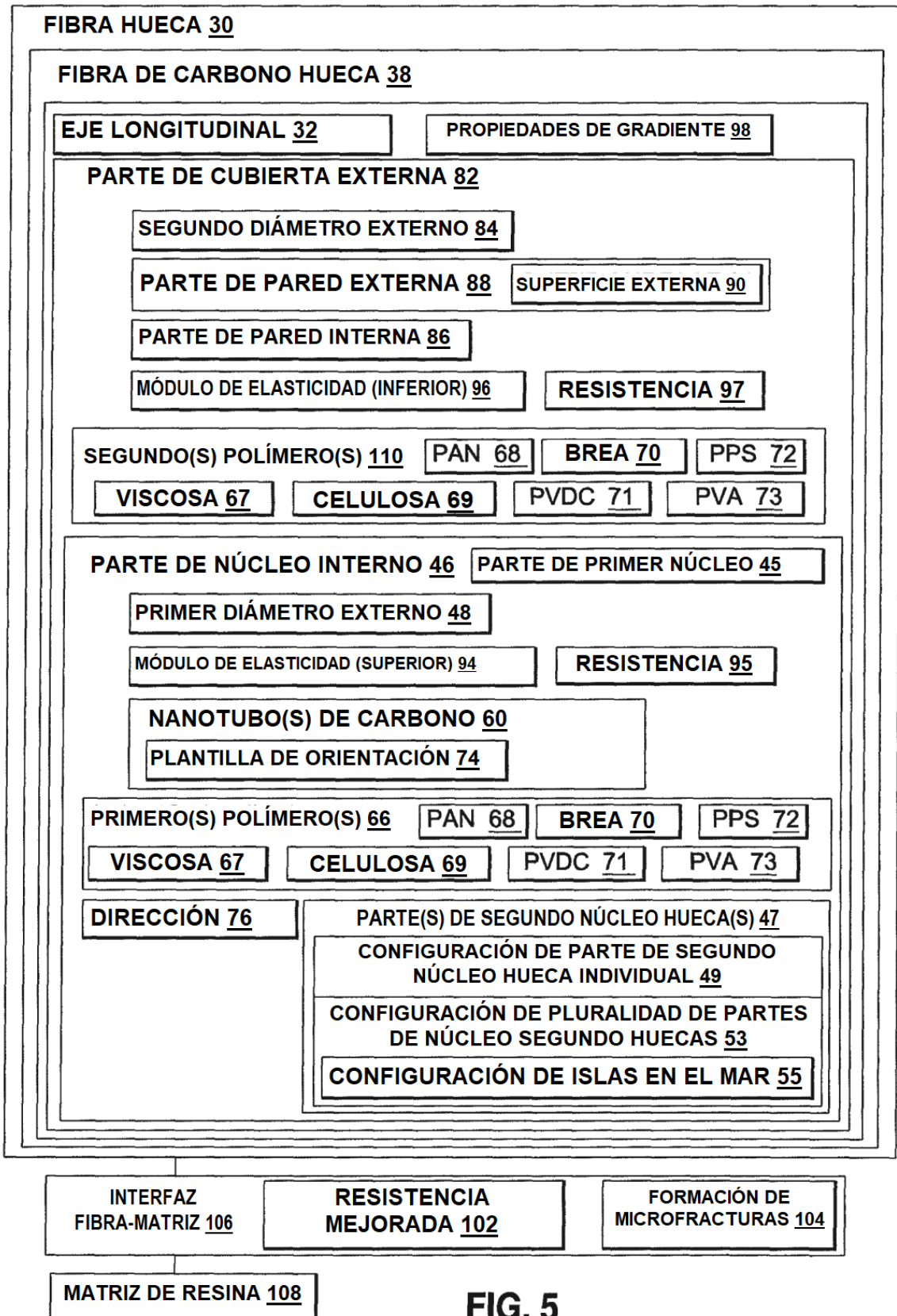
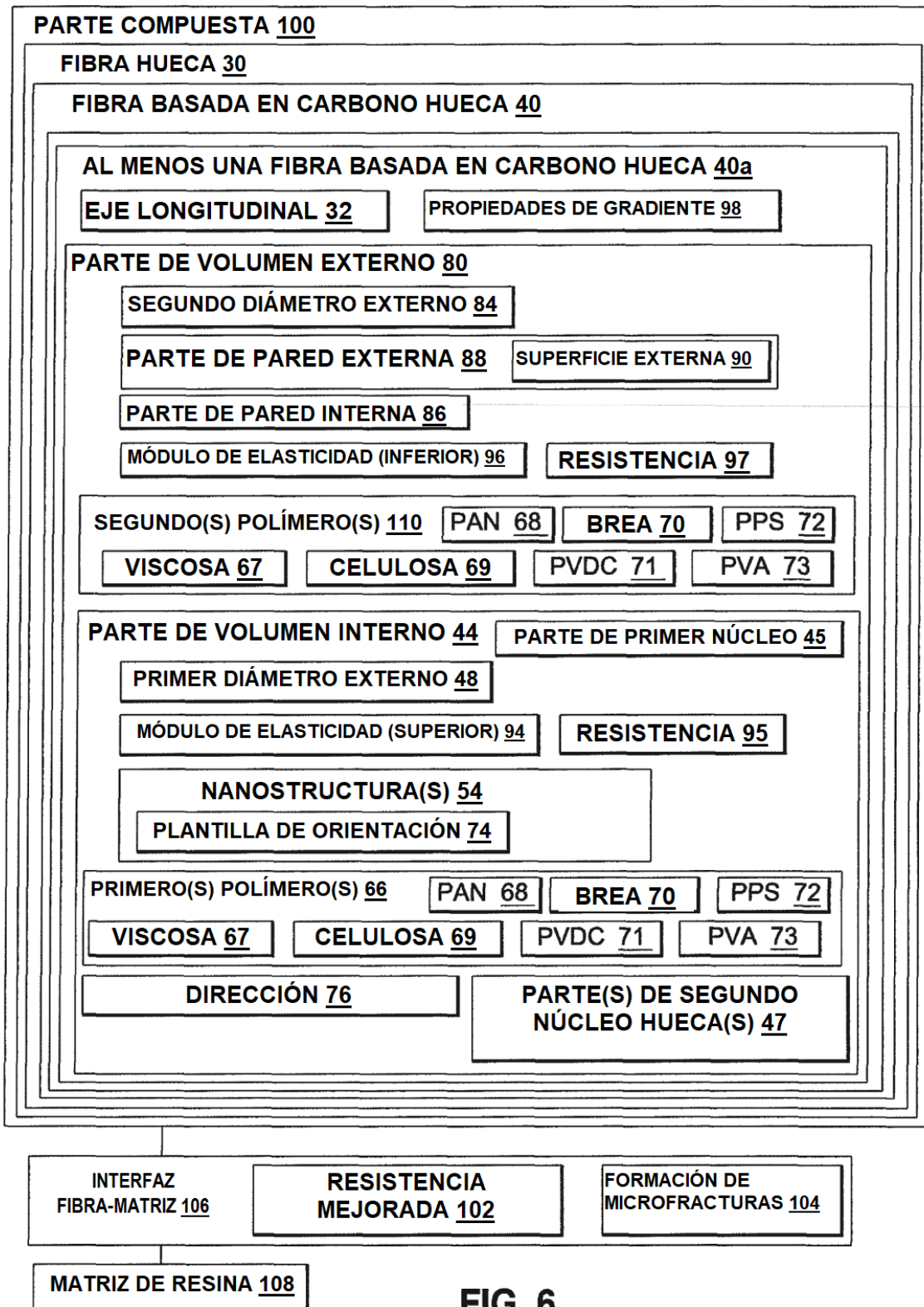


FIG. 4



**FIG. 5**



**FIG. 6**

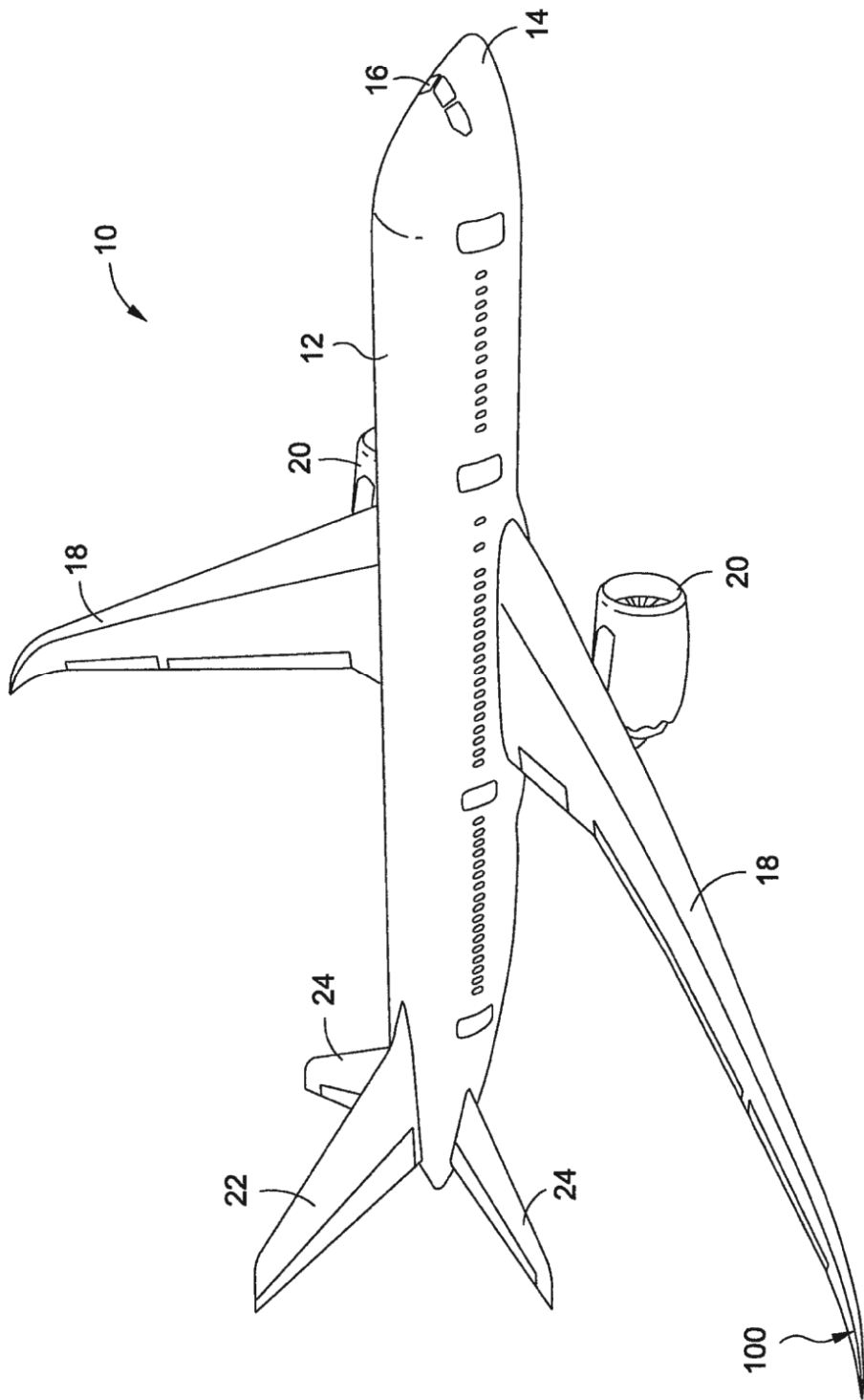


FIG. 7

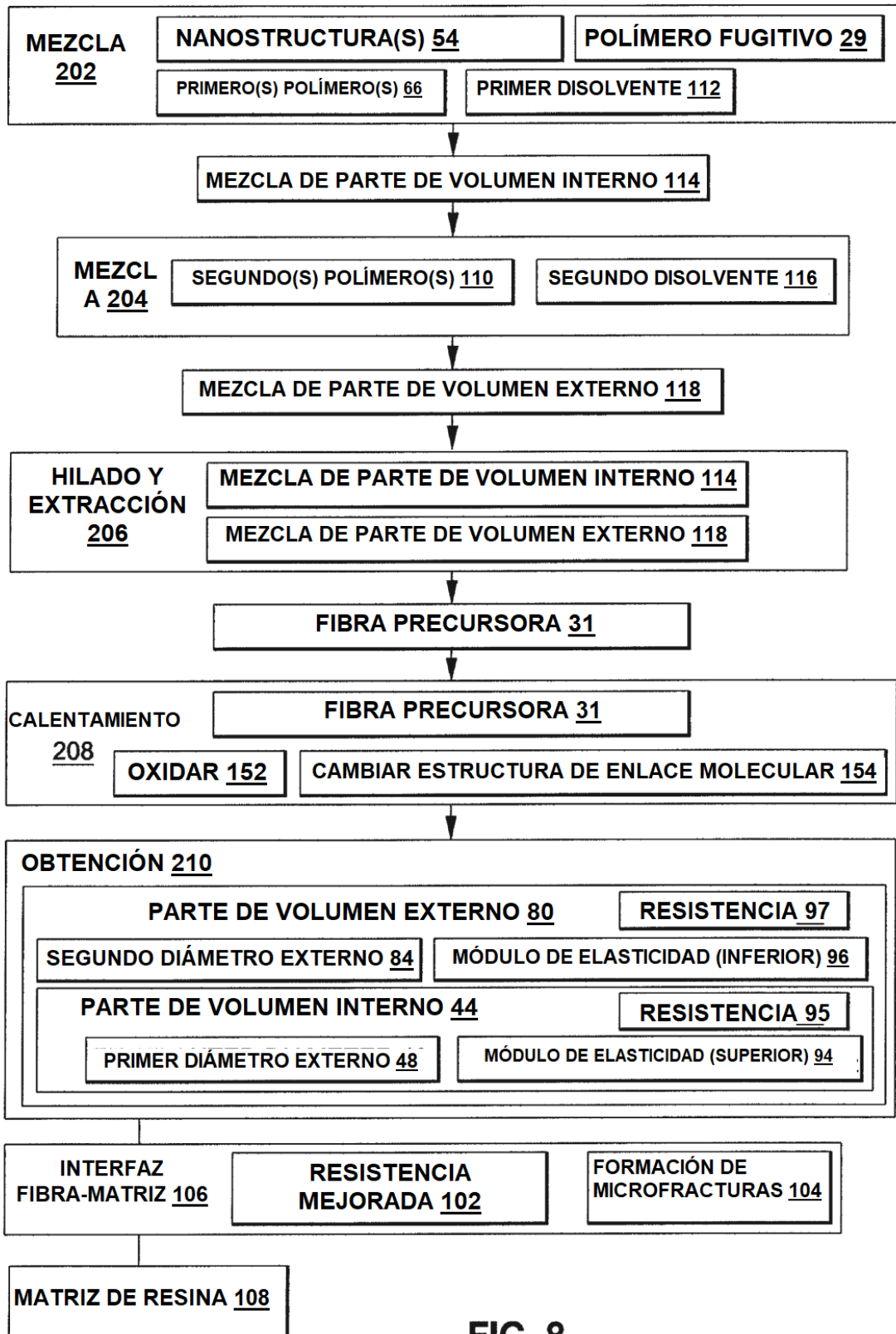
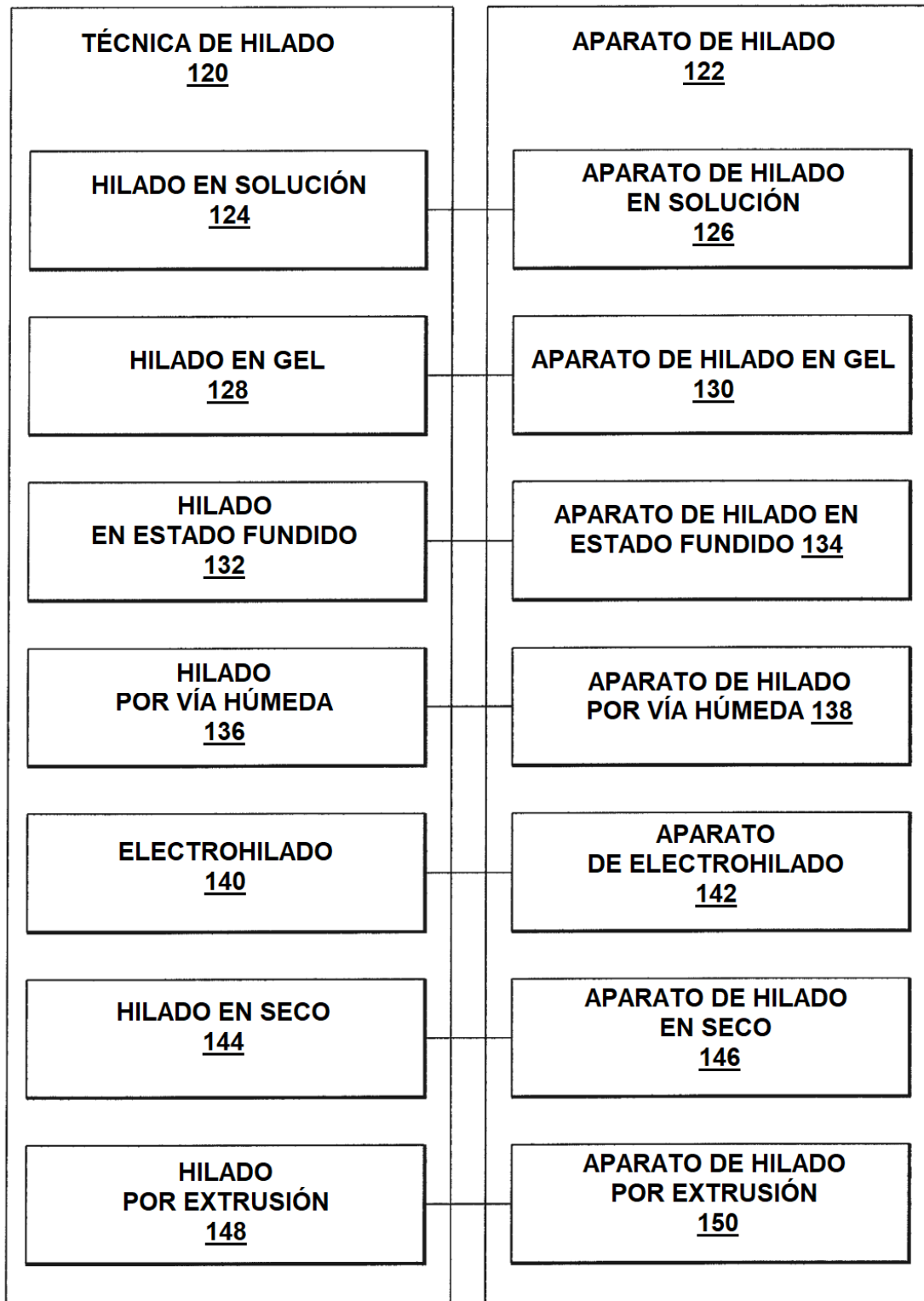
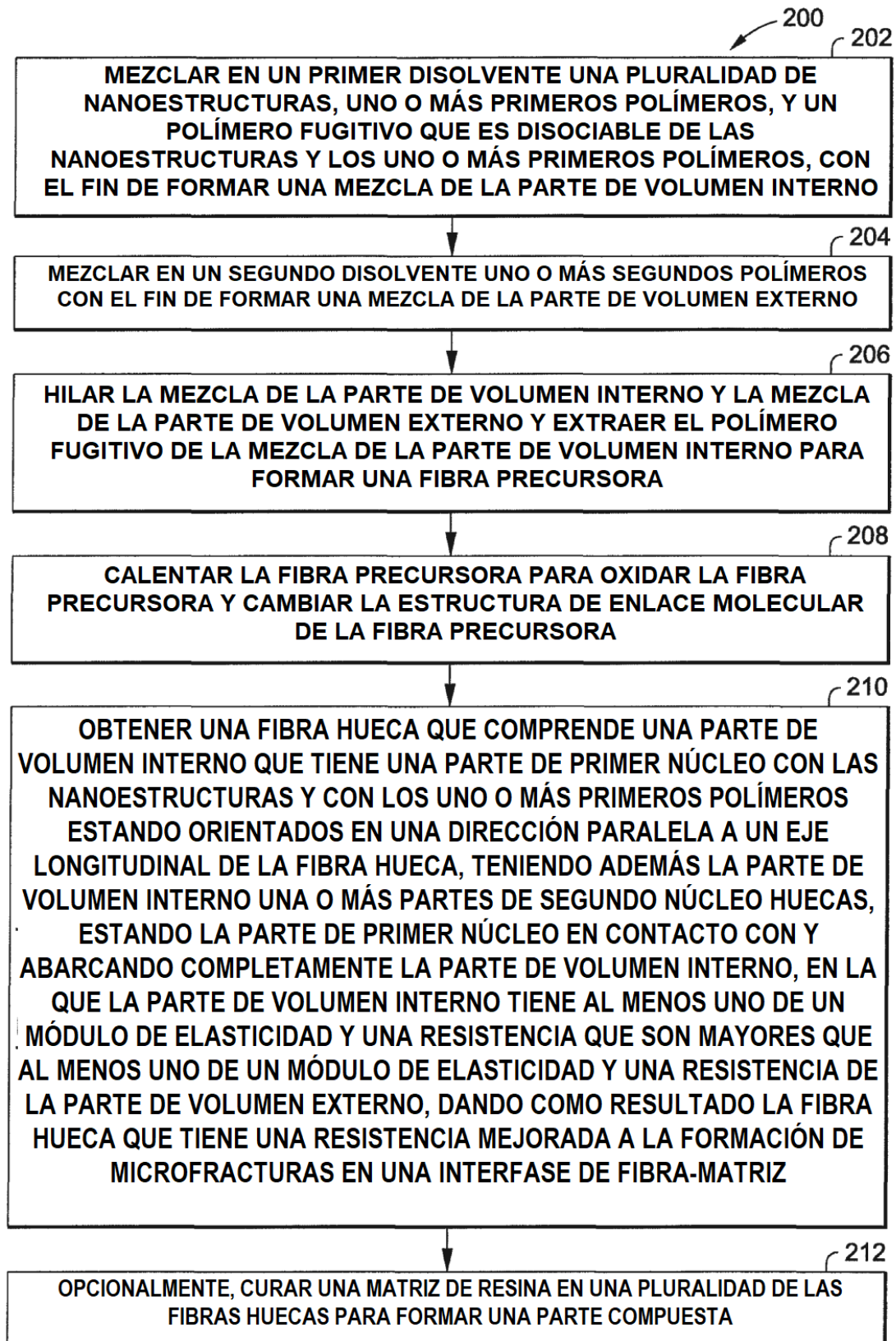


FIG. 8





**FIG. 9**



**FIG. 10**