

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-524746

(P2017-524746A)

(43) 公表日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 1 O C 3/02 (2006.01) C 1 O C 3/02 Z 4 H O 5 8

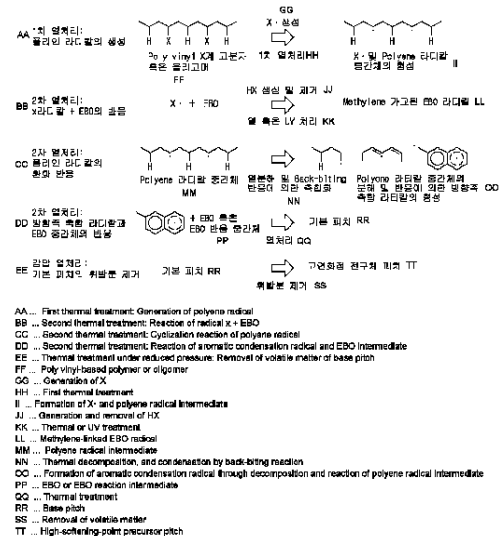
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-558375 (P2016-558375)	(71) 出願人	516280521
(86) (22) 出願日	平成28年4月22日 (2016. 4. 22)		ユソン テレコム カンパニー、リミテッ ド
(85) 翻訳文提出日	平成28年9月16日 (2016. 9. 16)		大韓民国、17158 キョンギド、ヨン ギンシ、ジョインク、ヤンジミョン、ヤン デロ 58-3
(86) 国際出願番号	PCT/KR2016/004242	(74) 代理人	100071054
(87) 国際公開番号	W02016/186329		弁理士 木村 高久
(87) 国際公開日	平成28年11月24日 (2016. 11. 24)	(72) 発明者	ユン、スンホ
(31) 優先権主張番号	10-2015-0069372		大韓民国、48059 プサンシ、ヘウン デク、ヘウンデロ 284、107-25 03
(32) 優先日	平成27年5月19日 (2015. 5. 19)	(72) 発明者	ホン、ソンファ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		大韓民国、42285 テグシ、スソנק 、ゴサンロ、70、220-1303 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高軟化点ピッチの製造方法、及びこの方法により製造された高軟化点ピッチ

(57) 【要約】

ポリエンラジカル中間体を形成し、これを用いて、アルキル芳香族ラジカル物質をベンジル又はメチレン形態に線形的に結合して高分子化することで、高軟化点を持たせる高軟化点ピッチの製造方法、及びこの方法により製造された高軟化点ピッチに関し、1環 - 4環のアルキル芳香族縮合物に、ポリエンラジカル中間体を形成可能な化合物を添加して熱処理することで、基本ピッチを生成し、前記基本ピッチを減圧熱処理することを特徴とする高軟化点ピッチの製造方法を設けて、高軟化点ピッチを高い収率で製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 環 - 4 環のアルキル芳香族縮合物に、ポリエンラジカル中間体を形成可能な化合物を添加して熱処理することで、基本ピッチを生成し、前記基本ピッチを減圧熱処理することを特徴とする高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 2】

前記 1 環 - 4 環のアルキル芳香族縮合物は、石炭及び石油系副生物として、 α 及び β - メチルナフタレン(α or β - methyl naphthalene)又はその混合物(Mixed methyl naphthalene)、ナフサ分解油(Naphtha cracked oil)又はその熱処理油、クレオソートオイル、コールタール、及びその蒸留ピッチのいずれか 1 種以上を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の高軟化点ピッチの製造方法。 10

【請求項 3】

前記ポリエンラジカル中間体を形成可能な化合物は、190 ~ 350 の熱処理で分解してポリエンラジカル中間体を形成し、350 ~ 390 の熱処理反応過程で芳香族縮合物を形成する環化反応(Back - biting reaction)の進行可能なハロゲンペンダントグループを持つ塩化ビニル高分子系化合物として、ポリ塩化ビニル(Polyvinyl chloride)、ポリ塩化ビニリデン(Polyvinylidene chloride)又はその混合物又は共重合体のいずれか 1 種以上を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 4】

前記熱処理は、前記ポリエンラジカルを形成可能な化合物が、分解反応によって塩素ラジカルとポリエンラジカルを形成し、形成された塩素ラジカルは、アルキル芳香族縮合物の 1 - メチル基の水素と反応して、アルキル芳香族縮合物ラジカルを生成し、塩化水素を副生する 1 次熱処理分解段階と、生成されたポリエンラジカル中間体から形成された芳香族縮合環と、前記アルキル芳香族縮合物ラジカルが反応して、ベンジル又はメチレン形態の線形的結合が形成されながら、高分子化する 2 次熱処理反応段階とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の高軟化点ピッチの製造方法。 20

【請求項 5】

前記 1 次熱処理段階は、1 ~ 10 時間の間行い、前記 2 次熱処理段階は、1 ~ 6 時間の間行うことを特徴とする請求項 4 に記載の高軟化点ピッチの製造方法。 30

【請求項 6】

前記減圧熱処理は、前記基本ピッチで 1 環 ~ 2 環のアルキル芳香族縮合物で構成された分子量 400 以下の低分子物質が 95 % 以上除去されるように、0.1 ~ 40 torr、300 ~ 390 で 1 ~ 3 時間の間行うことを特徴とする請求項 1 に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 7】

前記熱処理は、ポリエンラジカル中間体を形成するために、190 ~ 350 で行う 1 次熱処理段階と、

前記ポリエンラジカル中間体が前記 1 環 - 4 環のアルキル縮合芳香族物質と反応して、縮合環が 3 環 - 4 環のアルキル芳香族縮合物がベンジル又はメチレン形態で連結されるように、350 ~ 390 で行う 2 次熱処理段階とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の高軟化点ピッチの製造方法。 40

【請求項 8】

前記ポリエンラジカルを形成可能な化合物は、前記 1 環 - 4 環のアルキル縮合芳香族物質 100 重量部対比 10 ~ 100 重量部の比率で添加されることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 9】

請求項第 1 項乃至第 7 項のいずれか 1 項に記載の方法で製造され、3 環 ~ 4 環のアルキル芳香族縮合物が 30 ~ 60 重量 % で構成され、縮合芳香族物質がベンジル又はメチレン形態で線形的に連結されて高分子化したことを特徴とする高軟化点ピッチ。 50

【請求項 10】

請求項第1項乃至第7項のいずれか1項に記載の方法で製造され、光学的に等方性であるにもかかわらず、溶融状態で剪断速度の増加によって、剪断薄化(Shear thinning)による粘度低下の現象を示して、非ニュートン粘性的溶融流動性を表わし、軟化点よりも50高い温度で降伏応力が100～300Paであることを特徴とする高軟化点ピッチ。

【請求項 11】

請求項第1項乃至第7項のいずれか1項に記載の方法で製造され、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、及びコロネンを含む群よりなる芳香族化合物へ分子量補正をしたTOF-Mass法(Time of Flight Mass Spectroscopy)で測定した分子量が、400～2000amu.の物質を95%以上含み、平均分子量が720amu.以上であることを特徴とする高軟化点ピッチ。

10

【請求項 12】

請求項第1項乃至第7項のいずれか1項に記載の方法で製造され、光学的等方性物質であるにもかかわらず、縮合環が黒鉛と類似した積層構造とアスファルテン構造とを同時に有することを特徴とする高軟化点ピッチ。

【請求項 13】

請求項第1項乃至第7項のいずれか1項に記載の方法で製造され、軟化点が290～340であり、不活性雰囲気中で950℃まで熱処理して測定した固定炭素が80～95%であることを特徴とする高軟化点ピッチ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池負極材用黒鉛のコーティング、球形活性炭、及び等方性ピッチ系炭素繊維などの機能性炭素材の製造に、前駆体(precursor)として使用可能な高軟化点ピッチの製造方法と、この方法により製造された高軟化点ピッチに関し、特に、ポリエンラジカル中間体を形成し、これを用いて、アルキル芳香族ラジカル物質をベンジル又はメチレン形態に線形的に結合して高分子化することで、高軟化点を持たせる高軟化点ピッチの製造方法、及びこの方法により製造された高軟化点ピッチに関する。

30

【背景技術】

【0002】

高分子複合材(Carbon fiber reinforced plastics; CFRP)用フィラーとして用いられる炭素繊維は、原料物質によって、PAN(Polyacrylonitrile)系及びピッチ系炭素繊維に大別され、そのうち、ピッチ系炭素繊維は、前駆体であるピッチの種類によって、液晶(Mesophase)ピッチ系炭素繊維と等方性(Isotropic)ピッチ系炭素繊維とに区別される。液晶ピッチ系炭素繊維は、前駆体として光学的に異方性の液晶ピッチを用いて製造され、等方性ピッチ系炭素繊維は、前駆体として光学的に等方性の等方性ピッチを用いて製造される。

40

【0003】

ピッチ系炭素繊維の機械的物性は、一般に、液晶ピッチ系炭素繊維が高強度、高弾性、低延伸率を示すと、等方性ピッチ系炭素繊維は、低強度、低弾性、高延伸率を示す。

【0004】

一方、液晶ピッチ系炭素繊維は、高強度及び高弾性を示すが、0.7%未満の延伸率を有するため、PAN系炭素繊維と比較して、比較的低い圧縮強度を有するので、高弾性及び高熱伝導性材料などに制限的に応用されている。

【0005】

これに対して、等方性ピッチ系炭素繊維は、延伸率が高く、安値であるが、1GPa以上の高強度を示さないという不都合がある。このような等方性ピッチ系炭素繊維の低い引張強度を改善して、高強度と高延伸率を併せ持つCFRP用炭素繊維として使うために、炭

50

素繊維の前駆体として用いられる等方性ピッチの分子構造の更なる設計と、高分子量及び効果的な溶融特性などを示すためのピッチの物性設計、及び製造工程の研究が求められている。

【0006】

等方性ピッチ系炭素繊維の低い引張強度は、分子配向性が低いからであると推定される。同一の光学的等方性物質であるPAN前駆体は、湿式紡糸後、別の溶融延伸過程で10倍以上延伸することによって分子配向性が形成されるので、延伸したPAN繊維の分子配向性を維持したまま炭素繊維化するために、延伸安定化工程が必須的である。

【0007】

液晶ピッチ前駆体は、高い分子積層性であって、紡糸時に剪断応力により高い分子配向性が得られるので、延伸安定化工程がなくても、高い分子配向性が得られるが、液晶ピッチの比較的大きいドメインが直線的に連結される炭素繊維の構造を形成するので、低い延伸率を有することになる。

10

【0008】

等方性ピッチ系炭素繊維の前駆体である等方性ピッチは、等方的分子配向、低く且つ非積層性及び小さいドメイン構造により、紡糸に際して、分子配向がスムーズに得られ難い。特に、ピッチを繊維化したピッチ繊維は、ピッチの比較的低い分子量で非常に脆弱な特性を有するので、PAN前駆体のように、後延伸による分子配向を得ることができず、溶融紡糸時の非常に短いダイスウェル(Die swell)が維持される溶融状態(一般に2cm未満)で、目標島径まで延伸して分子配向を得なければならないので、革新的な分子構造の設計による分子配向が可能な前駆体ピッチの設計、製造、及び製造工程の開発が行われることで、分子配向性が比較的高い等方性ピッチ系炭素繊維の製造が可能である。

20

【0009】

また、ピッチ系炭素繊維は、前駆体であるピッチを、溶融紡糸機を用いて、軟化点よりも50以上高い温度範囲で溶融紡糸して繊維化した後、繊維化されたピッチを、酸化雰囲気中でピッチのガラス転移温度 ~ 320 の温度範囲で一定の時間酸化して不融化处理した後、用途及び製造コストによって、不活性又は真空雰囲気中で $800 \sim 3000$ の温度範囲で一定の時間処理して製造される。特に、炭素繊維は、前駆体であるPAN及びピッチのコストが占める割合が全製造コストの40%以上であるので、炭化収率の高い前駆体を安値で製造することが、コスト節減に最も効果的な方法と知られている。

30

【0010】

等方性ピッチ系炭素繊維の原料として用いられる、軟化点が 200 以上の高軟化点等方性ピッチの製造は、アルキル芳香族縮合物、又はこのような物質の混合物である石炭系及び石油系副生残渣である芳香族縮合化合物又はその蒸留によって形成された物質を、常圧、加圧及び真空雰囲気中で熱処理蒸留することで、低分子量成分を縮重合した後、揮発分を除去して製造する方法(大韓民国登録特許公報特1993-0005526)、 $AlCl_3$ 又は HF/BF_3 などの触媒を用いて、原料成分を縮重合して高分子成分に変わる方法(日本国特開平10-83814公報)、又はハロゲン単体(Cl_2 又は Br_2)を添加して、ハロゲン化-脱ハロゲン水素化(Halogenation dehydrohalogenation)によって原料分子を連結して高分子化する方法(大韓民国登録特許公報10-0244912、及び大韓民国登録特許公報10-0305372)などが挙げられる。

40

【0011】

しかし、上記方法のうち、単純熱処理方法では、様々な反応性を有した種々の分子混合物である原料から、比較的類似した物性を有する類似した分子構造と、狭い分子量分布を有する高軟化点等方性ピッチを製造することが困難である。

【0012】

比較的反応の制御が易い陽イオン重合反応で行われる $AlCl_3$ 及び HF/BF_3 を用いて製造したピッチは、単純熱処理による製法と比較して、比較的高い収率と狭い分子量分布の高軟化点ピッチが得られるが、 $AlCl_3$ を触媒として用いる方法は、固形分である $AlCl_3$ を除去することが困難であり、高いコストが求められ、また、 HF/BF_3 を触媒として用いる製法においては、触媒を除去する必要はないが、非常に高い腐食性を有する触媒を用いた製造設備の

50

工程化、及び運用に高い費用がかかるという不都合がある。

【 0 0 1 3 】

また、ハロゲン単体(Cl_2 又は Br_2)を添加して、ハロゲン化-脱ハロゲン水素化により原料分子を連結して高分子化する方法は、比較的低い温度で比較的高い収率で高軟化点ピッチの製造が可能であるが、 Cl_2 を用いる場合、塩素の高い腐食性及び取扱の困難と、過剰の塩素反応による固形の有機塩素酸塩(Organic chlorate)の生成による反応管閉塞、及び過剰に発生するHCl成分の除去に高い費用が求められ、 Br_2 を用いる場合、 Cl_2 を用いた場合と同様な問題点と、高い Br_2 コストが、高軟化点ピッチの製造コストを高める原因となる。

【 0 0 1 4 】

近年には、安値で且つ弾性率と熱及び電気伝導性に優れた石油精製残留物を、等方性ピッチ系炭素繊維の原料として用いる研究が活発に行われ、FCC(fluidized catalytic cracker)、DO(decant oil)、FCC-DO(fluidized catalytic cracking decant oil)、PFO(pyrolized fuel oil)などを原料として用いて、有機系高分子ラジカル開始剤であるジクミルパーオキサイド(dicumylperoxide;DCP)、過酸化ベンゾイル(benzoyl peroxide)、クメンヒドロパーオキサイド(cumene hydroperoxide)、t-ブチルヒドロパーオキサイド(t-butyl hydroperoxide)、及びメチルエチルケトンパーオキサイド(methyl ethyl ketone peroxide)を重合開始剤として用いて、PFO(Pyrolized Fuel Oil)を炭素繊維用ピッチ化する方法が開示されているが(大韓民国公開特許公報10-2015-0005382)、形成されたラジカルが、PFOの縮重合反応が主に行われる250℃以上では、非ラジカル化するか、揮発して除去される可能性が大きいと、比較的大量の開始剤を用いても、高い縮合度を得ることは困難であるという問題点がある。

10

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 5 】

本発明は、等方性高軟化点ピッチの製造において、単純熱処理方法では、狭い分子量分布を有する高軟化点等方性ピッチを製造し難いという問題点と、陽イオン重合反応で行われる AlCl_3 及び HF/BF_3 を用いる方法では、不純物の除去が困難であり、コストが高くなるという問題点と、ハロゲン単体を添加して、ハロゲン化脱ハロゲン水素化による方法では、高い腐食性と取扱が困難であるという問題点と、過剰反応による固形の有機塩素酸塩の生成による高費用のような問題点などを効果的に解決するためになされたものである。

30

【 0 0 1 6 】

具体的に、本発明は、均一で且つ柔軟な紡糸性と、紡糸後の高い酸化安定化性、そして、炭化時に高い炭化収率を示し、光学的等方性でありながらも、比較的高い分子配向性を提供する高軟化点ピッチの製造方法と、この方法により製造された高軟化点ピッチを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

前記課題を解決するための本発明の一側面は、1環-4環のアルキル芳香族縮合物にポリエンラジカル中間体を形成可能な化合物を添加して熱処理することで、基本ピッチを生成し、前記基本ピッチを減圧熱処理することを特徴とする高軟化点ピッチの製造方法を提供することである。

40

【 0 0 1 8 】

前記課題を解決するための本発明の他の側面は、前記高軟化点ピッチの製造方法で製造され、3環-4環のアルキル芳香族縮合物が30~60重量%で構成され、縮合芳香族物質がベンジル又はメチレン形態で線形的に連結されて高分子化した高軟化点ピッチを提供することである。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明は、以下のような効果を有する。

50

第 1 に、1 次熱処理反応でポリ塩化ビニル化合物が分解して、ポリエンラジカル中間体(polyene radical intermediate)と塩素ラジカル(Cl radical)を供して、比較的低温でポリエンラジカル中間体と塩素ラジカルとの反応によって形成された 1 環 ~ 4 環のアルキル芳香族縮合物ラジカルが共存して同時に反応することで、ポリエンラジカル中間体が 2 次熱処理反応(縮合環化、Back-biting 反応)して形成された縮合芳香族物質と、1 環 ~ 4 環のアルキル芳香族縮合物にベンジル又はメチレン形態で線形的に結合して高分子化することで、高軟化点ピッチを高い収率で製造することができる。

【0020】

特に、本発明は、単純熱処理において、350 熱処理で 95 重量%以上が揮発して、ピッチ化しないアルキル芳香族縮合物である C₉ 以下の物質が 40 重量%以上含まれる石油系工程残渣油のように、低沸点揮発物をそのまま原料として用いながらも、最終収得した高軟化点ピッチの収率を、32 重量%以上に高める高収率工程が可能である。

10

【0021】

第 2 に、ポリエンラジカルによる芳香族縮合物の形成及び連結により、分子量を線形的に増加することで、分子量が 400 ~ 2000 amu. の物質を 95 % 以上含み、平均分子量が 720 amu. 以上であり、3 環 ~ 4 環のアルキル芳香族縮合物の構成比率が 30 ~ 60 重量%とすることができ、軟化点よりも 50 高い温度で非ニュートン粘性的剪断薄化(Shear thinning)流動挙動を示し、降伏指数が 100 ~ 300 Pa の高い値を示し、紡糸時に光学的に等方性であるにもかかわらず、比較的高い分子配向性を提供することができ、同一の安定化及び炭化条件で、従来の等方性ピッチで製造した炭素繊維よりも高い引張強度を有する炭素繊維の製造が可能となる。

20

【0022】

第 3 に、紡糸による均一の長繊維化特性に優れ、高軟化点であり、且つ比較的柔軟性が高いベンジル及びメチレン形態で線形的に結合して、高い酸化不融性と共に、比較的高い炭化特性を有する高軟化点ピッチを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図 1】図 1 は、実施例 1 の塩化ビニル高分子を、1 環 ~ 2 環のアルキル芳香族縮合物の構成比率が 85 % 以上の石油系分解残渣油(エチレンボトムオイル; Ethylene Bottom Oil; EBO)に 20 重量%装入して、熱処理及び減圧熱処理で高軟化点ピッチを製造して、各工程の反応物の形態及び反応機構を模式的に示す図である。

30

【図 2】図 2 は、実施例 1 で収得した高軟化点ピッチを、TOF-Mass 法で測定した分子量分布を示す図である。

【図 3】図 3 は、実施例 1 で収得した高軟化点ピッチの剪断速度と粘度の相関を示す図である。

【図 4】図 4 は、実施例 1 で収得した高軟化点ピッチを構成する代表的な分子構造を示す図である。

【図 5】図 5 は、実施例 1 で収得した高軟化点ピッチを XRD で測定した結果を示す図である。

【図 6】図 6 は、本発明の実施例及び比較例で製造して収得した高軟化点ピッチを繊維化したモノフィラメント溶融紡糸装置の模式図である。

40

【図 7】図 7 は、走査トンネル型電子顕微鏡で撮影した液晶ピッチ系炭素繊維、PAN 系炭素繊維、及び実施例 1 で製造した等方性ピッチ系炭素繊維のドメインの形態を撮影したイメージである。

【図 8】図 8 は、実施例 1 で収得した高軟化点ピッチを、紡糸、不融性、及び炭化処理して得た炭素繊維の外見を走査型電子顕微鏡で観察したイメージである。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明の利点及び特徴、そして、それらを達成する方法は、添付の図面と共に詳細に後述される実施例を参照すると明らかになるだろう。しかし、本発明は、以下に開示される実

50

施例に限定されるものではなく、様々な形態に具現され、単に、本実施例は、本発明の開示が完全になるようにし、本発明が属する技術の分野における通常の知識を有する者に、発明の範疇を完全に知らせるために供されるものであり、本発明は、請求項の範疇によって定義されるだけである。一方、明細書全体に亘って、同一の参照符号は、同一の構成要素を示す。

【0025】

本発明による高軟化点ピッチの製造方法は、1環 - 4環のアルキル芳香族縮合物に、ポリエンラジカル中間体を形成可能な化合物を添加して熱処理することで基本ピッチを生成し、前記基本ピッチを減圧熱処理することの特徴がある。

【0026】

また、前記1環 - 4環のアルキル芳香族縮合物は、石炭及び石油系副生物として、 α 及び β -メチルナフタレン(α or β -methylnaphthalene)又はその混合物(Mixed methylnaphthalene)、ナフサ分解油(Naphtha cracked oil)又はその熱処理油、クレオソートオイル、コールタール、及びその蒸留ピッチのいずれか1種以上を含む。

【0027】

また、前記ナフサ分解油は、1環 - 2環のアルキル芳香族縮合物の構成割合が85%以上のエチレンボトムオイル(Ethylene Bottom Oil; EBO)、及びその熱処理残分を含むのが望ましい。前記エチレンボトムオイルは、ナフサクラッキング工程(naphtha cracking center; NCC)のボトム(bottom)で生成されるものであって、芳香化度が高く、1環 - 2環のアルキル芳香族縮合物の構成割合が85%以上であり、 ^{13}C -NMRで測定した芳香族化度が0.75以上であり、TOF-Mass法で測定した平均分子量が200 amu. 程度と0.3 \$/Kgの市中平均価格であって、コールタール及びFCC-DOと比較して安値であるので、本発明の高軟化点ピッチ製造の原料として用いることに適している。

【0028】

本発明で使う前記石炭及び石油系副生物、すなわちC₉以下の物質が40重量%以上含まれる原料は、単純熱処理において、350℃熱処理で95重量%以上が揮発して、ピッチ化しないアルキル芳香族縮合物である。本発明では、このような低沸点揮発物をそのまま原料として用いながらも、最終収得した高軟化点ピッチの収率を32重量%以上に高めた高収率工程が可能である。

【0029】

前記ポリエンラジカル中間体を形成可能な化合物は、190℃～350℃の1次熱処理反応過程で分解して、ポリエンラジカル中間体を形成し、350℃～390℃の2次熱処理反応過程で、芳香族縮合物を形成する環化反応(Back-biting reaction)が可能なハロゲンペンダントグループを持つ塩化ビニル高分子系化合物である。

【0030】

前記塩化ビニル系高分子物質は、モノマ単位当たりの塩素を1以上保有したビニル型高分子であって、例えば、ポリ塩化ビニル(Polyvinylchloride)及びポリ塩化ビニリデン(Polyvinylidene chloride)又はその混合物又は共重合体のいずれか1種以上を含むのが望ましく、分子量及び分子構造によらず、190℃～350℃の温度範囲で1～10時間の熱処理反応によって、99%以上塩素ラジカルが脱離してポリエンラジカル中間体に分解し、脱離した塩素ラジカルが原料であるアルキル芳香族縮合物と反応した後、塩化水素の形態で除去される物質であれば、使用可能である。この熱処理過程で、ポリエンラジカル中間体と、原料を構成するアルキル芳香族縮合物ラジカルとが同時に生成される。

【0031】

前記ポリエンラジカル中間体の供給が可能な塩化ビニル系高分子物質は、前記1環 - 4環のアルキル芳香族縮合物100重量部対比10～100重量部の比率で装入されるのが望ましく、より望ましくは、20～80重量部である。

【0032】

前記塩化ビニル系高分子物質は、安定化剤及び着色剤などが無い物質であれば、分子量によらず、粉末又はパレットなどのいずれの形態でも装入可能である。前記塩化ビニル系高

10

20

30

40

50

分子物質は、市中販売価格が平均して 1.3 \$/Kg であるので、100 重量部以上装入することは、製造コストを上げる原因となるので、望ましくない。

【0033】

本発明は、原料として、石炭及び石油工程残渣のような 1 環 ~ 4 環のアルキル芳香族縮合物、又はその混合物にポリエンラジカル中間体の出处である塩化ビニル系高分子化合物を装入する。この過程において、原料であるアルキル芳香族縮合物と塩化ビニル系高分子化合物を、冷却器付きの還流型攪拌反応器に装入させて混合した後、常圧又は加圧のいずれの熱処理反応によっても、基本ピッチを製造することができ、加圧熱処理する場合、最終高軟化点ピッチの収率が原料対比 3 ~ 6 % 程度であって、常圧熱処理反応と比較して高いので、収率の観点では、最も望ましいと言える。しかし、熱処理過程における雰囲気は、常圧及び加圧下の不活性雰囲気いずれの条件にも問題なく行われ、加圧下では、3 ~ 6 % 最終ピッチの収率が高いが、加圧反応器を構成するための装置コストが常圧に比べて高いという不都合があって、いずれの工程も選択可能である。一方、反応時の腐食によるダメージを減らすために、水気は適切に切るのが望ましい。

10

【0034】

本発明は、原料として石炭及び石油工程残渣のような 1 環 ~ 4 環のアルキル芳香族縮合物又はその混合物に、ポリエンラジカル中間体の出处である塩化ビニル系高分子化合物を装入した後、目標とする高軟化点ピッチを得るために、熱処理過程で分解及び反応を誘導するが、熱処理は、2 段階の熱処理で行う。

20

【0035】

このうち、1 次熱処理過程は、190 ~ 350 の温度範囲で行われ、装入した塩化ビニル高分子物質が分解して、ポリエンラジカル中間体を形成し、この過程で副生した塩素ラジカルが、原料であるアルキル芳香族縮合物の 1 - メチル基位置の水素と反応して、アルキル芳香族縮合物ラジカルを同時に誘導して、塩化水素を副生する過程である。

30

【0036】

1 次熱処理は、装入した塩化ビニル系高分子が 99 % 以上分解して、ポリエンラジカル中間体を形成するに十分な 200 ~ 350 の温度範囲で 1 ~ 10 時間熱処理するのが望ましく、より望ましくは、塩化ビニル系高分子が分解し始める 190 よりも 50 以上高い 240 で、アルキル芳香族縮合物の分解揮発が急激に起き始める 330 の温度範囲で 3 ~ 6 時間処理するのが望ましい。反応温度が 190 未満であると、塩化ビニル系高分子が殆ど分解せず、350 以上では急激に分解した後、急激な環化反応を伴うので、反応が均一でなく、均一に溶融するピッチを得にくい。

40

【0037】

また、2 次熱処理過程は、350 ~ 390 の温度で行われる過程で同時に誘導されたポリエンラジカル中間体が、1 環 - 4 環のアルキル芳香族縮合物と反応して、縮合環が 3 環 - 4 環のアルキル芳香族縮合物がベンジル又はメチレン形態で線形的に連結されて、高分子化する過程を含む。

【0038】

具体的に、2 次熱処理で形成されたポリエンラジカル中間体は、ラジカルの Back - biting 反応による環化反応(図 1 参照)を起こすと共に、この反応の生成物と同時に、別に原料から誘導されて存在するアルキル芳香族縮合物ラジカルと反応して、3 環 ~ 4 環のアルキル縮合物が主にベンジル又はメチレン形態で線形的に連結されて、高分子化することを特徴とする。

50

【0039】

ここで、反応温度が 350 未満であると、ポリエンラジカル中間体の環化反応、及び環化した物質とアルキル芳香族縮合物ラジカルの反応に長時間を要して望ましくなく、390 以上の場合、急激な反応によるコークスのような不溶分の生成と、光学的に異方性の液晶ピッチ系球体が形成されて、等方性の維持が阻害されることがあり、望ましくない。

【0040】

また、反応時間は 1 ~ 6 時間が適しており、1 時間未満の場合、十分な高分子化ができず

50

、6時間以上の場合、過度な反応による組織の異方性液晶化の可能性があって、望ましくない。

【0041】

以上のような過程を通じて、軟化点が30～120の基本ピッチを得ることが望ましいが、熱処理過程において、基本ピッチの軟化点を過度に高くすると、5環以上のアルキル芳香族縮合物の構成割合が過剰となって、溶融に際して、均一な溶融特性が得られ難いので、軟化点が30～120であるのが望ましい。

【0042】

前記減圧熱処理は、前記の原料であるアルキル芳香族縮合体にポリエンラジカル中間体の提供が可能な塩化ビニル系高分子物質を装入した後、前記2段階の熱処理過程を経て、軟化点が30～120の基本ピッチを製造した後、得られた基本ピッチから、1環～2環のアルキル芳香族縮合物で構成された分子量400以下の低分子物質を95%以上選択的に除去するための段階である。

10

【0043】

減圧は、過度な縮合物の発生を抑制する熱処理温度低下の効果を誘導する。減圧は、0.1～40 torrの機械式単純減圧用ポンプで得られる雰囲気望ましい。また、減圧熱処理温度は、300未満の場合、揮発分の除去に長時間を要し、390以上の場合、揮発分の除去と共に光学的異方性が発現することがあって望ましくないため、300～390が望ましく、より望ましくは、340～370である。また、減圧熱処理時間は、短時間が望ましいが、1時間未満では、揮発粉が95%以上除去され難く、3時間以上の処理では、揮発分の除去と共に、光学的異方性が発現することがあるので、1～3時間が望ましい。

20

【0044】

本発明による高軟化点ピッチは、3環～4環のアルキル芳香族縮合物がピッチ全体の分子構成のうち、30～60重量%で構成され、縮合芳香族物質がベンジル又はメチレン形態に線形的に連結されて、高分子化することを特徴とする。

【0045】

また、過度な縮合物は、溶融時に均一な溶融を阻害するため望ましくなく、2環以下のアルキル芳香族縮合物が主として単位で構成され、メチレン形態で線形的に結合した高軟化点ピッチは、溶融時にニュートン粘性的挙動を示し、低い降伏応力(Yield stress)値を有するので、溶融紡糸に際して、分子配向性の誘導が困難であって、等方性ピッチ系炭素繊維化しても、1 GPa以上の高い引張強度を示す可能性が希であって、望ましくない。

30

【0046】

本発明による高軟化点ピッチは、光学的に等方性であるにもかかわらず、溶融状態で剪断速度の増加によって、剪断薄化(Shear thinning)による粘度低下の現象を表わし、非ニュートン粘性的溶融流動性を示し、降伏応力値が軟化点よりも50 高い温度で100～300 Paである。一方、降伏応力が100 Pa以下は、分子配向性を誘導し難く、300 Pa以上の場合、均一な繊維化が困難であるため、望ましくない。

【0047】

これに対して、一般の等方性ピッチは、ニュートン粘性的溶融挙動を示し、先端速度の変化に粘度は影響されないことと知られており、軟化点よりも50 高い温度で、20 Pa以下の低い降伏応力を一般に示すことと知られている。

40

【0048】

本発明による高軟化点ピッチは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、及びコロネンなどのピッチと分子形態が類似した芳香族化合物への確に分子量補正をしたTOF-Mass法(Time of Flight Mass Spectroscopy)を用いて測定した分子量が、400～2000 amu.の物質を95%以上含み、平均分子量が720 amu. 以上であることを特徴とする。

【0049】

ピッチの分子量測定は、絶対分子量測定法(例えば、Vapor Pressure Osmometryなど)、及び相対分子量測定法(例えば、Gel Permeation Chromatography、Time of Flight Mass Sp

50

ectroscopyなど)の方法がある。

【0050】

このうち、Vapor Pressure Osmometryによる絶対分子量測定は、高軟化点ピッチを100%溶解可能な溶媒の選定が困難であり、分子形態の影響を補正するマルコフニコフ常数の特定が困難であって、適切な測定が難しい状態である。

【0051】

また、Gel Permeation Chromatographyによる相対分子量測定は、高軟化点ピッチを100%溶解可能な溶媒の選定が困難であること、1000amu.以下のオリゴマーが殆どであるピッチの分子を適切に分離して、高い分解能を示すコラムの選定が困難であること、及び類似した分子形態を有する分子による分子量の補正が難しく、的確な分子量を特定し難いという不都合がある。特に、Gel Permeation Chromatographyにより測定したピッチの分子量及び分子量分布は、実際の分子量よりも大きく評価されるという問題点がある。

10

【0052】

これにより、本発明の高軟化点ピッチは、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、及びコロネンなどのピッチと分子形態が類似した芳香族化合物への確に分子量補正をしたTOF-Mass法(Time of Flight Mass Spectroscopy)を用いて、分子量を特定した。

【0053】

図2に示しているように、本発明の実施例1で製造された高軟化点ピッチは、99%ピリジンに可溶し、前記の類似した形態の芳香族縮合物へ分子量が的確に補正された状態で、十分な測定経験を保有した経験者により測定された結果であるので、高い信頼性を示す。

20

【0054】

本発明の高軟化点ピッチは、前記方法で測定した分子量が400~2000amu.の物質を95%以上含み、平均分子量が720amu.以上であることを特徴とする高軟化点ピッチであるが、これは、同一の原料を単純熱処理又はハロゲン添加法で製造した従来の等方性高軟化点ピッチと比較して、平均して100~200amu.高い平均分子量を示している。

【0055】

本発明による高軟化点ピッチが比較的高い分子量を示す理由は、ポリエンラジカル中間体が環化反応で形成した1環~2環のアルキル芳香族縮合物が、原料として形成されたアルキル芳香族縮合物ラジカルと相互反応する過程で、平均して縮合芳香族還数が1~2環程度増えたことに起因することと推定される。

30

【0056】

下記の表1に示しているように、本発明の実施例で製造された高軟化点ピッチは、30~60%程度であって、3環~4環アルキル芳香族縮合物で構成されて、比較的線形で且つ高い芳香族特性を示す。このような比較的高い芳香族特性は、非ニュートン粘性的溶融挙動の発現と共に、酸化不融化处理において、比較的低い酸素含量でも不融化处理ができ、高い炭化収率にも直接関連する。

【0057】

特に、本発明の高軟化点ピッチを用いて、紡糸、安定化及び炭化して等方性ピッチ系炭素繊維を製造することに用いる場合、低い酸素含量でも不融化して、短時間不融化が可能であり、比較的高い炭化収率が得られ、炭化過程で揮発分による繊維表面の欠陥形成を低減することができ、高引張強度の発現に有利である。

40

【0058】

本発明により製造された高軟化点ピッチは、光学的等方性物質であるにもかかわらず、縮合環が黒鉛と類似した積層構造とアスファルテン構造とを同時に有し、且つ、均一な溶融特性を持つことを特徴とする。特に、黒鉛と類似した積層構造を示すことは、溶融時に先端応力によって剪断薄化(Shear thinning)を発現して、粘度が低下する非ニュートン粘性挙動と関連があると推定される。

【0059】

50

本発明により製造された高軟化点ピッチは、軟化点が290～340 であり、不活性雰囲気中で950 まで熱処理して測定した固定炭素が80～95%であることを特徴とする。

【0060】

本発明により製造された高軟化点ピッチは、比較的高分子量であるので、比較的高い軟化点と高い炭化収率を示すが、アルキル芳香族縮合物がベンジル又はメチレン形態で連結した高分子形態で比較的均一な溶融特性と低い粘性を示すことを特徴とする。

【0061】

以上詳述したように、本発明の高軟化点ピッチ製造方法により、優れた引張強度と、高い酸化不融化性及び炭化収率を有するピッチ系等方性炭素繊維の前駆体として使用可能な高軟化点ピッチを提供することができる。そこで、本発明による高軟化点ピッチは、炭素繊維、活性炭素繊維、リチウムイオン2次電池負極用炭素材などの高機能性炭素材の原料及び前駆体として使用可能である。

10

【0062】

以下、本発明の望ましい実施例により、本発明の構成及び作用をより詳しく説明することにする。但し、これは、本発明の好適な例示として提示されており、いずれの意味でも本発明が制限されることと解析されない。これに記載しない内容は、この技術の分野における熟練者であれば、十分技術的に類推可能であるので、その説明を省略することにする。

【0063】

20

[実施例1]

(1) ピッチの製造

エチレンボトムオイル(EO)80gとポリ塩化ビニル(PVC)粉末20gを還流器装着の攪拌用ガラス反応器に装入して、窒素を導入しながら混合した後、330 で3時間熱処理した。熱処理終了後、一定の時間の間、流量100mL/minの窒素ガスを通過させて、未反応又は低反応分子を除去した後、370 で加熱してから3時間熱処理した後、常温まで徐々に冷却して製造された基本ピッチ72gを収得した。製造した基本ピッチ50gを、薄膜蒸留装置を用いて350 、1torrで1.5時間減圧熱処理して、25gのピッチを収得した。

【0064】

30

(2) 原料及び収得したピッチの物性評価

前記実施例1で用いられた原料は、 ^{13}C -NMRで評価した芳香族化度(fa)が0.75、GC-AED(Gas Chromatography - Atomic Emission Detector)で評価した芳香族縮合物の構成で、1環～2環のアルキル芳香族縮合物が85%、TOF-Massで測定した平均分子量が200amuであった。

【0065】

実施例1で収得された高軟化点ピッチの収率は、原料として用いたEOとPVCの全重量対比34重量%であり、ASTM法で測定した軟化点は、295 と評価された。 ^{13}C -NMR法で評価した芳香族化度(fa)は、0.88であり、原料として用いたEOよりも大きく増加したことを確認した。

40

【0066】

下記の表1には、GC-AED法で測定したアルキル芳香族縮合環の環の構成分布を示している。表1に示しているように、実施例1で収得した高軟化点ピッチの3環～4環アルキル芳香族縮合環の構成比率は、54.3%であることが確認できる。

【0067】

【表 1】

アルキル縮合環の構成(%)						
環数	1環	2環	3環	4環	5環	6環以上
実施例 1	0.1	3.0	17.8	36.5	23.5	19.2

【0068】

実施例 1 で取得した高軟化点ピッチを、TOF-Massで分子量及び分子量分布を測定したところ、平均分子量は 780 amu. を示し、原料として用いた EBO の 200 amu. よりも 4 倍程度増えたことが分かり、図 2 には、TOF-Mass法で測定した高軟化点ピッチの分子量分布を示している。

10

【0069】

図 3 には、レオメータを用いて、実施例 1 で取得したピッチの溶融流動特性を測定した結果を示している。これにより、本発明の実施例 1 で取得した高軟化点ピッチは、光学的に等方性であるにもかかわらず、剪断速度の増加によって、剪断薄化(Shear thinning)を発現して、粘度が低くなる非ニュートン粘性特性を示すことが分かる。

【0070】

参照文献(Carbon77、747-755)に開示されている方法で測定して計算した降伏応力は、345 で 204.6 Pa の高い数値を示している。製造したピッチの先端速度対比粘度測定のための溶融流動特性測定は、窒素雰囲気下で水平プレートを用いた先端 rheometric expansion system(ARES、TA Instruments、USA)を用いて測定した。水平プレートは、直径 25 mm を使っており、データは、プレート間 0.8 mm の間隙で取得した。ストレインは、5 % 水準とした。Dynamic frequency sweep測定法は、0.1 to 200 rad/s の angular frequency の範囲で行った。降伏応力測定のための Steady-state sweep測定は、0.05 to 200 s⁻¹ の剪断速度範囲で 345 と 355 で行った。

20

【0071】

図 4 には、前記の ¹³C-NMR、元素分析、GC-AED、及び TOF-Mass法で測定した結果を解析して推定した実施例 1 で取得した高軟化点ピッチを構成する代表的な分子構造を示している。図 4 に示しているように、本発明の実施例 1 によるピッチは、3 環 ~ 4 環のアルキル芳香族縮合物がピッチ全体の分子構成の 30 ~ 60 重量% で構成され、この縮合芳香族物質がベンジル又はメチレン形態で線形的に連結して、高分子化した構造を有する。

30

【0072】

図 5 には、実施例 1 で取得した高軟化点ピッチを XRD 法で分析した結果を示している。図 5 に示しているように、実施例 1 で取得したピッチは、1 の位置にアスファルテン、2 の位置に分子積層があることが確認できる。

【0073】

(3) ピッチの繊維化(溶融紡糸)

実施例 1 で取得した高軟化点ピッチを、図 6 で示した単繊維溶融紡糸機を用いて紡糸した。ここで、紡糸温度は、軟化点よりも 50 高い 345 に設定して、窒素圧 0.1 MPa で溶融したピッチを吐出しながら、巻取器でピッチ繊維を巻き取った。紡糸に用いたノズルは、L/D が 2 であり、ノズル径が 0.2 mm であるものを用いた。溶融ピッチの吐出量と巻取速度を調節して、ピッチの島径が約 10 μm となるように調節した状態で連続的に紡糸を行った。その結果、実施例 1 で取得した高軟化点ピッチは、最適紡糸状態で 3 分間 1 回の断糸もなく、連続紡糸が可能であって、非常に優れた紡糸性を示した。

40

【0074】

(4) ピッチ繊維の酸化不融化及び炭化

実施例 1 で取得した高軟化点ピッチを、単繊維溶融紡糸機を用いて紡糸して製造したピッチ繊維を、空気を酸化剤として用いて酸化不融化処理を行った。酸化不融化処理は、昇温速度 5 /分の昇温速度で 150 まで昇温した後、1 /分の昇温速度で 270 まで昇温して 30 分間処理し、酸化不融化した。酸化不融化に用いた加熱炉の径は、4.5 cm で

50

あり、空気の流入量は、200 mL/分の条件で行った。酸化不融化にかかる時間は、総3時間であった。酸化安定化が終わった不融化繊維は、窒素雰囲気下で800℃に昇温して、5分間処理し炭化した。炭化した後の炭化収率は、ピッチ繊維重量対比86重量%であった。

【0075】

図7は、走査トンネル型電子顕微鏡で撮影した液晶ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維、及び実施例1で製造した等方性ピッチ系炭素繊維のドメインの形態を撮影したイメージを示しているが、図7に示しているように、本発明の実施例1によるピッチで製造された炭素繊維のドメインは、液晶ピッチ系及びPAN系と相違した形態を示す。

【0076】

図8には、実施例1で収得した高軟化点ピッチを、紡糸、不融化及び炭化処理して得た炭素繊維の外見を、走査型電子顕微鏡で観察したイメージを示している。

【0077】

(5) 炭素繊維の機械的物性の測定

ASTM D-3039に基づいて、実施例1で収得した高軟化点ピッチを、紡糸、不融化及び炭化処理して得た炭素繊維の機械的物性を、繊維強度測定器を用いて測定した。実施例1及び下記の比較例1で収得したピッチを用いて、前記の紡糸、酸化不融化及び炭化処理して得た炭素繊維の機械的物性を、下記の表2にまとめて示している。

【0078】

表2に示しているように、実施例1で収得したピッチで紡糸して、270℃で30分酸化安定化処理し、800℃で5分炭化処理した炭素繊維の機械的物性は、引張強度が1800 MPa、引張弾性率が54.5 GPa、及び延伸率3.2%であって、等方性ピッチ系炭素繊維としては、非常に優れた特性を示している。表2は、収得した高軟化点ピッチを用いて得た炭素繊維の機械的物性を示す。

【0079】

【表2】

ピッチ	引張強度(MPa)			
	酸化不溶化温度(℃)			
	230	250	270	290
実施例1	840	1460	1800	1290
比較例1	900	1090	1240	1180
ピッチ	引張弾性率(GPa)			
	230	250	270	290
実施例1	31.1	48.7	54.5	44.5
比較例1	32.1	35.2	38.8	43.7
ピッチ	延伸率(%)			
	230	250	270	290
実施例1	2.1	2.8	3.2	3.0
比較例1	1.7	2.2	2.6	2.4

【0080】

[実施例2]

エチレンボトムオイル(EBO)60gとポリ塩化ビニル粉末40gを還流器装着の攪拌用ガラス反応器に装入して、窒素を導入しながら混合した後、330℃で3時間熱処理した。熱処理終了後、一定の時間の間、流量100 mL/minの窒素ガスを通過させて、未反応又は低反応分子を除去した後、370℃で加熱してから3時間熱処理した後、常温まで徐々に冷却して製造された基本ピッチ70gを収得した。製造した基本ピッチ50gを薄膜蒸留装置を用いて350℃、1 torrで、1.5時間減圧熱処理して、23gのピッチを収得した。

【0081】

前記収得したピッチの収率は、32重量%であり、軟化点は、305℃を示している。

【0082】

実施例 1 のような方法で測定した 3 環 ~ 4 環のアルキル芳香族縮合物の構成割合は、56.02%を示しており、平均分子量は、790 amu.であった。

【0083】

前記取得した高軟化点ピッチを実施例 1 と同様な方法及び条件で、紡糸、酸化不融化及び炭化处理して得た炭素繊維は、炭化収率 87%、引張強度 1850 MPa、引張弾性率 57.3 GPa、及び延伸率 2.8%を示している。

【0084】

[実施例 3]

エチレンボトムオイル(EO) 80 g とポリ塩化ビニル粉末 20 g を還流器装着の攪拌用ガラス反応器に装入して、窒素を導入しながら混合した後、320 で 6 時間熱処理した。熱処理終了後、一定の時間の間、流量 100 mL/min の窒素ガスを通わせて、未反応又は低反応分子を除去した後、380 で加熱してから 1.5 時間熱処理した後、常温まで徐々に冷却して製造された基本ピッチ 75 g を取得した。製造した基本ピッチ 50 g を薄膜蒸留装置を用いて、360、10 torr で 2.0 時間減圧熱処理して、27 g のピッチを取得した。

10

【0085】

前記取得したピッチの収率は、41 重量%であり、軟化点は 300 であった。

【0086】

実施例 1 と同様な方法で測定した 3 環 ~ 4 環のアルキル芳香族縮合物の構成割合は、50.88%を示しており、平均分子量は、740 amu.であった。

20

【0087】

前記取得した高軟化点ピッチを実施例 1 と同様な方法及び条件で、紡糸、酸化不融化及び炭化处理して得た炭素繊維は、炭化収率 84%、引張強度 1750 MPa、引張弾性率 52.6 GPa、及び延伸率 3.0%を示した。

【0088】

[実施例 4]

エチレンボトムオイル(EO) 80 g とポリ塩化ビニル粉末 20 g を還流器装着の加圧攪拌用ステンレス反応器に装入して、窒素を導入しながら混合した後、330 で 3 時間熱処理した。反応開始前の加圧しない状態で反応を開始して、熱処理終了後に上昇した圧力を常圧に下った後、一定時間の間、流量 100 mL/min の窒素ガスを通わせて、未反応又は低反応分子を除去した後、370 で加熱してから 3 時間熱処理した後、常温まで徐々に冷却して製造された基本ピッチ 88 g を取得した。製造した基本ピッチ 50 g を薄膜蒸留装置を用いて、350、1 torr で 1.5 時間減圧熱処理して、24 g のピッチを取得した。

30

【0089】

前記取得したピッチの収率は、42 重量%であり、軟化点は、297 であった。

【0090】

実施例 1 と同様な方法で測定した 3 環 ~ 4 環のアルキル芳香族縮合物の構成割合は、48.31%であり、平均分子量は 740 amu.であった。

【0091】

前記取得した高軟化点ピッチを実施例 1 と同様な方法及び条件で、紡糸、酸化不融化及び炭化处理して得た炭素繊維は、炭化収率 83%、引張強度 2050 MPa、引張弾性率 62.8 GPa、及び延伸率 3.1%であった。

40

【0092】

[実施例 5]

混合メチルナフタレン(Mixed Methyl naphthalene) 80 g とポリ塩化ビニル粉末 20 g を、還流器装着の加圧攪拌用ステンレス反応器に装入して、窒素を導入しながら混合した後、330 で 6 時間熱処理した。反応開始前の加圧しない状態で反応を開始して、熱処理終了後に上昇した圧力を常圧に下った後、一定時間の間、流量 100 mL/min の窒素ガスを通わせて、未反応又は低反応分子を除去した後、370 で加熱してから 5 時間熱処理

50

した後、常温まで徐々に冷却して製造された基本ピッチ 92 g を収得した。製造した基本ピッチ 50 g を、薄膜蒸留装置を用いて、350 、1 torr で1.0 時間減圧熱処理して、19 g のピッチを収得した。

【0093】

前記収得したピッチの収率は、35 重量%であり、軟化点は、301 であつた。

【0094】

実施例1と同様な方法で測定した3環～4環のアルキル芳香族縮合物の構成割合は、55.94%であり、平均分子量は、810 amu. であつた。

【0095】

前記収得した高軟化点ピッチを、実施例1と同様な方法及び条件で、紡糸、酸化不融化及び炭化処理して得た炭素繊維は、炭化収率86%、引張強度1750 MPa、引張弾性率50.5 GPa、及び延伸率3.3%であつた。

10

【0096】

[比較例1]

エチレンボトムオイル(EO) 100 g を、370 で6時間処理して基本ピッチ35 g を収得した。収得した基本ピッチの20 g を実施例1と同一の薄膜蒸留装置を用いて、340 、0.1 torr で2時間減圧熱処理して、10 g のピッチを収得した。

【0097】

前記収得したピッチの収率は、18 重量%であり、軟化点は、272 であつた。

【0098】

実施例1と同様な方法で測定した3環～4環のアルキル芳香族縮合物の構成割合は、18.32%を示しており、5環以上のアルキル芳香族縮合物の構成割合は、68%であり、平均分子量は620 amu. であつた。

20

【0099】

前記収得した高軟化点ピッチを、実施例1と同様な方法及び条件で、紡糸、酸化不融化及び炭化処理して得た炭素繊維は、炭化収率82%、引張強度1240 MPa、引張弾性率38.8 GPa、及び延伸率2.6%であつた。

【0100】

[比較例2]

エチレンボトムオイル(EO) 100 g を、330 で10時間処理して基本ピッチ48 g を収得した後、収得した基本ピッチの20 g を、実施例1と同一の薄膜蒸留装置を用いて、370 、1.0 torr で2時間減圧熱処理して、7 g のピッチを収得した。

30

【0101】

前記収得したピッチの収率は、17 重量%であり、軟化点は、280 であつた。

【0102】

実施例1と同様な方法で測定した3環～4環のアルキル芳香族縮合物の構成割合は、13.31%であり、5環以上のアルキル芳香族縮合物の構成割合は、58%であり、平均分子量は、580 amu. であつた。

【0103】

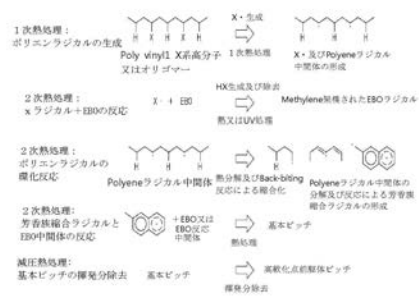
前記収得した高軟化点ピッチを、実施例1と同様な方法及び条件で、紡糸、酸化不融化及び炭化処理して得た炭素繊維は、炭化収率80%、引張強度950 MPa、引張弾性率40.1 GPa、及び延伸率2.7%であつた。

40

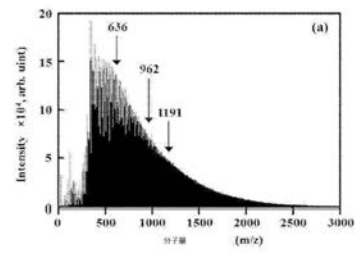
【0104】

以上のように、本発明の実施例1～5で収得した高軟化点ピッチは、比較例1及び2で収得したピッチと比較して、炭素繊維で製造することにおいて、炭化収率を高め、製造された炭素繊維の物性を向上することができる。

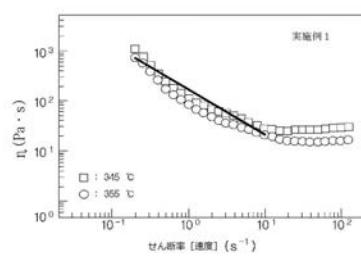
【図 1】



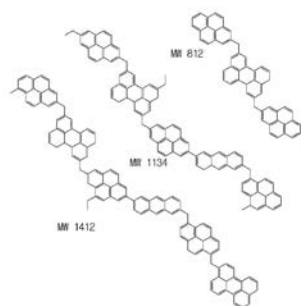
【図 2】



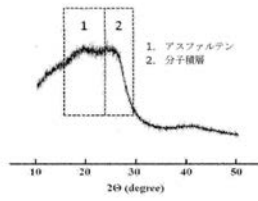
【図 3】



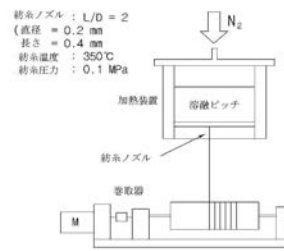
【図 4】



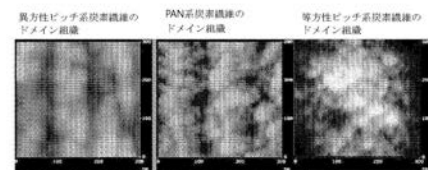
【図 5】



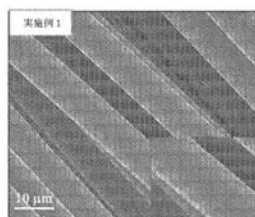
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【手続補正書】

【提出日】平成29年1月10日(2017.1.10)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 環 - 4 環のアルキル芳香族縮合物に、ポリエンラジカル中間体を形成可能な化合物を添加して熱処理することで、基本ピッチを生成し、前記基本ピッチを減圧熱処理することで、紡糸用高軟化点ピッチを生成することを特徴とする高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 2】

前記 1 環 - 4 環のアルキル芳香族縮合物は、石炭及び石油系副生物として、 α 及び β - メチルナフタレン(α or β - methyl naphthalene)又はその混合物(Mixed methyl naphthalene)、ナフサ分解油(Naphtha cracked oil)又はその熱処理油、クレオソートオイル、コールタール、及びその蒸留ピッチのいずれか 1 種以上を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 3】

前記ポリエンラジカル中間体を形成可能な化合物は、190 ~ 350 の熱処理で分解してポリエンラジカル中間体を形成し、350 ~ 390 の熱処理反応過程で芳香族縮合物を形成する環化反応(Back-biting reaction)の進行可能なハロゲンペンダントグループを持つ塩化ビニル高分子系化合物として、ポリ塩化ビニル(Polyvinyl chloride)、ポリ塩化ビニリデン(Polyvinylidene chloride)又はその混合物又は共重合体のいずれか 1 種以上を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 4】

前記熱処理は、前記ポリエンラジカルを形成可能な化合物が、分解反応によって塩素ラジカルとポリエンラジカルを形成し、形成された塩素ラジカルは、アルキル芳香族縮合物の 1 - メチル基の水素と反応して、アルキル芳香族縮合物ラジカルを生成し、塩化水素を副生する 1 次熱処理分解段階と、
生成されたポリエンラジカル中間体から形成された芳香族縮合環と、前記アルキル芳香族縮合物ラジカルが反応して、ベンジル又はメチレン形態の線形的結合が形成されながら、高分子化する 2 次熱処理反応段階とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 5】

前記 1 次熱処理段階は、1 ~ 10 時間の間行い、前記 2 次熱処理段階は、1 ~ 6 時間の間行うことを特徴とする請求項 4 に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 6】

前記減圧熱処理は、前記基本ピッチで 1 環 ~ 2 環のアルキル芳香族縮合物で構成された分子量 400 以下の低分子物質が 95 % 以上除去されるように、0.1 ~ 40 torr、300 ~ 390 で 1 ~ 3 時間の間行うことを特徴とする請求項 1 に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 7】

前記熱処理は、ポリエンラジカル中間体を形成するために、190 ~ 350 で行う 1 次熱処理段階と、
前記ポリエンラジカル中間体が前記 1 環 - 4 環のアルキル縮合芳香族物質と反応して、縮合環が 3 環 - 4 環のアルキル芳香族縮合物がベンジル又はメチレン形態で連結されるように、350 ~ 390 で行う 2 次熱処理段階とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 8】

前記ポリエンラジカルを形成可能な化合物は、前記 1 環 - 4 環のアルキル縮合芳香族物質 100 重量部対比 10 ~ 100 重量部の比率で添加されることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の高軟化点ピッチの製造方法。

【請求項 9】

請求項第 1 項乃至第 7 項のいずれか 1 項に記載の方法で製造され、3 環 ~ 4 環のアルキル芳香族縮合物が 30 ~ 60 重量%で構成され、縮合芳香族物質がベンジル又はメチレン形態で線形的に連結されて高分子化したことを特徴とする高軟化点ピッチ。

【請求項 10】

請求項第 1 項乃至第 7 項のいずれか 1 項に記載の方法で製造され、光学的に等方性であるにもかかわらず、溶融状態で剪断速度の増加によって、剪断薄化(Shear thinning)による粘度低下の現象を示して、非ニュートン粘性的溶融流動性を表わし、軟化点よりも 50 高い温度で降伏応力が 100 ~ 300 Paであることを特徴とする高軟化点ピッチ。

【請求項 11】

請求項第 1 項乃至第 7 項のいずれか 1 項に記載の方法で製造され、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、及びコロネンを含む群よりなる芳香族化合物へ分子量補正をしたTOF-Mass法(Time of Flight Mass Spectroscopy)で測定した分子量が、400 ~ 2000 amu.の物質を 95%以上含み、平均分子量が 720 amu.以上であることを特徴とする高軟化点ピッチ。

【請求項 12】

請求項第 1 項乃至第 7 項のいずれか 1 項に記載の方法で製造され、光学的等方性物質であるにもかかわらず、縮合環が黒鉛と類似した積層構造とアスファルテン構造とを同時に有することを特徴とする高軟化点ピッチ。

【請求項 13】

請求項第 1 項乃至第 7 項のいずれか 1 項に記載の方法で製造され、軟化点が 290 ~ 340 であり、不活性雰囲気中で 950 まで熱処理して測定した固定炭素が 80 ~ 95%であることを特徴とする高軟化点ピッチ。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C10C 3/02(2006.01)i, C10C 3/00(2006.01)i, D01F 9/145(2006.01)i, D01F 9/15(2006.01)i, D01F 9/155(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, C01B 31/08(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10C 3/02; C10C 3/00; D01F 9/145; D01F 9/15; D01F 9/155; H01M 4/62; C01B 31/08 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIP0 internal) & Keywords: alkyl aromatic condensate, polyene radical, chlorine radical, heat treatment, vacuum heat treatment, polyvinylchloride, benzyl, methylene, linear polymer, isotropic pitch, high softening point		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ANDREIKOV, E. I. et al., "Modification of Coal Tar Pitch by High-Temperature Treatment with Polyvinyl Chloride", Russian Journal of Applied Chemistry, 2009, Vol. 82, No. 9, pp. 1624-1629. See pages 1624-1626; table 2.	1-3,6,8
A		4,5,7,9-13
Y	KO, Hyo Joon et al., "Changes of Microstructure and Properties of Manufactured Modified Pitches via Pressure Changes during Heat Treatments in Coal Tar Pitch", Korean Journal of Materials Research, 2014, vol. 23, no. 6, pages 293-300 See pages 293-296, 299; tables 1, 2; figure 5.	1-3,6,8
A		4,5,7,9-13
A	JP 2012-246364 A (SHOWA DENKO KK.) 13 December 2012 See paragraphs [0014], [0027]; claims 1-4, 6, 7.	1-13
A	KR 10-0305372 B1 (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 29 September 2001 See claims 1, 2, 5; example 1.	1-13
A	KR 10-1999-012606 A (HAN NONG CO., LTD.) 25 February 1999 See claims 1-6; example 1.	1-13
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 JULY 2016 (21.07.2016)		25 JULY 2016 (25.07.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/004242

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2012-246364 A	13/12/2012	NONE	
KR 10-0305372 B1	29/09/2001	KR 10-2000-0031269 A	05/06/2000
KR 10-1999-0012606 A	25/02/1999	JP 11-131076 A	18/05/1999
		JP 3015949 B2	06/03/2000
		KR 10-0244912 B1	15/02/2000
		KR 10-1999-0012607 A	25/02/1999

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2016/004242																								
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C10C 3/02(2006.01)i, C10C 3/00(2006.01)i, D01F 9/145(2006.01)i, D01F 9/15(2006.01)i, D01F 9/155(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, C01B 31/08(2006.01)i																										
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C10C 3/02; C10C 3/00; D01F 9/145; D01F 9/15; D01F 9/155; H01M 4/62; C01B 31/08 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 알킬방향족 축합물, 폴리인 라디칼, 염소 라디칼, 열처리, 감압 열처리, 폴리염화비닐, 벤질, 메틸렌, 선형 고분자, 등방성 피치, 고연화점																										
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>ANDREIKOV, E. I. 등., 'Modification of coal tar pitch by high-temperature treatment with polyvinyl chloride', RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY, 2009, Vol.82, No.9, pp.1624-1629. 페이지 1624-1626; 표 2 참조.</td> <td>1-3, 6, 8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>4, 5, 7, 9-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>고효준 등, '석탄계 타르의 열처리 중 압력변화에 따른 변성 콜타르 펄치의 미세구조 및 물성 변화', 한국재료학회지, 2014, 23권, 6호, 293-300쪽 페이지 293-296, 299; 표 1, 2; 도면 5 참조.</td> <td>1-3, 6, 8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>4, 5, 7, 9-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-246364 A (SHOWA DENKO KK) 2012.12.13 단락 [0014], [0027]; 청구항 1-4, 6, 7 참조.</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-0305372 B1 (한화석유화학 주식회사) 2001.09.29 청구항 1, 2, 5; 실시예 1 참조.</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-1999-012606 A (동부한농화학 주식회사) 1999.02.25 청구항 1-6; 실시예 1 참조.</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	ANDREIKOV, E. I. 등., 'Modification of coal tar pitch by high-temperature treatment with polyvinyl chloride', RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY, 2009, Vol.82, No.9, pp.1624-1629. 페이지 1624-1626; 표 2 참조.	1-3, 6, 8	A		4, 5, 7, 9-13	Y	고효준 등, '석탄계 타르의 열처리 중 압력변화에 따른 변성 콜타르 펄치의 미세구조 및 물성 변화', 한국재료학회지, 2014, 23권, 6호, 293-300쪽 페이지 293-296, 299; 표 1, 2; 도면 5 참조.	1-3, 6, 8	A		4, 5, 7, 9-13	A	JP 2012-246364 A (SHOWA DENKO KK) 2012.12.13 단락 [0014], [0027]; 청구항 1-4, 6, 7 참조.	1-13	A	KR 10-0305372 B1 (한화석유화학 주식회사) 2001.09.29 청구항 1, 2, 5; 실시예 1 참조.	1-13	A	KR 10-1999-012606 A (동부한농화학 주식회사) 1999.02.25 청구항 1-6; 실시예 1 참조.	1-13
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																								
Y	ANDREIKOV, E. I. 등., 'Modification of coal tar pitch by high-temperature treatment with polyvinyl chloride', RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY, 2009, Vol.82, No.9, pp.1624-1629. 페이지 1624-1626; 표 2 참조.	1-3, 6, 8																								
A		4, 5, 7, 9-13																								
Y	고효준 등, '석탄계 타르의 열처리 중 압력변화에 따른 변성 콜타르 펄치의 미세구조 및 물성 변화', 한국재료학회지, 2014, 23권, 6호, 293-300쪽 페이지 293-296, 299; 표 1, 2; 도면 5 참조.	1-3, 6, 8																								
A		4, 5, 7, 9-13																								
A	JP 2012-246364 A (SHOWA DENKO KK) 2012.12.13 단락 [0014], [0027]; 청구항 1-4, 6, 7 참조.	1-13																								
A	KR 10-0305372 B1 (한화석유화학 주식회사) 2001.09.29 청구항 1, 2, 5; 실시예 1 참조.	1-13																								
A	KR 10-1999-012606 A (동부한농화학 주식회사) 1999.02.25 청구항 1-6; 실시예 1 참조.	1-13																								
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																										
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "B" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																										
국제조사의 실제 완료일 2016년 07월 21일 (21.07.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 07월 25일 (25.07.2016)																								
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 조기윤 전화번호 +82-42-481-5655																								

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/004242

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2012-246364 A	2012/12/13	없음	
KR 10-0305372 B1	2001/09/29	KR 10-2000-0031269 A	2000/06/05
KR 10-1999-0012606 A	1999/02/25	JP 11-131076 A	1999/05/18
		JP 3015949 B2	2000/03/06
		KR 10-0244912 B1	2000/02/15
		KR 10-1999-0012607 A	1999/02/25

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72)発明者 ユ、ソクジュン

大韓民国、 1 7 1 5 8 キョンギド、ヨンギンシ、ジョインク、ヤンジミョン、ヤンデロ 5 8 - 7

Fターム(参考) 4H058 DA13 DA25 EA03 EA12 EA47 FA28 FA33 GA13 HA02 HA06
HA16