

(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2011-521072

(P2011-521072A)

(43) 公表日 平成23年7月21日 (2011.7.21)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 1 O C	1/16	(2006.01)	C 1 O C	1/16
C 1 O C	3/02	(2006.01)	C 1 O C	3/02
				E
				4 H O 5 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2011-510523 (P2011-510523) (86) (22) 出願日 平成21年3月20日 (2009.3.20) (85) 翻訳文提出日 平成22年11月16日 (2010.11.16) (86) 国際出願番号 PCT/US2009/037748 (87) 国際公開番号 W02009/142807 (87) 国際公開日 平成21年11月26日 (2009.11.26) (31) 優先権主張番号 12/154,430 (32) 優先日 平成20年5月22日 (2008.5.22) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 507393218 グラフテック インターナショナル ホールディングス インコーポレーテッド Gra f Tech I n t e r n a t i o n a l H o l d i n g s I n c . アメリカ合衆国 4 4 1 3 0 オハイオ州 パルマ スノー ロード 1 2 9 0 0 (74) 代理人 100060690 弁理士 瀧野 秀雄 (74) 代理人 100070002 弁理士 川崎 隆夫 (74) 代理人 100108017 弁理士 松村 貞男 (74) 代理人 100134832 弁理士 瀧野 文雄 最終頁に続く
--	--

(54) 【発明の名称】 高いコークス化値を有するピッチ

(57) 【要約】

コールタール蒸留物から生成され、低い軟化点と高い炭素値とを有するとともにキノリン不溶分を実質的に含まない高コークス化値を有するピッチが開示される。このピッチは、炭素及びグラファイト製品製造用の含浸剤又はバインダーとして用いられる。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ピッチを生成する方法であって、

a) 沸点範囲が少なくとも 270 から始まるコールタール蒸留物を圧力下で加熱してタールを取得する工程と、

b) 前記タールを蒸留して、コークス化値が少なくとも 55% で且つ軟化点が 140 よりも低く、キノリン不溶分含有量が約 0.5 重量% よりも小さいピッチを生成する工程と、

を含むことを特徴とするピッチを生成する方法。

【請求項 2】

前記沸点範囲が約 315 で始まることを特徴とする請求項 1 に記載のピッチを生成する方法。

【請求項 3】

前記工程 a) の前記圧力が約 0.345 MPa (g) 以上約 0.83 MPa (g) 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のピッチを生成する方法。

【請求項 4】

前記工程 a) の前記コールタール蒸留物を約 400 以上約 525 以下の温度にまで加熱することを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載のピッチを生成する方法。

【請求項 5】

炭素及びグラファイト製品に含浸されるピッチであって、

軟化点が約 90 以上約 140 以下であり、且つ改良コンラドソン炭素コークス化値が約 55% 以上約 70% 以下であり、且つキノリン不溶分含有量が約 2 重量% よりも少ないピッチが含まれている

ことを特徴とする炭素及びグラファイト製品に含浸されるピッチ。

【請求項 6】

前記キノリン不溶分の濃度が約 1% よりも低いことを特徴とする請求項 5 に記載の炭素及びグラファイト製品に含浸されるピッチ。

【請求項 7】

炭素及びグラファイト製品用のバインダーピッチであって、

軟化点が約 90 以上約 140 以下であり、且つ改良コンラドソン炭素コークス化値が約 55% 以上約 70% 以下であり、且つキノリン不溶分含有量が約 1.5 重量% よりも少ないピッチが含まれている

ことを特徴とする炭素及びグラファイト製品用のバインダーピッチ。

【請求項 8】

前記キノリン不溶分の濃度が約 5% よりも低いことを特徴とする請求項 7 に記載の炭素及びグラファイト製品用のバインダーピッチ。

【請求項 9】

ピッチを生成するための連続法であって、

a) 沸点範囲が 270 から始まるコールタール蒸留物を、該コールタール蒸留物が反応炉内を流れている間に圧力下で約 450 以上の温度にまで加熱して、タールを取得する工程と、

b) 前記タールを蒸留して、コークス化値が少なくとも 55% で且つ軟化点が 140 よりも低く、キノリン不溶分含有量が約 0.5 重量% よりも小さいピッチを生成する工程と、

を含むことを特徴とするピッチを生成するための連続法。

【請求項 10】

前記コールタール蒸留物の沸点範囲が約 315 から始まることを特徴とする請求項 9 に記載のピッチを生成する方法。

【請求項 11】

前記工程 b) の前記コークス化値が、改良コンラドソン炭素コークス化値約 55% 以上

10

20

30

40

50

約 70 % 以下であることを特徴とする請求項 9 に記載のピッチを生成するための連続法。

【請求項 12】

前記工程 b) の前記軟化点が約 90 以上約 140 以下であることを特徴とする請求項 9 に記載のピッチを生成するための連続法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(行政機関の関心)

本発明は、米国エネルギー省の支援によるアワード番号 DE - FC 26 - 03 NT 41 874 に基づき行われたものである。アメリカ合衆国政府は本発明に関し一定の権利を有する。しかしながら、本明細書に記載される意見、発見、結論、又は提案は発明者のものであり、必ずしも米国エネルギー省の考えを反映するものではない。

10

【0002】

本発明は、炭素及びグラファイト製品を製造するための含浸剤又はバインダーとして有用なピッチを、コールタール蒸留物から製造する方法に関する。より詳細には、本発明は、高い改良コンラドソン炭素値 (modified Conradson carbon (MCC)) を有する一方でキノリン不溶分をほぼ含有しないピッチに関する。本発明は、コールタール蒸留物から生成される新規のピッチをさらに有する。

【背景技術】

【0003】

20

炭素体及びグラファイト体は多孔質であり、炭素又はグラファイトから作られる多くの製品においては、多孔率を低下させて強度を増すために重合体樹脂又はピッチなどの適切な含浸剤が含浸される炭素又はグラファイトの在庫を必要とする。樹脂は固有な不利点が存在し、即ち樹脂の多くは粘性が高く、収率が低く、反応性が高く、さらに炭化中に過度に収縮してガラス質の非グラファイト化炭素を形成する。炭素電極においては、含浸剤としてピッチを用いることが一般的である。ピッチは、通常コールタール又は石油タールを熱処理することで生成される多核芳香族化合物の複合化合物である。ピッチは、大気温度においては固体であるが、実際には温度の上昇と共に液体へと徐々に軟化するガラスの様な物質である。

【0004】

30

一般的には、コールタールは石炭をコークスへと分解蒸留する過程で生成され、コールタールはこのプロセスの副生成物である。石炭からコークスへの分解蒸留を介してコールタールが得られると、このコールタールは蒸留により複数の留分に分離される。蒸留プロセスの残留物は商業的に有用なピッチであり含浸用ピッチ又はバインダーピッチとして利用可能である。

【0005】

40

石炭のコークス化作業中、石炭粒子、熱分解炭素及び無機灰から構成される不溶解性の固形物が生成されてコールタールの中に入る。より詳細には、石炭の分解蒸留から間接生成物として得られるコールタールには、気相炭化により又は石炭キャリアオーバーの結果として形成される不溶解性の炭素質の固形物が含まれる。キノリン不溶分 (QI) として知られるこれらの物質は、その後タールからピッチへの蒸留において凝縮する。QI 固形物は、溶解したピッチが含浸中に炭素体の孔の中に入ることを妨げる。また、この QI 固形物は、ピッチの炭化中に大分域メソフェーズピッチの成長を抑制して最終的なグラファイト製品の性質を低下させる。

【0006】

含浸剤として使用する場合、ピッチの QI 含有量は低くあるべきであり、典型的には 2 % よりも低く、好ましくは 1 % よりも低くあるべきである。含浸剤として実際に有用とされるために、ピッチの軟化点は 90 以上 120 以下に維持される。ピッチの軟化点が高いと含浸するときに過剰な温度が必要となり含浸用ピッチとしての応用が制限されることとなる。

50

【0007】

それらの性質を有する最新の市販のピッチの炭素収率は40%以上50%以下である。含浸用ピッチにおいては炭素収率を最大限にすることが望ましいものの、これは軟化点を過剰レベルにまで上げることでのみ達成される。

【0008】

「工業産業芳香族化学」、H. G. Franck及びJ. W. Stadelhefer著、Springer Verlag編集、(1987)、379頁に記載されるように、グラファイト電極用の典型的なコールタール含浸用ピッチのQI含有量は2%であり、改良コンラドソン炭素残留分(MCC)値(Modified Conradson Carbon value)は38%である。

10

【0009】

M. D. Kiserらによる米国特許第6,827,841号に記載されるように、軟化点が118から124である、含浸剤として適切な石油ピッチのMCC値は約49%である。軟化点が112の低QIピッチが、L. R. Rudnickら(Am. Chem. Sec. Div. of Fuel Chem. 2006, 51)により生成され、このピッチの炭素収率は47%以上51%以下であった。

【0010】

バインダーピッチにおいては、ピッチの中により多くのQIを盛り込むことで炭素収率が増加する。例えば、工業産業芳香族化学の中に記載されるように、電極のためのバインダーピッチの典型的な性質は10%がQIであり炭素収率は56%である。しかしながら、前述したように、QIのレベルが高いとピッチにより生成された炭素のグラファイト化が減少し、グラファイト電極の電気抵抗率が上昇する。

20

【0011】

一般的に、MCC試験に基づく含浸用ピッチのコークス化値は40%以上50%以下である。典型的には、含浸用ピッチは室温において固体であり含浸に適した粘性の低い液体へと変化させるために予め加熱する必要がある。典型的な炭素及びグラファイト電極用の含浸剤として商業的に有用であるためには、ピッチの軟化点は140以下とされるべきである。ピッチ含浸剤を添加する前に予め高温となるまで加熱することも従来行われている。電極は、その後、グラファイト電極中の含浸剤を固体化させるために冷却される。炭素体又はグラファイト体にピッチを含浸させた後、これを焼き直して含浸剤を炭化させる。

30

【0012】

グラファイト又は炭素製品に含浸させるのに利用可能な異なる種類のピッチを記述するために様々な特徴が用いられる。これらの特徴には、MCC法により測定されるピッチのコークス化値、キノリン不溶分の割合、及びコールタールピッチの軟化点が含まれる。軟化点はASTM標準D3104に基づく方法により測定され、該軟化点は通常、特定のコールタールピッチが所定の試験条件下で軟化し始める時の温度として定義される。MCC値は標準手順ASTM D-2416に基づき決定され、QI量はASTM D-2318に基づく方法により測定される。

【0013】

異なる応用のためのさまざまな特徴を有するピッチを生成するためにさまざまなプロセスが開発されている。例えば、Haywoodらによる米国特許第4,096,056号には石油をピッチに変換する方法が開示されており、この中で生成されたピッチの軟化点は約135である。さらに、米国特許第4,096,056号は酸素処理について記載している。

40

【0014】

Kiserら(米国特許第6,827,841号)はピッチを生成するためのブレンド成分としてバイオディーゼルを用いることを記載している。

【0015】

米国特許第4,931,162号のなかで、Romineは、メソフェーズ形成樹脂を

50

含まない蒸留物を芳香族の原料から蒸留することにより得られる炭素加工品の製造に適したクリーンなピッチを生成することを記載している。この蒸留物を加熱することにより、メソフェーズを含有せず且つメソフェーズ形成樹脂を含有する加熱された蒸留物(heat soaked distillate)が得られる。加熱された蒸留物は不活性ガス散布を用いてさらに加熱され、炭素繊維の製造に適するメソフェーズピッチへと変換される。

【0016】

米国特許出願公開番号20040232041号のなかで、K i s e rらは、水素化処理を用いて、軟化点が121、改良コンラドソン炭素収率が51%である低硫黄ピッチを生成することを記載している。

【0017】

L e w i s (米国特許第5,501,729号)は、炭素体又はグラファイト体のための、ピッチベースの含浸剤及び含浸法を請求している。具体的には、上記米国特許第5,501,729号には、比較的低い温度で熱硬化するピッチと重合性液体との混合物が記載されている。

【0018】

S a v e rらは米国特許第7,033,485号のなかで、キノリン不溶分を実質的に含有しない軟化点の高いコールタールピッチを製造するための蒸発蒸留を用いる方法を記載している。この方法においては、コールタールピッチ、石油ピッチ、又はそれらの組み合わせのうちの何れかが蒸発蒸留のための原料として用いられる。

【0019】

しかしながら、従来技術のプロセスにより生成されたコールタールピッチは、炭素及びグラファイト電極への含浸のための良好な性質の組み合わせを有していない。ピッチは、一般的に、キノリン不溶分を実質的に含有せず、炭素収率が十分でなく、且つピッチの軟化点も十分に低くない。さらに、ピッチを生成するために石油を用いることは石油価格の上昇傾向に伴いより不利なものとなりつつある。

【0020】

したがって、十分低い軟化点を有し且つキノリン不溶分を実質的に含有しない、コールタールから生成される高コークス化値を有するピッチが、所望される。事実、グラファイト又は炭素製品に含浸させるコールタールから生成されるピッチの使用においては、従来技術で予想されるものよりも高いコークス化値と十分に低い軟化点とを含む特徴の組み合わせが必要であることが分かっている。またそのようなピッチ材料を生成するためのプロセスも所望される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

ユニークな特徴の組み合わせを有するこのユニークな組み合わせを有することによりグラファイト又は炭素製品に含浸させるのに有用となる、コールタール蒸留から得られるピッチが、本明細書に記載される。開示されるピッチは、キノリン不溶分量、軟化点、及び炭素収率に関する特徴の組み合わせであってこれまでに見られなかった特徴の組み合わせを示す。また、コールタール蒸留物原料からメソフェーズピッチを生成するための具体的なプロセスはユニークなプロセス条件を使用することにより、軟化点が90以上約140以下である等方性ピッチが得られる。

【0022】

より詳細には、本願発明の炭素ピッチのMCC法により測定された炭素収率は約55%以上約70%以下である。キノリン不溶分を実質的に含まないその他のピッチと比べてこの値は非常に高い相対MCC値であることから、グラファイト及び炭素製品に含浸させるものとして一層適している。比較して言えば、同様の軟化点約90以上140以下を有する石油ピッチのMCC値は約40%以上約55%以下であるだろう。さらに、開示されるピッチ製造プロセスを用いて得られる高いコークス化値は、特にキノリン不溶分を実質的に含まないにもかかわらず、キノリン不溶分を多く含むコールタールバインダーピッ

10

20

30

40

50

チに匹敵する。

【0023】

一実施形態においては、高い沸点範囲を有するコールタール蒸留物を軟化点が約90以上約140以下の等方性ピッチへと変換することにより、ピッチが生成される。コールタール蒸留物をピッチへと変換する処置には、約50psig(0.345MPa(g))以上約120psig(0.83MPa(g))以下の圧力で、コールタール蒸留物を熱処理(温度約350以上(一実施形態においては熱処理は温度350以上440未満で実施される))して、タールを生成する。本発明の少なくとも一つの実施形態において、熱処理により、高沸点蒸留物中の分子量が比較的低い成分が重合してピッチ中に見られるより大きな分子となる。用いられる圧力は、熱処理中に蒸留物のバルクを液体状態に維持するのに十分なものであり、蒸留物成分の揮発を防止する。続いて、加圧熱処理の結果得られるタールを真空又は不活性ガス散布を用いて蒸留することにより、適切な軟化点及び比較的高いコークス収率性を有する、固形を含まないピッチが得られる。

10

【0024】

新規のピッチを生成するためには、高沸点範囲を有するコールタール蒸留物を、約50psig(0.345MPa(g))以上約120psig(0.83MPa(g))以下の圧力で400以上の温度で熱処理することが有利である。その後、蒸留することにより、コークス化値が約55%以上約70%以下で且つ軟化点が約90以上約140以下であるピッチが生成される。

【0025】

20

よって、本発明の目的は、軟化点が約90以上約140以下で且つコークス収率が約55%以上約70%以下である、コールタール蒸留物から得られるピッチを提供することである。

【0026】

本発明の別の目的は、グラファイト製品又は炭素製品への含浸に使用することを可能とする特徴を有するピッチを提供することである。

【0027】

本発明のさらに別の目的は、グラファイト又は炭素製品を製造するためのバインダーピッチとして使用することを可能とする特徴の組み合わせを有する有利なピッチを生成するためのプロセスを提供することである。例えば、一実施形態においては、本発明のピッチのキノリン不溶分は約15重量%未満である。さらに別のより好ましい実施形態においては、ピッチ中のキノリン不溶分の濃度は約5%未満である。さらに別の実施形態においては、ピッチのキノリン不溶分濃度は約2%未満である。

30

【0028】

本発明のさらに別の目的は、熱処理工程と加圧工程との両方を用いる、高沸点範囲を有するコールタール蒸留物からピッチへの変換を含む新規のピッチを生成するプロセスを提供することである。

【0029】

これらの側面及び以下の記載から当業者に明らかとなるその他の側面は、高沸点範囲のコールタール蒸留物を提供してコールタールを約50psig(0.345MPa(g))以上約120psig(0.83MPa(g))以下の圧力で熱処理することを含む工程において、該コールタール蒸留物をピッチへと変換した後、結果として得られるタールを蒸留することにより、達成される。好ましい実施形態においては、結果として得られるピッチのMCC炭素収率は約55%以上約70%以下であり、且つ軟化点は約90以上約140以下、好ましくは110以上130以下である。

40

【0030】

ユニークなピッチは、キノリン不溶分を実質的に含有しないが、MCC値は、同様の軟化点を有するキノリン不溶分高含有コールタールバインダーピッチに関する値と同様である。有利には、新規のピッチはキノリン不溶分を実質的に含まないのでコールタール蒸留物から得られるピッチの性質に悪影響を及ぼす固形の残留物を含まない。

50

【 0 0 3 1 】

以上の全般的な記載及び以下の詳細な記載の両方により本発明の実施形態が提供されるとともに、特許請求の範囲に記載される本発明の性質及び特徴についての理解の概観及び枠組みを提供することが意図される。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 2 】

固形物を実質的に含まず且つ高いコークス化値を有するピッチを開示されるプロセスにより生成するための出発材料として用いられるコールタール蒸留物が、コールタールを蒸留することにより得られる。コールタールは、石炭から冶金コークスを生成するために用いられるコークス化プロセスにより生成される。さらに、石炭からコールタールを生成することは高温分解蒸留プロセスであり、このプロセスにより瀝青炭がコークスとコールタールとに変換される。

10

【 0 0 3 3 】

石炭の分解蒸留から間接生成物として得られるコールタールには、気相炭化により得られる又は石炭キャリアオーバーの結果として得られる不溶解性の炭素質固形物が含まれる。また、後続のコールタルの蒸留において、腐食を防ぐためにアルカリ性の材料をコールタルに添付してもよい。

【 0 0 3 4 】

コールタールを蒸留すると、コールタールは少なくとも二つの生成物に分離され、重い残留生成物がコールタル蒸留物としての間接生成物を含むコールタルピッチ残留物に相当する。コールタルの蒸留の一実施形態においては複数の蒸留塔が利用され、コールタルがコールタルピッチと異なる沸点範囲を有するさまざまなコールタル蒸留物とに分離される。

20

【 0 0 3 5 】

結果として得られるコールタルピッチ残留物及びコールタル蒸留物は、蒸留プロセス、プロセス条件、及び出発コールタル材料に依存するさまざまな沸点範囲を有するという特徴を持つ。コールタル蒸留物の沸点範囲は分子量構成に関連し、蒸留物のうち沸点のより高い部分は高分子量成分含有率が高い。

【 0 0 3 6 】

石油原料を分解することにより芳香族残留物が生成されるのと同様に、コールタルを蒸留することにより生成されるコールタル蒸留物は多環縮合芳香族を多く含む。具体的には、コールタル蒸留物の元素炭素の重量パーセンテージは約 85 % 以上約 95 % 以下であり、元素水素の重量パーセンテージは約 3 % 以上約 8 % 以下である。コールタル蒸留物のその他の元素成分には、窒素、酸素、及び硫黄、しかしこれらに限定されない、が含まれる。

30

【 0 0 3 7 】

本発明のピッチを生成する第一の工程として、比較的高い沸点範囲を有するコールタル蒸留物を選択する。高温沸点範囲を有するコールタル蒸留物には、沸点範囲が典型的に約 270 以上 315 以下で始まる軽質クレオソート油、沸点範囲が典型的に約 315 以上 355 以下で始まる中質クレオソート油、及び沸点範囲が典型的に約 355 から始まる重質クレオソート油などの材料が含まれる。高沸点範囲を有するコールタル蒸留物の大気圧における沸点範囲は、少なくとも約 270 、好ましくは約 315 、そしてより好ましくは約 355 から始まるべきである。

40

【 0 0 3 8 】

含浸剤としての利用を制限するとともに大分域メソフェーズピッチの成長を抑制するキノリン不溶分を実質的に含まない高沸点範囲コールタル蒸留物を選択されるべきである。従来技術において周知のとおり、キノリン不溶分は、典型的には、炭化又はコークス化のプロセス中にコールタル中に存在する固体粒子として定義され、これらの粒子を含むピッチの能力の質を下げ得る。不溶分には、石炭粒子、直径が約 1 ミクロンよりも小さい微細な炭素質固形物、及び無機灰が含まれる。そのようにして、任意的に、キノリン不溶

50

分を実質的に含まないコールタール蒸留物を開示されるプロセスに利用することができ、コールタール蒸留物は約 0.5 重量%未満のキノリン不溶分を含むべきであり、より好ましくは約 0.1 重量%未満のキノリン不溶分を含むべきである。

【0039】

キノリン不溶分を実質的に含まない沸点範囲の比較的高いコールタール蒸留物（例えば沸点範囲が少なくとも 270 から始まるもの、場合により約 315 から始まるもの、又は 355 から始まるものでもよい）を選択した後、圧力と熱の両方が適用されるコールタール蒸留物の変換工程を実施する。一例においては、蒸留物は初期の沸点範囲が 355 以上で始まる重質クレオソート油である。蒸留物材料は、約 400 以上約 525 以下の温度に保たれ、好ましくは約 410 以上約 475 以下に保たれ、より好ましくは約 420 以上約 440 以下保たれる。蒸留物材料の温度が上記温度に到達した後、コールタール蒸留物を、約 1 時間から約 7 時間、好ましくは約 3 時間から約 7 時間、より好ましくは約 5 時間の間、その温度に保つ。さらに、プロセスは、このコールタール蒸留物材料の熱処理の間、約 50 psig (0.345 MPa (g)) 以上約 120 psig (0.83 MPa (g)) 以下の比較的高いシステム圧力を適用することを含む。好ましくは、システム圧力を、約 70 psig (0.48 MPa (g)) 以上約 100 psig (0.69 MPa (g)) 以下に保つ。加熱の速度は特に限定しないが、有効と考えられる一つの加熱速度は、一時間当たり約 1 から一時間当たり約 10 の割合での温度上昇である。

10

【0040】

あるいは、本発明のプロセスは連続的なプロセスとして実施されてもよく、コールタール蒸留物は、流水式装置を用いて処理され、より高い温度（少なくとも約 400 のオーダー、より好ましくは約 450 から約 525 以上）にさらされるとともに、重合させてタールにするための必須条件と一致する圧力にさらされる。

20

【0041】

比較的高い圧力で実施されるコールタール蒸留物のこの熱処理の後、真空又は不活性ガス散布を用いて結果として得られる材料を蒸留する。蒸留残留物には含浸剤又はバインダーとしての使用に適した等方性ピッチが含まれる。軽質蒸留生成物にはより軽い分子量の炭化水素が含まれ、これらは収集されてその他の様々な応用に利用される。

30

【0042】

結果として得られるピッチは、炭素及びグラファイト製品用の商業用含浸剤又はバインダーとしての使用に適した比較的低い軟化点と高い炭素収率とを両方そなえるユニークな組み合わせを有する。ピッチの軟化点又は軟化温度はその分子量構成に関係し、一般的に大きな分子量を有する成分が多く存在すると軟化温度は上昇する。ピッチをその軟化点によってある程度特徴づけることは当該分野において一般的である。

【0043】

一般的に軟化温度を決定する方法は様々であり、これらの異なる方法により測定された温度は互いに若干異なる。

【0044】

メトラー軟化点手順はピッチを評価する基準として広く認められている。具体的には、メトラー軟化点手順は、ピッチの少量サンプルを取り、このサンプルをメトラー軟化点装置上に配置されたコップの中に入れることを含む。サンプルはその後、一分間に約 2 の割合でサンプルの粘性が約 10,000 ポアズとなるまで加熱される。この手順は ASTM D-3461 に記載されている。

40

【0045】

一般的に、当該技術分野で周知のように、高温炭化熱処理した後にピッチから得られるコークスの重量パーセントを測定する MCC 法を用いて、コークス化値が測定される。炭素及びグラファイト製品用の含浸剤の形成及び炭素及びグラファイト製品製造における使用において、コークス化値が高いことが有利である。コークス化値が高いことは、グラファイト又は炭素電極中に存在するコークスの量が多いことに対応する。最終炭素製品中の

50

コークスの量がこの様に多いことは、グラファイト電極を製造する場合に有利であり、理由として、製品密度及び強度が高くなる結果となることが挙げられる。より高い炭素収率もまた処理の点で有利であり、理由として、含浸プロセス中に用いられるサイクルの数を減少させることができることが挙げられる。ピッチのMCC値は、標準手順ASTM D - 2416を用いて測定される。

【0046】

上記のプロセスで生成されたピッチは、軟化点が約90 以上約140 以下で且つMCC値が約55%以上約70%以下であるべきである。

【0047】

以下に本発明の例を記載するが、これは本発明の範囲を制限するものではない。

10

【0048】

例

沸点範囲が355 よりも大きな温度で始まる高沸点範囲を有するコールタール蒸留物（重質クレオソート油として知られている）を、非酸化気体とともに約100psigで加圧された反応炉内で、430 以上435 以下の温度で五時間熱処理した。結果として得られたタールを反応炉から収集し、続いて不活性ガス散布を用いて蒸留して等方性ピッチを生成する。ピッチの軟化点は約128 であることがわかった。MCC法による測定から、ピッチのコークス化値は約61.4%であった。比較例を挙げると、キノリン不溶分を実質的に含まないアッシュランド石油ピッチの、同様の軟化点約128 におけるMCC値は、約52%以上約54%以下であろう。

20

【0049】

高沸点範囲を有するコールタール蒸留物から得られるピッチは、一般的な炭素及びグラファイト製品の両方の製品用の含浸剤あるいはバインダーとしての優れた候補であろう。上記のとおり、高沸点範囲を有するコールタール蒸留物前駆物質を用いる加圧熱処理及び蒸留プロセスにより、従来にない軟化点と炭素収率との良好な組み合わせを有する、ユニークな分子量を有するピッチ組成物が生成される。

【0050】

結果的に、開示されたプロセスを実施することにより、これまで認識されていなかった特徴を有するピッチが生成された。このピッチは、キノリン不溶分を実質的に含有せず、且つ高いコークス化値と低い軟化点とから示される非常に有利な特徴を有する。

30

【0051】

さらに、本発明は、高沸点範囲を有するコールタール蒸留物を、キノリン不溶分含有量が約0.5重量%で且つ低い軟化点と高い炭素収率との両方からなる特徴を示すピッチに変換する方法を含む。

【0052】

本出願に引用される全ての特許及び発行物の記載の全てが本明細書に参照することで盛り込まれる。

【0053】

本明細書の記載は、当業者が本発明を実施することを可能とするものである。当業者にとって本明細書から明確となる可能なバリエーション及び変更の詳細を記載することは意図していない。しかしながら、そのようなバリエーション及び変更は全て特許請求の範囲の項に記載される本発明の範囲内に含まれる。特許請求の範囲の項の記載は、特に記載の無い限り、本発明の目的を達成するために有効な任意の配置又は順番における構成要素及び工程をカバーすることを意図している。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 09/37748									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C10C 1/04 (2009.01) USPC - 208/41 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) IPC(8):C10C 1/04 USPC: 208/41 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: 208/22, 23; 208/42 Google Patent search terms: "coal tar distillation"; "pitch from coal tar" "high coke value" Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Pub WEST; Public PAIR; Google Patent; Dialog PRO (Patents) - relevant search terms: "coal tar"; "distillate" (&distillate, &distillation); "boiling range" (;centigrade, ;Celsius); coking (&value; ;Conradson(&carbon)); "softening point" (&value;);quinoline (&insoluble\$); "heating_rate" (;400.deg.C; ;525.deg.C); "pitch_coke"											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 4,312,742 A (Hayashi), 26 Jan 1982 (26.01.1982), entire document, esp: col 3, in 40-44; col 4, in 7-23 and in 49-55; col 5, in 25-31 and in 35-39; col 8, in 25-30 and in 48-52; col 9, in 59 to col 10, in 51; col 13, in 54-50 (tabular data) and col 14, in 1-11 (tabular data).</td> <td>1-3, 5-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 4,664,774 A (Chu et al), 12 May 1987 (12.05.1987), entire document, esp: col 1, in 60-62; col 2, in 1-63; col 4, in 20-33 and in 53-58; col 5, in 44-48; col 5, in 6-29 (tabular data) and in 44-46.</td> <td>1-3, 5-12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 4,312,742 A (Hayashi), 26 Jan 1982 (26.01.1982), entire document, esp: col 3, in 40-44; col 4, in 7-23 and in 49-55; col 5, in 25-31 and in 35-39; col 8, in 25-30 and in 48-52; col 9, in 59 to col 10, in 51; col 13, in 54-50 (tabular data) and col 14, in 1-11 (tabular data).	1-3, 5-12	Y	US 4,664,774 A (Chu et al), 12 May 1987 (12.05.1987), entire document, esp: col 1, in 60-62; col 2, in 1-63; col 4, in 20-33 and in 53-58; col 5, in 44-48; col 5, in 6-29 (tabular data) and in 44-46.	1-3, 5-12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
Y	US 4,312,742 A (Hayashi), 26 Jan 1982 (26.01.1982), entire document, esp: col 3, in 40-44; col 4, in 7-23 and in 49-55; col 5, in 25-31 and in 35-39; col 8, in 25-30 and in 48-52; col 9, in 59 to col 10, in 51; col 13, in 54-50 (tabular data) and col 14, in 1-11 (tabular data).	1-3, 5-12									
Y	US 4,664,774 A (Chu et al), 12 May 1987 (12.05.1987), entire document, esp: col 1, in 60-62; col 2, in 1-63; col 4, in 20-33 and in 53-58; col 5, in 44-48; col 5, in 6-29 (tabular data) and in 44-46.	1-3, 5-12									
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>											
* 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 04 June 2009 (04.06.2009)		Date of mailing of the international search report 16 JUN 2009									
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 09/37748

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 4
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100165308

弁理士 津田 俊明

(74)代理人 100166110

弁理士 吉田 裕二

(72)発明者 ミラー、ダグラス、ジェイ

アメリカ合衆国 オハイオ州 44070、ノース オームステッド、スウィートブライアー ドライブ 26553

(72)発明者 ルイス、アーウィン、シー

アメリカ合衆国 オハイオ州 44074、オーバーリン、ケンダル ドライブ 191

(72)発明者 チャン、チン - フェン

アメリカ合衆国 オハイオ州 44136、ストロングスヴィル、サラトガ トレイル 、19314

(72)発明者 ルイス、リチャード、ティー

アメリカ合衆国 オハイオ州 44023、オーバーン、モック オレンジ サークル 595

Fターム(参考) 4H058 DA02 DA06 EA12 EA14 FA14 FA18 FA33 GA27 HA03