

85.12.11 修正
年 月 日 補充

公告本

申請日期	82 年 5 月 25 日
案 號	82104114
類 別	C10B 55%

A4
C4

502061

(以上各欄由本局填註)

(85年12月修正頁)

發明 專利說明書 新型

一、發明 創作名稱	中 文	溶劑合中間相瀝青之產製方法，以及由該瀝青製得之人工製品
	英 文	Process for producing solvated mesophase pitch and carbon artifacts therefrom
二、發明人 創作人	姓 名	(1) 艾區·羅米尼 Romine H. Ernest
	籍 貫 (國籍)	(1) 美國 (1) 美國俄克拉荷馬州·旁卡城艾吉伍德八〇四號 804 Edgewood, Ponca City, OK 74604, USA
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 美商可諾可公司 Conoco Inc.
	籍 貫 (國籍)	(1) 美國 (1) 美國俄克拉荷馬州七四六〇三旁卡城南松林街 一〇〇〇號 1000 South Pine Street, Ponca City, Oklahoma 74603, U. S. A.
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名	(1) 艾爾·威爾森

五、發明說明(1)

發明之背景及總論

本案係發明含有喹啉不溶物之中間相瀝青可轉化成適於產製碳纖維及碳製品的溶劑化中間相瀝青。具有實質喹啉不溶物含量的溶劑化中間相瀝青可製自部分或完全中間相且含有喹啉不溶物的瀝青原料。此法所得之溶劑化中間相瀝青可達特定優點，包括在溶劑萃取程序中使用原先不適當之原料的能力，及經溶劑化之中間相瀝青在適於紡絲或形成其他結構之溫度下熔融，在乾燥時（非溶劑化），在適於碳化之溫度下加熱不熔融。

技藝陳述

很久以前即已知中間相瀝青可用以產製機械性質優越之碳纖維及碳製品。用以製造此類產品之中間相瀝青一般係將等方性瀝青轉化成異方性（中間相）瀝青而得。轉化法包括由等方性瀝青或芳族進料形成可形成中間相之大分子（中介子）的熱或催化生長步驟，及將中間相瀝青中之中介子濃縮的單離步驟。中間相瀝青之單離可為沈降，以惰氣噴射瀝青以去除不需要之物質，或以溶劑萃取不需要之物質。

經由紡絲口擠塑熔融之中間相瀝青，或使用模塑技術，可由形成之中間相瀝青製得纖維及各種人工製品。然後將瀝青轉化成不可熔融態，一般係氧化安定化。經安定化之瀝青接著在 500 至 2000 °C 溫度下惰性 or 大體惰性之氣氛中長期加熱轉化成碳。若需更高性能，則經碳化之

五、發明說明(2)

製品接著在高於 2 0 0 0 °C 溫度下惰性或大體惰性之氣氛中長時間加熱而石墨化。

在技藝界中極大部分是有關用以形成有用之人工製品的較佳中間相之改良製法。中間相瀝青常用之品質量度法係喹啉不溶物 (Q I) 之含量。據揭示，高光學異方性 (O A) 以及低 Q I 較佳。

通常認為在形成中介子之方法中，會同時形成 Q I 及 O A。形成高度結構化之中介子製品時需要高 O A。另一方面，Q I 高，則紡絲溫度極高，紡絲設備阻塞且纖維中有強度受限之缺陷。實際上，在製造中間相瀝青時，通常僅需適當之 O A 以限制 Q I。而在製造熱中介子時尤然。

為使中間相瀝青的 Q I 含量保持低值，有許多發明皆努力設計限制或去除在中間相瀝青中之喹啉不溶物的方式。而且，因為希望限制中間相瀝青中之 Q I 含量，故原料之選擇自然縮減至 Q I 含量低之原料。

而製備低 Q I 中間相瀝青中最新穎之研究係 U · S · 4, 2 0 8, 2 6 7 中之揭示，特定等方性瀝青中含有可萃取單離之中間相一形成子 (中介子)。萃取用之等方性瀝青原料係選自含有低 Q I 中介子的材料。經萃取之瀝青產物含有多於 7 5 % 之 O A 且少於 2 5 % 之 Q I。

P C T 申請案 9 1 / 0 9 2 9 0 揭示溶劑瀝青系統。該系統形成重溶劑不可溶相，此相含有或本身為溶劑化形式之中間相瀝青。揭示實為溶劑化中間相的新穎中間相瀝青，此瀝青係為溶於芳族重瀝青中之溶劑。溶劑化中間相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

異於其他瀝青之處係其實質為異芳性且熔點在非溶劑化時之芳族重瀝青熔點低至少 40 °C。申請案

91 / 09290 揭示，溶劑合化中間相瀝青中存有喹啉不溶物時不合用且由喹啉不溶物含量亦低之等方式瀝青製備溶劑合化中間相瀝青，以控制喹啉不溶物含量。此者與 Q I 組份不溶於經萃取之中間相瀝青或萃取系統中，因此易阻塞加工裝置而在最終產物中形成弱點之揭示相符。

但是，本發明者發明即使是具有實質喹啉不溶物含量之中間相瀝青原料亦可用以製備特別適於製造碳纖維及人工製品之溶劑合化中間相。本發明方法有許多優點，包括採用原先不適用於萃取之原料的能力。使用本發明方法，則中間相瀝青及含中間相之瀝青，包括含實質量之 Q I 者，可萃取產生均勻，可紡絲之溶劑合化中間相。因此，在技藝界中因為 Q I 含量高而無法使用之許多中間相瀝青皆可藉本發明方法製備碳製品。而且，本發明可在比非溶劑化態之熔點低的溫度下將溶劑化態之 Q I 中介子紡絲。一旦提除溶劑，則中間相瀝青之熔點急遽增加，使人造製品在碳化時保持其結構安定。

發明詳述

雖然技藝界將所有 Q I 材類歸入單一分類法中，但本發明者發現需將中間相瀝青中所發現之某些喹啉不溶性材料與其他喹啉不溶性材料作區分。本發明中，外來 Q I (觸媒細末，金屬碎屑等) 及特定天然 Q I (售碳顆粒，碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

一 五、發明說明(4)

黑顆粒，等)會損害中間相瀝青及由彼所製之產物。本發明者通常稱此材料為「差Q I」。高熔點或無熔點特性之天然Q I，此者不溶於喹啉但可溶於中間相瀝青本身者係為中間相瀝青所需者。本發明者稱此材料為「佳Q I」，或較好將中間相可溶性喹啉不溶物簡稱為「MSQ I」。MSQ I為中間相瀝青所需之組份。尤其，本發明者發現在中間相中存有特定材料時，即在具有高熔點或無熔點之中間相瀝青中所發現之材料，既不溶於喹啉且可溶於中間相瀝青本身之天然存於中間相瀝青中之有機材料為中間相瀝青所需之組份且該瀝青優於無此種組份之中間相瀝青。

儘管有技藝界之揭示，但本發明者仍發現即使是含有實質量之喹啉不溶物的中間相瀝青，仍可成功地作為製造可用以製造碳纖維及碳製品的溶劑化中間相瀝青的原料。形成之中間相瀝青在移除溶劑時，熔點高，或不熔，此現象則使所形成之纖維及人工製品在碳化加熱時結構保持穩定，且不需使用氧化安定技術。因為有了本發明，故原本因喹啉不溶物含量或高熔點而不能使用之原料可成功地用以產製經萃取之溶劑化中間相瀝青及碳纖維與人工製品，而在碳化程序前不再需要使用氧將瀝青安定化。

本發明有關原先不適於形成中間相人工製品之原料中間相瀝青部分的萃取單離。不可熔之非溶劑化中介子型部分可藉萃取單離。此種不可熔部分無法藉習用熔體加工技術形成人工製品。但是，使用溶劑化中間相時，此部分可熔融，成型，然後移除溶劑而由原先不適用之材料形成中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

間相人工製品。

本發明之溶劑化中間相瀝青的中間相含量可變動。一般瀝青可含至少40%體積之溶劑化OA。較好，人工製品係由至少含有70%體積之OA的溶劑化中間相瀝青製得。溶劑化中間相瀝青通常含有5至40%溶劑（基於溶劑化中間相瀝青之總重）。

使用適當溶劑將含MSQI材料之中間相瀝青溶劑化時，其可在低於瀝青碳化溫度之溫度，即400℃或更低，下熔融，並可輕易紡絲或形成纖維或其他人工製品。在將瀝青紡絲或成型後，將中間相瀝青溶劑化之溶劑以適當加熱且同時使成型之瀝青處於真空或以惰性（非氧化）氣體排氣之氣氛下，將之驅除。然後使成品在某溫度下且適於碳下條件下放置一段時間，將非溶劑化之瀝青轉化成碳。

可隨意地在本發明瀝青碳化前施加氧化熱固化之程序。因為本發明瀝青所形成之成品具高溫安定性，故氧化熱固化步驟通常係隨意者。在進行氧化熱固化時，可在充分高於紡絲溫度下之意外高之溫度下完成，因為本發明瀝青之無溶劑形式的熔點高。製備不可熔融之瀝青所需之氧攝取對應減低。

簡言之，本發明包括溶劑化中間相瀝青，其中瀝青之非溶劑化部分大於50%喹啉不溶物且經溶劑化之瀝青可形成人工製品，溶解，並在高於人工製品形成溫度之溫度下加熱，而不使人工製品結構熔融損失。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(6)

在碳化程序中，含有MSQI之中間相瀝青所製之成品可保持結構安定性，因為含有非溶劑化之MSQI的瀝青在高於瀝青碳化溫度之溫度下可保持固態或不熔融。通常，可用之碳化速率係發生於450℃以上，尤其是500℃以上。

碳化人工製品通常係所需產品。但是，若成型製品需要更高之性能，則可在更高溫下使碳化材料加熱更長之時間而使之石墨化。

本發明方法包括步驟：

- (a) 由含有MSQI之中間相或含中間相之瀝青；
及適於將中間相瀝青溶劑化之溶劑或溶劑組合物形成溶劑－中間相瀝青混合物；
- (b) 將溶劑－中間相瀝青混合物加熱至預定溫度，
同時混合至足以形成流體態之溶劑化中間相瀝青的時間；
- (c) 使溶劑－瀝青混合物相分離得到溶劑（萃取）
相及溶劑化中間相瀝青相；
- (d) 回收溶劑化中間相瀝青相；
- (e) 使熔融之溶劑化中間相瀝青形成所需形狀，以
將溶劑化中間相瀝青成型為人工製品；
- (f) 將瀝青加熱至低於其溶劑化熔點之溫度並隨意
地在減壓及／或惰氣排氣下進行脫溶劑程序，
時間係足以使中間相瀝青脫溶劑，以將瀝青人工製品部分或完全乾燥；

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

修正

補充

本 83 年 9 月 7 日

A6

B6

五、發明說明(7)

(g) 在適於將經脫溶劑之中間相瀝青人工製品碳化之條件下在特定溫度下加熱人造製品，使其碳化某段時間；及

(h) 隨意地，在適於將經碳化之瀝青人工製品石墨化之條件下，在特定溫度下加熱經碳化之中間相瀝青人工製品。

吾人可隨意地與步驟 (f) 同時進行氧化安定化，同時移除揮發物，或另外在已移除揮發物後之步驟 (f) 結束後進行。

適當之中間相瀝青原料為 M S Q I 含量高達中間相瀝青之 1 0 0 w t . % 之中間相瀝青。此種瀝青包括商標 ARA 2 2 and ARA 2 4，來自 Mitsubishi Gas Chemical Company 所示之苯衍化中間相瀝青。其他適合之瀝青包括中間相瀝青諸如 U.S.P. 4,005,183 及 4,209,500 所述者。

雖然本發明方法擴展了可用來製造碳纖維及人工製品之中間相瀝青的範圍，但有些瀝青仍不適於此用途。例如，由煤焦油瀝青所衍生之未精煉中間相瀝青即含有極大量會阻塞紡絲口並降低由彼所製碳纖維及人工製品品質的不溶性碳灰 (carbonaceous soot) 及灰狀材料 (soot-like materials)。其他不適用之瀝青包括由乙烯熱解焦油 (熱焦油) 所衍生之未精煉瀝青及由石油土瀝青 (petroleum asphalts) 所衍生之未精煉瀝青，此者含大量土瀝青材料。中間相瀝青之差 Q I 含量在本發明中必需保持最小值。

適於形成溶劑 - 瀝青混合物之溶劑為一或多種高芳族

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

一 烴，其中溶劑中40%或更多(40-100%)之碳係芳族碳。溶劑通常包括一，二或三環芳族溶劑，此者可隨意具有 C_1-C_6 短烷基側鏈，及可隨意具有 C_1-C_6 短烷基側鏈的氫芳族溶劑。溶劑混合物可含某些石蠟組份諸如庚烷，以調整溶解度。可用於本發明之特定溶劑包括一或多種選自選自四氫萘，二甲苯，甲苯，萘，蒽，及9，10-二氫菲。

溶劑瀝青混合物置入分批操作之萃取裝置中，該裝置係可承受將內容物加熱至180-400°C數小時所達之溫度及壓力的可密封容器。相信密閉容器中之壓力有助於瀝青溶劑化。而且，密閉容器防止溶劑逸出，故壓力為發明程序所必具者。使用壓熱器製備實驗量之中間相瀝青(如實施例)。據推測，適當大小及結構之萃取裝置可用以分批或連續產製工業量之瀝青。亦推測可藉超臨界萃取完成溶劑分離，其中一或多種溶劑組份在分離時係處於超臨界狀況下。

在加熱程序中需攪拌或混合溶劑瀝青混合物。因此，萃取裝置需裝上攪拌漿，泵動繞行迴路，或其他裝置，以混合瀝青及溶劑。若為分批法，則容器可裝上混合漿或葉(如已知者)。若為中間相瀝青之連續加工，則可使用連續混合裝置以使之適當混合。

一 將瀝青與溶劑之混合物加熱並在180-400°C進行萃取。較佳溫度係220-350°C。

進行加熱之壓力係為萃取所用之溶劑或溶劑混合物之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

蒸汽壓或更高。通常，此壓力係為大氣壓至 5 0 0 0 psig，依溶劑之蒸汽壓而定。已知適用於本法之特定溶劑的蒸汽壓實際上係低於大氣壓。雖然未對蒸汽壓低於大氣壓之溶劑進行實驗，但相信其適於將瀝青溶劑化。

混合及相分離所需之時間約 5 分鐘至數小時或更久。未列出特定時間長度之原因係此類步驟所需之時間會隨瀝青，溶劑，混合，及加工溫度而定。通常，混合應持續至將瀝青適當溶劑化，且放置或分離應持續至得到溶劑相及溶劑化瀝青相。

溶劑相與溶劑化瀝青相之分離方式可為簡單地放置混合物於不攪動之狀態下。雖此可為適於分批加工技術的分離程序，但推測亦可使用機械分離機諸如離心分離機進行分離。連續程序中，分離可為連線式，或使溶劑－瀝青混合物通經機械分離機，或使混合物通入適當容器或可分離之沈降槽。

一旦經萃取之溶劑－瀝青混合物停止混合，密閉容器中之內容物即會分離成頂溶劑相及底溶劑相。若使之充分冷卻，則瀝青相會稠化，最後甚至硬化。稠化及固化溫度可由在容器中漿或其他攪拌裝置之隨機移動而定。在冷卻成固體後，即可輕易回收瀝青。但是，推測相分離後，雖瀝青仍為液態，仍可回收瀝青。另推測，在熔融態下由容器移出瀝青時，可直接將彼形成纖維及其他人造製品，因此不需再熔融瀝青。

本發明所述之瀝青的熔融行為係在惰性氣氛下以 5 °C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

年 月 日 修正
86.5.21 補充

每分鐘之加熱速率在顯微鏡熱台上使瀝青加熱之下觀察。將瀝青壓碎成在試驗前粒徑為10-200微米者。據說在瀝青顆粒之尖角上先軟化。當首次察得軟化瀝青之流動時，則為熔融。

下列實施例更詳細地說明本發明。

實施例

實施例 1

由中段精煉渾析油殘留物製得中間相瀝青。殘留物為850°F(454°C)及更高之組份，由NMR試驗發現有92%碳及6.5%氫。在386°C下將油殘留物熱裂解28小時，並以0.08標準立方英吋每磅油殘留物之速率使氮通經油殘留物，而將殘留物轉化成中間相瀝青。

熱裂解後，在平面偏振光下試驗殘留物，且發現材料已轉化成中間相瀝青。進一步試驗顯示中間相瀝青在329°C熔融，且瀝青產率為原料殘留物之15wt.%。中間相瀝青試驗QI含量之方法係在70°C使1份瀝青與20份喹啉接觸2小時。所測之QI含量係中間相瀝青之81.1wt.%。

上述法所得之中間相瀝青與等重之四氫萘在壓熱器中組合。然後以氮將壓熱器排氣，抽真空並密封。在攪拌下以110分鐘將壓熱器中之物質加熱至326°C。壓熱器之最大壓力高達120psig。

以30分鐘使內容物冷卻至294°C，同時持續攪拌

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(11)

。在不攪拌下使內容物持續冷卻。攪拌器之偶而移動顯示內容物在約 290 °C 稠化並在約 245 °C 固化。

開啓冷卻之壓熱器時，發現內容物分成頂部液體溶劑萃取相，及底部之固體瀝青相。固體瀝青相之平面偏振光顯微鏡測量顯示此材料係有 100 % 異方性的溶劑化中間相瀝青。分析結果顯示瀝青產率為壓熱器中間相瀝青進料之 79 %。

該瀝青在 250 °C 乾燥 2 小時。分析結果顯示此乾燥步驟可由瀝青移除 21.4 % 揮發性溶劑。爲了決定乾瀝青之熔點，將彼置於顯微鏡熱台上，在氮排氣下並以 5 °C 每分鐘之速率加熱至 650 °C。雖然 650 °C 比溶劑化中間相瀝青之固化點高 400 °C，但乾瀝青沒有熔融現象。

實施例 2

本例中，使用商標 ARA 22，來自 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Tokyo, Japan 之中間相瀝青。ARA 22 係軟化點為 220 °C 之 100 % 中間相瀝青。根據記載，ARA 22 係以苯之 HF-BF₃ 催化聚合製得。以例 1 方法試驗 ARA 22 試樣的 QI 含量，且測量值為 55.7 % QI。

在壓熱器中使 7 份 ARA 22 中間相瀝青與 2 份苯滿溶劑混合。壓熱器以氮排氣，抽真空並密封。壓熱器內容物在攪拌下以 90 分鐘加熱至 252 °C。壓熱持續 65 分鐘，而壓熱器內容物保持約 250 至 252 °C。壓熱器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(12)

最大壓力高達 20 psig。

停止攪拌，以約 1.5 °C 每分鐘之速率使內容物冷卻至室溫。攪拌器之偶而移動顯示內容物在約 177 °C 稠化且在約 135 °C 固化。開啓壓熱器時，發現內容物有兩相；頂部流體（溶劑）萃取相，及底部固體瀝青相。

發現瀝青層為 100 % 異方性之溶劑化中間相瀝青且基於 A R A 22 中間相原重所得之瀝青產率為 81 %。真空乾燥後，接著在 360 °C 真空熔融，由瀝青移除 21.1 % 揮發物。熔合之瀝青在 309 °C 軟化，在 320 °C 熔融，且 100 % 異方性。熔融瀝青之軟化點比原料中間相瀝青之軟化點高，而更比溶劑化中間相瀝青之固化溫度高許多。

實施例 3

7 份例 2 所述之 A R A 22 中間相瀝青原料與 2 份二甲苯溶劑混合。將瀝青及溶劑置入經氮排氣且抽真空之壓熱器中，接著密封。壓熱器內容物在攪拌下加熱至 253 °C，然後在約 250 °C 攪拌 30 分鐘，並接著依例 2 之方法冷卻。內容物在約 173 °C 稠化並在約 145 °C 固化。

開啓壓熱器時，內容物分成頂部萃取物（溶劑）相及底部固體瀝青相。在平面偏振光下分析瀝青，發現包括 99 % 異方性溶劑化中間相。瀝青產率為 95 %。

將瀝青真空乾燥，然後在 360 °C 真空熔合，去除

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

年	月	日	修正
86	5	21	補充

18.0% 揮發物。發現熔合之瀝青在 300°C 軟化，在 306°C 熔融。熔合瀝青為 100% 異方性中間相瀝青。

實施例 4

使 1 份 ARA 22 中間相瀝青原料及 1 份四氫萘溶劑混合，並置入壓熱器中。壓熱器經氮排氣，抽真空，並密封。將壓熱器內容物攪拌並加熱 2 小時使其溫度為 315°C。在 315°C 下再攪拌 30 分鐘。混合物緩慢冷卻，僅使攪拌器偶而移動，以試驗瀝青之稠化。稠化約 217°C 且固化約 185°C。開啓壓熱器時，發現內容物分成頂部液體萃取物(溶劑)相及底部固體瀝青相。發現瀝青相為 100% 異方性溶劑化中間相且計算之產率為 55%。

瀝青在 250°C 真空中乾燥 1.5 小時，移除 17% 揮發性溶劑。使乾燥瀝青在顯微鏡熱台上加熱，以 5°C 每分鐘之速率增加至 650°C，不熔融。

某些乾瀝青再在 360°C 真空中加熱 30 分鐘，使瀝青熔合。進一步之處理另去移 2.2% 揮發油。由溶劑化中間相到熔合中間相瀝青所去除之總揮發物為 19.2%。經試驗之熔合中間相瀝青包括 95.2% QI。比較之下，溶劑化中間相產物在乾燥前或熔合前所測之 QI 為 76.0%。

實例 5 (例 6 及 7 之原料的製法)

由中間部分之精煉淨析油得到等方性石油瀝青 850° +F 殘留物。殘留物在 748°F 熱裂解 6.9 小時，然後真空蒸餾剖分

修正
B7
年 月 日
86.5.21 補充

五、發明說明 ()

脫油。測定經熱裂解之瀝青，發現不溶物含量為20.0wt. %，其係在溶劑對瀝青20:1之重量比之下室溫四氫呋喃中之經熱裂解瀝青試樣。

經熱裂解之瀝青與二甲苯以1 gm瀝青對8ml溶劑之比例組合。混合物置入壓熱器中，然後抽真空並密封。在攪拌下，施熱於混合物，使溫度為235°C，在此溫度下，壓熱器內之壓力約95 psig。混合物保持在235°C之溫度並持續攪拌1小時，然後在該溫度下使混合物沈降25分鐘。在冷卻時，由壓熱器底部回收溶劑化中間相瀝青之硬塊。固體產物之產率約30%。

將溶劑化中間相瀝青乾燥，然後在360°C下熔合去除17%揮發物。熔合瀝青為100%異方性且包括22.1% QI。此法所製之中間相瀝青用於例6及7。

實施例6(比較例)

例5所製之熔合中間相瀝青與四氫萘混合，其重量比為7份瀝青對2份溶劑。混合物置入壓熱器中並抽真空且密封。在攪拌下，施熱於混合物使溫度為250°C。混合物保持250°C並持續攪拌30分鐘。壓熱器中所測之最大壓力約20 psig。使壓熱器內容物冷卻並發現瀝青在約159°C稠化且在約125°C固化。開啓壓熱器時，內容物為單一固相瀝青，所計算之產率為129%。偏振光顯微鏡顯示瀝青包括90%異方性溶劑化中間相。

此比較例顯示特定經萃取之中間相液晶在與可溶於瀝青

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

修正
年 月 日
86.5.21 補充

中之量的溶劑組分時，會再溶劑化而非萃取。例 7 中，相同瀝青與過量溶劑(即大於可溶於瀝青中之量的溶劑)組合時，會將材料溶劑化並萃取以依本發明方法製得中間相瀝青。

實施例 7

例 5 所述之經熔合萃取之中間相瀝青與四氫萘組合，重量比為 1 份瀝青對 1 份溶劑。混合物在 307°C 攪拌 30 分鐘並緩緩冷卻。瀝青在 210°C 稠化且在 175°C 固化。冷壓熱器含有頂部焦油狀萃取相及固體瀝青底部相。瀝青之底部中間相部分為 100% 異方性且產率為 90%。真空乾燥，接著在 360°C 真空熔合，去除 28.4% 揮發物。熔合中間相在 373°C 部分軟化且在 405°C 部分熔融(在氮下以 5°C 每分鐘加熱)。熔合瀝青之 QI 為 85.6%。

實施例 8(比較)

選擇石油針狀焦碳作為此例之中間相原料。將可石墨化之碳進料熱處理所得之或"生"針狀焦碳係 100% 異方性中間相。焦碳化包括將原料熱裂解形成中間相，並持續熱裂解至中間相完全不可溶。此例之焦碳在劇烈加熱下有 15.3% 揮發物。

生石油針狀焦碳與重量比為 7 比 2 之四氫萘組合。根據例 5 方法，在 320°C 抗拌 30 分鐘。在加熱時，壓力為 80 psig。將混合物緩緩冷卻，在 156°C 變粘，但在或高於室溫時皆

五、發明說明 ()

修正
年 月 日
86.5.21 補充

不變成固體。冷卻產物係為流體焦油相及硬塊顆粒。雖溶劑會由焦碳萃取某些組份，但沒有焦碳顆粒溶劑化之證據。該顆仍有銳角即顯示在程序條件下不軟化。

此例顯示中間相可加工至充分堅硬或分子量夠高，故其不再是適於製造低熔點溶劑化中間相瀝青之原料。

實施例 9

中間相瀝青為據說由煤衍生進料產製之 Maruzen Petrochemical Company, Ltd., Japan。此瀝青為 100% 異方性且其喹啉不溶物係 0.05%。

瀝青與重量比為 7 份瀝青對 2 份溶劑之四氫萘組合。將混合物加熱且在 250-252°C 壓熱器中攪拌 30 分鐘，然後逐漸將彼冷卻。所有產物皆為固體，但分成頂部等方相及底部異方性。異方相為 100% 光學活性(異方性)溶劑化中間相，而產率為 32%。未發現此瀝青之稠化及固化溫度，因為壓熱器中之瀝青不夠高，不能覆蓋攪拌葉片。但是，此瀝青之溶劑化中間相在 252°C 顯然為流體，即此例溶劑化步驟之溫度。此者比 Maruzen 中間相瀝青軟化點 290°C 低許多。

以上實例及描述，更詳細地說明本發明並提供如何施行之資料。但是，不對本案所述及所申請者構成限制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝
訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

溶劑合中間相瀝青之產製方法，以及由該瀝青製得之人工製品

本案有關一種由包括喹啉不溶物之溶劑合化中間相瀝青所製造碳製品的方法。此法明顯優於先前技藝法，因為本案可使用原來無法使用之瀝青進料且由本法製得之人工製品在碳化中保持其結構完整性。本發明亦有關一種由本法所形成之瀝青及本法形成之人工碳製品。

英文發明摘要 (發明之名稱：

PROCESS FOR PRODUCING SOLVATED MESOPHASE PITCH
AND CARBON ARTIFACTS THEREFROM

ABSTRACT

This application relates to a process for making carbon artifacts from solvated mesophase pitch comprising quinoline insoluble materials. The process has a significant advantage over the art as it permits the use of otherwise unusable pitch feedstocks and the artifacts formed according to the process retain their structural integrity during carbonization. This invention also relates to the pitch formed by this process and carbon artifacts formed by this process.

附註：本案已向

國(地區)申請專利、申請日期：

案號：

美國

1992.6.4

07/894,501

六、申請專利範圍

91.7.22修正

公告本

1. 一種由中間相瀝青組成物製造碳製品的方法，該瀝青組成物含有可溶於中間相但不溶於喹啉之物質，此法包括下列步驟：

- (a) 使含有可溶於中間相但不溶於喹啉之物質的中間相瀝青與適用於溶劑合此中間相瀝青之溶劑接觸形成溶劑－中間相瀝青混合物，此溶劑係選自含有一至三個環的芳族化合物與氫化芳族化合物，該芳族化合物與氫化芳族化合物可選擇性地含有 C_1-C_6 之烷基側鏈；
- (b) 加熱並混合該溶劑－中間相瀝青混合物至 $180-400^{\circ}C$ ，以及達該溶劑蒸氣壓或以上之壓力，以形成呈流體狀態的溶劑合中間相瀝青；
- (c) 令溶劑－瀝青混合物進行相分離，以獲得一溶劑相及溶劑合中間相瀝青相；
- (d) 回收溶劑合中間相瀝青相，該溶劑合中間相瀝青含有至少40體積%中間相，至少50重量%可溶於中間相但不溶於喹啉之物質以及5-40重量%之溶劑；
- (e) 由溶劑合中間相瀝青形成纖維或模製品；
- (f) 由溶劑合中間相瀝青纖維或模製品驅除溶劑，形成非溶劑合之中間相瀝青纖維或模製品，此纖維或模製品含有至少50重量%之可溶於中間相但不溶於喹啉之物質；
- (g) 在適於碳化之條件下，加熱該纖維或模製品一段時間以達到一適當溫度，俾碳化該非溶劑合中間相瀝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

青。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(a)中，適於溶劑合此中間相瀝青之溶劑係一或多種選自四氫萘，二甲苯，甲苯，萘，蔥及9，10-二氫菲，芳族性煤衍生油及芳族性石油衍生油所組成之成員。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中適於溶劑合中間相瀝青之溶劑另外包括鏈烷烴系溶劑。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該壓力係在1大氣壓至5000psig之範圍內。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(c)之相分離包括使混合物在不混合下放置一段足以使溶劑-瀝青混合物相分離成溶劑相及溶劑合中間相瀝青相之時間。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(c)之相分離包括以機械方式將溶劑合的中間相瀝青相由溶劑相中分離出來。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(d)之溶劑合中間相瀝青相之回收係包括將經相分離之溶劑-中間相瀝青混合物冷卻至中間相瀝青相成為固體，並移出固體中間相瀝青。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(d)溶劑合中間相瀝青之回收包括在溶劑合中間相瀝青為液體的溫度下回收溶劑合中間相。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該法為在密閉容器中進行之分批法。

六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該法係連續法。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(b)之加熱時間係足以平衡溶劑及瀝青相之時間。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中氧化熱固化係與步驟(f)同時或於彼步驟後施加。
13. 一種溶劑合中間相瀝青組成物，含有可溶於中間相但不溶於喹啉之物質，為至少非溶劑合中間相瀝青之50重量%，該瀝青之溶劑部份選自含有一至三個環的芳族化合物與氫化芳族化合物，該芳族化合物與氫化芳族化合物可選擇性地含有C₁-C₆之烷基側鏈，該溶劑合中間相瀝青含有5-40重量%之該溶劑，其中溶劑合中間相瀝青之熔點比非溶劑合中間相瀝青低至少40℃，在後者溫度下兩者均可熔融，且此處非溶劑合中間相為部分或完全不可熔融，而該溶劑合中間相瀝青為可熔融。
14. 一種溶劑合中間相瀝青組成物，其中瀝青之非溶劑部分大於喹啉不溶物之50%，該瀝青之溶劑部分係選自含有一至三個環的芳族化合物與氫化芳族化合物，該芳族化合物與氫化芳族化合物可選擇性地含有C₁-C₆之烷基側鏈，該溶劑合中間相瀝青含有5-40重量%之該溶劑，且溶劑合瀝青可形成製品，去除溶劑合狀態，且在高於製品成型溫度之溫度下加熱至熔融而不會破壞製品之結構。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂