



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
07.08.91 Patentblatt 91/32

⑤① Int. Cl.⁵ : **C10C 1/00, D01F 9/12**

②① Anmeldenummer : **89104511.4**

②② Anmeldetag : **14.03.89**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines anisotropen Pechs für Kohlenstoffasern.**

③⑩ Priorität : **29.06.88 DE 3821866**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
03.01.90 Patentblatt 90/01

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
07.08.91 Patentblatt 91/32

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
DE FR GB IT NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 172 955
EP-A- 0 177 339
US-A- 3 484 365
US-A- 4 773 985

⑦③ Patentinhaber : **RÜTGERSWERKE**
AKTIENGESELLSCHAFT
Mainzer Landstrasse 217
W-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

⑦② Erfinder : **Altfeld, Klaus, Dr.**
Helstrasse 3
W-4630 Bochum 7 (DE)
Erfinder : **Fandrei, Edwin**
Bruchstrasse 60
W-4690 Herne 1 (DE)
Erfinder : **Marrett, Rolf, Dipl.-Ing.**
Eichenweg 17
W-4620 Castrop-Rauxel (DE)

EP 0 348 599 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung eines hochanisotropen Vorprodukts für Kohlenstoffasern aus Steinkohlenteerpech.

Die Herstellung von Kohlenstoffasern aus Steinkohlenteerpech ist an sich bekannt. Aufgrund der geringeren Rohstoffkosten und der höheren Ausbeuten ist zu erwarten, daß die daraus hergestellten Fasern sich zu niedrigeren Kosten als solche aus Polyacrylnitril herstellen lassen. Aus isotropen Pechen ist es jedoch nicht möglich, hochfeste Kohlenstoffasern wie aus Polyacrylnitril zu erzeugen, die eine Zugfestigkeit von mehr als 2 GPa bei einer Bruchdehnung von mehr als 1% haben. Hierfür sind nur anisotrope Pechे geeignet. Aus diesem Grunde werden weltweit intensive Forschungsarbeiten zur Entwicklung solcher Pechе durchgeführt.

Ein derartiges Pech hat flüssigkristalline Eigenschaften, insbesondere eine geordnete Anordnung von großen planaren aromatischen Molekülen unter Beibehaltung der Fluidität. Derartige Pechе werden als 'Mesophasenpeche' bezeichnet, wobei neben der überwiegenden anisotropen Phase auch eine isotrope Phase vorhanden sein kann. Die Beurteilung der Anisotropie erfolgt durch Betrachtung der angeschliffenen Pechoberfläche mit dem Polarisationsmikroskop.

Neben der Anisotropie sollte ein zur Herstellung von hochfesten Kohlenstoffasern geeignetes Pech folgende Eigenschaften aufweisen :

- Möglichst niedriger Gehalt an Feststoffpartikeln zur Vermeidung von Fehlstellen in der Faser ;
- niedrige Fließtemperatur zur Vermeidung von Polymerisation während der Verarbeitung ;
- hoher Kohlenstoffgehalt, Verkokungsrückstand und niedriger Flüchtigengehalt zur Erzielung einer hohen Ausbeute und Vereinfachung der Verspinnung, Stabilisierung und Carbonisierung ;
- niedriger Gehalt an in Chinolin unlöslichen Bestandteilen bei hohem Gehalt an in Toluol unlöslichen Bestandteilen (hohe β -Spanne = TI-QI).

Es ist offensichtlich, daß eine gezielte Raffination des Vielstoffgemisches Pech erforderlich ist, um ein derartiges Eigenschaftsprofil zu erreichen.

Die sorgfältige Abtrennung der im Pech vorhandenen Feststoffpartikel ist unabdingbar und gehört zum bekannten Stand der Technik.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die direkte Erzeugung von Mesophasenpechen aus filtrierten Steinkohlenteer- oder Petrolpechen durch thermische Behandlung nur zu mäßigen Ergebnissen führt :

Bei zu kurzer Behandlungszeit ist ein hoher isotroper Anteil vorhanden, wodurch die Ausbeute verringert und die Faserfestigkeit beeinträchtigt wird. Bei weitergehender Behandlung bilden sich aus den hochmolekularen Pechbestandteilen unschmelzbare Partikel, welche die Verspinnung erschweren und die Faserqualität verschlechtern.

Eine Pechfraktionierung mit dem Ziel einer Einengung der Molekulargewichtsverteilung wurde in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben.

Ausgehend von einem Weichpech werden bei dem Verfahren nach der EP 0172955A1 (1) in einer ersten thermischen Behandlung Mesophasen gebildet und durch eine Extraktion mit einem aromatischen Lösemittel mit anschließender Filtration die gebildeten unlöslichen Pechbestandteile abgeschieden. Das Filtrat wird destillativ aufgearbeitet, um das Lösemittel abzutrennen, und einer zweiten thermischen Behandlung unterworfen, wodurch ein hochanisotropes Pech für die Kohlenstoffaser-Herstellung erzeugt wird, das jedoch einen hohen Fließpunkt und einen hohen Gehalt an Chinolinunlöslichem hat. Die Festigkeitseigenschaften der carbonisierten Faser sind nicht ausreichend.

Ein anderer Weg zur Herstellung von verspinnbarem Mesophasenpech beinhaltet die Pechhydrierung. In dem Verfahren nach der DE 3330575C2 (2) wird Pech mit einem Hydriermittel, z.B. Tetrahydrochinolin, hydriert und nach Filtration und destillativer Abtrennung des Lösemittels zur Mesophasenerzeugung unter Vakuum thermisch behandelt.

Durch diese Maßnahme wird der Fließpunkt gesenkt und die Festigkeitseigenschaften der bei 1500°C carbonisierten Faser werden verbessert.

Ein komplexerer Prozeß zur Spinnpecherzeugung wird in der EP 0247565A1 (3) beschrieben :

Aus Steinkohlenteer werden nach Extraktion mit Xylol Unlösliche abfiltriert. Die lösliche Fraktion wird einer Wärme-Druck-Behandlung unterzogen, zur destillativen Abtrennung von Niedrigmolekularen geflasht und die schwere Phase wird hydriert. Nach destillativer Abtrennung des Hydriermittels erfolgt die Mesophasenerzeugung durch thermische Behandlung.

Nachteilig bei den beiden letzten Verfahren zur Spinnpecherzeugung ist der hohe technische Aufwand durch die für die Pechhydrierung erforderlichen hohen Drücke und Temperaturen. Insbesondere das letzte Verfahren mit zusätzlicher Wärme-Druck-Behandlung, Flashung und Destillation ist aufwendig und kann den Kostenvorteil, der durch den billigen Rohstoff gegeben ist, wieder aufheben.

Die Eigenschaften der nach den beispielhaft ausgewählten Patenten hergestellten Spinnpeche und car-

bonisierten Pechfasern sind aus Tabelle 1 ersichtlich :

5	Tabelle 1	Verfahren nach		
		(1)	(2)	(3)
10	<u>Spinnpech-</u> <u>Eigenschaften</u>			
	Fließpunkt	350	330	316
	optische Anisotropie Vol.-%	94	100	90
15	Toluol-Unlösliche Gew.-%	93,7	85	95,5
	Chinolin-Unlösliche Gew.-%	45	45	16
20	<u>Kohlenstoffaser-</u> <u>Eigenschaften</u>			
	Zugfestigkeit GPa	1,3	2,76	2,67
	Elastizitätsmodul GPa	86	196	153
25	<u>Carbonisierungs-</u> <u>Endtemperatur</u>	°C	1000	1500
		1000	1000	1000

30 Aus dem Stand der Technik ist ersichtlich, daß es bisher nur mit hydrierten Pechen gelungen ist, carbonisierte Pechfasern mit einer Zugfestigkeit von mehr als 2 GPa und einer Bruchdehnung von mehr als 1% herzustellen.

Es bestand daher die Aufgabe, ein einfacheres Verfahren zur Herstellung eines anisotropen Pechs ohne Hydrierung zu entwickeln, aus dem Fasern gesponnen werden können, die nach der Carbonisierung eine Zugfestigkeit von mehr als 2 GPa bei einer Bruchdehnung von mehr als 1% haben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Steinkohlenteerpech in einem Temperaturbereich von 330 bis 400°C 8 bis 12 Stunden mit 1 bis $10 \cdot 10^{-3}$ kg/kgPech · h eines sauerstoffhaltigen Gases verblasen und anschließend mit einem Pechlösemittel extrahiert wird, und die lösliche Pechfraktion nach der destillativen Abtrennung des Lösemittels mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 bis 50 K/min unter einem Druck von 0,5 bis 50 mbar bis auf eine Temperatur zwischen 400 und 480°C erhitzt wird, wobei die Endtemperatur bis zu 50 min gehalten wird.

Das Verblasen von Steinkohlenteerpech mit Luft ist an sich bekannt. Es dient dazu, den Erweichungspunkt und den Verkokungsrückstand zu erhöhen. Das so behandelte Pech wird beispielsweise als Einsatzprodukt für die Pechverkokung in Horizontalkammeröfen verwendet. Es ist auch vorgeschlagen worden, Steinkohlenteerpech zu filtrieren, mit Luft zu verblasen und anschließend zu verspinnen (Fuel, 1981, Vol. 60, S. 848-850). Auch hier hat das Verblasen den Zweck, den Erweichungspunkt zu erhöhen, damit die Pechfaser bei der weiteren Behandlung nicht klebt. Außerdem ist das erhaltene Pech isotrop und daher nicht zur Erzeugung hochfester Fasern geeignet.

Unter Steinkohlenteerpech wird der Rückstand aus der destillativen Aufarbeitung von Hochtemperatur-Steinkohlenteer verstanden, vorzugsweise ein Steinkohlenteernormalpech mit einem Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow) von etwa 70°C. Als Lösemittel können alle Pechlösemittel verwendet werden, die in ihrem Löseverhalten Pyridin, Chinolin oder Anthracenöl entsprechen.

Die Erfindung wird anhand des nachstehenden Beispiels näher erläutert :

55 Beispiel

In einer beheizten Retorte werden 500 kg Steinkohlenteerpech mit einem Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow) von 70°C unter Rühren auf 335°C erhitzt und 10 Stunden mit $6 \cdot 10^{-3}$ kg Luft/kgPech · h verblasen,

bis die Temperatur auf 393°C angestiegen ist. Die Luft wird dabei über Rohre, die kurz über dem Retortenboden enden, in das flüssige Pech gedrückt.

Das so verblasene Pech hat folgende Stoffdaten :

5	Fließpunkt	160 °C
	Toluol-Unlösliche	52 Gew.-%
	Chinolin-Unlösliche	21 Gew.-%
10	Verkokungsrückstand (Alcan)	68 Gew.-%
	Asche (900 °C)	0,2 Gew.-%

Das verblasene Pech wird gemahlen und 1 Gew.-Teil Pech in 2 Gew.-Teilen Chinolin bei 180°C unter Rühren gelöst. Nach etwa 2 Stunden werden die nicht gelösten Bestandteile des Pechs durch Sedimentation von den löslichen Bestandteilen abgetrennt. Die flüssige Phase wird abgesaugt und über ein Sintermetallfilter (Porenweite : 1 µm) gefiltert, um auch feinste Feststoffpartikel abzuscheiden. Das Chinolin wird unter einem Druck von 200 mbar bis zu einer Sumpftemperatur von 300°C aus der Pech-Lösung abdestilliert.

Die verbleibende Pechfraktion hat folgende Stoffdaten :

20	Fließpunkt	170 °C
	Toluol-Unlösliche	46 Gew.-%
25	Chinolin-Unlösliche	weniger als 1 Gew.-%
	Verkokungsrückstand (Alcan)	65 Gew.-%
	Asche (900 °C)	Spuren

Die Pechfraktion wird unter einem Druck von 5 mbar in 60 Minuten von 250 auf 440°C erhitzt und die Endtemperatur 20 Minuten lang gehalten.

Das so erzeugte Mesophasenpech hat folgende Eigenschaften :

35	Fließpunkt	320 °C
	optische Anisotropie	mehr als 90 Vol.-%
	Toluol-Unlösliche	85 Gew.-%
40	Chinolin-Unlösliche	18 Gew.-%
	Verkokungsrückstand (Alcan)	94 Gew.-%
	Druckfiltertest (1 µm)	praktisch
45		keine unschmelz-
		baren Partikel
		vorhanden

Das Mesophasenpech läßt sich bei 380°C verspinnen, ohne daß Fadenbrüche auftreten. Die Pechfasern werden bis zu einer Temperatur von 350°C in Luft stabilisiert und anschließend bis 1200°C carbonisiert. Die so erhaltenen Kohlenstofffasern sind durch folgende Daten charakterisiert :

55	Durchmesser	9-10 µm
	Zugfestigkeit	2,4 GPa
	Elastizitätsmodul	210 GPa

Die Festigkeitseigenschaften übertreffen die der aus zweifach thermisch behandeltem Pech gewonnenen Fasern (EP 0172955A1) und entsprechen etwa denen der aus hydriertem und thermisch behandelten Pechen erzeugten Fasern.

Der Einfluß des Verblasens auf die Pech- und Fasereigenschaften zeigt das folgende Vergleichsbeispiel:

Vergleichsbeispiel

Das gleiche Ausgangspech wie im Beispiel wird nach Zudosieren von Filterhilfsmitteln bei 270°C filtriert. Das Filtrat hat folgende Eigenschaften :

Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow)	70 °C
Toluol-Unlösliche	22 Gew.-%
Chinolin-Unlösliche	weniger als 0,1 Gew.-%
Asche	Spuren

Das filtrierte Pech wird unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel thermisch behandelt. Um eine optische Anisotropie von mindestens 90 Vol.-% zu erhalten, muß die Endtemperatur auf 465°C und die Haltezeit auf 30 Minuten erhöht werden. Das so erzeugte Mesophasenpech hat folgende Eigenschaften :

Fließpunkt	340 °C
optische Anisotropie	90 Vol.-%
Toluol-Unlösliche	88 Gew.-%
Chinolin-Unlösliche	51 Gew.-%
Verkokungsrückstand (Alcan)	95 Gew.-%
Filtertest (1 µm)	0,5 Gew.-%
	unschmelzbarer Partikel

Das Mesophasenpech kann erst bei 405°C versponnen werden. Es treten häufig Fadenbrüche auf. Die Standzeit der vor den Spindüsen angeordneten Filterelemente ist gering.

Die bis 1200°C carbonisierten Kohlenstofffasern lassen sich durch folgende typische Eigenschaften charakterisieren :

Durchmesser	9-11 µm
Zugfestigkeit	1,6 GPa
Elastizitätsmodul	230 GPa

Die Zugfestigkeit entspricht also der aus zweifach thermisch behandelten Pechen. Die Bruchdehnung liegt jedoch unter 1%.

Der Vergleich der Analysendaten zeigt deutlich, daß durch das Verblasen mit Luft als Vorbehandlung des Peches die Mesophasenbildung günstig beeinflusst wird. Das Mesophasenpech nach der Erfindung hat bei höherer Anisotropie überraschenderweise einen geringeren Fließpunkt und einen niedrigeren Gehalt an Chinolin-Unlöslichen. Dadurch wird das Verspinnen vereinfacht und die Festigkeitseigenschaften der carbonisierten Faser erheblich verbessert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines anisotropen Pechs für die Erzeugung von Kohlenstoffasern, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Steinkohlenteerpech in einem Temperaturbereich von 330 bis 400°C 8 bis 12 Stunden mit 1 bis $10 \cdot 10^{-3}$ kg/kgPech \cdot h eines sauerstoffhaltigen Gases verblasen und anschließend mit einem Pechlösemittel extrahiert wird, und die lösliche Pechfraktion nach der destillativen Abtrennung des Lösemittels mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 bis 50 K/min unter einem Druck von 0,5 bis 50 mbar bis auf eine Temperatur zwischen 400 und 480°C erhitzt wird, wobei die Endtemperatur bis zu 50 min gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Steinkohlenteerpech ein Rückstand aus der destillativen Aufarbeitung eines Hochtemperaturteeres ist mit einem Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow) von etwa 70°C.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Pechlösemittel Pyridin, Chinolin oder Anthracenöl verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sauerstoffhaltige Gas Luft ist.

Claims

1. A process for the preparation of an anisotropic pitch for the production of carbon fibres, characterized in that a coal tar pitch is blown with from 1 to 10×10^{-3} kg/kg pitch \times h of an oxygen-containing gas in a temperature range of from 330 to 400°C for 8 to 12 hours and is then extracted with a pitch solvent, and the soluble pitch fraction is heated after the separation of the solvent by distillation at a heating rate of from 1 to 50 k/min at a pressure of from 0.5 to 50 mbar up to a temperature of between 400 and 480°C, the final temperature being held for up to 50 min.
2. A process according to Claim 1, characterized in that the coal tar pitch is a residue from the processing by distillation of a high-temperature tar with a softening point (Kraemer-Sarnow) of approximately 70°C.
3. A process according to Claim 1 or 2, characterized in that pyridine, quinoline or anthracene oil is used as the pitch solvent.
4. A process according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the oxygen-containing gas is air.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un brai anisotrope pour la production de fibres de carbone, caractérisé en ce qu'un brai de goudron de houille est soumis à un soufflage pendant 8 à 12 heures dans un domaine de température de 330 à 400°C avec 1 à $10 \cdot 10^{-3}$ kg/kg de brai \cdot h d'un gaz contenant de l'oxygène et est subseqüemment extrait à l'aide d'un solvant du brai et qu'après la séparation distillatoire du solvant, la fraction de brai soluble est chauffée avec une vitesse de chauffage de 1 à 50 K/min. sous une pression de 0,5 à 50 mbars jusqu'à une température entre 400 et 480°C, la température finale étant maintenue jusqu'à 50 min.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le brai de goudron de houille est un résidu provenant du traitement distillatoire d'un goudron haute température ayant un point de ramollissement (Kraemer-Sarnow) d'environ 70°C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on emploie de la pyridine, de la quinoléine ou de l'huile d'anthracène comme solvant du brai.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le gaz contenant de l'oxygène est l'air.