



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 236 675 B1**

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.03.90** Int. Cl.⁴: **C10C 3/02**
Anmeldenummer: **87100273.9**
Anmeldetag: **12.01.87**

Verfahren zur Herstellung modifizierter Peche und deren Verwendung.

Priorität: **12.03.86 DE 3608130**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.09.87 Patentblatt 87/38

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.03.90 Patentblatt 90/12

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 157 615
BE-A- 549 777
DE-A- 2 024 683
DE-C- 410 419
US-A- 2 247 375
US-A- 2 545 963
US-A- 3 769 249

Patentinhaber: **RÜTGERSWERKE
AKTIENGESELLSCHAFT, Malnzer Landstrasse 217,
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)**

Erfinder: **Boenigk, Winfried, Dr., Eichenstrasse 15,
D-4716 Olfen(DE)**
Erfinder: **Zander, Maximilian, Prof. Dr., Friedenstrasse 9,
D-4620 Castrop-Rauxel(DE)**
Erfinder: **Stadelhofer, Jürgen, Dr., Falkenstrasse 85,
D-6232 Bad Soden(DE)**

EP 0 236 675 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pechen mit veränderten Eigenschaften und die Verwendung dieser Pechen.

5 Die Verwendung von Pechen und pechartigen Rückständen aus der Kohleveredelung und der Mineralölaufarbeitung ist außerordentlich vielfältig. Neben dem Einsatz im Baubereich als Binde-, Korrosionsschutz- und Isoliermittel ist insbesondere die Verwendung bei der Herstellung von Kohlenstoff bzw. Kohlenstoff-Formkörpern zu nennen. Da die Eigenschaften der verfügbaren Pechen nicht immer
10 den Wünschen der Weiterverarbeiter entsprechen, hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Pechen zu modifizieren, um so die gewünschten Eigenschaften zu verbessern. Es ist bekannt, daß die Verkokungseigenschaften von Pechen durch Abtrennen ungewünschter Bestandteile wie etwa Aschebildnern und in Chinolin unlöslicher Fraktionen modifiziert werden können. Weiterhin ist in der Literatur die Modifizierung durch thermische Behandlung und Hydrierung beschrieben. Die Hydrierung ist dabei das aufwendigste Verfahren. Der Einfluß der Alkylierung von benzolunlöslichen (BI)/chinolinlöslichen (QS) (β -Harzen) und chinolinunlöslichen Fraktionen von Steinkohlenteerpech (QI) ist ebenfalls untersucht worden
15 (Fuel 1974, 53(4), 253-7). Die Alkylierung mit z. B. Alkylhalogeniden verbessert die Löslichkeit in Benzol, aber im Gegensatz zur Hydrierung wird keine Verbesserung der Graphitierbarkeit und der Koksstruktur erreicht. Ähnliche Untersuchungen an chinolinunlöslichen Fraktionen von Petroleumpechen wurden durchgeführt (Fuel 1975, 54(4), 265-8). Bei der Alkylierung mit Kalium und Ethyljodid können 60 % in eine benzollösliche Form umgewandelt werden. Die Verkokungseigenschaften werden nicht verbessert. Durch eine katalytische Hydrierung wird das alkylierte Pech wieder dealkyliert.

Die Alkylierung von Asphalt mit Dodecylchlorid durch Friedel-Crafts-Reaktion ergibt ein lösliches aber schlecht graphitierbares Material (Nenryo Kyokai-Shi 1975, 54(12), 994 - 1001). In der JP-PS 7641,129 ist die Qualitätsverbesserung von Petroleum- und Kohleteerpech durch Alkylieren des Kalium
25 enthaltenden Pech/Lösungsmittel-Gemisches mit Ethyljodid und anschließendem katalytischem Hydrieren beschrieben. Chinolinunlösliche Fraktionen (30 Gew.-% QI) lassen sich durch diese Behandlung zu 86 Gew.-% in Lösung bringen. Aus dem QI-freien Pech kann Nadelkoks in einer Ausbeute von 96 Gew.-% erzeugt werden. Die verbesserten Verkokungseigenschaften sind der Abtrennung des QI und der Hydrierung zuzurechnen, da die Alkylierung mit Ethyljodid in Gegenwart von Kalium allein keine Verbesserung des Verkokungsverhaltens bewirkt, wie oben ausgeführt.

Die Alkylierung durch eine Friedel-Crafts-Reaktion verbessert zwar die Löslichkeit selbst von in Chinolin unlöslichen Pechfraktionen, nicht aber das Verkokungsverhalten (Sekiyu Gakkai-Shi 1978, 21(1), 16 - 21). Die Verkokungseigenschaften werden deutlich schlechter. Auch wenn das Ausgangspech zu anisotropem Koks verkokbar ist, wird aus dem alkylierten Pech ein nichtgraphitierbarer Koks erhalten.

35 Es besteht daher die Aufgabe, durch Alkylieren Pechen herzustellen, die sich besonders gut zur Herstellung von Kohlenstoff, Kohlenstoff-Formkörpern und deren Precursoren eignen und nicht bereits vor der Polykondensation dealkyliert werden.

Die Aufgabe wird gelöst durch Alkylieren eines Peches mit 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Pech einer reaktiven C_1 - bis C_4 -Alkylverbindung, die mindestens einen aromatischen Substituenten und wenigstens eine Mehrfachbindung oder/und einen reaktiven Substituenten enthält, in flüssiger Phase, gegebenenfalls unter Druck, unter Zusatz von Lösungsmitteln oder/und gasförmigen Katalysatoren.

40 Als Pech können alle mineralöl- oder kohlestämmigen hochsiedenden aromatischen Rückstände mit einem Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow) zwischen 40 und 150 °C verwendet werden wie beispielsweise Krackrückstände, Aromatenextrakte, Steinkohlenpeche, Kohleöle und ähnliches. Bevorzugt werden dabei feststofffreie Pechen.

Als reaktive Substituenten des Alkylierungsmittels kommen neben Halogenen Hydroxylgruppen, Epoxigruppen und Thiolgruppen in Frage. Bei der Verwendung von hydroxylsubstituierten Alkylierungsmitteln muß im Gegensatz zu halogensubstituierten ein Katalysator zugesetzt oder ein Teil der Hydroxyverbindungen durch entsprechende Halogenverbindungen ersetzt werden. Der Katalysator darf jedoch
50 nicht im alkylierten Pech verbleiben, da er die Dealkylierung bei der Weiterverarbeitung durch thermische Behandlung beschleunigt. Ein fester Katalysator wie beispielsweise $AlCl_3$ ist hierfür ungeeignet. Daher werden nur gasförmige Katalysatoren wie HCl verwendet.

Lösungsmittel sind nicht erforderlich, können aber verwendet werden insbesondere bei niedrigen Alkylierungstemperaturen oder wenn hochschmelzende Pechen eingesetzt werden.

55 Das Alkylierungsmittel wird vorzugsweise oberhalb des Erweichungspunktes (EP) des Peches, insbesondere 60 K oberhalb des EP's, diesem zugemischt. Bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Alkylierungsmittels findet die Alkylierung unter einem Druck statt, die seinem Dampfdruck bei der Alkylierungstemperatur entspricht. Die Alkylierung kann beispielsweise in einer Rührwerksretorte mit Rückflußkühler durchgeführt werden, um das Abdampfen des Alkylierungsmittels zu verhindern.

60 Die Reaktionszeit ist von der Temperatur und dem eingesetzten Alkylierungsmittel, 5 - 50 Gew.-% vorzugsweise 10 - 30 Gew.-% bezogen auf das Pech, abhängig. Das erfindungsgemäß alkylierte Pech zeigt wie die bekannten alkylierten Pechen meist eine verminderte Viskosität und einen geringeren Gehalt an Toluolunlöslichem (TI) und Chinolinunlöslichem (QI) verglichen mit dem Ausgangspech. Im Gegensatz zu den bekannten alkylierten Pechen erhöht sich jedoch der Verkokungsrückstand (Conradson), und es
65 wird bei thermischer Behandlung wie bei hydrierten Pechen ein einphasiges Mesophasenpech gebildet.

EP 0 236 675 B1

Das bedeutet, daß bei dem erfindungsgemäßen Pech keine Dealkylierung bei thermischer Behandlung stattfindet, wie sie in allen bekannten Veröffentlichungen über alkylierte Pecher beschrieben wird.

Die Erfindung und die Eigenschaften der nach dem Verfahren hergestellten Pecher wird in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert. Sie sind Ausführungsbeispiele zur Erläuterung der praktischen Durchführung und sollen nicht den Umfang der Erfindung einschränken.

Beispiel 1

100 Gew.-Teile filtriertes Steinkohlenteernormalpech mit einem Erweichungspunkt (EP) nach Kraemer-Samow (K.-S.) von 72 °C, einem Verkokungsrückstand (Conradson) von 44,6 Gew.-%, 23,2 Gew.-% TI, 0,3 Gew.-% QI und folgender Elementaranalyse:

C92,6 %

H4,7 %

N1,3 %

S0,6 %

werden in einem Rührkessel mit Rückflußkühler geschmolzen und auf 160 °C erhitzt. Danach werden unter Rühren 30 Gew.-Teile Benzylchlorid zudosiert, das Gemisch auf 250 °C erwärmt und diese Temperatur 5 h lang gehalten. Die Eigenschaften des so erhaltenen alkylierten Peches (1) sind in der Tabelle 1 enthalten.

Zur Charakterisierung des Verhaltens dieses Peches bei thermischer Behandlung wird eine Probe unter Schutzgas und langsamen Rühren bei einem Druck von 130 mbar bis auf 400 °C erwärmt und diese Temperatur gehalten. Bei Erreichen dieser Temperatur und dann alle 30 min wird eine Probe gezogen, um EP bzw. Fließpunkt (Fp) nach der Schmelzpunktbestimmung von Dr. Tottoli, TI, QI und Verkokungsrückstand zu bestimmen. Außerdem wird der Destillatanfall auf den Einsatz bezogen gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt, wobei die bei Erreichen von 400 °C gezogene Probe mit (2) gekennzeichnet und alle folgenden fortlaufend numeriert sind.

Tabelle 1

Pechprobe	1	2	3	4	5
Fp (°C)	—	173	240	260	330
EP (K.-S.) (°C)	78	—	—	—	—
TI (Gew.-%)	19,5	50,8	63,0	67,0	76,5
QI (Gew.-%)	0,15	3,2	22,3	29,3	44,3
Verkokungsrückstand (Conradson) (Gew.-%)	46,1	67,7	77,0	80,1	82,7
Destillatmenge (Gew.-%)	—	16,0	21,2	22,8	24,0

Die Pechprobe 5 besteht aus einphasigem Mesophasenpech.

Beispiel 2

100 Gew.-Teile eines Steinkohlenteerpechs mit einem EP (K.-S.) von 90 °C werden bei 180 °C mit 10 Gew.-Teilen einer Mischung aus 90 Gew.-% Benzylalkohol und 10 Gew.-% Benzylchlorid alkyliert. Benzylchlorid kann durch Benzylalkohol ersetzt werden, wenn bei der Umsetzung trockenes HCl-Gas durch das flüssige Pech geleitet wird. Das Reaktionsgemisch wird auf 250 °C erwärmt und bei dieser Temperatur bis Ende der Wasserabscheidung gehalten. Die analytischen Kenndaten des Peches ändern sich durch Benzylierung wie folgt:

Tabelle 2

	Pech vor Benzylierung	Pech nach Benzylierung
EP (K.-S.) (°C)	90	96
TI (Gew.-%)	32,6	32,8
QI (Gew.-%)	8,5	7,9
Verkokungsrückstand (Conradson) (Gew.-%)	56,3	59,4

Beispiel 3

Zu 100 Gew.-Teilen eines Petropechs werden bei 200 °C 30 Gew.-Teile Chlormethylnaphthalin langsam zugetropft. Die Temperatur wird innerhalb von 3 h auf 250 °C erhöht und weitere 3 h bei 250 °C gehalten. In Tabelle 3 sind die analytischen Kenndaten des Einsatzmaterials und des erfindungsgemäß alkylierten Pechs gegenübergestellt.

10

15

20

	Einsatzpech	alkyliertes Petropech
EP (K.-S.) (°C)	99	111
TI (Gew.-%)	3,2	8,5
QI (Gew.-%)	–	–
Verkokungsrückstand (Conradson) (Gew.-%)	45,4	53,0
C (Gew.-%)	93,5	93,8
H (Gew.-%)	6,2	6,4

Beispiel 4

25 100 Gew.-Teile carbostämmigen Pechs mit einem EP (K.-S.) von 41 °C, einem Verkokungsrückstand nach Conradson von 31,2 Gew.-%, 13,2 Gew.-% TI und 3,5 Gew.-% QI werden auf 140 °C erwärmt. Unter Rühren werden 20 Gew.-Teile Styrol zudosiert. Nach Zugabe wird die Temperatur langsam bis auf 250 °C erhöht. 3 h nach Erreichen der Endtemperatur werden leichtflüchtige Nebenprodukte abdestilliert und der Erweichungspunkt des Pechs durch thermische Behandlung auf 70 °C erhöht. Das mit Styrol umgesetzte Pech besitzt folgende Eigenschaften: EP (K.-S.) 71 °C; TI 25,2 Gew.-%; QI 3,0 Gew.-%; Verkokungsrückstand (Conradson) 46,6 Gew.-%.

30

Beispiel 5 (Vergleich)

35 Filtriertes Normalpech, wie im Beispiel 1 beschrieben, wird unter den gleichen Bedingungen wie dort thermisch behandelt. Die Stoffdaten sind in der Tabelle 4 wiedergegeben. Nach 60 min. kommt es zu einer Phasentrennung in eine isotrope Pechmatrix (ca. 80 Gew.-%) und eine anisotrope Bulkmesophasen mit einem nach der Abtrennung nicht mehr bestimmbareren Fließpunkt. Unter der Pechprobe 5 sind daher jeweils zwei Werte angegeben, von denen der erste an der Pechmatrix gemessen wurde und der zweite an der Bulkmesophasen.

40

Pechprobe	2	3	4	5
Fp (°C)	–	–	–	175/–
EP (K.-S.) (°C)	87	118	140	–/–
TI (Gew.-%)	26,0	35,1	43,9	53,0/75,1
QI (Gew.-%)	0,6	1,8	4,5	7,6/48,4
Verkokungsrückstand (Conradson) (Gew.-%)	50,0	59,8	65,6	72,3/82,4
Destillatmenge (Gew.-%)	2,3	24,0	28,9	32,9

45

50

55 Der Vergleich mit den Eigenschaften des alkylierten Peches in Beispiel 1 zeigt deutlich, daß durch die erfindungsgemäße Alkylierung eines Peches die Polykondensation beschleunigt wird (TI und QI steigen schneller an). Dabei werden auch niedriger siedende Pechkomponenten eingebunden (die Destillatmenge ist geringer) und der Verkokungsrückstand liegt höher, was auf eine hohe thermische Stabilität des alkylierten Peches hindeutet. Außerdem findet bei der thermischen Behandlung des alkylierten Peches keine Entmischung statt.

60

Beispiel 6 (Vergleich)

65 In einem Rührwerksautoklaven werden 100 Gew.-Teile Normalpech entsprechend Beispiel 1 mit 300 Gew.-Teilen 1.2.3.4.-Tetrahydrochinolin unter Rühren bei 25 bar auf 430 °C erhitzt und diese Tempera-

tur 15 min. gehalten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird ein hydriertes Pech (1) mit den in der Tabelle 5 aufgeführten Eigenschaften erhalten. Eine Probe dieses Peches wird wie im Beispiel 1 thermisch behandelt. Die Analyseergebnisse sind entsprechend der Tabelle 1 des Beispiels 1 der Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5

Pechprobe	1	2	3	4	5
EP (K.-S.) (°C)	48	90	136	180	245
TI (Gew.-%)	4,8	10,9	27,9	50,9	64,7
QI (Gew.-%)	0,1	0,1	0,2	3,9	16,5
Verkokungsrückstand (Conradson) (Gew.-%)	28,3	51,3	72,2	81,1	86,2
Destillatmenge (Gew.-%)	—	34,3	48,6	51,5	54,9

Durch die Hydrierung erhält das Pech eine bessere Löslichkeit als durch die Alkylierung und eine niedrigere Viskosität. Die Polymerisation wird allerdings verzögert (QI) und die Menge an polymerisierbaren Inhaltsstoffen verringert (Destillatmenge). Das sich in wesentlich geringerer Menge bildende Mesophasenpech besteht ebenfalls aus einer homogenen Phase wie beim alkylierten Pech.

Beispiel 7 (Vergleich)

100 Gew.-Teile Benzolextrakt eines Normalpechs entsprechend Beispiel 1 werden mit 3 Gew.-Teilen $AlCl_3$ versetzt.

Danach werden 31,3 Gew.-Teile in Benzol gelöstes n-Butylchlorid bei 50 °C unter Rühren zugetropft und die Temperatur auf 80 °C erhöht. Nach 2 h Reaktionszeit wird das Reaktionsprodukt neutral gewaschen und das Lösungsmittel bei 200 °C und 5 mbar abdestilliert. Das als Rückstand anfallende butylierte Pech ist durch die in Tabelle 6 angegebenen Werte charakterisiert. Der Butylgehalt errechnet sich aus dem C/H-Verhältnis zu 7 Gew.-%. Der Verkokungsrückstand ist drastisch zurückgegangen. Dies ist nicht allein auf die bei der thermischen Behandlung beobachtete Dealkylierung zurückzuführen. Das Pech selbst ist thermisch instabil geworden. Die thermische Crackung konkurriert mit Polymerisationsreaktionen. Mesophasen können sich nicht ausbilden. Die Ursachen hierfür können sowohl an der leichten Abspaltbarkeit der Butylgruppen liegen als auch daran, daß es nahezu unmöglich ist, den Katalysator vollständig aus der Pechlösung zu entfernen.

Tabelle 6

	butyliertes Pech
EP (K.-S.) (°C)	44
TI (Gew.-%)	11,2
QI (Gew.-%)	0,4
Verkokungsrückstand (Conradson) (Gew.-%)	22,1
C/H	1,45

Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäß alkylierten Peches, wie beispielsweise der hohe Verkokungsrückstand bzw. der geringe Destillatanfall, die höhere Reaktivität und die Fähigkeit, homogene Mesophasenpeche zu bilden, verbessern seine Einsatzmöglichkeiten als Precursor für die Herstellung von Kohlenstoff-Formkörpern, wie in den nachfolgenden Beispielen gezeigt wird.

Beispiel 8

Alkyliertes Pech aus Beispiel 2 wurde mit Petrolkoks definierter Granulometrie gemischt und bei Temperaturen bis 960 °C zu Formkörpern gebrannt. Die Eigenschaften der Formkörper wurden mit Testanoden aus Pechen gleichen Erweichungspunktes verglichen. Die Formkörper aus benzyliertem Pech zeigten gleiche mechanische Eigenschaften und gleiche Abbrandeigenschaften bei einer um 20 % reduzierten Brenndauer der Testkörper.

Beispiel 9

Das mit Chlormethylnaphthalin alkylierte Petropech aus Beispiel 3 wurde mittels "in situ-Heiztischmikroskopie" im N₂-Strom untersucht. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 3 °C/min entstehen bei Temperaturen zwischen 350 und 400 °C großflächige Mesophasenbereiche, die bei weiterer Temperaturerhöhung anisotrop verkoken. Es ist bekannt, daß Pecher mit derartigen Verhalten als Precursor für Nadelkoks geeignet sind.

Beispiel 10

Das mit Styrol alkylierte Pech aus Beispiel 4 kann als Imprägnierpech verwendet werden. Der Effekt der Alkylierung wird bei Vergleich mit einem konventionell hergestellten Imprägnierpech sichtbar.

Tabelle 7

	Vergleichspech	alkyliertes Imprägnierpech
EP (K.-S.) (°C)	70	71
TI (Gew.-%)	19,2	25,2
QI (Gew.-%)	4,1	3,0
Verkokungsrückstand (Conradson) (Gew.-%)	43,2	46,6
Viskosität bei 140°C (mPa s)	800	500

Die höhere Reaktivität des alkylierten Pechs bei thermischer Behandlung erklärt höhere Verkokungsrückstände. Die geänderte chemische Struktur bewirkt gleichzeitig eine für die Anwendung wichtige Viskositätssenkung.

Beispiel 11

100 Gew.-Teile eines alkylierten Peches nach Beispiel 1 werden bei 400 °C unter einem Druck von 100 mbar 60 min. in einem Autoklaven unter Rühren in N₂-Atmosphäre thermisch behandelt. Dabei entsteht ein homogenes Mesophasenpech mit einem EP (K.-S.) von 270 °C, einem Mesophasengehalt von 72 Vol.-% und einem QI-Gehalt von 27,3 Gew.-%. Pecher dieser Art sind hervorragend als Precursor für die Herstellung von Kohlenstoff-Fasern geeignet, wie aus der Literatur bekannt ist.

Durch Variation der Parameter der thermischen Behandlung und des Alkylierungsmittels lassen sich Precursor für Kohlenstoff-Fasern mit einem EP (K.-S.) zwischen 200 und 350 °C, einem QI-Gehalt von 15 bis 50 Gew.-% und einem Mesophasengehalt bis 100 Gew.-% in einfacher Weise herstellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Alkylierung von Pechen, dadurch gekennzeichnet, daß die Pecher mit 5 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Pech einer reaktiven C₁-bis C₄-Alkylverbindung, die wenigstens eine Mehrfachbindung oder/und einen reaktiven Substituenten und mindestens einen aromatischen Substituenten enthält, der selbst keine weiteren reaktionsfähigen aliphatischen Substituenten besitzt, in flüssiger Phase, gegebenenfalls unter Druck, unter Zusatz von Lösungsmitteln oder/und gasförmigen Katalysatoren, alkyliert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pech ein aromatischer mineralöl- oder kohlestämmiger Rückstand mit einem Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow) im Bereich von 40 und 150 °C ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Alkylgruppe dem Pech in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Pech zugesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven Substituenten Halogene, Hydroxylgruppen, Epoxigruppen oder Thiolgruppen sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als gasförmiger Katalysator HCl-Gas verwendet wird.

6. Alkyliertes Pech erhältlich durch das Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Erweichungspunkt des alkylierten Peches nur geringfügig höher als der des Ausgangspeches ist, und der Anteil an in Chinolin unlöslichen Bestandteilen nicht größer als im Ausgangspech ist.

7. Verwendung des alkylierten Peches nach Anspruch 6, gegebenenfalls nach Abdestillieren leichtsiedender Komponenten oder Fluxen mit hochsiedenden aromatischen Ölen als Imprägniermittel für Kohlenstoff-Formkörper.

8. Verwendung des alkylierten Peches nach Anspruch 6, gegebenenfalls nach thermischer Polykondensation als Precursor für die Herstellung von hochanisotropen Koks.

9. Verwendung des alkylierten Peches nach Anspruch 6 nach thermischer Behandlung unter Vakuum mit einem Erweichungspunkt (K.-S.) zwischen 200 und 350 °C, einem chinolinunlöslichen Gehalt von 15 bis 50 Gew.-% und einem Mesophasengehalt bis zu 100 Gew.-% als Precursor für Kohlenstoff-Fasern.

10. Verwendung des alkylierten Peches nach Anspruch 6, gegebenenfalls nach Abdestillieren leichtsiedender Komponenten oder Fluxen mit hochsiedenden aromatischen Ölen als Bindemittel bei der Herstellung von Elektroden.

10 Claims

1. A process for the alkylation of pitches, characterized in that the pitches are alkylated with from 5 to 50% by weight relative to the pitch of a reactive C₁ to C₄ alkyl compound, which contains at least one multiple bond or/and a reactive substituent and at least one aromatic substituent which itself has no further reactive aliphatic substituent, in the liquid phase, where appropriate under pressure, with the addition of solvents or/and gaseous catalysts.

2. A process according to claim 1, characterized in that the pitch is an aromatic mineral-oil- or carbon-derived residue with a softening point (Kraemer-Sarnow) in the range of 40 and 150°C.

3. A process according to claim 1, characterized in that the reactive alkyl group is added to the pitch in a quantity of from 5 to 50% by weight, preferably from 10 to 30% by weight relative to the pitch.

4. A process according to claim 1, characterized in that the reactive substituents are halogens, hydroxyl groups, epoxy groups or thiol groups.

5. A process according to claim 1, characterized in that HCl gas is used as a gaseous catalyst.

6. An alkylated pitch obtainable by the process according to claims 1 to 5, characterized in that the softening point of the alkylated pitch is only slightly higher than that of the starting pitch, and the proportion of constituents insoluble in quinoline is not greater than in the starting pitch.

7. The use of the alkylated pitch according to claim 6, where appropriate after distilling off low-boiling components or fluxes with high-boiling aromatic oils as impregnation agents for carbon moulding bodies.

8. The use of the alkylated pitch according to claim 6, where appropriate after thermal polycondensation as a precursor for the preparation of high-anisotropic coke.

9. The use of the alkylated pitch according to claim 6 after thermal treatment under vacuum with a softening point (K.-S.) of between 200 and 350°C, a quinoline-insoluble content of from 15 to 50% by weight and a mesophase content of up to 100% by weight as a precursor for carbon fibres.

10. The use of the alkylated pitch according to claim 6, where appropriate after distilling off low boiling components or fluxes with high-boiling aromatic oils as binders in the manufacture of electrodes.

Revendications

1. Procédé destiné à l'alkylation de brais, caractérisé en ce que les brais comportant 5 à 50% en poids, par rapport au brai, d'un composé alkyle réactif en C₁ à C₄ qui contient au moins une liaison multiple ou/et un substituant réactif et au moins un substituant aromatique qui ne possède pas lui-même d'autre substituant aliphatique réactif, sont alkylés en phase liquide, éventuellement sous pression, par addition de solvants ou/et de catalyseurs gazeux.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le brai est un résidu aromatique d'origine pétrolière ou charbonnière avec un point de ramollissement (Kraemer-Sarnow) dans le domaine de 40 à 150°C.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le groupe alkyle réactif est ajouté au brai en une quantité de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids par rapport au brai.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les substituants réactif sont des halogènes, des groupes hydroxyle, des groupes époxy ou des groupes thiol.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que de l'HCl gazeux est utilisé en tant que catalyseur gazeux.

6. Brai alkylé pouvant être obtenu par le procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le point de ramollissement du brai alkylé n'est que faiblement supérieur à celui du brai de départ et que la fraction de constituants insolubles dans la quinoléine n'est pas plus importante que dans le brai de départ.

7. Utilisation du brai alkylé selon la revendication 6 en tant qu'agent d'imprégnation pour des pièces moulées en carbone, éventuellement après élimination par distillation des composants à bas point d'ébullition ou fluxage avec des huiles aromatiques à point d'ébullition élevé.

8. Utilisation du brai alkylé selon la revendication 6 en tant que précurseur pour la préparation de coke hautement anisotrope, éventuellement après polycondensation thermique.

9. Utilisation du brai alkylé selon la revendication 6 en tant que précurseur pour des fibres de carbone, après traitement thermique sous vide, avec un point de ramollissement (K.-S.) situé entre 200 et 350°C, une teneur en matières non solubles dans la quinoléine de 15 à 50% en poids et une teneur en mésophases jusqu'à 100% en poids.

EP 0 236 675 B1

10. Utilisation du brai alkylé selon la revendication 6 en tant que liant pour la confection d'électrodes, éventuellement après élimination par distillation des composants à bas point d'ébullition ou fluxage avec des huiles aromatiques à point d'ébullition élevé.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65