

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 358 086
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **89115888.3**

(51) Int. Cl.⁵: **C10C 3/00 , D01F 9/145**

(22) Anmeldetag: **29.08.89**

(30) Priorität: **03.09.88 DE 3829986**
08.06.89 DE 3918705

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.90 Patentblatt 90/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: **ENKA AG**
Kasinostrasse 19-23
D-5600 Wuppertal 1(DE)

Anmelder: **RÜTGERSWERKE**
AKTIENGESELLSCHAFT
Mainzer Landstrasse 217
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72) Erfinder: **Marrett, Rolf**
Eichenweg 17
D-4620 Castrop-Rauxel(DE)
Erfinder: **Eckert, Armin**
Mittelkamp 41
D-4355 Waltrop(DE)
Erfinder: **Altfeld, Klaus**
Helstrasse 3
D-4630 Bochum(DE)
Erfinder: **Oerlemans, Peter**
Wildzang 26
NL-6852 JP Huissen(NL)

(74) Vertreter: **Fett, Günter et al**
Enka AG Kasinostrasse 19-23
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(54) **Verfahren zur Erhöhung des Mesophasenanteils in Pech.**

(57) Es wird ein Verfahren zur Erhöhung des Mesophasengehalts von Pech beschrieben. Hierbei wird das Pech in geschmolzener Form als dünner Film zwangsgefördert und thermisch behandelt, wobei es eine oder mehrere Homogenisierungs- und eine oder mehrere Entgasungszonen durchläuft, in denen flüchtige Bestandteile entfernt werden. Vorzugsweise wird das Verfahren mittels eines Extruders durchgeführt.

Das Verfahren erlaubt es, hohen Gehalt an Mesophase in kurzer Zeit zu erzielen, ohne daß sehr hochviskose oder unschmelzbare Produkte gebildet werden. Das mit Mesophase angereicherte Pech kann anschließend kontinuierlich einer Schmelzspinnmaschine zugeführt werden, wobei Pechfäden und - nach weiteren Prozeßschritten - Kohlenstofffäden erhalten werden.

EP 0 358 086 A1

Verfahren zur Erhöhung des Mesophasenanteils in Pech

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung des Gehalts an Mesophase in einem Pech, wobei man eine hochmolekulare aromatische Fraktion auf Basis von Steinkohlenteer und/oder Erdöl in geschmolzener Form und in Form eines dünnen, kontinuierlich bewegten Films thermisch behandelt und während der thermischen Behandlung flüchtige Bestandteile durch Entgasung entfernt.

Ein solches Verfahren zur Behandlung von schwerem Erdölpech ist aus der DE-OS 29 25 549 bekannt. Kohlenstofffasern und -fäden besitzen eine große Bedeutung, z.B. als Verstärkungsfasern in Kunststoffen. Sie können unter anderem aus Polyacrylnitril- oder aus Pech Vorläuferfasern hergestellt werden.

Da für die meisten Einsatzgebiete dieser Kohlenstoff-Fasern hohe Festigkeits- und Modulwerte gefordert werden, haben sich viele Untersuchungen damit beschäftigt, wie diese Werte erhöht werden können. Dabei wurde gefunden, daß die Festigkeits- und Modulwerte der Kohlenstofffasern durch geeignete Auswahl und Vorbehandlung des Ausgangsmaterials erhöht werden können. Es ist seit langem bekannt, daß Pechfasern mit einem hohen Gehalt an Mesophase sich gut zur Weiterverarbeitung zu Kohlenstofffasern mit hoher Festigkeit und hohem Young-Modul eignen. Diese Weiterverarbeitung kann nach ebenfalls bekannten Methoden erfolgen und schließt im allgemeinen eine Voroxidation, eine anschließende Carbonisierung und gegebenenfalls Graphitisierung ein.

Pechfasern mit hohem Mesophasengehalt entstehen durch Schmelzverspinnung eines Pechs, das ebenfalls einen hohen Mesophasenanteil aufweist. Unter Mesophase versteht man Bereiche, die Aggregationen von orientierten Molekülverbänden enthalten, welche noch Fließverhalten aufweisen. Da die Orientierung im wesentlichen in einer bestimmten Richtung ausgebildet ist, verhalten sich mesophasische Bereiche optisch anisotrop. Aus diesem Grund wird die Mesophase im Pech auch als anisotrope Phase oder als anisotroper Bereich bezeichnet. Der Gehalt eines Pechs an Mesophase läßt sich beispielsweise mit polarisiertem Licht, z.B. über ein Polarisationsmikroskop, bestimmen. Auch die Löslichkeitseigenschaften des Pechs in bestimmten Lösungsmitteln wurden zu Aussagen über den Gehalt an Mesophase herangezogen, da die Mesophase im allgemeinen deutlich weniger löslich ist als die nicht-orientierten (isotropen) Anteile des Pechs.

Da Pecher üblicher Art, z.B. die nach bekannten Verfahren gewonnenen Steinkohlenteer- oder Erdölpeche, ohne vorhergehende thermische Behandlung isotrop sind, muß ihr Gehalt an Mesophase durch entsprechende Vorbehandlung erhöht werden, wenn Pechfasern mit hohem Mesophasengehalt durch Schmelzverspinnung erhalten werden sollen. Es wurden daher Verfahren entwickelt, um den Mesophasengehalt eines Pechs zu erhöhen. Dabei wurde gefunden, daß durch eine Temperaturbehandlung unter Inertgas, z.B. im Bereich von 250 bis 500 °C, der Mesophasengehalt ansteigt, was auf chemische Vorgänge wie Polymerisation und auf physikalische Vorgänge, nämlich Verdampfung niedermolekularer, leicht flüchtiger isotroper Bestandteile zurückzuführen ist.

Wenn durch solche bekannte thermische Verfahren, wie Erhitzen des Pechs in einem offenen Gefäß, isotrope feststofffreie Pecher in solche mit hohem Mesophasenanteil, z.B. in Pecher mit 80 bis 100% Mesophase, umgewandelt werden sollen, treten eine Reihe von Nachteilen und Schwierigkeiten auf. Zum einen benötigen diese Verfahren viel Zeit, da die Entstehung der Mesophase und das Verflüchtigen der niedrigsiedenden Anteile aus dem Inneren des Pechs langsam verlaufen. Über Erhöhung der Behandlungstemperatur läßt sich zwar die Entstehung der Mesophase beschleunigen, jedoch bilden sich bei erhöhter Temperatur in verstärktem Ausmaß feste Bestandteile (Koks), die für die Schmelzverspinnung nicht geeignet sind. Darüber hinaus steigen Erweichungstemperaturen, Fließtemperaturen und Viskosität der Mesophasenanteile mit zunehmender Behandlungszeit und -temperatur an. Für die Schmelzverspinnung von Mesophasenpech sind jedoch sehr hohe Fließtemperaturen und Viskositäten unerwünscht.

Es wurde daher versucht, den Mesophasengehalt von Pechen innerhalb kürzerer Zeiten zu erhöhen. Eine Möglichkeit beschreibt die US-PS 3,974,264. Bei dem dort genannten Verfahren wird ein Inertgas während der thermischen Behandlung durch das Pech geleitet, um die leicht flüchtigen Bestandteile schneller zu entfernen. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß auch hier noch relativ lange Behandlungszeiten erforderlich sind, da in herkömmlichen Gefäßen mit großem Pechvolumen gearbeitet wird. Auch bei diesem Verfahren besteht daher die Gefahr vermehrter Koksbildung und erhöhter Viskosität der mesophasischen Anteile, da die bereits gebildeten Mesophasenbereiche weiter polymerisieren, während noch die Umwandlung isotroper Bereiche in Mesophase erfolgt.

Ein verbessertes Verfahren beschreibt die DE-OS 29 25 549. Dort erfolgt die Temperaturbehandlung des Pechs so, daß das Pech in Form eines laminaren Stroms in ein Unterdruckgefäß eingeführt wird, wo es infolge der Schwerkraft nach unten sinkt und am Boden des Gefäßes entnommen wird. Bei dem Verfahren wird eine Temperatur bis zu 300 °C angewandt.

Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß das Pech kontinuierlich als dünner Film thermisch behandelt werden kann. Dadurch gelingt es, flüchtige Bestandteile schneller zu entfernen als bei Vorliegen großer Pechvolumina bei stationärer Behandlung.

Dieses Verfahren besitzt ebenfalls mehrere Nachteile. Zum ersten ist die Geschwindigkeit der Mesophasen-anreicherung infolge der niedrigen Behandlungstemperatur relativ gering. Die niedrige Behandlungstemperatur besitzt ferner den Nachteil, daß die Erhöhung des Gehalts an Mesophase praktisch ausschließlich auf Entfernung niedrigmolekularer leicht flüchtiger Bestandteile beruht, während kaum eine Bildung von Mesophase aufgrund von Polymerisation stattfindet. Die höhermolekularen isotropen Bereiche bleiben also erhalten, so daß Pech mit sehr hohem Mesophasengehalt mit diesem Verfahren nicht erhalten werden.
 10 Darüber hinaus fließt das Pech in Form eines laminaren Stroms, ohne daß eine mechanische Homogenisierung stattfindet. Da isotrope und mesophasische Anteile des Pechs ineinander nur begrenzt löslich sind, können sich bei dem Verfahren dieser DE-OS zwei Phasen unterschiedlicher Viskosität ausbilden, wodurch eine anschließende Schmelzverspinnung nachteilig beeinflusst wird. Da die Mesophase ein höheres spezifisches Gewicht besitzt als die isotrope, können außerdem bei Fließen des Pechs durch Schwerkrafteinwirkung von oben nach unten Unterschiede in der Fließgeschwindigkeit der mesophasischen gegenüber der
 15 der isotropen Anteile auftreten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem in kurzer Zeit der Gehalt an Mesophase in einem Pech auf Steinkohlenteer- oder Erdölbasis erhöht werden kann, ohne daß so hohe Temperaturen angewandt werden müssen, daß auch in relativ kurzer Zeit schon größere störende
 20 Mengen an schwer schmelzbaren Produkten (Koks) entstehen, wobei das Verfahren es ermöglichen sollte, den Mesophasengehalt gegebenenfalls bis auf 100 Gew.-% zu erhöhen und wobei eine Trennung zwischen isotroper Phase und Mesophase verhindert werden sollte, so daß das erhaltene, mit Mesophase angereicherte Pech kontinuierlich einer Schmelzspinnmaschine zugeführt werden kann.

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren gemäß Oberbegriff von Anspruch 1, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine hochmolekulare aromatische Fraktion die Mesophase enthalten kann,
 25 einsetzt, wobei diese Fraktion kontinuierlich mechanisch zu einem dünnen Film einer Schichtdicke von etwa 0,007 bis 2 cm ausgeformt wird, und dieser Film unter Anwendung von Scherkräften nacheinander durch mindestens eine Homogenisierungszone und mindestens eine Entgasungszone mechanisch zwangsgefördert wird, wobei in der bzw. den Homogenisierungszone(n) eine mechanische Homogenisierung des Films
 30 und in der bzw. den Entgasungszone(n) eine Entfernung leicht flüchtiger Bestandteile durchgeführt wird, wobei die Temperatur des Films in der bzw. den Homogenisierungszone(n) und in der bzw. den Entgasungszone(n) im Bereich von 320° bis 470° C liegt.

Dieses Verfahren weist gegenüber dem der DE-OS 29 25 549 folgende Vorteile auf:

1. Die Temperatur der thermischen Behandlung liegt höher, so daß die Anreicherung der Mesophase
 35 schneller erfolgt und Mesophase aus isotroper Phase durch chemische Reaktionen gebildet wird.

2. Dadurch, daß vor der Entfernung flüchtiger Bestandteile (Entgasung) eine Homogenisierung durchgeführt wird, ist die Entfernung leicht flüchtiger Bestandteile besser zu kontrollieren und gezielter zu steuern. Dies gilt in noch verstärktem Ausmaß dann, wenn mehrere Entgasungszonen vorliegen, denen jeweils eine Homogenisierungszone vorgeschaltet ist. So kann in der ersten Entgasungszone mit niedrigerer
 40 Temperatur und höherem Druck gearbeitet werden als in der zweiten bzw. gegebenenfalls in weiteren Entgasungszonen. Da das in die zweite Entgasungszone gelangende Pech bereits einen geringeren Gehalt an flüchtigen Bestandteilen aufweist als das Ausgangspech, können hier sehr niedrige Drucke angewandt werden, wodurch die Entfernung der restlichen flüchtigen Bestandteile schneller und vollständiger gelingt. Beim Verfahren der DE-OS 29 25 549 dagegen sind geringe Drucke bis hinab zu wenigen mbar nicht
 45 anwendbar, da hierbei eine plötzliche und unkontrollierbare Verdampfung niedrigsiedender Bestandteile stattfinden würde.

3. Die vor den bzw. die Entgasungsschritt(e) geschaltete Homogenisierung verhindert eine Phasentrennung zwischen isotropen und mesophasischen Bestandteilen und ermöglicht im jeweils nachfolgenden Entgasungsschritt eine rasche kontrollierte Entfernung niedrigsiedender Bestandteile. Die Homogenisierung,
 50 die zu einer einheitlichen Phase mit steuerbarer Viskosität führt, ermöglicht es, das mit Mesophase angereicherte Pech kontinuierlich einer Schmelzspinnmaschine zuzuführen.

4. Die Homogenisierung und Zwangsförderung des dünnen Pechfilms verhindern eine Auftrennung in zwei Phasen unterschiedlicher Viskosität, wie sie im Fall der DE-OS 29 25 549 wegen unterschiedlicher Fließgeschwindigkeiten aufgrund der Schwerkraft erfolgt.

55 5. Die Behandlungstemperatur in einer zweiten (und gegebenenfalls in weiteren) Entgasungszone(n) kann gegenüber der ersten noch weiter gesteigert und wesentlich höher gewählt werden als im Fall der DE-OS, weil in dieser Zone der Gehalt an leicht flüchtigen Bestandteilen geringer ist. Beim Verfahren der DE-OS müßte auch bei Anwendung von Temperaturen von deutlich mehr als 300° C die Verweilzeit des Pechs

bei hoher Temperatur ziemlich groß sein, da der Gehalt an niedrig siedenden Bestandteilen hoch ist und deren Entfernung Zeit erfordert. Die Verweilzeit bereits gebildeter Mesophase bei hoher Temperatur wäre damit zu groß, um Bildung hochviskoser und koksartiger Produkte verhindern zu können. Beim erfindungsgemäßen Verfahren dagegen kann die Verweilzeit in der zweiten Entgasungszone bei hoher Temperatur
 5 niedrig gehalten werden, da in dieser Zone geringere Anteile an leicht flüchtigen Produkten entfernt werden müssen. Dies wird noch dadurch unterstützt, daß hier bei sehr niedrigen Drucken, z.B. bei etwa 10^{-2} mbar gearbeitet werden kann. Die Folge der höheren Temperatur ist eine schnellere Erhöhung des Mesophasenanteils, die Folge der kurzen Verweilzeit ist ein niedrigviskoses und damit leichter verspinnbares Mesophasenpech, auch für den Fall, daß der Mesophasengehalt 100% beträgt.

10 6 Die Anwendung von Scherkräften begünstigt die Bildung von Mesophase durch Orientierung von Molekülverbänden. Weiterhin wird durch die Anwendung von Scherkräften folgender Nachteil des Verfahrens der DE-OS 29 25 549 ausgeschaltet:

Bei dem als laminarer Film bewegten Pech kommt es beim Verfahren der DE-OS zu relativ langen Verweilzeiten ein- und derselben Pechbestandteile an der überhitzten Wand, an der dem Pechfilm Wärme
 15 zugeführt wird. Da keine Scherkräfte auf den Film einwirken, muß diese Wand nämlich auf einer höheren Temperatur gehalten werden, als sie im Durchschnitt für den Pechfilm erwünscht ist. Nur so ist zu gewährleisten, daß auch die der Wand abgewandte Oberfläche des Pechfilms die erwünschte Mindesttemperatur erreicht. Infolge der Überhitzung der Wand besteht die Gefahr, daß die an der Wand strömenden Pechbestandteile zur Verkokung neigen. Beim erfindungsgemäßen Verfahren dagegen erfolgt durch die
 20 Anwendung von Scherkräften eine ständige Durchmischung, so daß längere Verweilzeiten ein- und derselben Pechbestandteile an der Wand ausgeschlossen sind. Außerdem ist die Temperaturverteilung über die Dicke des Pechfilms gleichmäßiger. Ausgeprägtes Überhitzen entsprechender Vorrichtungsteile ist daher nicht erforderlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nunmehr im einzelnen beschrieben.

25 Für das Verfahren wird eine hochmolekulare aromatische Fraktion auf Steinkohlenteer- und/oder Erdölbasis verwendet, d.h. auch Gemische können eingesetzt werden. Solche Fraktionen werden üblicherweise auch als Pech auf Steinkohlenteer- oder Erdölbasis bezeichnet. Im folgenden wird daher für diese Ausgangssubstanzen die Bezeichnung "Pech" verwendet. Aus Steinkohle oder Erdöl lassen sich nach bekannten Methoden isotrope Pech herstellen. Beispielsweise können aus Steinkohle durch Behandlung
 30 bei etwa 1100°C flüchtige Bestandteile isoliert, kondensiert und anschließend bei etwa 400°C destilliert werden. Der Rückstand ist Steinkohlenteerpech. Aus Erdöl läßt sich Erdölpech ebenfalls als Rückstand einer Destillation erhalten. Diese im Normalfall völlig isotropen Pech können in dieser Form zwar für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie aber in geeigneter Weise so vorbehandelt, daß sie einen Mesophasengehalt von 30 bis 90 Vol.-% aufweisen. Besonders günstig ist es,
 35 wenn das verwendete Pech bereits einen Mesophasengehalt von 70-90% aufweist. Es muß dann während der thermischen Behandlung des dünnen Films, z.B. in einem Extruder, eine geringere Menge an flüchtigen Bestandteilen entfernt werden als bei niedrigeren Gehalten an Mesophase im Ausgangsmaterial. Die Folge ist, daß ein sehr hoher Mesophasengehalt, z.B. bis 100%, in relativ kurzer Zeit auf schonende Weise erreicht wird. Geeignete Vorbehandlungsmethoden sind bekannt und bestehen beispielsweise in einer
 40 Filtration zwecks Entfernung sehr schwer schmelzbarer Bestandteile (Koks) und/oder anderer fester Bestandteile und einer Destillation, sowie ggf. einer thermischen Behandlung zur Bildung von Mesophase, z.B. im Bereich von 300 bis 350°C und ggf. einer Extraktion mit Lösungsmittel. Es kann auch eine thermische Behandlung, anschließende Filtration und danach eine nochmalige thermische Behandlung durchgeführt werden. So behandelte Pech können, bevor sie für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden,
 45 noch einer weiteren Vorbehandlung unterworfen werden, z.B. einem Abscheide- und Dekantierprozeß. Im letzteren Fall handelt es sich um eine mechanische Trennung zweier ineinander nicht löslicher flüssiger Phasen. Diese Maßnahmen dienen der Trennung in eine mesophasenreichere und -ärmere Phase, wobei die mesophasenarme Phase erneut einer isotropen Pechfraktion zwecks thermischer Behandlung zugesetzt werden kann. Die mesophasenreiche Phase wird für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt. Diese
 50 Auftrennungsmethoden sind deshalb vorteilhaft, weil im Fall ihrer Anwendung die vorangehende thermische Behandlung relativ kurzzeitig sein kann, wodurch sich weniger feste Bestandteile und hochviskose Produkte bilden. Die vorangehende thermische Behandlung kann deshalb kurz sein, weil es ausreicht, nur einen relativ niedrigen Gehalt an Mesophase zu erzielen. Die Anreicherung erfolgt anschließend durch den Trennprozeß. Gegebenenfalls kann nach dem Trennprozeß die mesophasenreiche Phase nochmals filtriert
 55 und von Lösungsmittel befreit werden.

Das für das erfindungsgemäße Verfahren verwendete Pech weist vorzugsweise bereits einen Gehalt von 30 bis 90 Vol.-%, insbesondere 70-90 Vol.-% Mesophase auf. Der Gehalt an Mesophase wird folgendermaßen bestimmt:

Aus festem, zerkleinertem Pech hergestellte Teilchen eines mittleren Durchmessers von 2 bis 2,8 mm, werden in Epofix (härtbares Harz) eingebettet. Die Masse wird gehärtet und aus dem erhaltenen Material werden Scheiben eines Durchmessers und einer Dicke von je etwa 2,5 cm hergestellt, mit Siliciumcarbidpapier abgerieben und dann zuerst mit Siliciumcarbidpapier von 2400 und dann von 4000 mesh poliert. Eine abschließende Polierung erfolgt mit Diamantpaste.

Mittels eines Polarisationsmikroskops werden fotografische Aufnahmen der polierten Proben gemacht. Zirkular polarisiertes Licht wird verwendet, um einen angemessenen Kontrast zu erhalten. Auf den Aufnahmen im Format DIN A4 werden die isotropen Anteile bzw. (im Fall einer Phaseninversion) die mesophasischen Anteile mit einem Stift umrandet. Mittels eines optischen Meßgerätes (Context Vision Image Analyzer) wird der Flächenanteil der umrandeten Anteile gemessen.

Für jede Probe wurden zehn Aufnahmen gemacht, von denen jede ein unterschiedliches Pechteilchen darstellt. Daraus wird ein Mittelwert für den Flächenanteil (bzw. Volumenanteil) der Mesophase berechnet. Für Pech, das als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet wird, betrug die Vergrößerung bei den Aufnahmen ca. 280 : 1, für Pech, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt worden war, wurden die Aufnahmen mit einer Vergrößerung von 2.500 : 1 angefertigt. Die in den Ansprüchen 19, 22 und 23 und in der Beschreibung genannten Werte für die Mesophase beziehen sich auf diese Bestimmungsmethode.

Bei einem Mesophasengehalt von mehr als 30% ist das Verfahren wegen des niedrigeren Gehalts an isotropen und leicht flüchtigen Bestandteilen besonders günstig. Auch bei einem Mesophasengehalt des Ausgangspechs von bis zu 90% ist das Verfahren noch vorteilhaft, weil es auf Grund der geforderten Qualität der herzustellenden Pech- bzw. Kohlenstoffasern erwünscht sein kann, den Gehalt noch weiter zu erhöhen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendete hochmolekulare aromatische Fraktion (Pech), die nach Vorbehandlung und Abkühlung in fester Form, z.B. in Form von Partikeln, oder in geschmolzener Form vorliegen kann, wird beim erfindungsgemäßen Verfahren kontinuierlich verarbeitet. Für den Fall, daß sie in fester Form vorliegt, wird sie zunächst aufgeschmolzen.

Das geschmolzene Pech wird mechanisch zu einem dünnen Film einer Schichtdicke von etwa 0,007 bis 2 cm ausgeformt. Der Film wird dann durch mindestens eine Homogenisierungszone und mindestens eine Entgasungszone geführt. Dabei wird der Film durch eine mechanische Zwangsförderung weiterbewegt, vorzugsweise im wesentlichen in horizontaler Richtung. Der Vorteil horizontaler Anordnung der Apparatur bzw. horizontaler Bewegung des Pechfilms besteht darin, daß der Entgasungsschritt in diesem Fall einfacher durchgeführt werden kann. Die Apparatur, in welcher diese Behandlungsschritte erfolgen, ist also vorzugsweise horizontal oder annähernd horizontal angeordnet.

Vorzugsweise wird nicht nur eine Homogenisierungs- und eine Entgasungszone verwendet, sondern eine oder mehrere weitere Homogenisierungszone(n) und Entgasungszone(n), die einander abwechselnd vorliegen. In diesem Fall wird der Pechfilm durch diese Zonen ebenfalls mechanisch zwangsgeführt, vorzugsweise in im wesentlichen horizontaler Richtung. Die Verwendung von mehr als einer Homogenisierungszone und Entgasungszone besitzt den Vorteil, daß stufenweise von einer Zone zur nächsten der Druck gesenkt und die Temperatur erhöht werden kann, während in der ersten Homogenisierungs- und Entgasungszone hier durch hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen Grenzen gesetzt sein können.

Die Zwangsförderung in im wesentlichen horizontaler Richtung verhindert zusammen mit der Homogenisierung eine Phasentrennung.

In der bzw. den Homogenisierungszone(n) wird eine Homogenisierung des Films mittels mechanischer Einwirkung durchgeführt. Dies geschieht, um eine Durchmischung (Emulgierung) der ineinander nur schlecht löslichen mesophasischen und isotropen Anteile ineinander zu bewirken. Ob hierbei die Mesophase in der isotropen Phase emulgiert wird oder umgekehrt, hängt von dem vorliegenden Mengenverhältnis der beiden Phasen zueinander ab. Durch die Homogenisierung wird eine Phasentrennung vermieden und eine gleichmäßigere, schnellere und leichter steuerbare Entfernung flüchtiger Bestandteile in der bzw. den nachfolgenden Entgasungszone(n) erreicht.

In der(den) Entgasungszone(n) werden leichter flüchtige Bestandteile entfernt, deren Siedepunkt bei dem vorherrschenden Druck niedriger liegt als die in den Entgasungszonen vorliegende Temperatur.

Die Entfernung leichter flüchtiger, d.h. niedrigmolekularer isotroper Anteile bewirkt eine Zunahme des Gewichtsanteils an (nicht flüchtiger) Mesophase. Außerdem kann der Mesophasengehalt hierbei ansteigen durch weitere Polymerisation und Orientierung der Moleküle bei den in den Homogenisierungs- und Entgasungszonen angewandten Temperaturen. Da im Normalfall vermieden werden soll, daß während der Homogenisierung und Entgasung eine Oxidation des Pechs stattfindet, ist in diesem Fall der Zutritt von mit dem Pech unter Oxidation reagierenden Medien auszuschließen. Die Homogenisierungszonen liegen vorzugsweise abgeschlossen gegenüber der Umgebung vor, so daß in diesen Zonen keine speziellen

Vorkehrungen getroffen werden müssen, um Oxidation zu verhindern. Stehen sie jedoch mit der Umgebung in Verbindung, so muß in den Homogenisierungszonen ggf. unter Inertgas gearbeitet werden. In den Entgasungszonen müssen flüchtige Bestandteile entfernt und abgeführt werden. Es ist bevorzugt, in den Entgasungszonen unter von Sauerstoff befreitem Inertgas zu arbeiten. Aus Kostengründen ist hierfür Stickstoff als Inertgas vorzuziehen, es können jedoch auch Edelgase z.B. Argon oder andere mit dem Pech nicht reagierende Gase oder Gasgemische verwendet werden. Es ist vorteilhaft, wenn das Inertgas nicht stationär über dem Pechfilm vorliegt, sondern in den Entgasungszonen über die Oberfläche des Pechfilms bewegt wird. Dies kann geschehen, indem man am Beginn der jeweiligen Entgasungszone Inertgas zuführt und am Ende der Entgasungszone das Inertgas zusammen mit den verdampften flüchtigen Bestandteilen abzieht. Durch die Bewegung des Inertgases wirkt dieses als Schlepp- bzw. Trägergas und ermöglicht ein rascheres Abführen der aus dem Pech stammenden flüchtigen Bestandteile.

In der bzw. den Homogenisierungs- und Entgasungszone(n) liegt die Temperatur des Pechfilms im Bereich von 320 bis 470 °C. Bei Temperaturen unterhalb 320 °C und oberhalb von 470 °C könnte das Verfahren zwar prinzipiell auch angewandt werden. Da jedoch mit sinkender Temperatur die Erhöhung des Gehalts an Mesophase langsamer abläuft und bei sehr hohen Temperaturen die Gefahr der Verkokung zunimmt, wird das Verfahren zweckmäßigerweise innerhalb des genannten Temperaturbereichs durchgeführt. Es ist hierbei vorteilhaft, wenn die verwendete Apparatur in einer Entgasungszone auf gleiche oder eine höhere Temperatur beheizt wird als in der jeweils vorangehenden Homogenisierungszone. Auf diese Weise kann erreicht werden, daß die Verdampfung flüchtiger Bestandteile vor allem in den Entgasungszonen stattfindet, in denen diese Bestandteile an die Umgebung abgeführt werden. Es ist zweckmäßig, wenn der Pechfilm in der(den) Homogenisierungszone(n) eine Temperatur im Bereich von 370 ° bis 470 °C und/oder in den Entgasungszonen ebenfalls eine Temperatur im Bereich von 370 bis 470 °C aufweist.

In der bzw. den Homogenisierungszone(n) kann eine Temperatur im Bereich von 320 bis 470 °C angewandt werden, vorzugsweise 370-470 °C. Es ist zweckmäßig, die Temperatur des Films nach Verlassen der letzten Entgasungszone durch Kühlen zu senken. Dadurch wird die Entgasung abgebrochen bzw. das weitere Verdampfen flüchtiger Bestandteile unterbunden. Dies ist von Vorteil, wenn das Pech nach dem letzten Entgasungsschritt in einem kontinuierlichen Prozeß einer Schmelzspinnmaschine zugeführt wird. In diesem Fall wird die Temperatur des Films zweckmäßigerweise auf die für die Verspinnung vorgesehene Temperatur abgesenkt. Der Spinnprozeß könnte andernfalls durch Gasbildung im Pech nachteilig beeinflusst werden.

Das geschmolzene Pech wird mechanisch zu einem dünnen Film ausgeformt und in dieser Form kontinuierlich mechanisch zwangsgefordert und thermisch behandelt. Die Ausformung zu einem Film kann z.B. durch geeignete Abstreifvorrichtungen in der Apparatur erfolgen. Der so erhaltene Pechfilm weist eine Schichtdicke im Bereich von etwa 0,007 bis 2 cm auf. Noch dünnere Schichten können Schwierigkeiten in der Handhabung bzw. Weiterförderung ergeben, vor allem deshalb, weil im Verlauf der thermischen Behandlung die Schichtdicke infolge Verdampfens flüchtiger Bestandteile abnehmen kann. Bei größeren Schichtdicken als 2 cm wäre das Verfahren zwar prinzipiell auch durchführbar, aber die Vorteile einer schnellen und schonenden Erhöhung des Mesophasenanteils kommen weniger zur Geltung, da bei zunehmenden Schichtdicken die Entfernung flüchtiger Bestandteile mehr Zeit in Anspruch nimmt und die bereits gebildete Mesophase bei längeren Verweilzeiten bei hoher Temperatur weiter polymerisieren kann, wobei die Gefahr besteht, daß hochviskose und verkokte Produkte entstehen. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens liegt die Dicke des geschmolzenen Pechfilms im Bereich von 0,007 bis 0,5 cm. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Schichtdicke des Films in der bzw. den Homogenisierungszone(n) größer ist als in der bzw. den darauf folgenden Entgasungszone(n). Die Dicke des Films wird durch die verwendete Apparatur mitbestimmt und kann z.B. über geeignete verstellbare Abstreifelemente gezielt eingestellt werden.

Eine besonders günstige Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Homogenisierungszone(n) gegenüber der Umgebung gasdicht abgeschlossen ist bzw. sind und daß in der bzw. den Homogenisierungszone(n) keine Bestandteile aus dem Pech entfernt werden. Gegebenenfalls muß hierzu ein erhöhter Druck angewandt werden. Diese Ausführungsform, bei der in der bzw. den Homogenisierungszone(n) auch solche Bestandteile nicht aus dem Pech entfernt werden, die bei der vorliegenden Temperatur und bei Normaldruck flüchtig sind, ist besonders günstig, da diese Bestandteile dann weiterhin zur Bildung von Mesophase zur Verfügung stehen. Insbesondere Anthracen und Naphthalin, die beide in Steinkohlenteerpech vorkommen, sind gut zur Ausbildung von Mesophase infolge von Kondensationsreaktionen bei erhöhter Temperatur geeignet. Wenn diese Bestandteile nicht entfernt werden, kann sich aus ihnen in der Homogenisierungszone Mesophase bilden. Die so gebildete Mesophase ist dann auch in der darauffolgenden Entgasungszone nicht mehr flüchtig. Insgesamt führt also die genannte bevorzugte Ausführungsform zu einer Erhöhung der Gesamtausbeute an mit Mesophase angereichertem

Pech. Um zu gewährleisten, daß die Bestandteile, welche bei der Temperatur in der Homogenisierungszone und unter Normaldruck flüchtig wären, nicht entfernt werden, ist die Homogenisierungszone gegenüber der Umgebung gasdicht abgeschlossen. Es kann zusätzlich erforderlich werden oder zweckmäßig sein, mit einem gewissen Überdruck in der Homogenisierungszone zu arbeiten. Diese Ausführungsform des Verfahrens, bei der in der bzw. den Homogenisierungszone(n) keine Bestandteile entfernt werden, kann so durchgeführt werden, daß sie alle vorliegenden Homogenisierungszone(n) betrifft oder nur einen Teil davon, z.B. nur die erste.

Besonders günstig ist es, diese bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens in einem Extruder durchzuführen. In diesem Fall besitzt der Extruder in der bzw. den Entgasungszone(n) Öffnungen, an denen flüchtige Bestandteile entweichen, und die Homogenisierungszone(n) ist bzw. sind gasdicht gegenüber der Umgebung abgeschlossen.

Zweckmäßigerweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren so durch, daß während der thermischen Behandlung des Pechfilms in der bzw. den Entgasungszone(n) ein Druck im Bereich von 10^{-2} bis 1200 mbar vorliegt.

Vorteilhaft ist es, vor allem, wenn mehrere Entgasungszone(n) vorliegen, wenn in der ersten Entgasungszone ein nicht zu niedriger Druck vorliegt, d.h. ein Druck im Bereich von 100 bis 1200 mbar. Denn in dieser Zone werden die besonders leicht flüchtigen Bestandteile entfernt. Eine zu starke Evakuierung in diesem Bereich könnte dazu führen, daß auch Produkte mit höheren Siedepunkten entfernt werden, so daß ein zu rasches und unkontrolliertes Verdampfen auftreten könnte. Das Verdampfen leicht flüchtiger Bestandteile kann in der ersten Entgasungszone erforderlichenfalls sogar durch Anlegen eines leichten Überdrucks etwas reduziert werden. Bevorzugt führt man das Verfahren daher so durch, daß in der ersten Entgasungszone ein Druck im Bereich von 100 bis 1200 mbar vorliegt und in den übrigen ggf. vorliegenden Entgasungszone(n) ein Druck im Bereich von 10^{-2} bis 100 mbar. In der zweiten Entgasungszone und ggf. in weiteren Entgasungszone(n) ist es nämlich möglich, den Druck stark abzusinken, da in der ersten Entgasungszone bereits ein erheblicher Teil der flüchtigen Produkte entfernt wurde. Durch graduelle Absenkung des Drucks mit fortlaufenden Entgasungsschritten gelingt es, die Entgasung (Verdampfung) kontrolliert aufgrund der unterschiedlichen Flüchtigkeiten zu steuern. Die Anwendung sehr niedriger Drucke, z.B. von etwa 10^{-2} mbar in der letzten Entgasungszone ermöglicht eine vollständige Entfernung flüchtiger isotroper Bestandteile und somit die Erhöhung des Mesophasenanteils bis zu 100%. Es ist von Vorteil, das Verfahren so durchzuführen, daß der Mesophasengehalt des behandelten Pechs zwischen 85 und 100 Vol.-% liegt. Dies ist möglich durch gezielte Einstellung der Verfahrenstemperaturen, -drucke sowie der Verweilzeit des Pechfilms in den einzelnen Zonen bzw. den Durchsatz bei der kontinuierlichen Zwangsförderung. Die hierfür erforderlichen Werte für diese Parameter hängen von der Qualität des eingesetzten Pechs ab und können daher nicht in allgemein gültiger Weise quantitativ genannt werden. Für ein bestimmtes Pech sind sie jedoch mit geringem Versuchsaufwand festzustellen. Im Gegensatz zu bekannten Verfahren, wo Schwierigkeiten (Verkokung, Bildung sehr hochviskoser Produkte) auftreten können, wenn der Mesophasengehalt auf 85 bis 100 Vol.-% gesteigert werden soll, gelingt es beim erfindungsgemäßen Verfahren wegen der kurzen Verweilzeit bei hohen Temperaturen und wegen steuerbarer, schneller Entfernung flüchtiger Bestandteile, ohne diese Nachteile so hohe Gehalte an Mesophase zu erreichen. Die so erhaltenen Pech mit 85 bis 100% Mesophasenanteil eignen sich sehr gut für eine Schmelzverspinnung, und die dabei erhaltenen Pechfäden ergeben nach Voroxidation und Carbonisierung bzw. Graphitisierung Kohlenstoff- oder Graphitfäden mit hohen Festigkeits- und Modulwerten.

Die, ggf. zusammen mit Inertgas, in den Entgasungszone(n) abgeführten flüchtigen Bestandteile können aufgefangen und wiederverwendet werden. Sie oder Teile davon können beispielsweise erneut einem isotropen Pech zugesetzt werden, das dann, wie oben beschrieben, zur Bildung von Mesophase thermisch behandelt wird.

Die Homogenisierung erfolgt in den entsprechenden Zonen mechanisch unter Einwirkung von Scherkräften z.B. durch Knet- bzw. Rührelemente. Ggf. können auch während der Entgasungs- und/oder Transportschritte (z.B. während der Zulieferung zur Homogenisierungszone bzw. in der Aufschmelzzone) Scherkräfte angewandt werden.

Vorzugsweise läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren in einem Extruder durchführen, in dem mindestens eine Homogenisierungs- und mindestens eine Entgasungszone vorliegen, wobei der Film vor dem Erreichen der Homogenisierungszone aufgeheizt wird. Hierzu wird das Pech in den Extruder eingeführt, in der ersten Zone durch Beheizung aufgeschmolzen und durch eine Extruderschraube zu einem Film ausgeformt, der durch die sich bewegende Schraube zwangsgeführt wird, vorzugsweise in horizontaler Richtung. In den Homogenisierungszone(n) kann die Homogenisierung durch an den Gehäusewänden angebrachte, gegebenenfalls bewegte, Vorrichtungsteile erfolgen, z.B. in Form einer Knetbehandlung. Vorteilhaft ist es, als Extruder einen Zweiwellenschneckenknetzer zu verwenden, in dem die beiden

Schrauben (Schnecken) gleiche oder verschiedene Drehrichtung aufweisen und so eine gründliche Homogenisierung des dünnen Films ermöglichen. Geeignete Schneckenknetter sind auf dem Markt erhältlich. Es können jedoch auch andere Apparaturen verwendet werden, wenn sie die Durchführung der genannten Verfahrensschritte ermöglichen.

- 5 Der Vorteil der Verwendung eines Extruders liegt darin, daß ein breiter Spielraum bezüglich Drucksteuerung während des Verfahrens gegeben ist. So kann z.B. der Druck in der bzw. den Homogenisierungszone(n) auf andere Werte eingestellt werden als in der bzw. den Entgasungszone(n). Wenn mehrere Homogenisierungszonen vorliegen, kann auch in diesen jeweils ein unterschiedlicher Druck vorliegen. Das Gleiche gilt für mehrere Entgasungszonen. Außerdem lassen sich Druck und Temperatur so
10 einstellen, daß eine kontinuierliche Zuführung des mit Mesophase angereicherten Pechs zu einer Schmelzspinnmaschine möglich ist. Eine kontinuierlich sich anschließende Schmelzverspinnung stellt eine vom ökonomischen Gesichtspunkt her vorteilhafte Methode zur Herstellung von Pechfäden dar.

- Es kann von Vorteil sein, das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung eines zugesetzten Reaktionsbeschleunigers durchzuführen. Reaktionsbeschleuniger erhöhen die Geschwindigkeit der Bildung
15 von Mesophase auf chemischem Weg. Beispiele sind elementarer Schwefel oder Lewissäuren wie Bortrifluorid, die während der Entgasungsschritte wieder entfernt werden können. Reaktionsbeschleuniger können entweder dem Pech oder dem Inertgas zugesetzt werden.

- Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, das erhaltene mit Mesophase angereicherte Pech kontinuierlich einer Schmelzspinnmaschine zuzuführen. Dies kann durch
20 entsprechende Transporteinrichtungen ebenfalls in Form einer Zwangsförderung bewerkstelligt werden. Auf diese Weise erfolgen die Erhöhung des Mesophasengehalts und die Verspinnung zu Fäden in besonders ökonomischer Weise. In der Schmelzspinnmaschine, die von bekannter Art sein kann, werden Pechfäden ersponnen, vorzugsweise multifile Fäden mit einem Einzeltiter im Bereich von 0,6 bis 2 dtex. Diese Fäden können nach bekannten Verfahren zuerst voroxidiert und anschließend carbonisiert und gegebenenfalls
25 graphitisiert werden. So lassen sich Kohlenstoff- oder Graphitfäden erhalten, die aufgrund ihrer mechanischen Daten gut für die verschiedensten Einsatzzwecke, z.B. als Verstärkungsfasern in Kunststoffmatrices, geeignet sind.

- Die Erfindung wird nachstehend durch Ausführungsbeispiele erläutert. In den Beispielen 1 und 2 wurde mit je einer Homogenisierungszone und einer Entgasungszone gearbeitet. Alle Homogenisierungszonen
30 waren in allen Fällen gasdicht gegenüber der Umgebung abgeschlossen, und es erfolgte keine Entfernung von Bestandteilen des Pechs in der Homogenisierungszone.

Beispiel 1

- 35 Ein filtriertes Steinkohlenteerpech, das thermisch behandelt worden war, und bereits Mesophase enthielt, wurde dekantiert, um eine mit Mesophase angereicherte Fraktion zu erhalten. Diese Fraktion wies einen Mesophasengehalt von 74 Vol.-% auf. Sie diente als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren.

- 40 Das, wie oben beschrieben, erhaltene Pech wurde mit einer Rate von 1,68 kg/h in einen handelsüblichen Extruder (Zweiwellenschneckenknetter ZSK 30 der Firma Werner und Pfleiderer) eingespeist. Der Extruder enthielt eine Aufschmelzzone, Transportelemente, eine Homogenisierungszone, eine Entgasungszone und wiederum eine Transporteinheit. Die Transportelemente (Schnecken) förderten das Pech bei einer Umdrehung von 200 Upm. Während des Transports wurde das aufgeschmolzene Pech zu einem Film
45 verformt. Im Aufheizteil betrug die Temperatur ca. 296 °C, in der Transportzone zwischen Aufheizzone und Homogenisierungszone ca. 375 °C, in der Homogenisierungs- und in der Entgasungszone jeweils ca. 449 °C. In der Entgasungszone wurde Stickstoff zugespeist, der Druck wurde hier auf ca. 150 mbar eingestellt. Die Schichtdicke des Pechfilms in der Entgasungszone betrug ca. 2 mm. Nach der Entgasungszone wurde der Film auf 400 °C abgekühlt und anschließend aus dem Extruder abgeführt. Das erhaltene
50 Pech besaß einen Mesophasengehalt von 89 Vol.-%.

Beispiel 2

- 55 Das in Beispiel 1 verwendete Pech wurde nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in der gleichen Apparatur behandelt wie im Fall von Beispiel 1. Folgende Größen wurden verändert:

Zuspeiserate	1,0 kg/h
Temperatur in der Aufschmelzzone	251 °C
Temperatur in der Transportzone	373 °C
Temperatur in der Homogenisierungszone	374 °C
Temperatur in der Entgasungszone	374 °C
Druck in der Entgasungszone	940 mbar

5

10 Das erhaltene Pech wies einen Mesophasengehalt von 81 Vol.-% auf.

Beispiel 3

15 Ein Pech auf Basis Steinkohlenteer, das thermisch behandelt, hydriert, filtriert und anschließend noch einmal thermisch behandelt worden war und das einen Mesophasengehalt von 88 Vol.-% aufwies, diente als Ausgangsmaterial. Dieses Pech wurde mit einer Zuführrate von 0,32 kg/h in einen Extruder wie in Beispiel 1 eingespeist. Der Extruder enthielt eine Aufschmelzzone und daran anschließend dreimal hintereinander jeweils Transportelemente, eine Homogenisierungs- und eine Entgasungszone. Anschließend an die dritte
20 Entgasungszone folgte noch einmal eine Transporteinheit. In der Aufschmelzzone wurde das Pech bei 320 °C aufgeschmolzen, durch die nachfolgenden Transportelemente vor der ersten Homogenisierungszone wurde es zu einem Film ausgeformt. Die Transportelemente förderten das Pech bei einer Umdrehungszahl von 200 Upm. Die Schichtdicke des Pechfilms betrug in allen Homogenisierungs- und Entgasungszonen etwa 2 mm. Die Temperatur betrug bis einschließlich der zweiten Entgasungszone ca. 320 °C, in der dritten
25 Homogenisierungszone ca. 360 °C und in der dritten Entgasungszone ca. 446 °C. In den drei Entgasungszonen wurde unter Stickstoff als Inertgas gearbeitet, der Druck betrug in der ersten Entgasungszone ca. 1000 mbar, in der zweiten ca. 179 mbar und in der dritten ca. 165 mbar. Nach der dritten Entgasungszone wurde der Film auf 330 °C abgekühlt. Das dem Extruder entnommene Pech besaß einen Mesophasengehalt von 99,9 Vol.-%.

30

Ansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung des Gehalts an Mesophase in einem Pech, wobei man eine hochmolekulare aromatische Fraktion auf Basis von Steinkohlenteer und/oder Erdöl in geschmolzener Form und in Form
35 eines dünnen, kontinuierlich bewegten Films thermisch behandelt und während der thermischen Behandlung flüchtige Bestandteile durch Entgasung entfernt, dadurch gekennzeichnet, daß man eine hochmolekulare aromatische Fraktion, die Mesophase enthalten kann, einsetzt, wobei diese Fraktion kontinuierlich mechanisch zu einem dünnen Film einer Schichtdicke von etwa 0,007 bis 2 cm ausgeformt wird, und dieser
40 Film unter Anwendung von Scherkräften nacheinander durch mindestens eine Homogenisierungszone und mindestens eine Entgasungszone mechanisch zwangsgefördert wird, wobei in der bzw. den Homogenisierungszone(n) eine mechanische Homogenisierung des Films und in der bzw. den Entgasungszone(n) eine Entfernung leicht flüchtiger Bestandteile durchgeführt wird, wobei die Temperatur des Films in der bzw. den Homogenisierungszone(n) und in der bzw. den Entgasungszone(n) im Bereich
45 von 320 ° bis 470 °C liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Film nach Verlassen der Entgasungszone durch eine oder mehrere weitere Homogenisierungs- und Entgasungszonen, die einander abwechselnd vorliegen, zwangsgefördert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung in
50 einem Extruder durchgeführt wird, in dem mindestens eine Homogenisierungs- und mindestens eine Entgasungszone vorliegen, wobei der Film vor dem Erreichen der Homogenisierungszone aufgeheizt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Extruder ein Zweiwellenschneckenknetter verwendet wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die
55 Homogenisierungszone(n) gegenüber der Umgebung gasdicht abgeschlossen ist bzw. sind und daß in der bzw. den Homogenisierungszone(n) keine Bestandteile aus dem Pech entfernt werden.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Film in der bzw. den Homogenisierungszone(n) und in der bzw. den Entgasungszone(n) im wesentlichen in

horizontaler Richtung zwangsgefördert wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke des Films in der bzw. den Homogenisierungszone(n) größer ist als in der bzw. den darauf folgenden Entgasungszone(n).

5 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke des Films in der(den) Homogenisierungszone(n) und in der(den) Entgasungszone(n) im Bereich von 0,007 bis 0,5 cm liegt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Films in der bzw. den Homogenisierungszone(n) und/oder in der (den) Entgasungszone(n)
10 im Bereich von 370 bis 470 °C liegt

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Films nach Verlassen der letzten Entgasungszone gesenkt wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der-(den) Entgasungszone(n) ein Druck im Bereich von 10^{-2} bis 1200 mbar vorliegt.

15 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Entgasungszone ein Druck im Bereich von 100 bis 1200 mbar und in den übrigen ggf. vorliegenden Entgasungszonen ein Druck im Bereich von 10^{-2} bis 100 mbar vorliegt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Entgasung in der(den) Entgasungszone(n) unter Inertgas durchgeführt wird.

20 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Inertgas Stickstoff oder Argon verwendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß in der(den) Entgasungszone(n) das Inertgas über die Oberfläche des Pechfilms bewegt wird.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der
25 Film nach der letzten Entgasungszone kontinuierlich einer Schmelzspinnmaschine zugeführt wird, und daß mittels dieser eine Verspinnung zu Pechfäden erfolgt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß multifile Fäden mit einem Einzeltiter im Bereich von 0,6 bis 2 dtex ersponnen werden.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden nachfolgend
30 voroxidiert, carbonisiert und ggf. graphitisiert werden.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit des Pechfilms in der(den) Homogenisierungs- und Entgasungszone(n) sowie die Temperaturen und Drucke so gewählt werden, daß das Pech nach der letzten Entgasungszone einen Mesophasengehalt von 85 bis 100 Vol.-% aufweist.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die
35 verwendete hochmolekulare aromatische Fraktion ein Pech ist, das durch Filtration, Destillation, ggf. thermische Behandlung und ggf. Extraktion eines Steinkohlenteer- oder Erdölpechs erhalten wurde.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Pech nach Filtration, Destillation und ggf. thermischer Behandlung und Extraktion mittels mechanischer Trennung zweier ineinander nicht löslicher flüssiger Phasen nachbehandelt wurde, wobei die mesophasenreichere der beiden
40 Phasen weiterverwendet und nach der Nachbehandlung gegebenenfalls noch filtriert und von Lösungsmittel befreit wurde.

22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete hochmolekulare aromatische Fraktion ein Pech ist, das einen Mesophasengehalt von 30 bis 90
45 Vol.-% aufweist.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Mesophasengehalt des verwendeten Pechs im Bereich von 70 bis 90 Vol.-% liegt.

24. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren unter Verwendung eines zugesetzten Reaktionsbeschleunigers durchgeführt wird.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 5888

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 084 237 (ASHLAND OIL) * Seite 12, Zeilen 9-29; Seite 13, Zeilen 16-27; Seite 19, Zeilen 8-31; Seite 20, Zeilen 1-20 * ---	1,6,9, 10,16, 18,20	C 10 C 3/00 D 01 F 9/145
A	US-A-3 348 600 (L.J. MONTY) * Spalte 3, Zeilen 53-57; Spalte 4, Zeilen 10-45; Spalte 5, Zeilen 5-37,63-66 * ---	1,6,8	
A	WO-A-8 805 806 (BERGWERKSVERBAND-DIDIER ENGINEERING) * Seite 5, Absatz 3; Seite 7, Absätze 1,2 * ---	1,11,12	
A	GB-A-1 002 362 (SOUTH EASTERN GAS BOARD) * Seite 2, Zeilen 3-63,94-126 * ---	1-3	
X	GB-A-2 156 378 (IDEMITSU KOSAN CO.) * Seite 1, Zeilen 9-14,66-130; Seite 2, Zeilen 1-82 * -----	1,2,5,6 ,8,9,16 ,18,22, 23	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 10 C D 01 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16-11-1989	Prüfer KERRES P.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			