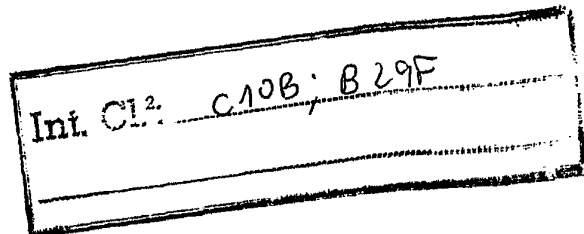


441286

-9 OCT. 1975

P.- 61.278

N-9308-SP



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York  
10017, Estados Unidos de America

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PRODUCIR CUERPOS  
DE GRAFITO"

3-10-75

- 1 -

Esta invención se refiere a un procedimiento para producir un cuerpo de grafito mejorado, tal como un electrodo de grafito, que posee un coeficiente de dilatación térmica longitudinal muy bajo.

5                   Cuerpos de grafito que tienen coeficientes de dilatación térmica bajos, tales como electrodos de grafito, se preparan en general mezclando un coque orientado con un aglutinante termoplástico carbonizable, tal como pez de alquitrán de hulla o pez de petróleo, extruyendo o  
10                   moldeando la mezcla resultante para obtener la forma deseada, y carbonizando y grafitizando después el artículo configurado para producir un cuerpo de grafito. El coque orientado empleado en tal procedimiento se produce ordinariamente por la carbonización de un material de carga seleccionado en un coquizador retardado. Aun cuando los artículos de grafito configurados producidos de este modo  
15                   tienen coeficientes de dilatación térmica bajos, se han buscado constantemente medios para reducir más los coeficientes de dilatación térmica de tales artículos de grafito, de modo que mejore el comportamiento de estos artículos en los medios de temperatura elevada en que se emplean.

20                   Pueden ser obtenidos cuerpos de grafito tal y como se describe por Grindstaff y otros, en la Patente de EE.UU. 3.787.541, calentando una alimentación de hidrocar-

25

buros durante un periodo de tiempo suficiente para formar una pez que contiene por lo menos 75 por ciento de mesofase, extruyendo la mezcla para dotarla de la forma deseada, y carbonizando y grafitizando después el cuerpo configurado. No obstante, se requieren tanto temperaturas como presiones altas para extruir cuerpos grandes por esta técnica, y al grafitizar tales cuerpos, al igual que los cuerpos de grafito producidos mediante técnicas convencionales, tienen coeficientes de dilatación térmica mayores de lo deseado.

Conforme a la presente invención, se ha encontrado ahora que puede ser preparado un cuerpo de grafito mejorado que posee un coeficiente de dilatación térmica longitudinal muy bajo, transformando continuamente una pez carbonosa que posee un contenido de mesofase de por lo menos 40 por ciento en peso, en un cuerpo configurado, orientado, mediante extrusión, hilado o calandrado; calentando el cuerpo configurado producido de este modo, en una atmósfera oxidante para endurecer por calor el cuerpo hasta un grado que permita que el mismo mantenga su forma al calentarlo a temperaturas más elevadas; calentando posteriormente el cuerpo endurecido por calor, en una atmósfera desprovista de oxígeno a una temperatura de carbonización para eliminar el hidrógeno y otros productos volátiles y producir un coque altamente orientado; mezclando el coque pro-

ducido de este modo con un aglutinante termoplástico carbonizable; y extruyendo después la mezcla que resulta para obtener la forma deseada, que a su vez es carbonizada y grafitizada.

5                    Las peces con mesofase son peces que han sido transformadas, en su totalidad o en parte, en un cristal líquido denominado estado de "mesofase". Tales peces contienen, por naturaleza, moléculas orientadas con facilidad, y cuando estas peces se extruyen, hilan o son calandradas para dotarlas de la forma deseada, las moléculas  
10 de pez se alinean preferentemente a lo largo de la longitud del cuerpo configurado (a favor del grano o en paralelo con la dirección de alargamiento). Cuando el cuerpo configurado se endurece por calor y se trata después en una  
15 atmósfera desprovista de oxígeno a una temperatura de carbonización, se obtiene un coque altamente orientado. Si este coque se mezcla después con un aglutinante termoplástico carbonizable y la mezcla se somete a extrusión para dotarla de la forma deseada y, a su vez, se carboniza y  
20 grafitiza, el cuerpo que resulta tiene un coeficiente de dilatación térmica longitudinal (a favor del grano) que es inferior al de cuerpos semejantes preparados del mismo modo, partiendo de un aglutinante idéntico y coque producido de la misma pez precursora mediante técnicas de coquización  
25 retardada convencionales. Se ha encontrado que los coefi-

cientes de dilatación térmica longitudinales (a favor del grano) de tales cuerpos, a temperatura ambiente, son inferiores a  $0,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  y, en algunos casos, tienen un valor negativo que se aproxima al valor en el plano del cristal de grafito aislado ( $-1,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ), por ejemplo, tan bajo como  $-0,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Tales coeficientes de dilatación térmica tan bajos nunca han sido observados hasta la fecha en cuerpos de grafito fabricados.

5  
10  
15  
20  
25

Quando peces naturales o sintéticas que tienen una base aromática, se calientan bajo condiciones estables, a una temperatura de aproximadamente  $350^{\circ}\text{C}$ -  $500^{\circ}\text{C}$ , tanto a temperatura constante como aumentando gradualmente la temperatura, empiezan a aparecer en la pez pequeñas esferas líquidas insolubles que gradualmente aumentan de tamaño a medida que se continúa calentando. Cuando se examinan mediante técnicas de difracción electrónica y luz polarizada, se pone de manifiesto que estas esferas están constituidas por capas de moléculas orientadas alineadas en la misma dirección. A medida que estas esferas continúan aumentando de tamaño al seguir calentando, se ponen en contacto unas con otras y gradualmente coalescen unas con otras produciendo masas mayores de capas alineadas. Conforme continúa la coalescencia, se forman zonas de moléculas alineadas mucho mayores que las de las esferas originales. Estas zonas se juntan formando una mesofase de masa en la que la

transición desde una zona orientada a otra, tiene lugar con frecuencia de modo uniforme y continuo, a través de laminillas que se curvan gradualmente y con frecuencia a través de laminillas que se curvan más acusadamente. Las diferencias en orientación entre las zonas crean una disposición compleja de contornos de extinción de luz polarizada en la mesofase de masa correspondiente a diversos tipos de discontinuidad lineal en la alineación molecular. El tamaño final de las zonas orientadas producidas, depende de la viscosidad y del grado de aumento de la viscosidad de la mesofase a partir de la cual se forman, lo que a su vez, depende de la pez particular y del grado de calentamiento. En ciertas peces, se producen zonas que tienen tamaños superiores a cien micras y tan grandes como varios miles de micras. En otras peces, la viscosidad de la mesofase es tal, que sólo tiene lugar una coalescencia y una disposición estructural limitadas, de modo que el tamaño final de la zona no excede de cien micras.

El producto insoluble, altamente orientado y ópticamente anisótropo, producido tratando peces de este modo, ha recibido el nombre de "mesofase", y las peces que contienen tal producto son conocidas como "peces con mesofase". Tales peces, cuando se calientan por encima de sus punto de reblandecimiento, son mezclas de dos líquidos inmiscibles, uno la parte de mesofase orientada, ópticamen-

te anisótropa, y la otra la parte no mesofase isótropa. El nombre "mesofase" procede del griego "mesos" o "intermedio" e indica la naturaleza pseudocristalina de este producto altamente orientado y ópticamente anisótropo.

5                   Peces carbonosas que poseen un contenido de mesofase de por lo menos 40 por ciento en peso son adecuadas para transformarlas en cuerpos configurados orientados que pueden ser endurecidos por calor y carbonizados produciendo coque altamente orientado, adecuado para usar en la  
10 presente invención. Con objeto de obtener el producto deseado partiendo de tal pez, no obstante, la mesofase contenida en ella debe formar, bajo condiciones estables, una mesofase de masa que tiene grandes zonas coalescidas, es decir zonas de moléculas alineadas de más de cien micras. Son  
15 inadecuadas las peces que forman mesofase en masa filamentosa bajo condiciones estables, que tienen pequeñas zonas orientadas en vez de grandes zonas coalescidas. Tales peces forman mesofases que poseen una alta viscosidad, y que experimentan sólo una coalescencia limitada, insuficiente  
20 para producir zonas grandes coalescidas que poseen tamaños superiores a cien micras. En su lugar, las pequeñas zonas orientadas de mesofase se aglomeran produciendo grumos o masas fibrosas en las que el tamaño de la zona final no excede de cien micras. Ciertas peces que polimerizan muy rápidamente son de este tipo.  
25

Pueden ser producidas peces carbonosas que poseen un contenido de mesofase de por lo menos 40 por ciento en peso conforme a técnicas conocidas, calentando una pez carbonosa en una atmósfera inerte a una temperatura superior a aproximadamente 350°C, durante un periodo de tiempo suficiente para producir la cantidad deseada de mesofase. Por atmósfera inerte se entiende una atmósfera que no reacciona con la pez bajo las condiciones de calentamiento empleadas, tal como de nitrógeno, argón, xenón, helio y semejante. El periodo de calentamiento requerido para producir el contenido de mesofase deseado, varía con la pez particular y la temperatura empleada, necesitándose periodos de calentamiento más largos a temperaturas más bajas que a temperaturas más altas. A 350°C, temperatura mínima generalmente requerida para producir mesofase, es necesario habitualmente por lo menos una semana de calentamiento para producir un contenido de mesofase de aproximadamente 40 por ciento. A temperaturas comprendidas entre aproximadamente 400°C y 450°C, la conversión en mesofase tiene lugar más rápidamente, y un contenido de mesofase de 50 por ciento puede ser producido usualmente a tales temperaturas dentro de aproximadamente 1-40 horas. Tales temperaturas son preferidas por esta razón. Son indeseables temperaturas superiores a unos 500°C, y el calentamiento a esta temperatura no debe ser empleado durante

más de aproximadamente 5 minutos, para evitar la conversión de la pez en coque.

5 El grado en que la pez ha sido convertida en mesofase puede ser determinado con facilidad mediante microscopía con luz polarizada y determinaciones de solubilidad. Excepto para ciertas sustancias insolubles en la no mesofase presentes en la pez original o que, en algunos casos, se desarrollan por calentamiento, la porción no mesofase de la pez es fácilmente soluble en disolventes orgánicos tales como quinoleína y piridina, mientras que la  
10 porción de mesofase es esencialmente insoluble.<sup>(1)</sup> En el caso de peces que no desarrollan sustancias insolubles en la no mesofase cuando se calientan, el contenido de sustancias insolubles de la pez tratada por calor además del  
15 contenido de sustancias insolubles de la pez antes de haber sido tratada, corresponde esencialmente al contenido de mesofase.<sup>(2)</sup> En el caso de peces que desarrollan sustancias

---

20 (1) El tanto por ciento de sustancias insolubles en quinoleína (I.Q) de una pez dada se determina por extracción con quinoleína a 75°C. El tanto por ciento de sustancias insolubles en piridina (I.P.) se determina por extracción en Soxhlet, en piridina hirviendo (115°C)

25 (2) El contenido de sustancias insolubles de la pez sin tratar es generalmente inferior al 1% (excepto para ciertas pe-

insolubles en la no mesofase cuando se calienta, el contenido de sustancias insolubles de la pez tratada por calor, además del contenido de sustancias insolubles de la pez antes de haber sido tratada, no es debido únicamente a la  
5 conversión de la pez en mesofase, sino que representa también las sustancias insolubles en la no mesofase que se producen junto con la mesofase durante el tratamiento por calor. La presencia o ausencia de mesofase puede ser observada visualmente mediante examen microscópico con luz polarizada de la pez (véase, p.e. Brooks, J.D., y Taylor, G.H.,  
10 "The Formation of Some Graphitizing Carbons", Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 4, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1968, páginas 243-268; y Dubois, J., Agache, C., y White, J.L., "The Carbonaceous Mesophase Formed in the  
15 Pyrolysis of Graphitizable Organic Materials", Metallography, 3, páginas 337-369, 1970). Las cantidades de tal mesofase pueden ser estimadas también visualmente de este modo.

Las peces carbonosas con base aromática que poseen un contenido de carbono comprendido entre aproximadamente 92 por ciento en peso, y aproximadamente 96 por cien-  
20

---

ces de alquitrán de hulla), y está constituido en gran parte por coque y negro de humo que se encuentran en la pez  
25 original.

to en peso, y un contenido de hidrógeno comprendido entre aproximadamente 4 y 8 por ciento en peso, son adecuadas en general para producir peces con mesofase que pueden ser empleadas para dar lugar a cuerpos altamente orientados, 5 adecuados para usar en la presente invención. La pez de petróleo y la pez de alquitrán de hulla son los compuestos de partida preferidos. La pez de petróleo puede proceder del craqueo térmico o catalítico de fracciones de petróleo. La pez de alquitrán de hulla se obtiene de manera 10 semejante por la destilación destructiva de carbón. Algunas peces, tales como pez de fluoranteno, polimerizan muy rápidamente cuando se calientan y fallan en desarrollar grandes zonas coalescidas de mesofase, y por consiguiente, no son materiales precursores adecuados.

15 Una vez preparada la pez con mesofase deseada, se transforma continuamente en un cuerpo configurado usando las técnicas convencionales de extrusión, hilado o calandrado. Con objeto de evitar la oxidación de la pez, debe configurarse en una atmósfera desprovista de oxígeno, 20 tal como las atmósferas inertes anteriormente descritas. De este modo pueden ser preparadas convenientemente varillas, barras, filamentos y láminas de pez orientada que tienen diámetros o espesores de hasta aproximadamente un mm o más. No obstante, según se ha indicado anteriormente, 25 con objeto de obtener cuerpos orientados que pueden ser en-

durecidos por calor y carbonizados, para dar lugar a coque altamente orientado, la pez empleada debe formar, bajo condiciones estables, una mesofase en masa que tenga grandes zonas coalescidas.

5                   La temperatura a que la pez es configurada depende, como es lógico, de la temperatura a la que la pez muestra una viscosidad adecuada, y a la que la parte de mesofase de la pez que funde a temperatura más alta, puede ser deformada y orientada con facilidad. Ya que la temperatura de reblandecimiento de la pez y su viscosidad a 10                   una temperatura dada, aumenta a medida que aumenta el contenido de mesofase de la pez, no debe permitirse que el contenido de mesofase aumente hasta un punto que eleve el punto de reblandecimiento de la pez a niveles excesivos. 15                   Por esta razón, no se emplean por lo general peces que posean un contenido de mesofase superior a aproximadamente 90 por ciento. Peces que poseen un contenido de mesofase comprendido entre aproximadamente 40 por ciento en peso, y hasta aproximadamente 90 por ciento en peso, pueden ser 20                   facilmente configuradas a temperaturas a las que muestran una viscosidad comprendida entre aproximadamente 10 poises y aproximadamente 10.000 poises, habitualmente a una temperatura comprendida entre aproximadamente 310°C y aproximadamente 450°C. Son adecuadas para hilar fibras, viscosidades comprendidas entre aproximadamente 10 poises hasta 25

aproximadamente 200 poises. Cuando se emplean técnicas de extrusión, la pez debe tener una viscosidad desde aproximadamente 100 poises hasta aproximadamente 1000 poises, mientras que viscosidades comprendidas entre aproximadamente 200 poises y aproximadamente 10.000 poises, son adecuadas para someter la pez a calandrado.

Los cuerpos configurados producidos de este modo, son materiales altamente orientados que poseen un alto grado de orientación preferida de sus moléculas paralelo a la dirección del alargamiento (a favor del grano), como se pone de manifiesto por sus espectros de difracción de rayos X. Esta orientación preferida es apreciable de los arcos cortos que constituyen la banda (002) de los espectros de difracción. Una exploración microdensitométrica de las bandas (002) de la película de rayos X) impresionada indica que esta orientación preferida está comprendida generalmente entre aproximadamente  $20^\circ$  y aproximadamente  $35^\circ$ , habitualmente entre aproximadamente  $25^\circ$  y aproximadamente  $30^\circ$  (expresado como la anchura total a la mitad del máximo de la distribución de intensidad azimutal).

El cuerpo configurado producido de este modo se calienta después en una atmósfera oxidante durante un periodo de tiempo suficiente para endurecer por calor el cuerpo hasta un grado que permitirá que el cuerpo manten-

ga su forma al calentarlo a temperaturas más elevadas. La atmósfera oxidante puede ser oxígeno puro, óxido nítrico o cualquier otra atmósfera oxidante apropiada. Del modo más conveniente se emplea aire como atmósfera oxidante.

5

El tiempo requerido para endurecer por calor los cuerpos configurados de la invención, variará, como es lógico, con factores tales como la atmósfera oxidante en particular, la temperatura empleada, las dimensiones de los cuerpos, la pez particular a partir de la que se configuran los cuerpos y el contenido de mesofase de tal pez. No obstante, en general el endurecimiento por calor de tales cuerpos puede ser efectuado en períodos de tiempo relativamente cortos, habitualmente comprendidos entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 120 minutos.

10

15

La temperatura empleada para llevar a efecto el endurecimiento por calor de estos cuerpos no debe exceder, como es lógico, de sus temperaturas de reblandecimiento. La temperatura máxima que puede ser empleada dependerá por tanto de la pez particular a partir de la que se configuran los cuerpos, y del contenido de mesofase de tal pez. Cuanto mayor sea el contenido de mesofase del cuerpo, mayor será su temperatura de reblandecimiento, y mayor la temperatura que puede ser empleada para efectuar el endurecimiento por calor. Como es lógico, a temperatu-

20

25

ras más elevadas el endurecimiento por calor puede ser efectuado en menos tiempo de lo que es posible a temperaturas más bajas. Por otra parte, cuerpos que poseen un contenido de mesofase más bajo, necesitan un tratamiento por calor relativamente más largo a temperaturas algo más bajas.

En general es necesaria una temperatura mínima de por lo menos 250°C para endurecer eficazmente por calor los cuerpos configurados producidos conforme a la invención. Las temperaturas superiores a 400°C pueden ocasionar fusión y/o pérdida excesiva por combustión de los cuerpos y deben ser evitadas. De preferencia, se emplean temperaturas comprendidas entre aproximadamente 275°C y aproximadamente 390°C. A tales temperaturas la proporción requerida de endurecimiento por calor puede ser efectuada habitualmente entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 120 minutos.

Una vez que el cuerpo configurado de la invención ha sido endurecido por calor según es necesario, se calienta adicionalmente a una temperatura de carbonización. A una temperatura de unos 1000°C se obtienen cuerpos que poseen un contenido de carbono superior a aproximadamente 98 por ciento en peso. A temperaturas superiores a aproximadamente 1500°C estos cuerpos están de modo esencial, completamente carbonizados. Tal calentamiento

debe ser efectuado en una atmósfera desprovista de oxígeno, tal como las atmósferas inertes anteriormente descritas, para evitar la oxidación posterior del cuerpo. Debido a que estos cuerpos han sido infusibilizados, son capaces de ser carbonizados libres de soporte.

Con objeto de asegurar que la expulsión de productos volátiles de los cuerpos durante la carbonización no tenga lugar tan rápidamente como para trastocar las estructuras de los mismos, la velocidad de calentamiento debe ser controlado de tal modo que la volatilización no tenga lugar en un grado excesivo. Debe tenerse un cuidado particular en el calentamiento de los cuerpos a una temperatura de aproximadamente 500°C. Mientras que cuerpos muy delgados, por ejemplo, fibras o láminas de diámetro o espesor comprendido entre aproximadamente 8 y 15 micras, pueden ser calentados a unos 500°C con mediana rapidez, por ejemplo en unos 5 minutos, cuerpos mayores de aproximadamente 1 mm de diámetro o espesor requieren programas de calentamiento más largos, por ejemplo comprendidos entre aproximadamente 8 horas y, aproximadamente 20 horas. Una vez completada la expulsión inicial de sustancias volátiles hasta unos 500°C, los cuerpos pueden ser calentados hasta su temperatura final de carbonización, habitualmente comprendida entre aproximadamente 900°C y aproximadamente 1500°C, y habitualmente, entre aproximadamente 5

minutos y aproximadamente 10 horas.

Los cuerpos de coque producidos de este modo tienen una estructura altamente orientada caracterizada por la presencia de cristalitas de carbono alineados preferentemente a lo largo de las longitudes de los cuerpos (a favor del grano o paralelo a la dirección de alargamiento), como se pone de manifiesto por los cortos arcos que constituyen la banda (002) de sus espectros de difracción de rayos X. Una exploración microdensitométrica de la banda (002) de la película de rayos X impresionada, indica que el parámetro de orientación preferido (FWHM) del coque carbonizado a unos 1000°C es menor de aproximadamente 45°, habitualmente comprendido entre aproximadamente 30° y aproximadamente 40°. El coque carbonizado a unos 1500°C tiene un grado mayor de orientación preferida, es decir un parámetro de orientación preferida (FWHM) comprendido entre aproximadamente 20° y aproximadamente 30°. Se obtiene una mejora adicional en el grado de orientación preferida calentando el coque a temperaturas todavía más altas. Si se desea tal coque puede ser calentado, según se ha descrito anteriormente, a una temperatura de grafitización comprendida entre aproximadamente 2500°C y aproximadamente 3300°C.

El coque orientado producido de este modo se mezcla después con un aglutinante termoplástico carboni-

izable para formar una mezcla que luego se extruye para obtener una configuración deseada que, a su vez, es carbonizada y grafitizada según técnicas convencionales. El coque puede ser fragmentado o reducido de tamaño adecuadamente para facilitar su mezcla con el aglutinante carbonizable; no obstante debe tenerse cuidado de mantener la relación entre las dimensiones del coque en por lo menos 2:1 (por relación de dimensiones del coque se entiende la relación de la dimensión a favor del grano respecto a la dimensión contra el grano). Se ha encontrado que los cuerpos grafitizados preparados de este modo, tienen coeficientes de dilatación térmica longitudinales (a favor del grano) que son más bajos que los de cuerpos semejantes preparados del mismo modo partiendo de un aglutinante idéntico y coque producido de la misma pez precursora, mediante técnicas de coquización retardada convencionales. Típicamente se ha encontrado que los coeficientes de dilatación térmica longitudinales (a favor del grano) de tales cuerpos a temperatura ambiente, son inferiores a  $0,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  y, en algunos casos, que tienen un valor negativo que se aproxima al valor en el plano del cristal de grafito aislado, por ejemplo tan bajo como  $-0,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Los cuerpos de grafito convencionales tienen, típicamente, coeficientes de dilatación térmica longitudinales (a favor del grano) comprendidos entre  $0,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  y  $1,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ .

El coque fragmentado o reducido al tamaño adecuado debe ser mezclado con un aglutinante aromático termoplástico carbonizable, tal como pez de alquitrán de hulla o pez de petróleo, en cantidad suficiente para formar una mezcla que contenga desde aproximadamente 50 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso de coque y de desde aproximadamente 20 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso de aglutinante. De preferencia, tal mezcla contiene de desde aproximadamente 55 por ciento en peso a aproximadamente 75 por ciento en peso de coque y desde aproximadamente 25 por ciento en peso a aproximadamente 45 por ciento en peso de aglutinante. Una vez obtenida una mezcla sustancialmente homogénea, la mezcla se extruye para dotarla de la forma deseada por medio de una extrusora de hélice u otra técnica convencional. Se emplean por lo general temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 200°C, de preferencia entre aproximadamente 110°C y aproximadamente 150°C, que dependen como es lógico de la temperatura a la que la mezcla exhibe una viscosidad adecuada.

La carbonización del artículo configurado puede ser efectuada calentando el artículo en una atmósfera sustancialmente desprovista de oxígeno, a una temperatura suficientemente elevada para expulsar los productos volátiles y reducir el aglutinante a un residuo de carbón que

aglutina permanentemente el cuerpo aglomerado. Una temperatura de carbonización de unos 1000°C es eficaz, en general, para expulsar la mayor parte de la materia volátil y dar lugar a un cuerpo que posee un contenido de carbono superior a aproximadamente 98 por ciento en peso, y a temperaturas por encima de unos 1500°C el cuerpo queda de modo esencial completamente carbonizados. El artículo debe ser calentado gradualmente, como es lógico, para expulsar los productos volátiles en un grado que no rompa la estructura. El tiempo requerido para llevar a efecto la carbonización sin romper la estructura dependerá, naturalmente, de la temperatura y el espesor del artículo, siendo suficientes periodos comprendidos entre aproximadamente 10 horas y aproximadamente 300 horas, para la mayor parte de las estructuras. Se produce un cuerpo grafitizado calentando adicionalmente a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 2500°C y aproximadamente 3300°C, de preferencia entre aproximadamente 2800°C y aproximadamente 3000°C. Habitualmente son suficientes tiempo de permanencia comprendidos entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 240 minutos.

Los ejemplos que figuran seguidamente, se indican con propósitos de ilustración, para que los expertos en la técnica puedan comprender mejor la invención. Debe entenderse que sólo son ilustrativos, y no deben in-

interpretarse como limitaciones a la invención en modo alguno. Todos los valores de los coeficientes de dilatación térmica indicados en los ejemplos y a lo largo de toda la Memoria Descriptiva son valores a temperatura ambiente.

5

#### EJEMPLO 1

Se empleó una pez de petróleo comercial, para producir una pez que poseía un contenido de mesofase de aproximadamente 57 por ciento en peso. La pez precursora tenía una densidad de 1,24 g/cc, una temperatura de reblandecimiento de 120°C y contenía 0,5 por ciento en peso de sustancias insolubles en quinoleína (I.Q. fué determinado mediante extracción con quinoleína a 75°C). El análisis químico mostró un contenido de carbono de 93,3%, un contenido de hidrógeno de 5,63%, un contenido de azufre de 1,0% y 0,15% de cenizas.

La pez con mesofase se obtuvo calentando la pez de petróleo precursora a una temperatura de aproximadamente 400°C, durante unas 15 horas, bajo atmósfera de nitrógeno. Después del calentamiento, la pez contenía 57 por ciento en peso de sustancias insolubles en piridina, lo que indica que la pez poseía un contenido de mesofase próximo al 57 por ciento (I.P. fué determinado mediante extracción en Soxhlet con piridina hirviente).

Una parte de esta pez se hiló de modo contínuo en fibras de 15 micras de diámetro a una temperatura de 390°C bajo atmósfera de nitrógeno. Parte de esta fibra se calentó después en un horno con corriente de aire a una temperatura de 275°C durante un periodo de aproximadamente una hora, donde la temperatura se mantuvo durante aproximadamente una hora más para endurecer por calor la fibra. Aproximadamente 300 gramos de la fibra endurecida por calor fueron cortados después en trozos de 2,5 cm de largo que se colocaron en un vaso Pyrex y se calentaron en un recipiente refractario a una temperatura de 500°C a la velocidad de 60°C por hora, se mantuvo en esta temperatura durante 3 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. Las fibras fueron retiradas después del vaso y se volvió a calentarlas en un crisol de grafito a una temperatura de 1000°C a la velocidad de 60°C por hora, donde la temperatura se mantuvo durante 5 horas más.

Las fibras calcinadas de este modo fueron molidas después para dar lugar a un "polvo" constituido por partículas de hasta aproximadamente 200 micras de longitud. El "polvo" molido se mezcló con una pez de alquitrán de hulla de 110°C de punto de reblandecimiento en la proporción de 100 partes en peso de "polvo" para 80 partes en peso de pez (55 por ciento en peso de "polvo" y 45 por ciento en peso de aglutinante). La mezcla resultante se colocó después

5 en una extrusora de hélice, se hizo vacío en la cámara de la extrusora y la mezcla se sometió a extrusión para dar lugar a varillas de 2 centímetros de diámetro, a una temperatura de unos 120°C, empleando una presión de extrusión comprendida entre 7 kg/cm<sup>2</sup> y 14 kg/cm<sup>2</sup>.

La varilla extruida se calentó después en un recipiente refractario a una temperatura de 1000°C a la velocidad de 60°C por hora, se mantuvo en esta temperatura durante 2 horas y después se calentó a una temperatura de 3000°C durante un periodo de aproximadamente 1 hora, manteniéndose en tal temperatura durante 2 horas.

15 Se encontró que la varilla producida de este modo tenía un coeficiente de dilatación térmica longitudinal (a favor del grano) de  $-0,67 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Las medidas se llevaron a cabo con muestras que tenían dimensiones de 1 cm x 2 cm x 12,7 cm, que habían sido cortadas de la varilla a favor del grano.

20 Por otra parte, se encontró que una varilla producida partiendo de la misma pez aglutinante y coque obtenido de la misma pez precursora que el coque producido según la descripción anterior, pero del modo convencional, tenía un coeficiente de dilatación térmica longitudinal (a favor del grano) de  $0,67 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ .

25

#### EJEMPLO 2

Una parte de la pez con mesofase descrita en el Ejemplo 1 se extruyó de modo continuo a través de una hilera que contenía 128 orificios de 0,10 mm de diámetro a una temperatura de aproximadamente 370°C, bajo atmósfera de nitrógeno, para producir filamentos de 50 a 85 micras de diámetro. Parte de estos filamentos fueron extendidos en una capa delgada y se hicieron pasar a través de un horno con corriente de aire mantenido a 380°C. El tiempo de permanencia de los filamentos en el horno fué de aproximadamente 5 minutos. Se colocaron unos 300 gramos de los filamentos endurecidos por calor, que tenían longitudes comprendidas entre aproximadamente 1 y 5 mm, en un vaso Pyrex y se calentó en un recipiente refractario a una temperatura de 500°C a la velocidad de 60°C por hora, se mantuvo en esta temperatura durante 3 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. Los filamentos fueron retirados entonces del vaso y se volvieron a calentar en un crisol de grafito a una temperatura de 1000°C, a la velocidad de 60°C por hora, donde la temperatura se mantuvo durante 5 horas más.

Los filamentos calcinados de este modo se mezclaron después con una pez de alquitrán de hulla de punto de reblandecimiento de 110°C, en la proporción de 100 partes en peso de filamentos con respecto a 51 partes en peso de pez (66 por ciento en peso de filamentos y 34 por

ciento en peso de aglutinante). La mezcla resultante se colocó después en una extrusora de hélice, se hizo vacío en la cámara de la extrusora y la mezcla se sometió a extrusión para obtener una varilla de 2 centímetros de diámetro, a una temperatura de aproximadamente 120°C, empleando una presión de extrusión de 23,8 kg/cm<sup>2</sup>.

La varilla extruida se calentó después en un recipiente refractario a una temperatura de 1000°C, a la velocidad de 60°C por hora, se mantuvo en esta temperatura durante 2 horas y después se calentó adicionalmente a una temperatura de 3000°C durante un periodo de aproximadamente 1 hora, manteniéndola en tal temperatura durante 2 horas.

Se encontró que la varilla producida de este modo tenía un coeficiente de dilatación térmica longitudinal (a favor del grano) de  $-0,14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Se hicieron las determinaciones en muestras que tenían dimensiones de 1 cm x 2 cm x 12,7 cm que habían sido cortadas de la varilla a favor del grano.

Por otra parte, se encontró que una varilla producida con la misma pez aglutinante y coque obtenido a partir de la misma pez precursora que el coque producido conforme a la descripción anterior, pero de modo convencional, tenía un coeficiente de dilatación térmica longitudinal (a favor del grano) de  $0,67 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ .

### EJEMPLO 3

Se empleó una pez de alquitrán de hulla comercial, para producir una pez que poseía un contenido de mesofase de aproximadamente 55 por ciento en peso aproximadamente. La pez precursora tenía una densidad de 1,28 g/cc, un punto de reblandecimiento de 113°C y contenía 0,7 por ciento en peso de sustancias insolubles en quinoleína (I.Q se determinó mediante extracción con quinoleína a 75°C). Los análisis químicos pusieron de manifiesto un contenido de carbono de 93,8%, un contenido de hidrógeno de 4,70%, un contenido de azufre de 0,4% y 0,007% de cenizas.

La pez con mesofase se produjo calentando la pez de alquitrán de hulla precursora a una temperatura de aproximadamente 400°C, durante unas 18 horas, bajo atmósfera de nitrógeno. Después de calentar, la pez contenía 55 por ciento en peso de sustancias insolubles en piridina, lo que indicaba que la pez poseía un contenido de mesofase próximo al 55% (I.P. se determinó por extracción en Soxhlet con piridina hirviente).

Una parte de esta pez fué hilada de modo continuo, para obtener fibras de aproximadamente 15 micras de diámetro, a una temperatura de 400°C, bajo atmósfera de nitrógeno. Parte de esta fibra se calentó después en un horno provisto de corriente de aire, a una temperatura de 275°C

durante un periodo de aproximadamente una hora, donde la temperatura se mantuvo durante aproximadamente una hora más para endurecer por calor la fibra. Aproximadamente, 300 gramos de la fibra endurecida por calor fueron cortados a longitudes de 2,5 cm, se colocaron en un vaso Pyrex y se calentaron en un recipiente refractario a una temperatura de 500°C, a la velocidad de 60°C por hora, se mantuvo en esta temperatura durante 3 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. Las fibras fueron retiradas entonces del vaso y se volvieron a calentar en un crisol de grafito a una temperatura de 1000°C, a la velocidad de 60°C por hora, donde la temperatura se mantuvo durante 5 horas más.

La fibra calcinada de este modo se molió después produciendo un "polvo" constituido por partículas con longitudes hasta aproximadamente 200 micras. El "polvo" molido se mezcló con una pez de alquitrán de hulla de punto de reblandecimiento de 110°C, en la proporción de 100 partes en peso de "polvo" para 40 partes en peso de pez (71 por ciento en peso de "polvo" y 29 por ciento en peso de aglutinante). La mezcla resultante se colocó después en una extrusora con hélice, se hizo vacío en la cámara de la extrusora y la mezcla se sometió a extrusión proporcionando varillas de 2 centímetros de diámetro a una temperatura de aproximadamente 120°C, empleando una presión de extru-

sión comprendida entre  $30,8 \text{ kg/cm}^2$  y  $32,2 \text{ kg/cm}^2$ .

5 La varilla extruida se calentó después en un recipiente refractario a una temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$  a la velocidad de  $60^{\circ}\text{C}$  por hora, se mantuvo en esta temperatura durante 2 horas, y después se calentó adicionalmente a una temperatura de  $3000^{\circ}\text{C}$  durante un periodo de aproximadamente 1 hora y se mantuvo en tal temperatura durante 2 horas.

10 Se encontró que la varilla producida de este modo tenía un coeficiente de dilatación térmica longitudinal (a favor del grano) de  $0,06 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Las determinaciones se hicieron en muestras que tenían dimensiones de  $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 12,7 \text{ cm}$ , que habían sido cortadas a favor del grano de la varilla.

15 Por otra parte, se encontró que una varilla producida partiendo de la misma pez aglutinante y coque obtenido a partir de la misma pez precursora que el coque producido conforme a la descripción anterior, pero del modo convencional, tenía un coeficiente de dilatación térmica longitudinal (a favor del grano) de  $0,52 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ .

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 27 de Septiembre de 1.974, bajo el número 510.039, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- REIVINDICACIONES -

5                    Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10                    1ª.- Un procedimiento mejorado para producir  
cuerpos de grafito que poseen coeficientes de dilatación  
térmica longitudinal bajos, que comprende mezclar un coque orientado con un aglutinante termoplástico carbonizable, extruir la mezcla resultante para obtener la forma deseada y carbonizar y grafitizar después el artículo con-  
15                    figurado para producir un cuerpo de grafito, en el que la  
mejora comprende emplear un coque que ha sido preparado transformando continuamente una pez carbonosa que posee un contenido de mesofase comprendido entre 40 por ciento en peso y 90 por ciento en peso, en un cuerpo configurado,  
20                    siendo dicha pez una que bajo condiciones estables forma una mesofase en masa que tiene grandes zonas coalescidas de más de cien micras, calentando el cuerpo configurado en una atmósfera oxidante a una temperatura suficientemente elevada y durante un período de tiempo suficientemente  
25                    prolongado para endurecer por calor el cuerpo hasta

5 un grado que permitirá que éste mantenga su forma al calentarlo a temperaturas más elevadas, y calentando después adicionalmente el cuerpo endurecido por calor en una atmósfera desprovista de oxígeno, a una temperatura suficientemente elevada para producir un coque altamente orientado.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la pez con mesofase se transforma continuamente en un cuerpo configurado, por extrusión.

10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la pez con mesofase se transforma continuamente en un cuerpo configurado mediante hilado de fibras.

15 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la pez con mesofase se transforma continuamente en un cuerpo configurado mediante calandrado.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que la atmósfera oxidante empleada para endurecer por calor el cuerpo configurado, es aire.

20 6ª.- Un procedimiento mejorado para producir cuerpos de grafito.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

25

Esta Memoria consta de treinta y una hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, -9 OCT. 1975

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder. *[Signature]*

10

15

20

25

3-10-75  
IGF.

- 31 -