

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-64049

(P2013-64049A)

(43) 公開日 平成25年4月11日(2013.4.11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9C 1/48 (2006.01)	CO9C 1/48	4G146
CO9C 1/54 (2006.01)	CO9C 1/54	4J037
CO9C 1/44 (2006.01)	CO9C 1/44	
CO9C 1/56 (2006.01)	CO9C 1/56	
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02 1O1F	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2011-202704 (P2011-202704)	(71) 出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 日本橋三井タワー
(22) 出願日	平成23年9月16日 (2011.9.16)	(72) 発明者	藤澤 宏樹 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内
		(72) 発明者	川崎 卓 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内
		(72) 発明者	坂下 拓志 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンブラック複合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 導電性付与能力に優れ、容易に樹脂又はゴム等に分散可能であるカーボンブラック複合体及び、その製造方法を提供する。

【解決手段】 マイクロトラックによる粒度分布測定の中央値が5 μm以下、濃度が1.0質量%以上10質量%以下の繊維状炭素スラリーを、炭化水素と1500以上の非酸化雰囲気下で熱処理する繊維状炭素と非繊維状炭素のカーボンブラック複合体の製造方法。

繊維状炭素を機械的微細処理及び/又は化学的微細処理することが好ましい。機械的微細処理にビーズミル、振動ミル、ボールミル、ロットミル、ディスクミル又はミキサーを用いることが好ましい。化学的微細処理が分散剤処理及び/又は酸処理であることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マイクロトラックによる粒度分布測定 of 中央値が 5 μm 以下、濃度が 1.0 質量% 以上 10 質量% 以下の繊維状炭素スラリーを、炭化水素と 1500 以上の非酸化雰囲気下で熱処理する繊維状炭素と非繊維状炭素のカーボンブラック複合体の製造方法。

【請求項 2】

繊維状炭素を機械的微細処理及び/又は化学的微細処理する請求項 1 に記載のカーボンブラック複合体の製造方法。

【請求項 3】

機械的微細処理がビーズミル、振動ミル、ボールミル、ロットミル、ディスクミル又はミキサーを用いることを特徴とする請求項 2 に記載のカーボンブラック複合体の製造方法。 10

【請求項 4】

化学的微細処理が分散剤処理及び/又は酸処理である請求項 2 に記載のカーボンブラック複合体の製造方法。

【請求項 5】

非繊維状炭素がアセチレンブラックである請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のカーボンブラック複合体の製造方法。

【請求項 6】

繊維状炭素の直径が 200 nm 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のカーボンブラック複合体の製造方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンブラック複合体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ゴム、樹脂等にカーボンブラックを含有させ、導電性を付与させるということが行われている。特にアセチレンブラックは炭素粒子の連鎖構造を有するため、一般のカーボンブラックと比較して導電性の付与能力に優れている。 30

しかしながら、近年、樹脂等の本来の特性を低下させずに高い導電性を付与することが出来る導電剤が求められており、この要求を満たすためには、導電付与効果が一段と優れたカーボンブラックを開発する必要がある。

【0003】

このような問題に対して、導電剤にカーボンナノチューブを用いることが提案されているが、分散性が悪く、非常に高価である。

また、アセチレンブラックの反応場でカーボンナノチューブを生成させるという提案がなされている（特許文献 1）が、アセチレンブラックとカーボンナノチューブを同じ生成場で製造するため、安定した物性の生成物を作製し続けることが難しい。

さらに、カーボンナノチューブを生成した後、アセチレンブラックと複合化させる方法も提案がなされている（特許文献 2, 3, 4）が、カーボンナノチューブの凝集による物性の低下がおこることがあり、凝集体を解砕するために樹脂等を長時間混練を行うと、樹脂等の本来の特性を低下させることがある。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】 WO / 2007 / 013678

【特許文献 2】 特開 2010 31214 号公報

【特許文献 3】 特開 2010 77313 号公報

【特許文献 4】 特開 2010 248397 号公報 50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明の目的は、導電性付与能力に優れ、容易に樹脂又はゴム等に分散可能であるカーボンブラック複合体及び、その製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明は、上記の課題を解決するために、以下の手段を採用する。

(1) マイクロトラックによる粒度分布測定 of 中央値が $5\ \mu\text{m}$ 以下、濃度が 1.0 質量% 以上 10 質量% 以下の繊維状炭素スラリーを、炭化水素と 1500 以上の非酸化雰囲気下で熱処理する繊維状炭素と非繊維状炭素のカーボンブラック複合体の製造方法。

(2) 繊維状炭素を機械的微細処理及び/又は化学的微細処理する前記(1)に記載のカーボンブラック複合体の製造方法。

(3) 機械的微細処理がビーズミル、振動ミル、ボールミル、ロットミル、ディスクミル又はミキサーを用いることを特徴とする前記(2)に記載のカーボンブラック複合体の製造方法。

(4) 化学的微細処理が分散剤処理及び/又は酸処理である前記(2)に記載のカーボンブラック複合体の製造方法。

(5) 非繊維状炭素がアセチレンブラックである前記(1)~(4)のいずれか一項に記載のカーボンブラック複合体の製造方法。

(6) 繊維状炭素の直径が $200\ \text{nm}$ 以下である前記(1)~(5)のいずれか一項に記載のカーボンブラック複合体の製造方法。

【発明の効果】**【0007】**

本発明のカーボンブラック複合体は、従来のカーボンブラックよりも導電性付与能力に優れており、樹脂、ゴム等に容易に分散させることが出来る。

【発明を実施するための形態】**【0008】**

本発明のカーボンブラック複合体は、繊維状炭素とカーボンブラックが連結しているものである。

連結とは単なる接触ではなく、炭素質で物理的に融着していることを意味し、通常の機械的操作では容易に分離されることなく、連結された繊維状炭素とカーボンブラック間で接触抵抗なしで電子が自由に移動できるものである。そのため、樹脂等と混合した際もカーボンブラック複合体のまま存在し、良好な分散性が得られると同時に高導電性が保たれる。繊維状炭素単独では、樹脂等の他の材料と混合する場合、配向や繊維同士の絡み合いのため、良好な分散性を得ることが困難であり、導電性にバラツキが生じる。カーボンブラックと繊維状炭素を単純に混合した場合は形状が異なるため更にバラツキが大きくなるが、本発明のカーボンブラック複合体は導電性の安定性に優れていることが特長の一つである。ここで繊維状炭素は $1\sim 50$ 質量%であることが好ましい。繊維状炭素が 1 質量%未満であると、十分な導電性が得られず、 50 質量%を超えるとカーボンブラックとの連結が十分でなくなると同時に、繊維状炭素の凝集などのため分散性が著しく低下する。

【0009】

本発明のカーボンブラック複合体で使用される繊維状炭素とは、炭素繊維(カーボンファイバー)、気相成長炭素繊維(VGCF)、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等である。本発明においては繊維状炭素を適宜選択可能であるが、繊維状炭素は直径が $200\ \text{nm}$ 以下であることが好ましい。

【0010】

本発明のカーボンブラック複合体は、繊維状炭素を炭化水素の熱分解中に導入する方法で製造される。この製造方法を用いることでカーボンブラック複合体の JIS K 1469 に規定される灰分を 1.0 質量% 以下にすることが出来る。

【 0 0 1 1 】

本発明のカーボンブラック複合体に用いる繊維状炭素は、炭化水素の熱分解温度以上の高温場に供給し、熱処理することにより生成することができる。炭化水素の熱分解温度は、特に500～1000であることが好ましい。炭化水素として、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン等の2重結合を有する不飽和炭化水素、アセチレン、プロピン、ブチン等の3重結合を有する不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等を用いることが出来る。また、一酸化炭素や二酸化炭素等も使用できる。中でも、一酸化炭素を使用したものは、直径が30nm以下と非常に細かく、表面に欠陥を持つため、アセチレンブラックと結合しやすく作製される複合体も小粒子径になるため特に好ましい。

10

【 0 0 1 2 】

繊維状炭素化触媒、助触媒としては、Co, Mn, Fe, Mo, S, V, Cr等の微粒子及びそれらの酸化物を用いることが出来る。

【 0 0 1 3 】

本発明のカーボンブラック複合体におけるカーボンブラックは、炭化水素の熱分解温度以上の高温場で生成することが好ましく、特に1800～2200で生成することが好ましい。炭化水素として、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン等の2重結合を有する不飽和炭化水素、アセチレン、プロピン、ブチン等の3重結合を有する不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等を用いることが出来る。中でもエチレン、アセチレン、ブタジエンは、自己発熱分解反応であるため、反応炉の中心部分でも高温を維持でき、繊維状炭素の欠陥に吸着されやすいため好ましく、特にアセチレンが好ましい。また、炭化水素の供給量は0.6～6m³/hであることが好ましい。

20

【 0 0 1 4 】

本発明のカーボンブラック複合体における球状炭素粒子、繊維状炭素のスラリーを製造するときの溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類や、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等、また、分散剤の使用や酸処理を行うことにより、水を使用することも出来る。

【 0 0 1 5 】

本発明のカーボンブラック複合体における繊維状炭素スラリーを製造するときは、ビーズミル、振動ミル、ボールミル、ロットミル、ディスクミルまたはヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー等で機械的に微粉碎若しくは分散したものをを用いることが好ましく、特にビーズミル、振動ミル、ボールミルを使用することが好ましい。また、プレ分散をボール(直径1～10mm)を使用し、その後、ビーズ(直径0.1～1mm)を使用することが好ましい。ミルに使用するボール及びビーズはアルミナ、ジルコニア等の摩耗に強いセラミックスであることが好ましい。また、前処理として分散剤及び/又は酸処理による処理を行うと、溶媒への分散性が向上するため好ましい。

30

【 0 0 1 6 】

上記界面活性剤は、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤を用いることが出来る。特に、トリトンX-100、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムはカーボンナノチューブの分散に優れた効果を示すため好ましい。

40

【 0 0 1 7 】

上記酸処理方法として、塩酸、硫酸、硝酸等の酸により表面改質を行うことが出来る。また、酸素雰囲気下による燃焼やオゾン処理を行うことで表面改質を行うことも出来る。

【 0 0 1 8 】

上記スラリーの粒度分布は粒度分布の中央値が5μm以下であることが好ましく、特に2μm以下であることが好ましい。スラリー濃度は1.0質量%以上10質量%以下であることが好ましい。特に有機溶媒を使用する場合は、有機溶媒が熱分解してカーボンブラックとなるためスラリー濃度は5.0質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

50

【0019】

本発明のカーボンブラック複合体の粒度分布は、粒度分布の中央値が $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $3\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【実施例】

【0020】

次に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

(実施例1～3)

繊維状炭素は以下の方法で作製した。炭素源として一酸化炭素、触媒として酸化コバルト、酸化マンガンの混合粉を使用した。作製方法としては石英皿に触媒を敷き反応炉内に設置し、窒素、水素の混合ガス雰囲気中で置換した後、常温から 570 まで昇温し、 570 で触媒の還元処理を行った。その後、一酸化炭素を導入し繊維状炭素を生成した。次に、作製した繊維状炭素をエタノールに加え、直径 $6\ \text{mm}$ のアルミナボールを使用して振動ミルで 60 分間プレ分散を行い、その後、直径 $0.3\ \text{mm}$ のジルコニアビーズを使用してビーズミルで 90 分間分散させて、繊維状炭素が 5 質量%で粒度分布の中央値が $1\ \mu\text{m}$ のスラリーを作製した。

その後、 2000 に加熱した反応炉(炉長 $2\ \text{m}$ 、炉直径 $0.2\ \text{m}$)の炉頂に設置された二本のノズル(一流体ノズル、二流体ノズル)の一方の二流体ノズル{外径(窒素ガスライン): $2\ \text{mm}$ 、内径(スラリーライン): $1.5\ \text{mm}$ }から上記カーボンスラリーをスラリー流量 $3, 6, 12\ \text{L/時間}$ で噴霧し、もう一方の一流体ノズル(内径: $10\ \text{mm}$)からアセチレンガスを $0.3\ \text{m}^3/\text{時間}$ で流し、複合化を行った。生成されたカーボンブラック複合体は炉下部に直結されたバグフィルターから捕集した。このときのカーボンブラック複合体の粒度を表1に示す。また、それらについての評価結果を表1に示す。

【0021】

実施例4, 5, 6として実施例1に記載された方法で繊維状炭素をエタノールに加え、振動ミルで 60 分間プレ分散を行い、その後、直径 $0.3\ \text{mm}$ のジルコニアビーズを使用してビーズミルで 30 分間分散させて、カーボンが $1, 3, 10$ 質量%で粒度分布の中央値が $1\ \mu\text{m}$ のスラリーを作製した。また、比較例1, 2として、実施例4, 5の方法に基づきカーボンが $0.5, 12$ 質量%で粒度分布の中央値が $1\ \mu\text{m}$ のスラリーを作製した。その後、 2000 に加熱した反応炉(炉長 $2\ \text{m}$ 、炉直径 $0.2\ \text{m}$)の炉頂に設置された二本のノズル(一流体ノズル、二流体ノズル)の一方の二流体ノズル{外径(窒素ガスライン): $2\ \text{mm}$ 、内径(スラリーライン): $1.5\ \text{mm}$ }から上記カーボンスラリーをスラリー流量 $3\ \text{L/時間}$ と、窒素ガス流量: $36\ \text{m}^3/\text{時間}$ で噴霧し、もう一方の一流体ノズル(内径: $10\ \text{mm}$)からアセチレンガスを $0.06, 0.18, 0.60\ \text{m}^3/\text{時間}$ で流し、複合化を行った。比較例1, 2として、アセチレンガスを $0.03, 0.72\ \text{m}^3/\text{時間}$ で流し、複合化を行った。生成されたカーボンブラック複合体は炉下部に直結されたバグフィルターから捕集した。

【0022】

実施例7, 8として、実施例1の方法で繊維状炭素を生成して、水溶媒で分散剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを繊維状炭素と質量比で $1:1$ になるように混ぜて、粒度分布の中央値が $1\ \mu\text{m}$ の繊維状炭素のスラリーを作製した。その後、実施例1のアセチレン反応炉にアセチレンガスを炉頂に設置された二本のノズルの一方の二流体ノズル{外径(窒素ガスライン): $2\ \text{mm}$ 、内径(スラリーライン): $1.5\ \text{mm}$ }から上記スラリーを $3, 12\ \text{L/時間}$ で噴霧し、もう一方の一流体ノズル(内径: $10\ \text{mm}$)からアセチレンガスを $0.5, 1.8\ \text{m}^3/\text{時間}$ で流し、複合化を行った。

【0023】

実施例9として、実施例1の方法に基づき炭素源として、アセチレンを導入せずエタノールのみとして、複合化を行った。

【0024】

実施例10, 11として、実施例1の方法に基づきカーボンブラック生成温度を 170

0 , 1 5 0 0 にして複合化を行った。また、比較例 3 として、実施例 1 の方法に基づきカーボンブラック生成温度を 1 4 0 0 にして複合化を行った。

【 0 0 2 5 】

実施例 1 2 , 1 3 として、実施例 1 の方法に基づきスラリーの粒度分布の中央値が 2 , 5 μm になるようにして複合化を行った。また、比較例 4 として、実施例 1 の方法に基づきスラリーの粒度分布の中央値が 7 μm になるようにして複合化を行った。

【 0 0 2 6 】

比較例 5 については、実施例 1 に記載された方法で繊維状炭素を作製し、スラリーとはしないで、スクリーフィーダーで 1 6 0 g / 時間で反応炉 (炉長 2 m、炉直径 0 . 2 m) の炉頂に設置された 2 本のノズルの一方から供給し、もう一方からはアセチレンガス (純度 9 9 %) を流量 0 . 6 m³ / 時間で供給し、 2 0 0 0 で熱分解してカーボンブラックを生成し複合化を行った。

10

【 0 0 2 7 】

各物性の評価方法を以下に示す。

(1) 繊維状炭素の直径については透過型電子顕微鏡 (T E M) により、倍率 3 万倍で 1 0 0 本測定し、その平均径を求めた。

(2) 粉体抵抗は J I S K 1 4 6 9 に従い測定した。

(3) 粒度分布は、測定サンプルが粉体の場合には、 0 . 0 5 g をエタノール 3 0 m l に投入し、超音洗浄機 (アズワン社製、商品名「 U S C L E A N E R U S - 1 R 」) で 5 分間処理した後、マイクロトラック (日機装社製、商品名「 M T 3 3 0 0 E X I I 」) により測定した。測定サンプルがスラリーの場合には、そのままマイクロトラック (日機装社製、商品名「 M T 3 3 0 0 E X I I 」) により測定した。このとき循環器の溶媒はエタノールまたはスラリーで使用した溶媒を使用し、測定サンプルが適正濃度になるまで調整した。

20

(4) コンパウンド体積固有抵抗値測定による導電性評価

実施例 1 ~ 3 のカーボンブラック複合体 1 0 質量部を P S 樹脂 (東洋スチレン社製、商品名「 G 2 0 0 」) 9 0 質量部に配合し、混練機 (東洋精機製作所社製、商品名「 ラボプラスチックミル 」) を用いて、ブレード回転数 3 0 r p m、温度 2 2 0 で 2 分間混練した。この混練物を 2 0 0 に加熱し、 9 . 8 $\times 1 0^6$ P a の圧力で加圧成形して 2 \times 2 0 \times 9 0 m m の試験片を作製し、デジタルマルチメーター (横河電機社、商品名「 デジタルマルチメータ 7 5 6 2 」) を用い、 S R I 2 3 0 1 に準じて体積固有抵抗を測定した。

30

【 0 0 2 8 】

【表 1】

項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
<スラリー>									
粒度分布(中央値)	μm	1	1	1	1	1	1	1	1
カーボン含有量	wt%	5	5	5	1	3	10	5	5
噴霧流量	L/h	3	6	12	3	3	3	3	12
噴霧径	μm	2.33	3.00	4.74	2.18	2.29	2.96	2.26	4.19
<複合化条件>									
複合化温度	$^{\circ}\text{C}$	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
アセチレンガス	L/h	0.30	0.30	0.30	0.06	0.18	0.60	0.50	1.80
<複合体物性>									
粒度分布(中央値)	μm	2.62	3.11	4.98	2.09	2.11	2.98	2.33	4.56
粉体抵抗値	Ωcm	0.09	0.09	0.10	0.16	0.13	0.16	0.11	0.13
コンパウンド抵抗値	Ωcm	13	18	22	25	23	43	13	21

【 0 0 2 9 】

【表 2】

項目		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
<スラリー>						
粒度分布(中央値)	μm	1	1	1	2	5
カーボン含有量	wt%	5	5	5	5	5
噴霧流量	L/h	3	3	3	3	3
噴霧径	μm	2.33	2.33	2.33	3.66	4.98
<複合化条件>						
複合化温度	$^{\circ}\text{C}$	2000	1700	1500	2000	2000
アセチレンガス	L/h	-	0.30	0.30	0.30	0.30
<複合体物性>						
粒度分布(中央値)	μm	2.58	3.78	4.88	4.08	5
粉体抵抗値	Ωcm	0.15	0.13	0.15	0.09	0.10
コンパウンド抵抗値	Ωcm	22	30	42	20	29

【 0 0 3 0 】

【表 3】

項目		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
<スラリー>						
粒度分布(中央値)	μm	1	1	1	7	-
カーボン含有量	wt%	0.5	12	5	5	-
噴霧流量	L/h	3	3	3	3	-
噴霧径	μm	2.29	3.12	2.33	7.01	-
<複合化条件>						
複合化温度	$^{\circ}\text{C}$	2000	2000	1400	2000	2000
アセチレンガス	L/h	0.03	0.72	0.30	0.30	0.60
<複合体物性>						
粒度分布(中央値)	μm	2.69	3.11	8.33	10.22	16.28
粉体抵抗値	Ωcm	0.22	0.21	0.20	0.17	0.19
コンパウンド抵抗値	Ωcm	401	90	102	532	489

【0031】

表1から表3に、実施例と比較例のスラリー、複合化条件、複合体の物性について示す。表1から表3より、本発明の実施例によって得られたカーボンブラック複合体は、比較例1～5によって得られたカーボンブラック複合体と比べて短時間の混練でコンパウンド抵抗が低くなり、従来のカーボンブラック複合体より優れた導電性付与効果を発揮した。本発明により、導電性付与能力に優れた分散されたカーボンブラック複合体を連続的に製造方法することが可能となった。

【産業上の利用可能性】

【0032】

本発明のカーボンブラック複合体は樹脂、ゴムへの導電性付与剤の他に、一次電池、二次電池、燃料電池、キャパシタ等の電池用導電剤等として利用することが出来る。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G146 AA11 AA19 AB01 AC02B AD22 BA08 BA12 BA48 BC08 BC23
BC25 BC26 BC33B BC43 BC44 CB19 CB33 CB39
4J037 AA01 AA02 BB02 BB03 BB05 BB14 BB28 BB36 DD01 DD05
EE29