

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 11 月 20 日(20.11.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/185452 A1

- (51) 国際特許分類:
C09C 1/48 (2006.01) H01B 1/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) H01B 1/24 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062845
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 14 日(14.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-102327 2013 年 5 月 14 日(14.05.2013) JP
特願 2013-102328 2013 年 5 月 14 日(14.05.2013) JP
特願 2013-102329 2013 年 5 月 14 日(14.05.2013) JP
- (71) 出願人: ライオン株式会社(LION CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番
7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 河野 洋一郎(KOHNO Youichirou); 〒
1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ラ
イオン株式会社内 Tokyo (JP). 小松 英男(KO-
MATSU Hideo); 〒1308644 東京都墨田区本所一丁
目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 猪
俣 和也(INOMATA Kazuya); 〒1308644 東京都墨
田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内
Tokyo (JP). 江幡 勝由(EBATA Katsuyoshi); 〒
1308644 東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ラ
イオン株式会社内 Tokyo (JP). 深野 雅史
(FUKANO Masafumi); 〒1308644 東京都墨田区本
所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内 Tokyo

(JP). 服部 剛(HATTORI Takeshi); 〒1008251 東京
都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱化学株
式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒
1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CARBON BLACK, ELECTRICALLY CONDUCTIVE RESIN COMPOSITION, AND ELECTRODE MIXTURE

(54) 発明の名称: カーボンブラック、導電性樹脂組成物及び電極合材

(57) Abstract: This carbon black has a BET specific surface area of 350-650 m²/g, has a DBP oil absorption quantity of 270-340 cm³/100 g, and has a ratio of D90 diameter (D₉₀) relative to mode diameter (D_{mod}) (D₉₀/D_{mod}), as measured using the aggregate diameter measurement method disclosed in JIS K6217-6, of 1.90-2.20. This electrically conductive resin composition contains this carbon black and a resin. This electrode mixture contains this carbon black, a composite metal oxide and a binder resin.

(57) 要約: 本発明のカーボンブラックは、BET比表面積が350～650 m²/gで、かつDBP吸油量が270～340 cm³/100 gであり、さらにJIS K6217-6に記載の凝集体径の測定方法により測定される、モード径(D_{mod})に対するD90径(D₉₀)の比D₉₀/D_{mod}が1.90～2.20である。本発明の導電性樹脂組成物は、本発明のカーボンブラックと、樹脂とを含有する。本発明の電極合材は、本発明のカーボンブラックと、複合金属酸化物と、バインダー樹脂とを含有する。



WO 2014/185452 A1

明 細 書

発明の名称：カーボンブラック、導電性樹脂組成物及び電極合材
技術分野

[0001] 本発明は、カーボンブラック、並びに当該カーボンブラックを含有する導電性樹脂組成物及び電極合材に関する。

本願は、2013年5月14日に日本に出願された特願2013-102327号、特願2013-102328号及び特願2013-102329号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 電気絶縁体である樹脂材料等に導電性を付与する目的でカーボンブラックを配合することが広く行われている。また、電極材、自動車用の導電性材料、半導体パッケージ等の様々な分野において、電気絶縁体である熱可塑性樹脂にカーボンブラックを配合して導電性を付与した導電性樹脂組成物が広く用いられている。該導電性樹脂組成物によって優れた導電性を有する導電性物品を得るためには、カーボンブラックの導電性が重要である。また、電池の電極材としては、例えば、集電体と、該集電体上に複合金属酸化物、導電材及びバインダー樹脂を含む電極合材によって形成された活物質層とを有するものが挙げられる。当該導電材としては、カーボンブラックが広く用いられている。優れた電池性能を得るためには、カーボンブラックの導電性付与効果が優れていることが重要である。

優れた導電性が得られるカーボンブラックとしては、例えば、以下に示すものが知られている。

(i) 液状炭化水素（原料油）を、炉内において分子状酸素及び水蒸気の存在下に部分酸化反応させて合成ガスを製造すると同時に得られる、DBP吸油量が $290 \sim 640 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ のカーボンブラック（例えば、特許文献1～4）。

(ii) 液状炭化水素（原料油）を、炉内において分子状酸素及び水蒸気の

存在下に部分酸化反応させて合成ガスを製造すると同時に得られる、DBP吸油量が $400\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 以上で、かつ比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のカーボンブラック（例えば、特許文献5）。

[0003] しかし、高いDBP吸油量と、優れた導電性付与効果を有する上記カーボンブラックは、溶剤等の分散媒への分散性が悪く、高分子材料等に均一に付与することが難しい。また、このカーボンブラックを導電性樹脂組成物に用いると、製造される導電性物品の表面平滑性が低下しやすい。また、このカーボンブラックを電極合材に用いると、内部短絡等の不具合が生じやすい。

一方、比表面積が小さく、分散媒への分散性に優れたカーボンブラックとしては、アセチレンブラック等が知られている。しかし、アセチレンブラック等を用いた場合は、導電性付与効果が低く、優れた導電性を有する導電性材料が得られ難い。また、アセチレンブラック等を導電性樹脂組成物に用いた場合は、製造される導電性物品において高い機械強度を得られ難い。また、アセチレンブラック等を電極合材に用いた場合は、十分な電池性能が得られ難い。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開昭60-60912号公報
特許文献2：特開昭60-67564号公報
特許文献3：特開昭60-88073号公報
特許文献4：特開昭60-152569号公報
特許文献5：特開昭60-197763号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、良好な分散性と導電性が両立されたカーボンブラックを提供する。また、本発明は、高い機械強度と、優れた表面平滑性及び導電性とを兼ね備えた導電性物品を製造できる導電性樹脂組成物を提供する。また、本発

明は、内部短絡等の不具合が生じ難く、かつ優れた電池性能が得られる電極材を製造できる電極合材を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明のカーボンブラックは、下記条件（１）～（３）を満たす。

（１）ＢＥＴ比表面積が $350 \sim 650 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

（２）ＤＢＰ吸油量が $270 \sim 340 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ である。

（３）ＪＩＳ Ｋ 6217-6に記載の凝集体径の測定方法により測定される、モード径（ D_{mod} ）に対する D_{90} 径（ D_{90} ）の比 D_{90}/D_{mod} が $1.90 \sim 2.20$ である。

本発明の導電性樹脂組成物は、上記カーボンブラックと、樹脂とを含有する。

本発明の電極合材は、上記カーボンブラックと、複合金属酸化物と、バインダー樹脂とを含有する。

発明の効果

[0007] 本発明のカーボンブラックは、良好な分散性と導電性とを両立できる。また、本発明の導電性樹脂組成物を用いれば、高い機械強度と、優れた表面平滑性及び導電性とを兼ね備えた導電性物品を製造できる。また、本発明の電極合材を用いれば、内部短絡等の不具合が生じ難く、かつ優れた電池性能が得られる電極材を製造できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]モード径（ D_{mod} ）と D_{90} 径（ D_{90} ）の求め方を説明するためのグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] [カーボンブラック]

本発明のカーボンブラックは、下記条件（１）～（３）を満たす。下記条件（１）～（３）を満たすカーボンブラックにおいては、分散媒への良好な分散性と、良好な導電性とが両立される。また、本発明の導電性樹脂組成物

はこのカーボンブラックを含有するので、高い機械強度と、優れた表面平滑性及び導電性を兼ね備えた導電性物品を製造できる導電性樹脂組成物となる。また、本発明の電極合材はこのカーボンブラックを含有するので、優れた電池性能が得られる電極材を製造できる。

(1) B E T比表面積が $350 \sim 650 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

(2) D B P吸油量が $270 \sim 340 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ である。

(3) J I S K 6 2 1 7 - 6 に記載の凝集体径の測定方法により測定される、モード径 (D_{mod}) に対する D 9 0 径 (D_{90}) の比 D_{90}/D_{mod} が $1.90 \sim 2.20$ である。

[0010] 本発明のカーボンブラックの B E T比表面積は、 $350 \sim 650 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 $350 \sim 550 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $350 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。カーボンブラックの B E T比表面積が下限値以上であれば、添加時に良好な導電性が得られやすい。また、このカーボンブラックを導電性樹脂組成物に添加すると、導電性樹脂組成物の導電性が良好になり、優れた導電性を有する導電性物品を製造できる。また、高い機械強度を有する導電性物品を製造できる。また、このカーボンブラックを電極合材に添加すると、優れた電池性能が得られる。カーボンブラックの B E T比表面積が上限値以下であれば、添加時に良好な分散性が得られやすい。また、このカーボンブラックを導電性樹脂組成物に添加すると、樹脂中のカーボンブラックの分散性が良好になり、優れた表面平滑性を有する導電性物品を製造できる。また、このカーボンブラックを電極合材に添加すると、電極合材中のカーボンブラックの分散性が良好になり、電極材において内部短絡等の不具合が生じ難くなる。

なお、カーボンブラックの B E T比表面積は、A S T M D 3 0 3 7 に準拠した方法で測定される。

[0011] 本発明のカーボンブラックは、一次粒子が葡萄房状に連なった連鎖体からなる二次粒子で構成された粉末である。この葡萄房状連鎖体の空隙部分等に D B P (n-ジブチルフタレート) が吸収されるため、D B P吸油量はカー

ボンブラックが有する重要な指標値である。

本発明のカーボンブラックのDBP吸油量は、 $270 \sim 340 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ であり、 $270 \sim 320 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ であることが好ましく、 $285 \sim 315 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ であることがより好ましい。カーボンブラックのDBP吸油量が下限値以上であれば、添加時に良好な導電性が得られやすい。また、このカーボンブラックを導電性樹脂組成物に添加すると、樹脂中でカーボンブラックが効率良くネットワークを形成し、優れた導電性を有する導電性物品を製造できる。カーボンブラックのDBP吸油量が上限値以下であれば、良好な分散性を有するカーボンブラックが得られやすい。また、このカーボンブラックを導電性樹脂組成物に添加すると、樹脂中での分散性が良好となり、優れた表面平滑性を有する導電性物品を製造できる。

なお、カーボンブラックのDBP吸油量は、ASTM D 2414に準拠した条件で、サンプル量9gで測定される値である。

[0012] また、本発明のカーボンブラックにおいては、JIS K6217-6に記載の凝集体径の測定方法により測定される、モード径 (D_{mod}) に対するD90径 (D_{90}) の比 D_{90} / D_{mod} が $1.90 \sim 2.20$ であり、 $2.00 \sim 2.20$ であることが好ましく、 $2.10 \sim 2.20$ であることがより好ましい。前記比 D_{90} / D_{mod} が下限値以上であれば、分散性に優れた導電性樹脂組成物が得られる。前記比 D_{90} / D_{mod} が上限値以下であれば、導電性に優れた導電性樹脂組成物が得られる。また、上記の範囲内とすることで分散性、導電性に加えて、高い機械強度を有する導電性樹脂組成物が得られる。また、前記比 D_{90} / D_{mod} が前記範囲内であれば、安定した導電性能が発現する。

なお、D90径 (D_{90}) とは、体積基準で求めた粒度分布の全体積を100%とした累積体積分布曲線において90%となる点の粒子径、すなわち体積基準累積90%径を意味する。また、モード径 (D_{mod}) とは、粒度分布において最も出現比率が大きい粒子径、すなわち分布の極大値における粒子径を意味する。

比 D_{90} / D_{mod} は、粒度分布の広がりを表す指標となる。比 D_{90} / D_{mod} が

大きくなる、すなわち粒度分布がブロードとなると樹脂等への添加時に良好な分散性能が得られ易いが、導電性付与効果が低下する。そのため、導電性能と分散性能を両立するためには、比 D_{90}/D_{m0d} のコントロールが重要となる。

[0013] 本発明のカーボンブラックの D_{m0d} は、 $0.110 \sim 0.140 \mu m$ が好ましく、 $0.115 \sim 0.135 \mu m$ であることがより好ましい。 D_{m0d} が前記範囲内であれば、良好な分散性と導電性が両立されやすくなる。また、前記比 D_{90}/D_{m0d} が前記範囲内であれば、安定した導電性能が発現する。

本発明のカーボンブラックの D_{90} は、 $0.230 \sim 0.300 \mu m$ であることが好ましく、 $0.250 \sim 0.290 \mu m$ であることがより好ましい。 D_{90} が前記範囲内であれば、良好な分散性と導電性が両立されやすくなる。また、導電性と表面平滑性に優れた導電性樹脂組成物が得られやすい。

[0014] 本発明においては、分散媒への良好な分散性と、良好な導電性が両立されやすい点から、前記BET比表面積が $350 \sim 550 m^2/g$ であり、DBP吸油量が $270 \sim 320 cm^3/100g$ であり、前記比 D_{90}/D_{m0d} が $1.90 \sim 2.20$ であるカーボンブラックが特に好ましい。

[0015] 本発明のカーボンブラックの平均一次粒子径は、 $30 \sim 55 nm$ であることが好ましく、 $35 \sim 50 nm$ であることがより好ましい。カーボンブラックの平均一次粒子径が下限値以上であれば、分散媒への分散性がより良好になる。カーボンブラックの平均一次粒子径が上限値以下であれば、添加時に良好な導電性が得られやすい。また、良好な導電性樹脂組成物及び良好な導電性の電極合材が得られやすい。

なお、カーボンブラックの平均一次粒子径は、実施例に記載の方法で測定される。

[0016] 本発明のカーボンブラックの揮発分は、 0.8 質量%以下であることが好ましく、 0.5 質量%以下であることがより好ましい。カーボンブラックの揮発分が前記上限値以下であれば、添加時に良好な導電性能が得られやすい。また、良好な導電性樹脂組成物及び良好な導電性の電極合材が得られやす

い。

なお、カーボンブラックの揮発分は、実施例に記載の方法で測定される。

[0017] 本発明のカーボンブラックの灰分は、0.05質量%以下であることが好ましく、0.03質量%以下であることがより好ましい。カーボンブラックの灰分が上限値以下であれば、添加時に安定した導電性能が得られやすい。また、樹脂の強度低下が抑制されやすい。また、安定した導電性能を発現する電極材が得られやすい。

なお、カーボンブラックの灰分は、ASTM D 1506に準拠した方法で測定される。

[0018] 本発明のカーボンブラックの24M4DBP吸油量（カーボンブラックを165MPaで4回圧縮した圧縮油吸収量）は、130～200cm³/100gであることが好ましく、140～180cm³/100gであることがより好ましい。24M4DBP吸油量が下限値以上であれば、添加時に安定した導電性能が得られやすい。また、安定した導電性能を有する電極材が得られやすい。24M4DBP吸油量が上限値以下であれば、添加時に良好な分散性が得られやすい。また、良好な分散性を有する電極材が得られやすい。

24M4DBP吸油量は、JIS K 6217-4に記載の条件でサンプル量20gを用いて測定される。

[0019] 本発明のカーボンブラックにおいては、ヨウ素吸着量が420～660mg/gで、かつ1質量%水溶液のpHが9～11であることが好ましい。これにより、添加時に安定な導電性が得られやすい。また、導電性と表面平滑性に優れた導電性樹脂組成物が得られやすい。また、導電性能の安定した電極材が得られやすい。

ヨウ素吸着量は、JIS K 6217-1に記載の方法で測定される。

[0020] 本発明のカーボンブラックにおけるBET比表面積に対するCTAB（セチルトリメチルアンモニウムブロマイド）吸着比表面積との比（CTAB/BET）は、0.3～0.8であることが好ましく、0.6～0.8であることがより好ましい。前記比（CTAB/BET）が前記範囲内であれば、

安定な分散性能が得られやすい。また、導電性と表面平滑性に優れた導電性樹脂組成物が得られやすい。

C T A B 吸着比表面積は、J I S K 6 2 1 7 - 3 に記載の条件で測定される。

[0021] (カーボンブラックの製造方法)

本発明のカーボンブラックの製造方法としては、オイルファーネス法 (oil-furnace method) が挙げられる。

オイルファーネス法の具体例としては、例えば、原料油を、炉内において分子状酸素及び水蒸気の存在下に部分酸化反応させることにより、合成ガスを生成させると同時にカーボンブラックを製造する方法等が挙げられる。

カーボン製造炉としては、例えば G E (General Electric) 炉、S G (Shell Gasification) 炉が挙げられ、特に S G 炉が好ましい。

[0022] 前記条件 (1) ~ (3) を満たすカーボンブラックを得るためには、原料油 1 トン当たりの炉内に供給される水蒸気の比 (スチーム比)、原料油 1 トン当たりに炉内に供給される分子状酸素の比 (酸素比)、及び単位時間当たり炉内に供給される原料油の供給量をコントロールするとともに、原料油をエマルジョン化しないことが重要である。すなわち、これらの 4 項目に相当する製造条件を全てコントロールすることが重要である。特に条件 (3) を満たすためには、原料油の供給量のコントロール及び原料油のエマルジョン化の抑制が特に重要となる。

[0023] スチーム比は、原料油 1 トン当たり 2 0 0 ~ 4 5 0 k g / t であることが好ましく、2 5 0 ~ 3 0 0 k g / t であることがより好ましい。スチーム比が前記範囲内であれば、条件 (1) ~ (3) を満たすカーボンブラックが得られやすい。

[0024] 酸素比は、原料油 1 トン当たり 5 0 0 ~ 6 5 0 N m³ であることが好ましく、5 5 0 ~ 6 0 0 N m³ であることがより好ましい。酸素比が前記範囲内であれば、条件 (1) ~ (3) を満たすカーボンブラックが得られやすい。

[0025] 単位時間当たり炉内に供給される原料油の供給量は、1 0 0 0 ~ 1 8 0 0

k g / 時間であることが好ましく、1 2 0 0 ~ 1 6 0 0 k g / 時間であることがより好ましい。単位時間当たり炉内に供給される原料油の供給量が前記範囲内であれば、条件（１）～（３）を満たすカーボンブラックが得られやすい。

原料油はエマルジョン化しないでフィードさせることが好ましい。これにより、条件（１）～（３）を満たすカーボンブラックが得られやすい。

[0026] 炉内温度は、1 2 5 0 ~ 1 3 5 0 °Cであることが好ましく、1 3 0 0 ~ 1 3 5 0 °Cであることがより好ましい。

炉内圧力は、1 5 ~ 4 5 k g / c m²であることが好ましく、2 5 ~ 3 5 k g / c m²であることがより好ましい。

[0027] また、得られたカーボンブラックは、窒素ガス雰囲気下で乾燥することが好ましい。乾燥温度は、3 0 0 ~ 9 0 0 °Cであることが好ましく、3 5 0 ~ 7 0 0 °Cであることが更に好ましく、4 0 0 ~ 6 0 0 °Cであることが特に好ましい。乾燥温度が3 0 0 °C以上であれば、揮発分が少なくなり添加時に良好な導電性能が得られやすい。乾燥温度が9 0 0 °C以下であれば、黒鉛化度が小さくなり、樹脂もしくは溶媒に対する良好な分散性能が得られやすい。

[0028] 原料油としては、カーボンブラックの製造に通常用いられるものを使用でき、液状炭化水素が好ましく、例えば、クレオソート油等の石炭系炭化水素、エチレンボトム油（E H E 油）等の石油系炭化水素等が挙げられる。これらの中でもE H E 油が好ましい。

[0029] 原料油のBMC I 値は、1 0 0 ~ 2 0 0 であることが好ましく、1 2 0 ~ 1 8 0 であることが更に好ましく、1 3 0 ~ 1 6 0 であることが特に好ましい。BMC I 値が1 0 0 以上であれば、歩留まりが低下し難く経済面から好ましい。BMC I 値が2 0 0 以下であれば、原料の安定供給が容易である。

なお、原料油のBMC I 値は、下式で求められる。

$$\text{BMC I 値} = 48640 / K + 473.7S - 456.8$$

ただし、前記式中、Kは原料油の平均沸点であり、Sは原料油の比重である。

[0030] 原料油のC/H比は、5～20であることが好ましく、10～18であることが更に好ましい。C/H比が5以上であれば、歩留まりが低下し難く経済面から好ましい。C/H比が20以下であれば、原料油の安定供給が容易である。

[0031] 原料油の不純物として、ナトリウム分は10質量ppm以下であることが好ましく、5質量ppm以下であることが更に好ましく、3質量ppm以下であることが特に好ましい。ナトリウム分が10質量ppm以下であれば、鉄等の金属分が生成カーボン中に多く残存することを抑制しやすい。

原料油の鉄含有量は、10質量ppm以下であることが好ましく、8質量ppm以下であることがさらに好ましく、4質量ppm以下であることが特に好ましい。鉄含有量が10質量ppm以下であれば、カーボン中に金属が残存して樹脂組成物や電池特性に悪影響を及ぼすことを抑制しやすい。

原料油のニッケル、銅及びマンガンの含有量は、それぞれ8質量ppm以下であることが好ましく、4質量ppm以下であることが更に好ましく、2質量ppm以下であることが特に好ましい。ニッケル、銅及びマンガンの含有量が8質量ppm以下であれば、カーボン中に金属が残存して樹脂組成物や電池特性に悪影響を及ぼすことを抑制しやすい。

原料油の硫黄分は、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることが更に好ましく、0.01質量%以下であることが特に好ましい。硫黄分が1質量%以下であれば、樹脂組成物や電池特性に悪影響を及ぼすことを抑制しやすい。

[0032] 以上説明した本発明のカーボンブラックは、条件(1)～(3)を満たすため、良好な分散性と導電性が両立される。また、本発明の導電性樹脂組成物は、条件(1)～(3)を満たすカーボンブラックを用いているため、高い機械強度と、優れた表面平滑性及び導電性を兼ね備えた導電性物品を製造できる。また、本発明の電極合材は、条件(1)～(3)を満たすカーボンブラックを用いているため、内部短絡等の不具合が生じ難く、かつ優れた電池性能が得られる電極材を製造できる。また、本発明の電極合材においては

、複合金属酸化物の割合を増加させることが可能であるので、電池のエネルギー密度の向上が容易である。さらに、本発明の電極合材を用いて製造された電極材は、カーボンブラックの使用量が少なくても電池性能に優れている。

従来から、分散性が良好なカーボンブラックとしては、アセチレンブラック等のDBP吸油量 $270\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 未満かつBET比表面積 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のカーボンブラック（以下、「カーボンブラック（a）」という。）が市販されているが、カーボンブラック（a）の樹脂等に対する導電性付与効果が低い。また、導電性付与効果が高いカーボンブラックとしては、DBP吸油量 $340\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 超かつBET比表面積 $650\text{ m}^2/\text{g}$ 超のカーボンブラック（以下、「カーボンブラック（b）」という。）が市販されているが、該カーボンブラック（b）の分散性が低い。本発明のカーボンブラックは、理由は明らかではないが、カーボンブラック（a）の分散性及び導電性とカーボンブラック（b）の分散性及び導電性から想定される中間の性能と比較しても、より良好な分散性及び導電性を有している。

本発明のカーボンブラックは、電極材料、自動車用の導電性材料、半導体パッケージ等の分野に加えて、パワーケーブル等の導電性に加えて高い分散性能が求められる分野に好適に利用できる。

[0033] [導電性樹脂組成物]

本発明の導電性樹脂組成物は、本発明のカーボンブラックと、樹脂とを含有する。また、本発明の導電性樹脂組成物は、必要に応じて、カーボンブラック及び樹脂以外の成分を含有してもよい。

[0034] 本発明の導電性樹脂組成物（100質量%）中のカーボンブラックの割合は、0.5～40質量%であることが好ましく、3.0～30質量%であることがより好ましい。前記カーボンブラックの割合が下限値以上であれば、優れた導電性を有する導電性樹脂組成物が得られやすい。前記カーボンブラックの割合が上限値以下であれば、導電性樹脂組成物の強度低下が抑制されやすい。

[0035] [樹脂]

樹脂としては、特に限定されず、熱可塑性樹脂でもよく、熱硬化性樹脂でもよい。

熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール、メラミン、エポキシ等が挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、エラストマー系樹脂、ポリスチレン系樹脂、その他汎用樹脂、エンジニアリングプラスチック、スーパーエンジニアリングプラスチック等が挙げられる。

[0036] ポリオレフィン系熱可塑性樹脂としては、オレフィンの単独重合体及び共重合体の他、オレフィンと他のモノマーとの共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば低圧法、中圧法又は高圧法により製造された高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン又は低密度ポリエチレン、及び直鎖状低密度ポリエチレン等のポリエチレン樹脂；ポリプロピレン樹脂；ポリ-1, 2-ブタジエン樹脂；エチレン-ブテン共重合体等が挙げられる。また、エチレン、プロピレンもしくはブチレンとアクリレートもしくはメタクリレートとの共重合体、及びこれらをそれぞれ塩素化したものが挙げられる。また、上記重合体を2種以上混合した混合物等が挙げられる。ポリオレフィン系熱可塑性樹脂の中でも、ポリエチレン樹脂及びポリプロピレン樹脂が好ましい。

[0037] また、エラストマー系熱可塑性樹脂としては、エチレンプロピレン系エラストマー及びエチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）系エラストマー等のオレフィン系エラストマー；スチレン-ブタジエン-スチレン及びスチレン-イソプレン-スチレン等のスチレン系エラストマー；ポリアミド系エラストマー；ウレタン系エラストマー；並びにポリエステル系エラストマー等が挙げられる。

また、ポリスチレン系熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）樹脂、アクリロニトリル-スチレン（AS）樹脂及びアクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン（AAS）樹脂等が挙げられる。

[0038] その他汎用樹脂としては、ポリ塩化ビニル（PVC）樹脂、エチレンーエチルアクリレート（EEA）樹脂、エチレンー酢酸ビニル（EVA）樹脂、アクリロニトリルーエチレン・プロピレングムースチレン（AES）樹脂、エチレンービニルアルコール樹脂及びポリ乳酸等が挙げられる。

[0039] エンジニアリングプラスチックとしては、6ーナイロン、6, 6ーナイロン、6, 10ーナイロン、12ーナイロン及びMXDーナイロン樹脂等のポリアミド樹脂；ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル樹脂；ポリアセタール樹脂；並びに変性ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられる。

スーパーエンジニアリングプラスチックとしては、ポリサルフォン樹脂、変性ポリサルフォン樹脂、ポリフェニレンサルフォン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂及びフッ素樹脂等が挙げられる。

[0040] ポリカーボネート樹脂としては、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物をホスゲン又は炭酸のジエステルと反応させることによって得られる芳香族ポリカーボネート樹脂、及び前記芳香族ジヒドロキシ化合物の代わりに脂環式ジヒドロキシ化合物を用いることによって得られる脂環式ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2, 2ービス（4ーヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（4ーヒドロキシフェニル）メタン、1, 1ービスー（4ーヒドロキシフェニル）エタン、2, 2ービス（4ーヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2ービス（4ーヒドロキシー3ーメチルフェニル）プロパン及び4, 4'ーヒドロキシビフェニル等が挙げられる。

脂環式ジヒドロキシ化合物としては、イソソルビド、スピログリコール及びシクロヘキシルジオール等が挙げられる。

[0041] また、用途に応じた物性を確保する目的で、これらの樹脂をブレンドを行

ってもよい。具体的には、ABS／ポリカーボネート樹脂のブレンド、ポリブチレンテレフタレート樹脂／ポリカーボネート樹脂のブレンド及びポリフェニレンエーテル樹脂／ポリアミド樹脂／スチレン－ブチレン－スチレン系エラストマーのブレンド等が挙げられる。

[0042] 本発明の導電性樹脂組成物（100質量％）中の樹脂の割合は、60.0～99.5質量％であることが好ましく、70.0～97.0質量％であることがより好ましい。前記樹脂の割合が下限値以上であれば、導電性樹脂組成物の強度低下が抑制される。前記樹脂の割合が上限値以下であれば、優れた導電性を有する導電性樹脂組成物が得られやすい。

[0043] [他の成分]

他の成分としては、例えば、耐熱性、寸法安定性、剛性、靱性、耐衝撃性又は機械的強度を向上させるために、マイカ、ガラス繊維、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ステンレス、酸化銅、ニッケル、酸化ニッケル又は珪酸ジルコニア等の無機充填剤を配合することができる。また、熱可塑性樹脂とカーボンブラックの混練時又は経時による劣化を防止し、成形性を改良する目的で、成形助剤又は加工助剤を配合してもよい。具体的には、公知のフェノール系酸化防止剤及びリン系酸化防止剤、金属石鹼、並びに脂肪酸アミド誘導体等の滑剤が挙げられる。また、用途に応じて公知の難燃剤や可塑剤等を用いることもできる。

[0044] 本発明の導電性樹脂組成物が他の成分を含有する場合、本発明の導電性樹脂組成物（100質量％）中の他の成分の割合は、0.1～40.0質量％であることが好ましく、1.0～30.0質量％であることがより好ましい。

[0045] 本発明の導電性樹脂組成物の調製方法は、特に限定されず、例えば、樹脂、カーボンブラック、及び必要に応じて用いる他の成分を、公知の方法で混合し、混練する方法が挙げられる。

本発明の導電性樹脂組成物は、例えば、各成分を溶融混練してペレット状コンパウンドとしてもよい。本発明の導電性樹脂組成物をペレット状コンパ

ウンドとする方法としては、特に制限はなく、公知の装置又は設備を用いる方法を採用できる。例えば、各成分を混練機に供給して熔融混練し、ダイから押し出し、ペレタイザー等を用いてペレット化する方法が挙げられる。

[0046] 本発明の導電性樹脂組成物の各成分は、例えば、タンブラー又はヘンシェルミキサー等の予備混合機で均一に混合した後に混練してもよい。また、定量フィーダー又は容量フィーダー等を用いて特定成分を別々に混練機へ供給して混練してもよい。

混練機としては、例えば、ベント付き単軸押出機、異方向二軸押出機、同方向二軸押出機、スーパーミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー、タンブラー及びコニーダー等が挙げられる。

本発明では、カーボンブラックの分散性が良好であるため、公知の混練方法でも、樹脂中にカーボンブラックが良好に分散した導電性樹脂組成物を容易に調製できる。

[0047] 本発明の導電性樹脂組成物を用いて導電性物品を製造する方法としては、特に限定されず、例えば、射出成形又は押出成形等を用途に応じて適宜選択できる。

本発明の導電性樹脂組成物の用途としては、特に限定されず、例えば、自動車用の導電性材料、半導体パッケージ及びパワーケーブル等が挙げられる。

[0048] [電極合材]

本発明の電極合材は、例えば非水系電池の電極材の形成に用いられる電極合材であって、本発明のカーボンブラックと、複合金属酸化物と、バインダー樹脂と、を含有する。

[0049] 本発明の電極合材（100質量%）中のカーボンブラックの割合は、0.05～15質量%であることが好ましく、0.5～12質量%であることがより好ましく、1～10質量%であることがさらに好ましく、1.5～8質量%であることが特に好ましい。前記カーボンブラックの割合が下限値以上であれば、安定した電池性能が得られやすい。前記カーボンブラックの割合

が上限値以下であれば、安定した電池性能が得られやすい。また、カーボンブラックの割合を少なくすることで、電極材中の複合金属酸化物の割合を増加させることが可能となり、エネルギー密度の向上と安定した電池性能を両立しやすくなる。

[0050] 複合金属酸化物としては、特に限定されず、電極活物質として通常用いられる複合金属酸化物を用いることができる。

複合金属酸化物としては、例えば、 Li_xMO_2 （但し、Mは1種以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。Mとしては、Mn、Co又はNiからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

リチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 及び $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

[0051] また、複合金属酸化物としては、例えば、 LiFePO_4 、 LiFeP_2O_7 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 及び $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 等のオリビン型金属リチウム塩を用いてもよい。

本発明の電極合材に含有される複合金属酸化物は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0052] 本発明の電極合材（100質量%）中の複合金属酸化物の割合は、70～99.9質量%であることが好ましく、76～99質量%であることがより好ましい。前記複合金属酸化物の割合が下限値以上であれば、安定した電池性能が得られやすい。前記複合金属酸化物の割合が上限値以下であれば、安定した電池性能が得られやすい。

[0053] [バインダー樹脂]

バインダー樹脂としては、特に限定されず、電極材に通常用いられるバインダー樹脂を用いることができる。

バインダー樹脂の具体例としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリ

テトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム及びブタジエンゴム等の不飽和結合を有する重合体等が挙げられる。

本発明の電極合材に含有されるバインダー樹脂は、１種でもよく、２種以上でもよい。

[0054] 本発明の電極合材（１００質量％）中のバインダー樹脂の割合は、０．０５～１５質量％であることが好ましく、０．５～１２質量％であることがより好ましい。前記バインダー樹脂の割合が下限値以上であれば、安定した電池性能が得られやすい。前記バインダー樹脂の割合が上限値以下であれば、安定した電池性能が得られやすい。

[0055] [他の成分]

本発明の電極合材は、必要に応じて、カーボンブラック、複合金属酸化物及びバインダー樹脂以外の他の成分をさらに含有してもよい。

他の成分としては、例えば、界面活性剤等が挙げられる。

[0056] 本発明の電極合材が他の成分を含有する場合、本発明の電極合材（１００質量％）中の他の成分の割合は、０．０５～１５質量％であることが好ましく、０．５～１２質量％であることがより好ましい。

[0057] 本発明の電極合材を用いて電極材を製造する方法としては、特に限定されず、例えば、電極合材を溶媒に溶解させ又は分散させてなるスラリーを集電体上に塗工した後に溶媒を揮発させる方法、及び電極合材の各成分を混練した混練物を集電体上に塗工する方法等が挙げられる。

[0058] 集電体としては、電極材の集電体として通常用いられているものを用いることができ、例えば、アルミニウム及びアルミニウムを主成分とする合金等からなる金属箔等が挙げられる。

[0059] 溶媒としては、電極材の製造に通常用いられる溶媒を用いることができ、例えば、アルキルアルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール及びプロピルアルコール等。）、アルキルケトン類（アセトン及びメチルエチルケトン等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサン及びジグライム

等)、並びにアミド類(ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びジメチルイミダゾリジノン等)等が挙げられる。

実施例

[0060] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によって限定されない。

[測定方法]

(カーボンブラックのDPB吸油量)

カーボンブラックのDPB吸油量は、ASTM D 2414に準拠した条件で、サンプル量9gで測定した。

[0061] (カーボンブラックのBET比表面積)

カーボンブラックのBET比表面積は、ASTM D 3037に準拠した条件で測定した。

[0062] (カーボンブラックの比 D_{90}/D_{mod})

カーボンブラックの比 D_{90}/D_{mod} は、JIS K 6217-6に記載の凝集体径の測定方法により測定した結果より算出した。

具体的には、界面活性剤(SIGMA CHEMICAL社製「NONIDET P-40」)を3滴加えた20容量%エタノール水溶液に、精秤したカーボンブラックを加えて、カーボンブラック濃度が0.01質量%の試料液を調製した。該試料液を超音波洗浄機(ULTRASONIC STIRRING BATH: LAKOMANUFACTURING CO. 製)を用いて20分間分散処理することにより、カーボンブラックスラリーを得た。遠心沈降式の粒度分布測定装置(BROOK HAVEN INSTRUMENTS社製「BI-DCP PARTICLESIZER」)にスピン液(純水)10mLを注入し、更にバッファー液(20容量%エタノール水溶液)1mLを注入した。その後、前記カーボンブラックスラリー1mLを注入し、回転数10000rpmで遠心沈降させ、真比重1.78でストークス相当径を計算した。図1に示すような、ストークス相当径に対して相対的な

発生頻度のヒストグラムを作った。

ヒストグラムのピーク A から直線 B を Y 軸に平行に引き、ヒストグラムの X 軸との交点を C とした。このときの C でのストークス直径が、モード径 (D_{mod}) となる。また、このヒストグラムにおいて積算量が 90% となる点 D から直線 E を Y 軸に平行に引き、ヒストグラムの X 軸との交点を F とした。このときの F でのストークス直径が、D90 径 (D_{90}) となる。

[0063] (カーボンブラックの平均一次粒子径)

カーボンブラックの平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡を用いて求めた。具体的にはカーボンブラック試料を 150 kHz、0.4 kW の超音波分散機により、10 分間クロロホルムに分散させて分散試料を作成し、これをカーボン補強した支持膜に振り掛けて固定した。これを透過型電子顕微鏡で撮影し、50000~200000 倍に拡大した画像から *Endter* の装置を用いてランダムに 1000 個以上のカーボンブラックの粒子径を測定し、その平均値を平均一次粒子径とした。

[0064] (カーボンブラックの揮発分)

まず、磁性るつぼ (直径 15 mm、高さ 30 mm、容量 10 mL) 及び落とし蓋を $950 \pm 20^\circ\text{C}$ で 30 分間空焼きした後、デシケータ中で室温 (25°C) まで冷却し、該磁性るつぼ及び落とし蓋の質量 (M_A) を 0.1 mg 単位まで正確に秤量した。次いで、カーボンブラックの 2 g を、磁性るつぼ中に蓋下 2 mm を越えない程度に押し詰めて落とし蓋をし、その質量 (M_B) を 0.1 mg 単位まで正確に秤量した。その後、 $950 \pm 20^\circ\text{C}$ の電気炉で 7 分間加熱し、デシケータ中で室温 (25°C) まで冷却して、再度、質量 (M_C) を 0.1 mg 単位まで正確に秤量して、以下の式によりカーボンブラックの揮発分を算出した。

$$\text{揮発分 (質量\%)} = (M_B - M_C) / (M_B - M_A)$$

[0065] (カーボンブラックの灰分)

カーボンブラックの灰分は、ASTM D 1506 に準拠した条件で測定した。

[0066] (カーボンブラックの24M4DBP吸油量)

J I S K 6 2 1 7 - 4 に記載の条件で、サンプル量20gを用いて測定を実施した。

[0067] (カーボンブラックのCTAB吸着比表面積)

J I S K 6 2 1 7 - 3 に記載の条件で測定を実施した。

[0068] (カーボンブラックのヨウ素吸着量)

J I S K 6 2 1 7 - 1 に記載の方法で測定を実施した。

[0069] (カーボンブラックのpH測定法)

カーボンブラック1g±0.01gを0.01gまで正確に秤量して20mLビーカーに採取した。その後、1mLのエチルアルコールと、あらかじめ沸騰させた蒸留水10mLを加え、カーボンブラックの分散液とし、時計皿で蓋をして、25℃の恒温室にて60分間放冷した。分散液が25℃になっていることを確認し、pH標準液4, 7, 9で公正したpHメーターを用いて、測定開始から1分後の指示値を読み取った。

[0070] [カーボンブラックの性能評価]

(カーボンブラックのスラリー粘度)

遊星回転ボールミル(株式会社イトウ製作所製)を用い、混練温度25℃、回転数300rpmの条件下、カーボンブラック及びn-メチル-2-ピロリドンをこの順に入れ、10分間混練することにより、カーボンブラック濃度が5質量%のスラリーを得た。次いで、該スラリーについて、回転式粘度計(Physica MCR301、Anton Parr製)を用いて、25℃、せん断速度1/13/秒、5分間の条件で粘度を測定した。

[0071] (カーボンブラックの分散性能)

遊星回転ボールミル(株式会社イトウ製作所製)を用い、混練温度25℃、回転数300rpmの条件下、カーボンブラック及びn-メチル-2-ピロリドンをこの順に入れ、10分間混練することにより、カーボンブラック濃度が5質量%のスラリーを得た。上質紙(30mm×100mm)上にポリエチレン(PE)塗工枠(厚み0.2mm)を載せ、ガラス棒を用いて前記

スラリを塗工したときの分散性を、以下の基準で評価した。

A：目視で確認できる突起物がなし。

B：目視で確認できる突起物の数が10個未満。

C：目視で確認できる突起物の数が10個以上100個未満。

D：目視で確認できる突起物の数が100個以上。

[0072] (カーボンブラックの表面抵抗値)

遊星回転ボールミル(株式会社イトウ製作所製)を用い、混練温度25℃、回転数300rpmの条件下、活物質である LiFePO_4 の1.2g、カーボンブラックの0.12g、バインダであるポリフッ化ビニリデンの0.12g、及びn-メチル-2-ピロリドンの1.7gをこの順に入れ、10分間混練することにより、スラリを得た。上質紙(30mm×100mm)上にPET塗工枠(厚み0.2mm)を載せ、ガラス棒を用いて前記スラリを塗工した。その後、スラリが塗工された上質紙を、ホットスターラHS-5BH(アズワン株式会社製)にて80℃、30分間の条件で加熱し、n-メチル-2-ピロリドンを揮発させた。SUSローラを用いて表面を平坦にさせてから、塗工後の上質紙を20mm×20mmにカットした後、SUSローラを用いて切り出した断片を平坦にし、ハンドプレスSSP-10A(株式会社島津製作所)を用いてプレス(プレス温度25℃、プレス圧力370MPa、プレス時間1分間)を行った。さらに、バキュームオーブン(Iso-temp Vacuum Oven Model 280A、Fischer Scientific製)を用いて、60℃、6時間の条件で減圧乾燥を行い、モデル正極組成膜とした。該モデル正極組成膜の表面抵抗値を、抵抗率計(ロレスタGP MCP-T610型、株式会社三菱化学アナリティック製)により測定した。

[0073] [原料油]

本製造例に用いた原料油の性状を以下に示す。

種類：EHE油

初留温度：198℃

10%留出温度：220℃

50%留出温度：279℃

C/H比：13.5

不純物：ナトリウム3質量ppm、鉄4質量ppm、ニッケル2質量ppm、銅2質量ppm、マンガン2質量ppm、硫黄10質量ppm

BMC I 値：145

[0074] [製造例1]

ファーネス炉を用いて、炉内への原料油の供給量（オイル供給量）を1400kg/時間、原料油1トンあたりの炉内に供給される水蒸気の比（スチーム比）を250kg/t、酸素比を570Nm³/t、メタン濃度を0.70体積%、炉内温度を1335℃、炉内圧力を30kg/cm²としてカーボンプラックを得た。さらに得られたカーボンプラックを450℃、窒素雰囲気中で乾燥した。原料油1トンあたりカーボンプラックの収量は、223kg/tであった。

[0075] [製造例2～4]

オイル供給量、スチーム比、酸素比、メタン濃度、炉内温度、炉内圧力をそれぞれ表1に示すように変更した以外は、製造例1と同様にしてカーボンプラックを得た。

[0076] [製造例5]

ファーネス炉を用いて、炉内へのエマルジョン原料油の供給量2222kg/時間（原料油としての供給量2000kg/時間）、原料油1トンあたりの炉内に供給される水蒸気の比（スチーム比）を515kg/t、酸素比を635Nm³/t、メタン濃度を0.83体積%、炉内温度を1305℃、炉内圧力を30kg/cm²としてカーボンプラックを得た。さらに得られたカーボンプラックを450℃、窒素雰囲気中で乾燥した。原料油1トンあたりカーボンプラックの収量は、130kg/tであった。

製造例1～5で得られたカーボンプラックのDBP吸油量、BET比表面積、D_{mod}、D₉₀、比D₉₀/D_{mod}、平均一次粒子径、収量、灰分、CTAB

吸着比表面積、比（CTAB／BET）、24M4DBP吸油量、ヨウ素吸着量及び1質量％水溶液のpHを表1に示す。

[0077] [表1]

		製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5
炉運転 条件	原料油供給量 [kg/時間]	1400	1400	1400	1400	2000
	スチーム比 [kg/t]	250	300	400	400	515
	酸素比 [Nm ³ /t]	570	570	580	600	635
	メタン濃度 [体積％]	0.70	0.83	1.00	0.84	0.83
	炉内温度 [°C]	1335	1309	1279	1298	1305
	炉内圧力 [kg/cm ²]	30	30	30	30	30
	原料油種類	EHE	EHE	EHE	EHE	エマルジョン EHE
カーボ ン性状	DBP吸油量 [cm ³ /100g]	300	310	330	340	324
	BET比表面積 [m ² /g]	380	440	570	620	800
	D _{mod} [μm]	0.132	0.121	0.12	0.121	0.111
	D ₉₀ [μm]	0.283	0.264	0.26	0.235	0.200
	比D ₉₀ ／D _{mod}	2.14	2.18	2.17	1.94	1.80
	揮発分 [質量％]	0.36	0.47	0.44	0.48	0.45
	平均一次粒子径 [nm]	45	45	40	37	36
	収量 [kg/t]	223.0	238.0	203.0	174.4	130.0
	灰分 [質量％]	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
	CTAB吸着比表面積 [m ² /g]	211	243	279	335	419
	比（CTAB／BET）	0.55	0.55	0.49	0.54	0.50
	24M4DBP給油量 [cm ³ /100g]	140	147	164	173	320
	ヨウ素吸着量 [mg/g]	433	493	614	651	796
	1質量％水溶液のpH	10.2	9.8	9.8	9.9	9.9

[0078] [実施例 1 ～ 4]

製造例 1 ～ 4 で得られたカーボンブラックについて、スラリー粘度、分散性

及び表面抵抗率の性能評価を行った。

[0079] [比較例 1]

比較対象のカーボンブラックとして、製造例 5 で得られた DBP 吸油量が $324 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積が $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、比 D_{90} / D_{mod} が 1.80 ($D_{90} = 0.200 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{mod}} = 0.111 \mu\text{m}$) のカーボンブラックの性能評価を行った。

[0080] [比較例 2]

比較対象のカーボンブラックとして、DBP 吸油量が $193 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積が $55 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、比 D_{90} / D_{mod} が 3.47 ($D_{90} = 0.406 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{mod}} = 0.117 \mu\text{m}$) の市販カーボンブラックの性能評価を行った。

[0081] [比較例 3]

比較対象のカーボンブラックとして、DBP 吸油量が $166 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積が $256 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、比 D_{90} / D_{mod} が 1.70 ($D_{90} = 0.292 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{mod}} = 0.172 \mu\text{m}$) の市販カーボンブラックの性能評価を行った。

[0082] [比較例 4]

比較例 1 のカーボンブラックと比較例 3 のカーボンブラックを質量比 59 / 41 でブレンドして得られる、DBP 吸油量が $280 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積が $576 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、比 D_{90} / D_{mod} が 1.75 ($D_{90} = 0.238 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{mod}} = 0.136 \mu\text{m}$) となるカーボンブラックの性能評価を行った。

[0083] [比較例 5]

比較例 1 のカーボンブラックと比較例 2 のカーボンブラックを質量比 52 / 48 でブレンドして得られる、DBP 吸油量が $280 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積が $443 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、比 D_{90} / D_{mod} が 2.62 ($D_{90} = 0.299 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{mod}} = 0.114 \mu\text{m}$) となるカーボンブラックの性能評価を行った。

[0084] 実施例及び比較例におけるカーボンブラックのDBP吸油量、BET比表面積、比 D_{90}/D_{mod} 、及び評価結果を表2に示す。

[0085]

[表2]

	実施例					比較例				
	1	2	3	4		1	2	3	4	5
製造例	1	2	3	4		5	—	—	—	—
DBP吸油量 [$\text{cm}^3/100\text{g}$]	300	310	330	340		324	193	166	280	280
BET比表面積 [m^2/g]	380	440	570	620		800	55	256	576	443
比 D_{90}/D_{mod}	2.14	2.18	2.17	1.94		1.80	3.47	1.70	1.75	2.62
評価性能	スラリー粘度 [$\text{mPa}\cdot\text{s}$]					4800	1400	1650	2550	2660
	分散性					D	A	A	C	C
	表面抵抗率 [Ω]					100	400	300	200	220

[0086] 表2に示すように、条件(1)～(3)を満たす実施例1～4のカーボンブラックにおいては、分散性が良好であり、表面抵抗率が小さく、導電性も良好であった。

一方、条件(2)を満たすものの条件(1)、(3)を満たさない比較例1のカーボンブラックにおいては、導電性は良好であるものの、スラリー粘度が著しく高く、分散性が劣っていた。また、条件(1)、(2)及び(3)をいずれも満たさない比較例2及び3のカーボンブラックは、表面抵抗率が大きく、導電性が劣っていた。

また、条件(1)及び(2)を満たすものの条件(3)を満たさない、2種のカーボンブラックをブレンドした比較例4及び5では、実施例に比べて導電性が劣っており、また十分な分散性も得られなかった。

[0087] [実施例1 a]

製造例1で得られたカーボンブラックの10質量部と、ポリカーボネート樹脂(商品名「ユーピロンS-3000」、三菱エンジニアリングプラスチックス社製)の90質量部とを、二軸押出機によりシリンダー温度260～290℃で混練して押出し、冷却した。その後ペレタイザーにより円柱状のペレット状コンパウンドとした導電性樹脂組成物を得た。

[0088] [実施例2 a～4 a]

用いるカーボンブラックを表2に示すように変更した以外は、実施例1 aと同様にして導電性樹脂組成物を得た。

[0089] [比較例1 a]

比較対象のカーボンブラックとして、製造例5で得られたDBP吸油量が $324\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 、BET比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、比 D_{90}/D_{m0d} が1.80($D_{90}=0.200\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{m0d}=0.111\text{ }\mu\text{m}$)のカーボンブラックを8質量部、ポリカーボネート樹脂を92質量部用いた以外は、実施例1 aと同様にして導電性樹脂組成物を得た。

[0090] [比較例2 a]

比較対象のカーボンブラックとして、DBP吸油量が $193\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 、BET比表面積が $55\text{ m}^2/\text{g}$ 、比 D_{90}/D_{m0d} が 3.47 ($D_{90}=0.406\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{m0d}=0.117\text{ }\mu\text{m}$)の市販のカーボンブラックを10質量部用いた以外は、実施例1aと同様にして導電性樹脂組成物を得た。

[0091] [比較例3a]

比較対象のカーボンブラックとして、DBP吸油量が $193\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 、BET比表面積が $55\text{ m}^2/\text{g}$ 、比 D_{90}/D_{m0d} が 3.47 ($D_{90}=0.406\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{m0d}=0.117\text{ }\mu\text{m}$)の市販のカーボンブラックを17質量部、ポリカーボネート樹脂を83質量部用いた以外は、実施例1aと同様にして導電性樹脂組成物を得た。

[0092] [比較例4a]

比較対象のカーボンブラックとして、DBP吸油量が $166\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 、BET比表面積が $256\text{ m}^2/\text{g}$ 、比 D_{90}/D_{m0d} が 1.70 ($D_{90}=0.292\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{m0d}=0.172\text{ }\mu\text{m}$)の市販のカーボンブラックを17質量部、ポリカーボネート樹脂を83質量部用いた以外は、実施例1aと同様にして導電性樹脂組成物を得た。

[0093] [比較例5a]

比較例1aのカーボンブラックと比較例3aのカーボンブラックを質量比 $59/41$ でブレンドして得られる、DBP吸油量が $280\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 、BET比表面積が $576\text{ m}^2/\text{g}$ 、比 D_{90}/D_{m0d} が 1.75 ($D_{90}=0.238\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{m0d}=0.136\text{ }\mu\text{m}$)となるカーボンブラックを12質量部、ポリカーボネート樹脂を88質量部用いた以外は、実施例1aと同様にして導電性樹脂組成物を得た。

[0094] [比較例6a]

比較例1aのカーボンブラックと比較例2aのカーボンブラックを質量比 $52/48$ でブレンドして得られる、DBP吸油量が $280\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 、BET比表面積が $443\text{ m}^2/\text{g}$ 、比 D_{90}/D_{m0d} が 2.62 ($D_{90}=0.299\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{m0d}=0.114\text{ }\mu\text{m}$)となるカーボンブラックを14質量部

、ポリカーボネート樹脂を86質量部用いた以外は、実施例1aと同様にして導電性樹脂組成物を得た。

[0095] [体積抵抗率]

各例で得られた導電性樹脂組成物のペレットを用いた射出成形により、厚さ3.2mm×縦76mm×横76mmの板状の評価用試験体を作製し、横河北辰電機製デジタルマルチメーターModel 2506Aを用いてISO1853に準拠して体積抵抗率を測定した。体積抵抗率の値が小さいほど導電性に優れていることを示す。

[0096] [表面平滑性]

各例で得られた導電性樹脂組成物のペレットを用いたインフレーション成形により、厚さ80～100μm×横10cm×縦10cmのフィルムを作製した。フィルム表面を目視で観察し、0.2mm以上のカーボン凝集物の個数を計測し、下記評価基準で表面平滑性を評価した。なお、カーボン凝集物の個数が少ないほどカーボンブラックの分散性に優れていることを示す。

「B」：カーボン凝集物の個数が10個未満である。

「D」：カーボン凝集物の個数が10個以上である。

[0097] [機械強度]

各例で得られた導電性樹脂組成物のペレットを用いた射出成形により、ISO179記載のタイプ1試験体（長さ80mm×幅10mm×厚さ4mm、ノッチ付）を作製し、ISO179/1eAに準拠してシャルピー衝撃試験を行った。シャルピー衝撃強さが高いほど機械強度に優れていることを示す。

[0098] 実施例及び比較例で用いたカーボンブラックのDBP吸油量、BET比表面積、比 D_{90}/D_{m0d} 、及び評価結果を表2aに示す。

[0099]

[表2a]

		実施例					比較例					
		1a	2a	3a	4a		1a	2a	3a	4a	5a	6a
カーボン ブラック	製造例	1	2	3	4		5	—	—	—	—	—
	DBP吸油量 [cm ³ /100g]	300	310	330	340		324	193	193	166	280	280
	BET比表面積 [m ² /g]	380	440	570	620		800	55	55	256	576	443
	比D ₉₀ /D _{mod}	2.14	2.18	2.17	1.94		1.80	3.47	3.47	1.70	1.75	2.62
	使用量 [質量部]	10	10	10	10		8	10	17	17	12	14
熱可塑性 樹脂	ポリカーボネート 樹脂 [質量部]	90	90	90	90		92	90	83	83	88	86
評価	体積抵抗率[Ω・cm]	10 ³	10 ³	10 ³	10 ³		10 ³	>10 ⁷	10 ³	10 ³	10 ³	10 ³
	表面 凝集物個数	7	7	8	9		32	3	5	14	22	18
	平滑性 評価	B	B	B	B		D	B	B	D	D	D
	シャルピー衝撃強さ [kJ/m ²]	3.0	3.0	3.0	3.0		3.3	5.5	1.2	1.5	2.2	1.9

[0100] 表2 aに示すように、条件(1)～(3)を満たすカーボンブラックを用いた実施例1 a～4 aの導電性樹脂組成物においては、高い機械強度と良好な表面平滑性及び導電性が得られた。

一方、条件(2)を満たすものの条件(1)及び(3)を満たさないカーボンブラックを用いた比較例1 aでは、カーボンブラックの分散性が充分でなく、表面平滑性が劣っていた。また、条件(1)～(3)をいずれも満たさないカーボンブラックを用いた比較例2 a～4 aでは、導電性、表面平滑性及び機械強度のいずれか1つ以上が劣っていた。

また、条件(1)及び(2)を満たすものの条件(3)を満たさない、2種のカーボンブラックをブレンドしたものをを用いた比較例5 a及び6 aでは、カーボンブラックの分散性が充分でなく、表面平滑性が劣っていた。

[0101] [実施例1 b]

(電極材の製造)

遊星回転ボールミルLP-1(株式会社伊藤製作所製)を用い、混練温度25℃、回転数300rpmの条件下、複合金属酸化物である LiFePO_4 の100質量部、製造例1で得られたカーボンブラックの10質量部、バインダー樹脂であるポリフッ化ビニリデンの10質量部、及びn-メチル-2-ピロリドンの170質量部をこの順に入れ、10分間混練することにより、電極合材のスラリを得た。アルミニウム箔(30mm×140mm)上にポリエチレン(PE)塗工枠(厚み0.2mm)を載せ、ガラス棒を用いて前記スラリを塗工した。その後、スラリが塗工されたアルミニウム箔を、ホットスターラHS-5BH(アズワン株式会社製)にて110℃、1時間の条件で加熱し、n-メチル-2-ピロリドンを揮発させた。SUSローラーを用いて表面を平坦にさせてから、塗工後のアルミニウム箔を20mm×20mmにカットした。その後、SUSローラーを用いて切り出した断片を平坦にし、ハンドプレスSSP-10A(株式会社島津製作所)を用いてプレス(プレス温度25℃、プレス圧力370MPa及びプレス時間1分間)を

行った。さらに、バキュームオーブン (Isotemp Vacuum Oven Model 280A、Fischer Scientific製) を用いて、110℃、5時間の条件で減圧乾燥を行い、電極材とした。電極材は複数製造し、アルゴン雰囲気ドライボックス内で測定した厚みが 25 ± 3 mmのものを電池特性の評価に用いた。

[0102] (評価セルの製造)

評価セルの組み立ては、アルゴン雰囲気ドライボックス内で行った。樹脂ローラーにより、ニッケル板 (25 mm×25 mm) にリチウム箔 (25 mm×25 mm) を定着させた。次いで、前記リチウム箔上にセパレータ (26 mm×26 mm) を積層した後、電極材 (20 mm×20 mm) をスラリー塗工面が前記セパレータ側となるように積層し、さらにアルミニウム板 (22 mm×22 mm) を積層した。次いで、前記セパレータと材質が同じ26 mm×55 mmの包装材を正方形となるように二つ折りにしたものの間に、ニッケル板、リチウム箔、セパレータ、電極材及びアルミニウム板の積層体を挟み込んだ状態で、電解液注入部を備えた筐体内に挿入した。このとき、デジタルテスターCDM-03D (株式会社カスタム製) を用いて回路内抵抗を測定し、抵抗値が0.001 Ω未満で短絡が生じていないことを確認した。

ヒートシーラーFT-130 (富士インパルス株式会社製) を用いて、前記筐体における電解液注入部以外の部分を封止した後、電解液注入部から電解液 (1 M LiPF₆を含むエチレンカーボネート (EC) /ジメチルカーボネート (DMC) = 1 / 2) 0.6 mLを注入し、90 Torrで5分間置くことで電極材に電解液を浸み込ませ、電解液を電池内部に十分に拡散させた。その後、筐体の電解液注入部をヒートシーラーFT-130により封止し、評価セルとした。

[0103] [実施例2b～11b]

カーボンブラック、複合金属酸化物及びバインダー樹脂を表2bに示すように変更した以外は、実施例1bと同様にして評価セルを製造した。

[0104] [比較例 1 b]

比較対象のカーボンブラックとして、製造例 5 で得られた DBP 吸油量が $324 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積が $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、比 D_{90} / D_{mod} が 1.80 ($D_{90} = 0.200 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{mod}} = 0.111 \mu\text{m}$) のカーボンブラックを用いた以外は、実施例 1 b と同様にして評価セルを得た。

[0105] [比較例 2 b]

比較対象のカーボンブラックとして、DBP 吸油量が $193 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積が $55 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、比 D_{90} / D_{mod} が 3.47 ($D_{90} = 0.406 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{mod}} = 0.117 \mu\text{m}$) の市販カーボンブラックを用いた以外は、実施例 1 b と同様にして評価セルを得た。

[0106] [比較例 3 b]

比較対象のカーボンブラックとして、DBP 吸油量が $166 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積が $256 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、比 D_{90} / D_{mod} が 1.70 ($D_{90} = 0.292 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{mod}} = 0.172 \mu\text{m}$) の市販カーボンブラックを用いた以外は、実施例 1 b と同様にして評価セルを得た。

[0107] [比較例 4 b]

比較例 1 b のカーボンブラックと比較例 3 b のカーボンブラックを質量比 59 / 41 でブレンドして得られる、DBP 吸油量が $280 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積が $576 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、比 D_{90} / D_{mod} が 1.75 ($D_{90} = 0.238 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{mod}} = 0.136 \mu\text{m}$) となるカーボンブラックを用いた。

[0108] [比較例 5 b]

比較例 1 b のカーボンブラックと比較例 2 b のカーボンブラックを質量比 52 / 48 でブレンドして得られる、DBP 吸油量が $280 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、BET 比表面積が $443 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、比 D_{90} / D_{mod} が 2.62 ($D_{90} = 0.299 \mu\text{m}$ 、 $D_{\text{mod}} = 0.114 \mu\text{m}$) となるカーボンブラックを用いた。

[比較例 6 b ~ 8 b]

比較例 2 b のカーボンブラックを用い、カーボンブラック、複合金属酸化物及びバインダー樹脂を表 3 b に示すように変更した以外は、実施例 1 b と

同様にして評価セルを得た。

[0109] [電池特性]

評価セルをドライボックスから取り出し、SUS板で電池電極部を15 Nmのトルクで固定した。ポケットテスター（株式会社カスタム製）を用いて開回路電圧を測定し、3.4 Vの電圧を示した評価セルについて、充放電装置HJ1001SD8（北斗電工株式会社製）を用いて充放電測定を行った。充放電測定では、レート0.2 Cの定電流で5時間充電を行った後、さらに4.1 Vの定電圧で2.5時間充電を行い、30分間静止させた。その後、レート30 Cで2.0 Vまで放電を行った。評価セルの理論容量に対するレート30 Cでの放電における放電容量の割合を容量維持率とした。

なお、レート1 Cは、評価セルの理論容量を1時間で放電できる電流値を示す。

[0110] [電池抵抗]

電池特性の評価と同様にして評価セルを製造した。

評価セルをドライボックスから取り出し、SUS板で電池電極部を15 Nmのトルクで固定した。ポケットテスター（株式会社カスタム製）を用いて開回路電圧を測定し、3.4 Vの電圧を示した評価セルについて、充放電装置HJ1001SD8（北斗電工株式会社製）を用いてSOC50%とした。その後、周波数応答アナライザ1260型（ソーラトロン社製）、ポテンショ／ガルバノスタット1287型（ソーラトロン社製）を用いて交流インピーダンス測定を行った。測定条件は、振幅AC電位2 mV、DC電位0 C V、測定周波数25 mHz～100 kHzとした。

[0111] [分散性能]

各例で得た電極材において、目視で観察して突起物の個数を計測し、分散性を以下の基準で評価した。

A：目視で確認できる突起物がない。

B：目視で確認できる突起物の数が10個未満。

C：目視で確認できる突起物の数が10個以上100個未満。

D：目視で確認できる突起物の数が100個以上。

[0112] 複合金属酸化物の割合]

各例で得た電極合材内の複合金属酸化物の割合を、下記の式にて算出した

。

複合金属酸化物の割合〔質量％〕＝複合金属酸化物〔質量部〕／（複合金属酸化物〔質量部〕＋カーボンブラック〔質量部〕＋バインダー樹脂〔質量部〕）×100

実施例及び比較例で用いたカーボンブラックのDBP吸油量、BET比表面積、比 D_{90}/D_{m0d} 、及び評価結果を表2b及び表3bに示す。

[0113]

[表2b]

		実施例					
		1b	2b	3b	4b	5b	6b
カーボン ブラック	製造例	1	2	3	4	1	2
	DBP吸油量 [cm ³ /100g]	300	310	330	340	300	310
	BET比表面積 [m ² /g]	380	440	570	620	380	440
	比D ₉₀ /D ₁₀	2.14	2.18	2.17	1.94	2.14	2.18
	使用量 [質量部]	10	10	10	10	10	10
複合金属 酸化物	LiFePO ₄ [質量部]	100	100	100	100	—	—
	LiCoO ₂ [質量部]	—	—	—	—	100	100
	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} [質量部]	—	—	—	—	—	—
バインダー 樹脂	ポリフッ化ビニリデン [質量部]	10	10	10	10	10	10
複合金属酸化物の割合 [質量%]		83	83	83	83	83	83
評価	容積維持率 [%]	65	62	60	44	70	68
	電池抵抗 [Ω]	15	17	17	16	16	15
	分散性	A	A	B	B	A	A

[表3b]

		実施例				
		7b	8b	9b	10b	11b
カーボン ブラック	製造例	1	2	1	1	1
	DBP吸油量 [cm ³ /100g]	300	310	300	300	300
	BET比表面積 [m ² /g]	380	440	380	380	380
	比D ₉₀ /D _{mod}	2.14	2.18	2.14	2.14	2.14
	使用量 [質量部]	10	10	5.7	7.8	1.55
複合金属 酸化物	LiFePO ₄ [質量部]	—	—	100	—	—
	LiCoO ₂ [質量部]	—	—	—	—	100
	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} [質量部]	100	100	—	100	—
バインダ ー樹脂	ポリフッ化ビニリデン [質量部]	10	10	10	10	2
複合金属酸化物の割合 [質量%]		83	83	86	85	97
評価	容積維持率 [%]	60	80	50	50	55
	電池抵抗 [Ω]	17	18	18	19	21
	分散性	A	A	◎A	◎A	◎A

[0114]

[表4b]

		比較例			
		1b	2b	3b	4b
カーボン ブラック	製造例	5	—	—	—
	DBP吸油量 [cm ³ /100g]	324	193	166	280
	BET比表面積 [m ² /g]	800	55	256	576
	比D ₉₀ /D _{mod}	1.80	3.47	1.7	1.75
	使用量 [質量部]	10	10	10	10
複合金属 酸化物	LiFePO ₄ [質量部]	100	100	100	100
	LiCoO ₂ [質量部]	—	—	—	—
	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} [質量部]	—	—	—	—
バインダー 樹脂	ポリフッ化ビニリデン [質量部]	10	10	10	10
複合金属酸化物の割合 [質量%]		83	83	83	83
評価	容積維持率 [%]	75	25	40	57
	電池抵抗 [Ω]	6	40	18	18
	分散性	D	A	A	C

[表5b]

		比較例			
		5b	6b	7b	8b
カーボン ブラック	製造例	—	—	—	—
	DBP吸油量 [cm ³ /100g]	280	193	193	193
	BET比表面積 [m ² /g]	443	55	55	55
	比D ₉₀ /D _{mod}	2.62	3.47	3.47	3.47
	使用量 [質量部]	10	5.7	7.8	1.55
複合金属 酸化物	LiFePO ₄ [質量部]	100	100	—	—
	LiCoO ₂ [質量部]	—	—	—	100
	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} [質量部]	—	—	100	—
バインダ ー樹脂	ポリフッ化ビニリデン [質量部]	10	10	10	2
複合金属酸化物の割合 [質量%]		83	86	85	97
評価	容積維持率 [%]	45	15	25	40
	電池抵抗 [Ω]	25	50	52	19
	分散性	C	A	A	A

[0115] 表2b及び表3bに示すように、条件(1)～(3)を満たすカーボンブラックを用いた実施例1b～11bでは、カーボンブラックの分散性が良好であり、またレート30℃での容量維持率が十分に高く、電池抵抗が小さく、優れた電池性能が得られた。また、実施例9b～11bでは、カーボンブ

ラックの含有量が少なくても安定した電池性能が得られた。これにより、複合金属酸化物の割合を多くすることで、安定した電池性能を得つつ、電池のエネルギー密度を高くすることが可能であることが明らかとなった。

一方、表4 b及び表5 bに示すように、条件（2）を満たすものの条件（1）及び（3）を満たさないカーボンブラックを用いた比較例1 bでは、カーボンブラックの分散性が充分でなく、電池抵抗が極端に低くなっており、内部短絡のおそれがあった。また、条件（1）～（3）をいずれも満たさないカーボンブラックを用いた比較例2 b及び3 bでは、レート30 Cでの容量維持率が低く、実施例1 b～8 bと比較して電池性能が劣っていた。

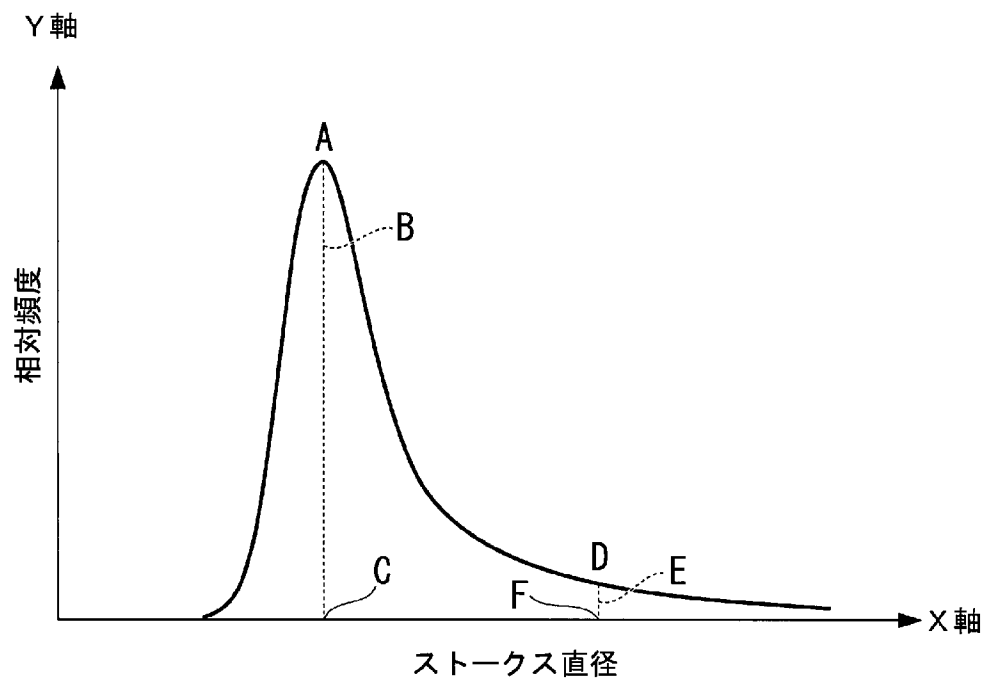
また、条件（1）及び（2）を満たすものの条件（3）を満たさない、2種のカーボンブラックをブレンドしたものをを用いた比較例4 b及び5 bでは、カーボンブラックの分散性が充分でなかった。

また、条件（1）～（3）をいずれも満たさないカーボンブラックを用いた比較例6～8では、カーボンブラックが異なる以外は同様の組成の電極合材を用いた実施例9～11に比べて、レート30 Cでの容量維持率が低く、電池性能が劣っていた。

請求の範囲

- [請求項1] 下記条件（１）～（３）を満たすカーボンブラック。
- （１）ＢＥＴ比表面積が $350 \sim 650 \text{ m}^2/\text{g}$ である。
- （２）ＤＢＰ吸油量が $270 \sim 340 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ である。
- （３）ＪＩＳ Ｋ 6217-6に記載の凝集体径の測定方法により測定される、モード径（ D_{mod} ）に対する D_{90} 径（ D_{90} ）の比 D_{90}/D_{mod} が $1.90 \sim 2.20$ である。
- [請求項2] 請求項１に記載のカーボンブラックと、樹脂とを含有する導電性樹脂組成物。
- [請求項3] 請求項１に記載のカーボンブラックと、複合金属酸化物と、バインダー樹脂とを含有する電極合材。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C1/48(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i, H01B1/24(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09C1/48, C08K3/04, C08L101/00, H01B1/00, H01B1/24, C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 03-068666 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 25 March 1991 (25.03.1991), claims (Family: none)	1-3
A	JP 2003-020419 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 24 January 2003 (24.01.2003), claim 1; paragraphs [0006], [0017] (Family: none)	1-3
A	JP 2001-139840 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 22 May 2001 (22.05.2001), claim 1; paragraph [0018] (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 July, 2014 (31.07.14)

Date of mailing of the international search report
12 August, 2014 (12.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062845

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-311034 A (Mikuni Color Ltd.), 09 November 2001 (09.11.2001), claims; paragraph [0045] (Family: none)	1-3
A	JP 11-158321 A (Mikuni Color Ltd.), 15 June 1999 (15.06.1999), claims (Family: none)	1-3
A	JP 2006-213767 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 August 2006 (17.08.2006), claims; paragraph [0047] (Family: none)	1-3
A	JP 2005-307070 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 04 November 2005 (04.11.2005), claims (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09C1/48(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01B1/00(2006.01)i,
H01B1/24(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09C1/48, C08K3/04, C08L101/00, H01B1/00, H01B1/24, C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 03-068666 A（東海カーボン株式会社）1991.03.25 特許請求の範囲 （ファミリーなし）	1-3
A	JP 2003-020419 A（東海カーボン株式会社）2003.01.24 請求項1、段落6、17 （ファミリーなし）	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

桜田 政美

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4 Z

3 7 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-139840 A (東海カーボン株式会社) 2001.05.22 請求項1、段落18 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2001-311034 A (御国色素株式会社) 2001.11.09 特許請求の範囲、段落45 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 11-158321 A (御国色素株式会社) 1999.06.15 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2006-213767 A (三菱化学株式会社) 2006.08.17 特許請求の範囲、段落47 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2005-307070 A (電気化学工業株式会社) 2005.11.04 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3