

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3687972号

(P3687972)

(45) 発行日 平成17年8月24日(2005.8.24)

(24) 登録日 平成17年6月17日(2005.6.17)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C09C 1/50

F I

C09C 1/50

請求項の数 13 (全 21 頁)

|               |                            |           |                      |
|---------------|----------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号     | 特願平6-515156                | (73) 特許権者 | キャボット コーポレイション       |
| (86) (22) 出願日 | 平成5年11月23日(1993.11.23)     |           | アメリカ合衆国02109-1806 マ  |
| (65) 公表番号     | 特表平8-504868                |           | サチューセッツ州ボストン, ステート ス |
| (43) 公表日      | 平成8年5月28日(1996.5.28)       |           | トリート 75              |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US1993/011376          | (74) 代理人  | 弁理士 浅村 皓             |
| (87) 国際公開番号   | W01994/014900              | (74) 代理人  | 弁理士 浅村 肇             |
| (87) 国際公開日    | 平成6年7月7日(1994.7.7)         | (74) 代理人  | 弁理士 長沼 暉夫            |
| 審査請求日         | 平成12年4月28日(2000.4.28)      | (74) 代理人  | 弁理士 歌門 章二            |
| 審判番号          | 不服2003-2129(P2003-2129/J1) |           |                      |
| 審判請求日         | 平成15年2月10日(2003.2.10)      |           |                      |
| (31) 優先権主張番号  | 07/995, 408                |           |                      |
| (32) 優先日      | 平成4年12月18日(1992.12.18)     |           |                      |
| (33) 優先権主張国   | 米国(US)                     |           |                      |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低灰分カーボンブラック

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

50ppm以下の灰分レベル、50ppm以下の硫黄レベル、30以下のLa及び30以下のLcを有するファーネスカーボンブラック。

【請求項2】

灰分レベルが30ppm以下であり、かつ硫黄レベルが30ppm以下である、請求項1記載のカーボンブラック。

【請求項3】

灰分レベルが10ppm以下であり、かつ硫黄レベルが10ppm以下である、請求項1記載のカーボンブラック。

【請求項4】

30～135m<sup>2</sup>/gのCTAB及び105～170cc/100gのDBPを有することを更に特徴とする、請求項1記載のカーボンブラック。

【請求項5】

CTABが120～135m<sup>2</sup>/gであり、かつDBPが105～130cc/100gである、請求項4記載のカーボンブラック。

【請求項6】

CTABが30～45m<sup>2</sup>/gであり、かつDBPが105～130cc/100gである、請求項4記載のカーボンブラック。

【請求項7】

10

20

CTABが $130\text{ m}^2/\text{g}$ であり、DBPが $112\text{ cc}/100\text{ g}$ であり、Laが $21.5$ であり、Lcが $15.6$ であり、灰分レベルが $30\text{ ppm}$ 以下であり、かつ硫黄レベルが $30\text{ ppm}$ 以下である、請求項4記載のカーボンブラック。

【請求項8】

CTABが $35\text{ m}^2/\text{g}$ であり、DBPが $110\text{ cc}/100\text{ g}$ であり、Laが $22.4$ であり、Lcが $19.6$ であり、灰分レベルが $30\text{ ppm}$ 以下であり、かつ硫黄レベルが $30\text{ ppm}$ 以下である、請求項4に記載のカーボンブラック。

【請求項9】

ゴム、プラスチック、及びそれらの混合物からなる群から選択される物質と、 $50\text{ ppm}$ 以下の灰分レベル、 $50\text{ ppm}$ 以下の硫黄レベル、 $30$ 以下のLa及び $30$ 以下のLcを有するファーンエスカーボンブラックとからなる物質の組成物。 10

【請求項10】

カーボンブラックが、 $30\text{ ppm}$ 以下の灰分レベル及び $30\text{ ppm}$ 以下の硫黄レベルを有する、請求項9記載の組成物。

【請求項11】

カーボンブラックが、 $10\text{ ppm}$ 以下の灰分レベル及び $10\text{ ppm}$ 以下の硫黄レベルを有する、請求項10記載の組成物。

【請求項12】

カーボンブラックが、 $30\sim 135\text{ m}^2/\text{g}$ のCTAB及び $105\sim 170\text{ cc}/100\text{ g}$ のDBPを有する、請求項9記載の組成物。 20

【請求項13】

カーボンブラックが、 $5\sim 300\text{ phr}$ の量で存在する、請求項9記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、ケーブルをシールドするためのプラスチック組成物及びゴム組成物に使用するのに特に非常に適した、低硫黄レベル及び低灰分レベルを有する新奇なオイルカーボンブラックに関する。

背景

オイルファーンエスカーボンブラックは一般的に、炭化水素の供給原料を熱燃焼ガスで熱分解して粒状カーボンブラック含有燃焼生成物を製造する事によって、ファーンエス式反応器で製造される。そのオイルファーンエス法によってカーボンブラックを製造するための種々の方法が、米国特許番号第3,922,335号、第3,401,020号及び第2,785,964号等の米国特許中に記載されている。カーボンブラックを製造するためのオイルファーンエス法は、一般譲渡された、1992年3月5日に出願された米国特許出願一連番号第07/846,644号明細書にも記載されている。言及することによって、その開示を本明細書に組み入れる。 30

ケスター(Kester)等への米国特許番号第3,401,020号、又はポロック(Pollock)への米国特許番号第2,785,964号明細書(以下、それぞれ「ケスター」及び「ポロック」)に示されるような、ファーンエスカーボンブラック反応器の一つのタイプにおいて、燃料(好ましくは炭化水素の燃料)及び酸化剤(好ましくは空気)が第1帯域の中に注入され、次いで反応して熱燃焼ガスを形成する。ガス形態、蒸気形態又は液体形態の炭化水素の供給原料もまた、その炭化水素供給原料の熱分解が始まる第1帯域の中に注入される。この場合、熱分解とは炭化水素の熱分解をいう。熱分解が生じている、得られる燃焼ガスの混合物は、次いで、カーボンブラック形成反応が完了する反応帯域の中へ進む。ファーンエスカーボンブラック反応器のもう一つのタイプにおいて、液体燃料又は気体燃料は第1帯域中で酸化剤(好ましくは空気)と反応して熱燃焼ガスを形成する。これらの熱燃焼ガスは、第1帯域から反応器を通過して下流に向かい、反応帯域の中へ進み、次いで通過する。カーボンブラックを生成するために、炭化水素の供給原料は、熱燃焼ガス流れの経路の中に1箇所以上で注入される。炭化水素の供給原料は、液体、気体又は蒸気であって良いし、前記熱燃焼ガス流れを形成するために利用される燃料と同一又は異なっても良 40 50

い。その炭化水素供給原料は通常、炭化水素オイル又は天然ガスであるが、アセチレン等の炭化水素供給原料は当業において知られている。第1帯域(即ち燃焼帯域)及び反応帯域は、断面が燃焼帯域又は反応帯域より小さい制限直径のチョーク(choke, 閉塞部)若しくは帯域によって分割されても良い。供給原料は、前記制限直径帯域の上流の、その下流の及び(又は)その中の熱燃焼ガス経路の中に注入されても良い。このタイプのファーネスカーボンブラック反応器は概して、米国再発行特許番号第28,974号明細書及び米国特許番号第3,922,335号明細書に記載されている。

上記の両タイプの方法及び反応器において、並びに一般に知られている他の方法及び反応器において、熱燃料ガスは、熱燃焼ガス流れの中に注入される炭化水素供給原料の熱分解を達成するのに十分な温度である。ケスターの中に開示されるような一つのタイプの反応器では、供給原料は、燃焼ガスが形成されるのと同じ帯域の中に、1箇所以上で注入される。他のタイプの反応器又は方法では、供給原料の注入は、燃焼ガス流れが形成された後に、1箇所以上で起きる。いずれのタイプの反応器でも、熱燃焼ガスは、反応器を通過して下流に向かって連続的に流れるので、熱分解は、供給原料及び燃焼ガスの混合物が反応帯域を通過して進むにつれて連続的に起きる。熱分解が起きている、供給原料及び燃焼ガスの混合物は、以下、本出願を通して「流れ物(the effluent)」と呼ぶ。反応器の反応帯域における、流れ物の滞留時間は十分であり、かつカーボンブラックを形成するのに適切な条件下にある。「滞留時間」とは、熱燃焼ガスと供給原料とが最初に接触してから経過した全時間をいう。望ましい特性を有するカーボンブラックが形成された後、流れ物の温度を下げて熱分解を停止させる。熱分解を停止させるために流れ物の温度を下げることは、冷却の間、流れ物の中に冷却性流体を注入することによる等、既知のあらゆる手段によって行うことができる。当業者に通常知られている通り、望ましいカーボンブラック生成物が反応器中に生成したとき、熱分解を停止させる。熱分解を停止させるべきときを決定する一つの方法は、流れ物のサンプルを抽出して、そのトルエン抽出レベル(toluene extract level)を測定することによる。トルエン抽出レベルは、ASTM「カーボンブラック抽出可能 - トルエン変色(Carbon Black Extractables-Toluene Discoloration)」によって測定される。前記冷却の位置は、流れ物のトルエン抽出レベルが、反応器で製造されている望ましいカーボンブラック生成物の基準レベルに達する箇所に決定される。熱分解が停止した後、流れ物は通常、バグフィルター装置を通過して進み、カーボンブラックを分離し、次いで収集する。

カーボンブラックは、顔料、充填剤、補強剤及び他の種々の用途に利用することができる。カーボンブラックは、ゴム組成物及びプラスチック組成物を配合し製造するときの、充填剤及び補強剤として広く利用されている。カーボンブラックは通常、表面積、表面化学、凝集体大きさ、粒径及び微結晶大きさ(crystallite dimensions)を含む(それに限定されないが)諸特性に基づいて特徴付けられる。カーボンブラックの諸特性は、セチル-トリメチル-アンモニウム臭化物吸着(CTAB)及びジブチル-フタレート吸着(DBP)を含む、当業者に知られている試験により分析に基づいて決定される。

カーボンブラックは通常、タイヤ、ホース、ベルト、プラスチック等、他の種々の用途の他に、電力ケーブル用の半導体シールド性化合物として使用するために化合物中で利用される。電力ケーブルは通常、環境へ電気が漏れるのを防ぐ絶縁材料によって取り囲まれた、電氣的に導電性の線材からなる。半導体シールドは、地下電力ケーブルの一層長い寿命を助長するために使用される。典型的には、2つの半導体層が使用される。即ち、1)導体線材を囲み、かつ絶縁層の内側表面と完全に接触する「導体シールド」、及び2)絶縁層の外側表面を取り囲む「絶縁シールド」。これらのシールドは、絶縁体の内部表面及び外部表面に滑らかな界面を与えることにより、絶縁層を横切る電圧応力(voltage stresses)を減少させることによって、ケーブルの寿命を長くするように作用する。両方のシールド層の必要条件には、引張強度及び破壊までの伸び、滑らかな表面並びに高度の化学的純度を含め、特定された程度の導電性、適切な化学的諸特性が含まれる。その半導体シールドは、ポリマー及びある種の導電性充填剤の混合物で構成される。カーボンブラックは、この用途に対する全ての必要条件を最も良好に満たす導電性充填剤物質である事が分かつ

10

20

30

40

50

た。

地下電力ケーブルが機能停止する通常の原因は、そのケーブルの絶縁層中に「水の木(water trees)」が形成されることにある。考えられる水の木の原因の一つは、ケーブル内に水及び硫黄、金属カチオン等の水溶性イオンが存在するためと考えられる。ケーブル内の通常の電圧勾配の下では、これらのイオン物質は絶縁層を通過して移動する傾向がある。水溶性の導電性イオンの連続的経路が絶縁層を通して形成されるとき、ケーブルは劣化する。ケーブルを分析すると、硫黄、カルシウム等のイオン不純物の濃度は、取り囲んでいる絶縁材料中よりも、水の木中及び導電体シールド付近の絶縁体中において一層高いことが分かった。これらイオン不純物の考えられる源の一つは、導電体シールド化合物中のカーボンブラック充填剤である。

10

低硫黄レベル及び低カチオン不純物レベルを有するカーボンブラックは、長寿命の地下電力ケーブルシールド化合物に使用するのに有利である。「アセチレンブラック」と呼ばれる、純アセチレンから製造される特殊等級カーボンブラックは、最も低い硫黄レベル及びカチオン不純物レベルを有する工業規格であると考えられる。アセチレンブラックを製造するためには通常、炭酸カルシウム法及びアセチレンガス法が使用される。

しかし、アセチレンブラックの商業的利用可能性は制限されるし、アセチレンブラックは通常、狭い範囲内の分析特性及び作業特性でしか利用できない。更に、アセチレンブラックのコストは通常、オイルファーネス法によって製造されるカーボンブラックよりも一層高い。

このように、商業的利用可能なカーボンブラックの大多数は、オイルファーネス法を使用することによって製造される。なぜなら、原材料を効率的に使用でき、かつ広範囲の分析特性及び作業特性を有するカーボンブラックを製造するための融通性(flexibility)があるためである。

20

前記検討に基づくと、オイルファーネス法を使用しながら、アセチレンブラックに類似の、アセチレンブラックと同一の又はアセチレンブラックより低い、灰分レベルと硫黄レベルとを有するカーボンブラックを製造することは有益であるように思える。本発明のファーネスカーボンブラックによって前記利点と他の諸利点とが達成され、このことは以下の検討と実施例とから明らかになる。

#### 発明の要約

我々は、50 ppm以下の灰分、50 ppm以下の硫黄を含み、かつ30 以下の微結晶大きさ(La)及び(Lc)を有する、新しい等級のファーネスカーボンブラックを見出した。本発明のカーボンブラックは好ましくは、30 ppm以下の灰分、30 ppm以下の硫黄を含み、かつ30 以下のLa及び30 以下のLcを有する。本発明のカーボンブラックは最も好ましくは、10 ppm以下の灰、10 ppm以下の硫黄を含み、かつ30 以下のLa及び30 以下のLcを有する。ここで使用する「ファーネスカーボンブラック」とは、ファーネス法で生成されるカーボンブラックをいう。ファーネス法では、水素の供給原料が熱燃焼ガスで熱分解されて粒状カーボンブラックを含有する燃焼生成物が生成される。その新しい等級のカーボンブラックは、オイルファーネス法によって達成することのできる、形態的特性/分析的特性のあらゆる組み合わせを有することができる。

30

線材及びケーブルに適用するために、本発明のカーボンブラックは、次の諸特性の組み合わせを有することによって特徴付けられる。

40

灰分 $\leq 50$  ppm ;

硫黄 $\leq 50$  ppm ;

$L_a \leq 30 \text{ \AA}$  ;

$L_c \leq 30 \text{ \AA}$  ;

$30 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{CTAB} \leq 135 \text{ m}^2/\text{g}$ 、及び

$105 \text{ cc}/100 \text{ g} \leq \text{DBP} \leq 170 \text{ cc}/100 \text{ g}$ .

10

線材及びケーブルに適用するために、本発明のカーボンブラックは好ましくは、次の諸特性の組み合わせを有することによって特徴付けられる。

灰分 $\leq 30$  ppm ;

硫黄 $\leq 30$  ppm ;

$L_a \leq 30 \text{ \AA}$  ;

$L_c \leq 30 \text{ \AA}$  ;

$30 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{CTAB} \leq 135 \text{ m}^2/\text{g}$ 、及び

20

$105 \text{ cc}/100 \text{ g} \leq \text{DBP} \leq 170 \text{ cc}/100 \text{ g}$ .

線材及びケーブルに適用するために、本発明のカーボンブラックは最も好ましくは、次の諸特性の組み合わせを有することによって特徴付けられる。

灰分 $\leq 10$  ppm ;

硫黄 $\leq 10$  ppm ;

$L_a \leq 30 \text{ \AA}$  ;

$L_c \leq 30 \text{ \AA}$  ;

30

$30 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{CTAB} \leq 135 \text{ m}^2/\text{g}$ 、及び

$105 \text{ cc}/100 \text{ g} \leq \text{DBP} \leq 170 \text{ cc}/100 \text{ g}$ .

本発明の、好ましい更なるカーボンブラックは次の諸特性を有する

灰分 $\leq 50$  ppm、好ましくは $\leq 30$  ppm、最も好ましくは $\leq 10$  ppm ;

硫黄 $\leq 50$  ppm、好ましくは $\leq 30$  ppm、最も好ましくは $\leq 10$  ppm ;

$L_a \leq 30 \text{ \AA}$ 、

40

$L_c \leq 30 \text{ \AA}$ 、

$120 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{CTAB} \leq 135 \text{ m}^2/\text{g}$ 、及び

$105 \text{ cc}/100 \text{ g} \leq \text{DBP} \leq 130 \text{ cc}/100 \text{ g}$ .

本発明の、他の好ましい更なるカーボンブラックは次の諸特性の組み合わせを有する。

灰分 $\leq 50$  ppm、好ましくは $\leq 30$  ppm、最も好ましくは $\leq 10$  ppm；

硫黄 $\leq 50$  ppm、好ましくは $\leq 30$  ppm、最も好ましくは $\leq 10$  ppm；

$L a \leq 30 \text{ \AA}$ 、

$L c \leq 30 \text{ \AA}$ 、

$30 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{CTAB} \leq 45 \text{ m}^2/\text{g}$ 、及び

$105 \text{ cc}/100 \text{ g} \leq \text{DBP} \leq 130 \text{ cc}/100 \text{ g}$ .

10

我々は更に、線材及びケーブルに特に有用であり導電性であり、かつ他の用途もあるカーボンブラックを含有する、新しい等級のゴム組成物及びプラスチック組成物を見出した。本発明のカーボンブラックは、燃焼帯域、移行帯域、及び反応帯域を有するファーネスカーボンブラック反応器で製造することができる。カーボンブラック生成性供給原料を、熱燃焼ガス流れの中に注入する。熱燃焼ガス及び供給原料の、得られる混合物は、反応帯域の中に進む。本発明のカーボンブラックが形成した後、カーボンブラック生成性供給原料の熱分解は、前記混合物を冷却することによって停止される。熱分解は好ましくは、冷却性流体を注入することによって停止される。本発明の新奇カーボンブラックを製造する方法を、以下に一層詳細に記載する。

本発明のカーボンブラックが有効であるゴム及びプラスチックには、天然ゴム、合成ゴム、天然プラスチック及び合成プラスチックが含まれる。ゴム又はプラスチックの各100重量部に対して、好ましくは約40～90重量部の範囲の量のカーボンブラック(40～90 phrのカーボンブラック)を使用することができる。

20

本発明品と共に使用するのに適したゴム又はプラスチックの中には、天然ゴムと、合成ゴム、それらの誘導体(例えば、塩素処理されたゴム、スチレン約10～70重量%とブタジエン約90～30重量%とからの共重合体(例えば、スチレン19部及びブタジエン19部の共重合体、スチレン30部及びブタジエン70部の共重合体、スチレン43部及びブタジエン57部の共重合体及びスチレン50部及びブタジエン50部の共重合体等)、共役ジエン(例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン等)の共重合体及び重合体、並びに、前記共役ジエンと共重合可能な、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、アクリロニトリル、2-ビニル-ピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、アルキルで置換されたアクリレート(acrylates)、ビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、メチルビニルエーテル、メチレンカルボン酸、並びにそれらのエステル及びアミド(アクリル酸アミド、ジアルキルアクリル酸アミド等)のようなエチレン基含有モノマーと前記共役ジエンとの共重合体等)とがある。エチレンの共重合体、及びプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1等のオレフィンも、ここで使用するのに適している。エチレン含量が20～90重量%の範囲のエチレン-プロピレン共重合体、並びにジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン及びメチレンノルボルネン等の第3モノマーを付加的に含有するエチレン-プロピレン重合体もまた特に好ましい。付加的に、好ましいポリマー組成物は、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィンである。

30

40

本発明のカーボンブラックの利点は、カーボンブラックを電力ケーブルシールド性化合物中に使用するのに特に適していることである。本発明のカーボンブラックの低レベルの硫黄及び灰分により、ケーブルの絶縁層中の水の木の開始を最小化することによって、ケーブルの一層長い寿命が助長される。

本発明のカーボンブラックの更なる利点は、カーボンブラックは製造する上で、供給原料としてアセチレンを必要とするアセチレンブラックよりも一層経済的であることである。本発明のカーボンブラックの他の諸利点は、本発明に関する次の一層詳しい記述から明らかになる。

【図面の簡単な説明】

50

図1は、本発明のカーボンブラックを製造するために利用することのできる、ファーネスカーボンブラック反応器の1種の部分断面図である。

発明の詳細な説明

本発明は、次の諸特性を有する新奇なファーネスカーボンブラックに向けられる。

灰分 $\leq 50$  ppm、好ましくは $\leq 30$  ppm、最も好ましくは $\leq 10$  ppm；

硫黄 $\leq 50$  ppm、好ましくは $\leq 30$  ppm、最も好ましくは $\leq 10$  ppm；

$L_a \leq 30 \text{ \AA}$ ；及び、

$L_c \leq 30 \text{ \AA}$

10

線材及びケーブルへ適用するための前記カーボンブラックは次の諸特性を有する。

灰分 $\leq 50$  ppm、好ましくは $\leq 30$  ppm、最も好ましくは $\leq 10$  ppm；

硫黄 $\leq 50$  ppm、好ましくは $\leq 30$  ppm、最も好ましくは $\leq 10$  ppm；

$L_a \leq 30 \text{ \AA}$ 、

$L_c \leq 30 \text{ \AA}$ 、

$30 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{CTAB} \leq 135 \text{ m}^2/\text{g}$ 、及び

$105 \text{ cc}/100 \text{ g} \leq \text{DBP} \leq 170 \text{ cc}/100 \text{ g}$ .

20

線材及びケーブルへ適用するための、本発明の付加的な好ましいカーボンブラックは、次の諸特性を有する。

灰分 $\leq 50$  ppm、好ましくは $\leq 30$  ppm、最も好ましくは $\leq 10$  ppm；

硫黄 $\leq 50$  ppm、好ましくは $\leq 30$  ppm、最も好ましくは $\leq 10$  ppm；

$L_a \leq 30 \text{ \AA}$ ；

$L_c \leq 30 \text{ \AA}$ ；

30

$120 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{CTAB} \leq 135 \text{ m}^2/\text{g}$ 、及び

$105 \text{ cc}/100 \text{ g} \leq \text{DBP} \leq 130 \text{ cc}/100 \text{ g}$ .

本発明の他の付加的な好ましいカーボンブラックは、次の諸特性の組み合わせを有する。

灰分 $\leq 50$  ppm、好ましくは $\leq 30$  ppm、最も好ましくは $\leq 10$  ppm；

硫黄 $\leq 50$  ppm、好ましくは $\leq 30$  ppm、最も好ましくは $\leq 10$  ppm；

$L_a \leq 30 \text{ \AA}$ 、

$L_c \leq 30 \text{ \AA}$ 、

40

$30 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{CTAB} \leq 45 \text{ m}^2/\text{g}$ 、及び

$105 \text{ cc}/100 \text{ g} \leq \text{DBP} \leq 130 \text{ cc}/100 \text{ g}$ .

本発明のカーボンブラックは、「多段」ファーネスカーボンブラック反応器とも呼ばれる、モジュラー・ファーネスカーボンブラック反応器で製造されても良い。本発明のカーボンブラックを製造するために利用することのできる典型的なモジュラー・ファーネスカーボンブラック反応器の断面図を図1に描く。典型的なモジュラー・ファーネスカーボンブラック反応器の他の詳細は、例えば、米国特許番号第3,922,335号明細書に含ま

50

れる記述(その明細書に開示されるものは、それに言及することによって、ここに組み入れられる。)、及び1992年3月5日に出願された米国特許出願一連番号第07/846,644号明細書に含まれる記述(その明細書に開示されるものは、それに言及することによって、ここに組み入れられる。)の中に見ることができる。

カーボンブラックファーネスは好ましくは、カーボンブラック形成プロセス中に外部からの灰分導入を最小化する方法と材料とを使用して建設される。

米国特許出願一連番号第07/846,644号は、カーボンブラックを製造する方法に関する。その方法では、空気、酸素に富む空気、又は炭化水素燃料と空気との燃焼生成物のような酸化剤(oxidant)含有流れが、第1反応帯域中で通常起きる諸反応を妨げることなく、第2反応帯域中の温度を上昇させることによって第2反応帯域中の表面変性反応速度を促進させるために、第1反応帯域の後の箇所の、第2反応帯域中の反応器の中に注入される。

その方法は、下流の酸化剤含有流れが注入される前の流れ物の流れ温度が1800°Fより高く2700°Fよりも低い、あらゆるカーボンブラック反応器で使用するのに適する。下流の酸化剤含有流れの注入位置は、第1反応帯域の下流であって流れ物中の反応を終結させる冷却の上流の、あらゆる箇所である。酸化剤流れの添加量は、

$T_{min} = 1598^{\circ}F - 6.20 \cdot t$  (ミリ秒) (式中、 $T_{min}$  110°Fかつ $t$  180ミリ秒である。)によって定義される最小量  $T_{min}$  (酸化剤の添加後かつ冷却前の滞留時間( $t$ )に依存する。)による、反応器の流れ物温度を上昇させるのに十分である。

本発明のカーボンブラックを製造するために利用することのできるファーネスカーボンブラック反応器を、図1に描く。図1は、燃焼帯域10を有するファーネスカーボンブラック反応器2を説明する。燃焼帯域10は、収束直径(converging diameter)の帯域11、供給原料注入帯域12及び反応帯域18を有する。収束直径帯域11が始まる地点までの燃焼帯域10の直径を $D-1$ として、帯域12の直径を $D-2$ として、帯域18の直径を $D-3$ として示す。収束直径帯域11が始まる地点までの燃焼帯域10の長さを $L-1$ として示し、収束直径帯域の長さを $L-2$ として示し、かつ供給原料注入帯域の長さを $L-3$ として示す。

カーボンブラックを製造するために、燃焼帯域10中で、液体燃料又は気体燃料を空気、酸素、空気と酸素との混合物等の適切な酸化剤流れと接触させることによって、熱燃焼ガスを発生させる。燃焼帯域10中で酸化剤流れと接触させるために使用して熱燃焼ガスを発生させるのに適した燃料には、天然ガス、水素、一酸化炭素、メタン、アセチレン、アルコール、ケロシン等の、容易に燃焼し得るあらゆるガス、蒸気又は液体の流れが含まれる。しかし、通常は、高い含有量の炭素含有成分を有する燃料、及び特に炭化水素を利用するのが好ましい。本発明のカーボンブラックを製造するために天然ガスを利用する場合、空気対燃料の比は、約10:1~約100:1であってよい。熱燃焼ガスの発生を容易にするために、酸化剤流れを予熱してもよい。

熱燃焼ガスの流れは、帯域10及び11から下流へ向かい、帯域12へ流れ、次いで帯域18へ流れる。熱燃焼ガスの流れの方向を、図1に矢印で示す。カーボンブラック生成性供給原料30を地点32で導入する。収束直径帯域11の端から、下流に方向の地点32までの距離を $F$ として示す。ここに記載の諸実施例中では、カーボンブラック生成性供給原料は、複数のジェット(jets, 噴射)の形態で注入した。複数のジェットは、熱燃焼ガスの流れの内部の領域の中に入り込んで、熱燃焼ガスとカーボンブラック生成性供給原料とが高速で混合して切るように進むのを確実にして、その供給原料を速くかつ完全に分解してカーボンブラックの粒子及び凝集体(aggregates)に転化させる。

ここで使用するのに適し、反応の条件下で容易に揮発し得る、カーボンブラック生成性炭化水素の供給原料としては、次の、オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等)、芳香性物質(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等)、ある種の飽和炭化水素、及び揮発性炭化水素(例えば、ケロシン、ナフタレン、テルペン、エチレンタール、芳香性環式原料等)が含まれる。但し、それらに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

カーボンブラック生成性供給原料と熱燃焼ガスとの混合物（「流れ物」）は、帯域 1 2 を通って下流に向かい、帯域 1 8 の中に流れる。ここに述べる一つの実施例においては、二次空気 6 2 を、帯域 1 8 中の地点 6 0 で注入した。帯域 1 8 の始まりから地点 6 0 までの距離を、図 1 中に「A」として示す。

地点 4 2 に位置して冷却流体 5 0 を注入する冷却 4 0 は、本発明の新奇カーボンブラックが生成したとき、カーボンブラック生成性供給原料の熱分解を停止させるために利用する。利点 4 2 は、熱分解を停止させるために当業者に知られているあらゆる方法によって決定することができる。熱分解を停止させるための冷却の位置を決定するための一つの方法は、本発明の新奇カーボンブラックに対する、トルエン抽出の許容レベルが達成される地点を決定することによる。トルエン抽出レベルは、ASTM 試験 D - 1 6 1 8 - 8 3 の「カーボンブラック抽出可能 - トルエン変色」を使用することによって測定することができる。Q は、帯域 1 8 の始まりから冷却地点 4 2 までの距離であり、冷却の位置に従って変動する。

10

本発明の新奇カーボンブラックの製造に使用するための適切な冷却性流体には、水を始めとする（但し、それに限定されない）、当業界に知られている冷却性流体が含まれる。熱燃焼ガスとカーボンブラック生成性供給原料との混合物が冷却された後、その冷却されたガスは、カーボンブラックが回収される従来のあらゆる冷却手段及び分離手段の中へ、下流に向かって進む。そのガス流からのカーボンブラックの分離は、沈殿器、サイクロン分離機、バグフィルター等の従来手段によって容易に達成される。この分離の後、例えば、湿式ペレタイザー（wet pelletizer, 湿式造粒機）を使用しながら造粒しても良い。本発明の造粒されたカーボンブラックの製造に使用するための適切な造粒性流体には、水が含まれる（但し、それに限定されない）。

20

製造されるカーボンブラックの灰分レベルが 5 0 p p m を越えないという条件、及び製造されるカーボンブラックの硫黄レベルが 5 0 p p m を越えないという条件で、一般に知られ且つ利用される、カーボンブラック生成性炭化水素の供給原料、冷却流体及び造粒性流体のあらゆるものを、本発明のカーボンブラックを製造するために利用することができる。

本発明のカーボンブラックを製造するために利用される、供給原料、冷却性流体及び造粒性流体の中に存在するであろう灰分及び硫黄のレベルは、カーボンブラック製造プロセスの周囲の物質収支によって決定しても良い。カーボンブラック製造プロセスの入力流れ（input stream）は、燃焼空気、一次燃料、供給原料、冷却性流体、及び（カーボンブラックが湿式で造粒されるときは）造粒性流体である。一次燃料が硫黄も灰分も全く含まない天然ガスであれば、供給原料、冷却性流体及び造粒性流体のみを考慮する必要がある。カーボンブラック製造プロセスの出力（outputs）は、カーボンブラック及び流れ物ガスである。

30

カーボンブラックの灰分及び硫黄の理論的レベルは、次の物質収支から計算することができる。

灰分（p p m）= [（供給原料の速度，ポンド／時間）×（供給原料の灰分，p p m）+（冷却速度，ポンド／時間）×（冷却の灰分，p p m）+（造粒性流体の速度，ポンド／時間）×（造粒性流体の灰分，p p m）] /（カーボンブラックの速度，ポンド／時間）

40

硫黄（p p m）= [（供給原料の速度，ポンド／時間）×（供給原料の硫黄，p p m）+（冷却速度，ポンド／時間）×（冷却の硫黄，p p m）+（造粒性流体の速度，ポンド／時間）×（造粒性流体の硫黄，p p m）] /（カーボンブラックの速度，ポンド／時間）

従って、本発明のカーボンブラックを製造するためには、

[（供給原料の速度，ポンド／時間）×（供給原料の灰分，p p m）+（冷却速度，ポンド／時間）×（冷却の灰分，p p m）+（造粒性流体の速度，ポンド／時間）×（造粒性流体の灰分，p p m）] /（カーボンブラックの速度，ポンド／時間） 5 0 p p m（灰分）

供給原料中の硫黄の約 5 0 % は、流れ物ガス中のカーボンブラックプロセスを去ることがよく知られている。従って、上記の計算される硫黄レベルは、理論的 maximum である。一般

50

に、本発明のカーボンブラックを製造するためには、

[ (供給原料の速度, ポンド/時間) × (0.5) (供給原料の硫黄, ppm) + (冷却速度, ポンド/時間) × (冷却の硫黄, ppm) + (造粒性流体の速度, ポンド/時間) × (造粒性流体の硫黄, ppm) ] / (カーボンブラックの速度, ポンド/時間) 50 ppm (硫黄)

本発明のカーボンブラックの分析的特性及び物理的特性を評価するのに次の試験方法を使用する。

A S T M 試験方法 D 3 7 6 5 - 8 5 に従って、カーボンブラックの臭化セチル - トリメチルアンモニウム値 ( C T A B ) を測定した。A S T M の D 3 4 9 3 - 8 6 に開示の方法に従って、カーボンブラックの D B P (ジブチルフタレート値) を測定した。

10

灰分レベル、硫黄レベル及び微結晶大きさ L a 及び L c は、次の方法によって測定した。

#### 灰分含量測定

カーボンブラックの金属分析からの灰分%を計算することによって、カーボンブラックの灰分レベルを測定した。灰分レベルは、次の元素、Al、Ba、Ca、Cr、Fe、Mg、Ni、Si、Sr、V、Zn、K 及び Na の酸化物の合計として定義される。金属分析からの灰分%の計算は、前記金属が酸化物として灰分中に存在し、かつ測定される 13 種の元素のみがかなりの量で灰分中に存在する元素であると仮定している。その灰分%は、測定される 13 種の元素の酸化物の濃度を合計することによって計算される。各酸化物は次の通りに計算される。

$Na_2O, ppm = (Na, ppm) \times (Na_2O \text{ の分子量}) / 2 \times (Na \text{ の原子量})$

20

$Cr_2O_3, ppm = (Cr, ppm) \times (Cr_2O_3 \text{ の分子量}) / 2 \times (Cr \text{ の原子量})$

$MgO, ppm = (Mg, ppm) \times (MgO \text{ の分子量}) / (Mg \text{ の原子量})$

$SrO, ppm = (Sr, ppm) \times (SrO \text{ の分子量}) / (Sr \text{ の原子量})$

$NiO, ppm = (Ni, ppm) \times (NiO \text{ の分子量}) / (Ni \text{ の原子量})$

$BaO, ppm = (Ba, ppm) \times (BaO \text{ の分子量}) / (Ba \text{ の原子量})$

$Fe_2O_3, ppm = (Fe, ppm) \times (Fe_2O_3 \text{ の分子量}) / 2 \times (Fe \text{ の原子量})$

$CaO, ppm = (Ca, ppm) \times (CaO \text{ の分子量}) / (Ca \text{ の原子量})$

$SiO_2, ppm = (Si, ppm) \times (SiO_2 \text{ の分子量}) / (Si \text{ の原子量})$

$V_2O_5, ppm = (V, ppm) \times (V_2O_5 \text{ の分子量}) / 2 \times (V \text{ の原子量})$

$ZnO, ppm = (Zn, ppm) \times (ZnO \text{ の分子量}) / (Zn \text{ の原子量})$

30

$K_2O, ppm = (K, ppm) \times (K_2O \text{ の分子量}) / 2 \times (K \text{ の原子量})$

各元素の ppm での量は、誘導結合高周波プラズマ ( I C P ) 及び原子吸光 ( A A S ) 分光分析による、カーボンブラックの元素分析によって測定した。その分析には、カーボンブラック試料を灰化し溶融し分解し、次いで溶液を分光測定分析することが含まれる。その結果は、カーボンブラックの重量に基づいて計算する。分析は、カチオンの原子発光原子吸光に基づく。

次の装置及び試薬を利用した。

1) 化学天秤... 0.1 mg まで読み取り可能

2) 白金るつば及びカバー... 50 ml 容量

3) マッフル炉... ブルー M 型 E - 5 1 4 A 番, ブルー M (Blue M) 製, ブルーアイランド (Blue Island), I L

40

4) デシケーター

5) 支持物、矩形台を有する鋼棒... 高さ約 18 インチ

支持リング、延長部、鉄... 直径約 3 インチ

支持リング用コネクタ

溶融シリカで被覆された三角架... 側面で約 2 インチ

メカー型高温バーナ

るつばばさみ... 先端部は白金貼り

6) ポリプロピレン容量フラスコ... 100.0 ml

7) 誘導結合高周波プラズマ ( I C P ) 発光分光分析器... インストルメンツ S A ( INSTRUM

50

ENTS, SA)製, JY-38連続走査高分解発光分光分析器及びH-20外部モノクロメータ

8) 原子吸光(AAS)分光分析器...パーキン・エルマー(PERKIN ELMER)製, モデル603, 2元素(Na-K)中空陰極管源

9) 脱イオン水(18メガオーム)

10) 溶融フラックス...テトラホウ酸リチウム(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)

ベーカー(BAKER)4503-01番 フラックス等級 ベーカー分析試薬

11) 塩酸(HCl)...試薬等級36.5~38.0%

ベーカー9535-03番 ベーカー分析試薬

12) 硝酸(HNO<sub>3</sub>)...濃度:69.0~71.0%

ベーカー9601-03番 ベーカー分析試薬

13) ICP及びAAS較正用ICP金属標準品...その標準品は高純度、安定調製であり、5% HNO<sub>3</sub>溶液中に容易に溶解した。使用した標準品はN.J.のSPEX工業(SPEX industries of N.J.)製

上記の装置及び試薬と共に次の技術を利用した。試料は単数製造し、ブランクは行わなかった。

I. 洗浄し乾燥したPtるつぼを

1. PtるつぼをHClで15分間煮沸した。(フード中で)

2. 次いで、Ptるつぼを脱イオン水ですすぎ落とし、オープン中で乾燥し、次いで、デシケータで冷却した。

(るつぼばさみ使用の間、技術者の手との接触によつてるつぼがNaで汚染しないように注意した。)

II. 試料の秤量

るつぼの重量を記録した。

カーボンブラックが2/3満ちるまで、カーボンブラックをるつぼの中に入れ、次いでカーボンブラック試料の重量を測定した。

III. るつぼを冷えたマッフル炉の中に入れ、次いで550℃まで加熱した。試料は、16時間(一晚中)又はカーボンブラックが完全に灰化するまで、マッフル炉に放置した。

IV. 試料をデシケータで冷却し、次いで再秤量し灰分重量を測定した。

V. 四ホウ酸リチウム1.0グラムを各るつぼに添加し、次いで試料の灰(又はブランク)と混合した。

VI. 白金るつぼを白金るつぼカバーで覆い、次いで覆ったるつぼを、スタンドで保持されたリングによって支持された三角架に置いた。次いで、バーナで加熱した(フード中)。フラックスと灰との混合物を溶融温度(850℃)まで持っていき、次いでそのフラックス混合物を30分間又はその灰が溶融するまで1000℃の温度に保持した。その溶融物は時々渦を巻くようにして混合を良好にして溶融を促進した。

VII. 前記フラックスは次のように冷却した。熱るつぼを、渦を巻くようにして、その側面をフラックスの薄い層で覆った。この行為によつてフラックスが溶融するのが促進された。そのるつぼを直ちに冷水の容器の中に、含まれる溶融物の高さと同等の高さまで、ちよっと浸した。

VIII. 冷るつぼに、5% HNO<sub>3</sub>溶液約40mlを添加して、フラックスを溶解した。加熱、及び小さいマグネチックスターラー(磁気攪拌機)の作用をも、溶解を促進するために必要なものとして利用した。

IX. フラックスが溶解したとき、るつぼの中身を、酸洗した清浄な100.0mlプラスチック・メスフラスコに加えた。(BeをICPの内標準[10µg/ml]として使用したとき、500µg/ml Be溶液の2.0mlをそのフラスコに加えた。)容積を、100mlのマークまで5% HNO<sub>3</sub>溶液で持ってきた。

ICPはその器械のための適切な方法を用いて較正し、かつ元素間の妨害に対するチェックを行った。分析を簡単にするために複数元素標準品を使用した。

ICPコンピュータによつて較正及び再較正を行った。各々元素を、次の濃度範囲の4種

10

20

30

40

50

の標準品に分けた ( $\mu\text{g}/\text{ml}$  による)。

|           |       |           |       |           |      |
|-----------|-------|-----------|-------|-----------|------|
| <b>Al</b> | 0~50  | <b>Mg</b> | 0~250 | <b>V</b>  | 0~20 |
| <b>Ba</b> | 0~250 | <b>Mn</b> | 0~20  | <b>Zn</b> | 0~20 |
| <b>Ca</b> | 0~250 | <b>Ni</b> | 0~20  | <b>Zr</b> | 0~20 |
| <b>Cr</b> | 0~20  | <b>Si</b> | 0~50  |           |      |
| <b>Cu</b> | 0~20  | <b>Sr</b> | 0~250 |           |      |
| <b>Fe</b> | 0~50  | <b>Ti</b> | 0~20  |           |      |

10

諸標準品は試料にマッチしたマトリックスであった。

AASは毎回各々標準品で較正し、一連の分析を行った。その標準品は、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>を1重量%添加し、かつHNO<sub>3</sub>を5容量%添加した、K及びNaの混合物であった。

K-Na

K-Na

| 標準 | 1 | 0.00 | $\mu\text{g}/\text{ml}$ | 標準 | 5 | 5.0 | $\mu\text{g}/\text{ml}$ |
|----|---|------|-------------------------|----|---|-----|-------------------------|
|    | 2 | 0.50 | *                       |    | 6 | 10  | *                       |
|    | 3 | 1.0  | *                       |    | 7 | 25  | *                       |
|    | 4 | 2.5  | *                       |    |   |     |                         |

20

金属の第1群はICPで行った。ICPに付属したコンピュータによって、試料の重量、希釈度及び容量を計算した。結果はカーボンブラックの元素重量%である。分析標準品が試料にマッチしたマトリックスであれば、ブランク補正は不必要であった。

Na及びKの分析をAASで行った。結果は $\mu\text{g}/\text{ml}$ である。分析標準品が試料にマッチしたマトリックスであれば、ブランク補正は不必要であった。

カーボンブラックの $\mu\text{g}/\text{g}$ への計算 = (AAS  $\mu\text{g}/\text{ml}$ )  $\times$  (100.0 ml) / 試料重量 [グラム]

灰分%は次の通りに計算される。

灰分重量% = (灰分の重量 [グラム]) (100) / (カーボンブラック試料の重量 [グラム])

30

ICPの結果は、最も近い $\mu\text{g}/\text{g}$ まで記録した。K-Naの結果は最も近い0.1  $\mu\text{g}/\text{g}$ まで報告する。Beを内標準として添加して、ICPを使用するときの分析精度を改善した。

#### 硫黄含有量の測定

カーボンブラックの全硫黄含有量を測定するために、波長分散方式蛍光X線分光分析(wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrophotometric procedure)を使用した。

次の装置及び試薬を利用した。

1. 化学天秤... 0.1 mgまで読み取り可能。

2. スペックス(SPEX)混合機/粉砕機 モデル8000... 玉・乳棒衝撃グラインダ(ball and pestle impact grinder)。

40

3. 2つの13 mm研磨された鋼ペレットを有する、スペックス(SPEX) 直径13 mmセット(直径1/2インチ)(モデル3613)。

4. 少なくとも12トンの容量を有する、カバー(CARVER)水圧プレス。

5. 蛍光X線分光分析装置... リガク(RIGAKU) モデル3070、Rhターゲット端窓X線管(Rh target end window X-ray tube)及びデータ処理制御のコンピュータ(computer controlled with data handling)を有する。

6. 秤量/混合のガラス瓶... 廃棄可能ポリスチレン

CHEMPLEX カタログ番号1133 (75 mm  $\times$  直径26 mm)

7. 玉・乳棒, 8 mm

50

CHEMPLEX カタログ番号 1208

8. ホウ酸 1/2 グラム錠剤... 分光器等級

CHEMPLEX カタログ番号 750

混合、粉碎及びブリケットティング(briquetting)の添加剤

9. 1平方インチのプラスチック箱

10. BaSO<sub>4</sub>... 硫酸バリウム(粉末) 保証試薬

FISHER SCIENTIFIC社 カタログ番号 B-68

11. 分光ブレンド(SpectroBlend)

CHEMPLEX カタログ番号 660

12. ラベルテープ... 試料ラベル用

10

13. マスキングテープ... 幅1インチ、ガラス瓶頂部のシーリング用

2つの玉・乳棒と2つの1/2グラムホウ酸錠剤を含む、ラベルを貼った混合ガラス瓶の中に、0.25グラム(±0.0010g)の試料を秤り取った。試料のラベルは、後でプラスチック箱に移すことができるガラス瓶のために作成した。ガラス瓶の頂部はテープを貼ってガラス瓶を閉じ込めて漏洩を防いだ。

次いで、スペックス粉碎機を使用しながら、ガラス瓶及び中身を15分間混合した。玉・乳棒を取り除き、次いでガラス瓶の中身を1/2インチ型(die)の中に注ぎ、次いで20,000ポンドで約20秒間加圧した。次いで、ペレットの面に傷を付けないで、形成したペレットを、ラベルを貼ったプラスチック箱に移した。

調製したX線は次の通りである。

20

#### X線の調製

P-10 検知ガス

ヘリウム雰囲気

40KV、65ミリアンペアのX線管... Rh端窓管(Rh end window tube)

エレメント コード: S 05、グループ: CB-S(リガク・システム)

SK-アルファ Ge結晶 波長... 110.700度

バックグラウンド補正波長... 109.700度

カウント時間 50秒

10mm試料ホルダー... 15mm隔壁(diaphragm)

2つの標準校正表を使用して、補正強度対重量% Sのプロットを作成した。燃烧重量法によって事前に分析したカーボンブラックからなる標準は次の通りであった。

30

CBS1 = 0.001% S

CBS4 = 0.84% S

CBSR = 標準試料(校正、第1級、最新)

(10.0000g BaSO<sub>4</sub> + 1.0000g 分光ブレンド(SpectroBlend)... 15~20分間混合)

(その混合物の一部でペレットを作る。)

注意: 本標準試料はBaSO<sub>4</sub>で構成され、試料ペレットの繰り返し再使用によって生じる、硫黄の揮発性問題が回避される。

試料を測定し、X線コンピュータによって、カーボンブラックの重量% Sとして、試料の硫黄含有量を計算した。その結果は、最も近いppmまで記録した。この方法の標準偏差は16.4ppmである。

40

#### 結晶子の大きさLa及びLcの測定

カーボンブラックの結晶子の大きさLa及びLcを、カーボンブラックのX線分析によって測定した。X線回折パターンから得られる3つの基本的結晶度パラメータは、次の通りである。

1) d-空間: 炭素層間のオンGSTROOM単位の平均分離距離。この炭素層は概して平行であり、黒鉛炭素又はターボストラティック炭素(turbostratic carbon)では等距離にある。

2) Lc: C方向におけるオンGSTROOM単位の平均結晶子の大きさ。即ち、炭素層の

50

「積層(stack)」の高さ。

3)  $L_a$ : A方向におけるオングストローム単位の平均結晶子の大きさ。即ち、層の平均直径。

X線回折パターンを測定する方法は次の通りである。

まず、カーボンブラックの試料を、オープン中、125 で約1時間乾燥する。その乾燥試料の約1/4インチを水平ゴニオメータ(horizontal goniometer)用標準開閉保持器を有するダイ(die)の中に注ぐ。次いで、円運動を用いて、ダイ中のカーボンブラックを黄銅棒で粉碎した。粉碎後、粉碎カーボンブラックをヘラで破壊した。次いでカーボンブラックの粉碎及び破壊を1回繰り返した。

次いで、カーボンブラックの約半分をダイから除去し、残部を7トンで加圧した。次いで、この加圧ペレットをペレット保持器から除去した。 10

40KV(キロボルト)、35mAで作動する銅X線管を有する標準粉末回折装置を使用して、そのペレットのX線パターンを得た。段状走査制御装置(step-scan control system)を利用して、 $8^{\circ} \sim 72^{\circ}$ のディフラクトグラム(diffractogram)、カウント間隔3秒で $0.05^{\circ}$ の2角増加を得た。

処理して、d-空間、 $L_a$ 及び $L_c$ を決定するためのVAXコンピュータ装置へ、デジタル化した生データを移した。対照標準として使用するために、同様の手順によって、IRB6カーボンブラックを分析した。

次の試験方法を利用しながら、次の諸試料のゴム組成物及びプラスチック組成物を評価した。ASTM D1238-89に記載の方法に従って、その組成物のメルトフローインデックス(MFI)を測定した。 20

次の方法で、前記組成物の体積抵抗率を測定した。供試体の体積抵抗率(VR)は、次の等式によって示されるように、供試体の電気抵抗(R)と断面積(A)の積をその有効長さ(L)で割ったものである。

$$VR = R \times A / L$$

その電気抵抗は次の通りに測定した。長さ6インチ及び幅1.5インチを有するクーポンを、押し出されたテープから切り取った。各化合物に対し2個のクーポンを必要とし、そのクーポンを、その縦が押し出し方向となるように前記テープから切り取った。クーポンの端部の両側に、幅0.5インチのストリップ(strip)の銀ペイント(本例では、ミシガン州ポート・ヒューロン(Port Huron, Michigan)のアチソン・ディパージョンズ(Acheson Dispersions)のDAG416番を使用した。)を塗装した。クーポンの頂部、底部及び角は0.5インチ以内の大きさで被覆した。塗装が乾燥した後、化合物の幅、厚さ、及び塗装した領域間の距離を、適切なゲージを使用して測定した。1枚の、5インチ×16インチのポリカーボネート・シートの全体に、それらクーポンを、塗装した端部がポリカーボネート・シートから離れるようにして置いた。3個のクーポンは、それらが互いに少なくとも0.25インチ離れるように配置した。同じ大きさのもう一つのポリカーボネート・シートを、それらクーポンの頂部に置いた。適切な留め具を使用して、両方のポリカーボネート・シートを固定した。0.25インチ×0.5インチの黄銅くさびを、さらしたクーポンの端部の頂部及び底部の塗装面に置いた。前記黄銅くさびまでの線材の端部に、適切なクリップを取り付けた。電気抵抗を測定するために、デジタル・マルチメータ(この場合、オハイオ州デイトンのユナイテッド・システム社(United Systems Corp., Dayton Ohio)のDigitec H10-2120を使用した。)を利用した。電気抵抗はオームの単位を有し、一方、A及びLはそれぞれ平方センチメートル( $cm^2$ )の単位を有する。従って、体積抵抗率はオーム・cmの単位を有する。 30 40

本発明の効果及び利点を、次の諸実施例によって更に説明する。

#### 実施例1~2

本発明の新奇なファーンエスカーボンブラックの実施例を、ここに概要が記載され、かつ図1に描かれるような反応器で、表3に記載の反応器の条件及び外形を利用しながら、製造した。燃焼反応で利用した燃料は、室温程度、約77°Fで反応器に供給される天然ガスであった。実施例で利用した液体供給原料は、次の表1に示す諸特性を有する、商業的に 50

入手可能な炭化水素の混合物であった。  
表 1

|                          | 供給原料 |    |
|--------------------------|------|----|
| 水素／炭素の比                  | 1.03 |    |
| 水素 (重量%)                 | 8.00 |    |
| 炭素 (重量%)                 | 92.4 |    |
| 硫黄 (ppm)                 | 20未満 | 10 |
| 灰分 (ppm)                 | 6    |    |
| A.P.I.重量 15.6 / 15.6 °C  |      |    |
| (60 / 60 °F)[ASTM D-287] | 10.4 |    |
| BMC I (粘性重量)             | 85   |    |

各々実施例で使用した冷却性流体は、表 2 に記載の灰分レベル及び硫黄レベルを有する水であった。この流体は、実施例 2 でペレット化するためにも利用した。

表 2 冷却性／ペレット化の流体の硫黄及び灰分の分析 20

|          | 流体    |
|----------|-------|
| 灰分 (ppm) | 3     |
| 硫黄 (ppm) | 0.3未満 |

反応器の条件及び外形を、次の表 3 に記載した。

表 3

|  | カーボンブラック  |            |    |
|--|-----------|------------|----|
|  | 実施例 1     | 実施例 2      |    |
| D-1, インチ                                     | 20.5      | 20.5       |    |
| D-2, インチ                                     | 12.4      | 10.4       |    |
| D-3, インチ                                     | 36        | 45         |    |
| L-1, インチ                                     | 27        | 27         | 10 |
| L-2, インチ                                     | 12        | 12         |    |
| L-3, インチ                                     | 12        | 12         |    |
| F, インチ                                       | 6         | 6          |    |
| A, ft  | NA        | 16.5       |    |
| Q, ft  | 90        | 90         |    |
| 油Inj Pt. 32, )                               |           |            | 20 |
| 先端部番号 x 大きさ, インチ)                            | 9 x 0.070 | 18 x 0.052 |    |
| 油速度 32, gph                                  | 760       | 940        |    |
| 油Press. 32, psig                             | 250       | 140        |    |
| 油予熱, 32, °F                                  | 200       | 200        |    |
| 全空気, kscfh                                   | 450       | 450        |    |
| Tang. Comb. Air rate, 62, kscfh              | NA        | 125        | 30 |
| 空気予熱, °F                                     | 1100      | 900        |    |
| 天然ガス, kscfh                                  | 16.4      | 8.2        |    |
| 空気/燃焼ガス比                                     | 9.7       | 9.7        |    |
| K <sup>+</sup> , g K <sup>+</sup> 100gal oil | 0.1       | 0          |    |

|                          |         |         |
|--------------------------|---------|---------|
| QH <sub>2</sub> O速度, gph | 1 2 1 5 | 1 8 0 0 |
| Qでの温度, °F                | 1 4 7 0 | 1 4 0 0 |
| Pell. Fluid Rate, lbs/hr | NA      | 3 6 6 0 |

Inj. =注入; Comb. =燃焼; Press. =圧;

32 =図1における地点32; gph =ガロン/時間;

psi =ポンド/平方インチ; ft =フィート; °F =華氏度;

kscfh =1000での標準立方フィート/時間; K<sup>+</sup> =カリウム;

gK<sup>+</sup> /100gal oil =グラムK<sup>+</sup> /100ガロン供給原料(油);

NA =利用せず; Tang. Comb. Air rate, 62 =帯域(18)

の地点60での接線方向の空気速度;

Pell. Fluid Rate =ペレット化性流体速度;

lbs/hr =ポンド/時間。

本明細書に記載の方法によって、実施例1~2で製造したカーボンブラックを分析した。2つの実施例のカーボンブラック(2つの対照標準のカーボンブラック、及び典型的なアセチレンブラック)の特性を以下の表4に記載する。

表4 カーボンブラックの分析的特性

| カーボンブラック                 | 対照標準1 | 実施例1 | 対照標準2 | 実施例2 | アセチレンブラック |
|--------------------------|-------|------|-------|------|-----------|
| CTAB (m <sup>2</sup> /g) | 130   | 130  | 35    | 35   | 60        |
| DBP(cc/100g)             | 112   | 112  | 124   | 110  | 220       |
| 灰分(ppm)                  | 90    | 30未満 | 220   | 30未満 | 30未満      |
| 硫黄(ppm)                  | 200   | 30未満 | 3000  | 30未満 | 30未満      |
| La (Å)                   | 21.3  | 21.5 | 22.5  | 22.4 | 33        |
| Lc (Å)                   | 15.7  | 15.6 | 18.1  | 19.6 | 34        |

本明細書に記載の実施例によって、カーボンブラックの灰分レベル及び硫黄レベルに及ぼす、供給原料及び冷却性流体の灰分レベル及び硫黄レベルの影響を説明する。CTAB及びDBPの分析的特性は、実施例1及び対照標準1のカーボンブラックに対しては同一であった。しかし、対照標準1のカーボンブラックの全灰分レベルは90ppmであり、対照標準1のカーボンブラックの全硫黄レベルは200ppmである。対照的に、実施例1のカーボンブラック(本発明のカーボンブラック)は30ppm未満の全灰分レベルを有し、30ppm未満の全硫黄レベルを有した。

同様に、実施例2及び対照標準2のカーボンブラックに関する、得られたCTAB及びDBPの分析的特性は類似していた。しかし、実施例2のカーボンブラック(本発明のカーボンブラック)の全灰分レベル及び全硫黄レベルは、対照標準2のカーボンブラックの全灰分及び全硫黄のレベルよりもはるかに低かった。

比較目的のため、アセチレンブラックを表4に与える。表4に示す通り、実施例1のカーボンブラック及び実施例2のカーボンブラック(本発明のカーボンブラック)は、アセチ

10

20

30

40

50

レンブラックと同等の灰分レベル及び硫黄レベルを有する。

### 実施例 3

実施例 1 及び対照標準 1 のカーボンブラックを含有する、エチレン・エチル・アクリレート (E E A) 組成物を製造して評価した。利用した E E A は、6 g / 10 分の M F I (メルトフローインデックス) 及び 0.931 g / cm<sup>3</sup> の密度を有する。以下の表 5 に示すような、実施例 1 及び対照標準 1 のカーボンブラックを使用して、カーボンブラック及び E E A のみからなる組成物 (2 種の E E A 組成物 A 及び B。各々カーボンブラックを 38 重量%含有する。) を調製した。

表 5

| <u>E E A 組成物</u> | <u>カーボンブラック</u> | <u>カーボンブラックの重量%</u> |
|------------------|-----------------|---------------------|
| A                | 対照標準 1          | 38                  |
| B                | 実施例 1           | 38                  |

ウェルナー・フレイデラー双スクリュウ混合器 (Werner-Pfleiderer twin screw mixer) を利用して、E E A 組成物を調製した。

本明細書に記載の方法によって、各 E E A 組成物 A 及び B の体積抵抗率及び M F I を評価した。その結果を表 6 に記載する。

表 6

| <u>E E A 組成物</u> | <u>20 °C での体積抵抗率</u> | <u>M F I</u>  |
|------------------|----------------------|---------------|
| A                | 97 Ω · cm            | 39.6 g / 10 分 |
| B                | 64 Ω · cm            | 40.9 g / 10 分 |

これらの結果は、50 ppm 以下の灰分レベル及び硫黄レベルを有する、本発明のカーボンブラックを利用する E E A 組成物 (E E A 組成物 B) は、対照標準カーボンブラックを用いて製造した E E A 組成物と実質的に同等の体積抵抗率及び M F I を有することを示す。

### 実施例 4

実施例 2 及び対照標準 2 のカーボンブラックを含有するエチレン・エチル・アクリレート (E E A) 化合物を調製し、評価した。更なる比較のために、上記表 4 に記載の分析特性を有するアセチレンブラックを含有する E E A 化合物をも調製した。利用した E E A 化合物は、6 g / 10 分の M F I (melt flow index, メルトフローインデックス) 及び 0.931 g / cm<sup>3</sup> の密度を有する。

カーボンブラックと E E A とだけからなる諸化合物は、各々 40 重量%含有するが、バンブリーミキサー (Banbury mixer) を利用して調製した。3 種の E E A 組成物の成分を以下の表 7 に示す。

表 7

| <u>E E A 組成物</u> | <u>カーボンブラック</u> | <u>カーボンブラック重量%</u> |
|------------------|-----------------|--------------------|
| C                | 対照標準 2          | 40                 |
| D                | 実施例 2           | 40                 |
| E                | アセチレンブラック       | 40                 |

E E A 化合物 C、D 及び E の各々の、体積抵抗率及び M F I は、ここに記載の方法によって評価した。表 8 にその結果を示す。

表 8

| EEA組成物 | 20 °Cでの体積抵抗率 | MFI        |
|--------|--------------|------------|
| C      | 20 Ω・cm      | 43.6 g/10分 |
| D      | 27 Ω・cm      | 43.0 g/10分 |
| E      | 35 Ω・cm      | 4.1 g/10分  |

これらの結果は、50 ppm以下の灰分レベル及び硫黄レベルを有する、本発明のカーボンブラックを利用しているEEA化合物（EEA化合物D）は、対照標準のカーボンブラックを用いて製造したEEA化合物と実質的に同等の体積抵抗率及びMFI値を有することを示す。

10

更に、これらの結果は、本発明のカーボンブラックを組み入れているEEA化合物（EEA化合物D）は、典型的なアセチレンブラックを組み入れているEEA化合物と比較すると、実質的に同等の体積抵抗率を有するが、一層低いMFI値を有することを示す。本発明のカーボンブラック（EEA化合物D）によって与えられる一層高いMFI値は、一層低い粘度を示す一層高い流量を示し、従って、押し出し法にとって都合が良いことを示す。

50 ppm以下の灰分レベル及び硫黄レベルを有する、本発明のカーボンブラックの結果として、本発明のカーボンブラックによって、電力ケーブル用半導体シールド性化合物として使用される化合物中に水の木が生じるのが最小になることが期待される。従って、本発明のカーボンブラックを組み入れた、線材シールド性化合物を使用している電力ケーブルは、以前知られていた非アセチレンカーボンブラックを組み入れた線材シールド性化合物を使用している電力ケーブルよりも一層長い耐用年数を有することが期待される。

20

ここに記載の本発明の諸形態は単に説明をするためのものであって、本発明の範囲を限定するものではないと言う事は明確に理解されるべきである。

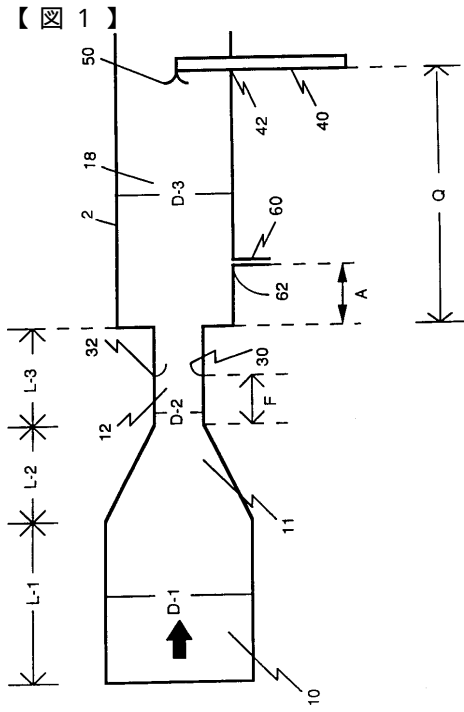


FIGURE 1

## フロントページの続き

- (72)発明者 ウィーバー, ダニエル ダブリュ.  
アメリカ合衆国 79109 テキサス州アマリロ, ミドルボロ ドライブ 5820
- (72)発明者 フラク, フランク ジェイ., ジュニア  
アメリカ合衆国 26101 ウェスト バージニア州パーカーズバーグ, クレストウッド ドライブ 109
- (72)発明者 シェ, チュング - フェイ  
アメリカ合衆国 02173 マサチューセッツ州レキシントン, フィルブルック テラス 5
- (72)発明者 シフリート, ウィリアム エル.  
アメリカ合衆国 01720 マサチューセッツ州アクトン, サンディ ドライブ 5
- (72)発明者 ジマー, ジェイ  
アメリカ合衆国 79065 テキサス州パンパ, エバーグリーン ストリート 2513

## 合議体

審判長 脇村 善一

審判官 後藤 圭次

審判官 富永 保

- (56)参考文献 特開昭58-210938(JP,A)  
特開平2-311567(JP,A)  
特開昭62-64869(JP,A)  
特開平2-49072(JP,A)  
特開昭58-222157(JP,A)  
特開昭49-121804(JP,A)  
カーボンブラック便覧(カーボンブラック協会編、株式会社図書出版社、1971年11月25日発行)167頁  
Power Engineering Society Minutes of the 84th Meeting Spring, IEEE, 1989, Appendix V-K-1~V-K-5

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C09C1/50