

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6934867号
(P6934867)

(45) 発行日 令和3年9月15日(2021.9.15)

(24) 登録日 令和3年8月26日(2021.8.26)

(51) Int.Cl.

F 1

CO 1 B 32/05	(2017.01)	CO 1 B 32/05	Z A B
CO 8 K 3/013	(2018.01)	CO 8 K 3/013	
CO 8 L 101/00	(2006.01)	CO 8 L 101/00	
CO 8 L 21/00	(2006.01)	CO 8 L 21/00	
CO 9 C 1/44	(2006.01)	CO 9 C 1/44	

請求項の数 22 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-526521 (P2018-526521)
 (86) (22) 出願日 平成28年11月18日 (2016.11.18)
 (65) 公表番号 特表2019-503954 (P2019-503954A)
 (43) 公表日 平成31年2月14日 (2019.2.14)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2016/078176
 (87) 國際公開番号 WO2017/085278
 (87) 國際公開日 平成29年5月26日 (2017.5.26)
 審査請求日 令和1年11月15日 (2019.11.15)
 (31) 優先権主張番号 102015014956.3
 (32) 優先日 平成27年11月21日 (2015.11.21)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 102015015549.0
 (32) 優先日 平成27年11月29日 (2015.11.29)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
ドイツ (DE)

(73) 特許権者 513191653
 サンコール インダストリーズ ゲゼルシ
ヤフト ミット ベシュレンクテル ハフ
ツング
SUNCOAL INDUSTRIES
GMBH
ドイツ連邦共和国 14974 ルドヴィ
ッヒスフェルデ ルドルフーディーゼル
シュトラーセ 15
 (74) 代理人 100123788
 弁理士 宮崎 昭夫
 (74) 代理人 100127454
 弁理士 緒方 雅昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】再生可能な原料から製造することができる微粒子状炭素材料、およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

再生可能な原料に相当する^{1~4} C 含量が、0.20 Bq / g 炭素を超える、0.45 Bq / g 炭素未満であり、

灰分フリーの乾燥物質をベースとした炭素含量が、60 wt % ~ 80 wt % であり、
 STA 表面積が、少なくとも 5 m² / g、最大で 200 m² / g であり、
 油吸収値 (OAN) が、50 ml / 100 g ~ 150 ml / 100 g であること、
 を特徴とする、再生可能な原料由來の微粒子状炭素材料。

【請求項 2】

再生可能な原料がリグニン含有バイオマスであることを特徴とする、請求項 1 に記載の
 微粒子状炭素材料。 10

【請求項 3】

BET 表面積が、STA 表面積と最大で 20 % 異なることを特徴とする、請求項 1 ま
 たは 2 に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 4】

再生可能な原料に相当する^{1~4} C 含量が、0.23 Bq / g 炭素を超える、0.45 Bq / g 炭素未満であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 5】

灰分フリーの乾燥物質をベースとした炭素含量が、65 wt % ~ 75 wt % であること 20

を特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 6】

S T S A 表面積が、 $8 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 7】

B E T 表面積が、S T S A 表面積と最大で 15 % 異なることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 8】

B E T 表面積が、S T S A 表面積と最大で 10 % 異なることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

10

【請求項 9】

蒸留水中の微粒子状炭素材料の 15 % 懸濁液が、5 mS / cm 未満の電気伝導度を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 10】

蒸留水中の微粒子状炭素材料の 15 % 懸濁液が、3 mS / cm 未満の電気伝導度を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

10

【請求項 11】

蒸留水中の微粒子状炭素材料の 15 % 懸濁液が、2 mS / cm 未満の電気伝導度を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 12】

蒸留水中の微粒子状炭素材料の 15 % 懸濁液が、6 を超える pH 値を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

20

【請求項 13】

蒸留水中の微粒子状炭素材料の 15 % 懸濁液が、7 を超える pH 値を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 14】

ラマンスペクトルにおける D / G シグナル比が 0.20 ~ 0.90 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 15】

ラマンスペクトルにおける D / G シグナル比が 0.40 ~ 0.75 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

30

【請求項 16】

塩基性溶液中での溶解度が低いことを特徴とする、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 17】

粒度の Q3 分布の D90 が、 $30 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 18】

粒度の Q3 分布の D90 が、 $20 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

40

【請求項 19】

灰分フリーの微粒子状炭素材料が、20 wt % ~ 30 wt % の酸素含量を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 20】

灰分フリーの微粒子状炭素材料が、20 wt % ~ 25 wt % の酸素含量を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 21】

前記微粒子状炭素材料が、カーボンブラック材料ではない、請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の微粒子状炭素材料。

【請求項 22】

50

前記微粒子状炭素材料が、古典的なカーボンブラック材料およびバイオベースのカーボンブラック材料のいずれでもない、請求項1～20のいずれか1項に記載の微粒子状炭素材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、請求項1に記載の微粒子状炭素材料および請求項9に記載のその製造方法、およびポリマー混合物中における請求項19に記載の材料の使用に関する。

詳細な説明

微粒子状炭素材料については広範囲の用途がある。1つの用途は、エラストマー、熱可塑性プラスチックおよび熱硬化性樹脂などのポリマーのための充填剤としての使用である。エラストマーからのゴム物品の製造において、例えば引張強度、硬度、剛性または引裂強度として測定される架橋ゴム物品のゴムの技術的特性に影響を及ぼすように充填剤が使用される。さらに、例えば、車両用タイヤの転がり抵抗、摩耗および湿潤グリップ性能などの製造品特性がそれによって調節される。充填剤によってゴムの技術的特性に影響を及ぼすことは強化とも称される。

【0002】

現在最も広範に使用されている充填剤には、カーボンブラックおよびシリカが含まれる。カーボンブラックは、主に、天然ガス、石油部品および/または石炭ベースの油の熱分解によって製造されるが、そこではカーボンブラック品質に応じて、製造の間に相当量の二酸化炭素が発生する。沈降シリカは水ガラスから製造されるが、水ガラスの製造の間に多量の二酸化炭素ももたらされる。

【0003】

化石炭素資源（カーボンブラック原料としての石油および石炭ベースの油を参照）の不足、化学品の節約（シリカの沈降における硫酸を理解されたい）により、しかし、とりわけ化石資源からの二酸化炭素排出の回避（水ガラスの製造における炭酸塩の分解を理解されたい；カーボンブラック反応器の予備燃焼室における油またはガスの燃焼ならびにカーボンブラックの生成におけるカーボンブラック原料の部分燃焼を理解されたい）により、再生可能な原料に基づいた工業製品に対する需要が増加している。再生可能な原料では、炭素はすべて大気二酸化炭素に由来する。再生可能な原料のエネルギー的利用があることにより、二酸化炭素バランスはほぼ中立である。再生可能な原料の材料利用により、製造の間に化石炭素は放出されず、さらに少なくともそれぞれの製品の使用期間の間、大気中炭素は炭素質材料中に固定されている。

【0004】

以下において、古典的に製造される充填剤のカーボンブラックおよびシリカと比較して、エラストマーにおける充填剤としての使用において驚くほど良好な特性を有する充填剤として使用されることになる再生可能な原料をベースとした微粒子状炭素材料が説明される。

【0005】

以下において、本明細書で使用される用語の意味を説明する：

充填剤は、エラストマー、熱可塑性または熱硬化性樹脂に添加される微粒子状固体である。充填剤の特性に応じて、例えばエラストマーに添加される場合、架橋ゴム混合物（例えば、加硫によって架橋された）のゴムの技術的特性は、一般に、架橋前にさらなる添加剤と一緒に充填剤を添加することによって、様々な程度に影響を受ける。

【0006】

シリカは典型的な充填剤である。シリカは基本的には沈降シリカを意味し、これは主にゴム物品において使用される。さらに、焼成シリカもある。

【0007】

カーボンブラックは別の典型的な充填剤である。これは常に工業用カーボンブラック、すなわち、規定された特性を有する特異的かつ技術的に製造されたカーボンブラックを意

10

20

30

40

50

味する。カーボンブラックは、主に不完全燃焼または熱分解によって製造される。本明細書では、カーボンブラックは、ディーゼルすすまたは煙突すすの場合のような、どんな燃焼副産物も意味しない。

【0008】

カーボンブラックおよび／またはシリカの強化効果は、その充填剤の一次粒子サイズと大きく相關する。一次粒子サイズは、比表面積と直接関係する。

【0009】

こうした背景の下、小さな表面積を有するカーボンブラックは不活性カーボンブラックと称され、中程度の表面積を有するカーボンブラックは半活性カーボンブラックと称され、大きな表面積を有するカーボンブラックは活性カーボンブラックと称される。ここで、活性は、ゴムにおけるそれぞれのカーボンブラックの強化効果の度合いを意味する。ASTM D1765も参照されたい。一般に、不活性カーボンブラックは $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の BET 表面積を有し、半活性カーボンブラックは $30 \sim 70 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有し、活性カーボンブラックは $90 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える BET 表面積を有する。誘導パラメーターとしての表面積の重要性は、ASTM カーボンブラックの最初の桁 (first digit) が粒径および表面積をそれぞれ反映するという事実からも明らかになる。シリカの場合、この差別化 (differentiation) はあまり顕著ではない。明確な強化効果を有するシリカは一般に、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える BET 表面積を有する。以下において、充填剤は少なくとも不活性カーボンブラックの性能を達成する製品を意味する。結果として、不活性カーボンブラックの性能に少なくとも匹敵する性能も、強化効果と称される。典型的な不活性カーボンブラックは N990 である。

10

【0010】

粒子表面は、外表面および内表面を含む。関連する測定量は、微粒子状材料の比表面積である。比表面積は、統計的厚さ表面積 (statistical thickness surface area)、略して STSA によって外表面積として、または、ブルナウアー、エメットおよびテラー (Brunauer, Emmett and Teller)、略して BET にしたがった窒素表面積によって外表面積および内表面積を含む全表面積として測定することができる。内表面積と外表面積の差は、実質的に、その材料の空隙率からもたらされる。粒子を取り囲む表面の他に、内表面積も細孔中に存在する表面と関係する。比較的小さい外表面積 (すなわち、STSA) を有する粗く分割された材料はそれでも、それが高度に多孔質である場合、大きな全表面積 (すなわち、BET) (外表面積および内表面積を含む) を有することができる。

20

【0011】

比表面積の値を参照して材料の微細さを説明するために、厳密に言えば、STSA 表面積だけが用いられることになる。逆に、差「BET 表面積 - STSA 表面積」は、それがその細孔の表面積を表すので、微細に分割された材料の空隙率についての尺度である。差がより小さいということは、その材料の多孔質の度合いがより小さいということである。非多孔質材料の場合、BET も微細さを非常によく説明するものである。

30

【0012】

BET 表面積および STSA 表面積の決定は、標準 ASTM D6556-14 に対応して実施される。本発明では、この標準と対照的に、STSA および BET 測定のための試料調製 / 脱ガスは 150 で実施される。

40

【0013】

その方法およびそれらの重要性は、同様に、古典的なカーボンブラックの例を参照して「Kautschuktechnologie」(Fritz Rothmeier, Franz Sommer、第3版、Carl Hanser Verlag Munchen 2013)、289頁に記載されている。比表面積を決定するための最も重要な方法は、ブルナウアー、エメットおよびテラー (BET 法) による窒素吸着の測定である。カーボンブラックの試料を、最初に、表面上に吸着された物質を除去するために真空中で加熱する。冷却後、その試料を窒素に沸点 (77 K) で曝露させ、吸着された容積ならびに関係する平衡蒸気圧を決定する。低圧で单分子層が最初に形成され、それに圧力の増加とともに他の層が付着する。この比表面積は、0.1~0.3 の窒

50

素分圧を用いた BET 法による吸着等温線を評価することによって決定することができる。通常の決定には 1 点測定で十分である。

【 0 0 1 4 】

N_2 吸着により表面積を決定すると、窒素分子は細孔にも浸透できるので、微小多孔質カーボンブラックについてより大きい表面積をもたらす。この効果は、細孔より大きい表面活性物質を使用する (CTAB 法) ことによって、あるいは、より高い分圧 (0.2 ~ 0.5) で N_2 吸着を決定し、さらに評価する (STSA 法) ことによって回避することができる。

【 0 0 1 5 】

STSA 法 (統計的厚さ表面積) : 評価は、BET 法と同じ測定データを使用するが、より高い分圧 (0.2 ~ 0.5) で行う。STSA 法は、後にマギー (Magee) によって修正されたド・ボア (de Boer) による、いわゆる t プロット評価方法を基にしている。ここでは吸着は、様々なスタック高さで局部的に異なっており、その結果統計的厚さを有すると仮定する。STSA 表面積は同様に m^2 / g で表され、カーボンブラック粒子の「外 (outer)」表面積の尺度であるが、とりわけこれはゴム活性表面積のための尺度である。

10

【 0 0 1 6 】

架橋ゴム物品におけるカーボンブラックまたはシリカの性能を比較する場合、比表面積と性能の間の既知の依存性を考慮して、充填剤を類似の比表面積と比較することが好都合である。ここでの、および以下の類似した表面積は、非多孔質材料の BET 値、または STSA 値が、せいぜい約 10 ~ 20 m^2 / g しか離れていないことを意味する。

20

【 0 0 1 7 】

カーボンブラックおよびシリカは一次粒子を構築する。孤立した形態では存在しないが、図的記述では目に見えるこれらの幾何学的単位は、相互成長 (intergrow) して凝集体 (aggregate) を形成し、その相互成長は強い化学結合によって行われる。凝集体は、さらに、塊になって集塊体 (agglomerate) を形成することができ、いくつかの凝集体の集塊体への連結は弱い力によってなされる。集塊体は分散によって破壊することができる。凝集体形成の程度は、旧来の形では DBP 吸収によって、また、より最近では油吸収によって説明される。より詳細については、ASTM D 2414 を参照されたい。OAN という略語を有する油吸収値 (oil absorption number) も参照されたい。高い DBP または油吸収の値は、高度に分岐した凝集体を有する材料を表す。カーボンブラックでは、とりわけそのいわゆる構造は、強化効果へ直接影響を及ぼす。

30

【 0 0 1 8 】

ゴム用途におけるカーボンブラックまたはシリカの性能は、一般に、ゴムの技術的な特徴的量を測定することによって決定される。ゴムの技術的な特徴的量は、架橋した、例えば加硫化された状態でのゴム混合物の特定の特性を説明する。これまでのところ、本明細書でのゴム物品は、それぞれそれらの架橋および加硫の後、ゴムでできた最終物品であると理解されるものとする。本明細書では、これらの最終ゴム物品は、ゴム部品、成形物品、エラストマー材料またはゴム製品でできた物品とも称される。様々な応用分野における広範囲のゴム部品から、多くの異なる量がゴム部品を説明するために得られる。応用分野に応じて、肯定的 (positive) と称される値を、他のどこかで否定的 (negative) と評価することもできる。ゴム技術的な特徴的量として主に使用されるものは、引張強度 (ASTM D 412、DIN 53504)、引裂強度 (DIN 53455)、ならびに以下、それぞれいわゆる弾性率 50%、弾性率 100%、弾性率 200% および弾性率 300% と称される 50%、100%、200% および 300% のひずみでの応力値 (DIN 53504) である。

40

さらに、例えば硬度 (ASTM D 2240) は、役割を果たし得る。しかしこれらの量について、高いが、しかし高すぎることのない値は肯定的と見なされる。

【 0 0 1 9 】

他のゴムの技術的特性値として、損失因子タンデルタが、エラストマー材料の損失弾性

50

率 E" および貯蔵弾性率 E' からの商として使用される。高温域でのタンデルタ、特に 60 でのタンデルタと、低温域でのタンデルタ、特に 0 でのタンデルタでの値との間で区別がなされる。60 でのタンデルタはタイヤの転がり摩擦を示唆するが、0 でのタンデルタはタイヤの湿潤グリップ性を評価するために使用される。この関連で、60 でのタンデルタについては低い値が好ましく、0 でのタンデルタについては高い値が好ましい。タンデルタ値は、動的機械分析（温度掃引）に関連して決定される。本明細書で説明されるケースでは、動的機械分析（DMA）は、Eplexor 150N 型動的機械的熱分光計での温度変化について、 $2 \times 10 \times 35 \text{ mm}$ の寸法のプリズム型の成形片で実施される。

【0020】

10

未処理シリカは、硫黄架橋系が架橋を妨げることができる極性官能基を有する充填剤である。硫黄架橋の妨害は、例えば、充填剤表面の極性官能基上での加硫助剤の吸着がベースとなり得る。さらに、例えば、ポリマーと充填剤の異なる表面エネルギーはポリマー中の充填剤の良好な分散を阻害する可能性があり、その混合物が再加熱されると（例えば、加硫の間）、既に分散している充填剤粒子の望ましくない再集塊（いわゆる充填剤軟凝集（flocculation））がもたらされるおそれがある。これは、シリカへの試薬の添加のための出発点である。最も簡単な場合、シリカの極性基は適切な塩基性化合物と反応し、それによってこれらの基は、不活性化されるかまたはマスキングされる。このやり方で、シリカそれ自体は全体として、強化用充填剤としてのその機能において活性化される、すなわち、この活性化またはマスキングに起因して、シリカの表面化学はそのポリマーの表面化学に適合される。Fritz Rothmeier, Franz Sommer, 第3版, Carl Hanser Verlag München 2013年、301～302頁も参照されたい。

【0021】

20

ゴムの技術的特性を改善するために、シリカは一般にカップリング試薬と一緒に使用される。カップリング試薬は、一方でシリカと結合し他方でゴムと結合し、それによってシリカとゴムとの間の連結をもたらすことができる二官能性化合物である。シリカとゴムは本来的には互いに化学的に適合しないので、これは特に重要である。典型的なカップリング試薬は、ゴム中のシリカの使用におけるビス（トリエトキシプロピルシリル）テトラスルフィドである。

【0022】

30

プラスチック用途では接着促進剤が使用され、これは同様に、そのポリマーと、別のポリマーであっても充填剤であってもよい他の成分の間の連結を提供する。本明細書では、カップリング試薬も接着促進剤と理解されるものとする。

【0023】

粉末特性評価の分野では、粒度または粒度分布もしばしば示される。これは主に、レーザー回折またはふるい分析によって決定される。一般に、これは粒子の総量において、特定の幾何学的展開（expansion）の粒子の何パーセントの数（Q0 分布）かまたは何パーセントの容積（Q3 分布）を有するかを表す。この表示は通常 μm でなされる。粒度は実際的な状態（concrete condition）のもとでの、分離された形態で存在する粒子のサイズを指す。これは、分散媒体および分散品質に依存する。この粒度は、例えば異物による巨視的なケーキングの結果としての粒子、不十分な分散努力に起因した微視的な集塊の結果としての粒子、または、孤立した凝集体もしくは一次粒子の形態での粒子を区別しない。これは、本体が複数の連結された部分から可能性としてなっているとしても、本体の展開が外側に範囲が定められていることを示している。材料密度（生の密度）によって、質量分布を容積分布から計算することができる。

40

【0024】

充填剤の形態は、纖維状、血小板形または球状であってよい。区別する基準として、長さと直径の比を使用することができる。この目的のために、空間における種々の方向での展開が、例えば電子顕微鏡測定（TEM、REM）によって決定される。しばしば、参照は、最大の展開と最小の展開の商であるアスペクト比によってもなされる。これは、 $x :$

50

y の形と計算された商の形との両方で示すことができる。したがって、計算された商として、球は 1 のアスペクト比を有し、橢円構造は約 1.5 ~ 2 のアスペクト比を有し、繊維状構造は 10 を超えるアスペクト比を有する。

【0025】

化石由来の原料から、すなわち、コールタール、天然ガスまたは石油をベースとして製造される従来のカーボンブラックは、以下において、古典的なカーボンブラックと称される。それとは対照的に、カーボンブラックが再生可能な原料から製造されている場合、生物起源の (biogenic) カーボンブラックと称される。

【0026】

化石由来の原料はとりわけ、蒸留物、蒸留残滓またはクラッキングプロセスによって処理された石油成分などの石油から誘導されるすべての物質である。化石原料は、同様に、亜炭、硬炭 (hard coal) または無煙炭の蒸留、コークス化または液化の際に得られるすべての産物を含む。天然ガスもやはり化石原料である。すべての化石炭素源は、共通してそれらが同位体の定常的な交換にもはや関与しないので、それらの ^{14}C 含量は再生可能な原料の ^{14}C 含量を下回っている。

【0027】

他方、再生可能な原料は、植物または動物の直接的な利用によってもたらされるすべての産物である。カーボンブラック製造工程を考えた場合、これは主に植物油または獸脂である可能性がある。より広い意味で、したがって本明細書での意味で、これは任意のバイオマスを含む。

【0028】

バイオマスには、それから生産されるまたは分離される二次産物および廃棄物を含む、植物または動物の利用によりアクセス可能な、またはこの利用の廃棄物として得られるすべての有機物が含まれる。ここで制限を加えることはできないが、典型的な形態のバイオマスには、木材、わら、糖、デンプン、植物油、葉、貝殻、バガス、中空の果房 (empty fruit bunch)、発酵残渣、刈り取った葉 (green cutting) または有機性の都市廃棄物が含まれる。ピートより短い再生時間を有する有機材料をバイオマスと指定するのが一般的である。特にこれには、植物の工業的な使用による廃棄物も含まれる。例えば、パルプ工業では、大量の木材が処理され、そこでは黒液などのリグニン含有廃棄物が得られる。すべてのバイオマスは同位体の定常的な交換に関与するので、それらの ^{14}C 含量は共通して化石原料の ^{14}C 含量を上回っている。

【0029】

バイオマスの 1 つの種類は、いくつかの木材処理過程で得られるリグニンである。リグニンは主に、基礎的な構成要素のクマリル、コニフェリルおよびシナピルアルコールから誘導することができる天然由来のポリマーである。木材処理の工程に応じて、これは多量の、一般に黒液に溶解している KRAFT リグニン、加水分解リグニンまたはリグニンスルホン酸塩として得られる。それぞれの処理工程の pH 値に応じて、リグニンに典型的なヒドロキシル基中の水素原子は、金属カチオンによって比例的に置換され得る。厳密に言えば、処理の間に追加的なスルホン酸基が挿入されているので、リグニンスルホン酸塩は既にリグニンの化学的誘導体である。

【0030】

HTC は熱水炭化の略語である。これは、高圧シール条件および高温下での水相中の物質の処理である。高圧のため、その温度が 100 よりずっと高い、すなわち、常圧での水の沸点より高い液体の水の中で反応を実施することが可能である。

【0031】

従来技術によれば、強化効果を有する充填剤は、主にゴム物品のゴムの技術的特性を改善するために使用される。ゴム用途に最も広く使用されている 2 つの充填剤が、カーボンブラックおよびシリカである。カーボンブラックはほぼ例外なく化石原料から得られる。本発明による生成物は、再生可能な原料から得られる、例えば充填剤として使用可能な微粒子状炭素材料であるので、化石原料から得られる古典的なカーボンブラックは従来技術

10

20

30

40

50

に属さない。シリカは無機ケイ素化合物から得られる充填剤である。したがって、シリカも同様に従来技術に属さない。

【0032】

研究活動の主題は、再生可能な原料からの代替的な充填剤の開発である。これらの開発努力の圧倒的多数によって追及されている主要目的は、再生可能な原料を精製することによって、最も可能性のある方法でカーボンブラックの特性を再生させることである。これは特に、一般に90%を超えるように調節される炭素含量に関係するが、また黒鉛炭素の割合にも関係する。したがって、そのように製造される材料は、バイオベースのカーボンブラックとも称される。並列する目的は、主に、再生可能な原料から少なくとも部分的に古典的なカーボンブラックを置き換えることができる充填剤を提供することである。さらに可能性として精製、分別または粉碎後に、充填剤として再生可能な原料を直接使用することを目指す開発努力がなされている。

10

【0033】

WO2010/043562A1から、例えば、カーボンブラックも再生可能な原料から製造し得ることは公知である。特により狭い凝集体サイズ分布を有する充填剤として、開示されているカーボンブラックは、とりわけゴム用途において改善された弾性率を有するとされている。それらの基本的特性に関して、WO2010/043562A1において特徴づけられているカーボンブラックは、古典的なカーボンブラックN220およびN375の範囲内にある。ここで説明されているカーボンブラックは、天然ガスが予備燃焼室において使用され化石炭素が放出される古典的な炉内プロセスによって製造される。得られるカーボンブラックは、max. 2.5%の硫黄含量、max. 2.5%のDIN53552による揮発性成分含量を有し、したがって、およそ、95%炭素を超える炭素含量を有する。

20

【0034】

WO2014/096544A1は、500m²/gを超える表面積および1m¹/g未満の平均細孔容積を有し、次に、250nm未満の粒径を有する凝集体などの一次粒子からなる多孔質炭素粒子で形成された炭素製品を特許請求している。その炭素製品は、乾燥重量ベースで40%を超える炭素を有するバイオマテリアルの熱水炭化によって得られる。出発物質には、リグニン、タンニンおよびベツリン、加水分解リグニン、紙、プレート、バイオ燃料または醸造製品の製造からの産物が含まれる。その例に記載されている製品の炭素含量は77.31~86.44%の炭素である。例で示されている材料の強い炭化は、とりわけ酸素および水素などの他の元素が激減しているはずであることを意味する。これは、必然的にその材料の表面化学性が激減する、すなわち、その表面上により少ない官能基しか存在しないという欠点をもたらすことになる。表面基の数の減少は、ポリマーへの可能性のある結合機構に悪影響を及ぼす。

30

【0035】

架橋状態でのゴムの技術的特性に影響を及ぼすように、ゴム混合物中にカップリング試薬なしとカップリング試薬ありの両方で、リグニンまたはリグニン誘導体などの再生可能な原料を直接使用することも公知である。

【0036】

例えば、DE102008050966A1は、リグニン誘導体、より特別にはリグニンスルホン酸誘導体、リグニンスルホン酸のアルカリまたはアルカリ土類塩に至るまでを含むゴム混合物を記載している。このリグニンスルホン酸誘導体を使用して作製されるゴム混合物は、さらに、カーボンブラックまたはケイ質土を含むこともできる。この出願は、上記ゴム混合物で作製されたタイヤも特許請求している。DE102008050966A1で開示されている例によって示されているように、40phrカーボンブラックまたは80phrケイ質土/5phrカーボンブラックの他に、リグニン誘導体が常に使用されることは不利である。この明細書では、ケイ質土がシリカのために使用されている。したがって、古典的な充填剤と組み合わせたゴムの技術的な特徴的量の改善だけが達成されている。

40

【0037】

カップリング試薬の助けを得て、ゴム混合物中に再生可能な原料を使用する場合、特に

50

、シリカの使用における専門知識を参照されたい。

【0038】

シリカについて、原理上、硫黄架橋系において、例えば未処理シリカなどの極性官能基を有する充填剤が架橋を妨害することは公知である。同時に、アミンまたはグリコールなどの適切な試薬を添加することによって、この妨害を軽減し得ることも公知である。これらの官能基は、封鎖またはマスキングされている。Fritz Rothemeier、Franz Sommer、第3版、Carl Hanser Verlag Munchen 2013年、301～302頁も参照されたい。

【0039】

シリカでの強化に関して、カップリング試薬によってシリカの効果を相当改善できることは公知である。一方で、Si-O-Si結合を形成することによってアルコキシシラン基と混合してシリカと結合することができ、後で、可能性として添加された硫黄の関与を得て、加硫の間に他の官能基を有するゴムポリマーと結合する官能性アルコキシシランが使用される。適切な強化性の鮮明な(bright)充填剤には、シリカおよびケイ酸塩が含まれる。シリカをシランで処理することによって、機械的特性および加工特性が大幅に改善される(Fritz Rothemeier、Franz Sommer:Kautschuktechnologie、第3版、Carl Hanser Verlag Munchen 2013年、112～113頁、第2.5.4.3章、Fillersを参照されたい)。

。

【0040】

同様に、充填剤として使用されることになる、再生可能な原料におけるカップリング試薬としてのシランの使用は公知である。

【0041】

EP2223928A1は、リグニン中に含まれる基が官能化剤(これらの試薬は無水物、エステルおよびシランであってよい)と反応する官能化されたリグニンを記載している。さらに、古典的なカーボンブラックまたはシリカ、および官能化リグニンまたはシリカのための任意選択のカップリング試薬と可能性として混合されている、充填剤としての官能化リグニンを含むゴム混合物が開示されている。

【0042】

熱水炭化(HTC)によって微細に分割された材料(充填剤として使用可能である)を製造することも公知である。

【0043】

例としてWO2014/122163A1を参照されたい。これは、炭素豊富なバイオマス材料を製造する方法、得られるバイオマス材料およびその使用を記載している。原材料のリグノセルロース材料を、高温、好ましくは最大で120～130でかつ部分的な酸化状態、すなわち不足当量の酸素の存在下で、好ましくは0.15～0.45mol/kgの範囲の乾燥リグノセルロース材料で処理し、反応器を開放した後、固体生成物を任意選択で反応混合物から分離する。原材料は、10%～70%の水分含量および0.2～100mmのサイズを有する。印加される圧力は1～100バール(絶対圧)の範囲である。反応時間として、2～500分間が示されている。好ましくは、0.1～1kgの水または蒸気/kgリグノセルロースが使用される。炭素濃度は8～25%増加する。得られる材料は、最大で45～60%の炭素、他に、5～8%の水素および35～50%の酸素を含む。使用として、特に、粉塵燃焼のための粉碎状態における燃焼だけが示されている。

【0044】

さらに、リグニンを含む液体から、規定された粒度分布を有する炭化リグニンを得るための方法であって、リグニンを含む液体を熱水炭化にかけ、それによってリグニンを炭化リグニンに転換させ、炭化リグニンを、炭化リグニンを含む液体から分離し、リグニンを含む液体を約150～約280の範囲の温度で熱水炭化にかけ、炭化リグニンの粒度分布を、熱水炭化の前および/またはその間にリグニンを含む液体中のH⁺イオン濃度を適合させることによって調節する方法は公知である。したがって、リグニンを含む液体のH⁺イオン濃度を調節することによって、得られる生成物の粒度、すなわち集塊体のサイズの分布に影響を及ぼすことができる。

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0045】

本発明の目的は、例えば充填剤として使用できる再生可能な原料からの微粒子状炭素材料であって、例えば、それらの架橋後にゴムの技術的な特徴的量でゴム混合物中で使用した場合、BET/STSA表面積に関して類似した古典的なカーボンブラックに匹敵する性能を示す微粒子状炭素材料を提供することである。さらに、本発明の目的は、それによって本発明による材料を製造することができる、エネルギーおよび補助剤の使用に関して効率的な方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

【0046】

この目的は、請求項1に記載の特徴を有する微粒子状炭素材料、および請求項9に記載の特徴を有するそれを製造するための方法によって解決される。

【0047】

それに応じて、以下の特徴：

- 好ましくは0.20Bq/g炭素を超える、特に好ましくは0.23Bq/g炭素を超える、しかし好ましくはそれぞれ0.45Bq/g炭素未満の、再生可能な原料の¹⁴C含量に相当する¹⁴C含量；

- 60wt%～80wt%の灰分フリーの乾燥物質をベースとした炭素含量；
- 少なくとも5m²/g、最大で200m²/gのSTSA表面積；および
- 50ml/100g～150ml/100gの油吸収値(OAN)

20

を有する、再生可能な原料、特にリグニン含有バイオマスから製造することができる微粒子状炭素材料を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】本発明による微粒子状炭素材料を用いたSBRでできた架橋ゴム物品および参照品のゴムの技術的特性値についての例として、引張試験での応力-ひずみ分布のダイアグラムを示す図である。

【図2】それぞれ、本発明による微粒子状炭素材料を用いたSBRでできた完全に架橋した物品、およびN660を用いた参照品での、温度に依存する損失因子タンデルタの曲線(対数スケール)のダイアグラムを示す図である。

30

【図3】未処理リグニンを用い、本発明による微粒子状炭素材料を用いるがカップリング試薬は用いないで、本発明による微粒子状炭素材料およびカップリング試薬を用いて提供された、SBRでできた架橋ゴム物品のゴムの技術的特性値の比較としての、引張試験での応力-ひずみ分布のダイアグラムを示す図である。

【図4】本発明による微粒子状炭素材料を用いるがさらなる添加剤を何ら用いないで、本発明による微粒子状炭素材料および官能基をマスキングするための試薬を用い、本発明による微粒子状炭素材料およびカップリング試薬を用いて提供された、SBRでできた架橋ゴム物品のゴムの技術的特性値の比較としての、引張試験での応力-ひずみ分布のダイアグラムを示す図である。

40

【図5】それぞれ異なる混合手順を用いて、天然ゴムおよびブタジエンゴムNR/BRならびに微粒子状炭素材料をベースとしたエラストマー材料混合物でできた物品と参照品のゴムの技術的特性値の比較としての、引張試験での応力-ひずみ分布のダイアグラムを示す図である。

【図6】本発明による微粒子状炭素材料を用いカップリング試薬を用いないで提供されたSBRでできた架橋ゴム物品と参照品のゴム物品の技術的特性値の比較としての、引張試験での応力-ひずみ分布のダイアグラムを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0049】

上記したように、リグニン含有バイオマス、本明細書では特に、80%を超えるクラソ

50

ン (Klason) リグニンの含量を有するリグニン含有バイオマスを再生可能な原料として使用することが好ましい (リグニン含量を決定するためにクラソン法が用いられる。そこでは、2段階の酸性加水分解によって多糖類が分解され、続いて、残留するリグニン残渣がクラソンリグニンとして計量される)。リグニンは、木質バイオマスの分別工程の副生成物として得られる。分別工程の間、リグニンは一般に溶解され、次いで木質バイオマスの非可溶性成分から分離されるか (例えば、KRAFTプロセス)、またはリグニンが主に固体として残留するように、木質バイオマスは解重合される (例えば、加水分解工程)。分別工程の種類によって、リグニンはそれに応じて、リグニンを含む液体、例えば黒液中に溶解されて存在するか、または、通常機械的に脱水された液体として存在する。リグニンがリグニンを含む液体中に溶解されて存在する場合、リグニンはそれから一般に、例えば酸または酸的に作用するガスを使用することによって沈殿させることができ、機械的に脱水された固体として得ることができる (例えば LignoBoost プロセスを参照されたい)。

【0050】

再生可能な原料の含量に対応する¹⁴C含量は、例えば、エラストマー、熱可塑性プラスチックまたは熱硬化性樹脂における充填剤として使用できる本発明の微粒子状炭素材料を、化石原料をベースとして得られる古典的なカーボンブラックと区別する。本発明の場合、微粒子状炭素材料は、0.20Bq/g炭素を超える、特に好ましくは0.23Bq/g炭素を超える¹⁴C含量、しかし好ましくはそれぞれ0.45Bq/g炭素未満の¹⁴C含量を有する。

【0051】

1950年、すなわち人類の大規模な核兵器の実験の開始時に成長していたバイオマス中の¹⁴C含量は、約0.226Bq/g炭素であった。核兵器の実験の時期の間にそれは0.42Bq/g炭素まで増加し、現在、およそ元のレベルまで再度戻っている。2009年では、0.238Bq/g炭素が測定されている。人工的に濃縮された¹⁴C含量を有する材料に対して本発明による炭素材料の範囲を定めるために、本発明による炭素材料中の¹⁴C含量は、したがって、せいぜい0.45Bq/g炭素である。

【0052】

60wt%を超える80wt%未満、好ましくは65wt%を超える75wt%未満、より好ましくは68wt%を超える74wt%未満、さらに好ましくは70wt%を超える73wt%未満の灰分フリーの乾燥物質ベースの炭素含量 (DIN51732による元素分析による炭素含量; DIN51719による815での灰分含量) は、充填剤として使用できる本発明の微粒子状炭素材料を、充填剤として直接使用される再生可能な原料、例えば、一般により低い炭素含量を有する木材粉末等と区別する。さらに、60wt%を超える80wt%未満の灰分フリーの乾燥物質をベースとした炭素含量は本発明の微粒子状炭素材料を、一般に40wt%~50wt%の灰分フリーの乾燥物質をベースとしたより低い炭素含量を有する、例えば分別、抽出、蒸留または結晶化による再生可能な原料から生産される生成物、例えば糖、デンプン、セルロース等と区別する。さらにその好ましい実施形態では、本発明の微粒子状炭素材料は、一般に65wt%の灰分フリーの乾燥物質をベースとした炭素含量を有する、KRAFTプロセスによるバイオマスから分離されたリグニンとは異なる。

【0053】

灰分フリーの60wt%を超える80wt%未満の乾燥物質ベースの炭素含量も、本発明の微粒子状炭素材料を、通常のカーボンブラック製造工程によって製造される古典的なカーボンブラック、あるいは一般に通常のカーボンブラック製造方法によって製造されるものと、また約95%およびそれを超える灰分フリーの乾燥物質をベースとしたより高い炭素含量を有する、例えば熱分解、部分酸化、炭化または類似の方法によって製造されるものとの両方によるバイオベースのカーボンブラックの変形体から区別する。20%のDIN53552による950での揮発性成分含量、およびさらに2.5%の硫黄含量を有する高度に酸化されたカーボンブラックの場合においても、灰分フリーの乾燥物質をベ

10

20

40

50

ースとした炭素含量はおよそ 88 % を超える。

【0054】

カーボンブラックと比較した本発明の生成物の低い炭素含量の利点は、再生可能な原料に由来する表面官能性が部分的に維持され、それを例えればカップリング試薬による適用に使用できるということにある。

【0055】

少なくとも $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、最大で $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $8 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の STA 表面積は、さらに本発明の微粒子状炭素材料を、通常 $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の BET 表面積を有する熱水炭化によって製造される非多孔質リゲニンまたは非多孔質微粒子状材料と区別する。その STA 表面積（一般に測定されない）はもちろんこの値より若干小さくなる。 10

【0056】

さらに、本発明の微粒子状炭素材料は、それによって例えば熱分解石炭、部分酸化により得られる石炭、熱水炭化により得られる石炭および活性炭などのそれらの高い空隙率に起因して高い BET 比表面積を有する再生可能な原料でできた微粒子状材料とは異なる。これは、本発明の微粒子状炭素材料は大部分が多孔質ではなく、非常に微細に分割されており、それが STA 表面領域で捕捉されるという事実に起因する。

【0057】

本発明の微粒子状炭素材料の 1 つの変形体では、STA 表面積は、 $10 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $12 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $15 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 70 \text{ m}^2 / \text{g}$ の値を有する。 20

【0058】

有利には、本発明の微粒子状炭素材料の BET 表面積は、STA 表面積とは最大で 20 %、好ましくは最大で 15 %、より好ましくは最大で 10 % しか異なる。有利には、その微粒子状炭素材料の細孔容積は、 $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満、より好ましくは $0.01 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満、特に好ましくは $0.005 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満である。したがって、本発明の微粒子状炭素材料は、概ね $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える BET 表面積の他に、また最大で $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ の STA 表面積も有し得る、例えば土地生物起源の (ground biogenic) 粉末化活性炭などの微細に分割された多孔質材料とは異なる。

【0059】

リゲニンおよび HTC 石炭と比較して、大きい STA 表面積の有利な点は、本発明の生成物と例えばポリマーの間に高度な相互作用を提供する、本発明の生成物の特有の微細さである。例えば、多孔質炭素材料の使用と比較して、添加剤および架橋化学品が細孔へ浸透することによりそれらの有効性が失われないということは、空隙がほとんど存在しない本発明の生成物の利点である。 30

【0060】

しかし、有利には、微粒子状炭素材料の一次粒子の平均サイズは、 8 nm を超える、好ましくは 10 nm を超える、より好ましくは 15 nm を超える値に限定される。

【0061】

有利には、微粒子状炭素材料の一次粒子は不均一なサイズ分布を有する。したがって、より小さい粒子画分は、 8 nm を超える、好ましくは 10 nm を超える、より好ましくは 15 nm を超えるサイズ、最大で 250 nm のサイズを有する。より大きい粒子画分は 250 nm を超えるサイズを有する。 40

【0062】

有利には、一次粒子は相互成長して凝集体を形成し、それによって一次粒子のサイズは凝集体のサイズと異なってくる。したがって、一次粒子のサイズは 250 nm より小さいことが好ましい。この好ましいケースでは、一次粒子は、好ましくは平均で少なくとも 2 倍、より好ましくは平均で少なくとも 4 倍、凝集体より小さい。明確化のために、この好ましい実施形態においても一次粒子は個別に存在することができ、したがって、理論的に凝集体と同じと考えられることも付け加えておかなければならぬ。しかし、この好まし 50

い実施形態では、これは好ましくは25%未満、より好ましくは20%未満、特に好ましくは15%未満というまれにしかないケースである。これは特に250nmを超えるサイズを有する一次粒子について適用される。

【0063】

一次粒子および凝集体のサイズは、粒度の測定によっては得られないかまたは不十分にしか得られないので、これらのサイズを決定するために、例えばレーザー回折またはふるい分析、例えば走査型電子顕微鏡でとられた画像を使用することができる。

【0064】

50m1 / 100g ~ 150m1 / 100g の油吸収値 (OAN) は、本発明の微粒子状炭素材料を、失われた凝集体または破碎工程で破壊された凝集体に起因する、より小さいOAN値を有する、例えば破碎または蒸気爆発によって粉末化された炭素材料と区別する。

10

【0065】

本発明の微粒子状炭素材料の別の変形体では、OAN値は、65m1 / 100g ~ 150m1 / 100g、より好ましくは70m1 / 100g ~ 130m1 / 100g、より好ましくは75m1 / 100g ~ 130m1 / 100g、特に好ましくは80m1 / 100g ~ 120m1 / 100g の範囲にある。OAN吸収は、標準ASTM D2414-00にしたがって決定される。

【0066】

より低い油吸収値を有する炭素製品と比較して、高い油吸収値の利点は、本発明の特定の炭素材料と例えばポリマーとの間の相互作用に対して有利な効果を有する凝集体の存在である。

20

【0067】

1つの変形体では、本発明の微粒子状炭素材料は、5wt%未満、好ましくは3wt%未満、より好ましくは2wt%未満の水分含量を有する。高温での蒸気の泡の発生が回避されるので、炭素材料のこの低い水分含量または乾燥状態は、それを例えば充填剤としてポリマー中に取り込むことを提供する。さらに、炭素材料の高い水分は、カップリング試薬の使用を妨げることになる。

【0068】

別の実施形態では、蒸留水中の微粒子状炭素材料の15%懸濁液は、5mS/cm未満、好ましくは3mS/cm未満、特に好ましくは2mS/cm未満の電気伝導度を有する。この場合における電気伝導度 (20 ~ 25 でのデバイスPCE-PHD1の測定プローブの伝導度として決定される) は、特にNa⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻、CO₃²⁻、S²⁻、HS⁻を含む群から選択されるイオンのイオン含量またはイオン濃度についての尺度としての役割を果たす。低い伝導性の利点は、例えばポリマーにおいて使用された場合でも、本発明の生成物から分離される可能性がある水溶性イオンの含量が小さいことである。

30

【0069】

さらに、蒸留水中の15%懸濁液における微粒子状炭素材料の実施形態は、6を超える、好ましくは7を超える、より好ましくは8を超えるpH値を有する。蒸留水中の微粒子状炭素材料の15%懸濁液のpH値は、10未満、より好ましくは9未満である。本発明の生成物の中性またはやや塩基性のpH値の利点は、例えばポリマー混合物の他の成分とのその良好な適合性である。

40

【0070】

本発明の微粒子状炭素材料が、黒鉛炭素の含量の尺度として、0.20 ~ 0.90、好ましくは0.40 ~ 0.75、より好ましくは0.45 ~ 0.70のラマンスペクトルにおけるD/Gシグナル比を有する場合も有利である。

【0071】

材料中の黒鉛炭素の含量の尺度として、ラマンスペクトルにおけるDバンドとGバンドの面積比D/Gを用いることができる。Dバンド(無秩序バンド)は1300cm⁻¹を

50

超え最大で約 1360 cm^{-1} の範囲にあり、G バンド（黒鉛バンド）は約 $1580\text{ ~}1590\text{ cm}^{-1}$ の範囲にある。面積比 D / G を計算するため、D バンドおよび G バンドにわたるラマンスペクトルの積分値を計算し、次いでそれらを関係づける。

【0072】

示された D / G 比の利点は、いくつかの用途における材料を（黒鉛炭素のその含量に起因して）古典的なカーボンブラックと同様に使用することができ、さらに（非晶質炭素およびそれと結合している元素のその含量に起因して）他の官能基を利用できる点にある。

【0073】

別の実施形態では、本発明の微粒子状炭素材料は、塩基性溶液中で低い溶解度を有する。

10

【0074】

したがって、有利には、本発明の微粒子状炭素材料は高い耐塩基性を有する。本発明の場合、高い耐塩基性とは、本発明の微粒子状炭素材料の 40 % 未満、好ましくは 30 % 未満、特に好ましくは 15 % 未満、特に 10 % 未満が溶解することを意味する。耐塩基性を決定するための手順は以下の通りであることが好ましい：

- 予め、それぞれ 5 倍の重量の蒸留水で 2 回洗浄されている固体、乾燥微粒子状炭素材料を量り込み；

- 乾燥物質の含量が約 5 % となるように蒸留水に懸濁し；
- 水酸化ナトリウム溶液を加えて、蒸留水の pH 値を約 9 の値に増加させ；
- pH 調節された本発明の炭素材料および蒸留水の懸濁液の温度を約 80 に増加させ；
- 上記条件下で 2 時間攪拌し；
- 懸濁液を室温に冷却した後の pH 値調節のステップから、懸濁液を室温に冷却した後の pH 値が再度約 9 に相当するまでの工程を繰り返し；
- 懸濁液を、1 分間当たり 9000 の回転数で 15 分間遠心分離にかけ；
- 液相を分離し、残った固体残留物を乾燥し；
- 乾燥残留物を計量する。

20

【0075】

パーセントでの耐塩基性率は、計量された残留物の乾燥重量を量り込まれた微粒子状炭素材料の乾燥重量で除し、これに 100 を乗じることによって決定される。パーセントでの微粒子状炭素材料の溶解度は、100 から耐塩基性率を減じることによって決定される。

30

【0076】

これまでのところ、本発明による微粒子状炭素材料は、その耐塩基性が明らかに増加しているという点でリグニンと異なる。これは、例えば、ゴム製品またはプラスチック製品における充填剤として使用する場合、本発明の微粒子状炭素材料は水と接触しても、ゴム製品またはプラスチック製品から容易に洗い流されないという利点を有する。

【0077】

有利には、本発明による微粒子状炭素材料は、シリカに匹敵する表面化学を有する。シリカに匹敵する表面化学とは、本発明の炭素材料が高い OH 基密度を有することを意味する。特に、本発明の灰分フリーの微粒子状炭素材料の酸素含量は、20 wt % ~ 30 wt %、好ましくは 20 wt % ~ 25 wt % の範囲にある。

40

【0078】

これまでのところ、本発明の微粒子状炭素材料は、本発明の微粒子状炭素材料の製造のために使用される再生可能な原料の官能基が熱処理によってそれほど分離されず、それでもポリマーまたはカップリング試薬との結合に利用され得るという点で、例えば集中的な炭化（熱分解、酸化、熱水炭化等）により、再生可能な原料から得られるカーボンブラックと異なる。

【0079】

乾燥物質ベースの微粒子状炭素材料の灰分含量は、少なくとも 1 wt % であり、しかし

50

8 wt %未満、より好ましくは少なくとも2 wt %であり6 wt %未満、より好ましくは少なくとも3 wt %であり6 wt %未満、特に少なくとも4 wt %であり6 wt %未満(815での、DIN51719による灰分含量)であることが好ましい。

【0080】

本発明の微粒子状炭素材料のさらなる変形体では、粒度のQ3分布のD90(実際的な状態のもとで、分離された形態で存在する粒子のサイズの尺度として)は、30 μm未満、好ましくは20 μm未満、より好ましくは15 μm未満、より好ましくは10 μm未満、特に5 μm未満である。本発明の微粒子状炭素材料のさらなる変形体では、粒度のQ3分布のD99は、30 μm未満、好ましくは20 μm未満、より好ましくは15 μm未満、より好ましくは10 μm未満、特に5 μm未満である。本発明の微粒子状炭素材料のさらなる変形体では、粒度のQ3分布のD99は、Q3分布は1 μmを超える、好ましくは2 μmを超える。

10

【0081】

粒度のQ3分布の上記最大値の利点は、分離された形態で存在する粒子の最大サイズに起因して、例えばポリマー中での使用において、本発明の微粒子状炭素材料は、例えば、そのポリマーの早期の破裂もしくは破壊、または押し出しの間の表面欠陥に至ることになる不純物もたらさないという点にある。

【0082】

1500 kg / m³の材料密度(生の密度)の仮定のもとで、STA表面積の助けを受けて決定される平均球体直径は、分離された形態で存在する粒子の粒度のQ3分布にわたって測定された平均直径(D50)の、少なくとも2倍、好ましくは少なくとも3倍、より好ましくは少なくとも4倍、特に少なくとも6倍も小さいことが有利である。平均球体直径は以下の式の助けを受けて計算される：

20

$$1. STA\text{表面積} = 球体表面 / (球体容積 * 材料密度)$$

$$2. 球体表面 = PI * 平均球体直径^2$$

$$3. 球体容積 = 1/6 * PI * 平均球体直径^3$$

2. および3.を1.に挿入することによって、以下の関係が得られる：

$$\text{平均球体直径} = 6 / (STA\text{表面積} * 材料密度)$$

微粒子状炭素材料の粒度分布の測定は、レーザー回折により、蒸留水中の10%懸濁液において行われる。粒度分布の測定の前および/またはその間、測定される試料を、数回の測定にわたって安定な粒度分布が得られるまで超音波で分散させる。

30

【0083】

本発明の微粒子状炭素材料のSTA表面積は、好ましくは、粒度のそのQ3分布から概ね独立しており、一次粒子の微細さを特徴づける。

【0084】

好ましい実施形態では、本発明の微粒子状炭素材料は、

- 好ましくは0.20 Bq / g炭素を超える、特に好ましくは0.23 Bq / g炭素を超える、しかし好ましくはそれぞれ0.45 Bq / g炭素未満の、再生可能な原料の¹⁴C含量に相当する¹⁴C含量；

40

- 60 wt % ~ 80 wt %の灰分フリーの乾燥物質をベースとした炭素含量；

- 少なくとも5 m² / g、最大で200 m² / gのSTA表面積；

- 50 ml / 100 g ~ 150 ml / 100 gの油吸収値(OAN)；および

- 20 μm未満、好ましくは15 μm未満の粒度のQ3分布のD90

を有する。

【0085】

有利には、本発明の微粒子状炭素材料は、古典的なカーボンブラックの形状に概ね相当する形状を有する。古典的なカーボンブラックに匹敵する本発明の微粒子状炭素材料の形状は、例えば、その微粒子状炭素材料が、

- 多孔質一次粒子をほとんど含まず、

50

- そのいくらかは、相互成長して凝集体を形成しており、
 - 次いで、それらは少なくとも部分的に集塊している
- という事実によって与えられる。

【0086】

これまでのところ、例えば充填剤として使用できる本発明の微粒子状炭素材料は、その充填剤が古典的なカーボンブラックの構造に匹敵する明確な構造を有するという点で、例えば再生可能な原料を破碎することによって得られる従来技術による充填剤と異なる。その形状は、例えば、SEM画像法を使用して決定することができる。

【0087】

充填剤として使用可能な微粒子状炭素材料は、非線維状の形態を有することが好ましく、これは、そのアスペクト比が10未満、好ましくは5未満であることを意味する。

【0088】

別の好ましい実施形態では、本発明の微粒子状炭素材料は、

- 好ましくは0.20Bq/g炭素を超える、特に好ましくは0.23Bq/g炭素を超える、しかし好ましくはそれぞれ0.45Bq/g炭素未満の、再生可能な原料の¹⁴C含量に相当する¹⁴C含量；
- 60wt%を超える80wt%未満の灰分フリーの乾燥物質をベースとした炭素含量；
- 少なくとも5m²/g、最大で200m²/gのSTA；
- 50ml/100g～150ml/100gのOAN；
- シリカに匹敵する表面化学；および
- 古典的なカーボンブラックの形状に概ね相当する形状

を有する。

【0089】

その形状に関する古典的なカーボンブラックの特性と、その表面化学に関するシリカの特性との有利な組合せによって、本発明の微粒子状炭素材料のこの好ましい実施形態は、充填剤とポリマーの間の相互作用について、古典的なカーボンブラックと同様の可能性を有しており、例えば、シリカなどの同様の機構によるカップリング試薬によってこの相互作用の可能性の追加的な達成を提供する。

【0090】

微粒子状炭素材料は、例えば充填剤または強化用充填剤として使用することができる。本発明による微粒子状炭素材料は、例えばゴムもしくはゴム混合物またはプラスチックにおいて使用することができる。

【0091】

本発明の別の主題は、それらが少なくとも1つのポリマーおよび少なくとも1つの本発明による微粒子状炭素材料を含むという事実によって特徴づけられるポリマー混合物である。ポリマーは、熱可塑性プラスチック、熱硬化性樹脂またはエラストマーであってよい。

【0092】

ポリマーのリストは、例えばWO2010/043562A2の10頁、20行目から12頁、36行目に示されており、その中に、本発明による微粒子状炭素材料を組み込むことができる。好ましいポリマーは、以下のプラスチックまたはゴム：ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステルアミド、ポリエーテルイミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリレート、ポリスチレン、スチレンマレイン酸無水物、ポリカプロラクトン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエポキシド；セルロース製品、例えば酢酸セルロースまたは硝酸セルロース、バルカナイズド・ファイバー、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノエート、キチン、カゼイン、ゼラチン；ホルムアルデヒド樹脂、例えばメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-フェノール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂；シリコーンポリマー、天然ゴム、スチレン-ブタジエン

10

20

30

40

50

コポリマー、ポリブタジエン、ポリイソブレン、イソブチレン - イソブレンコポリマー、エチレン - プロピレン - ジエンコポリマー、アクリロニトリル - ブタジエンコポリマー、クロロブレン、フッ素ゴムまたはアクリルゴムおよびその混合物のリストから選択される。

【0093】

本発明の別の主題は、それらが少なくとも1つのゴムおよび少なくとも1つの本発明による微粒子状炭素材料を含むという事実によって特徴づけられるゴム混合物である。

【0094】

微粒子状炭素材料は、使用されるゴムの重量ベースで10wt%～150wt%、好ましくは20wt%～120wt%、より好ましくは40wt%～100wt%、特に好ましくは50wt%～80wt%の量で使用することができる。

10

【0095】

ゴム混合物は、好ましくは、少なくとも本発明による微粒子状炭素材料、さらには、天然由来の鉱物性、シリカ質、石灰質または石灰含有充填剤を含む。

【0096】

ゴム混合物は、本発明による微粒子状炭素材料、およびカップリング試薬、好ましくは有機シランを含む。有機シランは、例えば、ビス(トリアルコキシシリルアルキル)オリゴスルフィドまたは-ポリスルフィド、例えば、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドまたはビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、メルカプトシラン、アミノシラン、不飽和炭化水素基を有するシラン、例えばビニルシランであってよい。最終的に、大きな飽和炭化水素基を有するシラン、例えばドデシルトリエトキシシランもカップリング試薬のように作用することができるが、共有結合ではなく、むしろファン・デル・ワールス力が、ポリマーへの特定のカップリングを達成する。

20

【0097】

有機シランは、好ましくは、使用される微粒子状炭素材料の重量ベースで2wt%～16wt%、より好ましくは4wt%～14wt%、特に好ましくは6wt%～12wt%の量で使用される。

【0098】

不活性カーボンブラックのSTA表面積に匹敵するSTA表面積を有する本発明による微粒子状炭素材料の発現(expression)と一緒に有機シランを使用する場合、選択されるゴムの技術的特性値は、半活性カーボンブラックまたはシリカを有機シランと一緒に使用する場合に達成するものに匹敵するゴム混合物の架橋状態で達成されることが好ましい。

30

【0099】

有機シランを本発明による微粒子状炭素材料と一緒に使用する場合、選択されるゴムの技術的特性値は、好ましくはそれが達成されるだけでなく、また、微粒子状炭素材料のSTA表面積に匹敵するSTA表面積を有するカーボンブラックを使用した場合に達成されるゴム混合物の架橋状態をも上回る。

【0100】

別の好ましい変形体では、ゴム混合物は、本発明による微粒子状炭素材料、および官能基をマスキングする試薬、好ましくは有機シラン、アミンまたはグリコールを含む。この関連で、アミンとして、例えばトリエタノールアミン、ヘキサメチレンテトラミン、ジ-o-トリルゲアニジンまたはジフェニルゲアニジンを使用することができる。適切なグリコールには、エチレングリコール、テトラエチレングリコールまたはポリエチレングリコールが含まれる。有機シランは、トリアルコキシシリルアルキルシラン、例えばトリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシランまたはトリエトキシプロピルシランであってよい。上記試薬は、硫黄橋かけを介して架橋中に取り込むことはできない。しかし、それらは官能基を消費することによって本発明による炭素材料の表面と反応し、その結果、それらは硫黄架橋に対して、より少ない悪影響しか及ぼさない。したがって、トリエトキシアルキルシランは、カップリング試薬と同じようには作用しない。しかし、硫黄架橋の

40

50

妨害の回避は別として、こうしたシランは、充填剤粒子の表面エネルギーをポリマーマトリクスのそれに適合させる相溶化剤として作用し、このようにして、明らかに改善された分散性をもたらす。

【0101】

ゴム混合物中のカーボンブラックは、本発明の微粒子状炭素材料により最大で100%置き換えることができ、それでも、架橋状態で、選択されるゴムの技術的特性値に関してカーボンブラックに匹敵する性能を達成できることが好ましい。

【0102】

さらに、ゴム混合物中のシリカは、本発明の微粒子状炭素材料により最大で100%置き換えることができ、それでも、架橋状態で、選択されるゴムの技術的特性値に関してシリカに匹敵する性能を達成できることが好ましい。そこでは、好ましくは有機シランが使用される。

【0103】

好ましいゴムの技術的特性値は、引張試験で決定される弾性率50%および弾性率200%を含む。弾性率50%および弾性率200%について高い値のものが好ましい。

【0104】

さらなる好ましいゴムの技術的特性値は、動的機械分析（温度掃引）で決定される、40、好ましくは50、より好ましくは60～100の温度での損失因子タンデルタ（エラストマー材料の損失弾性率E"および貯蔵弾性率E'の商）である。この特性値は、タイヤ産業における転がり摩擦について広範に使用される予測因子値である。指定された温度範囲でタンデルタについて低い値が好ましく、より好ましくはタンデルタ減少はカーボンブラック参照値に対して少なくとも10%であり、非常に特別には好ましくはタンデルタ減少は、カーボンブラック参照値に対して少なくとも15%である。追加的な好ましいゴムの技術的特性値は、動的機械分析（温度掃引）で決定される0での損失因子タンデルタである。この特性値は、タイヤ産業において、湿潤グリップ性について広範に使用される予測因子値であり、0でのタンデルタについて高い値が好ましく、より好ましくはタンデルタの増加は、カーボンブラック参照値に対して少なくとも10%である。

【0105】

好ましい実施形態では、ゴム混合物は、微粒子状炭素材料の他に、カーボンブラック、好ましくは半活性カーボンブラックまたは活性カーボンブラックも含む。

【0106】

このゴム混合物は、少なくとも微粒子状炭素材料、少なくとも1つのカーボンブラック、好ましくは半活性カーボンブラックまたは活性カーボンブラック、および天然由来の鉱物性、シリカ質、石灰質または石灰含有充填剤を含むことが好ましい。

【0107】

このゴム混合物は、少なくとも微粒子状炭素材料、少なくとも1つのカーボンブラック、好ましくは半活性カーボンブラックまたは活性カーボンブラック、および天然由来の鉱物性、シリカ質、石灰質または石灰含有充填剤および少なくとも1つの有機シランを含むことが好ましい。

【0108】

微粒子状炭素材料をカーボンブラックと一緒に同時に使用することの利点は、加硫したゴム混合物の特定のゴムの技術的特性値を改善することができる点にある。

【0109】

別の実施形態では、ゴム混合物は、本発明による微粒子状炭素材料の他に、シリカ、好ましくは沈降および焼成シリカも含み、さらに、天然由来の鉱物性、シリカ質、石灰質または石灰含有の充填剤および有機シランを含むことができる。

【0110】

本発明によるゴム混合物を製造するためには、天然ゴム（N R）の他に、合成ゴムも適している。好ましい合成ゴムは、例えばW. Hofmann、Kautschuktechnologie、Genter Verlag、Stuttgart 1980またはWO2010/043562、15頁、4行目～15頁、24行目に記載されてい

10

20

30

40

50

る。さらなる好ましい合成ゴムは、例えば以下のリストで示される：スチレン - ブタジエンコポリマー (SBR)、ポリブタジエン (BR)、ポリイソブレン、イソブチレン - イソブレンコポリマー、エチレン - プロピレン - ジエンコポリマー、アクリロニトリル - ブタジエンコポリマー (NBR)、クロロブレン、フッ素ゴムまたはアクリルゴムおよびその混合物。

【0111】

本発明によるゴム混合物は、ゴム産業において公知の、他のゴム補助剤、例えば反応促進剤、老化防止剤、熱安定剤、光安定剤、オゾン劣化防止剤、加工助剤、可塑剤、粘着付与剤、発泡剤、染料、顔料、ろう、希釈剤、有機酸、遅延剤 (retarder)、金属酸化物ならびに活性剤、例えばジフェニルグアニジン、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、アルコキシ末端ポリエチレングリコールまたはヘキサントリオールを含むことができる。10

【0112】

有用な架橋剤には、硫黄、有機硫黄供与体またはラジカル形成剤が含まれる。本発明によるゴム混合物は、さらに、加硫促進剤を含むことができる。

【0113】

ゴムと、微粒子状炭素材料、可能性としてカーボンブラック、可能性としてシリカ、可能性としてゴム補助剤および可能性として有機シランの混合は、回転ミル、内部ミキサーおよび混合押出機などの通常の混合装置で実施することができる。通常、こうしたゴム混合物は、内部ミキサーで製造される。そこでは最初に、ゴム、微粒子状炭素材料、可能性としてカーボンブラック、可能性としてシリカ、可能性としてゴム補助剤および可能性として有機シランを、100 ~ 170 の温度で、1つまたは複数の逐次的な熱機械的混合段階において混合する。個々の成分の一連の添加および添加の時間は、得られる混合物の特性に対して決定的な効果を有する可能性がある。次いで、このようにして得られたゴム混合物を、通常、内部ミキサーまたは回転ミル中 40 ~ 120 で架橋化学品と混合し、処理して、例えば成形および加硫などの後続する処理ステップへのいわゆる素地化合物 (green compound) を得る。20

【0114】

本発明によるゴム混合物の加硫は、可能性として 10 ~ 200 バールの圧力のもと、80 ~ 200 、好ましくは 130 ~ 180 の温度で実施することができる。30

【0115】

本発明によるゴム混合物は、ゴム物品、すなわち、完全に架橋または加硫されたエラストマーでできた物品、いわゆる成形物品を製造する、例えば空気式タイヤ、タイヤトレッド、タイヤ側面部、ケーブルシース、ホース、駆動ベルト、コンベヤーベルト、ロールカバリング、タイヤ、靴底、緩衝材、シール用リング、外形部 (profile) および制振用要素 (damping element) を製造するのに適している。

【0116】

本発明の別の主題は、それらが少なくとも 1 つのプラスチックおよび少なくとも 1 つの本発明による微粒子状炭素を含むという事実によって特徴づけられるプラスチック混合物である。この関連でのプラスチックは熱可塑性または熱硬化性樹脂を意味する。40

【0117】

微粒子状炭素材料は、使用プラスチックの重量ベースで、10 wt % ~ 150 wt %、好ましくは 20 wt % ~ 120 wt %、より好ましくは 30 wt % ~ 100 wt % の量で使用することができる。

【0118】

プラスチック混合物は、本発明による微粒子状炭素材料、および接着促進剤またはカップリング試薬を含むことが好ましい。

【0119】

接着の促進は、無水マレイン酸または他の有機酸、好ましくは不飽和カルボン酸の使用をもとにすることが好ましい。有用な接着促進剤は例えば、好ましくは特定の大きい炭化

10

20

30

40

50

水素残基を有するシラン、例えばドデシルトリエトキシシランも含む。

【0120】

接着促進剤は、好ましくは、使用プラスチックの重量ベースで 2 wt % ~ 16 wt %、より好ましくは 4 wt % ~ 14 wt %、特に好ましくは 6 wt % ~ 12 wt % の量で使用される。

【0121】

プラスチックには、例えばポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリ酢酸ビニル (PVA) または熱可塑性エラストマー (TPE) が含まれる。本発明によるプラスチック混合物は、好ましくはケーブル、チューブ、繊維、フィルム、特に農業用フィルム、エンジニアリングプラスチックおよび射出成形物品を製造するのに使用される。 10

【0122】

本発明の微粒子状炭素材料は、特に STA 表面積および OAN 値を上記に示した範囲に調節することを提供する本発明による方法によって製造される。

【0123】

本発明によれば、熱水処理、特に再生可能な原料、特に 80 % を超えるクラソングリーンの含量を有する再生可能な原料の炭化のための多段階、特に 4 段階の方法であって、

- 第 1 のステップで、再生可能な原料を含む液体を用意し、
- 第 2 のステップで、この液体を 150 ~ 250 の温度で熱水処理にかけ、
- 第 3 のステップで、熱水処理後に存在する固体を液体から大部分分離し、
- 第 4 のステップで、固体の残留水分を乾燥により大部分除去し、それによって微粒子状炭素材料を得る、方法が提供される。ここで、第 4 のステップで得られる微粒子状炭素材料の STA 表面および OAN 値は、
- 再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度、
- 再生可能な原料を含む液体の pH 値、
- 再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度、
- 热水処理の温度、および
- 热水処理における滞留時間

を相互にマッチングさせることによって制御され、このようにして少なくとも $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、最大で $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ の STA 表面積、および少なくとも $50 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、最大で $150 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ の OAN 値に調節される。 20 30

【0124】

再生可能な原料を含む液体の無機イオンの濃度の代わりに、再生可能な原料を含む液体の伝導度を使用することが好ましい。

【0125】

無機性乾燥物質の pH 値、伝導度および量ならびに熱水処理における温度および滞留時間を互いにマッチングさせることによって、条件を、本発明の微粒子状炭素材料を得ることに至る熱水処理中に適用させることができる。特に、pH 値および伝導度は、熱水処理中に変化し、そのプロセスの過程においてのみ本発明の微粒子状炭素材料を生成する条件が形成される。 40

【0126】

第 4 のステップで得られる微粒子状炭素材料の STA 表面積および OAN 値は、

- 再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度、
- 再生可能な原料を含む液体の pH 値、
- 再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度、
- 热水処理の温度、および
- 热水処理における滞留時間

を相互にマッチングさせることによって制御することが好ましく、所望の STA 表面積は STA 表面積の所望の増加でそれに調節され、

- 再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度は減少し、かつ / または、 50

- 再生可能な原料を含む液体の pH 値は増加し、かつ / または、
- 再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度は減少する。

【 0 1 2 7 】

さらに好ましくは、所望の S T S A 表面積は S T S A 表面積の所望の増加でそれに調節され、熱水処理の温度は増加し、かつ / または、熱水処理における滞留時間は延長される。

【 0 1 2 8 】

乾燥微粒子状炭素材料の収率が非常に低い、それぞれ再生可能な原料の乾燥重量ベースで好ましくは 10 % 未満、さらに好ましくは 20 % 未満、より好ましくは 30 % 未満、特に好ましくは 40 % 未満である場合、S T S A 表面積の所望の増加により、熱水処理の温度が上昇し、かつ / または、熱水処理における滞留時間が延長されることが好ましい。

10

【 0 1 2 9 】

第 4 のステップで得られる微粒子状炭素材料の S T S A 表面積および O A N 値は、

- 再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度、
- 再生可能な原料を含む液体の pH 値、
- 再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度、
- 热水処理の温度、および
- 热水処理における滞留時間

を相互にマッチングさせることによって制御されることが好ましく、所望の S T S A 表面積は、S T S A 表面積の所望の削減により、

20

- 再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度は増加し、かつ / または、

- 再生可能な原料を含む液体の pH 値は減少し、かつ / または、
- 再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度は増加する

という点で調節される。

【 0 1 3 0 】

所望の S T S A 表面積は、好ましくは、S T S A 表面積の所望の削減により熱水処理の温度は減少し、かつ / または、熱水処理における滞留時間は短縮されるという点において調節されることがより好ましい。

【 0 1 3 1 】

30

温度および滞留時間によって意味されるものは、特定の滞留時間にわたって保持される最高温度だけでなく、第 2 のステップを通した温度 - 時間プロファイルでもある。しかし、以下で温度 - 時間プロファイルが示されていない場合、温度は、特定の滞留時間にわたって保持される最高温度を意味する。以下において、温度および滞留時間は一緒に、プロセス条件と称される。

【 0 1 3 2 】

本発明の方法は、微細に分割された所望の粒子の形成が第 1 のステップにおいてまだ終了していないが、対応する S T S A 表面積および O A N 値を有する微粒子状炭素材料の形成をもたらす条件だけが、第 2 のステップの熱水処理中に達成されるという、従来技術を凌ぐ利点を提供する。こうした手順だけが同時に粒子形成および反応の達成を提供し、これが最終的に、その炭素含量またはその耐塩基性についても、使用された再生可能な原料と異なる微粒子状炭素材料をもたらす。

40

【 0 1 3 3 】

本発明の方法は、特に、

- 再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度、
- 再生可能な原料を含む液体の pH 値、
- 再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度、
- 热水処理の温度、および
- 热水処理における滞留時間

の好ましい調節および相互マッチングによる利点を有し、第 2 のステップでの再生可能な

50

原料の重合は大部分、対応する S T S A 表面積および O A N 値を有する微粒子状炭素材料が得られる程度に抑制または限定され、粒度分布、すなわち、特定の条件下で分離された形態で存在する集塊体または粒子のサイズ分布によって一次粒子のサイズに直接影響を及ぼすことができ、これは、S T S A 表面積で捉えられる。さらに、材料中における空隙の構築は抑制される。これは微粒子状炭素材料の S T S A 表面積と B E T 表面積の間の小さな差によって明らかにされる。

【 0 1 3 4 】

- 再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度、
- 再生可能な原料を含む液体の pH 値、
- 再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度、
- 热水処理の温度、および
- 热水処理における滞留時間

の調節および相互マッチングのために、以下の測定量：

- 第 2 のステップの後の再生可能な原料を含む液体の比密度；
- 第 2 のステップの後の再生可能な原料を含む液体の伝導度；
- 第 2 のステップの後の再生可能な原料を含む液体の pH 値；
- 第 2 のステップの前後の再生可能な原料を含む液体の pH 値の差；
- 第 2 のステップの前後の再生可能な原料を含む液体の伝導度の差；

の 1 つまたは複数を使用することが好ましい。

【 0 1 3 5 】

有利には、第 4 のステップで得られる微粒子状炭素材料の S T S A 表面積および O A N 値は、

- 再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度を、好ましくは 5 w t % ~ 4 0 w t %、より好ましくは 1 0 w t % ~ 2 0 w t % の値へ、
- 2 0 ~ 2 5 での再生可能な原料を含む液体の pH 値を、好ましくは値 7 以上、より好ましくは 8 以上、特に好ましくは 8 . 5 以上、より好ましくは 1 1 以上へ、
- 再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度を、好ましくは 1 0 m S / c m ~ 2 0 0 m S / c m、好ましくは 1 0 m S / c m ~ 1 5 0 m S / c m、より好ましくは 1 0 m S / c m ~ 5 0 m S / c m、さらに好ましくは 1 0 m S / c m ~ 4 0 m S / c m、特に好ましくは 1 0 m S / c m ~ 2 5 m S / c m (2 0 ~ 2 5 での、P C E - P H D 1 の測定プローブの伝導度として決定される) へ、
- 热水処理の温度を、好ましくは 2 0 0 ~ 2 5 0 の最大値、好ましくは 2 1 0 ~ 2 4 5 の最大値へ、および / または
- 热水処理における滞留時間を、好ましくは 1 分間 ~ 6 時間、好ましくは 3 0 分間 ~ 4 時間、特に好ましくは 1 時間 ~ 3 時間の期間

調節することによって制御され、このようにして 5 m² / g ~ 2 0 0 m² / g の S T S A 表面積、および 5 0 m l / 1 0 0 g ~ 1 5 0 m l / 1 0 0 g の O A N 値が調節される。

【 0 1 3 6 】

第 1 のステップにおいて、再生可能な原料は、再生可能な原料を含む液体に完全に溶解することが有利である。あるいは、第 1 のステップにおいて、再生可能な原料は、再生可能な原料を含む液体に完全には溶解しないが、

- 再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度、
- 再生可能な原料を含む液体の pH 値、
- 再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度

を、第 2 のステップでの热水処理中の温度上昇によって再生可能な原料が最初に完全に溶解し、続いて第 3 のステップにおいて分離可能な固体が第 2 のステップで形成するように調節する。

【 0 1 3 7 】

再生可能な原料を含む液体中での再生可能な原料の完全な溶解の利点は、固体 - 固体転移が抑制され、第 3 のステップで分離可能な固体がその溶液から完全に形成される、すな

10

20

30

40

50

わち、溶液から固体への転移が起こる点にある。

【0138】

有利には、この方法は連続的に操作され、第2のステップにおいて、熱水処理のプロセス条件は一定に保持され、再生可能な原料での品質の変動を補うために、第1のステップにおいて、再生可能な原料を含む液体のpH値および伝導度の連続的調節が行われる。

【0139】

この手順は、第2のステップにおいてプロセス条件の実質的により費用のかかる調節を回避できる利点を有する。

【0140】

本方法の特定の変形体では、第2のステップにおいて、 $5\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ のS T S A表面積および $50\text{ ml}/100\text{ g} \sim 150\text{ ml}/100\text{ g}$ のO A N値が達成されるように温度および滞留時間が調節され、10

- 再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質含量の調節およびpH値の調節の後、最初に得られたものよりやや高い濃度の無機イオンが必要であり、

- 続いて、伝導度で測定して、第2段階のプロセス条件に適した無機イオンの濃度が達成されるまで、塩の添加によって無機イオンの濃度のさらなる増加を行うことができる。。

【0141】

この手順は、伝導度はpH値よりずっと容易にかつ信頼性高く測定できるので、伝導度を、再生可能な原料を含む液体の品質の微調節のために使用できるという利点を有する。20

【0142】

有利には、再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度、再生可能な原料を含む液体のpH値、および/または再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度の調節は、第1のステップにおいて実施される。

【0143】

あるいは、再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度、再生可能な原料を含む液体のpH値、および/または再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度の調節は、有利には、第1のステップおよび第2のステップにおいて実施される。

【0144】

あるいは、再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度、再生可能な原料を含む液体のpH値、および/または再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度の調節は、有利には、第2のステップにおいて実施される。30

【0145】

再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度、再生可能な原料を含む液体のpH値、および/または再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度の調節も第2のステップにおいて実施される実施形態では、再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料は、有利には第1のステップで完全に溶解し、熱水処理中の微細に分割された所望の粒子の形成は、第2のステップにおいて選択されたプロセス条件によってだけではなく、追加的に、再生可能な原料を含む液体中の再生可能な原料の有機性乾燥物質の濃度を増加させることによって、再生可能な原料を含む液体のpH値を低下させることによって、または再生可能な原料を含む液体中の無機イオンの濃度を増加させることによっても達成される。40

【0146】

微細に分割された所望の粒子の形成に至る条件を、特に、第2のステップにおいて達成することができ、それによって、その方法の安定性を増加することができ、第2のステップにおける滞留時間を可能性として減少し得るということは、そうした手順の利点である。

【0147】

さらに、第2のステップにおいて微細に分割された所望の粒子の形成が完了した後、微50

粒子状炭素材料を含む液体中の有機性乾燥物質の濃度の減少、微粒子状炭素材料を含む液体のpH値の増加、または微粒子状炭素材料を含む液体中の無機イオンの濃度の減少が、有利には達成される。有利には、これは、少なくとも第2のステップまたは第3のステップにおいて既に行われている。

【0148】

この手順によって、微細に分割された所望の材料の生成が完了した後、例えば、第2のステップの最後の冷却期の間、または、微粒子状炭素材料を含む液体中の有機性乾燥物質の濃度の増加に起因して、第3のステップにおいて例えば蒸発によって、さらなる固体が形成されることはない。

【0149】

熱水処理中、その圧力は、再生可能な原料を含む液体の飽和蒸気圧に少なくとも相当する。

【0150】

好ましい実施形態では、

- 第1のステップにおけるリグニンを含む液体の有機性乾燥物質の濃度は10wt% ~ 20wt%の範囲にあり、

- 第1のステップにおけるリグニンを含む液体のpH値は8.5を超えて10.5未満であり、

- 第1のステップにおけるリグニンを含む液体の無機イオンの濃度は、その伝導度が10mS/cm ~ 25mS/cmの範囲にあるような濃度であり、

- 第2のステップにおける熱水処理の最高温度は210 ~ 240の範囲にあり、

- 第2のステップにおける熱水処理でのリグニンを含む液体の滞留時間は120 ~ 240分間の範囲にあり、それによって、

- 第3のステップにおいて脱水し、第4のステップにおいて乾燥した後測定される、このようにして得られる微粒子状炭素材料は5m²/g ~ 50m²/gの値のSTA表面積、および50ml/100g ~ 100ml/100gのOAN値を有する。

【0151】

さらに、本発明による方法は、第3のステップでの脱水に続く洗浄ステップまたは第4のステップでの乾燥に続く微粉碎ステップを含むことができる。

【0152】

第4のステップにおける乾燥は、好ましくは、微粒子状炭素材料の軟化点より低い温度、好ましくは150より低い温度、より好ましくは130より低い温度で実施する。

【0153】

有利には、第4のステップでの乾燥後の微粒子状炭素材料の粒度のQ3分布のD90は、微粉碎ステップによって、30μm未満、好ましくは20μm未満、より好ましくは15μm未満、特に好ましくは10μm未満の値に調節される。

【0154】

本方法は、特に、共重合性化合物または重合開始剤を添加することなく、かつ、バイオマスの発酵をすることなく行うことができる。

【0155】

本方法は液相中で操作し、その方法は常に、水の臨界点より低いところで行われる。

【実施例】

【0156】

続いて、本発明を、例示的な実施形態を参照して詳細に説明することとする。

【0157】

例示的な実施形態は、本発明による微粒子状炭素材料を得るための本発明による方法、架橋ゴムにおけるその特性およびその性能を説明する。

【0158】

リグニンから微粒子状炭素材料を製造するための例1 ~ 11

第1のステップで、再生可能な原料を含む液体を提供する。

10

20

30

40

50

【0159】

最初に、水(1)とリグニン(2)を混合し、調節された含量の有機性乾燥物質(3)を有するリグニン含有液体を調製する。

【0160】

続いて、リグニンを、リグニン含有液体に完全に溶解させる。このために、塩基または酸(6)を添加することによって、そのpH値を所望の値(7)に調節する。溶液の調製は、適切な温度(4)で十分な期間(5)の強力な混合によって支援される。添加された塩基または酸によって、かつ、追加して加えられた塩(8)によって、かつ/またはリグニンの灰分含量に由来する塩にもよって、伝導度(9)として測定できる無機イオンの特定の濃度が調節される。このようにして調製されたリグニン含有液体の組成および特性を表1に示す。

【0161】

【表1】

表1

例	ml	種類	種類	g	%	°C	h	添加剤	g	-	添加剤	g	mS/cm
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	10200	蒸留水	リグニン1	1800	14.1	80	2	NaOH	107.25	10.1	-	0.0	15.1
2	10200	蒸留水	リグニン1	1800	14.1	80	2	NaOH	128.40	10.3	-	0.0	17.5
3	10200	蒸留水	リグニン2	1800	14.2	80	2	NaOH	111.60	10.2	-	0.0	18.1
4	10200	蒸留水	リグニン2	1800	14.2	80	2	NaOH	111.60	10.2	-	0.0	20.1
6	3854	ルードヴィッヒスフェルデ(Ludwigsfelde)の水道水	リグニン3	1092	14.8	80	2	NaOH	54.00	9.6	-	0.0	15.9
7	3854	ルードヴィッヒスフェルデ(Ludwigsfelde)の水道水	リグニン3	1092	14.8	80	2	NaOH	54.00	9.6	-	0.0	15.9
8	3854	ルードヴィッヒスフェルデ(Ludwigsfelde)の水道水	リグニン3	1092	14.8	80	2	NaOH	54.00	9.6	-	0.0	15.9
9	3854	ルードヴィッヒスフェルデ(Ludwigsfelde)の水道水	リグニン3	1092	14.8	80	2	NaOH	54.00	9.6	-	0.0	15.9
10	3854	ルードヴィッヒスフェルデ(Ludwigsfelde)の水道水	リグニン3	1092	14.8	80	2	NaOH	54.00	9.6	-	0.0	15.9
11	48.23	蒸留水	リグニン1	20.9	14.1	80	2	NaOH	0.44	9.8	-	0.0	17.7

【0162】

使用されたリグニンの組成を表2に示す。

10

20

30

40

50

【0163】

【表2】

表2

	リグニン1	リグニン2	リグニン3
C	62.8	64.0	67.2
H	4.8	5.2	5.5
O(計算値)	24.8	24.0	24.0
N	0.3	0.0	0.0
S	1.3	1.5	1.8
Na	2.5	1.9	0.3
灰分(Naなし)	3.6	4.1	1.2

10

【0164】

第2のステップでは、再生可能な原料を含む液体を熱水処理にかけ、このようにして固体を得る。

【0165】

第1のステップで調製した溶液を出発温度(10)からある加熱時間(11)で反応温度(12)に加熱し、これを反応期間(13)維持する。続いて、ある冷却時間(14)冷却して、最終温度(15)が達成される。その結果、固体を得る。上記プロセス条件に応じて、固体を含む液体のpH値(16)および伝導度(17)が変化する。

【0166】

20

第1のステップにおける有機性乾燥物質の含量、pH値および無機イオンの濃度の適切な調節、ならびに第2のステップにおけるプロセス条件の適切な選択により、そこで微粒子状炭素材料が生の形態で溶液から分離する第2のステップにおける条件が得られる。第2のステップのプロセス条件を表3に示す。

【0167】

【表3】

表3

例	10	11	12	13	14	15	16	17
-	°C	min	°C	min	min	°C	-	mS/cm
1	80	90	240	150	3600	80	9.0	19.7
2	80	90	240	150	3600	80	9.1	21.4
3	80	90	240	150	3600	80	8.6	20.2
4	80	90	240	150	3600	80	8.4	21.1
6	30	40	225	324	40	30	8.4	13.2
7	30	40	225	408	40	30	8.3	13.5
8	30	41	230	270	41	30	8.3	13.5
9	30	41	230	300	41	30	8.2	13.7
10	30	42	235	162	42	30	8.7	12.9
11	30	41	230	180	41	30	8.6	20.9

30

【0168】

第3のステップでは、その生の微粒子状炭素材料を脱水し、可能性として洗浄する。脱水ステップ(18)によって、生の微粒子状炭素材料を、それを含む液体から大部分分離する。続いて、生の微粒子状炭素材料を複数倍の量の水で洗浄し、再度脱水する。第3のステップのプロセス条件を表4にまとめる。

【0169】

40

【表4】

表4

例	18	19		
-	デバイス	種類	洗浄液	洗浄液kg/kg乾燥 微粒子状炭素材料 の量
1	遠心分離機; 6000 PRM / 15 min	再懸濁 / 遠心分離機; 6000 PRM / 15 min	蒸留水	3
2	遠心分離機; 6000 PRM / 15 min	再懸濁 / 遠心分離機; 6000 PRM / 15 min		3
3	遠心分離機; 6000 PRM / 15 min	再懸濁 / 遠心分離機; 6000 PRM / 15 min		3
4	遠心分離機; 6000 PRM / 15 min	再懸濁 / 遠心分離機; 6000 PRM / 15 min		3
6	遠心分離機; 9000 PRM / 15 min	再懸濁 / 遠心分離機; 9000 PRM / 15 min	ルートウイヒスフェルデ の水道水	2
7	遠心分離機; 9000 PRM / 15 min	再懸濁 / 遠心分離機; 9000 PRM / 15 min		2
8	遠心分離機; 9000 PRM / 15 min	再懸濁 / 遠心分離機; 9000 PRM / 15 min		2
9	遠心分離機; 9000 PRM / 15 min	再懸濁 / 遠心分離機; 9000 PRM / 15 min		2
10	遠心分離機; 9000 PRM / 15 min	再懸濁 / 遠心分離機; 9000 PRM / 15 min		2
11	遠心分離機; 9000 PRM / 15 min	再懸濁 / 遠心分離機; 9000 PRM / 15 min		2

10

20

【0170】

第4のステップで、脱水され、可能性として洗浄された生の微粒子状炭素材料を乾燥し、可能性として粉碎する。

【0171】

脱水された生の微粒子状炭素材料および残留液体を高温（20、表5を参照されたい）で乾燥し、それによって微粒子状炭素材料を得る。続いて、微粒子状炭素材料を脱集塊することができる（21、表5を参照されたい）。

【0172】

30

【表5】

表5

例	20	21	
-	°C	-	
1	105	分級器ホイールを備えた ジェットミル	10
2	105	分級器ホイールを備えた ジェットミル	
3	105	分級器ホイールを備えた ジェットミル	
4	105	分級器ホイールを備えた ジェットミル	
6	105	-	
7	105	-	
8	105	-	
9	105	-	20
10	105	-	
11	105	-	

【0173】

例 1 ~ 11 から得られた微粒子状炭素材料の品質：最後に、本発明による微粒子状炭素材料の発現がもたらされた（表 6 を参照されたい）：

【0174】

【表6】

例	炭素 酸素 灰分 含量	STSA	OAN値	pH) ¹	BB) ²	D/G) ³	D50) ⁴	D90) ⁴	D99) ⁴	平均球体 直径 ⁵	D50/平均 球体直径	BET	水分 含量
	乾燥W%	乾燥W%	m ² /g	m/l/100g	-	%	μm	μm	μm	μm	-	m ² /g	%
1	72.3	21.7	4.9	17.7	94.4	8.7	0.52	1.6	3.1	4.4	0.23	7.0	19.9
2	71.9	22.3	4.6	12.6	80.5	8.5	0.65	1.5	2.8	4.0	0.32	4.7	14.2
3	70.9	22.8	5.3	13.6	84.1	8.8	n.d.	n.d.	1.4	2.4	3.2	4.7	14.4
4	70.7	22.8	5.3	10.8	74.0	8.8	n.d.	n.d.	1.5	2.6	3.3	4.1	10.0
6	69.5	n.d.	n.d.	26.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.37	n.d.	1.5
7	69.8	n.d.	n.d.	19.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.15	n.d.	28.3
8	70.1	n.d.	n.d.	14.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.21	n.d.	20.2
9	70.2	n.d.	n.d.	9.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.29	n.d.	14.7
10	70.4	n.d.	n.d.	2.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.40	n.d.	10.4
11	70.3	n.d.	n.d.	36.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.56	n.d.	2.7
							n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.11	n.d.	38.6
													1.3

1=15%懸濁液中、2=溶解材料の%ベースでの耐塩基性率

3=ラマンスペクトルから、4=レーザー回折によつて決定された粒度から

5=STSAおよび粒子密度から計算される、n.d.=決定されず

表6

【0175】

例1および例2からの微粒子状炭素材料、またはカーボンブラックN660を含むSBR

でできたゴム物品の製造のための例 12A～D および参照例

例示的な実施形態 1 および 2 によって得られた炭素材料を、充填剤としてゴム混合物中に導入し、さらなる添加剤によって加硫する。ゴム混合物の組成を表 7 に示す。

【0176】

【表 7】

表7

	参照品	A	B	C	D	
エラストマーの種類	sSBR	sSBR	sSBR	sSBR	sSBR	-
エラストマーレベル	100	100	100	100	100	phr
充填剤の種類	N660	例2による微粒子状炭素材料	例2による微粒子状炭素材料	例1による微粒子状炭素材料	例2による微粒子状炭素材料	-
充填剤量	40	40	40	40	60	phr
カップリング試薬の種類	-	-	Si69	Si69	Si69	-
カップリング試薬量	-	-	3.2	3.2	4.8	phr
ZnO	3	3	3	3	3	phr
ステアリン酸	2	2	2	2	2	phr
DPG	2	2	2	2	2	phr
CBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	phr
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	phr

phr: ゴム100部当たりの部、エラストマーレベルベースの量

DPG, CBS: 加硫促進剤

Si69: カップリング試薬

【0177】

SBRとして、Lanxessの溶液SBR(sSBR)Buna VSL4526-0 HMを使用した。これは、ブタジエンの他に26wt%スチレンを含むコポリマーである。そのムーニー粘度は65ME(ASTM D1646)である。酸化亜鉛、ステアリン酸および硫黄はFischer Scientificから得た。2-N-シクロヘキシルベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)はLanxessから得た。1,3-ジフェニルグアニジン(DPG)は、Sigma-Aldrich Co., LLC、USAからのものを使用した。プロセス油TDAE(VIVATEC500)はKlaas Dahlke KGから得た。酸化防止剤2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンポリマー-TMQはC.H.Erbsthloh、Krefeldから提供を受けた。N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-P-フェニレンジアミン(6PPD)はabcr GmbH & Co. KG、Karlsruheから得た。Si69(登録商標)の名称のもとでEvonik Industriesにより販売されている、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドをカップリング試薬として使用した。

【0178】

SBRを145で、56cm³の容積に対して0.7の充填率(fill factor)で内部ミキサー(Haake Rheomix 600P、Thermo Fisher Scientific、Karlsruhe)に入れた。続いて、充填剤を2段階で添加した。完全なシラン化のため、可能性としてシランSi69を添加後、内部ミキサー中の温度を140～165の範囲で10分間保持し、混合を60min⁻¹の回転速度で実施した。

【0179】

酸化防止剤および加硫添加剤の添加を、50の出発温度および1:1.2の定摩擦で

10

20

30

40

50

、2本ローラー式回転ミル（Polymix-110L、Servitec Maschinen Service GmbH、Wustermark）で実施した。

【0180】

ゴム混合物参照品およびA（表7）を、カーボンブラックの適用に慣用的な加硫プロセスを用いて架橋させる。ゴム混合物B、CおよびD（表7）を、Si69と一緒に、シリカの適用に慣用的な加硫プロセスを用いて架橋させる。試料を、実験室用プレスTP1000（Fontijne Grotnes B.V.、Vlaardingen、Netherlands）で、160および150kNの押圧で加硫させた。最適加硫時間 t_{90} をゴムプロセス分析計（Scarabaeus SIS-V50、Scarabaeus GmbH、Wetzlar）で決定した。

10

【0181】

機械的特性評価を、DIN53504によるDIN S2試験片で、光学ひずみセンサーを備えたZwick/Roell-Z010材料試験機（Zwick GmbH & Co KG、Ulm）を用いて、室温で、200mm/分のクロスヘッド速度で行った。表7の例A～Dからの得られたゴム物品のゴムの技術的特性についての例として、引張試験での応力-ひずみ分布を図1のダイアグラムに示す。

【0182】

特に例B、CおよびD（そこではカップリング試薬が添加される）の場合、それらは、充填剤N660に匹敵する特性を示す。例BおよびCの弾性率50%、弾性率100%および弾性率200%についての値は、少なくとも参照品と同じ程度に高い。さらに、より低い範囲のひずみ（最大で100%）での、例2による微粒子状炭素材料の40phr（B）から60phr（D）への充填度の増加は、応力値、すなわち弾性率50%および弾性率100%の増加をもたらすことが示されている。さらに、同じ充填度での例2の値から例1の値へ微粒子状炭素材料のSTA表面積およびOAN値の増加は、引張強度の改善、および弾性率50%、弾性率100%および弾性率200%のより高い値（BおよびCと比較して）をもたらすことが明らかになっている。さらに、 $12.6\text{m}^2/\text{g}$ のそのSTA表面積を有する例2からの微粒子状炭素材料が既に引張試験において、 $34\text{m}^2/\text{g} \pm 5\text{m}^2/\text{g}$ のSTA表面積によって特徴づけられる古典的なカーボンブラックN660に匹敵する応力-ひずみ分布を示していることが明らかになっている。

20

【0183】

動的機械分析（温度掃引）によって決定された、温度に応じた損失因子タンデルタ（エラストマー材料の損失弾性率E"および貯蔵弾性率E'の商）を、図2および表8に示す。

30

【0184】

N660（参照品）との混合物、およびカップリング試薬を含まない例2からの微粒子状炭素材料（例12A）との混合物は類似したガラス転移温度（ $T_{g, SBR} = -2.91$ ；図2の曲線タンデルタ対温度のピークを参照されたい）を示している。これら2つの混合物は、ガラス転移温度を超えるゴム状平坦領域において類似した剛性も有する。タンデルタ曲線は互いに近接しているが、約76からの参照品混合物の曲線は例12Aのそれよりやや低く、したがって、やや低いエネルギー損失を示している。

40

【0185】

例2からの微粒子状炭素材料をカップリング試薬（例12B）と組み合わせて使用すると、大幅な変化がもたらされる。参照品および12Aと比較して、例12Bの混合物のガラス転移温度は、上方へ $T_{g, SBR} = -0.48$ とシフトしている。弱い動的伸長（0.5%）の条件下で、混合物12Bのエネルギー損失特性は、N660を含む参照品に対して明確に改善されている。これは、ガラス転移温度を超える温度範囲におけるより低い曲線プロファイルにより明らかである。

【0186】

例2からの微粒子状炭素材料およびカップリング試薬を含むエラストマー材料は、ガラス転移温度を超えるタンデルタについて、N660を含む参照品と比較してより低い値を

50

有していることをみることができ、これは、この材料でできたタイヤについて、比較的小さい転がり摩擦が期待されることになる。

【0187】

【表8】

表8

	タンデルタ60°C	タンデルタ0°C
参照品 N660	0.1020	1.4342
例12A	0.1035	1.4023
例12B	0.0840	1.6208

10

【0188】

図2は、例12Bのタンデルタが0で参照品についてのそれより高いことも表しており、これは、例12Bの混合物でできたタイヤの湿潤グリップ性の改善が期待されることになる。

【0189】

未処理リグニンを用いたSBRからのゴム物品の製造についての比較例13

従来技術によれば、未処理リグニンは、ゴム混合物において既に用いられている。以下の比較例は、ゴム混合物における、未処理リグニンと本発明による炭素材料の異なる効果を示す。

20

【0190】

表2からのリグニン3を、比較のために、充填剤としてゴム混合物へ導入し、さらなる添加剤で加硫する。ゴム混合物の組成は、例12Bにおける組成と対応しているが、ここでは、未処理リグニン3が、例2からの微粒子状炭素材料の代わりに使用されている。例13についてのゴム混合物を、S169と一緒にシリカの適用に慣用的な加硫プロセスを用いて架橋する。

【0191】

得られたゴム物品のゴムの技術的特性についての例として、引張試験での応力-ひずみ分布を、例12Aおよび12Bの結果と一緒に図3のダイアグラムに示す。

【0192】

30

カップリング試薬シランS169を使用した場合でも、未処理リグニン(例13)によつてもたらされたゴム混合物における効果は、本発明による炭素材料それ自体(例12A)によってもたらされた効果より明らかに低いことが分かり、非常に特別には、シランS169と組み合わせた本発明による炭素材料(例12B)の効果に明らかに遅れを取っている。

【0193】

例2の生成物中の¹⁴C含量の決定のための例14

¹⁴C含量を決定するために、例2の材料をPoznan Radiocarbon Laboratory, Foundation of the A. Mickiewicz University, ul. Rubiez 46, 61-612 Poznanに供給した。使用された方法は、その研究室のトップであるTomasz Goslarによって研究所のインターネットサイトに記載されている。リグニンについての重要な内容を以下にまとめる。

40

【0194】

以下のステップでのAMS技術による¹⁴C年代測定のための手順：

化学的前処理法

CO₂の生成および黒鉛化

AMSによる¹⁴C測定

¹⁴C年代の計算および較正

化学的前処理法は、原理上、Brockら、2010年、Radiocarbon、52、10

50

2~112頁に記載されている。

【0195】

植物残渣の試料を、1M HCl(80、20+分)、0.025~0.2M NaOH(80)で処理し、次いで0.25M HCl(80、1時間)で処理する。各試薬で処理した後、試料を脱イオン水(Millipore)でpH=7まで洗浄する。第1のHCl処理について、試料がなお気泡の発生を示している場合、より長い期間(20+)が用いられる。一般に、NaOH溶液の着色がそれ以上起こらなくなるまで(溶液の着色は、NaOH中に溶解しているフミン酸によって引き起こされる)NaOH処理のステップを数回繰り返すが、試料が完全に溶解(dissolution)するリスクがある場合、NaOH処理を停止する。

10

【0196】

有機試料の場合、CO₂は、試料の燃焼によって生成する。

【0197】

試料の燃焼は、密封石英管(真空下)中で、CuOおよびAgワールと一緒に、900で10時間行う。次いで、得られたガス(CO₂+蒸気)を真空装置中で乾燥し、2mgのFe粉末を触媒として使用して水素(H₂)で還元する。次いで、炭素と鉄の得られた混合物を、Czernik J.、Goslar T.、2001年、Radiocarbon、43、283~291頁の説明に対応する特殊なアルミニウム製ホルダー中に圧入する。同じやり方で、標準試料、例えば¹⁴Cを含まない試料(石炭またはIAEA C1カララ大理石)、および「国際現代¹⁴C標準品(International modern ¹⁴C standard)」(シュウ酸II)の試料を作製する。

20

【0198】

ここで説明する測定は、PoznanのAMS ¹⁴C laboratory of A. Mickiewicz Universityで実施される。

【0199】

炭素試料の¹⁴Cの含量を、論文Goslar T.、Czernik J.、Goslar E.、2004年、Nuclear Instruments and Methods B、223~224、5~11頁に記載されている分光計「Compact Carbon AMS」(製造業者: National Electrostatics Corporation、USA)で測定する。測定は、各試料および各標準品(現代標準品:「シュウ酸II」および¹⁴Cを含まない炭素についての標準品(「バックグラウンド」)について測定される¹⁴C、¹³Cおよび¹²Cのイオンビームの強度の比較をもとに)する。各AMS試行において、未知の時代の30~33個の試料を、3~4の現代標準品の測定点と1~2のバックグラウンド測定点を交互に測定する。有機試料を年代測定する場合、バックグラウンドは石炭で代表される。

30

【0200】

従来の¹⁴C年代は、AMS分光計で、比¹⁴C/¹²Cと同時に決定される比¹³C/¹²Cをもとにした、同位体分別についての修正を用いて計算される(Stuiver、Polach 1977年、Radiocarbon 19、355頁による)(注記:¹³Cの測定値は、CO₂減少の間の同位体分別およびAMS分光計内での同位体分別によって左右される。したがって、それらは、従来の質量分光計でガス試料について決定される値¹³Cと比較することはできない)。計算された¹⁴C年代の不確かさは、個々の¹⁴C/¹²C結果の散乱(標準偏差)と同様に、計数統計(count statistics)から得られる不確かさによって決定される。標準試料について測定された¹⁴C/¹²C比の不確かさが追加的に考慮される。報告書で示されている従来の¹⁴C年代の1シグマの不確かさは、その測定の絶対的不確かさの最良の近似値である。

40

【0201】

¹⁴C年代の較正は、その基礎がBronk Ramsey C.、2001年、Radiocarbon、43、355~363頁に記載されているプログラムOxCal ver. 4.2(2014)で実施されるが、その最新版は、Bronk Ramsey C.、2009年、Radiocarbon、51、337~360頁およびBronk Ramsey C. and Lee S.、2013年、Radiocarbon、55、720~730頁に記載されている。

50

較正は ^{14}C 較正曲線、すなわち、INTCAL13 (Reimer P.J.ら、2013年、Radiocarbon、55 (4)、1869 ~ 1887頁) の最新バージョンに対してなされる。

【0202】

この分析は、考古学的目的のための炭素試料の年代を提供する。しかし、その測定結果は、比活性度としても示すことができる。この例2の材料の場合では、その分析は、比活性度について $243.30 \pm 0.52 \text{ Bq / kg C}$ 、すなわち Bq / kg 炭素 の値を提供した。

【0203】

官能基をマスキングする試薬の存在下での、例2の微粒子状炭素材料を用いたSBRからのゴム物品の製造についての例15：

10

例示的実施形態2により得られた炭素材料を、充填剤としてゴム混合物中に導入し、さらなる添加剤によって加硫する。ゴム混合物の組成およびその加工は、例12Bのそれ(表7)に対応するが、ここで、シランSi69は、1.06phrの使用に相当するトリエトキシメチルシランによって、等モルで置き換えられている。加工も例12と同様である。

【0204】

トリエトキシメチルシランは、硫黄橋かけによって架橋中に取り込むことはできない。しかし、これは、その官能基を消費することによって、本発明による炭素材料の表面と反応する。シランと反応する官能基はメチル基により外から置換され、これは、非改変出発原料と比較して、充填剤表面の非極性ゴムマトリックスとの適合化をもたらす。

20

【0205】

例えば、トリエトキシメチルシランで処理された本発明による炭素材料は、ゴムにおいてシランなしで使用された炭素材料と比較してより高い引張強度を達成するが、予想通り、カップリングシランSi69と組み合わせた炭素材料に遅れを取っている。

【0206】

図4の得られたゴム物品のゴムの技術的特性の1例としての引張試験での応力-ひずみ分布は、選択されたゴム系において、かつ選択された用途について、それが官能基のマスキングを実施するのに好都合であることを示している。

【0207】

例2の微粒子状炭素材料またはカーボンブラックN660を有するNR/BRからのゴム物品の製造のための例16AおよびBならびに参照品：

30

例示的実施形態2によって得られた炭素材料を、充填剤としてNRとBRの混合物中に導入し、さらなる添加剤によって加硫する。

【0208】

Aおよび参照品の場合、最初に、NRとBRの混合物(予備混合物)を、内部ミキサー(Haake Rheomix 600P、Thermo Fisher Scientific、Karlsruhe)中120の出発温度で混合し、次いで、これをそれぞれの充填剤およびさらなる成分と混合する。対照的に、Bの場合、最初にBR、充填剤およびシランのマスターbatchを内部ミキサー(出発温度35、回転速度60min⁻¹)中で調製し、続いてこれをNRおよび残りの成分でさらに処理する(同様に内部ミキサー中、出発温度120、回転速度60min⁻¹)。両方の処理変形体の量的組成は同一である。

40

【0209】

例AおよびBから得られたゴム物品のゴムの技術的特性についての例としての引張試験での応力-ひずみ分布を図5のダイアグラムで示す。これは、NR/BR混合物において、本発明による炭素材料が、強化用に使用されることを示している。さらに、処理の順番が、架橋状態でそれぞれのNR/BRゴム混合物でできた物品における充填剤の性能に影響を及ぼすことをみることができる。このやり方で、弾性率および引張強度は影響を受け得る。

【0210】

50

例4の微粒子状炭素材料またはN 9 9 0の使用によるN B Rからのゴム物品の製造のための例17AおよびBならびに参照品

例示的実施形態4により得られた炭素材料を充填剤としてN B Rに導入し、カップリング試薬を用いることなくさらなる添加剤により加硫する。ゴム混合物の組成を表9に示す。

【0211】

【表9】

表9

	参照品	A	B
Perburan 3945	100.0	100.0	100.0
ZnO	5.0	5.0	5.0
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0
Mesamoll II	15.0	15.0	15.0
タルク	80.0	80.0	80.0
N 500	30.0	30.0	30.0
N 990	80.0	40.0	
例4の材料		40.0	80.0
Vulkanox 4010	3.0	3.0	3.0
硫黄	0.5	0.5	0.5
MBTS	1.0	1.0	1.0
TMTD	3.0	3.0	3.0

10

20

30

【0212】

混合物を、40の出発温度および100min⁻¹の回転子速度で、Haake R heomix 600（接線方向の回転子配置、78cm³）を用いて調製する。最初に、N B Rポリマーを2分間混合し、次いで追加してステアリン酸、ZnO、可能性として例4からの材料および滑石を2分間混合し、追加して可能性としてN 9 9 0およびMesamoll IIをさらに4分間混合し、酸化防止剤をさらに3分間、加硫化学品をさらに2分間混合する。最適加硫時間をゴムプロセス分析計によって決定し、混合物を160で($t_{90} + 1 / \text{mm}$ の層厚さ)の分の値で加硫した。

【0213】

40

ショアA硬度の決定は、DIN 53505:2000-08にしたがって実施し、引張試験はDIN 53504:2009-10にしたがって、油Lubrizol OS 206304中、70で72時間の貯蔵はDIN ISO 1817:2008-08にしたがって実施した。

【0214】

表10に示す値を得た。

【0215】

【表10】

表10

例	参照品	A	B
ショアA硬度	83	84	85
引張強度(MPa)	9.9	11.1	11.4
破断点伸び(%)	235	253	248
弾性率(MPa)	50% 100% 200%	4.7 6.6 9.7	5.3 7.5 10.8
			11

10

【0216】

カップリング試薬の添加なしでの、例4の本発明による炭素材料によるN990の部分的置き換えと完全な置き換えの両方で、引張試験において、匹敵するかまたはさらにはやや改善された値が達成されていることが明らかになっている。図6を参照されたい。同じことが、表11に示すように、油中に貯蔵後の値の変動についても適用される。N990などの不活性カーボンブラックで置き換えた場合、カップリング試薬なしでの、例4によるその品質での本発明による炭素材料の使用は、匹敵する値を達成するのに十分である。

20

【0217】

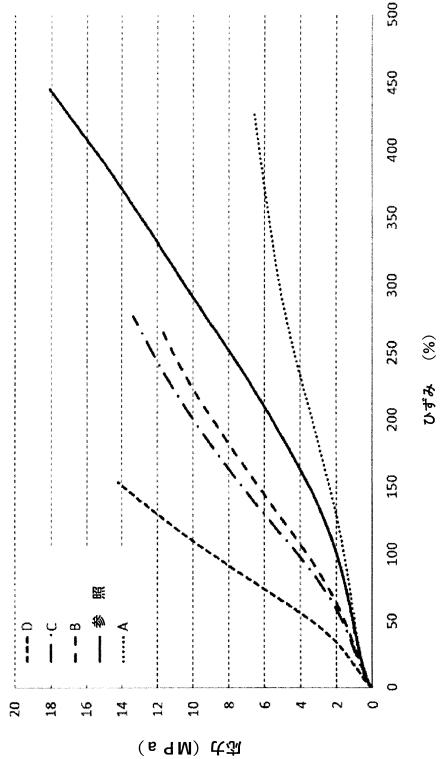
【表11】

表11

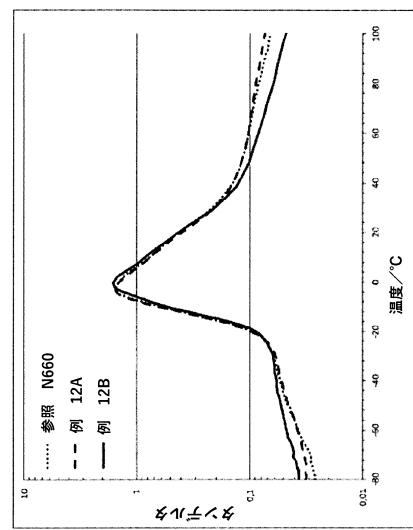
エンジン油中に72h/70°C貯蔵後の変化	参照品	A	B
重量%で	-2.6	-2.6	-2.7
容積%で	-3.4	-3.3	-3.3
硬度で	+3	+3	+3
引張強度%で	+6	+12	+11
破断点伸び%で	-9	-6	-10

30

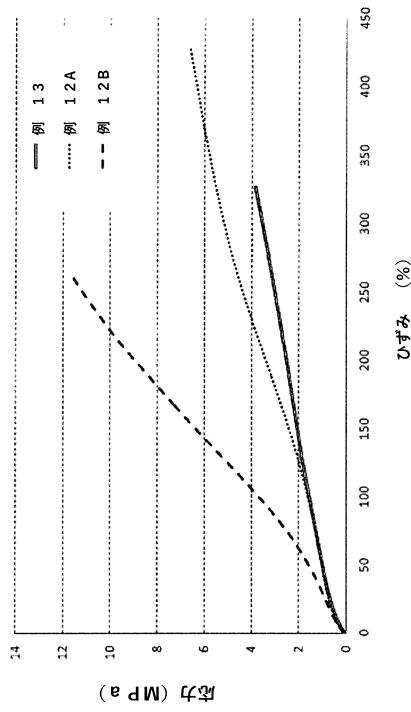
【図1】



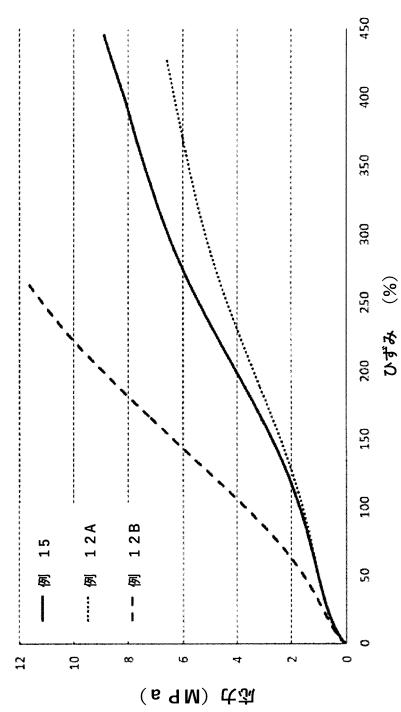
【図2】



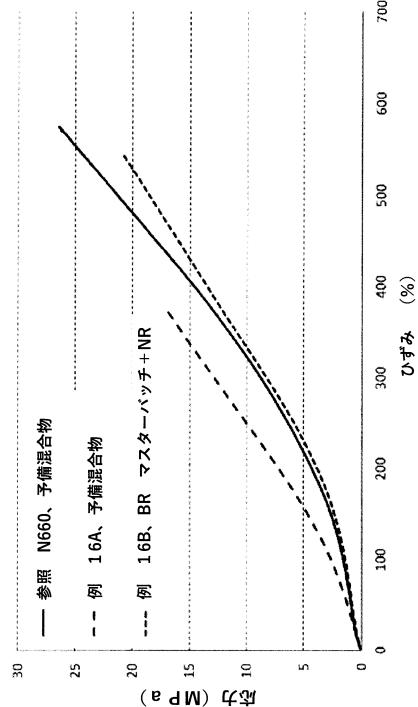
【図3】



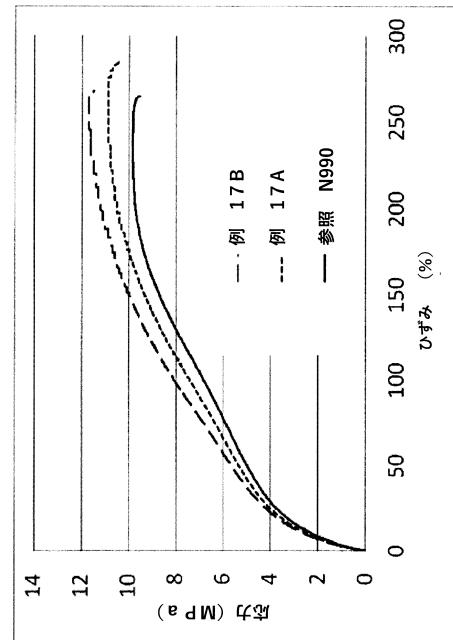
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I				
B 0 9 B	3/00	(2006.01)	B 0 9 B	3/00	3 0 4 Z
			B 0 9 B	3/00	3 0 3 Z

(31)優先権主張番号 102015015550.4

(32)優先日 平成27年11月29日(2015.11.29)

(33)優先権主張国・地域又は機関

ドイツ(DE)

(31)優先権主張番号 102016201801.9

(32)優先日 平成28年2月5日(2016.2.5)

(33)優先権主張国・地域又は機関

ドイツ(DE)

(72)発明者 ヴィットマン、トビアス

ドイツ国 10965 ベルリン アルテ ブラウエライ 13

(72)発明者 ベルゲマン、クラウス

ドイツ国 15745 ヴィルダウ アステルンリンク 10

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特表2012-505939(JP, A)

特表2015-530236(JP, A)

国際公開第2015/018944(WO, A1)

米国特許出願公開第2015/0321173(US, A1)

特表2012-526892(JP, A)

特開2014-001379(JP, A)

中国特許出願公開第104649246(CN, A)

特開2008-255006(JP, A)

米国特許出願公開第2016/0208436(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1

C 0 8 L 2 1 / 0 0