(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2017-504157
(P2017-504157A)
(43)公表日　平成29年2月2日(2017.2.2)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01B 5/00	***(2006.01)***	H01B	5/00	4J002
C08K 3/04	***(2006.01)***	C08K	3/04	4L035
C08L 23/00	***(2006.01)***	C08L	23/00	4L037
C08L 23/12	***(2006.01)***	C08L	23/12	5E321
C08L 101/00	***(2006.01)***	C08L	101/00	5G301

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 16 頁）　最終頁に続く

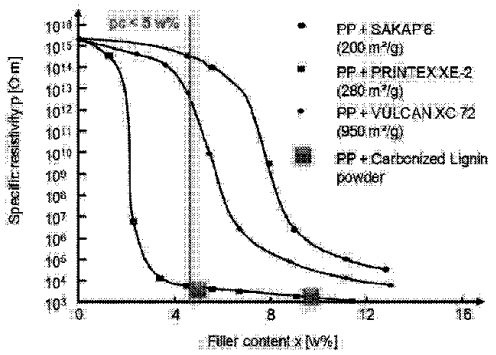
(21)出願番号　特願2016-542257 (P2016-542257)
(86)(22)出願日　平成26年12月22日 (2014.12.22)
(85)翻訳文提出日　平成28年8月15日 (2016.8.15)
(86)国際出願番号　PCT/IB2014/067219
(87)国際公開番号　WO2015/097641
(87)国際公開日　平成27年7月2日 (2015.7.2)
(31)優先権主張番号　1351582-0
(32)優先日　平成25年12月23日 (2013.12.23)
(33)優先権主張国　スウェーデン(SE)

(71)出願人　501239516
ストラ　エンソ　オーワイジェイ
フィンランド国　００１０１　ヘルシンキ　ピーオー　ボックス　３０９
(74)代理人　110000855
特許業務法人浅村特許事務所
(72)発明者　ガロフ、ニクラス
スウェーデン国、ヘーゲルステン、ペルソンヴェーゲン　４１
(72)発明者　ヴァルター、シュテファン
スウェーデン国、エンスケデ、タルクログスヴェーゲン　１６
(72)発明者　ザイド、ガンナー
ドイツ連邦共和国、アーヘン、コリンショフシュトラーセ　４５
最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性炭素粉末、その製造方法及びその使用

(57)【要約】
本発明は、リグニンから本質的に発する導電性炭素粉末、その製造方法及びその使用に関する。前記粉末は、導電性炭素中間体生成物から生じることができ、また、リグニンから本質的に生じることができる。更に、その使用及び前記炭素粉末を含む組成物を開示する。追加的に、リグニンから本質的に生じる導電性炭素中間体生成物も含む、前記導電性炭素粉末を製造する方法及び前記組成物を作成する方法も開示する。

Figure 1



【特許請求の範囲】
【請求項１】
リグニンから本質的に生じる導電性炭素粉末。
【請求項２】
粉末、又はウェーハ、バー、ロッド、フィルム、フィラメント若しくはフリース等の成形体の形態を有する、リグニンから本質的に生じる導電性炭素中間体生成物。
【請求項３】
以下の段階を含む請求項１又は２に記載の導電性炭素粉末を製造する方法：
ａ）導電性炭化リグニン中間体生成物を得るために炭素含量を少なくとも８０％に高めるリグニン含有化合物の熱処理段階、及び
ｂ）導電性を有する炭化リグニン粉末を得るための導電性炭化リグニン中間体生成物の機械処理段階。
【請求項４】
以下の段階を含む請求項１又は２に記載の導電性炭素粉末を製造する方法：
ｉ）リグニンと少なくとも１種の添加剤を供給する段階、
ｉｉ）前記成分を混合する段階、
ｉｉｉ）前記混合物を成形して成形体を形成する段階、
ｉｖ）最後の段階が不活性雰囲気下で室温から約２０００℃までの温度勾配を含む少なくとも１つの段階で前記成形体の熱処理を行い、このようにして導電性炭化中間体生成物を供給する段階、
ｖ）前記導電性炭化中間体生成物を粉砕し、このようにして導電性炭素粉末を供給する段階。
【請求項５】
前記添加剤がポリエチレングリコールである、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
室温からの前記温度勾配が、約１６００℃までである、請求項４に記載の方法。
【請求項７】
以下の段階を含む、フィラメントの形態の請求項２に記載の炭化中間体生成物を製造する方法：
ｖｉ）リグニンと少なくとも１種の添加剤を供給する段階、
ｖｉｉ）前記成分を混合し、そして前記混合物をモノフィラメント又はマルチフィラメントの束成分に溶融紡糸する段階、
ｖｉｉｉ）最後の段階が不活性雰囲気下で室温から約２０００℃までの温度勾配を含む２つの段階で前記成形体の熱処理を行い、このようにして導電性炭化中間体生成物をフィラメント形態で供給する段階。
【請求項８】
前記室温からの温度勾配が、約１４００℃までである、請求項４に記載の方法。
【請求項９】
請求項３から６又は８のいずれか一項に記載の方法により得ることができる導電性炭素粉末。
【請求項１０】
請求項７に記載の方法により得ることができるフィラメント形態の導電性炭化中間体生成物。
【請求項１１】
コンピュータ及び携帯電話の筐体、自動車の装置、電線、ケーブル、パイプ及び航空機の装置等の用途で使用される、導電性ポリマー組成物の製造用の添加剤としての、請求項１から２又は９のいずれか一項に記載の導電性炭素粉末の使用。
【請求項１２】
電磁干渉又は静電放電から保護するための導電性ポリマー組成物の製造用の添加剤としての、請求項１から２又は９のいずれか一項に記載の導電性炭素粉末の使用。

【請求項１３】
請求項１～２又は９のいずれか一項に記載の導電性炭素粉末とポリマー、好ましくは熱可塑性ポリマー若しくは熱硬化性ポリマー又はこのようなポリマーの混合物を含む組成物。
【請求項１４】
前記ポリマーが、導電性化合物の製造に使用される熱可塑性ポリマー若しくは熱硬化性ポリマー又はこのようなポリマーの混合物である、請求項１３に記載の組成物。
【請求項１５】
前記ポリマーが、ポリオレフィン、ポリオレフィンを含むコポリマー又はポリオレフィンの混合物である、請求項１３又は１４に記載の組成物。
【請求項１６】
前記ポリマーが、ポリプロピレン（ＰＰ）である、請求項１３から１５のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１７】
前記導電性炭素粉末が、配合される場合、前記ポリマー化合物の浸透閾値を１～４０％付加レベルで更に高める、請求項１３から１６のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１８】
前記導電性炭素粉末が、配合される場合、浸透ポイント後の前記ポリマー化合物の前記体積抵抗率を10^{0}～10^{6}Ω・ｃｍに下げる、請求項１３から１７のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項１９】
導電性炭素粉末をポリマー、好ましくは、熱可塑性ポリマー若しくは熱硬化性ポリマー又はこれらの混合物と混合することを含む、請求項１３から１８のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。
【請求項２０】
請求項１９に記載の方法により得ることができるポリマー組成物。
【請求項２１】
コンピュータ、携帯電話、自動車の装置、電線、ケーブル、パイプ及び航空機の装置に使用される材料等の導電性材料における、請求項１３から１８又は２０のいずれか一項に記載のポリマー組成物の使用。
【請求項２２】
請求項１～２又は９のいずれか一項に記載の導電性炭素粉末と、熱可塑性ポリマー若しくは熱硬化性ポリマー又はこれらの混合物を含むケーブルの半導電性層用のポリマー組成物。
【請求項２３】
前記熱可塑性ポリマーが、ポリオレフィン、ポリオレフィンを含むコポリマー又はポリオレフィンの混合物である、請求項２２に記載のケーブルの半導電性層用のポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、リグニンから本質的に生じる導電性炭素粉末、その製造方法及びその使用に関する。前記粉末は、導電性炭素中間体生成物から生じ、また、リグニンから本質的に生じることがある。更に、その使用及び前記炭素粉末を含む組成物を開示する。加えて、リグニンから本質的に生じる導電性炭素中間生成物も含む、前記導電性炭素粉末を製造する方法を、前記組成物を作成する方法と共に開示する。
【背景技術】
【０００２】

導電性プラスチックは、電磁干渉及び静電放電を回避しなければならない多くの種々の用途で使用される。例えば、家庭用電化製品の包装材料、コンピュータ又は携帯電話の筐体、ガソリンタンク等の可燃性液体用の配管及びタンク、電線及びケーブル等が挙げられる。従来のプラスチック（熱可塑性プラスチック及び熱硬化性プラスチック）は、導電性が低く、そしてこれらには静電気を作り出す傾向がある。これらには、所謂浸透閾値（ｐｅｒｃｏｌａｔｉｏｎ　ｔｈｒｅｓｈｏｌｄ）を超えたレベルで、粉砕した導電性材料を添加することにより、散逸性又は導電性さえも与えることができる。プラスチック及び導電性材料を含む得られた化合物は、導電性プラスチックと称される。しかし、プラスチックの機械的性能は、粉砕された導電性材料の添加により、衝撃強度及び延性が低下するので、損なわれる。高性能導電性材料は、低い添加レベルで浸透閾値に達し、プラスチックの機械的性能を維持する。最も一般的に使用される導電性材料は、導電性カーボンブラック、即ち、特殊且つ高価な等級のカーボンブラックである。

【０００３】

カーボンブラックは、炉内でオイルを燃料ガスで熱分解することにより生成される。導電性カーボンブラックの生成において、熱分解の後に、導電性を高めるための費用のかかる後処理段階、特に、表面積を増加させるための蒸気暴露や汚染物質を除去するための抽出が続く。カーボンブラック、特に導電性カーボンブラックは、環境に強い悪影響を与え、そして化石原料は、高エネルギー大量生成プロセスで使用されるため、CO_2の排出量が多い。

従って、導電性プラスチック製造用の新規な競争力のある高性能導電性材料が必要である。

【０００４】

加えて、環境への影響が低く、そしてCO_2の排出量が少ない導電性材料も必要である。

化学パルプ工程の間に、セルロース繊維は、針葉樹（軟材）、広葉樹（硬材）、及び一年生植物のバイオマスから分離されて、紙、厚紙、ティッシュペーパー製品又は化学物質に更に処理される。分離は、液中、例えばクラフトパルプ工程における所謂白液中又はオルガノソルブプロセスにおけるような有機溶媒中で行われる。リグニンは、使用済み液から単離し、そしてその後、バイオ燃料として、又は化学物質及び材料用の原料として使用することができる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明は、第１の態様に従って、リグニンから本質的に生じる（即ち、リグニンを起源とする）、好ましくはリグニンから本質的に生じる導電性炭素粉末を提供することにより、上記問題の１つ以上を解決する。

本発明は、第２の態様に従って、粉末、又は成形体、例えばウェーハ、バー、ロッド、フィルム、フィラメント又はフリース等の形態を有する、リグニンから本質的に生じる導電性炭素中間体生成物も提供する。

【０００６】

本発明は、第３の態様に従って、以下の段階を含む第１及び第２の態様に従う導電性炭素粉末を製造する方法も提供する：

ａ）導電性炭化リグニン中間体生成物を得るための、炭素含量を少なくとも８０％に高めるリグニン含有化合物の熱処理段階、及び

ｂ）導電性のある炭化リグニン粉末を得るための、前記導電性炭化リグニン中間体生成物の機械処理段階。

本発明は、第４の態様に従って、以下の段階を含む、第１及び第２の態様に従う導電性炭素粉末を製造する方法も提供する：

ｉ）リグニンと少なくとも１種の添加剤を供給する段階；

ｉｉ）前記成分を混合する段階；

ｉｉｉ）前記混合物を成形して成形体を形成する段階；
ｉｖ）最後の段階が不活性雰囲気下で室温から約２０００℃までの温度勾配を含む少なくとも１つの段階で前記成形体の熱処理を行い、このようにして導電性炭化中間体生成物を供給する段階；
ｖ）前記導電性炭化中間体生成物を粉砕し、このようにして導電性炭素粉末を供給する段階。
【０００７】
本発明は、第５の態様に従って、以下の段階を含む、炭化中間体生成物をフィラメント形態で製造する方法も提供する：
ｖｉ）リグニンと少なくとも１種の添加剤を供給する段階；
ｖｉｉ）前記成分を混合し、そして前記混合物をモノフィラメント又はマルチフィラメントの束成分に溶融紡糸する段階、
ｖｉｉｉ）最後の段階が不活性雰囲気下で室温から約２０００℃までの温度勾配を含む２つの段階で前記成形体の熱処理を行い、このようにして、導電性炭化中間体生成物をフィラメント形態で供給する段階。
本発明は、第６の態様に従って、第３又は第４の態様の方法により得ることができる導電性炭素粉末も提供する。
本発明は、第７の態様に従って、第５の態様の方法により得ることができるフィラメント形態の導電性炭化中間体生成物も提供する。
本発明は、第８の態様に従って、コンピュータ及び携帯電話の筐体、自動車の装置、電線、ケーブル、パイプ及び航空機の装置等の用途で使用される、導電性ポリマー組成物製造用の添加剤としての、第１、２又は５の態様に従う導電性炭素粉末の使用も提供する。
【０００８】
本発明は、第９の態様に従って、電磁干渉又は静電放電から保護するための導電性ポリマー組成物製造用の添加剤としての、第１、２又は５の態様に従う導電性炭素粉末の使用も提供する。
本発明は、第１０の態様に従って、第１、２又は５の態様に従う導電性炭素粉末とポリマー、好ましくは熱可塑性ポリマー若しくは熱硬化性ポリマー又はこのようなポリマーの混合物を含む組成物も提供する。
本発明は、第１１の態様に従って、導電性炭素粉末をポリマー、好ましくは熱可塑性ポリマー若しくは熱硬化性ポリマー又はこのようなポリマーの混合物と混合することを含む第１０態様に従う組成物の製造方法も提供する。
【０００９】
本発明は、第１２の態様に従って、第１１の態様に従う方法により得ることができるポリマー組成物も提供する。
本発明は、第１３の態様に従って、コンピュータ、携帯電話、自動車の装置、電線、ケーブル、パイプ及び航空機の装置に使用される材料等の導電性材料における第１０又は第１２の態様に従うポリマー組成物の使用も提供する。
本発明は、第１４の態様に従って、第１、２又は５の態様に従う導電性炭素粉末と熱可塑性ポリマー若しくは熱硬化性ポリマー又はこのようなポリマーの混合物を含むケーブルの半導電性層用のポリマー組成物も提供する。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
「リグニン」の表現は、導電性炭素粉末を作成するために使用することができるリグニンを含むことを、本明細書を通して意図する。前記リグニンの例には、非限定的に、針葉樹リグニン、広葉樹リグニン、一年生植物からのリグニン又はオルガノソルブリグニン又はクラフトリグニン等の種々の分別法を介して得られるリグニンが挙げられる。リグニンは、例えば欧州特許出願ＥＰ１７９４３６３号に開示される方法を使用することにより得ることができる。
「導電性炭素粉末」の表現は、８０％以上の炭素からなり、例えば熱可塑性物質又は熱

硬化性物質に導電性を付与する能力を有する粉末状物質を含むことを、本明細書を通して意図する。更に、前記熱可塑性物質又は熱硬化性物質は、化石起源のポリマーとすることができる。更に、前記粉末は、化石供給源から得られるカーボンブラックの代替物とすることができる。

【００１１】

「添加剤」の表現は、例えば導電性炭化リグニン粉末に更に処理するための溶融押出又は溶融紡糸におけるリグニン含有組成物の製造を促進する添加剤を含むことを、本明細書を通して意図する。例には、非限定的に、可塑剤（例えばＰＥＧ、例としてＰＥＧ４００）、脂肪族酸又はリグニン溶媒等のリグニンに溶融押出可能性を付与する反応性剤が挙げられる。リグニン溶媒は、非プロトン性極性溶媒、例えば脂肪族アミド、例えばジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）又はジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、第三級アミンオキシド、例えばＮ－メチルモルホリン－Ｎ－オキシド（ＮＭＭＯ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、エチレングリコール、ジ－エチレングリコール、１５０と２０，０００ｇ／モルの間の分子量を有する低分子量ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）又はイオン性液体又は前記溶媒及び液体の任意の組合せとすることができる。

【００１２】

「熱可塑性」の表現は、導電性炭素粉末を使用する状況において有用であり得る熱可塑性ポリマー（これは、化石を起源としてもよい。）を含む（これは、カーボンブラックが使用される状況も含む。）ことを、本明細書を通して意図する。前記ポリマーは、非限定的に、アクリラート、例えばＰＭＭＡ、ＰＰ（ポリプロピレン）、ＰＥ（ポリエチレン）例えばＨＤＰＥ（高密度ＰＥ）、ＭＤＰＥ（中密度ＰＥ）、ＬＤＰＥ（低密度ＰＥ）、ＰＡ（ポリアミド）例えばナイロン、ＰＳ（ポリスチレン）、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、ポリスルホン、エーテルケトン又はポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）とすることができる。更に、ＰＥは、架橋されていてもよい（ＰＥＸ）。更に、それは、前記ポリマーの２つ以上を含むコポリマー又は前記ポリマーの２つ以上を含む混合物であってもよい。

【００１３】

「熱硬化性」の表現は、導電性炭素粉末を使用する状況で有用であり得る熱硬化性ポリマー（これは、化石を起源としてもよい。）を含む（これは、カーボンブラックが使用される状況も含む。）ことを、本明細書を通して意図する。前記ポリマーは、非限定的に、ポリウレタン、ポリエステル、フェノール－ホルムアルデヒド、尿素－ホルムアルデヒド、メラミン、エポキシ、シアナートエステル、加硫ゴム及びポリイミドとすることができる。更に、それは、前記ポリマーの２つ以上を含むコポリマー又は前記ポリマーの２つ以上を含む混合物であってもよい。

本発明の第４の態様の好ましい実施態様に従って、添加剤は、ポリエチレングリコールである。

本発明の第４の態様の好ましい実施態様に従って、室温からの温度勾配は、１６００℃までである。

【００１４】

本発明の第４の態様の好ましい実施態様に従って、室温からの温度勾配は、１４００℃までである。

本発明の第１０の態様の好ましい実施態様に従って、ポリマーは、導電性化合物の製造に使用される熱可塑性ポリマー若しくは熱硬化性ポリマー、又はこのようなポリマーの混合物である。

本発明の第１０の態様の好ましい実施態様に従って、ポリマーは、ポリマーオレフィン、ポリオレフィンを含むコポリマー又はポリオレフィンの混合物である。

本発明の第１０の態様の好ましい実施態様に従って、ポリマーはポリプロピレン（ＰＰ）である。

【００１５】

本発明の第１０の態様の好ましい実施態様に従って、導電性炭素粉末は、配合される場

合、ポリマー化合物の浸透閾値を１～４０％の付加レベルで更に高める。前記配合には、ポリマーと前記炭素粉末を溶融状態で混合（ブレンド）することが含まれる。

本発明の第１０態様の好ましい実施態様に従って、導電性炭素粉末は、配合される場合、浸透点（ｐｅｒｃｏｌａｔｉｏｎ　ｐｏｉｎｔ）後のポリマー化合物の体積抵抗率を１０^{0}～１０^{6}Ω・ｃｍに下げる。

本発明の第１４の態様の好ましい実施態様に従って、熱可塑性ポリマーは、ポリオレフィン、ポリオレフィンを含むコポリマー又はポリオレフィンの混合物である。

本発明の第１５の態様に従って、第２熱処理段階の温度範囲は、室温から１６００℃まで、又は１２００℃まで、又は１０００℃までとすることもできる。第１熱処理段階では、温度は３００℃までとすることができる。

【００１６】

本発明の各態様の好ましい特徴は、必要な変更を加えて他の態様の各々の場合と同様である。本明細書に記載の先行技術文献（単数又は複数）は、法律によって認められる最大限の範囲まで援用される。本発明は、添付の図面と共に、以下の例において更に説明されるが、それらは、決して本発明の範囲を限定しない。本発明の実施態様は、添付の図面と共に、実施態様の例を用いてより詳細に述べて説明され、その唯一の目的は、本発明を説明することであり、その範囲を限定する意図は全くない。

【図面の簡単な説明】

【００１７】

【図１】図１は、ＰＰ（Ｌｙｏｎｄｅｌｌ　Ｂａｓｅｌｌ社製のＨＰ５６１Ｒ）とそれぞれ５％と１０％の本発明に記載される導電性炭素粉末から構成される化合物の体積抵抗率を開示する。比較用浸透曲線は、それぞれＰＰと３つの異なる市販の導電性カーボンブラックを含む参照用組成物について示す。

【図２】圧縮炭素粉末の体積抵抗率の比較を開示する（適用した圧力は３１ＭＰａである。）。

【図３】炭化繊維の体積抵抗率の比較を開示する。

【実施例】

【００１８】

成形体の形態におけるリグニン含有化合物に関する例

例１

繊維を、８８ｗ％の針葉樹クラフトリグニン、７ｗ％の無水フタル酸及び５ｗ％のＤＭＳＯ（純度９７％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）から構成される混合物から、単一のキャピラリーを備えた実験室用二軸スクリュー押出機（ＤＳＭ　Ｘｐｌｏｒｅ　マイクロコンパウンダー）を使用して溶融紡糸した。得られたリグニン含有化合物は、直径が１５０μｍのフィラメントの形態であった。

【００１９】

例２

例１からの混合物を、実験室用二軸スクリュー押出機（Ｂｒａｂｅｎｄｅｒ　ＧｍｂＨ＆ＣＯ．ＫＧ社製のＫＥＤＳＥ２０／４０”）を用いて、６２のキャピラリーを備えたマルチフィラメントダイを使用して押出した。得られたリグニン含有化合物は、単一フィラメントの直径が７２μｍのマルチフィラメントの束の形態であった。

【００２０】

例３

９０ｗ％の針葉樹リグニン及び１０％のＰＥＧ４００（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ社製のポリエチレングリコール、分子量４００Ｄａ）を含む混合物を調製した。

混合物を、実験室用二軸スクリュー押出機について、６２のキャピラリーを備えたダイを使用して押出した。得られたリグニン含有化合物は、単一フィラメントの直径が９０μｍのマルチフィラメントの束の形態であった。

【００２１】

例４

混合物を、例３で記載したように調製し、そして平坦な金属管に入れた。圧力を、ピストンを使用して適用し、その結果、リグニン含有化合物は、ウェーハの形状になった。

導電性炭素中間体生成物に関する例

【００２２】

例５

例１からのリグニン含有フィラメントを、２段階熱処理にて転化して、導電性炭素中間体生成物を得た。第１段階では、フィラメントを、空気中で室温から２５０℃に、０．２℃／分と５℃／分の間で変化する加熱速度で加熱し、そしてその後、第２段階では窒素中で室温から１６００℃に、加熱速度１℃／分で加熱した。得られた導電性炭素中間体生成物は、直径が約６０μｍのフィラメントの形状をしており、そして電気体積抵抗率が１．４×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。体積抵抗率は、ＬＣＲメーターを使用して測定した。

【００２３】

例６

例２から得られた紡糸フィラメントを、例５に記載したのと同じ方法で加熱処理した。得られた炭化マルチフィラメントは、直径が約８０μｍであり、そして電気体積抵抗率が０．５×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

【００２４】

例７

例３から得られたフィラメントを、例５に記載したのと同じ方法で加熱処理した。得られた炭化マルチフィラメントは、直径が約７５μｍであり、そして電気体積抵抗率が０．６×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

【００２５】

例８

例３から得られたフィラメントを、以下の段階に従って、加熱処理した。第１段階では、フィラメントを、空気中で室温から２５０℃に、０．２℃／分と５℃／分の間で変化する加熱速度で加熱し、そしてその後、第２段階では窒素中で室温から１０００℃に、加熱速度２℃／分で加熱した。得られた炭化繊維は、電気体積抵抗率が０．７２×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

【００２６】

例９

例３から得られたフィラメントを、以下の段階に従って、加熱処理した。第１段階では、フィラメントを、空気中で室温から２５０℃に、０．２℃／分と５℃／分の間で変化する加熱速度で加熱し、そしてその後、第２段階では窒素中で室温から１２００℃に、加熱速度２℃／分で加熱した。得られた炭化繊維は、電気体積抵抗率が０．３３×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

【００２７】

例１０

例３から得られたフィラメントを、以下の段階に従って、加熱処理した。第１段階では、フィラメントを、空気中で室温から２５０℃に、０．２℃／分と５℃／分の間で変化する加熱速度で加熱し、そしてその後、第２段階では窒素中で室温から１４００℃に、加熱速度２℃／分で加熱した。得られた炭化繊維は、電気体積抵抗率が０．２３×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

【００２８】

例１１

例３から得られたフィラメントを、以下の段階に従って、加熱処理した。第１段階では、フィラメントを、空気中で室温から２５０℃に、０．２℃／分と５℃／分の間で変化する加熱速度で加熱し、そしてその後、第２段階では窒素中で室温から１６００℃に、加熱速度２℃／分で加熱した。得られた炭化繊維は、電気体積抵抗率が０．５４×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであった。

【００２９】

例１２

例４からのウェーハを、窒素雰囲気中で、温度を室温から１６００℃に加熱速度１℃／分で上げることにより加熱処理して、炭化ウェーハ（ｃａｒｂｏｎｉｚｅｄ　ｗａｆｅｒ）を得た。

【００３０】

導電性炭素粉末に関する例

例１３

例１２からの炭化ウェーハを、実験室用乳鉢を利用して手動で粉砕して、導電性炭化リグニン粉末を得た。

【００３１】

導電性ポリマー化合物に関する例

例１４

例１４からの導電性炭化リグニン粉末を、ポリプロピレンマトリクス（Ｌｙｏｎｄｅｌｌ　Ｂａｓｅｌｌ社製のＨＰ５６１Ｒ）に、ＤＳＭ　Ｘｐｌｏｒｅ　マイクロコンパウンダーを使用して配合した。ＭＦＲは、２５ｇ／１０分であった（２３０℃／２．１６ｋｇ／１０分）。組成物は、９５ｗ％のポリプロピレンと５％の導電性炭化リグニン粉末からなるものであった。押出したストランドは、体積抵抗率が５．２×10^{5}Ω・ｃｍであり、これは、文献（Ｄｅｂｏｗｓｋａ，Ｍ．ら：Ｐｏｓｉｔｒｏｎ　ａｎｎｉｈｉｌａｔｉｏｎ　ｉｎ　ｃａｒｂｏｎ　ｂｌａｃｋ－ｐｏｌｙｍｅｒ　ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ，Ｒａｄｉａｔｉｏｎ　Ｐｈｙｓｉｃｓ　ａｎｄ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　５８（２０００），Ｈ．５～６，Ｓ．５７５～５７９）で報告された純粋なＰＰの体積抵抗率約１×10^{17}Ω・ｃｍよりもかなり低かった。この例から、例１３からの導電性炭化リグニン粉末は、実際に導電性であることがわかった。

【００３２】

例１５

例１４からの導電性炭素粉末を、ポリプロピレンマトリクス（Ｌｙｏｎｄｅｌｌ　Ｂａｓｅｌｌ社製のＨＰ５６１Ｒ）に、ＤＳＭ　Ｘｐｌｏｒｅ　マイクロコンパウンダーを使用して配合した。組成物は、９０ｗ％の（ＰＰ）と１０％の導電性炭化リグニン粉末からなるものであった。押出したストランドは、体積抵抗率が２．６×10^{5}Ω・ｃｍであった。

【００３３】

参考用導電性ポリマー化合物に関する例

例１６

図１は、異なる市販の導電性カーボンブラックを含む導電性ポリマー組成物の体積抵抗率に関する文献データ（Ｄｅｂｏｗｓｋａ，Ｍ．ら：Ｐｏｓｉｔｒｏｎ　ａｎｎｉｈｉｌａｔｉｏｎ　ｉｎ　ｃａｒｂｏｎ　ｂｌａｃｋ－ｐｏｌｙｍｅｒ　ｃｏｍｐｏｓｉｔｅｓ，Ｒａｄｉａｔｉｏｎ　Ｐｈｙｓｉｃｓ　ａｎｄ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　５８（２０００），Ｈ．５～６，Ｓ．５７５～５７９）を示す。市販のカーボンブラックは、ＳＡＰＡＣ－６（ＣａｒｂｏＣｈｅｍから）、Ｐｒｉｎｔｅｘ　ＸＥ－２（Ｄｅｇｕｓｓａから）そしてＶｕｌｃａｎ　ＸＣ－７２（Ｃａｂｏｔ）であった。

図１には、追加的に、上記のＰＰ（Ｌｙｏｎｄｅｌｌ　ＢａｓｅｌｌからのＨＰ５６１Ｒ）とそれぞれ５％と１０％の導電性炭素粉末を含む組成物の体積抵抗率も開示する。

図から、本発明により提供された導電性炭化リグニン粉末は最良の市販のカーボンブラック（Ｐｒｉｎｔｅｘ　ＸＥ－２）と少なくとも同じ導電性性能を有することがわかる。

【００３４】

例１７

粉末サンプルの導電性を測定するために、粉末を中空シリンダーに充填した。このシリンダーは、非導電性ＰＭＭＡ製であり、各測定間で完全に清浄化した。内径は５ｍｍであった。シリンダーの底には、ベース電極として金メッキの銅プレートがあった。第２電極は、同じく金メッキし、第２電極を形成する銅スタンプであった。その後、スタンプをシ

リンダーに挿入し、そしてゆっくりと粉末を圧縮した。力測定とオンライン位置測定を介して、印加圧力及び粉末充填チャンバー内の体積をプロットした。ＤＣ電圧を２つの電極に適用して、絶対抵抗を測定することができた。スタンプの記録された位置と共に、体積抵抗率を計算することができた。

変化する可能性のある特定の体積を有する種々のサンプルについて比較するために、抵抗率の値は、等しい圧力レベルでのみ比較できるだろう。示された結果では、チャンバーは、粉末で満たされており、そして最大圧力３１ＭＰａまで圧縮された。測定値は図２に示す。

図に示された結果から、明らかに、リグニン系炭化粉末（ＣＬＰ）は、Ｃａｂｏｔ（Ｃａｂｏｔ　Ｖｕｌｃａｎ　ＸＣ－７２－Ｒ）の市販用等級と同じ導電率／抵抗率の性能を示す。

図において、

例１３－１＝上記の例１３、

例１３－２＝例１３であるが、実験室用乳鉢を用いる手動での粉砕ではなく、低温粉砕（ｃｒｙｏ　ｍｉｌｌ）したものである。

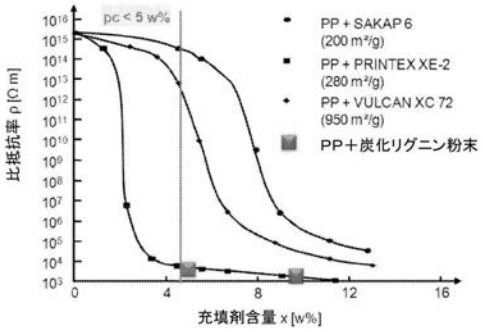
【００３５】

例１８

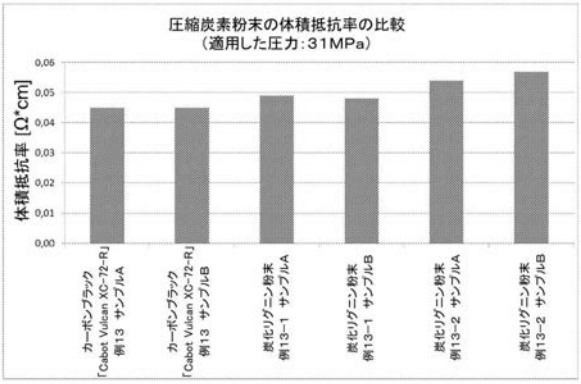
上記の例８～１１における生成物も、市販用等級の炭素繊維（各々、Ｔｏｈｏ　Ｔｅｎａｘ　ＨＴＡ４０６ｋ及びＭｉｔｓｕｂｉｓｈｉ　Ｄｉａｌｅａｄ　Ｋ１３Ｃ－それらの値を、各々、生成物シートとインターネットから得た。）と比較した。その結果を図３に示す。

本発明の種々の実施態様を上記したが、当業者は、本発明の範囲に入る更なる小さい変更を理解する。本発明の幅及び範囲は、上記の例示的な実施態様のいずれによっても限定されるべきではなく、以下の特許請求の範囲及びその等価物に従ってのみ規定されるべきである。例えば、上記組成物又は方法のいずれかは、他の既知の方法と組み合わせることができる。本発明の範囲内の他の態様、利点及び変更は、発明の属する分野の当業者には明らかであろう。

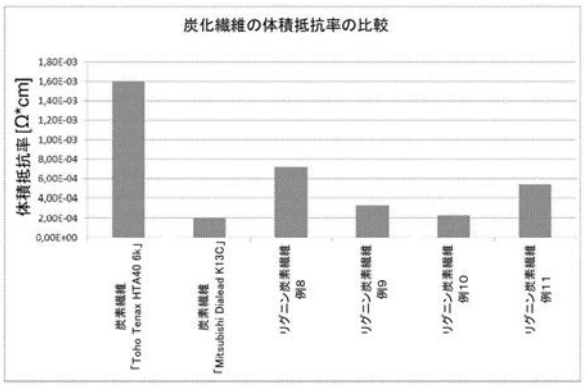
【図１】


pc < 5 w%
PP + SAKAP 6
(200 m²/g)
PP + PRINTEX XE-2
(280 m²/g)
PP + VULCAN XC 72
(950 m²/g)
PP＋炭化リグニン粉末
比抵抗率 ρ [Ω m]
充填剤含量 x [w%]

【図２】


圧縮炭素粉末の体積抵抗率の比較
（適用した圧力：31MPa）
体積抵抗率 [Ω*cm]
カーボンブラック 「Cabot Vulcan XC-72-R」 例13 サンプルA
カーボンブラック 「Cabot Vulcan XC-72-R」 例13 サンプルB
炭化リグニン粉末 例13-1 サンプルA
炭化リグニン粉末 例13-1 サンプルB
炭化リグニン粉末 例13-2 サンプルA
炭化リグニン粉末 例13-2 サンプルB

【図３】


炭化繊維の体積抵抗率の比較
体積抵抗率 [Ω*cm]
炭素繊維 「Toho Tenax HTA40 6k」
炭素繊維 「Mitsubishi Dialead K13C」
リグニン炭素繊維 例8
リグニン炭素繊維 例9
リグニン炭素繊維 例10
リグニン炭素繊維 例11

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2014/067219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: see extra sheet

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)

IPC: C07G, C08H, C08K, C08L, C09C, D01F, H01B

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

SE, DK, FI, NO classes as above

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

EPO-Internal, PAJ, WPI data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010242248 A (TEIJIN LTD ET AL), 28 October 2010 (2010-10-28); paragraphs [0007], [0035], [0045]-[0048], [0055]	1-23
X	GB 1410107 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD), 15 October 1975 (1975-10-15); page 2, line 4 - page 2, line 101	1-23
X	US 6545081 B1 (NISHIHATA NAOMITSU ET AL), 8 April 2003 (2003-04-08); column 6, line 33 - column 6, line 52; column 8, line 22 - column 8, line 52; column 11, line 15 - column 11, line 17	1-23

☒ 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	Date of mailing of the international search report
14-04-2015	15-04-2015
Name and mailing address of the ISA/SE Patent- och registreringsverket Box 5055 S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. + 46 8 666 02 86	Authorized officer John Sjöberg Telephone No. + 46 8 782 25 00

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2014/067219

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009072393 A1 (NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN ET AL), 11 June 2009 (2009-06-11); paragraph [0069]; claims 1, 13 --	1-6, 8, 9, 11-23
P, X	SNOWDON, M R et al: "A Study of Carbonized Lignin as an Alternative to Carbon Black" ACS Sustainable Chemical Engineering, 2014, Vol. 2, pp. 1257-1263, DOI: dx.doi.org/10.1021/sc500086v; whole document --	1-23
A	EBERLE, C. "Commercialization of New Carbon Fiber Materials Based on Sustainable Resources for Energy Applications", [online], Report ORNL/TM-2013/54, Oak Ridge National Laboratory [Retrieved on 2015-04-07], Retrieved from the Internet: <URL: http://www.osti.gov/scitech/biblio/1072149 > DOI: 10.2172/1072149; abstract; figure 19 --	1-23
A	SHI, F. et al. "Preparation and Characterization of Carbon Microfibre Through Shear Pulverization Using Pan-Will Equipment", Journal of Materials Engineering and Performance, 2010, Vol. 19, No. 5, pp. 643-649; whole document --	1-23
A	GB 1241297 A (ICI LTD), 4 August 1971 (1971-08-04); whole document --	1-23
A	CN 202521070 U (KUOCHAO ZHANG), 7 November 2012 (2012-11-07); whole document -- --------	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2014/067219

Continuation of: second sheet
International Patent Classification (IPC)

C09C 1/48 (2006.01)
C08H 7/00 (2011.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08L 97/00 (2006.01)
D01F 9/17 (2006.01)
H01B 1/24 (2006.01)
C07G 1/00 (2011.01)
D01F 1/09 (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2014/067219

JP	2010242248	A	28/10/2010	NONE		
GB	1410107	A	15/10/1975	DE	2350158	A1 18/04/1974
				JP	S5213214	B2 13/04/1977
				JP	S4958137	A 05/06/1974
US	6545081	B1	08/04/2003	CN	1333800	A 30/01/2002
				CN	1185291	C 19/01/2005
				DE	69942430	D1 08/07/2010
				DE	69923862	T2 06/04/2006
				EP	1137702	A2 04/10/2001
				EP	1369452	B1 26/05/2010
				JP	4643007	B2 02/03/2011
				JP	2011006707	A 13/01/2011
				JP	2002531660	A 24/09/2002
				JP	5369072	B2 18/12/2013
				MY	121121	A 30/12/2005
				TW	555797	B 01/10/2003
				WO	0034369	A3 26/10/2000
WO	2009072393	A1	11/06/2009	NONE		
GB	1241297	A	04/08/1971	NONE		
CN	202521070	U	07/11/2012	NONE		

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI			テーマコード（参考）
D01F	*9/17*	*(2006.01)*	D01F	9/17		5G307
D01F	*2/00*	*(2006.01)*	D01F	2/00	Z	5G309
H01B	*1/04*	*(2006.01)*	H01B	1/04		5G313
H01B	*13/00*	*(2006.01)*	H01B	13/00	501Z	
H01B	*5/02*	*(2006.01)*	H01B	5/02	Z	
H01B	*1/24*	*(2006.01)*	H01B	1/24	A	
H01B	*7/18*	*(2006.01)*	H01B	7/18	D	
H01B	*7/02*	*(2006.01)*	H01B	7/02	Z	
H01B	*9/02*	*(2006.01)*	H01B	9/02	B	
H05K	*9/00*	*(2006.01)*	H05K	9/00	W	
			H05K	9/00	K	
			H05K	9/00	C	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,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

(72)発明者 グリース、トマス
ドイツ連邦共和国、アーヘン、ミッテルシュトラーセ ４５
(72)発明者 シュタインマン、ヴィルヘルム
ドイツ連邦共和国、アーヘン、ティッタルズフェルト １０４
(72)発明者 デ パルメナール、アンドレアス
ベルギー国、オイペン、ヒッセルスガッセ １１

Ｆターム(参考) 4J002 AA011 AA021 BB001 BB121 DA016 FD116 GN00 GQ00 GQ02
4L035 AA04 BB31 BB83 CC02 DD20
4L037 CS03 CS06 FA01 PC11 PS12 UA04
5E321 AA01 AA21 BB33 BB60 GG01 GG05
5G301 BA01 DA18 DA43 DA44 DD01 DE01
5G307 AA08 CA02 CA03 CB01 CB02 CB03 CC04
5G309 RA04 RA12
5G313 AB05 AC02 AD03 AE02 AE10