(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-503855
(P2025-503855A)
(43)公表日　令和7年2月6日(2025.2.6)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C01B 32/05 (2017.01)		C01B	32/05	4G146
C04B 35/52 (2006.01)		C04B	35/52	5H050
H01M 4/587(2010.01)		H01M	4/587	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全21頁）

(21)出願番号　特願2024-536994(P2024-536994)
(86)(22)出願日　令和5年1月24日(2023.1.24)
(85)翻訳文提出日　令和6年7月25日(2024.7.25)
(86)国際出願番号　PCT/EP2023/051683
(87)国際公開番号　WO2023/139287
(87)国際公開日　令和5年7月27日(2023.7.27)
(31)優先権主張番号　22152942.3
(32)優先日　令和4年1月24日(2022.1.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,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
最終頁に続く

(71)出願人　523373669
レイン カーボン ビーブイ
ベルギー国，ゼルザーテ ９０６０ フレーデカーイ １８
(71)出願人　520307687
レイン カーボン ジャーマニー ゲーエムベーハー
Ｒａｉｎ Ｃａｒｂｏｎ Ｇｅｒｍａｎｙ ＧｍｂＨ
ドイツ国 ４４５７９ カシュトロップ－ラウクセル ケクレシュトラーセ ３０
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉 良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫 敏史
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　鋼及びアルミニウム生産並びにバッテリーのための電極の製造のための、コーティング、結合、及び含浸プロセスにおける用途のための改善された熱可塑性炭素前駆体材料

(57)【要約】
本発明は、２９０℃超の引火点及び１１０～３００℃メトラーの軟化点によって特性決定され、ＳＡＲＡ分析によって測定された４０重量%未満の濃度のアスファルテンを有する石油をベースとする原料に由来する石油由来のピッチ生成物を含む炭素前駆体材料を対象とする。さらに、本発明は、鋼／フェロアロイ／ケイ素生産において使用される電気アーク炉のための黒鉛電極、又はアルミニウム生産のための炭素電極の生産、及び／又はバッテリー電極の製造のための黒鉛粒子の製造における、結合／コーティング／含浸プロセスにおけるこのような炭素前駆体材料の使用を対象とする。本発明はさらに、変換された状態での前記ピッチバインダーを含む炭素又は黒鉛電極、特に、バッテリー電極を対象とする。本発明は、石油由来のピッチ生成物を含む、コーティング及び／又は結合及び／又は含浸炭素前駆体材料を生成するための方法をまた提供し、この方法は、ＳＡＲＡ分析によって測定される４０重量%未満の濃度のアスファルテンを有する石油をベースとする原料を提供するステップと、３００℃超で大気圧にて前記石油をベースとする原料を熱処理するステップと、それに続いて熱処理された材料を蒸留し、それによって、前記石油由来のピッチ生成物である蒸留残渣を得るステップとを含む。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
４０重量％未満の濃度のアスファルテン（ＡＳＴＭ　Ｄ２００７によるクレイゲル吸着クロマトグラフ法によって測定されたＳＡＲＡ）を有する石油をベースとする原料に由来する石油由来のピッチ生成物を含む炭素前駆体材料であって、前記石油由来のピッチ生成物は、ＩＳＯ３６７９に従って測定された２９０℃超の引火点及びＡＳＴＭ　Ｄ３１０４に従って測定された９０～３００℃のメトラー軟化点によって特性決定される、炭素前駆体材料。
【請求項２】
前記石油由来のピッチ生成物が、１１０℃～２５０℃のメトラー軟化点を有する、請求項１に記載の炭素前駆体材料。
【請求項３】
前記石油由来のピッチ生成物が、ＡＳＴＭ　Ｄ４７１５に従って測定された少なくとも５０％のＡｌｃａｎコークス値を有する、請求項１又は２に記載の炭素前駆体材料。
【請求項４】
前記石油由来のピッチ生成物が、少なくとも５０％のＡｌｃａｎコークス値、５００ｍｇ／ｋｇ未満のＢ［ａ］Ｐ含量及び１１０℃超のメトラー軟化点を有するか、又は少なくとも７０％のＡｌｃａｎコークス値、ＩＳＯ１８２８７に従って測定された１００ｍｇ／ｋｇ未満のＢ［ａ］Ｐ含量及び２００℃超のメトラー軟化点を有する、請求項１～３のいずれかに記載の炭素前駆体材料。
【請求項５】
前記石油由来のピッチ生成物が、１１０℃～１３０℃のメトラー軟化点を有する一方で、１８０℃にて６００ｍＰａ・ｓ未満の粘度を有する、請求項１～４のいずれかに記載の炭素前駆体材料。
【請求項６】
前記石油をベースとする原料が、ＳＡＲＡ分析によって測定された、＞１０重量％の濃度の飽和物及び／又は＞３５重量％の濃度の樹脂を有するとさらに特性決定される、請求項１～５のいずれかに記載の炭素前駆体材料。
【請求項７】
前記石油由来のピッチ生成物からもっぱらなる、請求項１～６のいずれかに記載の炭素前駆体材料。
【請求項８】
２５～９０重量％の前記石油由来のピッチ生成物、及びコールタールをベースとするピッチを含む、請求項１～６のいずれかに記載の炭素前駆体材料。
【請求項９】
鋼及び／又はフェロアロイ及び／又はケイ素生産において使用される電気アーク炉のための黒鉛電極、又はアルミニウム生産のための（半）黒鉛化電極の生産における、結合、含浸、コーティングプロセスにおける、請求項１～８のいずれかに記載の炭素前駆体材料の使用。
【請求項１０】
バッテリー電極の製造のための電極材料として使用される炭素コーティングされた粒子及び炭素粒子複合物の製造のためのコーティング及び結合プロセスにおける、請求項１～９のいずれかに記載の炭素前駆体材料の使用。
【請求項１１】
変換された状態での請求項１～８のいずれかに記載の炭素前駆体材料を含む、黒鉛又は炭素電極。
【請求項１２】
変換された状態での請求項１～８のいずれかに記載の炭素前駆体材料を含む、バッテリー電極。
【請求項１３】

請求項１～８のいずれかに記載の炭素前駆体材料を生成する方法であって、
－ＳＡＲＡ分析（ＡＳＴＭ　Ｄ２００７によるクレイゲル吸着クロマトグラフ法によって測定されたＳＡＲＡ）によって、４０重量％未満の濃度のアスファルテンを有する石油をベースとする原料を提供するステップと、
－前記石油をベースとする原料を３００℃超にて大気圧で熱処理するステップと、
－それに続いて前記熱処理された材料を蒸留するステップであって、前記蒸留ステップは前記石油由来のピッチ生成物である蒸留残渣を得るために適合されるステップと
を含む、方法。
【請求項１４】
前記蒸留ステップが、ＡＳＴＭ　Ｄ３１０４に従って測定された、９０℃～３００℃のメトラー軟化点を有する蒸留残渣を得るために適合される、請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
前記蒸留ステップが、ＡＳＴＭ　Ｄ４７１５に従って測定された、少なくとも５０％のＡｌｃａｎコークス値を有する蒸留残渣を得るために適合される、請求項１３又は１４に記載の方法。
【請求項１６】
前記石油をベースとする原料が、ＳＡＲＡ分析によって測定するような、＞１０重量％の飽和物及び／又は＞３５重量％の樹脂の濃度を有する、請求項１３に記載の方法。
【請求項１７】
前記熱処理が、３００～４００℃で行われる、請求項１３に記載の方法。
【請求項１８】
前記熱処理された材料の前記蒸留が、真空蒸留を含む、請求項１３に記載の方法。
【請求項１９】
前記石油由来のピッチ生成物とコールタールをベースとするピッチとを混合し、ミックス中に２５～９０重量％の量の前記石油由来のピッチ生成物を得ることを含む、請求項１３～１８のいずれかに記載の方法。
【請求項２０】
黒鉛又は炭素電極を製造するための方法であって、
－コーティングされるいくつかの粒子を提供することと、
－前記請求項１～８のいずれかに記載の炭素前駆体材料を使用して前記粒子をコーティング及び／又は結合することと、
－黒鉛又は炭素電極を形成するためにさらに成形及び黒鉛化又は炭化することと
を含む、方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
技術分野
本発明は一般に、炭素前駆体材料に関する。
【０００２】
さらに、本発明は、このような炭素前駆体材料を生成するための方法に関する。
【０００３】
さらに具体的には、本発明は一般に、電気アーク炉のための黒鉛化電極、アルミニウム生産のための（半）黒鉛化炭素アノード／カソード及びソダーバーグペーストの製造のための結合及び又は含浸プロセスにおけるこのような炭素前駆体材料の使用、又は炭素コーティングされた粒子のため、若しくはより大きな電気伝導性凝集物若しくは炭素含有粒子複合物への細かい粒子粒の凝集のためのコーティング材料としての使用、又はバッテリー電極材料粉末を生じさせるために使用される炭素マトリックスの生成のための使用に関する。
【０００４】
さらに、本発明は、電極、さらに具体的には、このような炭素前駆体材料で作られてい

る粒子コーティング、又はこのような炭素前駆体材料で作られている炭素マトリックスに包埋されている粒子粒の複合物を有し、バッテリー電極材料として使用される粒子複合物を形成する電極材料を含むバッテリー電極に関する。

【背景技術】

【０００５】

背景

従来より、コーティング、電気アーク炉のための黒鉛電極、アルミニウム生産のための炭素アノード／カソード及びソダーバーグペースト、並びにバッテリー電極、特に、Ｌｉ－イオンバッテリーの製造のための結合又は含浸プロセスにおける炭化水素ピッチ材料は、コールタールピッチである。また、電極の最初の炭化の後の黒鉛電極の含浸のために使用される炭化水素含浸ピッチは典型的には、コールタール蒸留生成物をベースとする。

【０００６】

鋼生産において使用される冶金用コークスの生産の副生成物として、コールタールは常に十分に利用可能であった。しかし最近、バージン鉄についての需要の低下によって、より少ない冶金用コークスが生成され、したがって、より少ないコールタールが利用可能である。電気アーク炉を使用した鉄又は鋼スクラップのより多くの再利用はこの傾向の一因となっている。さらに、鋼生産は、高いCO_2排出製造工程、例えば、還元媒体として冶金用石炭を使用する溶鉱炉から離れ、水素による鉄鉱の直接還元へと向かっており、これはコールタールの入手可能性の予想される低下についての別の理由である。

【０００７】

コールタールピッチバインダーの別の欠点は、むしろ発癌性であると分類されている多量（典型的な粘度範囲において約１００００ｐｐｍ）のベンゾ（ａ）ピレン（Ｂ［ａ］Ｐ）である。Ｂ［ａ］Ｐ含量に加えて、またいくつかの他の多環芳香族構成物は健康及び環境に対して危険であることが当を得ていると考えられる。一般に、１６ＥＰＡ－ＰＡＨを使用して、これらの材料についての毒性指標値を計算することができる。

【０００８】

コールタールピッチより少ないベンゾ［ａ］ピレンを含有し、且つ供給の将来の保障を確実にする、代替のピッチを生成する試みにおいて、石油由来のピッチが考慮されてきた。

【０００９】

しかし、通常の石油由来のピッチは、電極生産プロセスにおいて純粋なものとして使用される場合、コールタールピッチとして製造された炭素アーチファクトの同じ品質パラメーターを達成しない。第１の欠点は、これがコールタールピッチより低いコークス収率を有することである。

【００１０】

さらに、現存する工業用石油をベースとするピッチは、２００℃（これはコールタールピッチの典型的な引火点をはるかに下回っている）から開始する引火点を有し得、したがって、２００℃までの温度での熱混合プロセスを含有し得る電極製作プロセスにおける潜在的な安全性の懸念を生じさせ得る。これはまた、石油ピッチをコールタールピッチとブレンドすることができる程度を制限する。

【００１１】

現存する工業用石油をベースとするピッチの別の欠点は、これらのピッチタイプが４００℃へと加熱することによってコールタールピッチより相当に多くの揮発性物質を発生させ、炭素アノード又はカソードの製造において適用される炭化プロセスを潜在的に妨げることである。

【００１２】

要約すれば、従来技術の試みはどれも、実質的な容量／ブレンド比で使用されて、高い生成物容量を伴ってアルミニウム及び鋼産業に確実に貢献することができる、コールタールピッチの代替の炭素前駆体材料を提供してこなかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【００１３】
したがって、供給の増進された保障を可能とし、且つ結合、コーティング及び含浸プロセスにおいて、（半）黒鉛化炭素電極及び同様にバッテリー電極の製造における伝導性炭素のための前駆体として使用するための必要条件を満たす代替の炭素前駆体を提供することは本発明の一般的な目的である。
【００１４】
本発明の別の目的は、同様のコークス値、並びに黒鉛電極、焼成前アノード及びソダーバーグペースト、アルミニウム生産、炭素アノード、及びバッテリー電極の同様の加工及び性能をもたらす、結合、コーティング及び含浸プロセスのための代替の炭素前駆体を提供することである。
【００１５】
本発明のさらなる目的は、より低いＢ［ａ］Ｐ及び１６ＥＰＡ－ＰＡＨ合計含量を有する、結合、コーティング及び含浸プロセスのための代替の炭素前駆体を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【００１６】
概要
本発明による第１の態様において、ＳＡＲＡ分析によって測定された４０重量％未満の濃度のアスファルテンを有する石油をベースとする原料に由来する石油由来のピッチ生成物を含む炭素前駆体材料を提供し、前記石油由来のピッチ生成物は、２９０℃超の引火点及び１１０～３００℃メトラーの軟化点によって特性決定される。
【００１７】
本発明の第２の態様において、このような炭素前駆体材料の使用は、鋼生産において使用される電気アーク炉のための黒鉛電極、若しくはアルミニウム生産のための（半）黒鉛化電極の生産におけるバインダー及び／又は含浸材料として、及び／又はバッテリー電極の製造のための黒鉛粒子のためのコーティング及び／又は結合材料として提供される。
【００１８】
本発明による第３の態様において、変換された状態での前記ピッチバインダーを含む炭素又は黒鉛電極、特に、バッテリー電極を提供する。
【００１９】
本発明による第４の態様において、コーティング及び／又は結合及び／又は含浸炭素前駆体材料を生成するための方法を提供し、石油由来のピッチ生成物を本テキストを通して記載し、この方法は、
－ＳＡＲＡ分析によって４０重量％未満の濃度のアスファルテンを有する石油をベースとする原料を提供するステップと、
－前記石油をベースとする原料を３００℃超で大気圧にて熱処理するステップと、
－それに続いて熱処理された材料を蒸留し、それによって、前記石油由来のピッチ生成物である蒸留残渣を得るステップと
を含む。
【発明を実施するための形態】
【００２０】
詳細な説明
本発明による第１の態様において、２９０℃超の引火点、及び９０～３００℃メトラーの軟化点によって特性決定され、且つＳＡＲＡ分析（ＡＳＴＭ　Ｄ２００７によるクレイゲル吸着クロマトグラフ法）によって測定して４０重量％未満の濃度のアスファルテンを有する石油をベースとする原料に由来するピッチ生成物を含む炭素前駆体材料を提供する。
【００２１】
周知のとおり、アスファルテンは、それらの高度に芳香族環構造及び高分子量によって

パラフィン系溶媒中で不溶性であり、高融点を有し、等方性コークスを容易に形成する傾向がある固体である。例えば、アスファルテンは、ペンタン又はヘプタン不溶物であり得る（ｃｆｒ　ｅｇ．欧州特許第００７２２４３Ｂ１号）。

【００２２】

ＳＡＲＡ分析は、重質原油、留出物及び供給原料中の飽和物、アスファルテン、樹脂、芳香族化合物を測定するために一般に使用される方法である。ＳＡＲＡ分析は典型的にはクレイゲル吸着クロマトグラフィー（ＡＳＴＭ　Ｄ２００７）によって行われ、分析サービス研究室によって容易に利用可能である。

【００２３】

さらに、本テキストを通して記述するようなアスファルテンの量は、ＡＳＴＭ　Ｄ－２００７において定義するような損失を含む。

【００２４】

４０重量％未満のアスファルテンを有する前記石油をベースとする原料は、ＳＡＲＡ分析によって測定された＞１０重量％の飽和物の濃度及び／又は＞３５重量％の樹脂の濃度を有することによってさらに特性決定し得る。

【００２５】

特定の実施形態では、前記石油をベースとする原料は、ＳＡＲＡ分析によって測定された３５未満、３０未満、又はそれどころか２５（重量）％％未満のアスファルテンを有し得る。さらに、上記のようなアスファルテンの量は、ＡＳＴＭ　Ｄ２００７において定義するような損失を含み得る。

【００２６】

本発明による炭素前駆体材料は、通常のコールタールをベースとするピッチのより有利な特性と、石油をベースとするピッチのより有利な特性とを合わせ得る。すなわち、

－同等の軟化点でコールタールピッチのレベルでのコーキング値、したがって、現存する石油ピッチより高い、及び／又は

－同等の軟化点でコールタールピッチのレベルでの粘度、したがって、現存する石油ピッチより低い、及び／又は

－同等の軟化点でのコールタールピッチ及び石油ピッチの両方より優れている引火点、及び／又は

－同等の軟化点でのコールタールピッチ及び通常の石油ピッチの両方より低いベンゾ［ａ］ピレン含量、及び／又は

－４００℃未満での揮発性物質の非常に少ない発生、同等の軟化点での通常のコールタール及び石油ピッチより良好。

－前駆体材料を炭化して、それを電極用途に特に適切なものとすることによって形成されるコークスの等方性。

【００２７】

本発明の炭素前駆体材料は、高引火点と合わせた高炭素収率、及び低Ｂ［ａ］Ｐ含量と合わせた溶融状態での低粘度を示し得る。さらに、これは、粒子コーティングプロセスのために理想的である低キノリン不溶物含量及びトルエン不溶物含量、並びに乾燥粒子コーティングプロセスのための良好な粉砕特性を示し得る。これはまた、低Ｂ［ａ］Ｐ濃度及び／又は改善された毒性指標によって環境に優しい一方で、結合及びコーティングプロセスにおける粉末との安全及び効率的な混合のための高引火点及び低粘度を示し得る。

【００２８】

溶融状態での高引火点及び低粘度は、炭素前駆体材料を液体状態での直接のコーティングのためにまた適切なものとし得る。この場合、新たに生成された炭素前駆体材料は、強力ミキサー又は流動床によって流動化されたコーティングされる粒子中に直接噴霧し得る。新たに生成された液体炭素前駆体はまた、粒子結合及び凝集のために直接使用し得る。この場合、熱い液体前駆体は、加熱ミキサーにおいて高剪断力によって処理された凝集した粒子上に直接噴霧される。

【００２９】

さらに、純粋な石油由来のピッチも、２５％超の相当量の石油ピッチを伴う石油ピッチとコールタールピッチとのブレンドも、低コーキング値及び高粘度によって、今までのところ黒鉛電極を製造するための必要条件を満たすことができなかったが、本発明による炭素前駆体材料は、より低いＢ［ａ］Ｐ含量を有する一方で、本出願の必要条件を満たすことを可能とし得る。

【００３０】

さらに、純粋な石油由来のピッチも、２５％超の相当量の石油ピッチを伴う石油ピッチとコールタールピッチとのブレンドも、低コーキング値、低引火点及び４００℃未満での揮発性物質の高発生によって、今までのところ、アルミニウム産業のための半黒鉛化炭素アノード及び黒鉛化炭素カソード及びソダーバーグペーストを製造するための必要条件を満たすことができたが、本発明による炭素前駆体材料は、より低いＢ［ａ］Ｐ含量を伴って、本出願の必要条件を満たすことを可能とし得る。

【００３１】

通常の石油由来のピッチがコーキング値、粘度及びベンゾ［ａ］ピレン含量に関してバッテリー電極の製造についての欠点を有するが、本発明による炭素前駆体材料の別の利点は、この炭素前駆体材料がこれらのパラメーターに関して実質的な利点を実現し得ることである。

【００３２】

さらに、本発明による炭素前駆体材料は、通常の石油由来のピッチより、コールタールピッチとの相当により高いブレンド比で適用し得、それによって、下流の使用者への高品質の炭素前駆体の供給の増進された保障を有する目的を満たす。

【００３３】

本発明の一実施形態では、石油由来のピッチ生成物は、９０～３００℃メトラー、好ましくは、１１０℃～２５０℃、より好ましくは、１２０℃～２２０℃メトラーの軟化点を有し得る。粒子コーティング用途に鑑みて、１２０℃超の軟化点は、炭素前駆体が乾燥粒子コーティングプロセスにおいて使用される細かい粒子へと粉砕されることを可能とし得る。

【００３４】

さらに、石油由来のピッチ生成物は、少なくとも５０％ＡＬＣＡＮ、又は少なくとも５５％ＡＬＣＡＮ、好ましくは、６０％超ＡＬＣＡＮのコークス値を有し得、炭化／黒鉛化の後でより低い多孔度の炭素アーチファクトをもたらし、アルミニウム生産及びバッテリーセルにおける電極としてのそれに続く使用においてより良好な特性をもたらす。

【００３５】

本発明の一実施形態では、石油由来のピッチ生成物は、少なくとも５０％ＡＬＣＡＮのコークス値、５００ｍｇ／ｋｇ未満のＢ［ａ］Ｐ含量及び１１０℃メトラー超の軟化点を有し得る。

【００３６】

本発明の一実施形態では、石油由来のピッチ生成物は、２９０℃超の引火点、少なくとも５５％ＡＬＣＡＮのコークス値、５００ｍｇ／ｋｇ未満のＢ［ａ］Ｐ含量及び１１０℃メトラー超の軟化点を有し得る。

【００３７】

別の実施形態では、石油由来のピッチ生成物は、少なくとも７０％ＡＬＣＡＮのコークス値、１００ｍｇ／ｋｇ未満のＢ［ａ］Ｐ含量及び２００℃メトラー超の軟化点を有し得る。

【００３８】

不活性ガス雰囲気又は真空中での熱処理である炭化プロセスの間に炭素前駆体材料が炭素へと変換されると、十分に高いコークス収率は、炭化プロセスの間に形成されるより少ない揮発性物質によって、このように得られた黒鉛粒子における高多孔度を回避することを可能とする。密な炭素層は電極粒子表面における効率的な固体電解質界面の形成のために有利である形態、すなわち、電解質と接触している電気化学的活性電極表面積における

電解質分解生成物から形成される不動態化層を伴って形成し得る。液体電解質の場合、この不動態化層は、液体電解質によってぬれている電気化学的活性電極表面積において形成される。粒子表面において形成される炭素膜の性質及び質は、固体電解質界面、したがって、いくつかのバッテリーセルパラメーター、例えば、バッテリーセルの比電荷損失、現在の放電及び充電性能、充電／放電サイクリング安定性、及び安全性性能にプラスの影響を与える。

【００３９】

本発明の一実施形態では、石油由来のピッチ生成物は、１１０～１３０℃メトラーの軟化点を有する一方で、１８０℃にて６００ｍＰａ・ｓ未満の粘度及び／又は２００℃にて２００ｍＰａ・ｓ未満の粘度を有し得る。

【００４０】

別の実施形態では、粘度は、２３０℃メトラーの軟化点を有する一方で、３００℃にて２０００ｍＰａ・ｓ未満であり得る。

【００４１】

上記の低融解粘度は、粒子表面において均一に分布している炭素の薄膜が達成されるように、粒子表面のぬれ及び含浸を増進する。増進された表面のぬれ及び含浸は、幾何学的粒子表面、またミクロ細孔及びメソ細孔、並びに粒子表面において典型的には見出すことができる粗さの良好な被覆をもたらす。

【００４２】

本発明の炭素前駆体材料は、２５～９０重量％、好ましくは、５０～９０重量％の前記石油由来のピッチ生成物、及びコールタールをベースとするピッチを含み得る。

【００４３】

本発明のさらにより好ましい実施形態では、炭素前駆体材料は、前記石油由来のピッチ生成物からもっぱらなり得、すなわち、１００重量％の石油由来のピッチ生成物を含有し得る。

【００４４】

ベンゾ［ａ］ピレン含量は、１００重量％の石油由来のピッチ生成物を含有する炭素前駆体材料の場合は、５００ｐｐｍ未満であり得る。これは、８５重量％の石油由来のピッチ生成物及びコールタールをベースとするピッチの場合は２０００ｐｐｍ未満、５０重量％の石油由来のピッチ生成物の場合は６０００ｐｐｍ未満、又は２５重量％の石油由来のピッチ生成物の場合は８５００ｐｐｍ未満であり得る。

【００４５】

本発明の一実施形態では、炭素前駆体材料は、ＳＡＲＡ方法によって測定された、少なくとも８０重量％、又は少なくとも９０重量％の濃度のアスファルテンを有し得る。これは電極材料表面の密（低多孔度）で均一な炭素コーティングを確実にし得、電解質に対する表面反応性及びバッテリー電解質と直接接触している電極材料の表面積を低下させる。さらに、炭素前駆体のそれに続く炭化において粒子表面において形成された炭素層の形態は、良好な電気伝導性及びバッテリーセル電極における電極材料の粒子接触を確実にする。

【００４６】

本発明の一態様において、炭素前駆体材料は、電気アーク炉のための黒鉛電極若しくはアルミニウム産業のための半黒鉛化炭素アノード及び黒鉛化炭素カソード及びソダーバーグペーストの生産において、及び／又はバッテリー電極の製造のための電極材料の粒子のための、結合／含浸／コーティングプロセスにおいて使用し得る。コーティングされる粒子は、炭素表面層を伴う黒鉛、ケイ素、酸化ケイ素、又はその炭素質複合物のものであり得、それによって、炭素質粉末状材料又は粉末複合物が得られる。同じ性質の粒子はまた、同じ炭素前駆体材料を使用して凝集し得る。

【００４７】

本発明によると、石油由来のピッチ生成物を含む、本テキストを通して記載するような炭素前駆体材料を生成するための方法を提供し、この方法は、

－ＳＡＲＡ分析によって４０重量％未満の濃度のアスファルテンを有する石油をベースとする原料を提供するステップと、
－前記石油をベースとする原料を３００℃超で大気圧にて熱処理するステップと、
－それに続いて、熱処理された材料を蒸留するステップと
を含み、ここで、前記蒸留は、前記石油由来のピッチ生成物である蒸留残渣を得るために適合される。

【００４８】

典型的には、前記石油をベースとする原料の低いピッチ収率は、大気圧での３００℃超、好ましくは、４００℃までの熱処理によって相当に改善し得ることを本発明者らは見出した。この処理は、任意選択で触媒又は反応性誘発剤、例えば、芳香族構成物の重合及び濃縮された芳香族多環式炭化水素の形成を促進するのに適した有機過酸化物、超酸、強ルイス酸、酸素又は選択された石油流の存在下で行い得る。

【００４９】

熱処理された原料の蒸留は、例えば、前記石油由来のピッチ生成物である蒸留残渣を得るための真空蒸留カラムを有する真空蒸留を含み得る。このようなそれに続く蒸留は、揮発性構成物を除去する目的で行い得、石油由来のピッチ生成物、及びしたがって、３０％超の妥当なピッチ収率で広範囲の軟化点を伴う炭素前駆体材料をもたらし得る。典型的には、蒸留の最終沸点は、４５０～６５０℃の常圧換算温度（ＡＥＴ）であり得る。

【００５０】

方法の好ましい実施形態では、前記石油をベースとする原料は、３８０℃にて８時間まで熱処理され、それに続いて、得られた石油由来のピッチ生成物が経済的なピッチ収率で標的とする軟化点を示す程度まで真空下で蒸留する。

【００５１】

本発明の方法において、４０重量％未満のアスファルテンを有する前記石油をベースとする原料は、ＳＡＲＡ分析によって測定された、＞１０重量％の濃度の飽和物及び／又は＞３５重量％の濃度の樹脂を有することによってさらに特性決定し得る。

【００５２】

本発明の方法の特定の実施形態では、前記石油をベースとする原料は、ＳＡＲＡ分析によって測定された、３５重量％未満、３０重量％未満、又はそれどころか２５重量％未満のアスファルテンを有し得る。

【００５３】

さらに、このような方法は、前記石油由来のピッチ生成物とコールタールをベースとするピッチとを混合し、ミックス中の２５～９０重量％の量の前記石油由来のピッチ生成物を有する炭素前駆体材料を得ることを含み得る。

【００５４】

炭素前駆体の製造プロセスは、黒鉛又は炭素電極を製造するためのプロセスの部分であり得る。前記プロセスは、コーティングされるいくつかの粒子を提供することと、炭素前駆体材料を使用して粒子をコーティング及び／又は結合することと、黒鉛又は炭素電極を形成するためにさらに成形及び黒鉛化又は炭化することとを含み得る。

【実施例】

【００５５】

下記の表は、本発明の一実施形態による炭素前駆体材料配合物の例を例示し、すなわち、表１は、石油由来のピッチ生成物のみを含有する炭素前駆体材料の実施例１～５を提供し、一方、表２は、コールタールをベースとするピッチと混合した石油由来のピッチ生成物を含有する実施例６～８を提供する。

【００５６】

【表１】

表 1:

生成物パラメーター	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
SP、メトラー(℃)(SPM)	124	148	209	115	230
TI(重量%)	3.8	5.5	20.4	4.8	34.0
QI(重量%)	0.6	0.6	0.8	2.5	10.0
ベータ樹脂(重量%)	3.2	4.9	19.6	2.3	24.0
コークス値、ALCAN(重量%)	60.5	66.8	78.1	54.6	85.0
B[a]P 含量(ppm)	41	27	18	94	48
16EPA-PAH 合計(重量%)	0.1	0.03	0.09	0.07	0.03
引火点(小規模平衡)(℃)、最小値	> 300	295	> 300	> 300	> 300
溶融粘度(粘度)(mPa s)					
-160 ^{0}C	3624			1532	
-180 ^{0}C	609	4831		427	
-200 ^{0}C	178	1192		116	
-220 ^{0}C	85	393	98170	42	
-240 ^{0}C		171	11500	20	
-260 ^{0}C			2243		
-280 ^{0}C			613		
-300 ^{0}C			248		1838
-320 ^{0}C					778
-340 ^{0}C					249
160℃での 60 秒後の粘度回復(%)	96			91	

【００５７】

【表２】

融解粘度指数 $Log_{10}100^{*}$(粘度)/SPM					
-160 ^{0}C	2.87				
-180 ^{0}C	2.25	2.49		2.77	
-200 ^{0}C	1.81	2.08		2.29	
-220 ^{0}C	1.56	1.75	2.39	1.80	
-240 ^{0}C	0.92	1.51	1.94	1.41	
-260 ^{0}C			1.60	1.13	
-280 ^{0}C			1.33		
-300 ^{0}C			1.15		1.42
-320 ^{0}C					1.26
-340 ^{0}C					1.04
SARA(出発材料)(重量%)					
-飽和物	13.8	13.8	13.8	15.4	
-芳香族化合物	15.2	15.2	15.2	7.2	
-樹脂	47.4	47.4	47.4	42.7	
-アスファルテン	19.9	19.9	19.9	32.6	
SARA(最終生成物)(重量%)					
-飽和物	0.8	0.5		1.6	
-芳香族化合物	0.4	0.3		1.2	
-樹脂	7.0	7.2		19.5	
-アスファルテン	90.7	92.0		76.7	

【００５８】

【表３】

生成物パラメーター	コールタールピッチ 1	典型的な石油ピッチ	実施例 6	実施例 7	実施例 8
コールタールピッチ 1 中の実施例 1 の量	0	-	25	50	85
SP、メトラー(℃)(SPM)	118	116	116	120	125
TI(重量%)	27.8	17.8	20.3	16.3	8.8
QI(重量%)	7.8	1.0	3.4	2.3	2.3
ベータ樹脂(重量%)	20	16,8	16.9	14.0	6.5
コークス値、ALCAN(重量%)	58.4	46.7	60.9	60.7	60.5
B[a]P 含量(ppm)	12176	1161	8454	5650	1724
16EPA-PAH 合計(重量%)	8.8	2.03	6.6	4.4	1.4
引火点(小規模平衡)(℃)、最小値	260-280	226	295	300	300
溶融粘度(粘度)(mPa s) -140 ^{0}C -150°C -160 ^{0}C -170°C -180 ^{0}C -190 -200 ^{0}C -210°C -220 ^{0}C -240 ^{0}C -260 ^{0}C -280 ^{0}C -300 ^{0}C -320 ^{0}C -340 ^{0}C	 28600 9200 3500 750	 52100 8120 1770 607			

【００５９】

【表４】

160℃での60秒後の粘度回復(%)	96		91	96	94
融解粘度指数 $Log_{10}100^{*}$(粘度)/SPM -160 ^{0}C -180 ^{0}C -200 ^{0}C -220 ^{0}C -240 ^{0}C -260 ^{0}C -280 ^{0}C -300 ^{0}C -320 ^{0}C -340 ^{0}C	 2.87 2.25 1.81 1.56 0.92	 2.49 2.08 1.75 1.51			
SARA(出発材料)(重量%) -飽和物 -芳香族化合物 -樹脂 -アスファルテン		 1.3 12.0 22.2 63.8			
SARA(最終生成物)(重量%) -飽和物 -芳香族化合物 -樹脂 -アスファルテン	 0.5 0.4 3.0 83.7	 1.1 0.5 8.7 89.2	 3.0 93.0	 3.0 93.0	 3.0 93.0

【００６０】

実施例９：

実施例５及び２の炭素前駆体材料を使用した天然黒鉛（球面形状、１７ｍｍの平均粒径及び６．０$m^{2}g^{-1}$のＢＥＴ　ＳＳＡを有する）のＢＥＴ比表面積（ＢＥＴ　ＳＳＡ）の低減：

天然黒鉛を適当な量の本発明による炭素前駆体と一緒に（全質量は５０ｇと等しい）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ、１００ｍＬ）に懸濁させた。このように得られた混合物を室温にて１時間超音波処理し、この後、３００ミリバール（ａ）以上の持続的な真空で４０℃の温度にてテトラヒドロフランを穏やかに蒸発させた。固体ケークが形成されると、

さらに１００ｍＬのＴＨＦを加え、易流動性粉末が得られるまで蒸発ステップを繰り返した。このように得られた材料を８０℃にて２４時間乾燥させ、この後で、乾燥した塊を１０５０℃にて不活性ガス雰囲気下で２時間熱処理した。次いで、このように得られた炭化された材料を２００μｍのふるいを通してふるいにかける。

【００６１】

【表５】

実施例 5			
量[重量%]	焼成損失[重量%]	炭素充填[重量%]	BET SSA $[m^2\ g^{-1}]$
0	0	0	6
3	0.63	2.37	4.15
5	0.89	4.11	3.53
7	1.41	5.59	2.39
8	1.58	6.42	2.32

【００６２】

【表６】

実施例 2			
量[重量%]	焼成損失[重量%]	炭素充填[重量%]	BET SSA $[m^2\ g^{-1}]$
0	0	0	6
3	1.01	1.99	4.36
5	1.73	3.27	2.74
7	2.35	4.65	2.12
8	2.67	5.33	1.83

【００６３】

実施例１０：

実施例６、７及び８の炭素前駆体材料に対してＣＴＰを使用したパイロットアノード生産手順：

標準的な焼成石油コークスをベースとする乾燥凝集物を混合温度に事前加熱し、事前加熱した１０Ｌの強力ミキサーに移し、１分間ホモジナイズした。液体炭素前駆体をＳＰＭ上で１００℃の温度へと事前加熱し、１分の乾式混合後に加えた。アノードペーストを１８０℃にて１０分間混合した。混合の後、ペーストをＳＰＭ上で２０℃へと冷却し、事前加熱したパイロットアノードプレス中へと移し、それに続いて４２ＭＰａにて１分間プレスした。グリーンアノードを取り出し、周囲温度に冷却し、グリーン見掛け密度を計算した。アノードバッチを２０℃／時間の加熱速度を用いて１２１０℃の同等の温度に焼成した。焼成の後、アノード重量及び物理的寸法を測定し、収縮及び焼成損失を計算した。ア

ノード毎に３つの５０ｍｍφのコアを穿孔し、必要とされるサイズへと切断し、それぞれの方法によってさらに分析した。下記の表における結果を参照されたい：

【００６４】

【表７】

		CTP	実施例 6	実施例 7	実施例 8
バインダーレベル	[%]	14.5	14.1	14	13.5
混合温度	[°C]	180	180	180	180
グリーン見掛け密度	[kg/dm³]	1.648	1.642	1.646	1.641
焼成損失	[%]	4.9	4.9	5	4.6
焼成収縮	[%]	2.2	2.2	1.5	2.3
焼成見掛け密度	[kg/dm³]	1.598	1.594	1.593	1.598
電気比抵抗	[μΩm]	55.3	53.14	53.79	56.54
曲げ強度	[MPa]	11.34	10.94	10.86	8.74
圧縮強さ	[MPa]	48.1	48.2	47.5	
静的弾性率	[GPa]	4.8	5.1	4.6	
通気度	[nPm]	0.29	0.3	0.4	0.37

【００６５】

下記の表は、本テキストにおいて使用するような生成物パラメーターの分析手順の概要を提供する。

【００６６】

【表８】

分析	単位	標準/方法
軟化点、メトラー	°C	ASTM D3104
キノリン不溶物、QI	%(重量)	DIN 51921
トルエン不溶物、TI	%(重量)	DIN 51906
ベータ樹脂	%(重量)	計算 TI-QI
コークス収率(値)、Alcan	%(重量)	ASTM D4715
ベンゾ[a]ピレン含量	ppm	ISO 18287
16EPA-PAH 合計	%(重量)	ISO 18287
引火点(小規模平衡)	°C	ISO 3679
160℃~300℃の温度での動的粘度	mPa.s	ASTM D5018
60 秒後の粘度回復(180℃)	%	DIN91143-2 による内部方法
SARA(出発材料)		ASTM D2007
-アスファルテン	%(重量)	
-樹脂	%(重量)	
-芳香族化合物	%(重量)	
-飽和物	%(重量)	

【００６７】

【表９】

SARA(最終ピッチ生成物)		ASTM D2007
-アスファルテン	%(重量)	
-樹脂	%(重量)	
-芳香族化合物	%(重量)	
-飽和物	%(重量)	
グリーン見掛け密度	kg/dm3	
焼成損失	%(重量)	内部方法
焼成収縮	%(容量)	内部方法
焼成見掛け密度		ISO 12985-1
電気比抵抗	μΩm	ISO11713
曲げ強度	MPa	ISO 12986-1
圧縮強さ	MPa	ISO 18515
静的弾性率	GPa	ISO 18515
通気度	nPm	ISO 15906

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/051683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10C3/00 C10C3/06 C04B35/532 C04B35/628 H01M4/04
H01M4/36 H01M4/62 H01M4/587 C04B35/52 C25C3/12
H01M4/133 H05B7/085
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)
C10C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, 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 Y	US 4 013 540 A (MOYLE MAURICE ET AL) 22 March 1977 (1977-03-22) claim 1 examples 1, 5 column 9, lines 53-67 ----- -/--	1-7, 9-18,20 8,19

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C. [x] 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
3 February 2023	13/02/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Pardo Torre, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/051683

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PEREZ M ET AL: "Preparation of binder pitches by blending coal-tar and petroleum pitches", LIGHT METALS 2001 : PROCEEDINGS OF THE TECHNICAL SESSIONS PRESENTED BY THE TMS ALUMINIUM COMMITTEE AT THE 130TH TMS ANNUAL MEETING, NEW ORLEANS, LOUISANNA, FEBRUARY 11 - 15, 2000 [I.E.2001], MINERALS, METALS AND MATERIALS SOCIETY, WARRENDALE, PENNSYL, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 573-579, XP009529564, ISBN: 978-0-87339-480-2 abstract -----	8,19
X	US 4 601 813 A (IZUMI TAKAYUKI [JP] ET AL) 22 July 1986 (1986-07-22)	1-7, 13-18
Y	claims 1, 2, 3, 9 column 16, lines 35-55 -----	8,19
X	US 2004/094454 A1 (KISER MELVIN D [US] ET AL) 20 May 2004 (2004-05-20) table I -----	1
X	EP 1 130 077 A2 (REPSOL PETROLEO SA [ES]) 5 September 2001 (2001-09-05) example 1 claims 1-6 paragraphs [0015] - [0016] -----	1-20

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2023/051683

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4013540 A	22-03-1977	CA 1044166 A	12-12-1978
		DE 2608438 A1	16-09-1976
		FR 2303061 A1	01-10-1976
		GB 1542953 A	28-03-1979
		JP S5943512 B2	22-10-1984
		JP S51111232 A	01-10-1976
		US 4013540 A	22-03-1977
US 4601813 A	22-07-1986	JP S5837084 A	04-03-1983
		JP S6249914 B2	21-10-1987
		US 4601813 A	22-07-1986
US 2004094454 A1	20-05-2004	US 7393449 B1	01-07-2008
		US 7625479 B1	01-12-2009
		US 2004094454 A1	20-05-2004
EP 1130077 A2	05-09-2001	AR 027566 A1	02-04-2003
		BR 0102355 A	30-10-2001
		EP 1130077 A2	05-09-2001
		ES 2186466 A1	01-05-2003

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

,MC,ME,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人　100117189
弁理士　江口 昭彦
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤 和彦
(72)発明者　スパール，マイケル
ベルギー国，ゼルザーテ ９０６０ フレーデカーイ １８
(72)発明者　クント，クリストファー
ドイツ国，４４５７９ カシュトロップ－ラウクセル ケクレシュトラーセ ３０
(72)発明者　クラーズ，ジョリス
ベルギー国，ゼルザーテ ９０６０ フレーデカーイ １８
(72)発明者　デヌー，ブラム
ベルギー国，ゼルザーテ ９０６０ フレーデカーイ １８

Ｆターム（参考）　4G146　AA21 AB01 AC25A AC25B AC30A AC30B AD23 BA02 BA22 BA24 BB06 BB16 BC02 BC32A BC32B
5H050　AA19 BA17 CB02 CB07 CB08 CB11 GA02 GA22 HA01 HA10 HA14