

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6576446号
(P6576446)

(45) 発行日 令和1年9月18日(2019.9.18)

(24) 登録日 令和1年8月30日(2019.8.30)

(51) Int.Cl.

F I

CO 1 B 17/00 (2006.01)
 HO 1 M 4/38 (2006.01)
 HO 1 M 4/36 (2006.01)
 HO 1 M 4/58 (2010.01)
 HO 1 G 11/30 (2013.01)

CO 1 B 17/00 C
 HO 1 M 4/38 Z
 HO 1 M 4/36 A
 HO 1 M 4/58
 HO 1 G 11/30

請求項の数 24 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-522526 (P2017-522526)
 (86) (22) 出願日 平成27年10月27日 (2015.10.27)
 (65) 公表番号 特表2018-502802 (P2018-502802A)
 (43) 公表日 平成30年2月1日 (2018.2.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2015/052887
 (87) 国際公開番号 W02016/066944
 (87) 国際公開日 平成28年5月6日 (2016.5.6)
 審査請求日 平成29年10月19日 (2017.10.19)
 (31) 優先権主張番号 1460299
 (32) 優先日 平成26年10月27日 (2014.10.27)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 フランス (FR)
 (31) 優先権主張番号 1462297
 (32) 優先日 平成26年12月12日 (2014.12.12)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 フランス (FR)

(73) 特許権者 505005522
 アルケマ フランス
 フランス国 コロンブ、92700 リュ
 、デスティエンヌ、ドルブ、420
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 コルツヘンコ、アレクサンダー
 フランス国 64000 ポー、ブール
 ヴァード アルザス ロレーヌ 47
 (72) 発明者 ヴァンサンダー、クリストフ
 フランス国 64140 ロン、アレー
 デ パストゥレイユ 4
 (72) 発明者 オペール、ティエリ
 フランス国 64230 レスカール、リ
 ュ アルフォンス ドデ 15
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄及び炭素質ナノフィラーに基づくマスターバッチの製造、製造されたマスターバッチ並びにその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.01重量%から50重量%の炭素系ナノフィラーを含むマスターバッチを調製するための方法であって、

(a) 少なくとも一の硫黄系材料及び炭素系ナノフィラーを配合装置に導入すること；

(b) 硫黄系材料を溶融させること；

(c) 溶融させた硫黄系材料及び炭素系ナノフィラーを高せん断力下で練ること；

(d) 得られた混合物を凝集した固体の物理的形態で回収すること

を含む方法。

【請求項 2】

0.01重量%から50重量%の炭素系ナノフィラーを含むマスターバッチを調製するための方法であって、

(a) 少なくとも一の硫黄系材料、炭素系ナノフィラー、及びレオロジー改質剤を配合装置に導入すること；

(b) 硫黄系材料を溶融させること；

(c) 溶融させた硫黄系材料、炭素系ナノフィラー、及びレオロジー改質剤を高せん断力下で練ること；

(d) 得られた混合物を凝集した固体の物理的形態で回収することを含む方法。

【請求項 3】

0.01重量%から50重量%の炭素系ナノフィラーを含むマスターバッチを調製するための方法であって、

- (a) 少なくとも一の硫黄系材料及び炭素系ナノフィラーを配合装置に導入すること；
- (b) 硫黄系材料を溶融させること；
- (c) 溶融させた硫黄系材料及び炭素系ナノフィラーを高せん断力下で練ること；
- (d) 得られた混合物を凝集した固体の物理的形態で回収すること；
- (e) 混合物を粉末に粉碎すること

を含む方法。

10

【請求項 4】

0.01重量%から50重量%の炭素系ナノフィラーを含むマスターバッチを調製するための方法であって、

- (a) 少なくとも一の硫黄系材料、炭素系ナノフィラー、及びレオロジー改質剤を配合装置に導入すること；
- (b) 硫黄系材料を溶融させること；
- (c) 溶融させた硫黄系材料、炭素系ナノフィラー、及びレオロジー改質剤を高せん断力下で練ること；
- (d) 得られた混合物を凝集した固体の物理的形態で回収すること；
- (e) 混合物を粉末に粉碎すること

を含む方法。

20

【請求項 5】

配合装置がコニーダー又は共回転二軸押出機であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

炭素系ナノフィラーがカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン若しくはカーボンブラック又はそれらの混合物であることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

炭素系ナノフィラーが単独又はグラフェンとの混合物中のカーボンナノチューブであることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 8】

炭素系ナノフィラーの含有量がマスターバッチの総重量に対して1重量%～30重量%の範囲であることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

炭素系ナノフィラーの含有量がマスターバッチの総重量に対して5重量%～25重量%の範囲であることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

硫黄系材料が単独又は少なくとも一の他の硫黄系材料との混合物中の単体硫黄であることを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 11】

レオロジー改質剤がジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジプロピルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、それらのトリスルフィド同族体、それらのテトラスルフィド同族体、それらのペンタスルフィド同族体、それらのヘキサスルフィド同族体の単独のもの、又はそれらの二以上の混合物中のものであることを特徴とする、請求項 2 及び 4 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

レオロジー改質剤の量がマスターバッチの総重量に対して0.01重量%から5重量%であることを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

50

【請求項 1 3】

車体若しくはシーリングジョイント、タイヤ、防音パネル、静電荷放散器、高圧及び中圧ケーブルの内部導電層若しくは防振システムの製造のための又は防弾チョッキの構成部品の製造におけるエラストマー加硫剤としての、又はLi/S電池若しくはスーパーキャパシター用の電極の製造のための活性材料としての、請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載のマスターバッチの使用。

【請求項 1 4】

硫黄系材料の粒子の塊全体にわたって均一に分散される炭素系ナノフィラーを 0 . 0 1 重量%から 5 0 重量%含む固体組成物。

【請求項 1 5】

硫黄系材料の粒子の塊全体にわたって均一に分散される炭素系ナノフィラーを 1 重量%から 3 0 重量%含む固体組成物。

【請求項 1 6】

硫黄系材料の粒子の塊全体にわたって均一に分散される炭素系ナノフィラーを 5 重量%から 2 5 重量%含む固体組成物。

【請求項 1 7】

レオロジー改質剤、加硫促進剤若しくは活性化剤、潤滑剤、顔料、安定剤、充填剤若しくは補強剤、帯電防止剤、殺菌剤、難燃剤、溶媒、イオン導電体若しくは結合剤又はそれらの組み合わせから選択される少なくとも一の添加剤も含む、請求項 1 4 から 1 6 のいずれか一項に記載の固体組成物。

【請求項 1 8】

請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の 0 . 0 1 重量%から 5 0 重量%の炭素系ナノフィラーを含むマスターバッチを調製するための方法を含むことを特徴とする、請求項 1 4 から 1 7 のいずれか一項に記載の固体組成物を調製する方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 4 から 1 7 のいずれか一項に記載の組成物を粉砕することを含む、粉末を調製するための方法。

【請求項 2 0】

粉末を調製するための方法であって、請求項 1 8 に記載の方法を含み、組成物を粉砕することを更に含むことを特徴とする、方法。

【請求項 2 1】

粉末が 1 から 6 0 μm のメジアン径 D_{50} を有することを特徴とする、請求項 1 9 又は 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

粉末が 1 0 から 5 0 μm のメジアン径 D_{50} を有することを特徴とする、請求項 1 9 から 2 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 3】

車体若しくはシーリングジョイント、タイヤ、防音パネル、静電荷放散器、高圧及び中圧ケーブルの内部導電層若しくは防振システムの製造のための、又は防弾チョッキの構成部品の製造のための、又はLi/S電池若しくはスーパーキャパシター用の電極の製造のための、請求項 1 4 から 1 7 のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【請求項 2 4】

車体若しくはシーリングジョイント、タイヤ、防音パネル、静電荷放散器、高圧及び中圧ケーブルの内部導電層若しくは防振システムを製造するための、又は防弾チョッキの構成部品を製造するための、又はLi/S電池若しくはスーパーキャパシター用の電極を製造するための方法であって、請求項 1 8 に記載の固体組成物を調製する方法又は請求項 1 9 から 2 2 のいずれか一項に記載の粉末を調製するための方法を含むことを特徴とする、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫黄を含むマスターバッチ、より一般的には硫黄系材料及び炭素系ナノフィラーを含むマスターバッチの製造方法、並びに本方法で得られたマスターバッチ及びその種々の用途に関する。本発明の別の主題は、硫黄系材料に分散された炭素系ナノフィラーを含む固体組成物である。

【0002】

先行技術

硫黄は、非常に多くの産業分野、特に化学工業において、例えば製紙業にとっては硫酸、二酸化硫黄、発煙硫酸、二硫化炭素、亜硫酸塩又は硫酸塩といった種々の化学化合物の調製のための合成用試薬として、又は潤滑剤の五硫化リンとして非常に幅広く一般に使用される。

10

【0003】

硫黄は、式 S_8 の単体硫黄として、タイヤの加硫用に、農業における殺菌剤として、又はセメント及びコンクリート用の硫黄ポリマーとして、又は特に発電所（火力又は原子力）若しくはソーラーパネル用の熱伝達若しくは貯蔵流体として、及び Li/S 蓄電池電極用の活性材料としても使用される。

【0004】

単体硫黄の重要な原料は、天然ガス鉱床の開発中又は原油の脱硫により回収される硫化水素である。天然ガスの埋蔵量が枯渇傾向にあるため、単体硫黄が地殻を掘削することにより直接抽出され得る。これは、硫黄が比較的豊富な非金属元素（地殻のわずか 0.06 % であるが容易に抽出できる）であり、非毒性であるためである。

20

【0005】

原材料が入手可能であることから、多くの利用分野において、硫黄を単体形態で又は硫黄系材料の形態で大規模かつ長期間使用することが想定される。

【0006】

これらの用途のいくつかでは、導電率及び/又は機械的特性といった特性を提供するために、カーボンナノチューブ（CNT）などのカーボン系ナノフィラーを硫黄の使用に加えることが有利であり得る。例えば、強化タイヤを製造するために加硫前の熱硬化性エラストマーにカーボンナノチューブを導入することが想定されるか、さもなければ関連する電気化学反応の速度を改善するためにリチウム硫黄電池用電極の配合物にカーボンナノチューブを添加することが想定される。

30

【0007】

とはいえ、カーボンナノチューブを硫黄中に直接導入することは今まで決して考えられてはいなかった。それは特に、CNTはサイズが小さく、粉末状であり、化学蒸着（CVD）によって得られた場合には分子間に強力なファンデルワールス相互作用を生じる絡み合った構造であることから、扱いが難しく、分散しにくいことが分かっているためである。

【0008】

文献FR 2 948 233号には、硫黄が溶融して平衡に達するのに十分な時間、115から400の間の温度で、反応器内の圧力を外部調節することなく密閉反応器に導入された硫黄と炭素の化学的処理から得られる導電性複合材料が記載されている。この材料は、低比表面積を有する炭素で覆われた硫黄の粒子の形態である。この文献に記載されている、硫黄に炭素を導入する方法は、形状因子又は集合体のない炭素系ナノフィラーにのみ適用可能である。

40

【0009】

したがって、硫黄を「ドーブ」して、想定される用途に必要な機械的及び/又は導電性特性を硫黄に付与するために、単体硫黄にカーボンナノチューブを平易にかつ均一に分散させる手段が依然として必要である。そこで配合業者は、すぐに使用できるマスターバッチの形態で、よく分散したCNTを含む硫黄の粉末を有することが有利であろう。

50

【0010】

本出願人は、CNTを配合装置内の熔融経路を介して単体硫黄と接触させること、続いて得られた混合物を従来の粉碎技術により微細粉末に変形させることを含む方法を実施することによって、この要件が満たされ得ることを見出した。

【0011】

その上、本発明は、CNT以外の炭素系ナノフィラー、特にカーボンナノファイバー、グラフェン、及びカーボンブラック又はそれらの任意の割合の混合物に適用され得ることも明らかになっている。

【0012】

さらに、本発明は、より一般的には、「硫黄供与体」硫黄系材料に適用され得る。

10

【発明の概要】

【0013】

本発明の主題は、0.01重量%から50重量%の炭素系ナノフィラーを含むマスターバッチを調製するための方法であって、

(a) 少なくとも一の硫黄系材料、炭素系ナノフィラー、及び任意選択的にレオロジー改質剤を配合装置に導入すること；

(b) 硫黄系材料を熔融させること；

(c) 熔融させた硫黄系材料及び炭素系ナノフィラー、また任意選択的にレオロジー改質剤を練ること；

(d) 得られた混合物を凝集した固体の物理的形態で回収すること；

20

(e) 任意選択的に混合物を粉末に粉碎することを含む方法である。

【0014】

「炭素系ナノフィラー」は、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン、及びカーボンブラックからなる群からの少なくとも一の要素、又はそれらの任意の割合の混合物を含む充填剤を意味する。好ましくは、炭素系ナノフィラーは、単独又はグラフェンとの混合物中のカーボンナノチューブである。

【0015】

「硫黄系材料」とは、単体硫黄又は「硫黄供与体」化合物、例えば硫黄系有機ポリマー又は化合物及びアルカリ金属のアニオン性ポリスルフィドなどの硫黄系無機化合物を意味するものとする。

30

【0016】

本発明の好ましい実施態様によれば、単体硫黄は、硫黄系材料として単独で又は少なくとも一の他の硫黄系材料との混合物中で使用される。

【0017】

配合装置は、熔融硫黄と炭素系ナノフィラーとの緊密な混合物を製造するために使用されたことは今までにない。

【0018】

硫黄は室温で固体であり、115（融点）で液体になり始める。

【0019】

液体硫黄の欠点の一つは、その粘度が温度の関数として、大きく非線形に変化することである。不安定な粘度に関連するこのような欠点を克服するため、配合装置の技術的制約の一つが比較的狭い熔融加工ウィンドーである。装填された液体硫黄のレオロジーは、粘性を低下させる140 超の添加剤を任意選択的に使用して、プロセス運転条件の完全な管理により制御されなければならない。

40

【0020】

本発明による方法は、炭素系ナノフィラーの粒子を硫黄と均質に結合させることを可能にし、それにより、多くの用途において利用される機械的及び/又は導電性特性を硫黄に付与する。

【0021】

50

本発明の別の主題は、上記の方法に従って得ることができるマスターバッチである。

【0022】

本発明の別の態様は、限定されないが、車体若しくはシーリングジョイント (sealing joint)、タイヤ、防音パネル、静電荷放散器 (static charge dissipater)、高圧及び中圧ケーブルの内部導電層、若しくは自動車のショックアブソーバーなどの防振システムの製造のための又は防弾チョッキの構成部品の製造におけるエラストマー加硫剤としての、又はLi/S電池若しくはスーパーキャパシター用の電極の製造のための活性材料としてのマスターバッチの使用に関する。

【0023】

本発明はまた、硫黄系材料中に分散された炭素系ナノフィラーを0.01重量%から50重量%、好ましくは1重量%から30重量%含む固体組成物、及びその様々な用途に関する。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の実施例1で得られたS/CNTマスターバッチの形態をSEMで示す。

【図2】本発明の実施例1で得られた粉末の粒径分布を示す。

【図3】本発明の実施例1で得られた粉末の粒子の均一なバルク形態をSEMで示す。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明は、以下の説明において、より詳細かつ非限定的に記載される。

【0026】

本発明による方法は、配合装置内で行われる。

【0027】

本発明によれば、「配合装置」は、複合材料を製造する目的で熱可塑性ポリマーと添加剤とを熔融混合するための、プラスチック業界で従来使用されている装置を意味するものとする。

【0028】

この種の装置は、硫黄及び/又は硫黄系材料並びに炭素系ナノフィラーの緊密な混合物を製造するためには今まで使用されていない。この装置では、硫黄系材料と炭素系ナノフィラーとを高せん断力を有する装置、例えば共回転二軸押出機又はコニーダーによって混合する。一般に、熔融材料は、凝集した固体の物理的形態、例えば顆粒の形態又は冷却後に顆粒に切断されるロッドの形態で装置を出る。

【0029】

本発明に従って使用することができるコニーダーの例は、BUSSE AGによって販売されているBUSSE (登録商標) MDK 46コニーダー及びBUSSE (登録商標) MKS又はMXシリーズのコニーダーであり、これらはすべて加熱バレル内に位置する、フライトを備えたスクリーシャフトで構成され、加熱バレルは場合によって複数の部品からなっているとしてもよく、その内壁には混練した材料をせん断するためにフライトと協働するように設計された混練歯が備えられている。前記シャフトは回転し、モータによって軸方向に揺動運動が与えられる。このようなコニーダーには、例えば出口オリフィスに造粒システムを設けることができ、この造粒システムは押出しスクリー又はポンプからなることができる。

【0030】

本発明に従って使用することができるコニーダーは、好ましくは7から22、例えば10から20のL/Dスクリー比を有し、共回転押出機は有利には15から56、例えば20から50のL/D比を有する。

【0031】

配合装置内の硫黄系材料中のカーボン系ナノフィラーの最適な分散を達成するためには、好ましくは材料1kg当たり0.05kWh以上の大きな機械的エネルギーを加える必要がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

配合工程は、硫黄系材料の融点よりも高い温度で行われる。単体硫黄の場合、配合温度は 120 から 150 の範囲であり得る。他の種類の硫黄系材料の場合、配合温度は、使用される材料によって明確に決まり、その融点は一般に材料の供給者によって与えられる。また、滞留時間も硫黄系材料の性質に適合させる。

【 0 0 3 3 】

硫黄系材料

単体硫黄の様々な供給源が、商業的に利用可能である。単体硫黄粉末の粒径は、広範囲に異なり得る。単体硫黄はそのまま使用してもよく、又は精製、昇華若しくは沈殿のような種々の技術によって硫黄を予め純化してもよい。

10

【 0 0 3 4 】

単体硫黄又は硫黄系材料はまた、微粒子のサイズを小さくし、微粒子の分布を狭めるために、粉碎及び／又はふるい分けの予備段階に供されてもよい。

【 0 0 3 5 】

硫黄系有機ポリマー又は化合物から選択される硫黄系材料として、有機ポリスルフィド、例えばジチオアセタール、ジチオケタール又はトリチオオルトカーボネートなどの官能基を含む有機ポリチオレート、芳香族ポリスルフィド、ポリエーテル-ポリスルフィド、ポリスルフィド酸塩、チオスルホン酸塩 $[-S(O)_2-S-]$ 、チオスルフィン酸塩 $[-S(O)-S-]$ 、チオカルボン酸塩 $[-C(O)-S-]$ 、ジチオカルボン酸塩 $[-RC(S)-S-]$ 、チオリン酸塩、チオホスホン酸塩、チオ炭酸塩、有機金属ポリスルフィド又はそれらの混合物が挙げられる。

20

【 0 0 3 6 】

そのような有機硫黄系化合物の例は、文献 国際公開第 2013/155038 号に特に記載されている。

【 0 0 3 7 】

本発明によれば、硫黄系材料として、例えばリチウムなどのアルカリ金属のアニオン性ポリスルフィドから選択される硫黄系無機化合物を使用することができる。

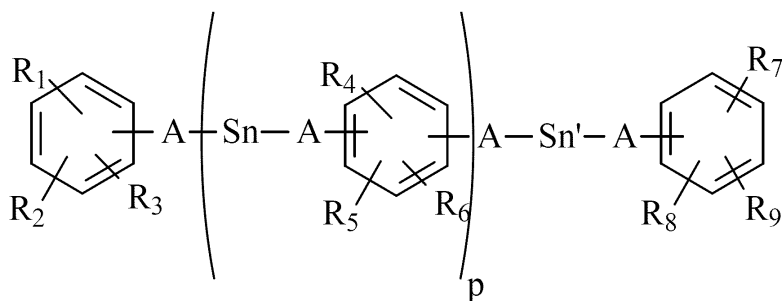
【 0 0 3 8 】

本発明の特定の実施態様によれば、硫黄系材料は芳香族ポリスルフィドである。

【 0 0 3 9 】

芳香族ポリスルフィドは、以下の一般式 (I) に対応する。

30



40

上式中：

- R_1 から R_9 は、同一又は異なって、水素原子、 $-OH$ 又は $-O^-M^+$ 基、又は 1 から 20 個の炭素原子を含む飽和若しくは不飽和の炭素系鎖、又は $-OR_{10}$ 基を表し、 R_{10} は、場合により 1 から 20 個の炭素原子を含むアルキル、アリールアルキル、アシル、カルボキシアルコキシ、アルキルエーテル、シリル又はアルキルシリル基である。

- M はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表し、
 - n 及び n' は、同一又は異なる二つの整数であって、それぞれ 1 以上、8 以下であり、
 - p は、0 から 50 の整数であり、

50

- Aは、窒素原子、単結合又は飽和若しくは不飽和の1から20個の炭素原子を有する炭素系鎖である。

【0040】

好ましくは、式(I)において、

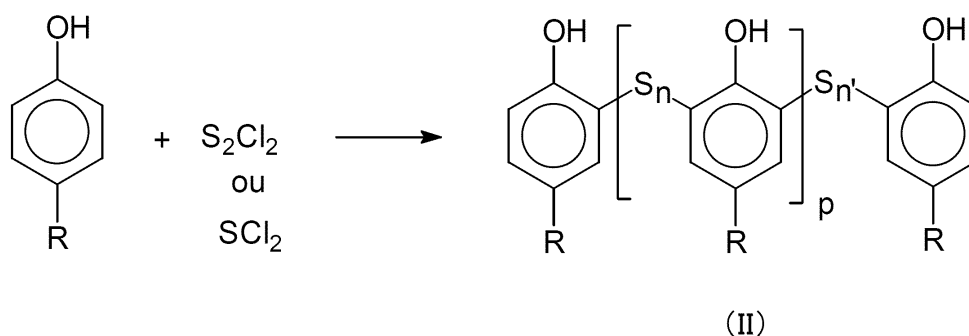
- R_1 、 R_4 、及び R_7 は、 O^-M^+ 基であり、
 - R_2 、 R_5 、及び R_8 は、水素原子であり、
 - R_3 、 R_6 、及び R_9 は、1から20個の炭素原子、好ましくは3から5個の炭素原子を含む、飽和又は不飽和の炭素系鎖であり、
 - n と n' の平均値は約2であり、
 - p の平均値は1から10、好ましくは3～8である。
- (これらの平均値は、プロトンNMRデータから、また硫黄を重量により分析することにより、当業者によって計算される。)
- Aは、硫黄原子を芳香族環に結合する単結合である。

10

【0041】

このような式(I)のポリ(アルキルフェノール)ポリスルフィドは既知であり、例えば、

1) 100から200の温度での、一塩化硫黄又は二塩化物とアルキルフェノールとの、以下のとおりの反応：



20

特に、式(II)の化合物は、Vultac(登録商標)の名称でArkemaによって販売されている。

30

2) O^-M^+ 基を得るための、化合物(II)と金属Mを含む金属誘導体、例えば当該金属の酸化物、水酸化物、アルコキシド又はジアルキルアミドとの反応の2段階で調製することができる。

【0042】

より好ましい変法によれば、Rは、tert-ブチル又はtert-ペンチル基である。

【0043】

本発明の別の好ましい変形によれば、各芳香族単位上に存在するR基のうちの2個が少なくとも1個の第三炭素(これを介してRが芳香環と結合している)を含む炭素系鎖である式(I)の化合物の混合物が使用される。

40

【0044】

炭素系ナノフィラー

炭素系ナノフィラーの量は、マスターバッチの総重量に対して、0.01重量%から50重量%、好ましくは1重量%から30重量%、より好ましくは5重量%から25重量%である。

【0045】

本発明によれば、炭素系ナノフィラーは、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン若しくはカーボンブラック又はそれらの任意の割合の混合物である。炭素系ナノフィラーは、好ましくは、少なくとも一他の炭素系導電性フィラーとの、好ま

50

しくはグラフェンとの混合物中又は単独のカーボンナノチューブである。

【0046】

マスターバッチの組成に関与するカーボンナノチューブは、単層、二層又は多層タイプのものであってもよい。二層ナノチューブは、特に、FlahautらによるChem. Com. 2003 - 1442に記載されているように調製することができる。多層ナノチューブは、それに関する限り、文献 国際公開第03/02456号に記載されているように調製することができる。

【0047】

本発明に従って使用されるカーボンナノチューブは通常、0.1から200nm、好ましくは0.1から100nm、より好ましくは0.4から50nm、さらにより好ましくは1から30nm、又は10から15nmの平均直径を有し、かつ有利には0.1μm超、有利には0.1から20μm、好ましくは0.1から10μm、例えば約6μmの長さを有する。その長さ/直径比は、有利には10より大きく、ほとんどの場合100より大きい。したがって、このようなナノチューブは、「VGCF」ナノチューブ(化学蒸着により得られる炭素繊維又は気相成長炭素繊維(Vapor Grown Carbon Fiber))を特に含む。その比表面積は、例えば100から300m²/g、有利には200から300m²/gであり、その見かけ密度は、特に0.01から0.5g/cm³、より優先的には0.07から0.2g/cm³である。多層カーボンナノチューブは、例えば5から15枚のシート、より優先的には7から10枚のシートを含むことができる。

【0048】

このようなナノチューブは、処理されてもされなくてもよい。

【0049】

粗製カーボンナノチューブの一例は、特にArkema製の商品名Graphistrength(登録商標) C100である。

【0050】

このようなナノチューブは、精製及び/又は処理(例えば酸化)及び/又は粉碎及び/又は官能化されてもよい。

【0051】

特に、ナノチューブの粉碎は、低温条件下又は高温条件下でボール、ハンマー、エッジランナー、ナイフ若しくはガスジェットミル又はナノチューブの絡み合ったネットワークの大きさを縮小することができる任意の他の粉碎システムなどの装置で使用される既知の技術によって実施することができる。この粉碎工程は、ガスジェット粉碎技術によって、特にエアジェットミルで行うことが好ましい。

【0052】

粗製又は粉碎されたナノチューブは、硫酸溶液を用いて洗浄することにより、その調製方法に起因する、あり得る残留無機及び金属不純物(例えば鉄など)から遊離するように精製することができる。硫酸に対するナノチューブの重量比は、特に1:2から1:3であり得る。精製操作は、90 から120 の温度で、例えば5から10時間さらに実施することができる。この操作に続き、精製したナノチューブを水ですすぎ、乾燥させる工程を有利に行うことができる。変法では、ナノチューブは、典型的には1000 を超える高温熱処理により精製することができる。

【0053】

ナノチューブは、例えば次亜塩素酸ナトリウムに対するナノチューブの重量比が1:0.1から1:1で、0.5重量%から15重量%のNaOCl、好ましくは1重量%から10重量%のNaOClを含有する次亜塩素酸ナトリウムの溶液と接触させることにより、有利に酸化される。この酸化は、有利には60 未満の温度、好ましくは室温で、数分から24時間実施される。この酸化操作に続いて、有利には、酸化させたナノチューブを濾過及び/又は遠心分離し、洗浄し、乾燥させる工程を行うことができる。

【0054】

ナノチューブは、ビニルモノマーなどの反応性単位をナノチューブの表面にグラフトすることによって官能化することができる。ナノチューブの構成材料は、酸素含有基をその表面から除去することを目的とする、酸素を含まない無水媒体中で、900以上の熱処理を受けた後、ラジカル重合開始剤として使用される。したがって、カーボンナノチューブの表面でメチルメタクリレート又はヒドロキシエチルメタクリレートを重合させることが可能である。

【0055】

本発明においては、任意選択的に粉碎された粗製カーボンナノチューブ、すなわち酸化も精製も官能化もされず、他の化学的及び/又は熱処理に供されていないナノチューブが好ましくは使用される。

10

【0056】

さらに、仏国特許出願(FR)第2914634号に記載されているように、特に植物起源の再生可能な出発物質から得られるカーボンナノチューブが好ましくは使用される。

【0057】

カーボンナノファイバーは、カーボンナノチューブと同様に、500から1200の温度で、水素の存在下、遷移金属(Fe、Ni、Co、Cu)を含む触媒上で分解される炭素系供給源から出発する化学蒸着(CVD)により製造されるナノフィラメントである。しかしながら、これら二つの炭素系フィラーは、構造が異なる(I. Martin-Gullon et al., Carbon, 44 (2006), 1572-1580)。これは、カーボンナノチューブが繊維の軸の周りに同心円状に巻かれた一又は複数のグラフェンシートからなり、10nmから100nmの直径を有する円筒を形成するためである。反対に、カーボンナノファイバーは、いくぶん組織化されたグラファイト領域(又は乱層積層体)で構成され、その平面はファイバーの軸に対して可変の角度で傾斜している。このようなスタックは、通常100nmから500nm又はそれ以上の直径を有する構造を形成するために、積層プレートレット、魚骨又は皿の形状を採り得る。

20

【0058】

また、100から200nm、例えば約150nm(昭和電工製VGCF(登録商標))の直径と、有利には100から200µmの長さを有するカーボンナノファイバーが好ましくは使用される。

【0059】

グラフェンは、平らで、分離された別個のグラファイトシートを意味するが、拡大解釈すれば、1から数十枚のシートを含み、平ら又はいくぶん波状の構造を呈する集合体も意味する。したがって、この定義は、FLG(数層グラフェン)、NGP(ナノサイズグラフェンプレート)、CNS(カーボンナノシート)、及びGNR(グラフェンナノリボン)を包含する。他方、それぞれ、一又は複数のグラフェンシートを同軸状に丸めたもの及びこのようなシートの乱層積層体からなるカーボンナノチューブ及びナノファイバーは除外する。さらに、本発明により使用されるグラフェンは、化学酸化又は官能化の追加の工程に供されないことが好ましい。

30

【0060】

本発明により使用されるグラフェンは、好ましくは混合酸化物をベースとする粉末状触媒を使用する方法に従って、化学蒸着すなわちCVDによって得られる。特徴として、それは、50nm未満、好ましくは15nm未満、より好ましくは5nm未満の厚さを有し、1ミクロン未満、好ましくは10nmから1000nm未満、より好ましくは50から600nm、又は100から400nmの横方向の寸法を有する粒子の形態である。このような粒子の各々は、一般に、1から50枚、好ましくは1から20枚、より好ましくは1から10枚、又は1から5枚のシートを含み、これらのシートは、例えば超音波処理の間に、独立したシートの形態で相互に剥離され得る。

40

【0061】

カーボンブラックは、重質石油製品の不完全燃焼によって工業的に製造され、炭素球状及びその集合体形状であり、その寸法が一般に10から1000nmであるコロイド状炭

50

素系材料である。

【0062】

本発明による方法は、硫黄系材料中に大量の炭素系ナノフィラーを効率的かつ均一に分散させることを可能にする。このようにして、炭素系ナノフィラーは、粒子の塊全体にわたって均一に分散される。また、文献 F R 2 9 4 8 2 3 3 に記載されているように、硫黄系粒子の表面に単独では形成されない。

【0063】

さらに、配合工程中に配合装置内の混合物の自己発熱を緩和するために、熔融状態の硫黄など硫黄系材料のレオロジーを改質する添加剤を添加することが可能である。液体硫黄への流動化効果を有するそのような添加剤は、国際公開第 2 0 1 3 / 1 7 8 9 3 0 号トに記載されている。例として、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジプロピルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、それらのトリスルフィド同族体、それらのテトラスルフィド同族体、それらのペンタスルフィド同族体、それらのヘキサスルフィド同族体の単独のもの、又はそれらの任意の割合の二以上の混合物中のものが挙げられる。

【0064】

レオロジー改質添加剤の量は、マスターバッチの総重量に対して、一般に 0 . 0 1 重量 % から 5 重量 %、好ましくは 0 . 1 重量 % から 3 重量 % である。

【0065】

本発明の特定の態様によれば、少なくとも一の添加剤が配合装置に導入されてもよい。該添加剤の性質は、すぐに使用できるマスターバッチの最終使用に適したものである。

【0066】

添加剤としては、限定されないが、例えば加硫促進剤又は活性化剤、潤滑剤、顔料、安定剤、充填剤又は補強剤、帯電防止剤、殺菌剤、難燃剤、溶媒、イオン伝導体又は結合剤が挙げられる。

【0067】

配合装置の出口では、マスターバッチは、凝集した物理的形態、例えば顆粒の形態である。

【0068】

粉末形態のマスターバッチを得るために、最終工程で、当業者に周知の技術によってマスターバッチを粉碎工程に供してもよい。装置として、ハンマーミル、ビーズミル、エアジェットミル又はプラネタリーミキサーを使用することができる。この段階の終わりで、所望のメジアン径 D_{50} は、マスターバッチの用途に依存するであろうが、一般には 1 から 60 μm 、好ましくは 10 から 50 μm 、好ましくは 10 から 20 μm である。

【0069】

本発明の方法の最後に、粒子の塊に十分に分散した炭素系ナノフィラーを有するマスターバッチが得られる。この形態は、特に透過型電子顕微鏡又は走査型電子顕微鏡を用いる観察により確認することができる。

【0070】

したがって、本発明は、硫黄系材料中に分散された炭素系ナノフィラーを 0 . 0 1 重量 % から 50 重量 %、好ましくは 1 重量 % から 30 重量 %、より好ましくは 5 重量 % から 25 重量 % 含む固体組成物に関する。

【0071】

この固体組成物はまた、レオロジー改質剤、加硫促進剤若しくは活性化剤、潤滑剤、顔料、安定剤、充填剤若しくは補強剤、帯電防止剤、殺菌剤、難燃剤、溶媒、イオン伝導体若しくは結合剤又はそれらの組み合わせから選択される少なくとも一の添加剤を含むことができる。

【0072】

固体組成物は、上記の方法によって得ることができ、粉碎後の粉末形態であってもよい。該粉末は、1 から 60 μm 、好ましくは 10 から 50 μm のメジアン径 D_{50} を有する

10

20

30

40

50

粒子を有する。

【0073】

本発明による組成物は、有利には、車体若しくはシーリングジョイント、タイヤ、防音パネル、静電荷放散器、高圧及び中圧ケーブルの内部導電層若しくは自動車のショックアブソーバーなどの防振システムの製造のため、又は防弾チョッキの構成部品の製造において、又はLi/S電池若しくはスーパーキャパシター用の電極の製造のために使用される。

【0074】

本発明の方法に従って得ることができるマスターバッチ又は本発明による固体組成物は、硫黄又はより一般的には硫黄系材料への従来の適用において使用することができるが、硫黄系材料中の炭素系ナノフィラーの存在により提供される機械的補強又は電子導電性を必要とする新規な用途の開発も可能になる。

【0075】

以下の実施例によって本発明を説明するが、その目的は添付の特許請求の範囲によって規定される本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0076】

実施例1： S/CNTマスターバッチの調製

排出用押出スクリーと造粒装置を備えるBUSS（登録商標）MDK 46（L/D = 11）コニーダーの第1供給ホッパーに、CNT（ARKEMAのGraphistrength（登録商標）C100）と固体硫黄（50～800μm）を導入した。

コニーダー内の温度設定は、ゾーン1：140；ゾーン2：130；スクリー：120であった。

ダイ出口で、85重量%の硫黄と15重量%のCNTとからなるマスターバッチは、ペレット化により得られる顆粒の形態であり、ウォータージェットによって冷却される。走査型電子顕微鏡（SEM）による観察では、CNTが硫黄中に良好に分散していることが示された（図1）。

得られた顆粒を100ppm未満の含水量まで乾燥させた。

次いで、乾燥させた顆粒をハンマーミルで粉砕し、窒素で冷却した。

D₅₀が10から15μm、D₁₀₀が50μm未満の粉末が得られた。図2では、前記粉末の粒径分布が示され、50μmより大きいサイズの粒子が存在せず、それによりLi/S電池用の正極製造のための本粉末の使用中に欠陥の形成が回避可能であることが明らかにされている。

図3では、粒子の均一なバルク形態を示すために走査型電子顕微鏡が使用されている。

85重量%の硫黄と15重量%のCNTとからなる本粉末は、例えばLi/S電池用電極のための活性材料の調製、又は自動車業界では異形要素における適用のためのベースEPDM配合物の調製に使用することができる。

【0077】

実施例2： S/DMDs/CNTマスターバッチの調製

排出用押出スクリーと造粒装置を備えるBUSS（登録商標）MDK 46（L/D = 11）コニーダーの第1供給ホッパーに、CNT（ARKEMAのGraphistrength（登録商標）C100）と固体硫黄（50～800μm）を導入した。

液体ジメチルジスルフィド（DMDs）をコニーダーの第1ゾーンに注入した。

コニーダー内の温度設定は、ゾーン1：140；ゾーン2：130；スクリー：120であった。

ダイ出口で、78重量%の硫黄と2重量%のDMDsと20重量%のCNTとからなるマスターバッチは、ペレット化により得られる顆粒の形態であり、ウォータージェットによって冷却される。

得られた顆粒を100ppm未満の含水量まで乾燥させた。

次いで、乾燥させた顆粒をハンマーミルで粉砕し、窒素で冷却した。

Li / S 電池用の電極の調製に用いることができる、10 から 15 μm のメジアン径 D_{50} を有する粉末が得られた。

【0078】

実施例3： S / ポリ (tert - ブチルフェノール) ジスルフィド / CNT マスターバッチの調製

排出用押出スクリーと造粒装置を備えるBUSS (登録商標) MDK 46 (L / D = 11) コニーダーの第1供給ホッパーに、CNT (ARKEMAのGraphistrength (登録商標) C100) と固体硫黄 (50 ~ 800 μm) を導入した。

液体ジメチルジスルフィド (DMDS) をコニーダーの第1ゾーンに注入した。

Arkema から VULTAC - TB7 (登録商標) の名称で販売されているポリ (tert - ブチルフェノール) ジスルフィドを、Arkema により LOA (リチウム4, 5 - ジシアノ - 2 - (トリフルオロメチル) イミダゾール) の名称で販売されているLi 塩と予め混合し、第3の計量装置によって第1ホッパーに導入する。

コニーダー内の温度設定は、ゾーン1 : 140 ; ゾーン2 : 130 ; スクリュー : 120 であった。

ダイ出口で、前記混合物は、ペレット化により得られる顆粒の形態であり、ウォータージェットによって冷却される。

得られた顆粒を100 ppm未満の含水量まで乾燥させた。

次いで、乾燥させた顆粒をハンマーミルで粉砕し、窒素で冷却した。

硫黄77重量%、DMDS2重量%、及びCNT15重量%、VULTAC - TB7 (登録商標) 5%、LOA1%からなり、10 から 15 μm の D_{50} を有する粉末が得られ、Li / S 電池用の電極の調製に使用することができる。

【0079】

実施例4： S / ポリ (tert - ブチルフェノール) ジスルフィド / ステアリン酸 / ZnO / CNT マスターバッチの調製

排出用押出スクリーと造粒装置を備えるBUSS (登録商標) MDK 46 (L / D = 11) コニーダーの第1供給ホッパーに、CNT (ARKEMAのGraphistrength (登録商標) C100) を導入した。

Arkema から VULTAC - TB7 (登録商標) の名称で販売されているポリ (tert - ブチルフェノール) ジスルフィドを固体硫黄及びステアリン酸並びに粉末形態のZnOと予め混合し、次いで第2の計量装置によって第1ホッパーに導入した。

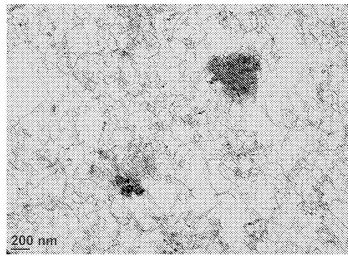
コニーダー内の温度設定は、ゾーン1 : 140 ; ゾーン2 : 130 ; スクリュー : 120 であった。

ダイ出口で、20重量%の硫黄、20重量%のCNT、20%のVULTAC TB7 (登録商標)、15%のステアリン酸、及び25%ZnOからなるマスターバッチがペレット化により顆粒形態で得られ、ウォータージェットによって冷却される。

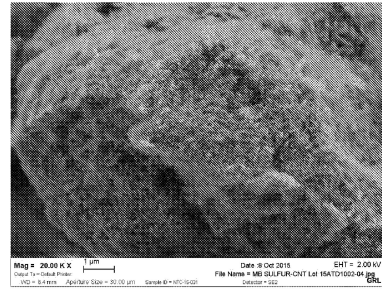
得られた顆粒を100 ppm未満の含水量まで乾燥させた。

このマスターバッチは、自動車ショックアブソーバーの製造のための加硫剤として使用することができる。

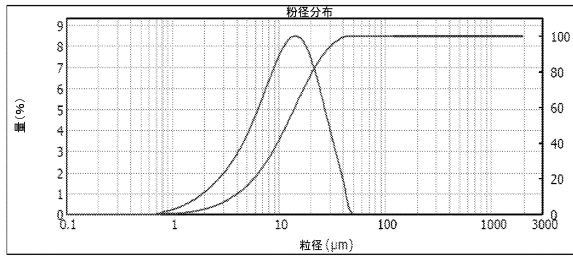
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 1 B	32/168	(2017.01)	C 0 1 B 32/168
H 0 1 G	11/36	(2013.01)	H 0 1 G 11/36

審査官 廣野 知子

(56) 参考文献 特表 2 0 1 2 - 5 3 3 8 6 2 (J P , A)
特表 2 0 1 3 - 5 2 7 5 7 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 1 7 8 9 3 0 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 1 9 6 6 3 8 (J P , A)
特表 2 0 1 5 - 5 1 3 2 0 6 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 3 1 4 4 1 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 1 / 0 0 0 1 3 1 (W O , A 1)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 B	1 5 / 0 0 - 2 3 / 0 0
C 0 1 B	3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1
H 0 1 G	1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6
H 0 1 M	4 / 0 0 - 4 / 6 2