

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-31158

(P2010-31158A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 17/00 (2006.01)	C O 9 D 17/00	4 G O 4 7
C01G 23/00 (2006.01)	C O 1 G 23/00	4 J O 3 7
C09D 7/12 (2006.01)	C O 9 D 7/12	4 J O 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-195548 (P2008-195548)	(71) 出願人	000006264
(22) 出願日	平成20年7月29日 (2008.7.29)		三菱マテリアル株式会社
			東京都千代田区大手町一丁目3番2号
		(71) 出願人	597065282
			三菱マテリアル電子化成株式会社
			秋田県秋田市茨島三丁目1番6号
		(74) 代理人	100088719
			弁理士 千葉 博史
		(72) 発明者	影山 謙介
			茨城県神栖市東深芝19-1 株式会社ジ
			ェムコ内
		(72) 発明者	内田 広治
			茨城県神栖市東深芝19-1 株式会社ジ
			ェムコ内
		Fターム(参考)	4G047 CA01 CB05 CC01 CD04
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色顔料分散液とその製造方法および用途

(57) 【要約】

【課題】黒色顔料の分散性が長期間安定であり、凝集物を実質的に含まない黒色膜を形成することができる黒色顔料分散液と、その製造方法を提供する。

【解決手段】一般式 TiO_xNy ($1.0 \leq x+y \leq 1.3$ 、 $2x < y$) で表されるチタン酸窒化物からなる黒色顔料粉末、樹脂、および溶剤を含み、該溶剤は水溶性溶剤5%~50%とエステル系溶剤からなる複合溶剤であり、上記顔料の含有量に対して0.3~2.0%の水分量を含むことを特徴とし、好ましくは、樹脂の含有量0.5~10質量%、複合溶剤の含有量15~40質量%、残部が黒色顔料からなる黒色顔料分散液であり、原料調合時に上記水分量になるように水を添加して調合する黒色顔料分散液の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 TiO_xN_y ($1.0 \leq x + y \leq 1.3$ 、 $2x < y$) で表されるチタン酸窒化物からなる黒色顔料粉末、樹脂、および溶剤を含み、該溶剤は水溶性溶剤 5%～50%とエステル系溶剤からなる複合溶剤であり、上記顔料の含有量に対して 0.3～2.0%の水分量を含むことを特徴とする黒色顔料分散液。

【請求項 2】

水溶性溶剤が水溶性のアルコール類またはエーテル類である請求項 1 の黒色顔料分散液。

【請求項 3】

分散液の樹脂含有量が黒色顔料量に対して 5～25 質量%、分散液の複合溶剤量が 60～90 質量%である請求項 1 または請求項 2 に記載する黒色顔料分散液。

10

【請求項 4】

粉末分として、チタン酸窒化物と共に、シリカ、アルミナ、ジルコニア、イットリア、カルシア、マグネシア、チタニア、酸化鉄、酸化マンガンなどの酸化物、またはカーボンブラック等の黒色顔料の一種または二種以上を含む請求項 1～請求項 3 の何れかに記載する黒色顔料分散液。

【請求項 5】

請求項 1～請求項 4 の何れかに記載する黒色顔料分散液からなる黒色膜形成用組成物。

【請求項 6】

請求項 5 の組成物によって形成された黒色膜。

20

【請求項 7】

一般式 TiO_xN_y ($1.0 \leq x + y \leq 1.3$ 、 $2x < y$) で表されるチタン酸窒化物からなる黒色顔料粉末、樹脂、および水溶性溶剤 5%～50%とエステル系溶剤からなる複合溶剤の調合時に水分を添加して、黒色顔料の含有量に対して 0.3～2.0%の水分量になるように調整する黒色膜形成用組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、顔料の分散性に優れた黒色顔料分散液、および、その製造方法と用途に関する。より詳しくは、本発明は黒色顔料の分散性が長期間安定であり、凝集物を実質的に含まない黒色膜を形成することができる黒色顔料分散液と、その製造方法および用途に関する。

30

【背景技術】

【0002】

チタン酸窒化物粉末（チタンブラック）は酸化チタンをアンモニア還元して得られる高い黒色度を有する無機顔料であり広い分野で利用されており、例えば、その優れた遮光性を利用して液晶カラーフィルターのブラックマトリックス用黒色顔料として使用されている（特許文献 1）。

【0003】

チタンブラックは優れた遮光性を有するが、近年、ブラックマトリックスの低膜厚化が要求されており、遮光性を高めるために樹脂に対するチタンブラックの含有量を著しく高める傾向がある。また、チタンブラックの還元度を高めて黒色度を上げる試みもなされている。

40

【0004】

ところが、樹脂に混合するチタンブラックの配合量を多くすると、相対的に樹脂分が少なくなり、顔料粉末（チタンブラック粉末）の安定性が低下する。また最近、カラーフィルター製造工程のスループット向上のため、高揮発性の低沸点溶剤を多量に使用する傾向にあり、顔料の分散安定性を維持することが厳しくなっている。

【0005】

一方、チタンブラックは表面処理しないものは液中での分散安定性が低く、特に還元反

50

応が進むと表面に存在する活性な窒化物の割合が増え、液中での分散安定性がさらに低下する。このため、分散液を用いて成膜した場合、液中では分散良好に見えても、乾燥過程で異物や凝集物が確認され、使用不能になる場合が多い。この凝集物は一時的には濾過して除去することができるが、再凝集が生じ、長期の使用は困難である。

【特許文献1】特開平10-246955号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、従来の上記問題を解決したものであり、チタンブラック粉末からなる黒色顔料の分散性が長期間安定であり、塗膜を形成したときに凝集物が実質的に発生しない黒色顔料分散液と、その製造方法および用途を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の構成によって上記課題を解決した黒色顔料分散液、その製造方法および用途に関する。

〔1〕一般式 TiO_xNy ($1.0 \leq x + y \leq 1.3$ 、 $2x < y$) で表されるチタン酸窒化物からなる黒色顔料粉末、樹脂、および溶剤を含み、該溶剤は水溶性溶剤5%～50%とエステル系溶剤からなる複合溶剤であり、上記顔料の含有量に対して0.3～2.0%の水分量を含むことを特徴とする黒色顔料分散液。

〔2〕水溶性溶剤が水溶性のアルコール類またはエーテル類である上記〔1〕の黒色顔料分散液。

20

〔3〕分散液の樹脂含有量が黒色顔料量に対して5～25質量%、分散液の複合溶剤量が60～90質量%である上記〔1〕または上記〔2〕に記載する黒色顔料分散液。

〔4〕粉末分として、チタン酸窒化物と共に、シリカ、アルミナ、ジルコニア、イットリウム、カルシア、マグネシア、チタニア、酸化鉄、酸化マンガンなどの酸化物、またはカーボンブラック等の黒色顔料の一種または二種以上を含む上記〔1〕～上記〔3〕の何れかに記載する黒色顔料分散液。

〔5〕上記〔1〕～上記〔4〕の何れかに記載する黒色顔料分散液からなる黒色膜形成用組成物。

〔6〕上記〔5〕の組成物によって形成された黒色膜。

30

〔7〕一般式 TiO_xNy ($1.0 \leq x + y \leq 1.3$ 、 $2x < y$) で表されるチタン酸窒化物からなる黒色顔料粉末、樹脂、および水溶性溶剤5%～50%とエステル系溶剤からなる複合溶剤の調合時に水分を添加して、黒色顔料の含有量に対して0.3～2.0%の水分量になるように調整する黒色膜形成用組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明の分散液は、黒色顔料（チタンブラック）の分散安定性に優れており、具体的には、例えば、調製直後の分散液(A)、および調整後60日経過後の分散液(B)によっておのの塗膜を形成した場合、何れの塗膜においても凝集物は発生せず、塗膜中の黒色顔料粉末の平均粒子径も殆ど変わらない。また、分散液(A)(B)の粘度も殆ど変わらない。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明を実施形態に基づいて具体的に説明する。なお、単位固有の場合を除いて%は質量%である。

〔黒色顔料分散液〕

本発明の分散液は、一般式 TiO_xNy ($1.0 \leq x + y \leq 1.3$ 、 $2x < y$) で表されるチタン酸窒化物からなる黒色顔料粉末、樹脂、および溶剤を含み、該溶剤は水溶性溶剤5%～50%とエステル系溶剤からなる複合溶剤であり、上記顔料の含有量に対して0.3～2.0%の水分量を含むことを特徴とする黒色顔料分散液。

【0010】

50

一般に、チタン酸窒化物(酸窒化チタン：チタンブラック)は、未反応原料の二酸化チタン(TiO_2)と、還元反応により生成した一酸化チタン(TiO)、および窒化反応により生成した窒化チタン(TiN)との混合物であり、窒素の割合が多く、導電率の高い窒化チタン(TiN)の割合が増加することによって抵抗値が低下する。

【0011】

従来のチタン酸窒化物は、導電性の低い酸化チタン(TiO_2 、 TiO)の割合が多く、一般式 TiO_xN_y において、窒素量 y が酸素量 x の2倍未満 ($2x > y$) であり、粉体の抵抗値が高くなり、黒色度が低下する。

【0012】

一方、本発明で用いるチタン酸窒化物は窒素の含有量が多く、一般式 TiO_xN_y において、窒素と酸素の割合が $2x < y$ であり、また、酸素と窒素の合計量 ($x + y$) が $1.0 \leq x + y \leq 1.3$ である。従って、本発明で用いるチタン酸窒化物は粉体抵抗が低く、黒色度 (L 値) が高い。

【0013】

上記チタン酸窒化物は、リン(P)および/またはケイ素(Si)を0.005～2.0%含有するものを用いることができる。上記含有量のリンおよび/またはケイ素を含有することによって、窒化チタンの活発な反応性が抑えられ、窒化チタン量が多くても良好な分散性を有し、長期的な分散安定性にも優れる。

【0014】

リンおよび/またはケイ素を含有するチタン酸窒化物粉末は、酸化チタン粉末を窒化還元処理して一般式 TiO_xN_y ($1.0 \leq x + y \leq 1.3$ 、 $2x < y$) で表されるチタン酸窒化物粉末からなる黒色導電性粉末を製造する際に、酸化物、窒化物、無機酸、またはアンモニア塩、アルカリ塩のリン化合物および/またはケイ素化合物を、原料の酸化チタン粉末に所定量添加して窒化還元処理することによって得ることができる。

【0015】

本発明の黒色顔料分散液は、粉末分として、チタン酸窒化物と共に、シリカ、アルミナ、ジルコニア、イットリア、カルシア、マグネシア、チタニア、酸化鉄、酸化マンガンなどの酸化物、またはカーボンブラック等の黒色顔料の一種または二種以上を含むことができる。

【0016】

チタン酸窒化物と共に上記酸化物を含むことによって分散液の安定性を高め、さらには塗膜の絶縁性、密着性、表面粗さを向上させることができる。また、カーボンブラック等の黒色顔料を含むことによって黒色度を高めることができる。上記酸化物およびカーボンブラック等の含有量は上記チタン酸窒化物に対して15%以下が適当である。

【0017】

本発明の黒色顔料分散液は上記チタン酸窒化物粉末と共に分散樹脂および溶剤を含む。樹脂はアミノ基、アミド基、カルボキシ基等顔料表面に吸着する吸着基を有するものが有効であり、市販の分散剤を使用することができる。具体的には、ポリエステル系、ポリウレタン系、エポキシ系、シリコーン系、アクリル系等が挙げられる。また、これらを二種以上混合して使用することもできる。また、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコーン系、フッ素系等の界面活性剤を単独、もしくは併用して使用することもできる。

【0018】

分散液の樹脂含有量は黒色顔料(チタン酸窒化物)量に対して5～25%が好ましく、10%～20%がより好ましい。樹脂の含有量が5%より少ないと顔料表面への吸着が不十分であり安定した分散液が得られない。一方、樹脂の含有量が25%より多いと樹脂どうしの反応が起こりやすく高粘度となりやはり安定した分散状態が得られない。

【0019】

本発明の黒色顔料分散液に用いる溶剤は、水溶性溶剤5%～50%とエステル系溶剤からなる複合溶剤である。水溶性溶剤とエステル系溶剤とを含む複合溶剤を用いることによ

10

20

30

40

50

って分散液の安定性が得られると共に、薄膜形成時の塗布性、乾燥性、薄膜の緻密性、表面平滑性、密着性が良好となる。

【0020】

水溶性溶剤としては、OH基を有する有機系溶剤であって、例えば、エタノールやプロパノール等のアルコール類、グリコールエーテル等のエーテル類、エチレングリコールやプロピレングリコール等のグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類等、N-メチルピロリドン、N,Nジメチルホルムアミド等のアミド類を用いることができる。

【0021】

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸ブチル、酢酸プロピルなどの酢酸エステル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PMA)等のグリコールエーテルエステルを用いることができる。これらの酢酸エステルおよびグリコールエーテルエステルは、黒色インキ液、ブラックマトリックスを形成する塗膜などの溶剤として用いられている。また、酢酸エステル、グリコールエーテルエステルの他にプロピオン酸エステル類、乳酸エステル類、セロソルブアセテート類、ケトン類、炭化水素系溶剤、ベンゼン系溶剤などを用いることができる。これらは単独でも使用可能であるが、2種類以上組み合わせても良く、またケトン類、炭化水素系溶剤、ベンゼン系溶剤を一部置換しても良い。

【0022】

複合溶剤中の水溶性溶剤の量は5~50%が好ましい。水溶性溶剤の量が5%より少ないと、複合溶剤を用いる上記効果が乏しくなる。一方、水溶性溶剤の含有量が10%より多いと乾燥性が悪くなり、緻密で表面平滑性に優れた薄膜が得られ難くなる。

【0023】

複合溶剤は沸点140℃以下が好ましい。沸点が140℃以上になると乾燥速度が遅くなるため緻密な膜が得られなくなり、生産性が著しく低下するためコスト高となり好ましくない。また、分散液中の複合溶剤量は60~90%が好ましい。60%より少ないと粘度が分散液の高すぎて扱いにくくなり、90%より多いと顔料割合が低すぎて目的とする膜厚の膜が得られなくなる。

【0024】

本発明の黒色顔料分散液は、黒色顔料(チタン酸窒化物)量に対して0.3~2.0%の水分を含む。この範囲の水分量を含むことによって、黒色顔料の分散安定性が格段に向上し、被膜を形成したときに凝集物が大幅に少なくなる。水分量が0.3%より少ないと、顔料の凝集を十分に抑制することができず、液の保存後に形成した被膜中に凝集物が生じようになり、また液の保存期間中に粘性が高くなるなど、分散液の保存安定性が低い。一方、水分量が2.0%を上回ると、顔料の凝集は抑えられるものの、樹脂の加水分解を招き、分散液の粘性が次第に高くなる。

【0025】

〔製造方法〕

本発明の黒色顔料分散液は、上記チタン酸窒化物からなる黒色顔料粉末、樹脂、および上記複合溶剤を調合し、この調合時に水分を添加し、黒色顔料の含有量に対して0.3~2.0%の水分量になるように調整することによって製造することができる。具体的には、黒色顔料、および溶剤に含まれる水分量をあらかじめ測定し、不足分の水分量を調合時に添加すると良い。

【0026】

〔黒色膜〕

本発明の黒色顔料分散液は、ブラックマトリックスなどの黒色膜を形成する塗液として好適である。本発明の黒色顔料分散液を用いて形成した塗膜には異物(顔料の凝集物等)が殆ど存在せず、顔料が均一に分散した高品質の黒色膜を得ることができる。

【実施例】

【0027】

以下に本発明の実施例を比較例と共に示す。なお、分散液中の顔料の平均粒子径はコー

10

20

30

40

50

ルター測定器（N 4 plus）を用いて測定した。成膜中の凝集物の有無は100倍の光学顕微鏡観察を用いた肉眼観察によって判定した。分散液の粘度はE型粘度計（トキメック社製）によって測定した。実施例の結果を表1に示し、比較例の結果を表2に示した。

【0028】

〔実施例1〕

チタンブラック粉末（ $\text{TiO}_{0.24}\text{N}_{0.92}$ ）100重量部と市販の塩基性分散樹脂10重量部、混合溶剤（酢酸ブチル：イソプロパノール＝8：2）390重量部を調合した。このときチタンブラックに含まれる水分量0.3%、混合溶剤に含まれる水分量0.01%であったので、分散液の水分量がチタンブラック量に対して0.7%になるよう純水を添加した。調合した分散液を循環型サンドミルで分散処理し、最終的に顔料濃度25%になるよう

10

に上記複合溶剤を加えて希釈した。作製した分散液を1ミクロンフィルターで濾過した後に、ガラス基板にスピコート成膜し、この成膜を100倍の光学顕微鏡で観察し、異物の有無を調べた。この結果、上記成膜には異物が存在せず均一な膜であった。また、液中に分散しているチタンブラックの平均粒子径は120nmであった。

上記分散液を60日間、25℃に保管した後に、濾過せずにガラス基板にスピコート成膜した。この成膜には異物が存在せず均一な膜であった。また、液中に分散しているチタンブラックの平均粒子径は120nmであった。

【0029】

〔実施例2～9〕

実施例1と同様な方法によって黒色顔料の分散液を調製した。使用顔料、溶剤、樹脂、水分量を表1に示した。この分散液を用いて黒色膜を形成した。この結果を表1に示した。

20

【0030】

表1に示すように、実施例1～9の分散液は、調製直後の分散液を用いた形成した成膜には異物が存在せず、顔料の良好な分散性を示している。また、60日経過後の分散液についてみると、液中に分散しているチタンブラックの平均粒子径、液の粘度は調製直後の分散液と殆ど変わらず、成膜にも異物は観察されず、液の保存期間を通じて分散液が安定に維持されている。

【0031】

〔比較例1～4〕

表2に示す条件に従い、その他は実施例1と同様にして黒色顔料分散液を調製し、この分散液を用いて黒色膜を形成した。この結果を表2に示す。

30

【0032】

比較例1～4の分散液は、何れも60日経過後において液の粘性が大幅に高くなり、比較例2を除いて、60日経過後の分散液を用いて形成した成膜中に異物が観察された。

【0033】

【表 1】

実施例 No.	製造条件			調製直後の分散液			60日後の分散液		
	使用顔料	使用溶剤	水分量 %	粒子径 nm	粘度 mPa・s	異物の 有無	粒子径 nm	粘度 mPa・s	異物の 有無
1	TiO _{0.24} N _{0.92}	BAc:PrP = 8:2	0.7	120	2.3	無	120	2.3	無
2	TiO _{0.24} N _{0.92}	PrAc:E = 8:2	1.9	110	1.4	無	110	1.4	無
3	TiO _{0.34} N _{0.80}	PrAc:MPrP = 7:3	0.7	122	1.4	無	122	1.4	無
4	TiO _{0.24} N _{0.92} : C = 9:1	PrAc:MPrP = 8:2	0.7	113	1.4	無	113	1.4	無
5	TiO _{0.32} N _{0.83} : C = 9:1	PMA:PrP = 7:3	0.9	120	2.7	無	120	2.6	無
6	TiO _{0.32} N _{0.83} : SiO = 95:5	BAc:PrP = 8:2	0.5	125	2.2	無	125	2.3	無
7	TiO _{0.34} N _{0.80} : Ai2O3 = 95:5	BAc:PrP = 8:2	0.3	122	2.4	無	122	2.4	無
8	TiO _{0.24} N _{0.92}	BAc:PrP = 95:5	0.7	114	2.6	無	114	2.6	無
9	TiO _{0.29} N _{0.94}	PrAc:EPrP = 8:2	0.7	120	1.6	無	120	1.5	無

(注) 顔料のCはカーボン、溶剤のBAcは酢酸ブチル、PrAcは酢酸プロピル、
PrPはプロパノール、Eはエタノール、MPrPはメトキシプロパノール、
EPrPはエトキシプロパノール、PMAはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
粒子径は分散液中の顔料の平均粒子径、水分量は顔料の含有量に対する比
分散液の樹脂は2.5% (対顔料10%)、複合溶剤は72.5%、水分量は上記、残余は顔料

【0034】

【表 2】

比較例 No.	製造条件			調製直後の分散液			60日後の分散液		
	使用顔料	使用溶剤	水分量 %	粒子径 nm	粘度 mPa・s	異物の 有無	粒子径 nm	粘度 mPa・s	異物の 有無
1	TiO _{0.24} N _{0.92}	BAc:PrP = 8:2	0.05	140	2.3	無	155	8.0	有
2	TiO _{0.24} N _{0.92}	PrAc:E = 8:2	2.1	106	1.4	無	117	4.5	無
3	TiO _{0.34} N _{0.80}	BAc:PrP = 97:3	0.7	130	2.3	無	149	6.2	有
4	TiO _{0.24} N _{0.92} :C = 9:1	PrAc:MPrP = 99:1	1.5	115	1.4	無	188	7.2	有

(注) 顔料のCはカーボン、溶剤のBAcは酢酸ブチル、PrAcは酢酸プロピル、
PrPはプロパノール、Eはエタノール、MPrPはメトキシプロパノール、
粒子径は分散液中の顔料の平均粒子径、水分量は顔料の含有量に対する比
分散液の樹脂は2.5% (対顔料10%)、複合溶剤は72.5%、水分量は上記、残余は顔料

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J037 AA02 AA09 AA10 AA15 AA18 AA21 AA22 AA25 CB01 CB04
CB07 CB08 CB10 CB19 CC16 CC23 CC24 CC26 CC28 EE28
EE43 EE48 FF23
4J038 CG002 DB002 DD002 DG002 DL002 HA026 HA156 HA166 HA196 HA206
HA316 HA446 JA02 JA03 JA19 JA20 JA25 JA30 JA56 JB26
KA06 KA08 NA26 PB08 PB09