



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I739802 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：106105444

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 18 日

(51)Int. Cl. : **B32B7/02 (2019.01)****B32B27/24 (2006.01)**

(30)優先權：2016/02/18 日本

JP2016-029267

(71)申請人：日商積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

國立大學法人熊本大學 (日本) NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION

KUMAMOTO UNIVERSITY (JP)

日本

(72)發明人：孫仁德 SUN, REN-DE (CN)；野里省二 NOZATO, SHOJI (JP)；中壽賀章

NAKASUGA, AKIRA (JP)；伊原博隆 IHARA, HIROTAKA (JP)；高藤誠

TAKAFUJI, MAKOTO (JP)；桑原穰 KUWAHARA, YUTAKA (JP)；村上晶子

MURAKAMI, AKIKO (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP 2011-68829A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：4 共 26 頁

(54)名稱

黑色粒子及黑色粒子之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種電氣絕緣性較高、於可見光區域具有較高之黑色性且分散性優異之黑色粒子及該黑色粒子之製造方法。

本發明係一種黑色粒子，其含有非晶碳，且上述非晶碳係源自**噁吩**樹脂所含有之碳者，比重為 1.8g/cm³ 以下， ζ 電位為 -70~+80mV，於波長 400~800nm 測得之全光線反射率之平均值為 5% 以下，以拉曼光譜測定之情形時之 G 頻帶與 D 頻帶的波峰強度比為 1.2 以上。

指定代表圖：

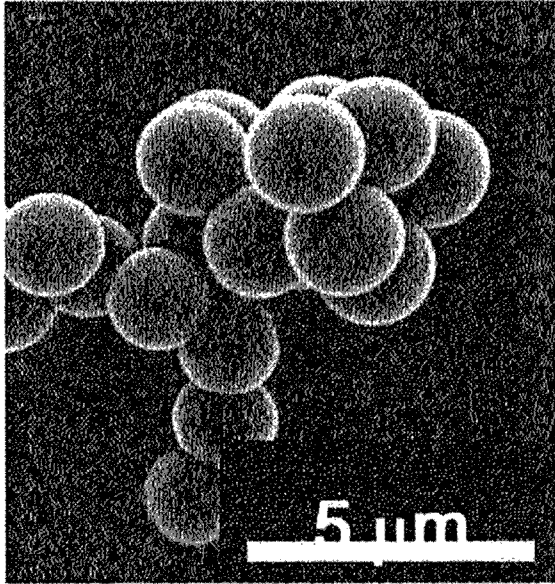


圖 1

I739802

發明摘要

※ 申請案號：106105444

※ 申請日：106/02/18

※IPC 分類：**B32B 7/02** (2006.01)
B32B 27/24 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

黑色粒子及黑色粒子之製造方法

【中文】

本發明提供一種電氣絕緣性較高、於可見光區域具有較高之黑色性且分散性優異之黑色粒子及該黑色粒子之製造方法。

本發明係一種黑色粒子，其含有非晶碳，且上述非晶碳係源自吶叻樹脂所含有之碳者，比重為 1.8 g/cm^3 以下， ζ 電位為 $-70 \sim +80 \text{ mV}$ ，於波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 測得之全光線反射率之平均值為 5% 以下，以拉曼光譜測定之情形時之 G 頻帶與 D 頻帶的波峰強度比為 1.2 以上。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

黑色粒子及黑色粒子之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種電氣絕緣性較高、於可見光區域具有較高之黑色性且分散性優異之黑色粒子、及該黑色粒子之製造方法。

【先前技術】

【0002】 碳黑等黑色粒子被廣泛地用作顏料、填充劑、耐候性改善劑等。又，此種碳粒子亦被用作液晶彩色顯示器之黑矩陣用顏料，例如，於專利文獻 1 中提出有利用絕緣性較高之樹脂皮膜被覆以氧量規定的碳黑顏料，從而提高電阻性之碳黑顏料。又，於專利文獻 2 中記載有使用利用有機物對表面進行處理後之絕緣性碳黑顏料或者利用樹脂被覆而提高電阻性之碳黑顏料形成絕緣性黑矩陣之方法。

【0003】 然而，碳黑顏料原本係具有導電性之材料，即便經樹脂被覆亦難以充分地發揮絕緣性。又，該等碳粒子存在雖製成具有較高之遮光率，但可見光之遮蔽性仍不充分之問題。

【0004】 進而，於將碳粒子用作樹脂著色劑、印刷墨水、塗料等著色劑之情形時，要求碳粒子具有優異之分散性、著色性。

另一方面，近年來，為了提高碳粒子之著色性，採取有使粒徑增大之措施，但粒徑較大之碳粒子存在於摻合於墨水或塗料之媒液以及樹脂中之

情形時容易產生沈澱，從而會引起分散性或流動性降低之問題。

又，粒徑之差異較少、且單分散性較高之黑色粒子對於電子紙等所利用之電泳型顯示元件有用，但如碳黑之習知之碳粒子存在單分散性不充分而容易產生凝聚之課題。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】

專利文獻 1：日本專利第 3543501 號公報

專利文獻 2：日本專利第 4338479 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 本發明係鑒於上述現狀，目的在於提供一種電氣絕緣性較高、於可見光區域具有較高之黑色性且分散性優異之黑色粒子及該黑色粒子之製造方法。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明係一種黑色粒子，其含有非晶碳，且上述非晶碳係源自噤啡樹脂所含有之碳者，比重為 1.8 g/cm^3 以下， ζ 電位為 $-70 \sim +80 \text{ mV}$ ，於波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 測得之全光線反射率之平均值為 5% 以下，以拉曼光譜測定之情形時之 G 頻帶與 D 頻帶的波峰強度比為 1.2 以上。

以下，對本發明詳細地進行說明。

【0008】 本發明人等進行了努力研究，結果發現含有源自特定樹脂之

碳、且比重、 ζ 電位、波長 400~800 nm 之全光線反射率之平均值、G 頻帶與 D 頻帶之波峰強度比為特定之範圍內的黑色粒子成為電氣絕緣性較高、於可見光區域具有較高之黑色性且分散性優異者，從而完成了本發明。

【0009】 本發明之黑色粒子含有非晶碳。

藉由含有此種非晶碳，與習知之碳系黑色粒子相比，容易製作，故而可以低成本獲得，不僅如此，亦具有更高之球形度與分散性，因此可用作高性能之黑色顏料。

【0010】 構成本發明之黑色粒子之非晶碳具有 sp^2 鍵與 sp^3 鍵混合存在之非晶結構，且係由碳構成，對拉曼光譜進行測定之情形時之 G 頻帶與 D 頻帶的波峰強度比為 1.2 以上。

於利用拉曼分光對上述非晶碳進行測定之情形時，明確地觀察到與 sp^2 鍵對應之 G 頻帶（ 1580 cm^{-1} 附近）及與 sp^3 鍵對應之 D 頻帶（ 1360 cm^{-1} 附近）之 2 個波峰。再者，於碳材料為結晶性之情形時，上述 2 個頻帶中之任一頻帶趨向極小化。例如，於單晶金剛石之情形時，幾乎未觀察到 1580 cm^{-1} 附近之 G 頻帶。另一方面，於高純度石墨結構之情形時，幾乎未出現 1360 cm^{-1} 附近之 D 頻帶。

於本發明中，尤其是藉由使 G 頻帶與 D 頻帶之波峰強度比（G 頻帶之波峰強度/D 頻帶之波峰強度）為 1.2 以上，而所形成之黑色粒子之緻密性較高、高溫下之粒子間之燒結抑制效果亦優異。

若上述波峰強度比未達 1.2，則粒子之緻密性與高溫下之燒結抑制效果不充分，不僅如此，粒子強度亦降低。

上述波峰強度比更佳為 1.7 以上，更佳為 10 以下。

【0011】 本發明之黑色粒子亦可含有碳以外之元素。作為碳以外之元素，例如可列舉氮、氫、氧等。此種元素之含量較佳為相對於碳與碳以外之元素之合計為 10 原子%以下。

又，本發明之黑色粒子亦可含有樹脂成分。

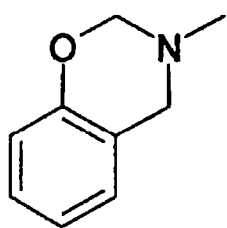
【0012】 構成本發明之黑色粒子之非晶碳係源自噤吡樹脂所含有之碳者。上述噤吡樹脂可於低溫下碳化，因此可降低成本。

上述噤吡樹脂通常係被分類為酚樹脂之樹脂，係藉由除添加酚類與甲醛以外，進而添加胺類並使其等反應而獲得之熱硬化樹脂。再者，於酚類中使用苯酚環上進而具有胺基般之類型、例如對胺基苯酚般之酚的情形時，有於上述反應中無需添加胺類且碳化亦容易進行之傾向。就容易碳化之方面而言，藉由使用萘環而並非苯環，而使碳化變得更容易。

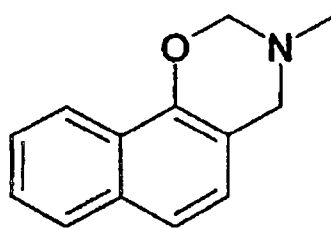
【0013】 作為上述噤吡樹脂，具有苯并噤吡樹脂、萘并噤吡樹脂，其中，萘并噤吡樹脂由於最容易於低溫下進行碳化，故而較佳。以下，作為噤吡樹脂之結構之一部分，將苯并噤吡樹脂之部分結構表示於式（1），將萘并噤吡樹脂之部分結構表示於式（2）。

如上所述，所謂噤吡樹脂，係指具有加成於苯環或萘環之 6 員環之樹脂，該 6 員環包含氧與氮，其成為名字之緣由。

【0014】



... (1)



... (2)

【0015】 藉由使用上述噤吡樹脂，與環氧樹脂等其他樹脂相比，可於

極低之溫度下獲得黑色粒子。具體而言，可於 200℃ 以下之溫度下碳化。尤其是藉由使用萘并噁吩樹脂，可於更低之溫度下使之碳化。

如上所述，藉由使用噁吩樹脂，並於更低之溫度下使之碳化，可於適當之溶劑中形成含有非晶碳之黑色粒子。

利用此種方法可形成含有非晶碳之黑色粒子之原因雖並不明確，但認為其原因在於：例如於使用萘噁吩樹脂作為噁吩樹脂之情形時，樹脂中之萘結構藉由低溫加熱而局部地相連，從而以分子等級形成層狀結構。上述層狀結構並未經高溫處理，故而不會發展至如石墨般之長距離之週期結構，故而不會顯示出結晶性。

所獲得之碳為石墨般之結構抑或非晶結構可根據藉由下述 X 射線繞射法，是否於 2θ 為 26.4° 之位置檢測出波峰而確認。

【0016】 可用作上述萘并噁吩樹脂之原料係作為酚類之二羥基萘、三噁吩或甲醛、胺類。再者，對於該等，於下文中進行詳細說明。

【0017】 上述非晶碳較佳為係藉由將上述噁吩樹脂於 40～350℃ 之溫度下進行熱處理而獲得者。於本發明中，藉由使用可於低溫下碳化之萘并噁吩樹脂，可於相對較低之溫度下製成非晶碳。

可藉由使用圖像分析裝置對照片進行分析處理而測定，平均球形度可藉由求出於電子顯微鏡照片中任意挑選之例如 100 個粒子之球形度之平均值而算出。

藉由以如此於低溫下獲得，具有可較習知以更低成本且簡便之製程製作之優勢。

上述熱處理溫度較佳為 50～300℃。

【0018】 本發明之黑色粒子藉由設為 ζ 電位（表面電位）為 $-70 \sim +80$ mV 之上述範圍內，可製成粒徑之均勻性優異、且溶劑中之分散性良好之黑色粒子。

上述 ζ 電位之較佳之下限為 -60 mV，較佳之上限為 $+70$ mV。

再者，上述 ζ 電位例如可藉由如下方式求出，即：使用顯微鏡電泳式 ζ 電位測定裝置，將分散有黑色粒子之溶液注入至測定用槽中，一面利用顯微鏡進行觀察一面施加電壓，測定粒子不再移動（靜止）時之電位。

【0019】 本發明之黑色粒子於波長 $400 \sim 800$ nm 測得之全光線反射率之平均值為 5% 以下。藉由設為上述範圍內，可見光之大部分被黑色粒子吸收，因此可於可見光區域表現出較高之黑色性。上述全光線反射率之平均值之較佳之上限為 4.5%。再者，關於本發明之黑色粒子，較佳為於在波長 $400 \sim 800$ nm 測定全光線反射率之情形時，未檢測出全光線反射率顯示出極大值之波峰。

上述全光線反射率例如可藉由使用帶積分球之分光光度計進行測定。

【0020】 本發明之黑色粒子之平均粒徑之較佳之下限為 $0.005 \mu\text{m}$ ，較佳之上限為 $50 \mu\text{m}$ 。藉由將平均粒徑設為 $0.005 \mu\text{m}$ 至 $50 \mu\text{m}$ 之範圍內，可獲得充分之黑色度與較高之分散性。更佳之下限為 $0.01 \mu\text{m}$ ，更佳之上限為 $40 \mu\text{m}$ 。

【0021】 本發明之黑色粒子較佳為粒徑之變異係數（CV 值）為 20% 以下。若上述粒徑之 CV 值為 20% 以下，則黑色粒子之單分散性變得良好，於用作黑色顏料之情形時容易最密地填充粒子。其結果為可提高對可見光之遮蔽效果。上述粒徑之 CV 值之更佳之上限為 15%。再者，下限雖並無特

別限定，但較佳為 0.5%。

所謂粒徑之 CV 值（%），係以百分率表示標準偏差除以平均粒徑所得之值者，且係藉由下述式而求出之數值。CV 值越小，意味著粒徑之差異越小。

$$\text{粒徑之 CV 值 (\%)} = (\text{粒徑之標準偏差} / \text{平均粒徑}) \times 100$$

平均粒徑及標準偏差例如可使用 FE-TEM 進行測定。

【0022】 本發明之黑色粒子較佳為平均球形度為 90% 以上。

藉此，可提高本發明之效果。上述平均球形度之更佳之下限為 95%。

再者，球形度（短徑／長徑）可藉由使用圖像分析裝置對使用 FE-TEM 或 FE-SEM 所拍攝之電子顯微鏡照片進行分析處理而測定，平均球形度可藉由求出於電子顯微鏡照片中任意挑選之例如 100 個粒子之球形度之平均值而算出。

【0023】 本發明之黑色粒子之比重為 1.8 g/cm^3 以下。藉由使比重為 1.8 g/cm^3 以下，可獲得較高之分散性。上述比重之較佳之下限為 1.20 g/cm^3 ，較佳之上限為 1.70 g/cm^3 。

【0024】 本發明之黑色粒子較佳為體積電阻率為 $1.0 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。藉由使體積電阻率為 $1.0 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以上，可確保較高之絕緣性。更佳為 $1.0 \times 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以上，進而較佳為 $1.0 \times 10^{11} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。又，較佳之上限為 $1.0 \times 10^{18} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 。

【0025】 本發明之黑色粒子較佳為於藉由飛行時間型二次離子質譜法（TOF-SIMS）進行測定之情形時，檢測出源自苯環之質譜及源自萘環之質譜中之至少 1 個。

藉由檢測出此種源自苯環、萘環之質譜，可確認係源自吡啶樹脂所含之碳，同時可獲得緻密性之粒子。

於本案發明中，所謂源自苯環之質譜，係指 77.12 附近之質譜，所謂源自萘環之質譜，係指 127.27 附近之質譜。

再者，上述測定例如可使用 TOF-SIMS 裝置（ION-TOF 公司製造）等進行。

【0026】 本發明之黑色粒子較佳為於藉由 X 射線繞射法進行測定之情形時，於 2θ 為 26.4° 之位置未檢測出波峰。

上述 2θ 為 26.4° 之位置之波峰為石墨之結晶波峰，於此種位置未檢測出波峰，因此可認為形成黑色粒子之碳為非晶結構。

再者，上述測定例如可使用 X 射線繞射裝置（SmartLab Multipurpose，Rigaku 公司製造）等進行。

【0027】 作為製造本發明之黑色粒子之方法，例如可列舉：具有使含有三吡、二羥基萘及溶劑之混合溶液反應之步驟之方法，具有使含有甲醛、脂肪族胺、二羥基萘及溶劑之混合溶液反應之步驟之方法等。

【0028】 於本發明之黑色粒子之製造方法中，首先製備含有三吡、二羥基萘及溶劑之混合溶液或含有甲醛、脂肪族胺、二羥基萘及溶劑之混合溶液等混合溶液。

【0029】 上述甲醛不穩定，因此較佳為使用作為甲醛溶液之福馬林。福馬林通常除甲醛及水以外，亦含有少量之甲醇作為穩定劑。本發明中所使用之甲醛只要甲醛含量明確，則亦可為福馬林。

又，甲醛中具有聚甲醛作為其聚合形態，聚甲醛亦可用作原料，但由

於反應性較差，故而較佳為使用上述福馬林。

【0030】 上述脂肪族胺較佳為由通式 $R-NH_2$ 表示，且 R 為碳數 5 以下之烷基。作為碳數 5 以下之烷基，並不限制於以下，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、環丁基、環丙基甲基、正戊基、環戊基、環丙基乙基及環丁基甲基。

較佳為使分子量較小，因此取代基 R 較佳為甲基、乙基、丙基等，作為實際之化合物名，可較佳地使用甲基胺、乙基胺、丙基胺等。最佳為分子量最小之甲基胺。

【0031】 作為上述二羥基萘，存在大量異構物。例如可列舉：1,3-二羥基萘、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、1,7-二羥基萘、2,3-二羥基萘、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘。

其中，就反應性較高之方面而言，較佳為 1,5-二羥基萘、2,6-二羥基萘。1,5-二羥基萘之反應性最高，因此進而較佳。

【0032】 於使用不添加上述三吡而添加作為三吡之原料之甲醛、脂肪族胺之方法之情形時，關於上述混合溶液中之二羥基萘、脂肪族胺、甲醛之 3 種成分之比率，最佳為相對於二羥基萘 1 莫耳，摻合 1 莫耳之脂肪族胺、2 莫耳之甲醛。

根據反應條件，於反應過程中會因揮發等而損耗原料，因此最佳之摻合比並非準確地限定為上述比率，較佳為相對於二羥基萘 1 莫耳，將脂肪族胺於 0.8~1.2 莫耳、將甲醛於 1.6~2.4 莫耳之摻合比之範圍內進行摻合。

藉由將上述脂肪族胺設為 0.8 莫耳以上，可充分地形成嘮啡環，從而可較佳地推進聚合。又，藉由設為 1.2 莫耳以下，不會過度消耗反應所需之甲

醛，故而可順利地進行反應而獲得所需之蔡并噤吩。同樣地，藉由將甲醛設為 1.6 莫耳以上，可充分地形成噤吩環，從而可較佳地推進聚合。又，藉由設為 2.4 莫耳以下，可減少副反應之產生，故而較佳。

【0033】 上述混合溶液含有用以將上述 2 種原料或 3 種原料溶解並使之反應之溶劑。

作為上述溶劑，例如可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇等醇類；丙酮、甲基乙基酮等酮類；四氫呋喃、二噤烷、氯仿、乙酸乙酯、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷等。

【0034】 作為上述溶劑，可僅使用單一成分，亦可使用兩種以上之混合溶劑。作為上述溶劑，較佳為使用溶解度參數（SP 值）為 9.0 以上者。

作為上述 SP 值為 9.0 以上之溶劑，可列舉乙醇（12.7）、甲醇（14.7）、異丙醇（11.5）、甲酚（13.3）、乙二醇（14.2）、苯酚（14.5）、水（23.4）、DMF（N,N-二甲基甲醯胺，12.3）、二甲基亞砷（DMSO，13.0）、甲基乙基酮（9.3）、二噤烷（10.3）、乙酸乙酯（9.0）、氯仿（9.4）、丙酮（10.0）等。

作為上述 SP 值為 9.0 以上之溶劑，更佳為 SP 值為 9.0~15.0 之溶劑。又，於將上述溶劑僅使用單一成分之情形時，較佳為沸點為 50~150℃。進而較佳為含有沸點為 50~130℃ 且 SP 值為 9.0 以上之溶劑。

【0035】 又，於上述溶劑係由 2 種以上之溶劑構成之混合溶劑之情形時，上述混合溶劑較佳為含有沸點 150℃ 以上之溶劑，且上述沸點 150℃ 以上之溶劑之含量為 60 體積%以下。藉此，可獲得平均球形度較高之黑色粒子。

上述沸點為 150℃ 以下之溶劑之含量之更佳之下限為 45 體積%。

【0036】 上述混合溶液中之溶劑之添加量並無特別限定，於將含有二羥基萘、三吡、脂肪族胺及甲醛之原料（溶質）設為 100 質量份之情形時，通常較佳為以 300～200000 質量份進行摻合（相當於溶質之莫耳濃度 1.0 M～0.001 M）。藉由設為上述 300 質量份以上，溶質之溶解性增高，藉由設為 200000 質量份以下，濃度變得適度，藉此反應容易進行。

【0037】 於本發明之黑色粒子之製造方法中進行使上述混合溶液反應之步驟。藉由使反應進行，可於形成聚萘并吡樹脂後，製作含有非晶碳之黑色粒子。

於上述反應中，藉由持續加熱，所製作之吡環打開而發生聚合，此時分子量增加而成為所謂聚萘并吡樹脂。

又，為了均勻地製作粒子，較佳為反應時分散有粒子之狀態。作為分散方法，可利用攪拌、超音波、旋轉等公知之方法。又，為了改善分散狀態，亦可添加適當之分散劑。

【0038】 於本發明之黑色粒子之製造方法中，反應時之加熱溫度較佳為設為 50～350℃。藉此，可於聚萘并吡樹脂經聚合後，使聚萘并吡樹脂碳化而製成含有非晶碳之黑色粒子。於本發明中，使用可於低溫下碳化之吡樹脂，因此可於低溫下製成非晶碳。

上述加熱處理可於空氣中進行，亦可於氮氣、氬氣等非活性氣體中進行。於熱處理溫度為 200℃ 以上之情形時，更佳為非活性氣體環境。

再者，於將加熱溫度設為 100℃ 以上之情形時，較佳為於加壓容器中進行反應。

【0039】 使上述混合溶液反應之步驟可以 1 階段進行，亦可分成 2

階段進行。

作為上述分成 2 階段進行之方法，較佳為具有如下步驟：使上述混合溶液反應而形成聚噁吡樹脂粒子之步驟、及藉由將所形成之聚噁吡樹脂粒子以特定之溫度進行加熱處理而使之碳化之步驟。

關於形成上述聚噁吡樹脂粒子之步驟，於室溫下反應亦緩慢地進行，但為了使反應有效率地進行，較佳為於 50~150℃ 之溫度進行。又，反應時間可根據溫度進行調整，通常較佳為 30 分鐘至 20 小時。藉由上述條件下之反應可獲得球狀之聚噁吡樹脂粒子。該步驟中所獲得之聚噁吡樹脂粒子根據反應條件而顯示出綠色、茶色或黑色。

再者，聚噁吡樹脂粒子之粒徑可根據溶液之濃度、反應溫度、原料之莫耳比及攪拌條件等參數進行調整。

【0040】 於上述藉由將所形成之聚噁吡樹脂粒子以特定之溫度進行加熱處理而使之碳化之步驟中，加熱溫度較佳為 100~350℃。加熱處理時間並無特別限定，就碳化之完全性與經濟性之觀點而言，較佳為 1~30 小時。藉此，可將聚噁吡樹脂碳化而製成含有非晶碳之黑色粒子。通常之樹脂為了進行碳化而需要更高之溫度，但於本發明中，使用可於低溫下碳化之噁吡樹脂，因此即便於 150℃ 般之低溫下亦可製成非晶碳。

上述加熱處理可於空氣中進行，亦可於氮氣、氬氣等非活性氣體中進行。於熱處理溫度為 200℃ 以上之情形時，更佳為非活性氣體環境。

【0041】 進而，於進行上述反應步驟後，亦可具有藉由熱風或真空乾燥等將溶劑乾燥去除之乾燥步驟。關於加熱乾燥方法，亦並無特別限制。此外，較佳為於進行上述乾燥步驟後實施進行加熱之後處理步驟。上述後

處理步驟中之加熱溫度較佳為設為 100~350℃，加熱時間較佳為 30 分鐘至 30 小時。

【0042】 本發明之黑色粒子可用於黑色顏料、填充劑、耐候性改善劑等或電子紙等顯示元件等用途。

[發明之效果]

【0043】 根據本發明，可提供一種電氣絕緣性較高、於可見光區域具有較高之黑色性且分散性優異之黑色粒子、及該黑色粒子之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0044】 圖 1 係實施例 1 中所獲得之粒子之 FE-SEM 圖像。

圖 2 係實施例 2 中所獲得之粒子之 FE-SEM 圖像。

圖 3 係比較例 1 中所獲得之粒子之 FE-SEM 圖像。

圖 4 係比較例 2 中所獲得之粒子之 FE-SEM 圖像。

【實施方式】

【0045】 以下，揭示實施例對本發明之態樣更詳細地進行說明，但本發明並不僅限定於該等實施例。

【0046】 (實施例 1)

將 1,5-二羥基萘 (1,5-DHN, 東京化成公司製造) 1.20 g 與 1,3,5-三吡 (東京化成公司製造) 0.98 g 依序溶解於乙醇 50 ml 中，而製作乙醇混合溶液。

繼而，將所獲得之混合溶液於 80℃ 進行 1 小時加熱攪拌 (轉數：300

rpm)。利用玻璃過濾器對溶液進行過濾，並利用乙醇洗淨 3 次後，於 50℃ 真空乾燥 3 小時。其後，於 110℃ 加熱 2 小時，藉此獲得黑色之碳粒子。

【0047】 針對於 80℃ 進行 1 小時加熱後之混合溶液，進行核磁共振光譜 (NMR 光譜) 測定，結果幾乎以相同之強度檢測出與蔡并𨁆𨁆環之「苯環-CH₂-N」之亞甲基對應之波峰 (3.95 ppm) 及與「O-CH₂-N」之亞甲基對應之波峰 (4.92 ppm)，從而確認出生成含有蔡并𨁆𨁆環之樹脂成分。再者，核磁共振光譜測定係使用 Varian Inova 公司製造之 ¹H-NMR (600 MHz) 進行，測定時使用氘二甲基亞砷，光譜累計次數設為 256 次，緩和時間設為 10 秒。

【0048】 又，使用 Almega XR (Thermo Fisher Scientific 公司製造) 並利用拉曼分光對所獲得之碳粒子進行測定，結果於 G 頻帶與 D 頻帶均觀察到波峰，從而可判斷蔡并𨁆𨁆樹脂轉化成非晶碳。

又，G 頻帶與 D 頻帶之波峰強度比為 1.8。再者，雷射光設為 530 nm。

【0049】 (實施例 2)

於實施例 1 中，使用乙醇 35 ml、DMF (N,N-二甲基甲醯胺) 15 ml 代替乙醇 50 ml，並於 80℃ 加熱攪拌 6 小時，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲得黑色之碳粒子。再者，乾燥後之加熱溫度設為 200℃。

【0050】 (實施例 3)

於實施例 1 中，使用乙醇 20 ml、DMF (N,N-二甲基甲醯胺) 30 ml 代替乙醇 50 ml，並於 80℃ 加熱攪拌 6 小時，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲得黑色之碳粒子。再者，乾燥後之加熱溫度設為 350℃。

【0051】 (實施例 4)

將 1,5-二羥基萘（東京化成公司製造）0.012 g、40%甲基胺（和光純藥工業公司製造）0.006 g 及 37%甲醛水溶液（和光純藥工業公司製造）0.012 g 依序溶解於乙醇 50 ml 中，而製作乙醇混合溶液。

繼而，將所獲得之混合溶液於 50°C 之超音波槽中進行 2 小時處理（超音波頻率：Hz）。其後，利用玻璃過濾器對溶液進行過濾，並利用乙醇將粒子洗淨 3 次。將所回收之粒子於 50°C 真空乾燥 3 小時後，於 110°C 熱處理 2 小時。獲得黑色之碳粒子。

【0052】 （比較例 1）

於實施例 1 中，使用 DMF 50 ml 代替乙醇 50 ml，並於 80°C 加熱攪拌 6 小時，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲得碳粒子。再者，乾燥後之加熱溫度設為 110°C。

【0053】 （比較例 2）

於實施例 1 中，使用乙醇 15 ml、DMF 35 ml 代替乙醇 50 ml，並於 80°C 加熱攪拌 6 小時，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲得碳粒子。再者，乾燥後之加熱溫度設為 150°C。

【0054】 （比較例 3）

向 100 g 之純水中添加 12.3 g 之甲醛溶液（37 重量%），其後，一面進行攪拌一面添加 9 g 之間苯二酚（間二羥基苯）。其後，將 0.45 g 之碳酸鈉添加至上述溶液中，於 50°C 反應 5 小時。使所獲得之產物經過過濾、洗淨，並利用 110°C 之真空乾燥機一面抽真空一面進行乾燥，藉此獲得碳粒子。

【0055】 （比較例 4）

使用平均粒徑約為 48 nm 之乙炔黑粒子（DENKA 公司製造，Li-400）。

【0056】 （評價方法）

（1）平均粒徑、CV 值及平均球形度

使用圖像分析軟體（WINROOF，三谷商事公司製造）對實施例與比較例中所獲得之粒子之 FE-SEM 圖像進行分析，藉此測得平均粒徑。

又，算出標準偏差，並根據所獲得之數值算出粒徑之變異係數（CV 值）。

進而，根據粒子之最小直徑與最大直徑之比求出球形度，並算出平均球形度。

再者，將實施例 1、2 及比較例 1、2 之 FE-SEM 圖像示於圖 1~4。如圖 3、4 所示，由於比較例 1、2 中未獲得球形粒子，故而未進行評價（1）~（5）及（8）。

【0057】 （2）比重

使用乾式自動密度計（島津製作所公司製造，AccuPyc II 134）測得實施例與比較例中所獲得之粒子之比重（樣品量：0.2 g）。

【0058】 （3）體積電阻率

關於實施例與比較例中所獲得之粒子之體積電阻率，使用粉體電阻測定系統（Mitsubishi Chem.Analytech 公司製造）測得於負載 15 N 之體積電阻值。

【0059】 （4）全光線反射率

針對實施例與比較例中所獲得之粒子，使用帶積分球之分光光度計（日立製作所公司製造，U-4100 型）測定 400~800 nm 之總可見光區域之反射光譜，求出該反射率之平均值。

【0060】 （5）分散性

使用離心沈澱、透光方式之分散穩定性分析裝置（L.U.M 公司製造之 LUMiSizer 612）對實施例與比較例中所獲得之粒子之分散性進行評價。具體而言，將以 5 重量%之比率將粒子分散於聚乙烯醇（PVA）之 5%水溶液中而成之組成物約 1 ml 加入至玻璃製分析槽中，對其上清液照射光，求出每小時透過之光量之變化量之積分值，並按以下之基準對分散性進行評價。

1 小時後之光量之變化量為 5%以下之情形：○

1 小時後之光量之變化量超過 5%之情形：×

【0061】 （6）TOF－SIMS 測定

針對所獲得之粒子，使用 TOF－SIMS 5 型裝置（ION－TOF 公司製造），並藉由飛行時間型二次離子質譜法（Time－of－Flight Secondary Mass Spectrometry，TOF－SIMS）確認源自苯環之質譜（77.12 附近）及源自萘環之質譜（127.27 附近）。再者，TOF－SIMS 測定係於下述之條件下進行。又，為了儘可能地避免來自空氣中或保管箱之污染，於製作樣品後，於矽晶圓保管用無塵箱中保管。

《測定條件》

一次離子：209Bi + 1

離子電壓：25 kV

離子電流：1 pA

質量範圍：1～300 mass

分析區域：500×500 μm

充電防止：電子照射中和

無規光柵掃瞄

【0062】 (7) X 射線繞射

使用 X 射線繞射裝置 (SmartLab Multipurpose, Rigaku 公司製造) 並於以下之測定條件下進行測定。

《測定條件》

X 射線波長: CuK α 1.54 Å, 測定範圍: $2\theta = 10 \sim 70^\circ$, 掃描速度: $4^\circ/\text{min}$, 步進: 0.02°

針對所獲得之繞射資料, 確認是否於 $2\theta = 26.4^\circ$ 之位置檢測出波峰。

【0063】 (8) ζ 電位

使用顯微鏡電泳式 ζ 電位測定裝置 (MODEL 502, 日本 LUFT 公司製造), 測定粒子之 ζ 電位。具體而言, 將濃度 0.01 M 之 KCl 水溶液用作支持電解質, 並將分散有少量黑色粒子之 KCl 溶液注入至測定用槽中。其後, 一面利用顯微鏡進行觀察, 一面施加電壓, 進行調整直至粒子不再移動 (靜止), 將此時之電位設為 ζ 電位。

【0064】 [表 1]

	製造步驟						碳粒子				評價								
	1,5-DHN 之濃度 (mol/L)	反應 溫度 (°C)	反應 時間 (h)	溶劑 (體積%)		乾燥後加 熱溫度 (°C)	材料	波峰 強度比	TOF-SIMS 測定		X 射線 繞射	平均粒徑 (μm)	粒徑之 CV 值 (%)	平均球 形度 (%)	比重 (g/cm ³)	體積電阻 率 (Ω· cm)	分散性	ζ 電 位 (mV)	全光線 反射率 (%)
				乙醇	DMF				苯環	羰環									
實施例 1	0.15	80	1	100	0	110	非晶碳	1.8	有	有	無	2.1	5	98.0	1.53	>10 ⁷	○	16	4.5
實施例 2	0.15	80	6	70	30	200	非晶碳	1.5	有	有	無	0.61	7	95.0	1.45	>10 ⁷	○	-44	4.0
實施例 3	0.15	80	6	40	60	350	非晶碳	1.3	有	有	無	0.20	10	92.0	1.34	>10 ⁷	○	-58	3.2
實施例 4	0.0015 (超音波)	50	2	100	0	110	非晶碳	1.4	有	有	無	0.007	14	92.0	1.30	>10 ⁷	○	78	2.5
比較例 1	0.15	80	6	0	100	110	非晶碳	1.1	有	有	無	未形成球形粒子	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	0.15	80	6	30	70	150	非晶碳	1.0	有	有	無	未形成球形粒子	—	—	—	—	—	—	—
比較例 3		利用習知法製造					非晶碳	0.8	有	無	無	3.5	30	89	1.8	>10 ⁷	×	-9	10
比較例 4		乙炔黑粒子					非晶碳	0.85	—	—	無	0.048	25	85	1.9	0.2	×	-19.7	1.5

[產業上之可利用性]

【0065】 根據本發明，可提供一種電氣絕緣性較高、於可見光區域具有較高之黑色性且分散性優異之黑色粒子、及該黑色粒子之製造方法。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種黑色粒子，其含有非晶碳，其特徵在於：
上述非晶碳係源自嘮咩樹脂所含有之碳者，
比重為 1.8 g/cm^3 以下，
 ζ 電位為 $-70 \sim +80 \text{ mV}$ ，
於波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 測得之全光線反射率之平均值為 5% 以下，以
拉曼光譜測定之情形時之 G 頻帶與 D 頻帶的波峰強度比為 1.2 以上，
平均粒徑為 $0.005 \sim 50 \text{ }\mu\text{m}$ ，平均球形度為 90% 以上，變異係數 (CV
值) 為 20% 以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之黑色粒子，其體積電阻率為 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之黑色粒子，其中，於波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 測
得之全光線反射率之平均值為 4.5% 以下。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之黑色粒子，其中，於藉由飛行時間型二
次離子質譜法 (TOF-SIMS) 測定被覆層之情形時，檢測出源自苯環
之質譜及源自萘環之質譜中之至少 1 者。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之黑色粒子，其中，於藉由 X 射線繞射法
測定被覆層之情形時，於 2θ 為 26.4° 之位置未檢測出波峰。
6. 一種黑色粒子之製造方法，其係製造申請專利範圍第 1、2、3、4 或 5
項之黑色粒子之方法，並具有如下步驟：
使含有三咩、二羥基萘及溶劑之混合溶液進行反應。
7. 一種黑色粒子之製造方法，其係製造申請專利範圍第 1、2、3、4 或 5
項之黑色粒子之方法，並具有如下步驟：

使含有甲醛、脂肪族胺、二羥基萘及溶劑之混合溶液進行反應。

8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之黑色粒子之製造方法，其中，溶劑僅由單一成分構成，且溶解度參數（SP 值）為 9.0 以上，沸點為 150℃ 以下。
9. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之黑色粒子之製造方法，其中，溶劑係由 2 種以上之溶劑構成的混合溶劑，上述混合溶劑含有沸點 150℃ 以上之溶劑，並且上述沸點 150℃ 以上之溶劑之含量為 60 體積%以下。

圖式

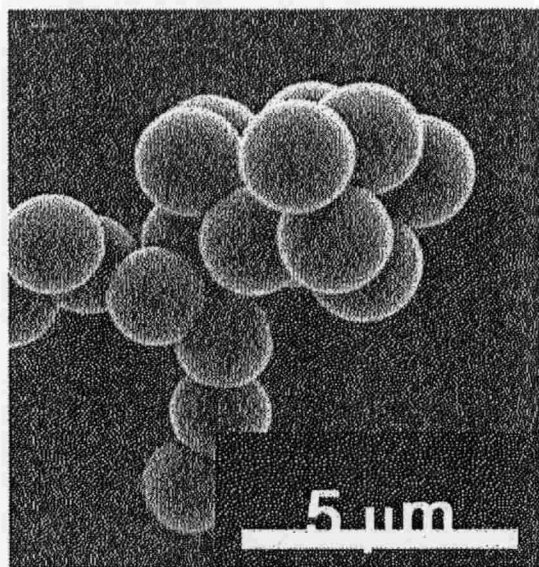


圖1

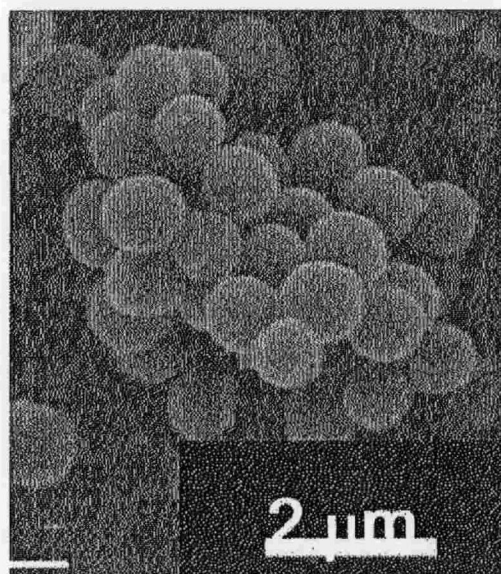


圖2



圖3

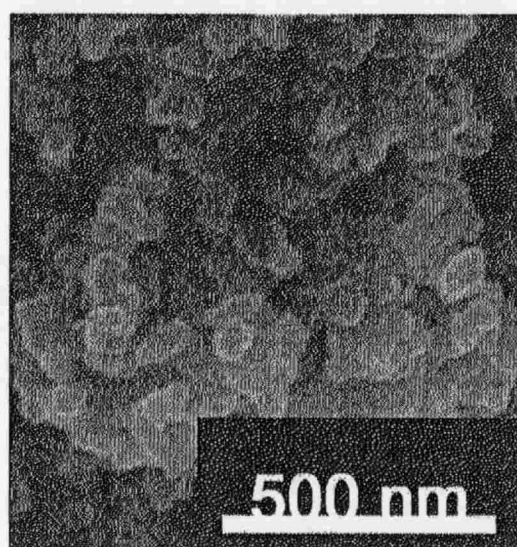


圖4