

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年7月6日 (06.07.2006)

PCT

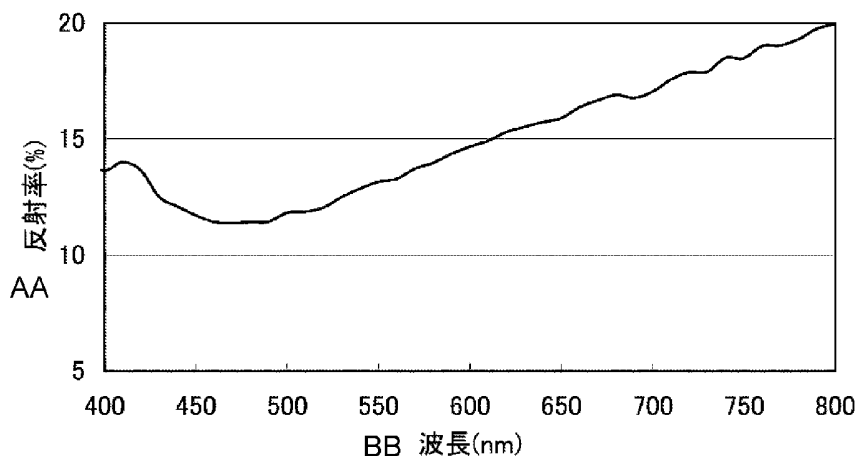
(10) 国際公開番号
WO 2006/070795 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/04 (2006.01) C09C 3/06 (2006.01)
C01B 21/082 (2006.01) C09C 3/08 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023888
- (22) 国際出願日: 2005年12月27日 (27.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-381129
2004年12月28日 (28.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 石原産業株式会社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番15号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 英雄 (TAKAHASHI, Hideo) [JP/JP]; 〒5100842 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 磯部 薫 (ISOBE, Kaoru) [JP/JP]; 〒5100842 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 千葉 勝一 (CHIBA, Katsuichi) [JP/JP]; 〒5100842 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 安田 雄一 (YASUDA, Yuichi) [JP/JP]; 〒5100842 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

/ 続葉有 /

(54) Title: BLACK TITANIUM OXYNITRIDE

(54) 発明の名称: 黒色系酸化窒化チタン



AA... REFLECTANCE (%)

BB... WAVELENGTH (nm)

(57) Abstract: Disclosed is a titanium oxynitride with excellent shielding properties (light-blocking properties) which is also excellent in degree of blackness and oxidation stability. Specifically disclosed is a titanium oxynitride having a chemical composition expressed as $TiN_xO_y \cdot nSiO_2$ (wherein Ti represents titanium atoms; N represents nitrogen atoms; O represents oxygen atoms; Si represents silicon atoms; x represents the ratio of nitrogen atoms relative to titanium atoms, y represents the ratio of oxygen atoms relative to titanium atoms, and x and y are respectively a real number of more than 0 but less than 2; and n represents the molar ratio of SiO_2 relative to TiN_xO_y which is a real number within a range of $0 \leq n \leq 0.05$). This titanium oxynitride contains nitrogen atoms represented by N in an amount of not less than 17% by weight but less than 23% by weight, while having a specific surface area of $5-30 \text{ m}^2/\text{g}$ and a crystallite size determined by using an X-ray diffractometer of 17-25 nm.

(57) 要約: 優れた隠蔽性 (遮光性) を有し、また、黒色度、酸化安定性等にも優れた酸化窒化チタンを提供することを目的とする。 酸化窒化チタンの組成を、組成式: Ti

/ 続葉有 /

WO 2006/070795 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

$NxOy \cdot nSiO_2$ (組成式中、Tiはチタン原子、Nは窒素原子、Oは酸素原子、Siはケイ素原子を表し、xはチタン原子に対する窒素原子の比を、yはチタン原子に対する酸素原子の比を表し、x、yはそれぞれ0より大きく2未満の実数を取り得る。nはTiNxOyに対するSiO₂のモル比を表し、nは $0 \leq n \leq 0.05$ の範囲の実数を取り得る。)とし、しかも、Nで表される窒素原子を17重量%以上23重量%未満の範囲を含み、かつ、比表面積が $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、X線回折計を用いて測定した結晶子径が17～25 nmの範囲とする。

明 細 書

黒色系酸窒化チタン

技術分野

[0001] 本発明は、黒色系酸窒化チタンに関する。

背景技術

[0002] 酸窒化チタンはチタン－酸素－窒素を主成分とし一般に TiN_xO_y で表され、チタンブラックとも称される化合物であり、黒色系の色彩、導電性を有することから、黒色顔料として樹脂、塗料、インキ、化粧品等に配合して、あるいは、導電性付与剤としてフィルム、繊維、トナー、磁気記録媒体等に配合して用いられている。このような酸窒化チタンとして、例えば、特許文献1は二酸化チタン粉末をアンモニアガス流通下550～950℃の温度で加熱して、酸素4～30重量%、窒素5～20重量% (O/N重量比6～0.2)を含有し、L値が14～8の黒色酸窒化チタン顔料粉末を開示している。

一方、黒色顔料として用いられるチタン化合物としては、チタン－窒素を主成分とし一般にTiNで表される窒化チタンも知られており、例えば、特許文献2は700～1500℃の温度で四塩化チタンガスとアンモニアガスを反応してTiN粉末を製造し、次いで、窒素－酸素混合ガスを流して表層部を酸窒化チタンに酸化して、主としてTiNからなり、酸素1～4重量%、窒素20～30重量%を含む窒化チタン系黒色粉末を開示している。

[0003] 特許文献1:特公平3－51645号公報

特許文献2:特開昭64－37408号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 酸窒化チタンあるいは窒化チタンを黒色顔料として用いるには、黒色度、着色力、隠蔽性(遮光性)、耐光性、耐久性、分散性などの顔料特性について種々の用途に応じた改良が求められている。酸窒化チタンに関しては特に、プラズマディスプレイパネルやカラー液晶表示装置に用いられるカラーフィルターのブラックマトリックスに配合する場合などに、市販のチタンブラックでは所望の隠蔽性(遮光性)が得られず

、更なる改善が求められている。しかしながら、前記の特許文献1では、反応温度が950℃を超すと粉末の焼結が著しくなり、粒子が粗大化し、顔料特性が低下すると記載しており、これ以上反応温度を高くしても顔料特性の更なる改善はでき難い状況にある。

一方の窒化チタンに関しては、前記の特許文献2ではTiN粉末の表層部を部分的に酸化して酸窒化チタンを形成しているものの、それでも空気中での酸化が徐々に進むため、顔料特性が安定していないという問題がある。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者らは、これらの問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、二酸化チタン等にアンモニアガス等を反応させて製造した酸窒化チタンにおいて、含有する窒素量を17重量%以上23重量%未満と多くするとともに、酸窒化チタン粒子を構成する結晶子の大きさを17～25nmの範囲と小さくすることによってそのサイズ効果により、黒色の色彩による可視光の吸収に加えて高い窒化度による可視光の反射をも活用して優れた隠蔽性(遮光性)を有すること、しかも、このような酸窒化チタンは黒色度等の顔料特性、特に酸化安定性を有することなどを見出し、本発明を完成した。
- [0006] 即ち、本発明は、組成式： $\text{TiN}_x\text{O}_y \cdot n\text{SiO}_2$ (組成式中、Tiはチタン原子、Nは窒素原子、Oは酸素原子、Siはケイ素原子を表し、xはチタン原子に対する窒素原子の比を、yはチタン原子に対する酸素原子の比を表し、x、yはそれぞれ0より大きく2未満の実数を取り得る。nは TiN_xO_y に対する SiO_2 のモル比を表し、nは $0 \leq n \leq 0.05$ の範囲の実数を取り得る。)で表され、しかも、Nで表される窒素原子を17重量%以上23重量%未満の範囲含み、かつ、X線回折計を用いて測定した結晶子径が17～25nmの範囲であることを特徴とする黒色系酸窒化チタンである。

発明の効果

- [0007] 本発明の酸窒化チタンは優れた隠蔽性(遮光性)を有し、また、黒色度、酸化安定性等の顔料特性を有することから、黒色顔料として種々の用途に用いられる。特に、プラズマディスプレイパネルやカラー液晶表示装置に用いられるカラーフィルターのブラックマトリックスに配合する黒色顔料として用いられ、更には、これら以外の可視光を遮光する光学部材として、例えばガラス、レンズ、フィルム等に配合して用いるこ

ともできる。また、本発明の酸窒化チタンは窒化度が高いために優れた導電性を有することから、導電性付与剤としても利用拡大が図れる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] (1)酸窒化チタンの組成

本発明の酸窒化チタンは TiN_xO_y で表され、必要に応じて SiO_2 で表される酸化ケイ素を含んでいてもよく、酸化ケイ素は酸窒化チタンと混合物を形成していても酸窒化チタンの粒子表面に付着していてもよく、あるいは酸窒化チタンと複合物を形成していても酸窒化チタンの粒子内部に固溶していてもよい。このことから、本発明の酸窒化チタンは組成式： $\text{TiN}_x\text{O}_y \cdot n\text{SiO}_2$ で表され、組成式中、Tiはチタン原子、Nは窒素原子、Oは酸素原子、Siはケイ素原子を表し、xはチタン原子に対する窒素原子の比を、yはチタン原子に対する酸素原子の比を表し、nは TiN_xO_y に対する SiO_2 のモル比を表す。x、yはそれぞれ0より大きく2未満の実数を取り得るが、所望の高い窒化度のものとするにはxとyの比 y/x が0.10～0.60の範囲であるのが好ましく、0.15～0.50の範囲がより好ましく、0.15～0.40の範囲が更に好ましく、0.15～0.30の範囲が最も好ましい。また、酸窒化チタンには酸化ケイ素を含んでいても含まなくてもよいが、酸化ケイ素は酸窒化チタン製造の際の焼結防止作用、窒化促進作用や酸窒化チタンの酸化安定性、酸窒化チタンを樹脂、溶媒に分散する際の分散効果が期待され、無水酸化ケイ素であっても、水分を吸着した酸化ケイ素であっても、含水酸化ケイ素の状態であってもよく、酸窒化チタンを高温度で製造する際に用いる場合には無水酸化ケイ素になり易い。酸化ケイ素は SiO_2 の状態で存在すると考えているが、酸窒化チタン製造の際にアンモニアガス、アミンガス等で高温焼成すると、酸化ケイ素の一部が窒化されて酸窒化物あるいは窒化物を生成する場合は起こるかもしれないが、本発明ではケイ素の酸窒化物、あるいはケイ素の窒化物が存在していてもよい。含有する酸化ケイ素のモル比nは $0 \leq n \leq 0.05$ の範囲の実数を取り得るが、 $0.001 \leq n \leq 0.04$ の範囲が好ましく、 $0.003 \leq n \leq 0.03$ の範囲がより好ましい。

チタン原子、ケイ素原子はICP発光分光分析法により分析し、酸素原子は不活性ガス搬送融解赤外線吸収法を用いて分析し、窒素原子は炭素・水素・窒素分析装置により分析し、それらの値からx、nを算出する。ケイ素原子が存在する場合は、ケイ

素原子が酸素原子と結合し酸化ケイ素 SiO_2 になっているものと想定し、酸素原子の分析値からケイ素原子と結合して SiO_2 となる酸素原子分を差し引いた値を TiN_xO_y 中の酸素原子の値とし、その値から y を算出する。

[0009] (2)酸窒化チタンの窒素含有量、酸素含有量

$\text{TiN}_x\text{O}_y \cdot n\text{SiO}_2$ には N で表される窒素含有量が17重量%以上23重量%未満であることが重要であり、19～22重量%の範囲がより好ましく、18～22重量%の範囲がより好ましく、20重量%より多く22重量%以下の範囲が更に好ましい。窒素含有量が17重量%以上であると、特に20重量%を超えると赤味を帯びた黒色を有するようになるが、塗膜に配合すると金属光沢を呈し可視光の反射率が高くなって、隠蔽性(遮光性)が高くなる。窒化チタン TiN の組成では窒素を約23重量%含むことになるが、本発明の酸窒化チタンの窒素含有量はそれよりも少ない量である。

一方、 TiN_xO_y 中の O で表される酸素含有量は、0.5～15重量%の範囲で含まれていると経時的に酸化が進み難く安定しているので好ましく、1～13重量%の範囲がより好ましく、2～11重量%の範囲が更に好ましく、3～10重量%の範囲が更に好ましく、4～9重量%の範囲が最も好ましい。

[0010] (3)酸窒化チタンのX線回折

酸窒化チタンのX線回折($\text{Cu } \alpha$ 線使用)では、 2θ として $40 \sim 45^\circ$ の間にメイン(第一)ピークが、 $35 \sim 40^\circ$ の間に第二ピークが観察でき、窒素含有量を変化させると第一ピークの角度は徐々にシフトする。例えば、 TiN_xO_y の x が0.85～1では、 x の値が大きいほどピーク位置は低角度側にシフトし、 x が0.95程度であれば 2θ が 42.9° 程度、 x が0.93程度であれば 2θ が 43.0° 程度、 x が0.89程度であれば 2θ が 43.2° 程度になる。本発明の酸窒化チタンのメイン(第一)ピークは窒化チタンのピーク位置(42.6°)とは異なり、それよりも高角度側に、例えば、 $42.7^\circ \sim 43.5^\circ$ の範囲に確認されることから、本発明の酸窒化チタンは窒化チタン、あるいはその表面を部分的に酸化したものとは異なる。また、酸窒化チタンは二酸化チタン、含水酸化チタン、水酸化チタンや TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 などの低次酸化チタン等のチタン酸化物をアンモニアガス、アミンガス等の存在下で加熱焼成して得られるため、出発原料として用いたチタン酸化物が残存する場合は二酸化チタン等に由来するX線

回折ピークが確認できるが、本発明では不純物となる二酸化チタン等をX線回折ピークで確認できない程度以上まで還元するのが好ましい。なお、二酸化チタンのX線回折のピーク位置は、アナターゼ型二酸化チタンが $25\sim 26^\circ$ の間に、ルチル型二酸化チタンが $27\sim 28^\circ$ の間に現れる。一方、酸化ケイ素のX線回折ピークはそれが相当量存在する場合でも確認できない。

酸窒化チタンのX線回折メイン(第一)ピークの半価幅より式1のScherrerの式を用いて、酸窒化チタン粒子を構成する結晶子の大きさを求めることができる。市販のチタンブラックでは結晶子径が26nmであるが、本発明の酸窒化チタンはこの結晶子径が17～25nmの範囲であることが重要であり、その範囲であるとサイズ効果により窒化度を高くしても比較的高い黒色度を有しているので好ましく、19～24nmの範囲がより好ましく、19.5～23nmの範囲が更に好ましく、20～22nmの範囲が最も好ましい。

$$\text{式1: } D = 0.9 \lambda / (\beta_{1/2} \times \cos \theta)$$

(式1中、Dは算出される結晶子径(Å)、 λ はX線波長であり、Cu α 線波長の1.54 Åを用いる。 $\beta_{1/2}$ はメイン(第一)ピークの半価幅(ラジアン)を、 θ は反射角を示す。)

[0011] (4)酸窒化チタンの黒色度

酸窒化チタンは黒色系の色彩を有しており、純粋な黒色のほかに青味がかった黒色、紫がかった黒色、赤味がかった黒色、茶色味がかった黒色など黒色のほかに別の色彩を呈していてもよい。酸窒化チタンの明度、色相は、試料1.5gをガラス製の丸セル(日本電色製、部品No. 1483)に入れ、セルの底から、色差計(日本電色製 Color Meter ZE2000)で測色し、Lab表色系により求める。黒色度はLab表色系の明度指数L値で表され、L値が小さいほど黒色度が強いことを示し、本発明の酸窒化チタンにおいては例えばL値が2～20程度の黒色度を有することができ、好ましくは8～13程度とすることができる。

また、L値と同様にして求められるLab表色系のa値、b値は色相彩度を表す指数であり、a値が正側に大きくなるほど赤味が強く負側に大きくなるほど緑味が強いことを示し、b値が正側に大きくなるほど黄味が強く負側に大きくなるほど青味が強いことを

示す。本発明の酸窒化チタンにおいては例えばa値が2～5程度、b値が－1～5程度の色相を有することができる。

[0012] (5)酸窒化チタンの可視光反射率

酸窒化チタンは黒色系の色彩を有するため元来可視光の吸収が大きいものの、隠蔽性を更に高めるには、可視光の吸収に加えて、可視光の反射を活用することが考えられる。すなわち、波長400～800nmの範囲での反射率の極小値が小さく、可視光の長波長領域の反射率が高いほど、高い遮蔽性(遮光性)を得ることができる。可視光の反射については、紫外可視分光光度計(日本分光製V-570)を用いて酸窒化チタン粉末0.3gを円筒セル(直径16mm、日本分光製PSH-001型)に詰めて可視光の反射スペクトルを測定すると(比較試料として硫酸バリウム粉末を使用)、波長400～800nmの範囲での反射率が極小値を示す光の波長が存在し、それよりも長い波長の光は反射すると一般に言われている。このため、酸窒化チタンの組成変化等によって反射率の極小値を示す光の波長を低波長側にシフトすれば、可視光の反射を増大することができる。このような観点で研究を進めたところ、本発明の酸窒化チタンは窒化度が高く、しかも結晶子径が小さいことからそのサイズ効果により、反射率の極小値を示す波長が低波長側にシフトしていることが確認でき、その反射率の極小値を示す波長が550nm以下程度であれば所望の反射効果が得られるため好ましく、490nm以下程度が更に好ましい。その反射率の極小値は酸窒化チタンの結晶子径、比表面積や窒化度等の影響を受け変化するが、本発明の酸窒化チタンでは特定の結晶子径、比表面積、窒素含有量を有することから反射率の極小値を小さくすることができ、その波長での吸収率を高くすることができる。波長400～800nmの範囲で測定した反射率の極小値は11.5%以下であることが好ましい。また、可視光の反射率を650nm(赤色光)の波長の反射率で代表して表すと、少なくとも11%程度であるのが好ましく、少なくとも13%程度がより好ましく、少なくとも14%程度が更に好ましく、少なくとも15%程度が最も好ましい。このことから、本発明では波長650nmでの反射率が少なくとも11%であり、しかも、反射率の極小値を示す波長が550nm以下に存在し、その極小値が11.5%以下であるものが好ましい。

[0013] (6)酸窒化チタンの粒子径

$\text{TiN}_x\text{O}_y \cdot n\text{SiO}_2$ の粒子は、電子顕微鏡で観察してその粒子径が $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲であると優れた隠蔽性を有するため好ましく、 $0.02 \sim 0.25 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $0.03 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲が更に好ましく、 $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。酸化ケイ素を含む場合、電子顕微鏡ではその存在を確認することはできないが、酸化ケイ素は酸化チタン粒子の表面に付着していると推定している。

[0014] (7) 酸化チタンの比表面積

酸化チタンの比表面積はBET法により測定して、 $5 \sim 30 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲であると樹脂バインダーへの分散が容易であり隠蔽性がよいので好ましく、 $10 \sim 25 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲であるのがより好ましい。

[0015] (8) 粉体抵抗

酸化チタンを導電付与材として使用する場合、粉体抵抗は低い程、すなわち、導電性が高い程、好ましい。一方、カラーフィルターのブラックマトリックスとして使用する場合は、IPS(インプレーンスイッチング)方式のカラー表示方式、または、IPS方式でなくても小型のカラー表示方式では、ブラックマトリックスに導電性があると誤動作が起こりやすく好ましくない。このような用途で使用する酸化チタンの粉体抵抗は、 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上が好ましく、 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の粉体抵抗がより好ましい。

[0016] (9) 酸化チタンの製造方法

本発明の酸化チタンは、窒素含有還元剤の存在下でチタン酸化物を装填した装置の温度を $750 \sim 1200^\circ\text{C}$ 程度の範囲の温度に昇温し加熱焼成することで製造できる。加熱焼成温度は $850 \sim 1100^\circ\text{C}$ 程度の範囲が好ましく、 $950 \sim 1050^\circ\text{C}$ 程度がより好ましく、 $970 \sim 1000^\circ\text{C}$ 程度が最も好ましい。本発明では、加熱焼成温度の最適化を図ることで、窒化度が高く、しかも結晶子径が小さい酸化チタンを得ることができる。加熱焼成温度が前記範囲より低いと窒化が進み難く所望の酸化チタンが得られ難いので好ましくなく、前記範囲より高いと焼結が進み微細な粒子が得られ難いので好ましくない。加熱焼成時間はチタン酸化物や窒素含有還元剤の量によって異なるため適宜設定することになるが、操業上 $1 \sim 20$ 時間程度が適当であり、 $3 \sim 10$ 時間程度が好ましい。また、加熱焼成を行った後冷却し、その後更に加熱焼成を繰り返して行ってもよい。加熱焼成装置は、流動層装置、ロータリーキルン、トンネルキルン等

の公知のものを用いることができ、特に、ロータリーキルンが好ましい。窒素含有還元剤としては、例えば、アンモニアや、メチルアミン、ジメチルアミン等のアルキルアミン、ヒドラジン及び硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン等のヒドラジン系化合物等を用いることができ、これらを1種又は2種以上を混合して用いてもよい。中でもアンモニア及びアルキルアミンは、ガス状にしてチタン酸化物と接触させることができ、均一に反応させ易いので好ましい。さらに、これらの窒素含有還元剤に窒素、水素、炭化水素を微量添加すると窒化を促進することができ、好ましい。特に、炭化水素は、チタン酸化物中の酸素と反応し、二酸化炭素となり、窒化反応を抑制する水の生成が抑制できるため好ましい。

[0017] 本発明で言うチタン酸化物は、通常のリチル型(R型)、アナターゼ型(A型)等の二酸化チタンのほかに、水和酸化チタン、含水酸化チタン、水酸化チタンや TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 などの低次酸化チタンを包含する化合物である。二酸化チタンは、例えば、含水酸化チタン(又は水酸化チタン)を空気又は酸素含有ガスの雰囲気下あるいは窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で800～1000℃程度の温度で加熱焼成することで得られる。また、含水酸化チタンは、例えば、イルミナイト鉱、チタンスラグ等のチタン含有鉱石を必要に応じて粉碎し、硫酸で溶解させながらチタン成分と硫酸とを反応させて、硫酸チタニル(TiOSO_4)を生成させ、静置分級、濾過した後、硫酸チタニルを加熱加水分解することで得られる。窒素含有還元剤の存在下でチタン酸化物を加熱焼成する窒化反応において水が存在すると窒化が進み難くなるので、水和酸化チタン、含水酸化チタン、水酸化チタンより二酸化チタンを使用する方が好ましく、リチル型よりアナターゼ型の二酸化チタンの方が窒化され易いためより好ましい。

[0018] 本発明においては、チタン酸化物の粒子表面に酸化ケイ素を被覆した後、加熱焼成すると、前記の範囲の高温でも粒子が焼結し難く、更に反応過程でリチル型の二酸化チタンが生成し難いため窒化が進み易く、微細な酸窒化チタンが更に得られ易くなるので好ましい。酸化ケイ素は多孔質酸化ケイ素として被覆しても、緻密酸化ケイ素として被覆してもよいが、緻密酸化ケイ素として被覆すると、焼結抑制の効果が得られ易く好ましい。酸化ケイ素の被覆量は、加熱焼成して得られる TiN_xO_y に対す

るモル比 n で表して $0 < n \leq 0.05$ の範囲となる量であればよく、 $0.001 \leq n \leq 0.04$ の範囲が好ましく、 $0.003 \leq n \leq 0.03$ の範囲がより好ましい。酸化ケイ素の被覆量が前記範囲より少ないと所望の焼結抑制効果が得られ難く、多いと窒化が進み難いため、好ましくない。

[0019] 緻密酸化ケイ素の被覆方法は、特開昭53-33228号公報、特開平7-8971号公報等に記載されているような公知の方法を用いることができる。特開昭53-33228号公報に記載の方法は、チタン酸化物のスラリーを80～100℃の範囲の温度に維持しながら、好ましくはスラリーのpHを9～10.5の範囲に調整し、ケイ酸ナトリウムを急速に添加した後、9～10.5の範囲のpHで中和し、その後、80～100℃の範囲の温度を50～60分間保持するものである。特開平7-8971号公報に記載の方法は、チタン酸化物のスラリーのpHを9.5～11の範囲に調整した後、60℃以上、好ましくは70℃以上、更に好ましくは90℃以上の温度下で、ケイ酸塩を30～120分間かけて徐々に添加した後、中和し、その後、スラリー温度を維持しながら60～120分間保持するものである。ケイ酸塩には、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等を用いることができ、中和剤には、硫酸、塩酸等の無機酸や、酢酸、ギ酸等の有機酸等の酸性化合物を用いることができる。酸化ケイ素を被覆した後は、好ましくは脱水、洗浄し、加熱焼成工程に供する。

多孔質酸化ケイ素の被覆方法は、チタン酸化物のスラリーを70℃以下の温度に維持しながら、ケイ酸ナトリウムを急速に添加した後、中和し、その後、70℃以下の温度を30分以下の間保持するものである。

[0020] 酸窒化チタンを製造した後は、必要に応じて公知の方法により、乾式粉碎を行ってもよく、あるいはスラリー化した後、湿式粉碎、脱水、乾燥し、乾式粉碎してもよい。湿式粉碎には縦型サンドミル、横型サンドミル等が、乾燥にはバンド式ヒーター、バッチ式ヒーター等が、乾式粉碎にはハンマーミル、ピンミル等の衝撃粉碎機、解砕機等の摩砕粉碎機、ジェットミル、スネイルミル等の気流粉碎機や、噴霧乾燥機等の機器を用いることができる。

[0021] (10)酸窒化チタンの表面処理

本発明の酸窒化チタンの粒子表面には、樹脂バインダーとの親和性、塗料保管中

の経時安定性を向上させたり、生産性を改良する等の目的で、無機化合物、有機化合物から選ばれる少なくとも1種が被覆されていてもよい。無機化合物としては、例えば、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、ジルコニウム化合物、スズ化合物、チタニウム化合物、アンチモン化合物等が挙げられ、これらを1種被覆することも、2種以上の被覆を積層したり、2種以上の無機化合物を混合して被覆する等して、組合せて用いることもできる。これらの無機化合物が酸化物、水酸化物、水和酸化物、リン酸塩から選ばれる少なくとも1種であれば、更に好ましい。また、有機化合物としては、多価アルコール、アルカノールアミン又はその誘導体、有機ケイ素化合物、高級脂肪酸又はその金属塩、有機金属化合物等が挙げられる。具体的には、例えば、(1)多価アルコールとしては、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリプロパノールエタン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。(2)アルカノールアミンとしては、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン等が挙げられる。(3)有機ケイ素化合物としては、(a)ポリシロキサン類(ジメチルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンジオール、アルキル変性シリコーンオイル、アルキルアラキル変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、両末端アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、両末端エポキシ変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等)、(b)オルガノシラン類(n-ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルメチルジメトキシシランなどのアルキルシラン類、フェニルトリエトキシシランなどのフェニルシラン類、トリフルオロプロピルトリエトキシシランなどのフルオロシラン類等の非反応性シラン類、アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどのシランカップリング剤等)が挙げられる。(4)高級脂肪酸としては、ステアリン酸、ラウリン酸等が、それらの金属塩として

はマグネシウム塩、亜鉛塩等が挙げられる。(5)有機金属化合物としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネートなどのチタニウム系カップリング剤、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどのアルミニウム系カップリング剤、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシステアレートなどのジルコニウム系化合物等が挙げられる。これらは1種被覆することも、2種以上を組合せて被覆することもできる。被覆量は適宜設定できるが、酸窒化チタンに対し0.01~30重量%程度の範囲であるのが好ましく、0.05~10重量%程度の範囲がより好ましく、0.1~5重量%程度の範囲が更に好ましい。酸窒化チタンの表面に無機化合物や有機化合物を被覆する場合は、湿式法や乾式法の公知の方法を用いて、例えば酸窒化チタンの乾式粉碎の際、スラリー化した際あるいは湿式粉碎した際に行うことができる。湿式法で表面処理を行う場合、処理前又は処理中に酸窒化チタンを湿式粉碎することが好ましい。また、湿式法による表面処理は、水系、溶剤系のどちらでも実施することができるが、水系の方が、環境面、費用面、設備面で好ましい。但し、水系で処理する場合、特に湿式粉碎を行う場合は、水そのものあるいは水中の溶存酸素の影響で、酸窒化チタンが僅かに酸化されるので、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、ホルムアルデヒド、酒石酸、ぶどう糖、次亜リン酸ナトリウム、N-N-ジエチルグリシンナトリウムなどの還元剤共存下で湿式粉碎する方が好ましい。

[0022] (11)酸窒化チタン配合組成物

本発明の黒色系酸窒化チタンは黒色顔料としてあるいは導電性付与剤として、塗料、インキやフィルム等のプラスチック成形物などの樹脂に配合すると、その優れた遮蔽性能(遮光性能)、黒色性能あるいは導電性能を利用した樹脂組成物とすることができる。この樹脂組成物には、本発明の黒色系酸窒化チタンを任意の量、好ましくは20重量%以上を配合し、そのほかにそれぞれの分野で使用される組成物形成材料を配合し、さらに各種の添加剤を配合してもよい。塗料やインキとする場合であれ

ば、塗膜形成材料又はインキ膜形成材料、溶剤、分散剤、顔料、充填剤、増粘剤、フローコントロール剤、レベリング剤、硬化剤、架橋剤、硬化用触媒などを配合する。塗膜形成材料としては例えば、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂などの有機系成分や、オルガノシリケート、オルガノチタネートなどの無機系成分を用いることができ、インキ膜形成材料としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩酢ビ樹脂、塩素化プロピレン樹脂などを用いることができる。これらの塗膜形成材料、インキ膜形成材料には、熱硬化性樹脂、常温硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂など各種のものを用いることができ特に制限はないが、モノマーやオリゴマーの紫外線硬化性樹脂を用い、光重合開始剤や光増感剤を配合し、塗布後に紫外光を照射して硬化させると、基材に熱負荷を掛けず、硬度や密着性の優れた塗膜が得られるので好ましい。また、プラスチック成形物であれば、プラスチック、顔料、染料、分散剤、滑剤、酸化防止材、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、難燃剤、殺菌剤などを本発明の黒色系酸化チタンとともに練り込み、フィルム状などの任意の形状に成形する。プラスチックとしては、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリ乳酸樹脂などの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂などの熱硬化性樹脂を用いることができる。

実施例

[0023] 以下に実施例、比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

[0024] 実施例1

1. 二酸化チタンへの酸化ケイ素の被覆

含水二酸化チタンを TiO_2 換算で300gを水1リットルに懸濁させスラリーとし、水酸化ナトリウム水溶液で該スラリーのpHを10に調整し、次いでスラリー温度を70℃に加温した後、ケイ酸ナトリウム水溶液を2時間滴下した。引き続き、スラリー温度を90℃に加温した後、希硫酸を2時間滴下して、pHを5に中和し、更に、30分保持した。その後、脱水、洗浄して、さらに空气中850℃で5時間焼成して、緻密な酸化ケイ素(SiO_2 として0.3重量%)を被覆した二酸化チタンを得た。得られた二酸化チタンはア

ナターゼ型であった。

2. 二酸化チタンの還元焼成

次に、この酸化ケイ素を被覆した二酸化チタンを内径7.5cmの石英管に装入し、アンモニアガスを10リットル／分の流速で通気しながら、石英管を980℃の温度で6時間加熱した。次いで、得られた生成物を同雰囲気下で100℃まで冷却し、更に大気中で常温まで放冷して、組成式が $\text{TiN}_{0.95}\text{O}_{0.20} \cdot 0.01\text{SiO}_2$ で表される本発明の酸窒化チタン(試料A)を得た。

[0025] 実施例2

含水二酸化チタンを850℃で空气中5時間焼成し、酸化ケイ素を被覆しない二酸化チタンを得た。得られた二酸化チタンはルチル型であった。この酸化ケイ素を被覆しない二酸化チタンを内径7.5cmの石英管に装入し、アンモニアガスを10リットル／分の流速で通気しながら、石英管を980℃で3時間加熱した。次いで、得られた生成物を同雰囲気下で100℃まで冷却し、更に大気中で常温まで放冷した。この段階では、X線回折によって、酸窒化チタンのピーク以外に、一部、ルチル型の酸化チタンのピークが認められた。再度、本生成物を内径7.5cmの石英管に装入し、アンモニアガスを10リットル／分の流速で通気しながら、石英管を980℃で3時間加熱し、次いで、得られた生成物を同雰囲気下で100℃まで冷却し、更に大気中で常温まで放冷して、組成式が $\text{TiN}_{0.96}\text{O}_{0.19} \cdot 0\text{SiO}_2$ で表される本発明の酸窒化チタン(試料B)を得た。

[0026] 実施例3

実施例1において、980℃での加熱還元時間を3時間とすること以外は実施例1と同様にして、組成式が $\text{TiN}_{0.93}\text{O}_{0.31} \cdot 0.01\text{SiO}_2$ で表される本発明の酸窒化チタン(試料C)を得た。

[0027] 実施例4

実施例1において、加熱還元条件を900℃、3時間とすること以外は実施例1と同様にして、組成式が $\text{TiN}_{0.89}\text{O}_{0.48} \cdot 0.01\text{SiO}_2$ で表される本発明の酸窒化チタン(試料D)を得た。

[0028] 比較例1

実施例1と同じ方法で酸化ケイ素 (SiO_2 として9重量%)を被覆した二酸化チタンを内径7.5cmの石英管に装入し、アンモニアガスを10リットル／分の流速で通気しながら、石英管を900℃で3時間加熱した。次いで、得られた生成物を同雰囲気下で100℃まで冷却し、更に大気中で常温まで放冷して、組成式が $\text{TiN}_{0.88}\text{O}_{0.64} \cdot 0.11\text{SiO}_2$ で表される酸窒化チタン(試料E)を得た。

[0029] 比較例2

組成式が $\text{TiN}_{0.75}\text{O}_{0.58} \cdot 0.001\text{SiO}_2$ で表される市販のチタンブラック(三菱マテリアル製、13M-C)を比較試料Fとした。

[0030] 実施例及び比較例で得た試料A～Fの組成、特性を表1に示す。本発明の酸窒化チタンは窒素含有量が高く、結晶子径が小さいため、比較例に比べて可視光反射率の極小値を示す波長が低波長側にシフトしており、可視光の反射率が高いことがわかる。また、本発明の酸窒化チタンは比較例と同程度の顔料特性を有することがわかる。

[0031] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
組成式	$\text{TiN}_{0.95}\text{O}_{0.20} \cdot 0.01\text{SiO}_2$	$\text{TiN}_{0.96}\text{O}_{0.19} \cdot 0\text{SiO}_2$	$\text{TiN}_{0.93}\text{O}_{0.31} \cdot 0.01\text{SiO}_2$	$\text{TiN}_{0.89}\text{O}_{0.48} \cdot 0.01\text{SiO}_2$	$\text{TiN}_{0.88}\text{O}_{0.64} \cdot 0.11\text{SiO}_2$	$\text{TiN}_{0.75}\text{O}_{0.58} \cdot 0.001\text{SiO}_2$
O/Nモル比	0.21	0.20	0.33	0.54	0.73	0.77
窒素含有量 (重量%)	20.9	21.1	19.4	18.2	15.8	15.6
酸素含有量 (重量%)	5.3	4.9	7.6	11.5	17.7	14.1
O/N重量比	0.25	0.23	0.39	0.63	1.10	0.88
x + y	1.15	1.16	1.23	1.37	1.52	1.33
酸化ケイ素含有量 (重量%)	0.5	0.0	0.5	0.5	8.6	0.1
X線回折による二酸化チタンの存在	無	無	無	無	無	有 (R、A型とも)
X線回折による酸窒化チタンのメインピークの反射角 (°)	42.9	42.9	43.0	43.2	43.1	43.0
L 値	12.8	12.4	10.2	8.1	6.5	10.6
a 値	3.2	3.7	3.0	2.2	0.6	1.8
b 値	3.9	3.2	1.5	-1.2	-2.0	0.0
極小反射率の光の波長 (nm)	470 ~480	470 ~490	480 ~500	540 ~550	560 ~600	500 ~530
極小反射率 (%)	11.2	11.2	11.2	10.7	9.9	11.8
650 nm の光反射率 (%)	15.9	14.8	13.4	11.8	10.3	13.6
粒子径 (μm)	0.03~ 0.10	0.03~ 0.10	0.03~ 0.08	0.03~ 0.08	0.01~ 0.03	0.03~ 0.10
比表面積 (m ² /g)	11.0	15.4	19.3	21.7	79.8	17.0
結晶子径 (nm)	20	21	22	22	16	26
酸化安定性	良	良	良	良	良	良

[0032] 実施例5

1. 二酸化チタンへの酸化ケイ素の被覆

含水二酸化チタンを TiO_2 換算で300gを水1リットルに懸濁させスラリーとし、水酸化ナトリウム水溶液で該スラリーのpHを10に調整し、次いでスラリー温度を70℃に加温した後、ケイ酸ナトリウム水溶液を2時間滴下した。引き続き、スラリー温度を90℃に加温した後、希硫酸を2時間滴下して、pHを5に中和し、更に、30分保持した。その後、脱水、洗浄して、さらに空气中850℃で5時間焼成して、緻密な酸化ケイ素(

SiO₂として0.3重量%)を被覆した二酸化チタンを得た。得られた二酸化チタンはアナターゼ型であった。

2. 二酸化チタンの還元焼成

次に、この酸化ケイ素を被覆した二酸化チタンを内径25.5cmのSUS310管に装入し、アンモニアガスを265リットル／分の流速で通気しながら、SUS310管を980℃の温度で3時間加熱した。次いで、得られた生成物を同雰囲気下で100℃まで冷却し、更に大気中で常温まで放冷して、窒素含有量20.0重量%の本発明の酸窒化チタン(試料G)を得た。

[0033] 実施例6

実施例5で得た酸窒化チタン(試料G)27.5g、水64ミリリットル、0.5mmφのジルコンビーズ161.8gをガラス瓶に仕込み、ペイントコンデショナー(レッドデビル社製#5110型)にて粉碎した後、ジルコンビーズを除去して、湿式粉碎スラリーを得た。得られた湿式粉碎スラリーの濃度を純水で250g／リットルに調整し、硫酸でpHを7.0に調整し、室温で、γ-グリシドキシプロピルトリメキシシラン0.55gを添加し、80分保持した後、80℃に昇温し、2時間攪拌し、pHを2.5に調整後、脱水、洗浄し、乾燥して、γ-グリシドキシプロピルトリメキシシラン2重量%で表面処理した酸窒化チタン(試料H)を得た。

[0034] 実施例7

実施例5で得た酸窒化チタン(試料G)27.5g、水64ミリリットル、0.5mmφのジルコンビーズ161.8gをガラス瓶に仕込み、ペイントコンデショナー(レッドデビル社製#5110型)にて粉碎した後、ジルコンビーズを除去して、湿式粉碎スラリーを得た。得られた湿式粉碎スラリーの濃度を純水で250g／リットルに調整し、室温でイソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート0.55gを添加し、20分保持した後、脱水、洗浄し、乾燥して、イソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート2重量%で表面処理した酸窒化チタン(試料I)を得た。

[0035] 実施例8

実施例5で得た酸窒化チタン(試料G)27.5g、水64ミリリットル、0.5mmφのジルコンビーズ161.8gをガラス瓶に仕込み、ペイントコンデショナー(レッドデビル社製

#5110型)にて粉碎した後、ジルコンビーズを除去して、湿式粉碎スラリーを得た。得られた湿式粉碎スラリーの濃度を純水で250g／リットルに調整し、イソプロピルトリス(ジオクチルピロフォスフェート)チタネート0.55gとトリエチルアミン0.27gとの混合溶液を室温で添加し、20分保持し、硫酸でpHを4.5に調整し、脱水、洗浄し、乾燥して、イソプロピルトリス(ジオクチルピロフォスフェート)チタネート2重量%で表面処理した酸窒化チタン(試料J)を得た。

[0036] 実施例9

実施例5で得た酸窒化チタン(試料G)27.5g、水64ミリリットル、0.5mmφのジルコンビーズ161.8gをガラス瓶に仕込み、ペイントコンデショナー(レッドデビル社製#5110型)にて粉碎した後、ジルコンビーズを除去して、湿式粉碎スラリーを得た。得られた湿式粉碎スラリーの濃度を純水で250g／リットルに調整し、70℃に昇温し、水酸化ナトリウム水溶液でpH10.5にし、アルミン酸ナトリウム水溶液を20分間かけて滴下し、20分間攪拌した。引き続き、希硫酸を20分間滴下して、pHを7.5に中和し、更に、30分保持した。その後、脱水、洗浄し、乾燥して、水酸化アルミニウム0.5重量%で表面処理した酸窒化チタン(試料K)を得た。

[0037] 実施例で得た試料G～Kの組成、特性を表2に示す。本発明の無機化合物や有機化合物で被覆した酸窒化チタンは導電性が低くなっていることがわかる。

[0038] [表2]

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
窒素含有量 (重量%)	20.0	19.3	19.3	19.5	18.7
酸化ケイ素含有量 (重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
X線回折による二酸化チタンの存在	無	無	無	無	無
X線回折による酸化チタン のメインピークの 反射角 (°)	42.90	42.96	42.94	43.00	42.94
粒子径 (μm)	0.03~ 0.10	0.03~ 0.10	0.03~ 0.10	0.03~ 0.10	0.03~ 0.10
比表面積 (m ² /g)	16.0	22.3	25.0	21.5	22.8
結晶子径 (nm)	23	21	21	21	21
酸化安定性	良	良	良	良	良
粉体抵抗 (Ω・cm)	5.1 × 10 ⁻³	1.5 × 10 ¹	6.9 × 10 ⁰	1.2 × 10 ¹	2.3 × 10 ¹

[0039] 本実施例における測定方法を下記に述べる。

(X線回折)

- ・装置:理学電機製 RINT 2200
- ・管電圧:40kV、管電流:30mA
- ・スキャン角度:2θ = 20° ~ 50°
- ・スキャンスピード:2° /min、ステップ:0.020°
- ・試料輻射幅:10mm、発散スリット幅:1/2°、散乱スリット幅:1/2°
- ・受光スリット幅:0.15mm

(チタン原子、ケイ素原子の分析)

- ・測定方法:ICP発光分光分析法
- ・装置:島津製作所製GVM-1014
- ・試料の前処理:塩酸とフッ酸の混酸と混合し、専用の容器に加圧密閉し、容器を加温処理する。

(酸素原子の分析)

- ・測定方法:不活性ガス搬送融解赤外線吸収法
- ・装置:LECO製TC436AR

・測定方法:黒鉛ルツボに試料と白金チューブを投入し、高温加熱融解させる。その際、試料中の酸素が黒鉛ルツボと反応し、一酸化炭素が発生する。発生した一酸化炭素を赤外線モニターすることで、試料中の酸素原子量を求める。

(窒素原子の分析)

・装置:炭素・水素・窒素分析装置(エレメンタル製vario ELIII)

・測定条件

検出器:熱伝導度検出器

燃焼管温度:950℃

還元管温度:500℃

試料燃焼時の酸素投入時間:120秒

標準物質:アセトアニリド

試料量:3mg精秤

(酸窒化チタンの明度、色相)

試料1.5gをガラス製の丸セル(日本電色製、部品No. 1483)に入れ、セルの底から、色差計(日本電色製Color Meter ZE2000)で測色し、Lab表色系により求める。

(酸窒化チタンの反射率)

紫外可視分光光度計(日本分光製V-570)を用いて酸窒化チタン粉末0.3gを円筒セル(直径16mm、日本分光製PSH-001型)に詰めて可視光の反射スペクトルを測定する(比較試料として硫酸バリウム粉末を使用)。

(酸窒化チタンの粒子径)

・方法:電子顕微鏡

・装置:日立製作所製 H-7000

・印加電圧:100V

・倍率:ネガ焼き付け倍率2万倍、印画紙焼き付け倍率10万倍

(比表面積値)

・方法:簡易BET法(液体窒素温度における窒素吸着)

・装置:島津製作所製 Flow SorbII 2300

・試料量の測定: 試料約0.4gを専用セルに投入し、比表面積測定後の重量を精秤する。

・前処理: 窒素中で150℃、30分脱気処理を行う。

・比表面積の計算方法: 窒素脱離時の表示値(m^2) / 試料量(g)

(酸化安定性)

酸窒化チタンが酸化すると窒素含有量が減少することから、室温で1か月間放置して、酸窒化チタンの窒素含有量が実質的に減少しない試料を酸化安定性が「良」とし、一方、窒素含有量が大幅に減少する試料を「不良」とする。

(粉体抵抗値)

・装置: 三菱化学製 MCP-PD51

・プローブ: MCP-PD511

・試料量: 2.5g

・加圧条件: 63.7MPa

産業上の利用可能性

[0040] 本発明の酸窒化チタンは、黒色顔料として樹脂、塗料、インキ、化粧品等に配合して用いられる。特に、プラズマディスプレイパネルやカラー液晶表示装置に用いられるカラーフィルターのブラックマトリックスに配合する黒色顔料として用いられ、更には、これら以外の可視光を遮光する光学部材として、例えばガラス、レンズ、フィルム等に配合して用いることもできる。また、本発明の酸窒化チタンは導電性付与剤としてフィルム、繊維、トナー、磁気記録媒体等に配合して用いられる。

図面の簡単な説明

[0041] [図1]実施例1で得られた試料Aの可視光反射スペクトルを示すグラフである。

[図2]実施例2で得られた試料Bの可視光反射スペクトルを示すグラフである。

[図3]実施例3で得られた試料Cの可視光反射スペクトルを示すグラフである。

[図4]実施例4で得られた試料Dの可視光反射スペクトルを示すグラフである。

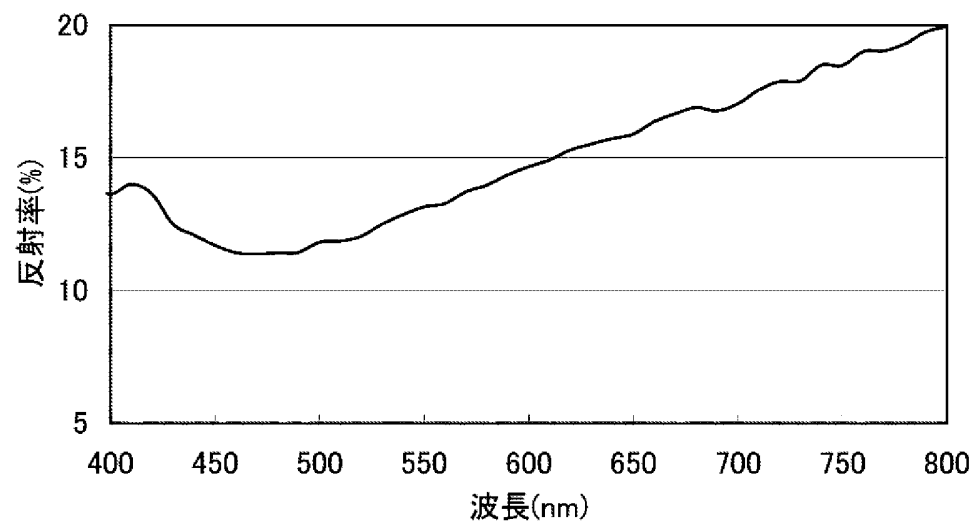
[図5]比較例1で得られた試料Eの可視光反射スペクトルを示すグラフである。

[図6]比較例2で得られた試料Fの可視光反射スペクトルを示すグラフである。

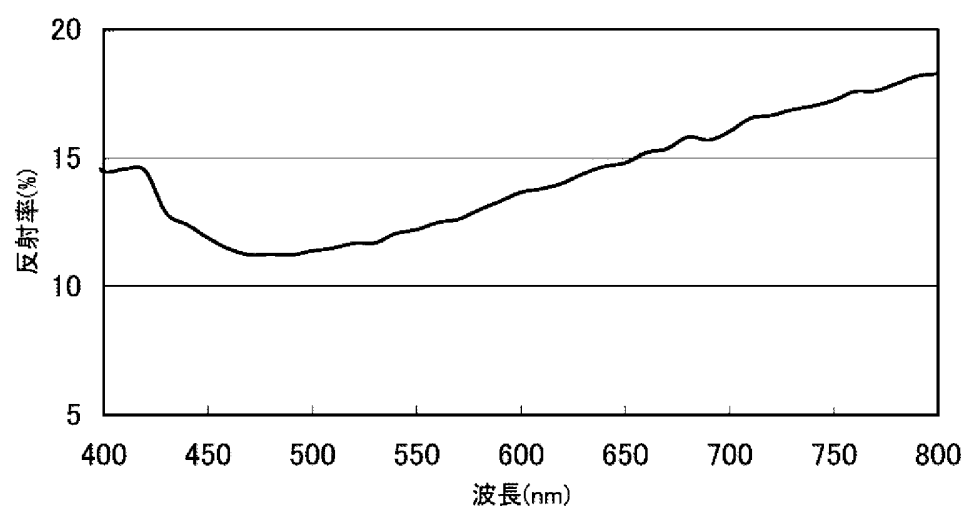
請求の範囲

- [1] 組成式: $\text{TiN}_x\text{O}_y \cdot n\text{SiO}_2$ (組成式中、Tiはチタン原子、Nは窒素原子、Oは酸素原子、Siはケイ素原子を表し、xはチタン原子に対する窒素原子の比を、yはチタン原子に対する酸素原子の比を表し、x、yはそれぞれ0より大きく2未満の実数を取り得る。nは TiN_xO_y に対する SiO_2 のモル比を表し、nは $0 \leq n \leq 0.05$ の範囲の実数を取り得る。)で表され、しかも、Nで表される窒素原子を17重量%以上23重量%未満の範囲を含み、かつ、比表面積が $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、X線回折計を用いて測定した結晶子径が $17 \sim 25 \text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする黒色系酸窒化チタン。
- [2] 紫外可視分光光度計を用いて測定した波長 650 nm での反射率が少なくとも11%であり、かつ、波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ の範囲での反射率の極小値が11.5%以下であることを特徴とする請求項1に記載の黒色系酸窒化チタン。
- [3] $\text{TiN}_x\text{O}_y \cdot n\text{SiO}_2$ 中にはNで表される窒素原子を19～22重量%の範囲含むことを特徴とする請求項1に記載の黒色系酸窒化チタン。
- [4] TiN_xO_y で表されるxとyの比 y/x が $0.10 \sim 0.60$ の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の黒色系酸窒化チタン。
- [5] 粒子表面に、 $0.01 \sim 30$ 重量%の範囲の無機化合物及び／又は有機化合物を被覆してなることを特徴とする請求項1に記載の黒色系酸窒化チタン。

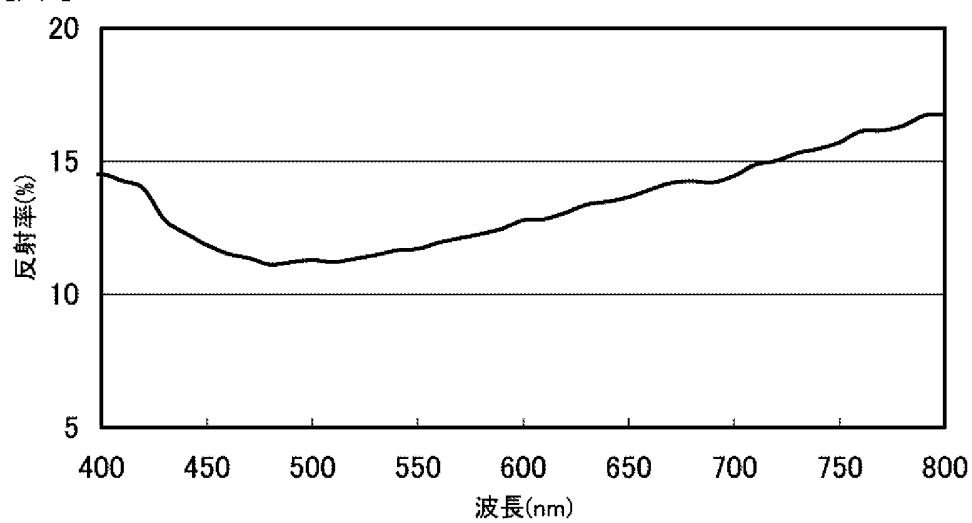
[図1]



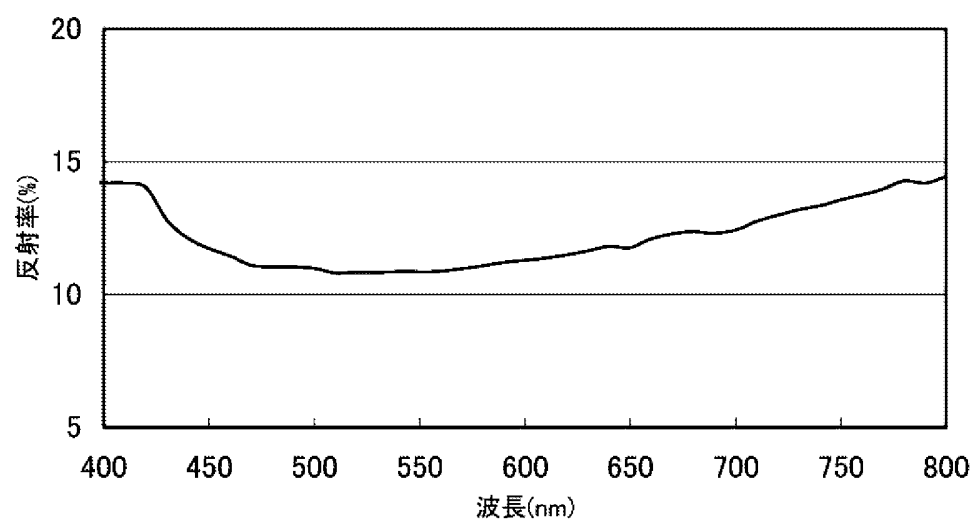
[図2]



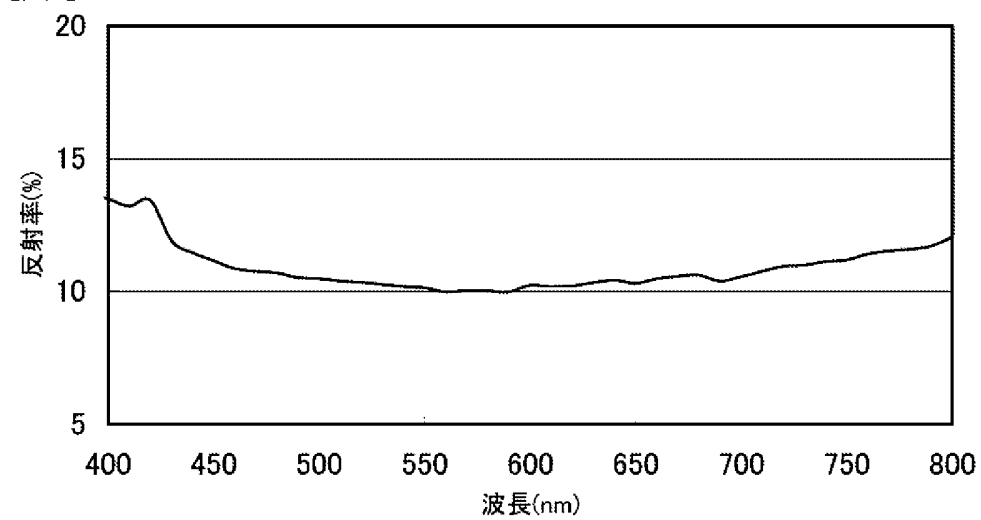
[図3]



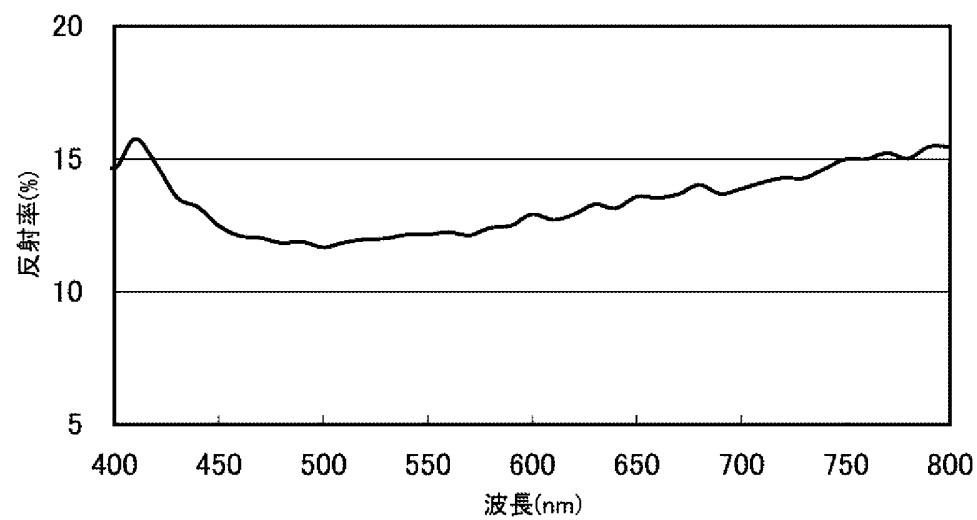
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G23/04 (2006.01), **C01B21/082** (2006.01), **C09C1/36** (2006.01), **C09C3/06** (2006.01), **C09C3/08** (2006.01)

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)

C01G23/04 (2006.01), **C01B21/082** (2006.01), **C09C1/36** (2006.01), **C09C3/06** (2006.01), **C09C3/08** (2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3-51645 B2 (Mitsubishi Materials Corp.), 07 August, 1991 (07.08.91), Claims; examples; Table 1 (Family: none)	1-4 5
X Y	JP 2-22110 A (Tioxide Group PLC.), 25 January, 1990 (25.01.90), Claims; examples; page 4, lower left column, line 17 to page 5, upper left column, line 14 & US 5002646 A1	1-4 5
Y	JP 8-59240 A (Mitsubishi Materials Corp.), 05 March, 1996 (05.03.96), Claims; examples (Family: none)	5

☒ 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
14 March, 2006 (14.03.06)

Date of mailing of the international search report
20 March, 2006 (20.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023888

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-195125 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 15 July, 1992 (15.07.92), Claims; examples & US 5204772 A1 & EP 488180 A2	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G23/04(2006.01), C01B21/082(2006.01), C09C1/36(2006.01), C09C3/06(2006.01), C09C3/08(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G23/04(2006.01), C01B21/082(2006.01), C09C1/36(2006.01), C09C3/06(2006.01), C09C3/08(2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用する電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 3-51645 B2 (三菱マテリアル株式会社) 1991.08.07, 特許請求の範囲, 実施例, 表1 (ファミリーなし)	1-4 5
X Y	JP 2-22110 A (チオサイトグループ ビーエル) 1990.01.25, 特許請求の範囲, 実施例, 第4頁左下欄第17行-第5頁左上欄第14行 & US 5002646 A1	1-4 5
Y	JP 8-59240 A (三菱マテリアル株式会社) 1996.03.05, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.03.2006

国際調査報告の発送日

20.03.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

9343

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-195125 A (日本板硝子株式会社) 1992. 07. 15, 特許請求の範囲, 実施例 & US 5204772 A1 & EP 488180 A2	1-5