

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02820585.5

[51] Int. Cl.

C09B 67/22 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100335564C

[22] 申请日 2002.10.10 [21] 申请号 02820585.5

[30] 优先权

[32] 2001.10.19 [33] EP [31] 01811024.7

[86] 国际申请 PCT/EP2002/011348 2002.10.10

[87] 国际公布 WO2003/035770 英 2003.5.1

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.16

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 V·哈尔-古莱 T·德诺

[56] 参考文献

US-6013415A 2000.1.11

US-4077972A 1978.3.7

JP-2001-42117A 2001.2.16

EP-1146087A1 2001.10.17

JP-11-310716A 1999.11.9

EP-1130065A2 2001.9.5

审查员 康 蕾

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 孟凡宏

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

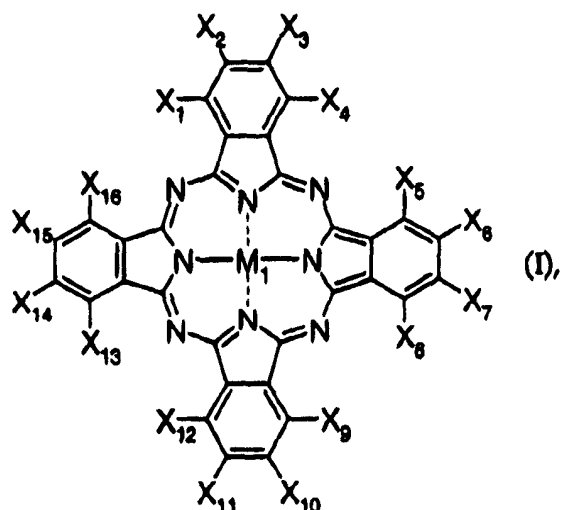
可用于滤色片和 LCD 的绿颜料组合物的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及绿滤色片和 LCD 领域。现已发现,通过将卤化酞菁颜料与双偶氮缩合物、巴比妥酸或遇氮喹诺酮系列黄色颜料一起进行盐捏合,得到了在配色、化学和物理性质方面有惊人改进的颜料。该方法在有机液体存在下进行,没有粘合剂存在,或者任选地有相对少量的粘合剂存在。要求保护该方法本身以及用该方法得到的绿颜料组合物和含有该组合物的各种组合物。

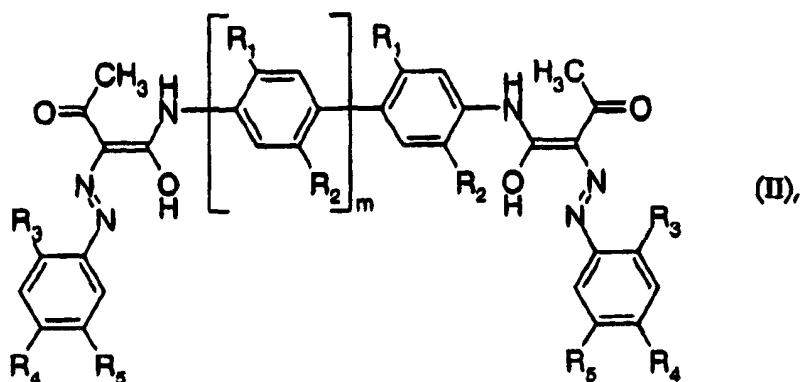
1. 一种制造颜料形式着色剂组合物的方法，该方法包括对含有以下组分的混合物在-20至180℃施加剪切力，所述剪切力足以通过捏合将任何着色剂颗粒都破碎至尺寸小于0.2 μm：

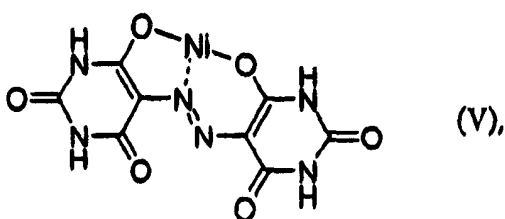
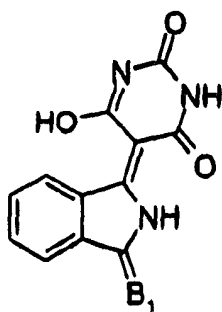
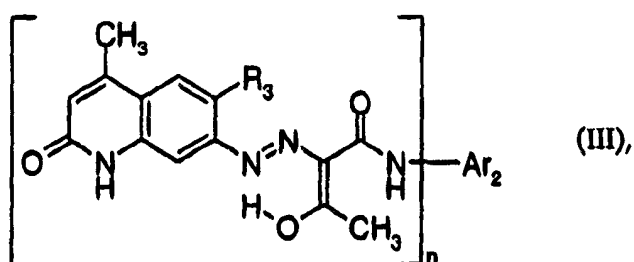
- 一种式(I)的酞菁化合物或其混合物



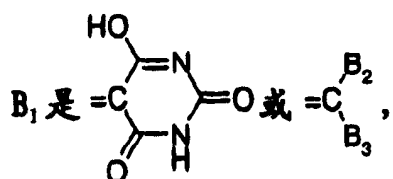
其中 M_1 是 H_2 、Cu、Zn、Fe、Ni、Pd、VO、MnO 或 TiO ， X_1 至 X_{16} 是 H、Br 或 Cl， X_1 至 X_{16} 中至少一个是 Cl；

- 选自式(II)、(III)、(IV)和(V)及其互变异构体的化合物或其混合物，





其中 m 是 0 或 1, n 是 1 或 2,



B_2 和 B_3 彼此独立地是 CN、CONR₆R₇ 或 CONR₆Ar₁,

R_1 和 R_2 彼此独立地是 Cl, R₆ 或 OR₆,

R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地是 H、F、Cl、R₆、CF₃、OR₆、CONR₆R₇、
CONR₆Ar₁、SO₂NR₆R₇ 或 SO₂NR₆Ar₁, 和

R_6 和 R_7 是 H、C₁-C₈ 烷基或 C₃-C₈ 环烷基,

Ar₁ 是苯基、苄基、联苯基、萘基、苯氧基苯基、苯硫基苯基
或卟啉基, 它是未被取代的或被独立选自 F、Br、Cl、R₆、CF₃、OR₆、
COOR₆、CN、CONR₆R₇ 或 CONR₆Ar₁ 的 1-5 个取代基取代,

当 n 是 1 时, Ar₂ 是苯基、苄基、联苯基、萘基、苯氧基苯基、
苯硫基苯基或卟啉基; 当 n 是 2 时, Ar₂ 是亚苯基、亚联苯基、亚
萘基、氧联二苯基、硫联二苯基或亚卟啉基, 它们均是未被取代
的, 或者被选自下述基团的 1-5 个取代基取代:

F, Br, Cl, R₆, CF₃, OR₆, COOR₆, CN, CONR₆R₇,
CONR₆Ar₃, NR₆COR₇, NR₆COAr₃, NR₆SO₂R₇, NR₆SO₂Ar₃, NO₂, SO₂NR₆Ar₃, SO₃M₂
或 COOM₂,

其中 M₂ 是 H、Na、Li、K、Ca_{1/2}、Sr_{1/2}、Ba_{1/2}、Mg_{1/2} 或是被 NH₄⁺ 或者伯铵、仲铵、叔铵或季铵中和的负电荷,

Ar₃ 是苯基、苄基、联苯基、萘基、苯氧基苯基、苯硫基苯基或卟啉基, 它是未被取代的或是被 1-5 个独立选自 F、Br、Cl、R₆、CF₃、OR₆ 或 NO₂ 的取代基取代;

- 一种研磨助剂; 和
- 一种有机液体。

2. 权利要求 1 的方法, 其中剪切力的特征是剪切力梯度为 300 至 20000 S⁻¹。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中包括一个附加的预备步骤, 在该步骤中使式 (II)、(III)、(IV) 和/或 (V) 的粗化合物与一种无机盐一起经受加速作用, 特征在于切向速度至少为 10 m/S 的转子的作用, 以致于由于摩擦作用温度达到至少 80℃, 并得到表面积至少为 60 m²/g 的细小粒度。

4. 权利要求 3 的方法, 其中在附加的预备步骤中, 式 (I) 酞菁与一种无机盐一起, 经受加速作用, 特征在于切向速度至少为 10 m/S 的转子的作用, 以致于由于摩擦作用温度达到至少 80℃, 并得到表面积至少为 60 m²/g 的细小粒度。

5. 利用权利要求 1、2、3 或 4 得到的颜料。

6. 一种整体着色的高分子量有机材料, 其中含有:

(a) 占 (a) 和 (b) 总重量 0.05-70% 的一种权利要求 5 的颜料, 和

(b) 占 (a) 和 (b) 总重量 99.95-30% 的高分子量有机材料。

7. 权利要求 6 的材料, 该材料是滤色片或印刷品。

8. 用于含权利要求 5 的颜料的印刷油墨浓缩物的一种印刷油墨。

9. 权利要求 7 中所述的滤色片在电光学系统中的应用。

可用于滤色片和LCD的 绿颜料组合物的制备方法

本发明涉及绿色滤色片和液晶显示器(LCD)领域。已经发现,通过将卤化的酞菁颜料与一种双偶氮缩合物、巴比妥酸或偶氮喹诺酮系列的黄颜料一起进行盐捏合,得到了在配色、化学和物理性质方面有惊人改进的颜料。该方法在有机液体存在下进行,没有粘合剂存在,或者任选地有相对少量的粘合剂存在。

至今还没有能单独满足关于滤色片的国际规格严格要求(计算机, NTSC, PAL, SECAM, 例如目标区域 $x \geq 0.31/y \geq 0.47/Y \approx 75$) 的绿色颜料。由于这个原因, 在本领域为制造用于滤色片的绿色组合物, 通常的作法是将黄和蓝或绿颜料一起在溶剂或粘合剂中分散。然而, 这种方法极难控制; 虽然已经提出了很多特殊的方法和组合物用以改进, 但它们全都非常依赖于所选择的颜料、溶剂、粘合剂和方法。实际上, 蓝色、红色和绿色颜料各自要求完全不同的方法。

另外, 色点(通常是定义在 CIE 1931 x, y 色度图中), 尤其是尽可能高的透明度, 还不能以完全令人满意的方式相匹配。

EP-A-0 899 288 公开了一种通过研磨颜料绿 7 和一种树脂进行分散的方法(此颜料和以后所有颜料均参照 Colour Index 命名)。

US-5, 821, 016 公开了用于滤色片的组合物, 其中先将颜料绿 7、36 或 37 与颜料黄 83 或 139 的混合物分散在溶剂中。在一项实施例中颜料绿 36 与颜料黄 83 的比例是 11:4。

EP-A-0 902 327 和 US-6, 013, 415 公开了通过在聚合物粘合剂体系中分别分散颜料绿 36 和颜料黄 83 (83:17), 颜料绿 36 和颜料黄 150 (60:40) 或者颜料绿 7 和颜料黄 83 (65:35), 制得对辐射敏感的组合物。

在 US-6, 100, 312 中公开了另一些辐射敏感的彩色组合物, 其中含有例如颜料绿 7、36 或 37 与颜料黄 139、150 或 185 的混合物。

JP-A-10/160928 公开了一种用于高透光率的绿色滤色片的涂料组合物, 其中含有颜料绿 36 与颜料黄 150 或 185 (2:1-10:9) 的混合物, 是由通过在固体树脂中将颜料细分制成的粉状颜料得到的。

JP-A-11/072616 公开了光敏性组合物，其中含有喹诺酞酮化合物，例如颜料黄 138，和与其组合的颜料绿 7 或 36，以及任选存在的颜料黄 93、139 和 150。在一项实施例中，颜料绿 36 和颜料黄 93 按 48:52 的重量比使用。

JP-A-11/256053 和 JP-A-11/310716 公开了绿色树脂组合物，其中含有分散于其中的绿颜料和颜料黄 138 或者颜料黄 185。这些颜料和粘合剂光一起分散于溶剂中。

JP-A-11/349840 公开了氯化物含量降低的彩色糊剂，其中含有颜料绿 7、颜料绿 36、颜料绿 37、颜料黄 93、颜料黄 95、颜料黄 138 或颜料黄 139。

JP-A-2001/042117 公开了用于绿滤色片的绿色组合物，其制法是先对颜料黄 138 进行盐捏合，然后将其与颜料绿 36 及任选加入的最高达 20%重量的颜料黄 150 一起分散在组合物中。其中特意提到，捏合得过细的颜料黄 150 会减小该绿色组合物的分散稳定性。

最后，WO-98/45756 公开了可用于滤色片的高度透明的彩色组合物，其中含有双偶氮黄和氨基取代的酞菁颜料（根据它们的对称性或不对称性选择）。该颗粒极细。然而，实施例中的方法要求将颗粒可逆地转化成“潜在”可溶的形式，这对于没有氨基或羟基的卤化酞菁化合物是不可能。另一种作法是，直接向组合物中掺入极细的颜料而不是原位生成，这导致没有解决的流变学问题。

本发明提供一种用途广泛的绿颜料，它合适掺加到至今已知的或未来的用于滤色片的组合物中，尤其是辐射敏感性组合物中，操作容易，且效果优异。熟练的技术人员会认识到，本发明的颜料是曾经提到或者看来想要的任何种类透明的绿色着色剂或着色剂组合物的优选替代物。

透明度、色饱和度和色调以及化学和物理性质优良，包括但不限于高纯度和游离的或可分离的氯化物含量低，耐光性和耐热性好，以及优良的流变性质和分散稳定性。

盐捏合的基本原理是本领域所熟知的。

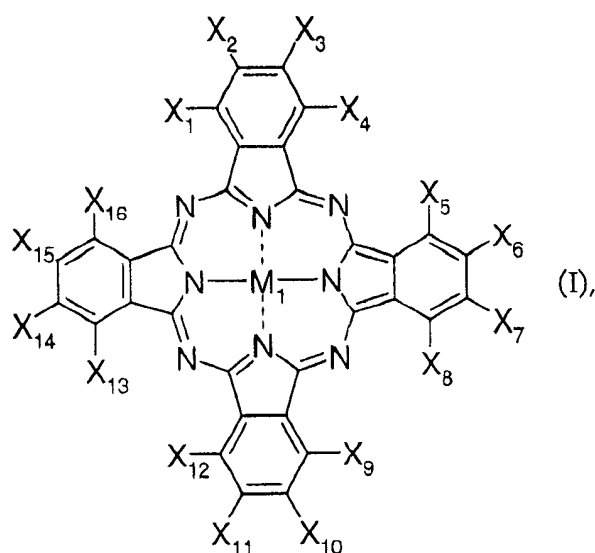
WO-00/56819 公开了二酮基吡咯并吡咯与喹吡啶酮颜料一起盐捏合而不形成固溶体的方法。其优点是研磨效率提高、色强度高以及由于喹吡啶酮较少而色饱和度较高。

W0-01/04215 公开了一种两步方法，其中先将颜料或颜料混合物转化成基本上无定形的细粒形式，然后与一种有机液体捏合。得到了配色性能改进的颜料紫 23 和颜料红 254。

W0-01/09252 公开了无铜的酞菁颜料在分子中有至少一个氧化或氧化基团的水溶性有机液体存在下的盐捏合。

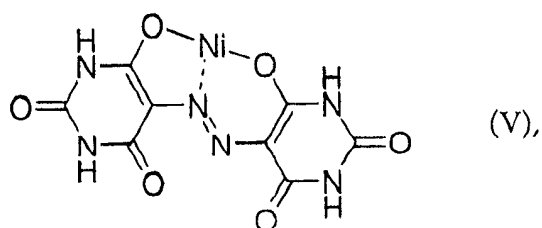
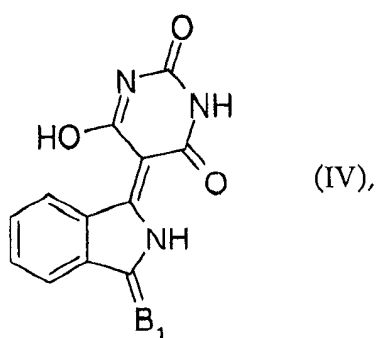
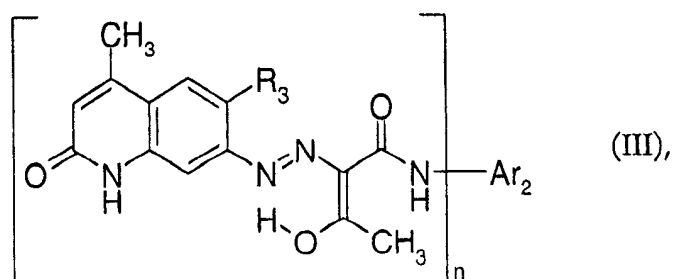
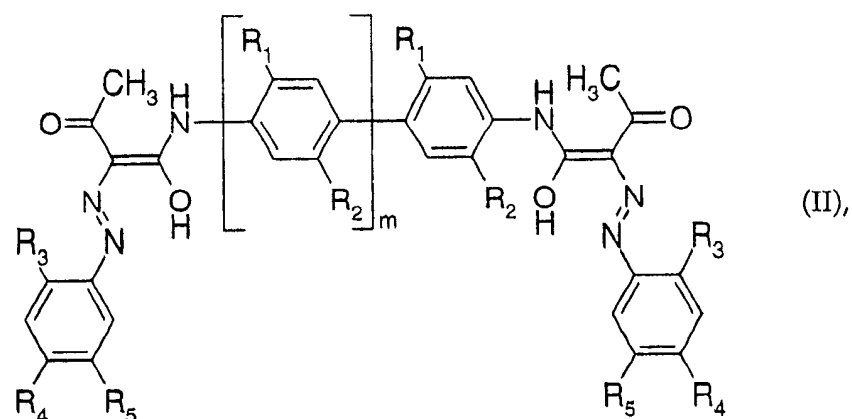
现已发现，利用一种制造颜料形式的着色剂组合物的方法，得到了性能改进（尤其是在滤色片中）的绿色颜料，该方法包括使一种混合物在 -20°C 至 180°C 下经受剪切作用，所述混合物含有：

- 一种式 (I) 的酞菁化合物或其混合物

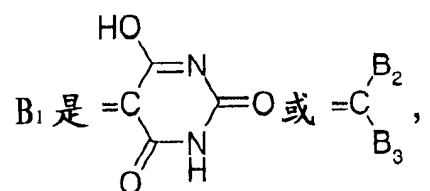


其中 M_1 是 H_2 、Cu、Zn、Fe、Ni、Pd、VO、MnO 和 TiO， X_1 至 X_{16} 是 H、Br 或 Cl， X_1 至 X_{16} 中至少一个是 Cl；

- 选自式 (II)、(III)、(IV) 和 (V) 及其互变异构体的化合物或其混合物，



其中 m 是 0 或 1, n 是 1 或 2,



B_2 和 B_3 彼此独立地是 CN 、 CONR_6R_7 或 CONR_6Ar_1 ,

R_1 和 R_2 彼此独立地是 Cl , R_6 或 OR_6 ,

R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地是 H 、 F 、 Cl 、 R_6 、 CF_3 、 OR_6 、 CONR_6R_7 、 CONR_6Ar_1 、 $\text{SO}_2\text{NR}_6\text{R}_7$ 或 $\text{SO}_2\text{NR}_6\text{Ar}_1$, 和

R_6 和 R_7 是 H、 C_1 - C_8 烷基或 C_5 - C_8 环烷基,

Ar_1 是苯基、苄基、联苯基、萘基、苯氧基苯基、苯硫基苯基或吡唑基, 它是未被取代的或被独立选自 F、Br、Cl、 R_6 、 CF_3 、 OR_6 、 $COOR_6$ 、CN、 $CONR_6R_7$ 或 $CONR_6Ar_3$ 的 1-5 个取代基取代,

当 n 是 1 时, Ar_2 是苯基、苄基、联苯基、萘基、苯氧基苯基、苯硫基苯基或吡唑基; 当 n 是 2 时, Ar_2 是亚苯基、亚苄基、亚联苯基、亚萘基、氧联二苯基、硫联二苯基或亚吡唑基, 它们均是未被取代的, 或者被选自下述基团的 1-5 个取代基取代:

$F, Br, Cl, R_6, CF_3, OR_6, COOR_6, CN, CONR_6R_7,$

$CONR_6Ar_3, NR_6COR_7, NR_6COAr_3, NR_6SO_2R_7, NR_6SO_2Ar_3, NO_2, SO_2NR_6Ar_3, SO_3M_2$
或 $COOM_2,$

其中 M_2 是 H、Na、Li、K、 $Ca_{1/2}$ 、 $Sr_{1/2}$ 、 $Ba_{1/2}$ 、 $Mg_{1/2}$ 或是被 NH_4^+ 或者伯铵、仲铵、叔铵或季铵中和的负电荷,

Ar_3 是苯基、苄基、联苯基、萘基、苯氧基苯基、苯硫基苯基或吡唑基, 它是未被取代的或是被 1-5 个独立选自 F、Br、Cl、 R_6 、 CF_3 、 OR_6 或 NO_2 的取代基取代;

- 一种研磨助剂; 和
- 一种有机液体。

可以存在其它组分, 例如树脂。但是, 经受剪切力的混合物最好只含上述组分。该剪切力优选以 $300-20000\ S^{-1}$ 的剪切梯度为特征。

式 (I) 化合物的实例是颜料绿 7、颜料绿 36 和颜料绿 37。 M_1 最宜为 Cu。优选 X_1 至 X_{16} 中的 4-16 个 (最好是 8-16 个) 是 Cl, 而且 X_1 至 X_{16} 中没有一个或者 1-8 个是 Br。

式 (II)、(IV) 或 (V) 化合物的实例是颜料黄 93、颜料黄 94、颜料黄 95、颜料黄 128、颜料黄 139、颜料黄 150、颜料黄 166 或颜料黄 185。优选 R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地是 Cl 或 CH_3 (特别是 $R_3=Cl$), 而且 R_4 和 R_5 中的一个为 H, 另一个是 $CONH_2$ 或 $CONHAr$ (特别是 $R_4=H$ 和 $R_5=CONHAr$)。 R_6 优选是 CH_3 或 C_2H_5 , 最优选的是 CH_3 。 Ar_1 和 Ar_2 优选是被取代一次或两次的苯基, Ar_3 优选是未被取代或取代一次的苯基。 B_1 优选是 CN, B_3 优选是 $CONR_6Ar_3$ 。

目前优选的式 III 化合物的实例公开于 WO 02/34839 和 CH-B-585247。更优选的是式 (III) 中 R_3 为 Cl, n 为 1。最优选的是 WO 02/34839

的实施例 1-21 的化合物，特别是实施例 4 的化合物。其它实例可见 US-3,119,808 或 US-4,220,586。

式 (II)、(III)、(IV) 和/或 (V) 化合物的总量宜为酞菁重量的 1-200%，通常是 3-120%，优选为 5-90%，最好是 10-70%。

剪切力应当是在研磨助剂的帮助下足以将任何着色剂颗粒都破碎至尺寸小于 0.2 μm ，优选小于 0.12 μm ；这最适宜通过将物料捏合来实现。

所形成的颜料具有优越的坚牢度，通常比表面为 60-180 m^2/g ，优选为 80-120 m^2/g 或 120-150 m^2/g （取决于用途）。比表面可以用例如使用 N_2 气的 BET 法测定。

为进行捏合，需要时可加入熟练技术人员已知的惰性添加剂，例如粘合剂、填料、消泡剂、分散剂和其它添加剂，它们可以按照任何所需要的已知数量加入，这取决于该惰性添加剂和追求的效果，可以是颜料粗品重量的 1 ppm 直至 5 倍。如果加入粘合剂，根据其数量，比表面可以下降至上述水平的一半。

本文所说的研磨助剂是指用来促进式 (I) 的酞菁和式 (II)、(III)、(IV) 和/或 (V) 化合物利用磨碎/研磨技术由粗品到颜料的尺寸减小的任何物质。适合用于本发明方法的研磨辅助物质包括例如有机盐（如甲酸钠或乙酸钠）、有机化合物（如尿素、芳基磺酸（CA-B-695548）、糖、苯二甲酰亚胺、邻苯二甲酸酐）或者特别优选的晶态无机盐，以及它们的混合物。所用的无机盐优选是硫酸铝、硫酸钠、氯化钙、氯化钾或氯化钠，如果希望和可能，它们可以含有结晶水；特别优选的是硫酸钠，氯化钾或氯化钠。

研磨助剂及式 (I) 的酞菁和式 (II)、(III)、(IV) 和/或 (V) 化合物应该在有机液体中溶解性差；它们在 20℃ 时溶解度宜 $\leq 100 \text{ mg/l}$ ，优选在 20℃ 时溶解度 $\leq 10 \text{ mg/l}$ 特别优选它们在 20℃ 时基本上不溶（即，在用同一液体 1:1 稀释并于 10 mm 内径的玻璃管内离心后，上层液相没有颜色）。

优选使用平均粒度为 5-200 μm 的盐，特别优选平均粒度为 10-50 μm 的盐。研磨助剂优选在水中可溶解到至少 10 g/ml。

有机液体应当是惰性的并且优选是充分亲水的，以便使用该有机液体重量的 20 倍的水可以从滤饼中洗出 98% 重量的有机液体。该有机液体最好是在水中可溶解到至少 10 g/ml。

作为有机液体，优选使用酮，酯，酰胺，砜，亚砜，硝基化合物，或是一、二或三羟基- C_2-C_{12} 链烷烃化合物，该化合物可以被1或2个氧基取代并且其一个或多个羟基可以用 C_1-C_8 烷基醚化或者用 C_1-C_8 烷基羰基酯化，或是它们的混合物。特别优选该酮、酯、酰胺、砜、亚砜或硝基化合物是脂族或脂环族化合物。如果需要，可以使用其它有机液体，例如醇或二醇。

有机液体本身应是中性的，虽然通常的少量酸性和碱性杂质不会是破坏性的。中性有机液体的说明性实例（绝非对本发明的限制）是甘油三乙酸酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙基甲基酮、环己酮、双丙酮醇、乙酸丁酯、硝基甲烷、二甲基亚砜和环丁砜。特别优选的是酮、酰胺、砜或亚砜，例如二甲基亚砜、环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺，尤其是，双丙酮醚。

捏合期间的温度宜为 -20°C 至刚好低于有机液体的沸点，特别是从约 0°C 直至约 100°C ，优选 $10-60^{\circ}\text{C}$ 。应该调节转速，为要时要考虑冷却，使得被捏合的组合物在均一的剪切作用下均匀运动，同时温度不上升到本发明的温度范围之上。局部过热或机构超载现象应尽量避免。例如，在5升容量的捏合机中于50-150 rpm的转速和6-24小时的捏合时间下得到了出色的结果，这些数字不意味着限制，例如在更大的装置中转速可以较低。

有机液体与无机盐的比例优选为1 ml:6 g至3 ml:7 g，而有机液体与无机盐、式(I)的酞菁和式(II)、(III)、(IV)和/或(V)化合物的总重量之比是从1 ml:2.5 g至1 ml:7.5 g。式(I)酞菁和式(II)、(III)、(IV)和/或(V)化合物与晶态无机盐的重量比优选为1:4至1:12。

在捏合后，最好用水、尤其是软化水洗无机盐和有机液体。干燥优选在 -20°C 至 $250^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ 至 10^5 Pa下进行，特别优选 $25-100^{\circ}\text{C}/10^2-10^5$ Pa或者 $100-200^{\circ}\text{C}/10^4-10^5$ Pa，尤其优选 $80^{\circ}\text{C}/10^4$ Pa左右。

式(I)的酞菁和式(II)、(III)、(IV)和/或(V)化合物可以以粗品、颜料级甚至更小的颗粒大小形式，例如单个粒子难以觉察的形式使用。

还已发现, 如果使用表面积至少为 $60 \text{ m}^2/\text{g}$, 优选至少为 $125 \text{ m}^2/\text{g}$ 的细粒度的式 (I) 酞菁, 尤其是式 (II)、(III)、(IV) 和/或 (V) 化合物, 作为起始材料, 可以得到特别优越的结果。式 (II)、(III)、(IV) 和/或 (V) 化合物特别优选以单个粒子难以觉察的形式使用, 基本上为无定形相则更好。

式 (II)、(III)、(IV) 和/或 (V) 化合物的基本上无定形的本质是由熟练技术人员根据他们的一般知识, 例如根据 X 射线衍射图识别的。如果使用 US 4, 253, 839 中定义的 X 射线指数, 则该指数宜小于 4, 优选小于 2, 特别优选从 0 到 1.5。

一种已证实对于制备难以逐个觉察的粒子和降低结晶度特别有效的方法是将粗颜料与研磨助剂如无机盐一起, 经受很高的加速作用, 例如切向速度至少为 10 m/S 的转子的作用, 以致于由于摩擦作用而达到至少 80°C 的温度。

称作高速混合器或加热混合器的混合器是熟练技术人员已知的。它们包括一个静止的容器和一个或多个可以高转速运转的转子。这些装置的结构被设计成容器内存在的所有物质都连续运动, 并且每个颗粒都与转子反复接触。转子可以具有例如螺旋桨、叶轮或锯齿形轮等形状。这类装置可以由例如 Diosna, Drais 或 Henschel 得到, 最新型号达到了最高约 40 m/S 的切向速度。

优选使用其中切向速度为 $15\text{--}40 \text{ m/S}$, 无机盐与粗颜料之比为 1:1 至 1:12 的高速或加热混合器。切向速度至少为 30 m/S 则特别有效。超过 40 直至约 60 m/S 的切向速度对于实施本发明是完全理想的, 但遗憾的是由于设备问题只能以很大的代价实现。 $20\text{--}30 \text{ m/S}$ 的切向速度是特别经济的, 特别优选使用的无机盐与粗颜料之比为 1:4 至 1:8。

还发现, 使用相对较大的设备不仅能有一定的生产量, 而且还得到出乎意料的较好效果。例如, 极其优选每批处理约 $10\text{--}1000 \text{ kg}$ 颜料。使用更大的设备 (最高约 10000 kg) 和使用连续工作的设备 (倘若其设计使得任何颜料粒子的最小停留时间都长得足以得到所要求的结果) 当然也是可取的。然而这类装置需要高额投资。

处理时间与物质的总量、转速和冷却情况有关。一般, 处理时间为 1 分钟至 72 小时, 优选从 10 分钟到 5 小时, 特别优选从 3 分至 2

小时。温度优选上升到 100-200℃，特别优选到 120-170℃，最优选 130-160℃。

合适的研磨助剂与上述的相同。已经发现，如果使用较粗的无机盐，优选平均粒度（粒子大小分布的最大值）为 200 μm 至 1 mm 的盐，可得到令人吃惊的更好结果。

因此，本发明还涉及包括一个附加的预备步骤的本发明方法，其中将式 (II)、(III)、(IV) 和/或 (V) 化合物粗品与一种无机盐一起经受很高的加速作用，例如切向速度至少为 10 m/s 的转子的作用，以致于由于摩擦作用而达到至少 80℃ 的温度，并得到表面积至少为 60 m²/g 的细小粒度。此方法进行最好不存在液体以及熔点或玻璃化转变温度 (T_g) 低于干磨期间达到的最高温度的化合物。

在本发明的另一实施方案中，式 (I) 的酞菁也在相同的条件下进行干法预磨。因此，本发明还涉及一种方法，其中在附加的预备步骤中，式 (I) 的酞菁也与无机盐一起经受很高的加速作用，例如切向速度至少为 10 m/s 的转子的作用，以致于由于摩擦作用达到至少 80℃ 的温度，并得到表面积至少为 60 m²/g 的细小粒度。

高速预磨在式 (III) 化合物的情形特别有利。在 WO-01/04215 中公开了关于此方法的更多细节。

如果需要，在高速研磨期间或捏合期间（在开始捏合时或在捏合期间的任何时刻）加入另外的颜料，例如颜料黄 1、3、12、13、14、15、53、63、73、74、83、93、109、110、111、119、120、129、134、147、151、154、164、168、174、175、180、181、184、188、191:1、194 或 199。

一种或多种的其它着色剂例如上述的黄颜料（或其它颜色）的加入一般只是小量，刚刚足以将过高的色度减小到所要求的 X 和 Y 值。这种调节容易实现即时可得的大的色域。

除了加入或者代之以其它着色剂，也可以加入已知的分散剂或流变改进剂，例如磺化的或 Mannich-取代的颜料，特别是属于酞菁型或无色型的那些。

本发明方法比先前的方法简单并容易进行质量控制。

根据本发明得到的绿颜料的引人注目的特点是高的色饱和度（色度）和优良的色强度，透明度，流变性质，可分散性和分散稳定性，

以及在滤色片中的优良的成图案能力、反衬度、亮度和双折射率。它们具有很吸引人的绿色色调，优良的坚牢度、良好的透明度和良好的光泽。在加热时不会产生极其不希望出现的游离的氯离子。

利用本发明方法得到的绿颜料的性质比通过简单地将各组分一起混合或分散得到的颜料组合物要好。颜色和粒子大小分布更均匀，结果使 LCD 中缺失的像素数目减少。更令人吃惊的是，氯化酞菁的絮凝倾向显著改善（偶而发生甚至完全防止），分散性明显提高，甚至不加入分散剂或表面活性化合物。另外，在约 530 ± 20 nm 区域的透光率增加，同时在 600 nm 以上、尤其是约 640 ± 20 nm 处的透光率增加。再者，与式 (II)、(III)、(IV) 化合物，特别是式 (V) 化合物黄颜料的粒度太细（研磨过度）有关的色强度损失和分散性问题出乎意料地可以避免，从而在 LCD 领域能实现更薄的层厚和显著的改进。

对于熟练技术人员，显然可以将本发明的绿滤色片与已知的蓝和红滤色片组合以得到三原色全色体系。

目前，用本发明方法得到的产品的结构还未被阐明（复合粒子或固溶体），不过根据性质显然它们与化学纯颗粒的简单混合物或分散体不同。因此，本发明还涉及可以通过本发明方法得到的颜料组合物。

本发明的颜料可以以纯形式分离和干燥，在这种情况下它随后容易用例如球磨机、珠磨机和三辊滚轧机分散在塑料、油漆和油墨中。它也可以以湿的压滤饼的形式直接用于制备颜料组合物。

本发明的颜料分散体非常适合例如以浓缩物形式制备具有优良的应用性能、尤其是具有透明度及色强度高的吸引人的绿颜色的油墨。

如果需要，为了改善应用性能，可以在本发明的颜料分离之前或分离期间加入常用的添加剂，例如粘合剂。因为有添加剂存在，由于不相容性，常常造成可能的应用领域受到限制，所以最好是限制它们的加入。已发现的一个很特殊的优点是分离出的不带添加剂的颜料与含水介质和非水介质都能很好相容，从而在两种情形都得到出乎意料的良好应用。

本发明还涉及本发明颜料在滤色片中的应用，该滤色片本身可用

于例如电光学系统，例如TV屏、液晶显示器、电荷耦合装置、等离子体显示器或电致发光显示器等。这些可以是例如主动式（扭曲向列）或被动式（超扭曲向列）铁电显示器或发光二极管。

本发明绿颜料通常以在有机溶剂或水中的分散体的形式用于制造滤色片。有几种制造这些滤色片的方法，它们可归为两大类：

- 在施用直接图案化；
- 在施用颜料后图案化。

直接图案化可以通过几种印刷技术实现，例如冲击式（胶印、柔性版印刷、压凸印刷、活版印刷）以及非冲击式（喷墨技术）印刷。

其它直接图案化技术是基于层压方法，电子放电法如电子沉积，和一些特殊的彩色打样法，例如所谓的 Chromalin™ 方法（DuPont）。

对于冲击式印刷技术，颜料可以用标准的解聚方法（Skandex, Dynamil, Dispermat 等）在分散剂和聚合物粘合剂存在下分散于水或有机溶剂中以得到油墨。本领域已知的任何分散技术，包括溶剂、分散剂和粘合剂的选择，均可使用。油墨的类型及其粘度取决于施用方法，这是熟练技术人员所公知的。最常用的粘合剂是（甲基）丙烯酸酯、环氧树脂、PVA、聚酰亚胺、Novolak 体系等以及这些聚合物的组合，本发明当然不限于这些粘合剂。

油墨分散体随后可以在任何类型的标准印刷机械上印刷。粘合剂体系的固化优选加热方法完成。三种颜色可以一次施加，或是在不同的印刷步骤施加，中间有干燥和/或固化步骤，例如在三步印刷的每一步印刷一种颜色。

用于喷墨（例如压电喷墨或气泡喷墨）的油墨，可以同样制备。它们通常含有分散在水中和/或多种亲水性有机溶剂之一或混合物中的颜料和与其组合的分散剂和粘合剂。

对于喷墨印刷，可以使用标准的喷墨印刷机或者可以造一台专用的印刷机以便使例如印刷速度等最优化。

对于层压技术，象热转印等技术一样，必须制成一个卷筒系统：将颜料借助分散剂和粘合剂分散在溶剂或水中，涂覆在箔材上并干燥之。该颜料/粘合剂体系可以借助能量（UV、IR、热、压力等）以图案方式或是均匀地转移到滤色片基材上。根据所采用的技术，可以只转

移着色剂（染料扩散或升华转印），或者着色剂分散体可以包括粘合剂在内地整个转移（蜡转印）。

对于电沉积，颜料必须与一种离子化聚合物一起分散在水中。借助电流的作用，该离子化聚合物在阳极或阴极上去离子化而变成不溶解，于是和颜料一起沉积。这可以利用光致刻蚀剂在形成图案的或以图案方式屏蔽的（透明的）光电导体如ITO等上面完成。

Chromalin™方法使用沉积在滤色片基材上的光敏性物质。该物质在受到紫外照射时变粘。将含有颜料和聚合物的混合物或复合物的所谓“调色剂”分布在基材上并粘结在发粘的部分。这一过程必须进行3~4次以得到红、绿、蓝和最终黑色。

施加后图案化是一种主要以已知的光刻胶技术为基础的方法，其中将颜料分散在光刻胶组合物中。其它方法是借助分离的光刻胶或层压技术间接图案化。

颜料可以用任何标准方法，例如以上对印刷方法所述的方法，分散到光刻胶中。粘合剂体系也可以相同。其它合适的组合物描述在例如EP-B-654711、WO-98/45756或WO-98/45757中。

光刻胶含有光引发剂和一种可聚合交联的单体（负性自由基聚合），一种将聚合物本身交联的物质（例如光生酸产生剂等）或一种以化学方式改变聚合物在某些显影介质中的溶解度的物质。然而，如果一些聚合物在加热过程中发生化学变化，造成在所述显影介质中的溶解度改变，则这种方法也可以用热（例如用热阵列或近红外光束）代替UV来进行。这样就不需要光引发剂。

将光敏或热敏物质涂覆在滤色片基材上，干燥并用紫外光（或热）照射，有时再次焙烤（光生酸产生剂），用显影介质（多数是碱）显影。在最后这步中只有未曝光（负性体系）或曝光（正性体系）部分被洗掉，得到所要的图案。这一操作必须对使用的所有颜色重复进行。

光敏层压技术采用相同的原理，仅有的区别是涂布技术。象上述一样地涂覆光敏体系，然而涂在卷筒而不是滤色片基材上。将箔材放置在滤色片基材上，借助热和/或压力将光敏层转移。

间接法使用上述的聚合物粘合剂但不加光敏性组分，利用涂覆在该加颜料的防蚀涂层顶上的外加光刻胶。在光刻胶图案化期间，加颜

料的抗蚀涂层也形成图案。该光刻胶必须随后除掉。

在教科书、评述和其它科学文章中可以找到关于滤色片制造的更多细节。熟练的技术人员会将本发明与任何这类已知技术的使用相联系。

本发明的滤色片含有本发明的颜料，颜料的浓度宜为含颜料层总重量的 1-75%，优选为 5-50%，特别优选为 25-40%。这些数值同样适用于油墨浓缩物、油墨和印刷品上的干墨。

因此，本发明还提供了一种滤色片，其中包含一个透明基材和一个薄层，该层中含有占该层总重量 1-75%，优选 5-50%，特别优选 25-40% 的分散在分子量有机材料中的本发明的颜料。所述基材最好是基本上无色的（在 400-700 nm 的整个可见光范围 $T \geq 95\%$ ）。

粘合剂可以是如下定义的任何高分子量有机物质，上述的粘合剂材料仅是示例。

用于制造滤色片的油墨或光刻胶含有本发明的颜料，其浓度宜为油墨或光刻胶总重量约 0.01-40%，优选为 1-25%，特别优选为 5-10%。

因此，本发明还提供了一种用于制造滤色片的组合物，其中含有分散于其中的占组合物总重量 0.01-40%、优选 1-25%、特别优选 5-10% 的本发明的颜料。

本发明的颜料最后还适合用于将高分子量有机材料整体染色。

要根据本发明染色的高分子量有机材料可以是天然来源或合成来源，通常分子量为 10^3 - 10^8 g/mol。所说的材料可以包括例如天然树脂或干性油，橡胶或酪蛋白，或是改性的天然物质，例如氯化橡胶、油改性的醇酸树脂、粘胶、纤维素醚或酯，例如乙酸纤维素、丙酸纤维素、乙酰丁酸纤维素或硝化纤维素，但尤其是全合成的有机聚合物（热固性和热塑性的），例如通过加成聚合、缩聚或聚加成反应得到的，实例有聚烯烃，例如聚乙烯、聚丙烯或聚异丁烯，取代的聚烯烃，例如氯乙烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯腈或丙烯酸酯以及/甲基丙烯酸酯或丁二烯的聚合物，还有上述单体的共聚物，尤其是 ABS 或 EVA。

对于聚加成树脂和缩聚树脂系列，可以提到甲醛与苯酚的称作酚醛树脂的缩聚物，以及甲醛与尿素、硫脲和三聚氰胺（称作氨基树

脂)的缩聚物,作为涂料树脂使用的聚酯,还有饱和树脂(例如醇酸树脂)和不饱和树脂(例如马来树脂)以及线性聚酯和聚酰胺,或聚硅氧烷。

所述的高分子量化合物可以单个存在或作为混合物存在,作为塑性物体或熔体,如果需要,可以将其纺成纤维。

它们也可以是其单体形式或聚合态形式,作为用于涂布材料或印刷油墨的成膜剂或粘合剂以溶解的形式存在,例如亚麻子油清漆、硝化纤维、醇酸树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂或丙烯酸树脂。在用于涂料时,本发明的颜料与平均粒度或表面积相似的相同化学成分的颜料相比有更高的坚牢度。然而,它们在涂料中的应用由于其高透明度而相对有限(例如在金属罩面漆中)。

高分子量有机物质用本发明的颜料着色是通过利用轧制机、混合器或研磨装置将这种颜料(如果需要,以母料的形式)混入到这些基材中。通常,将着色的材料随即用本身已知的技术,例如压延、压塑、挤压、铺展、铸型或注模方法制成所希望的最终形状。为了产生非刚性模件或者减小其脆性,常常最好是在高分子量化合物成形之前向其中掺加称作增塑剂的物质。可以使用的这类增塑剂的实例是磷酸、邻苯二甲酸或癸二酸的酯类。在本发明的方法中,增塑剂可以在掺入含颜料的着色剂之前或之后掺加到聚合物中。为获得不同的色调,另一种可能性是,除了颜料组合物外,还向高分子量有机物质中加入特定的所需数量的填料和/或其它着色成分,例如白色、彩色或黑色颜料,以及效应颜料。

为了将涂布材料和印刷油墨用颜料着色,将高分子量的有机材料和本发明的颜料,单独地或与添加剂如填料、其它颜料、催干剂或增塑剂一起,在有机和/或含水溶剂或溶剂混合物中精细分散或溶解。一种可能的程序是将各个组分单独地或者两种或多种在一起分散或溶解,然后才将所有的组分合并。

因此,另一实施方案还提供了整体着色的高分子量有机材料,其中含有:

(a) 占(a)和(b)总和的0.05-70%重量的一种本发明化合物,和

(b) 占(a)和(b)总和的99.95-30%重量的一种高分子量有

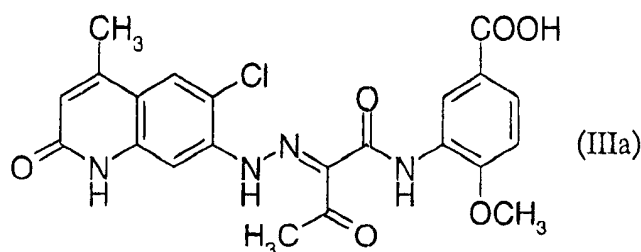
机材料。

所述材料包括配好备用的组合物或由其形成的制品，以及例如颗粒形式的母料。如果需要，按照本发明染色的高分子量有机材料还可以含有常用的添加剂，例如稳定剂。当然，该高分子量有机材料可以在用颜料着色或部分着色后聚合形成。

因此，再一实施方案又提供了一种将高分子量有机材料整体染色的方法，该方法包括向其中或其可聚合的前体中掺入本发明的颜料，例如通过将该高分子量有机材料或可聚合的前体与本发明的颜料组合物（任选地以母料形式）以已知的方式混合并将该混合物加工。

以下实施例示例说明了本发明而不是限制其范围（除非另外指定，“%”总是指%重量）：

实施例 1：将 1 kg 的结构为



的颜料和 4 kg 氯化钠在一只 10 升混合器（FM 10 MBTM, Henschel, Germany）中于 3200 rpm（螺旋桨直径 220 mm）下干磨一小时。

实施例 2：在容量 1 升的实验室捏合机中装入 42 g 颜料绿 36（31 g/m²；3.40 ± 0.05% Cl/61.0 ± 0.5% Br；Irgalite[®] Green 6G, Ciba Specialty Chemicals Inc.）、90 g 实施例 1 的混合物、168 g 氯化钠和 70 ml 双丙酮醇，转速设定为 100 rpm。将捏合机的壁冷却至 30 °C 以便使料温不超过 40-45 °C。8 小时后，慢慢加入 150 ml 去离子水，将形成的混合物倒在布氏漏斗上，用水洗漏斗上的物质，直到洗涤水中无盐。将产物在 80 °C / 3 × 10³ Pa 下干燥 15 小时，然后经筛目大小为 0.4 mm 的筛过筛。

实施例 3:

在一只 100 ml 玻璃容器内装有 78.3 g 锆陶瓷珠、2.52 g 实施例 2 的产物、0.28 g Solsperse[®] 22,000 (Avecia)、0.56 g Solsperse[®] 24,000 (Avecia) 和 12.65 g 丙二醇单甲醚乙酸酯 (MPA, CAS 登记号 108-65-6), 将这些组分在 20℃ 下用一台 Dispermat 在 1000 rpm 搅拌 10 分钟, 在 3000 rpm 搅拌 180 分钟。室温下加入 5.45 g 丙烯酸聚合物粘合剂 (35% 的 MPA 溶液), 在 3000 rpm 下继续搅拌 30 分钟。分离开珠子之后, 将分散体用等量的 MPA 稀释。在一台旋涂装置中将此分散体涂覆在玻璃基材 (Corning 1737-F 型) 上并在 1000 rpm 下旋转 30 秒。在加热板上于 100℃ 干燥该涂层 2 分钟, 在 200℃ 干燥 5 分钟。达到的涂层厚度为 0.284 μm 。此滤色片的透射谱在约 545 nm 处有最大值。三色坐标 (以 F10 作为背面照明, 对 0.4 μm 的层厚计算) 在目标区域内。

实施例 4: 类似于实施例 1 地进行, 不同之处在于, 将 1 kg Irgalite[®] 绿 6G 和 4 kg 特殊盐在一台 Henschel 混合机中于 3200 rpm 下干磨 1 小时。

实施例 5: 类似于实施例 2 地进行, 不同之处在于, 将 42 g 颜料绿 36 和 168 g 氯化钠换成 210 g 实施例 4 的产物。

实施例 6: 类似于实施例 3 地进行, 不同之处在于, 用实施例 5 的产物代替实施例 2 的产物。三色坐标 (以 F10 作为背面照明, 对 0.4 μm 的层厚计算) 在目标区域内。在几乎相同的 Y 值下, X 和 Y 比实施例 3 中约高 8%。

对照实施例: 类似于实施例 3 地进行, 不同之处在于, 用 1.76 g 颜料绿 36 和 0.76 g 结构式 (IIIa) 的颜料代替实施例 2 的产物。三色坐标 (以 F10 作为背面照明, 对 0.4 μm 的层厚计算) 未达到目标区域。无论是在约 530 $\pm$ 20 nm 区域的透光率, 还是在 600 nm 以上区域的吸光度, 其光谱都比实施例 3 和 6 的差。

其它实施例：用颜料绿 7 或 37 代替颜料绿 36，用颜料黄 93、94、95、128、139、150、166 或 185 代替颜料 (IIIa)，以及用颜料 7、36 或 37 与颜料黄 93、94、95、128、139、150、166 或 185 的其它组合，也得到了有利的结果。