



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103261336 B

(45) 授权公告日 2015.04.01

(21) 申请号 201180060184.5

(22) 申请日 2011.10.12

(30) 优先权数据

61/393,398 2010.10.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.06.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/055919 2011.10.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/051264 EN 2012.04.19

(73) 专利权人 卡博特公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 A. 凯利迪斯 A. I. 沙克诺维克

Q. 张 J. B. 卡罗尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

C09C 1/56(2006.01)

(56) 对比文件

US 7605192 B2, 2009.10.20, 第5列第28行-第7列第60行.

US 7605192 B2, 2009.10.20, 第5列第28行-第7列第60行.

JP 特开 2004-47434 A, 2002.02.12, 全文.

CN 1173144 A, 1998.02.11, 全文.

审查员 姜小青

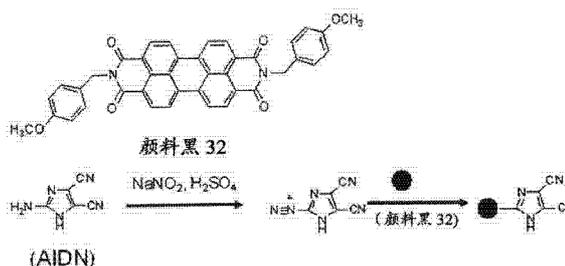
权利要求书3页 说明书25页 附图3页

(54) 发明名称

经表面改性的有机黑色颜料、经表面改性的炭黑、使用它们的颜料混合物、以及包含其的低介电黑色分散体、涂料、膜、黑色矩阵和装置

(57) 摘要

本发明涉及经表面改性的有机黑色颜料、经表面改性的炭黑、由这些颜料形成的颜料混合物及分散体、引入了它们的能固化的组合物、黑色矩阵及产品。所述经表面改性的有机黑色颜料可连接有至少一种具有式 -X-Z 的有机基团,其中,直接连接至所述颜料的 X 代表亚芳基、亚杂芳基、亚烷基、亚芳烷基或亚烷芳基,且 Z 代表至少一个离子基团、至少一个能离子化的基团、至少一个非离子基团、至少一个聚合物型基团、或者它们的任意组合。还公开了具有所述经表面改性的有机黑色颜料的炭黑颜料组合、包含它们的低介电黑色分散体、膜及黑色矩阵。进一步公开了具有这些黑色矩阵的滤色器阵列、以及包括这些滤色器阵列的液晶装置。还提供了制备和制造这些不同材料的方法。



1. 经表面改性的有机黑色颜料,其包括连接有至少一种具有式 $-X-Z$ 的有机基团的有机黑色颜料,其中,直接连接至所述颜料的 X 代表亚杂芳基,且 Z 代表至少一个离子基团、至少一个能离子化的基团、至少一个非离子基团、至少一个聚合物型基团、或者它们的任意组合;其中,所述有机黑色颜料为花黑、苯胺黑、花青黑、或者它们的组合。

2. 权利要求 1 的经表面改性的有机黑色颜料,其中, X 为取代或未取代的亚咪唑基、亚吡唑基、亚噻唑基、亚异噻唑基、亚噁唑基、亚异噁唑基、亚噻吩基、亚呋喃基、亚茆基、亚吡喃基、亚吡咯基、亚吡啶基、亚嘧啶基、亚吲哚基、亚异吲哚基、亚喹啉基、亚异喹啉基、亚喹唑啉基、亚咪唑基、亚噁唑基、亚吡啶基、亚二苯并呋喃基、亚 2H- 苯并吡喃基、或者它们的任意组合。

3. 制造权利要求 1 的经表面改性的有机黑色颜料的方法,包括使有机黑色颜料与由至少一种杂环胺产生的重氮盐在液体反应介质中反应,以将至少一种有机基团连接至所述颜料的表面。

4. 权利要求 3 的方法,所述方法包括将聚合物共价连接至包括有机黑色颜料的颜料上,其包括通过经氨基苯基 $-(2- \text{硫酸根合乙基})- \text{砒} (\text{APSES})$ 重氮盐处理的颜料与胺封端的聚氧化烯在碱性 pH 下的反应,将一种或多种聚合物连接至所述有机黑色颜料。

5. 权利要求 1 的经表面改性的有机黑色颜料与炭黑的混合物。

6. 颜料分散体,其包括媒介物、任选的分散剂、以及权利要求 1 的经表面改性的有机黑色颜料。

7. 权利要求 6 的颜料分散体,其中,所述分散剂存在且包括胺封端的聚氧化烯或经由苯基磺乙基氨基连接至有机黑色颜料表面的聚氧化烯。

8. 权利要求 6 的颜料分散体,其中,所述分散剂存在且包括直接连接至所述有机黑色颜料的 $-\text{Ph}-$ 聚氧化烯,其中 Ph 为苯基。

9. 权利要求 6 的颜料分散体,其中,所述分散剂存在且包括带有对处理的颜料表面具有亲和力的多个锚定位点的聚合物。

10. 权利要求 9 的颜料分散体,其中,所述分散剂上的所述锚定位点包括氨基基团、羧酸基团、磷酸根基团、季铵基团、脲基团、氨基甲酸酯基团、或芳基基团、或者它们的任意组合。

11. 权利要求 6 的颜料分散体,其进一步包括连接有 $-\text{Ph}-$ 聚氧化烯的炭黑,其中 Ph 为苯基,所述颜料分散体为非水颜料分散体,所述媒介物为溶剂。

12. 能固化的涂料组合物,其包括媒介物、能固化的树脂、以及权利要求 1-2 中任一项的经表面改性的有机黑色颜料。

13. 权利要求 12 的能固化的涂料组合物,其进一步包括经表面改性的炭黑,所述经表面改性的炭黑包括连接有 $-\text{Ph}-$ 聚氧化烯的炭黑,其中 Ph 为苯基,所述媒介物为非水媒介物。

14. 权利要求 12 的能固化的涂料组合物,其进一步包括经表面改性的炭黑,所述经表面改性的炭黑包括连接有 $-\text{PSE}-$ 聚氧化烯的炭黑,其中 PSE 为苯基磺乙基氨基,所述媒介物为非水媒介物。

15. 权利要求 12 的能固化的涂料组合物,其中,所述能固化的树脂为光敏性树脂。

16. 权利要求 13 的能固化的涂料组合物,其中,所述能固化的树脂为光敏性树脂。

17. 权利要求 14 的能固化的涂料组合物,其中,所述能固化的树脂为光敏性树脂。

18. 颗粒,其包括权利要求 1 的经表面改性的有机黑色颜料以及炭黑。

19. 制造颗粒的方法,包括制备包含权利要求 1 的经表面改性的有机黑色颜料以及炭黑的混合物的含水分散体,然后干燥所述混合物以形成颗粒。

20. 黑色矩阵,其通过如下形成:将能固化的涂料组合物施加到基板上以形成能固化的涂层,使所述能固化的涂层以成像方式固化以形成固化涂层,并且将所述固化涂层显影和干燥,其中,所述能固化的涂料组合物包括:

a) 媒介物,

b) 经表面改性的有机黑色颜料产品,其包括连接有至少一种具有式 $-X-Z$ 的有机基团的有机黑色颜料,其中,直接连接至所述颜料的 X 代表亚杂芳基,且 Z 代表至少一个离子基团、至少一个能离子化的基团、至少一个非离子基团、至少一个聚合物型基团、或者它们的任意组合,以及任选的

c) 炭黑。

21. 权利要求 20 的黑色矩阵,其中,所述黑色矩阵具有满足以下方程式的在 1MHz 下的介电常数 (K) 以及每微米膜的光密度 (OD/ μm):

$$\frac{K}{OD/\mu\text{m}} \leq 10$$

22. 权利要求 20 的黑色矩阵,其中,所述黑色矩阵具有大于或等于 10^{12} 欧姆每平方的表面电阻率。

23. 权利要求 20 的黑色矩阵,其中,在 1 微米的厚度下,所述黑色矩阵具有 2 的光密度。

24. 权利要求 20 的黑色矩阵,其中,所述固化组合物包括黑色颜料,该黑色颜料含有 30 重量%~100 重量%有机黑色颜料和 0 重量%~70 重量%炭黑。

25. 权利要求 20 的黑色矩阵,其包括如下的至少一种:连接有 $-PSE-$ 聚氧化烯的炭黑,其中 PSE 为苯基磺乙基氨基;和连接有 $-Ph-$ 聚氧化烯的炭黑,其中 Ph 为苯基。

26. 权利要求 20 的黑色矩阵,其中,所述炭黑具有拥有 20cc/100g ~ 50cc/100g 的 DBP 的低结构。

27. 权利要求 20 的黑色矩阵,其中,与用炭黑作为唯一黑色颜料制造的膜相比,所述黑色矩阵具有降低的 IR 吸收。

28. 权利要求 20 的黑色矩阵,其中,所述能固化的涂料组合物进一步包括改性炭黑,其包括连接有 $-PSE-$ 聚氧化烯和 $-Ph-$ 聚氧化烯的至少一种的炭黑,其中 PSE 为苯基磺乙基氨基,其中 Ph 为苯基。

29. 权利要求 20 的黑色矩阵,其中,所述黑色矩阵具有满足以下方程式的在 1MHz 下的介电常数 (K) 以及每微米膜的光密度 (OD/ μm):

$$\frac{K}{OD/\mu\text{m}} \leq 7$$

30. 权利要求 20 的黑色矩阵,其中,所述黑色矩阵具有满足以下方程式的在 1MHz 下的介电常数 (K) 以及每微米膜的光密度 (OD/ μm):

$$\frac{K}{OD/\mu\text{m}} \leq 5$$

31. 滤色器阵列 (COA) 结构体, 包括:
形成在基板上的至少一个薄膜晶体管 (TFT) 阵列, 和
直接位于所述阵列上的红外或近红外辐射能透过的层, 其中, 所述辐射能透过的层包
括权利要求 20 的黑色矩阵。
32. 液晶显示装置, 包括权利要求 31 的滤色器阵列结构体。

经表面改性的有机黑色颜料、经表面改性的炭黑、使用它们的颜料混合物、以及包含其的低介电黑色分散体、涂料、膜、黑色矩阵和装置

[0001] 本申请根据 35U. S. C. § 119(e) 要求 2010 年 10 月 15 日提交的在先美国临时专利申请 No. 61/393, 398 的权益, 其全部内容引入本文作为参考。

技术领域

[0002] 本发明涉及经表面改性的有机黑色颜料、经表面改性的炭黑、使用它们的颜料混合物、以及包含它们的低介电黑色分散体、涂料、膜和黑色矩阵 (black matrix)。本发明还涉及具有这些黑色矩阵的滤色器阵列 (color filter on array)、以及包括这些滤色器阵列的液晶装置。本发明进一步涉及制备和制造这些不同材料的方法。

背景技术

[0003] 电显示装置将电信息转化为图像。显示装置 (例如液晶显示 (LCD) 装置、电泳图像显示器 (EPID) 等) 利用诸如反射、散射、干涉等的光学性质显示图像。一种常规的 LCD 装置是薄膜晶体管液晶显示器 (TFT-LCD)。常规的 TFT-LCD 包括薄膜晶体管 (TFT) 阵列基板、滤色器基板、以及夹在它们之间的液晶层。在这些现有的 TFT-LCD 装置中, 常规的滤色器是与滤色器玻璃 (即, 其中限定了像素的薄膜晶体管 (TFT) 玻璃的对电极) 分开的。在这些现有的 TFT-LCD 构造中, 滤色器 RGB 像素与来自 TFT 玻璃的原始及预期像素的完美对准可存在问题, 所述对准可显著降低开口或有效像素的尺寸, 且因此可导致漏光并给出较低的亮度。已经开发了滤色器阵列 (COA) 技术, 其中, 提供 LCD 装置的 COA-TFT 基板以提高开口率以及分辨率。滤色器阵列技术中的一些发展示于例如美国专利 No. 7, 439, 090B2、7, 436, 462B2 和 6, 692, 983B1 中。

[0004] 黑色矩阵是在彩色显示器中用于通过分隔单独的彩色像素来改善图像对比度的材料的通称。黑色矩阵例如已在 COA-TFT 结构体的 TFT 阵列基板上图案化以限定其中形成红色、绿色和蓝色滤色层的区域以在 TFT 阵列基板上提供滤色器。已通过 Cr/CrO 的气相沉积制造 LCD 中的黑色矩阵层。尽管基于铬的膜具有优异的光屏蔽能力, 但是金属气相沉积工艺是昂贵的。此外, 铬的使用以及处理要服从日益严格的环境法规。铬膜还具有低的电阻率, 这使得 LCD 的电设计限于可行设计构造的子集 (subset)。在 LCD 滤色器的制造中, 还使用了喷墨工艺。在一种形式的喷墨工艺中, 在滤色器结构体的玻璃基板组件上形成光屏蔽层例如黑色矩阵, 所述黑色矩阵经历曝光和显影处理以在黑色矩阵上形成像素区域。此外, 黑色矩阵组合物已经作为能光固化的组合物诸如光刻胶 (光致抗蚀) 组合物提供。

[0005] 黑色颜料例如炭黑已用于聚合物组合物中以制造电阻性 (resistive) 黑色矩阵。但是, 典型的体系不能够提供全部性能的所需平衡。例如, 虽然包含炭黑颜料的黑色矩阵能够提供所要求的光屏蔽能力 (即, 在 1 微米厚度下, 光密度 (OD) 大于 3), 但是膜典型地将仅具有中等的电阻率。或者, 如果制造高电阻性膜, OD 将典型地是低的。

[0006] 还已经公开了用于滤色器用黑色矩阵的连接有有机基团的改性颜料。例如, 美国

专利申请公开 No. 2003-0129529A1 部分地涉及使用连接有至少一种聚合物型基团的颜料制备的黑色矩阵,其中,所述聚合物型基团包括至少一个能光聚合的基团和至少一个离子基团或能离子化的基团。此外,美国专利申请公开 No. 2002-0020318A1 部分地涉及使用连接有至少一种有机离子基团和至少一种两亲性反离子的颜料制备的黑色矩阵。另外,美国专利申请公开 No. 2002-0011185A1 部分地涉及连接有至少一个具有 50-200 个碳的亚烷基或烷基基团的颜料的用途。

[0007] 但是,本发明研究者已经发现,用于黑色矩阵以及其它用途的颜料的设计是有机机会提升超越先前理解的领域。例如,本发明研究者已经认识到并至少部分地解决了对用于提供这样的黑色矩阵和分散体的材料的需要,所述黑色矩阵和分散体具有良好的整体性能,其可显示出低介电常数、高电阻率、高光密度和 / 或高 IR 透明性的性能的组合。

发明内容

[0008] 本发明的特征是提供经表面改性的有机黑色颜料。

[0009] 本发明的进一步特征是提供经表面改性的有机黑色颜料与炭黑的混合物。

[0010] 本发明的另一特征是提供黑色颜料分散体,其包含液体媒介物、以及经表面改性的有机黑色颜料本身或者经表面改性的有机黑色颜料与炭黑或其它颜料的组合。

[0011] 本发明的另外的特征是提供非水黑色颜料分散体,其包含溶剂以及经由氨基苯基-(2-硫酸根合乙基)-砒(APSES)键(linkage)连接(attach)至有机黑色颜料的胺封端的聚氧化烯、或者直接连接至有机黑色颜料的苯胺封端的聚氧化烯、或者这两者,在至少某种程度上,所述颜料可为自分散的。

[0012] 本发明的另一特征是提供非水黑色颜料分散体,其包含溶剂以及经由 APSES 键连接至炭黑的胺封端的聚氧化烯、或者直接连接至炭黑的苯胺封端的聚氧化烯、或者这两者,所述非水黑色颜料分散体可降低或消除对分散助剂的需求。

[0013] 本发明的另外的特征是提供用单独的或者与炭黑组合的经表面改性的有机黑色颜料形成的能固化的涂料(涂层)和固化膜。

[0014] 本发明的另一特征是提供用如下形成的能固化的涂料和固化膜:连接有如下的至少一种的有机黑色颜料:苯胺封端的聚氧化烯和经由 APSES 键连接的胺封端的聚氧化烯;或者连接有如下的至少一种的炭黑:苯胺封端的聚氧化烯和经由 APSES 键连接的胺封端的聚氧化烯;或者这两者的组合。

[0015] 本发明的进一步特征是提供黑色矩阵,其用包含经表面改性的有机黑色颜料、经表面改性的或未改性的炭黑、或者这两者的组合的能固化的涂料形成。

[0016] 本发明的另一特征是提供滤色器阵列结构体,其具有在薄膜晶体管阵列基板上用能固化的涂料形成的黑色矩阵,该能固化的涂料包含单独的或者与经表面改性的和 / 或未改性的炭黑组合的经表面改性的有机黑色颜料。

[0017] 本发明的另外的特征是提供具有滤色器阵列结构体的液晶装置,所述滤色器阵列结构体具有在薄膜晶体管阵列基板上用能固化的涂料形成的黑色矩阵,该能固化的涂料包含单独的或者与经表面改性的和 / 或未改性的炭黑组合的经表面改性的有机黑色颜料。

[0018] 本发明的另一特征是制备和制造这些不同材料的方法。

[0019] 本发明的额外的特征和优点将在以下说明书中部分地阐明,且部分地将由所述说

说明书明晰,或者可通过本发明的实践而获悉。通过在所述说明书和所附权利要求书中特别指出的要素以及组合,将实现和达到本发明的目的和其它优点。

[0020] 为了实现这些以及其它优点,且根据本发明的目的,如在本文中体现且广泛描述的,本发明涉及经表面改性的有机黑色颜料,其具有连接有至少一种(至少一个)具有式 $-X-Z$ 的有机基团的有机黑色颜料,其中,直接连接至所述颜料的 X 代表亚芳基、亚杂芳基、亚烷基、亚芳烷基或亚烷芳基,且 Z 代表至少一个离子基团、至少一个能离子化的基团、至少一个非离子基团、至少一个聚合物型基团、或者它们的任意组合。所述有机黑色颜料可为茈黑、苯胺黑、花青黑(cyanine black)、或者它们的组合、或者其它有机黑色颜料。在 Z 为亚杂芳基时,可提供有机基团与颜料的增强的连接。

[0021] 本发明还涉及所述经表面改性的有机黑色颜料产品的制造方法,其利用有机黑色颜料与由至少一种芳族胺产生的重氮盐在液体反应介质中的反应来使至少一种有机基团连接至所述颜料的表面。所述芳族胺可为例如杂环胺。

[0022] 本发明还涉及所述经表面改性的有机黑色颜料与经表面改性的和/或未改性的炭黑的混合物。

[0023] 本发明进一步涉及黑色颜料分散体,其包括含水或非水媒介物、任选的分散剂、所述经表面改性的有机黑色颜料、以及任选的炭黑。所述黑色颜料分散体可包含:非水媒介物或溶剂;以及经由 APSES 键连接至有机黑色颜料的胺封端的聚氧化烯,或者可选择地,直接连接至有机黑色颜料的苯胺封端的聚氧化烯,或者这两者。可提供自分散颜料,其可降低或消除对分散助剂的需求。

[0024] 本发明还涉及非水黑色颜料分散体,其包含溶剂以及经表面改性的炭黑,所述经表面改性的炭黑包括:经由 APSES 键连接至炭黑的胺封端的聚氧化烯、或者直接连接至炭黑的苯胺封端的聚氧化烯、或者这两者。这些非水黑色颜料分散体可降低或消除对分散助剂的需求。

[0025] 本发明进一步涉及用这些所述经表面改性的有机黑色颜料本身或者与炭黑(其可包括所述经表面改性的炭黑)组合的这些所述经表面改性的有机黑色颜料形成的能固化的涂料和固化膜。本发明还涉及包括所述经表面改性的炭黑但不一定包括经表面改性的有机黑色颜料的能固化的涂料。

[0026] 本发明进一步涉及将聚合物共价连接至选自有机黑色颜料、炭黑、或者这两者的颜料上的方法,其中所述聚合物通过经 APSES 重氮盐处理的颜料与胺封端的聚氧化烯(聚环氧烷烃)在碱性 pH 下的反应而连接至颜料。

[0027] 本发明还涉及包括所述经表面改性的有机黑色颜料和炭黑的颗粒。本发明还涉及所述颗粒的制造方法,包括制备包含经表面改性的有机黑色颜料和炭黑的混合物的含水分散体,然后干燥例如喷雾干燥该混合物以形成所述颗粒。

[0028] 本发明进一步涉及黑色矩阵,其通过如下形成:将能固化的涂料组合物施加到基板上以形成能固化的涂层,将所述能固化的涂层以成像方式固化以形成固化涂层,并且将所述固化涂层显影和干燥,其中,所述能固化的涂料组合物包括:a) 媒介物,b) 所述经表面改性的有机黑色颜料,以及任选的 c) 炭黑,例如所述经表面改性的炭黑。固化组合物可包括例如约 20 重量%~约 60 重量%的全部黑色颜料。所述全部黑色颜料可包括例如低于约 30 重量%的炭黑且所述黑色颜料的剩余部分可为所述经表面改性的有机黑色颜料。所

述黑色矩阵可具有例如低于 20、或低于 15、或低于 10 的低介电常数。所述黑色矩阵可具有大于或等于 10^{12} 欧姆每平方、或大于或等于 10^{13} 欧姆每平方、或大于或等于 10^{14} 欧姆每平方的表面电阻率, 和 / 或具有在 1 微米的厚度下大于或等于 2、或者在 1 微米的厚度下大于或等于 3、或者在 1 微米的厚度下大于或等于 4 的光密度。所述炭黑可为具有拥有例如约 20cc/100g ~ 约 50cc/100g 的 DBP 的低结构 (low structure) 的改性炭黑产品。

[0029] 本发明进一步涉及黑色矩阵, 其通过如下形成: 将能固化的涂料组合物施加到基板上以形成能固化的涂层, 将所述能固化的涂层以成像方式固化以形成固化涂层, 并且将所述固化涂层显影和干燥, 其中, 所述能固化的涂料组合物包括: a) 媒介物和 b) 至少一种所述经表面改性的炭黑。

[0030] 本发明还涉及滤色器阵列 (COA) 结构体, 其包括形成在基板上的至少一个薄膜晶体管 (TFT) 阵列、以及直接位于所述阵列上的红外或近红外辐射能透过的层, 其中, 所述辐射能透过的层可包括所述黑色矩阵。

[0031] 本发明进一步涉及包括所述滤色器阵列结构体的液晶显示装置。

[0032] 应当理解, 前面的总体描述和下面的详细描述这两者都仅是示例性和说明性的, 且旨在提供对所要求保护的本发明的进一步解释。

[0033] 引入到本申请中且构成本申请的一部分的附图说明本发明的方面, 且与本说明书一起用于解释本发明的原理。

附图说明

[0034] 图 1 是根据本发明的实例的用于制造具有经由 APSES 键连接至颜料的胺封端的聚氧化烯基团的经表面改性的颜料的反应方案。

[0035] 图 2 示出了根据本发明的实例的能够以单步重氮化反应直接连接至颜料表面的苯胺封端的聚氧化烯的结构。

[0036] 图 3 是根据本发明的包括黑色矩阵层的液晶显示装置的示意图。

[0037] 图 4 是根据本发明的实例的用于制造经表面改性的颜料的反应示意图, 其包括以基于咪唑 (即, 2-氨基-4,5-二氰基-1H-咪唑, AIDN) 的重氮盐处理花黑 (颜料黑 32) 以得到经咪唑官能化的花黑。

[0038] 图 5 是描绘膜中的经表面改性的炭黑的不同重量分数以及所得的介电常数和光密度的测量结果的图。

[0039] 图 6 是显示具有不同的经表面改性的花黑 / 炭黑比的膜的介电常数对光密度的图。

具体实施方式

[0040] 本发明部分地涉及经表面改性的有机黑色颜料, 以及具有它们的炭黑颜料组合, 以及包括它们的低介电黑色分散体、膜和黑色矩阵。本发明还涉及具有这些黑色矩阵的滤色器阵列、以及包括这些滤色器阵列的液晶装置。本发明还涉及经表面改性的有机黑色颜料和炭黑, 其可基于胺或苯胺官能化的聚氧化烯或其衍生物与颜料表面的重氮化连接而具有改善的分散性。

[0041] 在一些数字成像应用 (例如, 在 LCD 的滤色器中的黑色矩阵、用于电子照相的调色

剂等)中,复合材料或膜既具有光阻挡性又具有电阻性是重要的。单独使用一些表面衍生的 (derivatized) 炭黑可以使这样的复合材料/膜的光吸收(黑度)和电导率平衡。如所述的,常规的滤色器是与滤色器玻璃(例如,其中限定了像素的薄膜晶体管(TFT)玻璃的对电极)分开的,使得滤色器 RGB 像素与来自 TFT 玻璃的原始及预期像素的完美对准存在问题,从而降低了开口或有效像素的尺寸。本发明部分地涉及独特的 COA 材料,其使得将滤色器阵列(COA)构造的滤色器直接放置在滤色器玻璃上以至少部分地或者基本上完全地解决 TFT 像素与滤色器 RGB 像素之间的对准问题是可行的。估计采用这样的 COA 方法,可使有效开口尺寸增加最高达 50%,而且功率消耗可降低。此外,还预期制造成本较低。对用于这样的 COA 应用的黑色矩阵的另一要求可为需要黑色矩阵层的较低的介电常数以避免寄生电容,因为黑色矩阵层可与 TFT 阵列直接接触。在半导体制造中,低 κ 电介质是相对于二氧化硅具有小的介电常数的材料。 SiO_2 (通常用于硅芯片的绝缘材料)的介电常数可为约 3.9。炭黑自身典型地具有显著高于二氧化硅的介电常数。一些未处理的 (raw) 有机黑色颜料具有显著低于炭黑的介电常数。然而,所述 COA 装置的光密度(OD)要求尽管可能相对地低(例如,在 1 微米的厚度下大于或等于 2 的光密度可为可接受的),但是可能无法由未处理的有机黑色颜料独自满足。此外,可难以制造未处理的有机黑色颜料(例如花黑)在一些便于在黑色矩阵制备中使用的溶剂中的稳定的或可处理的分散体,所述溶剂例如为丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)及其它分散剂(例如,基于多元胺的分散剂或羧酸分散剂)。

[0042] 本发明的发现至少部分地在于,已经发现,有机黑色颜料(例如,花黑、苯胺黑)的例如通过重氮化学或其它连接技术的表面改性改善了有机黑色颜料(例如花黑)的表面与这样的分散剂之间的相互作用并且提供了有机黑色颜料(例如花黑)在这样的分散体中的稳定分散体。本发明的经表面改性的有机黑色颜料可具有低的介电常数,例如可与它们可分散于其中的聚合物基体的介电常数相比,而且因此,通过用与这些基体更相容的适当的官能团对这些有机黑色颜料进行表面改性,可获得明显更好的颜色性质(调色剂的图像密度、或者黑色矩阵的光密度)。如果单独使用经改性的有机黑色颜料,黑度或颜色是不合适的,已经发现,经表面改性的有机黑色颜料可用炭黑部分地替代,所述炭黑例如为具有高逾渗阈值且可有助于调色剂或黑色矩阵膜的黑度(即光密度)而不使膜的电阻率或介电常数恶化的低结构炭黑。包含这些颜料产品的黑色矩阵可具有在 1 微米的厚度下大于或等于 2、或者在 1 微米的厚度下大于或等于 3、或者在 1 微米的厚度下大于或等于 4 的光密度。对于经表面改性的有机黑色颜料(organic blacks),用本发明的黑色颜料配制的具有在 1 微米的厚度下约 3 的光密度的膜可具有例如约 4~约 6 的介电常数,然而,单独使用平常的炭黑以相似的颜料负载水平配制的膜可具有 30-300 的介电常数、或者 20-25 的介电常数(使用低的 OAN 炭黑)、或者 10-20 的介电常数(使用经重氮改性的炭黑)、或者 5-15 的介电常数(使用经聚合物改性的炭黑)。用本发明的黑色颜料配制的具有在 1 微米的厚度下约 2 的光密度的膜可具有例如,当使用经重氮改性的炭黑时的比当使用未改性炭黑时的介电常数的约 90% 小的介电常数;而且使用经聚合物改性的炭黑的介电常数可比当使用未改性炭黑时的介电常数的 80% 小;而且经表面改性的有机黑色颜料(例如本文公开的)与炭黑的共混物的介电常数可大致为未改性炭黑的介电常数的约 25%~约 80%、或其它值,取决于负载量。包含本发明的经表面改性的颜料的黑色矩阵可具有大于或等于约 10^{12} 欧姆每平方、或者大于或等于约 10^{13} 欧姆每平方、或者大于或等于约 10^{14} 欧姆每平方的表面电阻

率,和 / 或低于 20、或低于 15、或低于 10、或其它值的介电常数 k。所述黑色矩阵可具有使得 $\frac{K}{OD/\mu m} \leq 10$ 、 $\frac{K}{OD/\mu m} \leq 7$ 、或 $\frac{K}{OD/\mu m} \leq 5$ 的在 1MHz 下的介电常数 (K) 和每微米膜的光密度 (OD/ μm)。当用经表面改性的有机黑色颜料与炭黑的共混物配制黑色矩阵时,所述黑色矩阵与使用作为商业改性炭黑的颜料制备的类似的黑色矩阵配制物相比可具有降低的介电常数。如所述的,用经表面改性的有机黑色颜料与炭黑的共混物配制的黑色矩阵的光密度可大于不使用炭黑而配制的黑色矩阵的光密度。在炭黑之中,单独使用经重氮改性的炭黑作为颜料制造的黑色矩阵膜典型地可具有比使用未改性炭黑和 / 或经聚合物改性的炭黑作为黑色颜料而制造的膜低的介电常数。

[0043] 在一些黑色矩阵膜中,可通过这样的膜获得可接受的经平衡的性能:其中,总的黑色着色剂或黑色颜料具有约 30% ~ 约 100%、或约 50% ~ 约 99%、或约 70% ~ 约 95% 的经表面改性的有机黑色颜料和 0 ~ 约 70%、或约 1% ~ 约 50%、或约 5% ~ 约 20% 的炭黑,其中所有重量百分数均是基于黑色颜料的总重量。这些有机黑色颜料的表面改性可赋予颜料一些其它期望的性质,例如,在含水或有机溶剂体系中的改善的分散性、与分散剂的改善的相容性、在涂料中的改善的分散质量等。这些有机黑色颜料可为红外线 (IR) 能透过的。不希望受到具体理论的束缚,认为,通过对有机黑色颜料进行表面改性、以及当提高的光密度是有用的时可能的将它们与炭黑共混,能够获得具有降低的 IR 吸收的优异黑色涂料。这里提供可满足这些不同需要的经表面改性的有机黑色颜料以及这样的颜料与炭黑的共混物。

[0044] 本发明的另一发现涉及非水黑色颜料分散体,其包含溶剂和自分散性的经表面改性的颜料(例如,有机黑色颜料、或者炭黑、或者这两者),所述自分散性的经表面改性的颜料包括经由 APSES 键连接至所述颜料的胺封端的聚氧化烯、或者直接连接至所述颜料的苯胺封端的聚氧化烯、或者这两者。这些非水黑色颜料分散体可降低或消除对分散助剂的需求以使所述分散体或者包含经处理的颜料的其它可涂覆的组合物稳定化,并防止凝胶化。

[0045] 如所述的,本发明部分地涉及经表面改性的有机黑色颜料。所述经表面改性的有机黑色颜料产品可包括连接有至少一种有机基团的有机黑色颜料。所述经表面改性的有机黑色颜料可连接有至少一种具有式 -X-Z 的有机基团,其中,作为直接连接至所述颜料的第一化学基团的 X 代表亚芳基、亚杂芳基、亚烷基、亚芳烷基或亚烷芳基,且 Z 代表第二化学基团。Z 可为非聚合物型的或聚合物型的。Z 可为例如离子基团、至少一个能离子化的基团、至少一个非离子基团、或者它们的任意组合。Z 可为聚合物型的。所述聚合物型基团可为例如以氨基苯基-(2-硫酸根合乙基)-砒 (APSES) 键连接至颜料表面的胺封端的聚氧化烯或者直接连接至颜料的苯胺封端的聚氧化烯。

[0046] 如本文所用的,术语有机黑色颜料是指任意有机黑色颜料。有机黑色颜料不是炭黑。合适种类的有机黑色颜料包括花黑、苯胺黑、花青黑、以及它们的组合。苯胺黑的代表性实例包括颜料黑 1。花黑的代表性实例包括,例如,颜料黑 31 和颜料黑 32 (BASF 花黑,例如, PALIOGEN® Black L0086)。这些黑色颜料可用作经表面改性以提供表面衍生的有机黑色颜料的起始材料。

[0047] 所述经表面改性的有机黑色颜料可采用使得有机化学基团连接至颜料(例如,化学连接、共价连接)的方法制备。与吸附的基团例如聚合物、表面活性剂等相比,这可以提供基团到颜料上的更稳定的连接。例如,所述经表面改性的有机黑色颜料可

使用和修改美国专利 No. 5, 554, 739、5, 707, 432、5, 837, 045、5, 851, 280、5, 885, 335、5, 895, 522、5, 900, 029、5, 922, 118、6, 042, 643、6, 398, 858、7, 175, 946、美国专利申请公开 No. 2003-0129529A1、2002-0020318、2002-0011185A1 和 2006-0084751A1、以及 PCT 公开 No. WO 99/23174 中所述的方法制备, 将它们全部引入本文作为参考。这些参考文献部分地描述了重氮化学将官能团连接至颜料的用途。修改和使用这些方法来形成本发明的经表面改性的有机黑色颜料。

[0048] 可修改在这些引入的参考文献的一份或多份中公开的方法来提供至少一种重氮盐与有机黑色颜料材料(或炭黑)(例如尚未用连接基团进行表面改性的未处理的有机黑色颜料)的反应。根据本发明, 重氮盐为具有一个或多个重氮基团的有机化合物。在本发明的一些方法中, 重氮盐可在与有机黑色颜料材料的反应之前制备, 或者, 更优选地, 重氮盐可采用诸如所引用的参考文献中获知的技术原位生成。原位生成还允许使用不稳定的重氮盐例如烷基重氮盐并且避免了重氮盐的不必要的处理或操作。在本发明的特别优选的方法中, 亚硝酸和重氮盐两者均可原位生成。

[0049] 如本领域已知的, 重氮盐可通过伯胺、亚硝酸盐(酯)和酸的反应生成。所述亚硝酸盐(酯)可为任何金属亚硝酸盐(优选亚硝酸锂、亚硝酸钠、亚硝酸钾或亚硝酸锌)、或者任何有机亚硝酸酯(例如亚硝酸异戊酯或亚硝酸乙酯)。所述酸可为在重氮盐的生成方面是有效的任何酸, 无机的或有机。优选的酸包括硝酸 HNO_3 、盐酸 HCl 、以及硫酸 H_2SO_4 。所述重氮盐还可通过使伯胺与二氧化氮水溶液反应而生成。所述二氧化氮水溶液 $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 提供了生成重氮盐所需的亚硝酸。通常, 当由伯胺、亚硝酸盐(酯)和酸生成重氮盐时, 基于所述胺需要两当量的酸。在原位法中, 可使用 1 当量的酸生成重氮盐。当所述伯胺包含强酸基团时, 在本发明的方法中, 加入单独的酸可为不必要的。所述伯胺的酸基团可供给所需的酸当量之一或两个。当所述伯胺包含强酸基团时, 可向本发明方法中加入优选 0 ~ 1 当量的额外的酸以原位生成重氮盐。这样的伯胺的一个实例为对氨基苯磺酸(磺胺酸)。

[0050] 通常, 重氮盐是热不稳定的。它们典型地在溶液中在低温例如 0-5°C 下制备, 且在不分离所述盐的情况下使用。一些重氮盐的加热溶液可释放出氮气并在酸性介质中形成相应的醇或者在碱性介质中形成有机自由基。但是, 为了实施本发明的方法, 重氮盐仅需要是足够稳定的以允许与有机黑色颜料材料的反应。因此, 本发明的方法可使用一些相反被认为是稳定且经历分解的重氮盐进行。一些分解过程可与有机黑色颜料材料和重氮盐之间的反应竞争且可减少连接至有机黑色颜料材料的有机基团的总数。进一步地, 所述反应可在升高的温度下进行, 在所述升高的温度下, 许多重氮盐可易于分解。升高的温度还可有利地提高重氮盐在反应介质中的溶解度并改善其在所述过程期间的处理。但是, 升高的温度可导致重氮盐因其它分解过程所引起的一些损失。本发明的方法还可通过如下实施: 向有机黑色颜料材料在反应介质例如水中的混合物或悬浮液加入用以原位形成重氮盐试剂。因此, 待在本发明的方法中使用的混合物或悬浮液可已经包含一种或多种用以生成重氮盐的试剂, 并且本发明的方法通过加入剩余的试剂而实施。用以形成重氮盐的反应是与有机化合物上常见的各种各样的官能团相容的。因此, 仅用于与有机黑色颜料材料的反应的重氮盐的可获得性可以限制本发明的方法。本发明的方法还可在任何允许进行重氮盐与有机黑色颜料材料之间的反应的反应介质中实施。所述反应介质可为例如基于溶剂的体系, 而且所述溶剂可为质子溶剂、非质子溶剂、或者溶剂混合物。关于重氮化学的其它细节可参见前

意组合。X 还可代表亚芳基,例如亚苯基、亚萘基、亚联苯基苯基、亚蒽基等。当 X 代表亚烷基时,实例包括,但不限于,取代或未取代的亚烷基(其可为支化的或未支化的)。例如,所述亚烷基可为例如 C1-C12 基团,诸如亚甲基、亚乙基、亚丙基、或亚丁基、或者其它亚烷基。

[0055] 基团 X 可进一步被不同于 Z 的基团例如一个或多个烷基或芳基取代。此外,基团 X 可例如被一个或多个官能团取代。官能团的实例包括,但不限于,R、OR、COR、COOR、OCOR、羧酸根、卤素、CN、NR₂、SO₃H、磺酸根、硫酸根、NR(COR)、CONR₂、NO₂、PO₃H₂、膦酸根、磷酸根、N-NRSOR、NSO₂R,其中,R 可相同或不同,独立地为氢、支化或未支化的 C1-C2 取代或未取代的、饱和或不饱和的烃,例如,烷基、烯基、炔基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷芳基、或者取代或未取代的芳烷基。

[0056] 如所述的,基团 Z 可为至少一个离子基团、能离子化的基团、非离子基团、或聚合物型基团。基团 Z 还可包括离子基团与能离子化的基团的混合。所述离子基团可为阴离子型或阳离子型,而且可与相反电荷的反离子缔合,所述相反电荷的反离子包括诸如如下的反离子:Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、NR'₄⁺、乙酸根、NO₃⁻、SO₄⁻²、R' SO₃⁻、R' OSO₃⁻、OH 和 Cl⁻,其中 R' 代表氢或有机基团如取代或未取代的芳基和 / 或烷基。所述能离子化的基团可为能够在所用的介质中形成离子基团的基团。能阴离子化的基团可形成阴离子且能阳离子化的基团可形成阳离子。离子基团包括美国专利 No. 5,698,016、5,837,045 和 5,922,118 中所描述的那些,其描述全部引入本文作为参考。所述阴离子基团是可由具有能够形成阴离子的能离子化的取代基(能阴离子化的基团)如酸性取代基的基团产生的带负电的离子基团。它们还可为能离子化的取代基的盐中的阴离子。阴离子基团的代表性实例包括-COO⁻、-SO₃⁻、-OSO₃⁻、-HPO₃⁻、-OPO₃⁻²和 -PO₃⁻²。所述阴离子基团可包括反离子,其为单价金属盐,例如 Na⁺ 盐、K⁺ 盐、Li⁺ 盐。所述反离子还可为铵盐,例如 NH₄⁺ 盐。能阴离子化的基团的代表性实例包括-COOH、-SO₃H、-PO₃H₂、-R' SH、-R' OH 和 -SO₂NHCOR',其中 R' 代表氢或有机基团如取代或未取代的芳基和 / 或烷基。所述阳离子基团是可由能够形成阳离子的能离子化的取代基(能阳离子化的基团)如质子化胺产生的带正电的离子基团。例如,烷基或芳基胺可在酸性介质中质子化以形成铵基团-NR'₃H⁺,其中 R' 代表有机基团如取代或未取代的芳基和 / 或烷基。阳离子基团还可为带正电的有机离子基团。实例包括季铵基团(-NR'₃⁺)和季磷基团(-PR'₃⁺)。在此,R' 代表氢或有机基团如取代或未取代的芳基和 / 或烷基。所述阳离子基团可包括烷基胺基团或其盐、或者烷基铵基团。

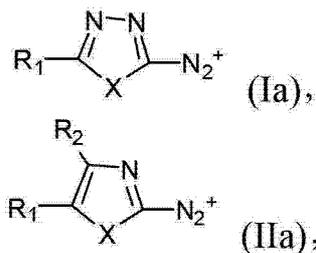
[0057] 所述基团 Z 可包括至少一个羧酸基团或其盐、至少一个磺酸基团或其盐、至少一个硫酸根基团、至少一个烷基胺基团或其盐、或者至少一个烷基铵基团。由于可优选基团 X 为亚杂芳基或亚芳基,因此,具有式 -X-Z 的连接有机基团可包括,但不限于,杂芳基羧酸基团、杂芳基磺酸基团、芳基羧酸基团、芳基磺酸基团、或者它们的盐。例如,所述连接的有机基团可为,例如,咪唑基羧酸基团、咪唑基磺酸基团、吡啶基羧酸基团、吡啶基磺酸基团、苯羧酸基团、苯二羧酸基团、苯三羧酸基团、苯磺酸基团、或者它们的盐。所述连接的有机基团还可为这些中的任意的取代衍生物。

[0058] 可用于 Z 的非离子基团代表包括至少一个非离子基团的基团,其为不具有表观电荷的基团。非离子基团的实例包括,但不限于,烷基(例如 -R'')、羧酸酯(例如 -COOR'')或 -OCOR'')、酰胺(例如 -CONHR'')、-CONR''₂、-NHCOR'' 或 -NR'' COR'')、氧化烯(环氧

烷烃)、二醇、醇、醚(例如 $-OR''$)、酮(例如 $-COR''$)、卤素和亚硝酸根(亚硝酸酯)。在以上式中, R'' 为具有1-20个碳原子的支化或未支化的烷基或亚烷基。因此,例如,连接至X的非离子基团可为羧酸的甲酯或乙酯,或者可为包括该酯的非聚合物型基团。由于X可为例如亚杂芳基或亚芳基,具有式 $-X-Z$ (其中Z为非离子的)的连接有机基团可包括,但不限于,(杂)芳基羧酸酯、(杂)芳基羧酸酰胺、或(杂)芳烷基,其中,所述酯基、酰胺基和烷基具有1-20个碳原子。

[0059] 具有这些连接的基团的经表面改性的有机黑色颜料可通过如下形成:用包含至少一个酸性官能团的(杂)芳基重氮盐处理在液体介质中的有机黑色颜料(例如,花黑)。(杂)芳基重氮盐的实例包括,但不限于,由磺胺酸、4-氨基苯甲酸(PABA)、4-氨基水杨酸、7-氨基-4-羟基-2-萘磺酸、氨基苯基硼酸、氨基苯基膦酸、4-氨基邻苯二甲酸、2-氨基-1-萘磺酸、5-氨基-2-萘磺酸和间氨基苯磺酸制备的那些。所述有机基团可为取代或未取代的磺苯基或其盐;取代或未取代的(多磺基)苯基或其盐;取代或未取代的磺基萘基或其盐;或者取代或未取代的(多磺基)萘基或其盐。所述重氮盐还可包括如下的亚杂芳基部分:其中一个或多个环碳被N、O、S、或这些原子的任意组合在相同的环结构中取代,且其碳环具有 $-N_2^+$ 取代基。这些重氮盐可包括例如对X基团所描述的亚杂芳基中的任意。所述重氮盐可包括,例如,式(Ia)或(IIa)的阳离子:

[0060]



[0061] 其中,X为O、N(R_a)或S; R_1 与 R_2 各自独立地为H、烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、杂环烷基、杂环烯基、芳基、杂芳基、卤基、氰基、 OR_b 、 $COOR_b$ 、 $OC(O)R_b$ 、 $C(O)R_b$ 、 $C(O)NR_bR_c$ 、 SO_3R_c 、 NR_bR_c 、或 $N^+(R_bR_cR_d)Y$, R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 各自独立地为H、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基,只要 R_1 和 R_2 中的至少一个不为H。用于形成包括亚杂芳基的重氮盐的重氮反应典型地可在酸例如硫酸、磷酸、乙酸、甲磺酸、或丙酸、或者它们的混合物的存在下进行。优选地,这些反应可例如在低于约2.5的pH下(例如,在低于约2、或低于约1.5、或低于约1的pH下)进行。当杂芳基伯胺用于形成重氮盐且包括酸性基团(例如,羧酸基团或硫酸基团)时,可减少或者甚至免除形成重氮盐所需的额外的酸的量。

[0062] 如所述的,Z可为聚合物型基团。能够连接至颜料的聚合物型基团包括前面引入的参考文献中的一篇或者多篇中所公开的那些中的任意聚合物型基团。Z还可为包括聚合物型基团的聚醚胺。例如,本发明的经聚合物改性的颜料可包括连接有至少一种聚合物型基团的颜料,其中,所述聚合物型基团具有式 $-X-Y-[PAO]-R^1$ 。在该式中,直接连接到颜料上的X可为例如如以上所定义的亚芳基或亚杂芳基,且优选为亚杂芳基。Y可为含杂原子的连接基团,例如N(R^2)或O,其中, R^2 为H、C1-C18烷基、C1-C18酰基、芳烷基、烷芳基、或芳基。优选地,Y为N(H)。PAO为聚氧化烯基团且包括包含具有约1~约12个碳的亚烷基氧(环氧烷烃)基团的聚合物型基团,所述具有约1~约12个碳的亚烷基氧基团例如为 $-CH_2-CH_2-O-$ 基

团、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基团、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 基团、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ 基团、或者它们的组合。PAO 优选可为聚氧化烯共聚物,其包括一个或多个环氧丙烷 (PO) 单元 $-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})_a-$ 或 $-(\text{CH}_2)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_a-$ 、以及一个或多个环氧乙烷 (EO) 单元 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_b-$, 其中“a”和“b”各自独立地具有等于 1 或更高的值。因此, PAO 优选可为环氧乙烷单元与环氧丙烷单元的共聚物。 R^1 可为聚合物型基团的封端基团或者官能团。当 R^1 为封端基团时, 其可为 H、取代或未取代的烷基、或者取代或未取代的芳族基团。当 R^1 为封端基团且 Y 为 NH 时, $-\text{Y}-[\text{PAO}]-\text{R}^1$ 可为单胺封端的聚氧化烯, 其形成经聚合物改性的颜料的聚合物型基团 (Z)。 R^1 可选作在任何进一步的加工中和 / 或在改性颜料的最终用途中无反应性或者基本上无反应性的封端基团。或者, R^1 可为使得聚氧化烯能够在经由基团 X 连接至颜料后保持反应性官能团的官能团 (例如, 伯胺基团 $-\text{NH}_2$)。此外, 聚合物和改性颜料的量可改变, 例如前面更详细讨论的。

[0063] Z 可为例如利用中间的氨基苯基-2-硫酸根合乙基-砒 (APSES) 键例如 4-氨基苯基-(2-硫酸根合乙基)-砒 (APSES) 键、或者 3-氨基苯基-(2-硫酸根合乙基)-砒 (APSES) 键、或者 5-氨基苯基-(2-硫酸根合乙基)-砒 (APSES) 键连接至颜料表面的胺封端的聚氧化烯。如本文所用的, 术语 APSES 可代表这些异构体中的任一种, 除非另有说明。APSES 优选地可为, 例如, 4-氨基苯基-(2-硫酸根合乙基)-砒。Z 也可为, 例如, 直接连接至颜料表面的苯胺封端的聚氧化烯。可通过若干种途径将胺封端的聚氧化烯聚合物连接至有机黑色颜料的表面。这些途径包括: 酸 / 碱相互作用; 通过 APSES 键或者不使用 APSES 键直接 / 共价连接至颜料表面; 以及与经 PABA 官能化的颜料的热缩合。能够以这种方式处理的聚氧化烯胺可通过常规方法制备且是可商购获得的。能够以这种方式对有机黑色颜料进行处理的聚氧化烯胺的商业来源为 JEFFAMINE[®] 系列化合物, 例如, 但不限于, JEFFAMINE[®] M2070 (得自 Huntsman LLC)。JEFFAMINE[®] M2070 是具有约 2,000 的平均分子量和 10/31 的 PO/EO 摩尔比的环氧丙烷 / 环氧乙烷的单官能伯胺聚醚胺共聚物。该共聚物可具有例如 $\text{H}_3\text{C}-(\text{EO})_a-(\text{PO})_b-\text{NH}_2$ 的大体共聚物结构, 其中“a”可为 6 且“b”为 35。该共聚物的伯胺基团可用作与 APSES 的反应基团以将聚氧化烯胺的衍生物连接至颜料。JEFFAMINE[®] 系列材料包括, 但不限于, 具有范围为约 500 ~ 约 2500 的重均分子量的烷氧基封端的 JEFFAMINE[®] 聚亚烷基二醇, 甲氧基封端的 JEFFAMINE[®] 聚乙二醇、甲氧基封端的 JEFFAMINE[®] 聚丙二醇, 和甲氧基封端的 JEFFAMINE[®] 聚乙二醇 / 聚丙二醇共聚物。所述 JEFFAMINE[®] 化合物可包含连接至聚醚主链的末端的伯氨基, 也称为“聚醚胺”。如所述的, 所述聚醚主链是基于环氧丙烷 (PO)、环氧乙烷 (EO)、或者混合的 EO/PO 的。这样的胺封端的聚氧化烯化合物可为伯胺或仲胺。对于本文所述的用途, 所用的 JEFFAMINE[®] 或 JEFFAMINE[®] 衍生化合物的 EO/PO 比可为例如约 1/0 ~ 约 0/1、或 8/1 ~ 约 1/8 (例如, 约 8 重量份 EO/1 重量份 PO ~ 约 1 重量份 EO/8 重量份 PO)、或约 6/1 ~ 约 1/6、或约 3/1 ~ 约 1/3、或约 3/2 ~ 约 2/3 的重量 / 重量之比, 或者可采用其它比率。

[0064] 为了制备用于以胺封端的聚氧化烯进行表面改性的有机黑色颜料, 可使有机黑色颜料例如与氨基苯基-(2-硫酸根合乙基)-砒通过重氮化反应进行反应以将氨基苯基(2-硫酸根合乙基)砒基团 (APSES) 结合到颜料表面。然后, 使氨基苯基(2-硫酸根合乙基)砒基团与胺封端的聚氧化烯例如 JEFFAMINE[®] 系列化合物反应。这种将聚合物共价连接到颜料 (其可选自有机黑色颜料、炭黑、或者这两者) 上的方法通过经氨基苯基-(2-硫

酸根合乙基)-砒 (APSES) 重氮盐处理的颜料与胺封端的聚氧化烯在碱性 pH(例如 pH>10, 优选大于 12, 且更优选大于 12.5) 下的反应使聚合物连接至颜料。

[0065] 参照图 1, 作为非限制性说明, 提供经表面改性的颜料(例如, 经表面改性的有机黑色颜料或炭黑), 其中有机黑色颜料或炭黑已经与氨基苯基-2-硫酸根合乙基-砒 (APSES) 及亚硝酸钠(未示出, 大致与 APSES 等摩尔) 反应形成具有至少一个连接的硫酸根合乙基磺酸根基团的颜料。该颜料进一步如所示的与胺封端的聚氧化烯胺(例如, JEFFAMINE[®] M2070 系列化合物) 在碱性条件下反应。所述反应中所用的 APSES 与颜料的比可为, 例如, 约 0.05 ~ 约 1、或者约 0.1 ~ 约 0.4、或者约 0.25 毫摩尔 APSES/g 颜料。在所述第二阶段反应中所用的胺封端的聚氧化烯与经 APSES 改性的颜料的比可为, 例如, 约 0.05 ~ 约 3、或者约 0.1 ~ 约 2、或者约 0.5 毫摩尔胺封端的聚氧化烯 /g 颜料。

[0066] 本发明还涉及采用重氮化学将苯胺封端的聚氧化烯直接连接至颜料(例如, 有机黑色颜料、炭黑、或者这两者)。图 2 示出了可用于表面改性的示例性苯胺封端的聚氧化烯的化学结构。在图 2 中所示的结构中, x 为苯胺与聚醚部分之间的键, 其中, x 可为酯、酰胺、醚、或者其它类型的键, 且 n 和 m 为聚合度。相对于含 x 键的部分在芳基环上的连接位置, 氨基基团 (H_2N-) 可连接在该同一环的对位、间位或邻位上。可使用具有连接在相同环位置(例如, 仅对位、或者仅间位、或者仅邻位) 上的氨基基团的苯胺封端的聚氧化烯、或者这些所述异构体的任意组合。使用这些类型的苯胺封端的聚氧化烯, 例如, 可通过单步反应实现聚合物 / 分散剂的直接重氮连接。所述苯胺封端的聚氧化烯的伯胺基团可用作反应基团以将苯胺封端的聚氧化烯的衍生物连接至颜料。这些反应还可在碱性条件(例如前面针对胺封端的聚氧化烯与 APSES 的反应所述的那些) 下进行。所得的官能化颜料可表现出在一系列溶剂中的优异分散性(其中平均粒度小于例如 200nm)、以及在热老化和溶剂冲淡 (let-down) 测试时的良好的稳定性、以及在冲淡到树脂体系中期间的稳定性。与用于使聚合物型体系连接至颜料的一些多步处理策略相比, 该一步反应策略可降低成本。因此, 本发明中还提供了采用重氮化方法以单一步骤反应将苯胺封端的聚氧化烯接枝至颜料。

[0067] 克服单一的聚氧化烯胺与颜料表面的酸 / 碱相互作用的可能限制的另一方法是增加来自若干胺基团对颜料的协力相互作用的数量。在这方面, 所述聚合物型基团可为梳状支化共聚物, 其包括具有提供可连接至颜料表面的多个胺锚定位点 (anchoring site) 的叔氨基的疏水聚合物型芳族主链、以及亲水的聚氧化烯侧链。已经发现, 优异性能的分散剂可包含芳族主链、多个胺锚定位点、以及聚氧化烯胺状 PEO-PPO 侧链。已经发现, 具有这些特性的分散剂化合物包括, 例如, BYK-Chemie 产品系列 LPN 21324、LPN 21421 和 LPN 21489。Huntsman International LLC 的 JEFFSPERSE[®] 分散剂(例如 JEFFSPERSE[®] X3200、JEFFSPERSE[®] X3500) 可用在具有本发明颜料的水基分散体和涂料中。JEFFSPERSE[®] 分散剂为由具有提供多个胺锚定位点的叔氨基的双酚 A 芳族主链及 PEO/PPO 侧链组成的基于双酚 A 环氧的分散剂。所述 JEFFSPERSE[®] 可提供包括带有对处理的颜料表面具有亲和力的多个锚定位点的聚合物的分散剂。所述分散剂上的锚定位点可选自如下之一: 氨基、羧酸基团、磷酸根基团、季铵基团、脲(尿素, urea) 基团、氨基甲酸酯基团和 / 或芳基。

[0068] 连接至有机黑色颜料(例如炭黑) 的有机基团例如 -X-Z 的量可与经表面改性的颜料随后在诸如黑色矩阵这样的应用以及其它应用中的使用目的相关联。对于黑色矩阵用途, 有机基团的处理水平可为约 0.001 ~ 约 10.0 微摩尔 /m² 所用的有机黑色颜料(例如花

黑)、或者约 0.5 ~ 约 4.0 微摩尔 /m²、或者约 1 ~ 约 3.5 微摩尔 /m²、或者约 1.5 ~ 约 3.0 微摩尔 /m²、或者约 1.75 ~ 约 2.75 微摩尔 /m², 基于所述有机黑色颜料的氮表面积。连接的有机基团的量可与这些处理水平相同或者低于这些处理水平。连接的具有式 -X-Z 的有机基团的量可改变以达到所需的性能属性。这允许在使性能特性最优化方面的更大的灵活性。连接的有机基团的总量可为, 例如, 约 0.001 ~ 约 10.0 微摩尔 (或更高) 的有机基团 /m² 颜料表面积、或者约 0.01 ~ 约 5.0 微摩尔 /m²、或者约 0.05 ~ 4.0 微摩尔 /m²、或者约 1.0 ~ 3.0 微摩尔 /m², 其通过氮气吸附 (BET 方法) 测定。

[0069] 所述经表面改性的有机黑色颜料可具有各种初级粒度。对于黑色矩阵组合物, 例如, 颜料可具有约 10nm ~ 约 400nm (或更高)、或者约 50nm ~ 约 200nm、或者约 100nm ~ 约 200nm 的粒度、或者其它粒度。对于本文中黑色颜料的粒度, 粒度分布可基于通过动态光散射法测定的颜料颗粒的平均体积直径。所述有机黑色颜料可具有诸如针、片、椭圆形、或其它几何形状的形状。所述颜料可具有诸如针和片的其它形状。取决于所述经表面改性的有机黑色颜料的所需性质, 所述颜料可具有宽范围的 BET 表面积, 其通过氮气吸附 (ASTMD-4820) 测定。例如, 所述经表面改性的有机黑色颜料可具有约 10-600m²/g 或更高例如约 20-250m²/g 和约 20-100m²/g、或者其它数值的表面积。如果期望的话, 所述有机黑色颜料可经历常规的尺寸减小或粉碎技术, 例如球磨或喷射研磨, 以将所述颜料减小至更小的粒度。

[0070] 本发明部分地涉及经表面改性的有机黑色颜料, 例如所描述的, 其不吸收红外 (IR) 辐射且因此几乎不产生热。例如, 本发明的经表面改性的花黑可呈现黑色, 尽管具有稍不同于未改性的花颜料骨架的骨架。所述经表面改性的花黑可为热屏蔽黑色颜料, 因为其不吸收红外辐射。所述经表面改性的花黑不吸收红外辐射或者至少不显著吸收红外辐射, 因此, 其在热屏蔽效果方面可优于炭黑。但是, 如所述的, 根据本发明的经表面改性的花黑或其它有机黑色颜料的光密度性质可能不是对于所有应用例如黑色矩阵都是合适的或理想的。因此, 可使用所述经表面改性的有机黑色颜料与炭黑或者其它黑色着色剂的组合或共混物。在这样的具有所述经表面改性的有机黑色颜料的共混物中所用的炭黑可为经表面改性的炭黑、氧化炭黑、未改性的炭黑、或者它们的组合。可需要监控用作共添加黑色着色剂的炭黑或其它黑色着色剂的比例, 以确保符合所述颜料的任何介电常数或其它性能规格。

[0071] 炭黑颜料可用作至少部分或完全用于例如本文所公开的分散体、涂料和黑色矩阵的黑色着色剂。优选地, 炭黑颜料, 如果用于黑色矩阵中, 则与经表面改性的有机黑色颜料 (例如本文所公开的) 组合使用以使低的介电常数和光密度考虑因素平衡。

[0072] 可本身或者与经表面改性的有机黑色颜料组合在分散体、涂料和黑色矩阵 (例如本文所公开的) 中作为黑色着色剂使用的炭黑颜料的代表性实例包括, 但不限于, 以下示例性材料。所述炭黑可为各种炭黑 (颜料黑 7), 例如槽黑、炉黑和灯黑, 而且所述炭黑包括例如得自 Cabot Corporation 的以商标 Regal[®]、Black Pearls[®]、Elftex[®]、Monarch[®]、Mogul[®] 和 Vulcan[®] 销售的炭黑, 例如 Black Pearls[®] 2000、Black Pearls[®] 1400、Black Pearls[®] 1300、Black Pearls[®] 1100、Black Pearls[®] 1000、Black Pearls[®] 900、Black Pearls[®] 880、Black Pearls[®] 800、Black Pearls[®] 700、Black Pearls[®] L、Elftex[®]

8、Monarch[®] 1400、Monarch[®] 1300、Monarch[®] 1100、Monarch[®] 1000、Monarch[®] 900、Monarch[®] 880、Monarch[®] 800、Monarch[®] 700、Mogul[®] L、Mogul[®] E、Regal[®] 250、Regal[®] 250R、Regal[®] 350、Regal[®] 350R、Regal[®] 330、Regal[®] 400、Vulcan[®] P、Vulcan[®] XC-72、Vulca[®] XC-72R。

[0073] 如果炭黑用作黑色着色剂，则炭黑可为包括碳相和含硅物质相的多相聚集体、或者包括碳相和含金属物质相的多相聚集体，例如美国专利申请公开 No. 2006/0084751A1 和 PCT 申请 No. WO 96/37547 中所公开的，这两篇参考文献的全部内容在此引入本文作为参考。涂覆有二氧化硅的碳产品也可用作炭黑颗粒，例如 PCT 申请 No. WO 96/37547 中所述的那些，该参考文献的全部内容在此引入本文作为参考。所述经表面改性的有机黑色颜料和炭黑颜料也可与各种不同类型的分散剂组合使用以形成稳定的分散体。

[0074] 所述炭黑可为经表面改性的炭黑，例如美国专利 No. 5, 554, 739、5, 707, 432、5, 837, 045、5, 851, 280、5, 885, 335、5, 895, 522、5, 900, 029、5, 922, 118、6, 042, 643、6, 398, 858、7, 175, 946 和 PCT 公开 No. WO 99/23174 中的任一份所述的，它们的全部内容引入本文作为参考。所述炭黑可连接有有机基团，例如离子基团、能离子化的基团、非离子基团、或者聚合物型基团。所述聚合物基团可为具有到炭黑表面的 APSES 键的胺封端的聚氧化烯（例如，APSES-JEFFAMINE[®]）基团、或者直接连接至炭黑表面的苯胺封端的聚氧化烯、或者这两者，例如如前所述的。即，本发明提供了将聚合物共价连接到炭黑上的方法，其中通过经氨基苯基-(2-硫酸根合乙基)-砷 (APSES) 重氮盐处理的颜料与胺封端的聚氧化烯在碱性 pH（例如，pH>10，优选大于 12、且更优选大于 12.5）下的反应，或者可选择地，经由作为单一步骤反应的苯胺封端的聚氧化烯到炭黑表面的直接连接，将所述聚合物连接至炭黑。

[0075] 具有 APSES 连接的胺封端的聚氧化烯或苯胺封端的聚氧化烯表面改性的炭黑可用于独特的非水分散体、能固化的涂料、光敏组合物，且可用于低介电黑色矩阵、以及可引入这些炭黑材料及包含它们的组合物的其它产品。这样的经表面改性的炭黑在溶剂（例如，有机媒介物）中的非水分散体可降低或者甚至消除对分散助剂的需求，以提供不含或基本上不含凝胶、絮凝材料或自由漂浮材料的稳定分散体。

[0076] 所述炭黑，如果以其本身使用或者与所述经表面改性的有机黑色颜料组合使用，则取决于颜料的所需性质，可具有宽范围的 BET 表面积，其通过氮气吸附 (ASTM D-4820) 测定。例如，炭黑可具有约 10-600m²/g 或更高例如约 20-250m²/g 和约 20-100m²/g、或者其它值的表面积。对于黑色矩阵组合物或者类似的应用，所述炭黑颜料可优选具有低结构。结构可以邻苯二甲酸二丁酯吸收 (DBP) 值表示，其是颜料的结构或支化的量度。例如，所述炭黑颜料可为具有约 10-70mL/100g 或更高、或者约 15-约 50mL/100g、或者约 20-约 40mL/100g、或者其它值的 DBP 值的炭黑。可采用 ASTM D-2414 获得 DBPA 数据。所述颜料可具有本领域已知的宽范围的初级粒度。例如，所述颜料可具有约 5nm~约 100nm 或更高、或者约 10nm~约 80nm、或者约 15nm~约 50nm、或者其它值的初级粒度。如果期望的话，所述炭黑可通过常规的尺寸减小或粉碎技术例如球磨或喷射研磨来减小尺寸，以将所述颜料减小至更小的粒度。所述颜料可接近基本上整体的球形几何形状。也可使用具有其它形状例如针或片的颜料。

[0077] 其它类型的黑色颜料或者甚至颜色不同于黑色颜料的颜料可与所述经表面改性

的有机黑色颜料、炭黑、或者这两者的混合物组合使用，条件是它们的使用量不破坏总体着色剂颜料用于其预期用途的所需性能特性。这些不同的有色颜料可为，例如，蒽醌、酞菁蓝、酞菁绿、重氮、单偶氮、皮葱酮、茈红及猩红、杂环黄、喹吡啶酮、和（硫代）靛蓝。这样的颜料可以粉末或者滤饼的形式从包括 BASF Corporation、Engelhard Corporation 和 Sun Chemical Corporation 的许多来源商购获得。其它适当的有色颜料的实例描述于 Colour Index 第 3 版 (The Society of Dyers and Colourists, 1982) 中。

[0078] 通过本发明方法制备的经表面改性的黑色颜料可通过洗涤例如通过过滤、离心分离、或者这两种方法的组合进行纯化，以除去未反应的原料、副产物盐及其它反应杂质。产物还可例如通过蒸发进行分离，或者，其可通过采用本领域技术人员已知的技术进行过滤和干燥而收取。还可对所述颜料进行纯化或分级，以除去杂质和因制造过程而可共存于分散体中的其它不期望的游离物质。

[0079] 如所述的，本发明部分地涉及经表面改性的有机黑色颜料与炭黑的混合物。可用于例如能固化的涂料组合物和黑色矩阵中的黑色着色剂或颜料混合物（干燥或分散的）例如可将经表面改性的有机黑色颜料和炭黑组合，且可具有例如约 30% ~ 约 100%、或者约 50% ~ 约 99%、或者约 70% ~ 约 95% 的经表面改性的有机黑色颜料以及 0 ~ 约 70%、或者约 1% ~ 约 25%、或者约 5% ~ 约 20% 的炭黑，或者其它比例，所有重量百分数均是基于黑色颜料的总重量。

[0080] 进一步地，复合颗粒可使用包含所述经表面改性的有机黑色颜料和炭黑中的至少一种的混合物的含水分散体形成，并然后形成为颗粒。不同类型的颜料的混合物的分散体可通过多种方法形成为颗粒，例如通过干燥和 / 或研磨经干燥的团块 (mass)、冷冻干燥和研磨经干燥的团块、或者喷雾干燥颜料分散体以形成颗粒。包括黑色矩阵组合物的用于多种应用的可容易地分散的复合黑色颜料可使用这些方法制备。

[0081] 本发明还涉及黑色颜料分散体，其包括例如液体媒介物和作为唯一黑色颜料或者与炭黑或其它黑色颜料的共混物形式的经表面改性的有机黑色颜料。所述黑色颜料分散体可包括，例如，含水或非水（溶剂）液体媒介物、任选的分散剂、以及所述一种或多种颜料。如所述的，本发明的一个方面是提供可降低或消除对分散助剂的需求的自分散颜料。在这方面，例如，本发明涉及非水黑色颜料分散体，其包括：非水媒介物或溶剂；以及具有经由 APSES 连接的胺封端的聚氧化烯的有机黑色颜料、或者具有经由 APSES 连接的胺封端的聚氧化烯的炭黑、或者这两者。可提供非水颜料分散体，例如，其包括溶剂以及经由 APSES 键连接至炭黑的胺封端的聚氧化烯（例如，单胺封端的聚环氧丙烷 - 环氧乙烷共聚物）。本发明涉及非水黑色颜料分散体，其包括：非水媒介物或溶剂；以及具有直接连接至有机黑色颜料的苯胺封端的聚氧化烯的有机黑色颜料、或者具有直接连接至炭黑的苯胺封端的聚氧化烯的炭黑、或者这两者。本发明涉及非水黑色颜料分散体，其包含：溶剂以及经表面改性的炭黑，该经表面改性的炭黑包括经由 APSES 键连接至炭黑的胺封端的聚氧化烯、或者直接连接至炭黑的苯胺封端的聚氧化烯、或者这两者。这些非水黑色颜料分散体可降低或消除对分散助剂的需求。

[0082] 所述黑色颜料分散体的组分可采用用于这些制备的常规方法进行组合。对各组分进行组合的步骤可例如在任意适宜的容器中进行，且各组分可以若干次增加方式、以单次增加方式、或者连续地加入到容器中。颜料和液体媒介物以及任意其它添加剂可例如在能

够提供高剪切混合条件的设备中进行组合。这样的设备是本领域已知的且包括,例如,能够提供研磨、碰撞、或者类似冲击作用的设备,例如水平介质磨、垂直介质磨如磨碎机、球磨机、锤磨机、销盘磨 (pin disk mill)、流能磨、喷射磨、气流粉碎机、冲击喷射磨、转子-定子、造粒机、均化器、超声波破碎机、空穴反应器等。取决于最终用途的条件和需求,分散体中的颜料的量可宽范围地变化。

[0083] 在配制分散体时,黑色颜料(包括,例如,所述经表面改性的有机黑色颜料、经表面改性的炭黑、或者这两者)的总量可为分散体总重量的约5重量%~约90重量%、或者约10重量%~约50重量%、或者约20重量%~约30重量%。颜料的粒度可包括先前所述的尺寸,且应当允许颗粒在分散介质中是稳定的。溶剂含量可为约0~约90重量%、或者5重量%~约75重量%、或者约10重量%~50重量%、或者其它值。有机溶剂的实例包括,例如,芳族烃、脂族烃、醇、多元醇、酮、酯、醚、二醇、聚二醇及其衍生物、内酯、含N溶剂如酰胺、以及这些溶剂的任意组合。其它溶剂可包括本文针对能固化的涂料组合物所公开的那些。用于所述分散体的任选的添加剂可包括,例如,分散助剂、表面活性剂、稳定剂、粘合剂、润湿剂、杀生物剂、干燥促进剂、渗透剂、以及其它材料。所述非水颜料分散体可为不含水的或者可包含少量的水,例如低于5重量%的水、或者低于2.5重量%的水、或者低于1重量%的水(例如,0-1重量%)、或者其它量。非水分散体中的该水含量可非有意地出现,例如作为在预期组分中的污染物引入,而且其可被控制以保持非水分散体的稳定性。用于所述分散体的添加剂包括诸如在美国专利No. 6, 494, 943、5, 713, 988和6, 942, 724中所公开的那些材料,它们的全部内容引入本文作为参考。添加剂的总量可例如为分散体的0-50%或其它量。所述分散体中所用的含水介质可为任何包含水的介质。因此,所述含水介质可为,例如,水或水与能和水混溶的溶剂例如醇的混合物。优选地,含水媒介物,如果使用的话,为水。所述黑色颜料分散体还可为能固化的分散体。例如,可将任何能固化的单体、低聚物、预聚物或者它们的组合用作用于所述分散体的能固化的化合物。例如,可采用常规的自由基聚合、使用光致产酸剂或光致产碱剂的光固化体系、或者光诱导交替共聚中的任意方法。此外,也可采用这些体系的组合。

[0084] 所述黑色颜料分散体可用最少的额外组分(添加剂和/或共溶剂)及处理步骤形成。但是,也可包括添加剂如表面活性剂和共溶剂。通过本发明方法制备的所述黑色颜料分散体可用于多种应用,包括,但不限于,能固化的涂料、油墨、塑料、纸张、织物、以及橡胶产品。

[0085] 本发明还涉及能固化的涂料组合物,其包括作为唯一黑色颜料的所述经表面改性的有机黑色颜料、作为唯一黑色颜料的炭黑、或者这两种类型的黑色颜料的共混物。所述能固化的涂料组合物可包括,例如,媒介物;能固化的树脂;以及选自所述经表面改性的有机黑色颜料、炭黑、或者这两者的至少一种颜料。媒介物可为含水媒介物或非水媒介物。虽然含水液体媒介物和非水液体媒介物这两者均可使用,但是对于一些用途,所述液体媒介物可优选为非水媒介物。实例包括非水媒介物,其包括:乙酸丁酯、乙基溶纤剂、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂、丁基溶纤剂乙酸酯、乙基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、二甘醇、环己酮、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、乳酸酯、二甲基甲酰胺、甲乙酮、二甲基乙酰胺、以及它们的混合物。还可加入含水溶剂,包括,例如,水以及水溶性醇。

[0086] 所述能固化的树脂可为本领域已知的任意树脂。例如,所述树脂可为环氧双酚A

树脂或环氧线型酚醛清漆树脂。所述树脂还可为丙烯酸类树脂、聚酰亚胺树脂、氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、或者明胶。所述树脂是可通过多种已知方法固化的树脂,所述已知方法包括,例如,热固化或者通过任意辐射源如红外或紫外辐射固化。这样,所述能固化的涂料组合物可为光敏性的(即,可通过辐照固化,例如通过暴露于光化辐射并吸收光化辐射而固化)或者热敏性的(即,可通过改变温度例如通过加热而固化)。所述树脂组合物可通过任意辐射源如红外或紫外辐射而固化。当所述树脂是可通过辐照固化的时,所述能固化的涂料组合物可进一步包括光引发剂,其在由各自颜料吸收光时产生自由基。例如,在这方面,可以任意有效量使用用于光敏性树脂的常规光引发剂。此外,可包括单体,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧化物、或者苯乙烯类。所述能固化的涂料组合物可用最少的额外组分(添加剂和/或共溶剂)及处理步骤形成。但是,也可包括添加剂如表面活性剂和共溶剂。例如,当使用光敏性树脂例如环氧双酚 A 或环氧线型酚醛清漆时,还可加入光引发剂。还可加入单体和/或低聚物。

[0087] 所述能固化的涂料组合物可采用本领域技术人员已知的任意方法形成,所述方法包括,例如,采用高剪切混合。此外,所述组合物可采用所述经表面改性的有机黑色颜料、炭黑、或者它们的共混物的分散体例如漆浆(millbase)制备。在配制能固化的涂料组合物时,黑色颜料的总量(包括,例如,所述经表面改性的有机黑色颜料、经表面改性的炭黑、或者这两者的总量)可为所述能固化的涂料组合物的总重量的约 2 重量%~约 25 重量%、或者约 3 重量%~约 20 重量%、或者约 4 重量%~约 15 重量%。黑色颜料的总量可使得,当使用所述涂料组合物以形成能固化的涂层并随后固化时,所得的固化涂层包括基于所述固化涂层总重量的大于或等于约 10 重量%的全部黑色颜料,或者,所得的固化涂层包括基于所述固化涂层总重量的大于或等于约 20 重量%的全部黑色颜料,或者包括基于所述固化涂层总重量的约 20 重量%~60 重量%的全部黑色颜料。如果使用的话,经表面改性的有机黑色颜料和炭黑的比例可包括前面所述的数值。

[0088] 所述能固化的涂料组合物可用最少的额外组分(添加剂和/或共溶剂)及处理步骤形成。但是,也可包括添加剂如表面活性剂和共溶剂。例如,当使用光敏性树脂例如环氧双酚 A 或环氧线型酚醛清漆时,还可加入光引发剂。还可加入单体和/或低聚物。

[0089] 本发明进一步涉及能固化的涂料,其中,所述改性颜料可包括,例如,连接有至少一种具有例如如前所定义的式 $-X-A$ 的有机基团的颜料。所述能固化的树脂和所述颜料,例如,所述经表面改性的有机黑色颜料或炭黑,可为前面更详细描述的那些中的任意。所述能固化的涂料可为:光敏涂料,通过辐照所述能固化的涂料导致形成涂层;或者热敏涂料,其中通过热处理所述能固化的涂料形成涂层。对于本发明的这一方面,所述能固化的涂料可包括足量的经表面改性的有机黑色颜料或炭黑、或者它们的共混物,使得当固化形成涂层时,所得的涂层以针对经固化的涂料组合物所述的量包括黑色颜料,而不论其是所述经表面改性的有机黑色颜料,还是炭黑,还是它们的共混物。

[0090] 本发明进一步涉及涂层或涂覆膜。所述涂层可由前面更详细描述的本发明的能固化的涂料制备。所述涂层可包括树脂以及至少一种经表面改性的有机黑色颜料或炭黑、或者它们的共混物,其中,所述经表面改性的有机黑色颜料、或炭黑、或者这两者为前面更详细描述的那些中的任一种。所述涂层或涂覆膜中黑色颜料(不论其是所述经表面改性的有机黑色颜料,还是炭黑,还是它们的共混物)的总量可以针对经固化的涂料组合物所述的

量存在。所用的经表面改性的有机黑色颜料和炭黑的比例可包括前面所述的数值。

[0091] 已经令人惊奇地发现,本发明的能固化的涂料组合物和能固化的涂料可例如用在媒介物中的显著量的单独的或者与炭黑组合的经表面改性的有机黑色颜料制备,以提供可在形成能固化膜的涂料中使用的稳定分散体。这使得能够制备下面更详细描述地具有改善的整体性质和性能(包括电性能如低的介电常数、高的表面电阻率和高的光密度的改善的平衡)的涂层和黑色矩阵。表面电阻率是对沿着绝缘材料表面的漏电流的阻力的量度且可采用本领域已知的多种技术(包括,例如,ASTM 程序 D257-93 中限定的方法)测量。光密度(OD)是材料的不透明性的量度且典型地采用光密度计测量。OD 取决于若干因素,包括膜的厚度。光密度可采用 X-RITE361T 光密度计(X-RITE, Grand Rapids, MI, U. S. A.) 测量。涂层的表面电阻率可使用 Keithley6517 型静电计/高阻计(Keithley Instruments Inc, Solon, OH) 测量。本发明的涂层可具有大于或等于约 10^{12} 欧姆每平方、或者大于或等于约 10^{13} 欧姆每平方、或者大于或等于约 10^{14} 欧姆每平方、或者其它值的表面电阻率,和/或可具有在 1 微米的厚度下的大于或等于约 2、或者大于或等于约 3、或者大于或等于约 4、或者大于或等于约 5 的光密度。取决于本发明涂层的应用,所述涂层可在较大膜厚度(包括,例如,10-100 微米厚度)下具有相似的电性能(例如电阻率)。本发明还涉及包括经改性的有机黑色颜料的能固化的涂料组合物、能固化的涂料、及涂层,以及可由其形成的黑色矩阵。包含这些产品的黑色矩阵可具有例如如前所述的表面电阻率和/或光密度。所述黑色矩阵可具有低于 20、或者低于 15、或者低于 10、或者其它值的介电常数 k。介电常数可使用精密阻抗分析仪(由 Hewlett-Packard Co. 制造的型号 4294A) 测量。进行电容测量以确定介电常数的频率可范围为 100Hz ~ 1MHz。

[0092] 性能取决于可根据本发明控制的多种因素,包括处理水平及颜料类型。

[0093] 通常,如果单独使用或作为主要颜料使用,特定炭黑颜料的负载水平可显著地影响包含所述颜料的涂层的表面电阻率。最初,在低负载下,随着炭黑量的提高,所述表面电阻率保持基本恒定。在较高负载下,发生转变,其中,存在足够的颜料,使得电阻率发生显著降低。这常称为炭黑的逾渗阈值。超过该阈值的颜料水平对于涂层的电阻率具有非常小的影响。通常地,大部分炭黑呈现出相似的逾渗性能。因此,不管炭黑的类型如何,除了逾渗点(即,其中表面电阻率降低的炭黑负载)不同外,炭黑逾渗曲线非常相似。炭黑的这些效应示于例如美国专利申请公开 No. 2006/0084751A1 中,其说明书引入本文作为参考。通过使用显著或主要量的例如本文所示的经表面改性的有机黑色颜料代替至少部分炭黑作为控制用于黑色矩阵及其它类似应用中的涂层的电阻率和介电常数性质和性能的主要方法,可增强涂层的可靠性。

[0094] 本发明进一步涉及黑色矩阵,其可用于例如液晶显示装置中的滤色器中。所述黑色矩阵可以本领域已知的任意方法形成和使用。例如,所述黑色矩阵可通过如下形成:将包括黑色颜料例如经表面改性的有机黑色颜料与炭黑的共混物的能固化的涂料组合物施加到基板上,将所得的能固化的涂层以成像方式固化,并且将固化涂层显影并干燥。所述黑色矩阵可由本发明的能固化的涂料组合物、能固化的涂料、和/或涂层制备,它们各自在前面更详细地描述。

[0095] 表面电阻率和光密度为黑色矩阵材料的重要性质,且在前面更详细地进行了描述。由于本发明的黑色矩阵可例如由用于形成本发明的固化涂层的本发明的能固化的涂

料组合物形成,所述黑色矩阵可具有与涂层有关的前述性能特性(表面电阻率和光密度)。此外,可改变本发明黑色矩阵中的经表面改性的有机黑色颜料、或者任选的在其共混物中使用的经表面改性的碳(炭黑)产品的连接的有机基团的量,以获得不同的所需整体性能属性。此外,经表面改性的有机黑色颜料的量可被改变且取决于有机黑色颜料的类型以及连接基团的量。还可提供用如本文所述的经表面改性的炭黑作为黑色颜料而不共同包括所述经表面改性的有机黑色颜料配制的黑色矩阵。本发明黑色矩阵中的黑色颜料(例如源自所述经表面改性的有机黑色颜料、炭黑、或者这些黑色颜料的共混物)的总量可为基于固化的黑色矩阵涂层总重量的大于或等于约 10 重量%的全部黑色颜料,或者基于固化的黑色矩阵涂层总重量的大于或等于约 20 重量%的全部黑色颜料,或者包含基于固化的黑色矩阵涂层总重量的约 20 重量%~约 60 重量%的全部黑色颜料。所述固化的黑色矩阵可包含,例如,具有低于 30 重量%或其它量的全部炭黑的全部黑色颜料。前面针对能固化的涂料组合物所描述的颜料的这些不同量可应用于黑色矩阵涂层的配制,尽管不限于此。所述黑色矩阵中的经表面改性的有机黑色颜料和炭黑(如果使用的话)的比例可包括前面所述的数值。

[0096] 本发明进一步涉及滤色器,其可与黑色矩阵且特别是本发明的黑色矩阵组合使用。所述滤色器可采用本领域已知的任意方法形成,且特别是采用与前面针对黑色矩阵所述的方法相似的方法形成。对于该应用,可使用改性颜料,其在颜色上对应于显示装置的像素所需的颜色。本发明还涉及滤色器阵列(COA)结构体,其包括形成在基板上的至少一个薄膜晶体管(TFT)阵列以及直接位于该阵列上的红外或近红外辐射能透过的层,其中,所述辐射能透过的层可包括例如前面所述的黑色矩阵。本发明还涉及包括例如本文所述的滤色器阵列结构体的液晶显示装置。

[0097] 参照图 3,例如,示出了根据本发明的液晶装置 300,其可使用滤色器阵列(COA)技术制成。滤色器 321 形成在有源器件阵列基板 310(例如,TFT 阵列基板)上。滤色器 321 包括黑色矩阵 324 和多个滤色薄膜 326。一般而言,滤色薄膜区域 326 的材料可为红色、蓝色、或绿色树脂。液晶层 330 设置于滤色器 321 和相对的透明绝缘基板 320 之间。可在相对基板 320 面向层 330 的一侧上提供图案化的电极 315。滤色器 321 可形成在有源器件基板 310 上,例如,采用光刻法、喷墨印刷、或者这些技术的组合,例如本领域中已知的。例如,黑色矩阵 324 可形成为图案化的负性光敏背衬(back)树脂层,且滤色区域 326 可形成为图案化的光敏滤色器层区域和/或通过喷墨印刷形成。有源器件阵列基板 310(例如,TFT 阵列基板)的设计和制造可为适于与用例如本文所公开的黑色矩阵组合物制造的滤色器组合使用的常规构造或者任意构造。所述液晶装置中可包括常规用于这样的装置中和与这样的装置一起使用的未示出的其它部件。

[0098] 可例如采用诸如美国专利 No. 7, 439, 090B2、7, 436, 462B2 和 6, 692, 983B1 中所公开和示出的工艺步骤和布置,提供包括黑色矩阵的滤色器在 TFT 阵列上的形成,所述黑色矩阵包含所述经表面改性的有机黑色颜料及任选的炭黑,将上述的专利的全部内容引入本文作为参考。

[0099] 本发明以任意顺序和/或任意组合包括以下方面/实施方案/特征:

[0100] 1. 本发明涉及经表面改性的有机黑色颜料,其包括连接有至少一种具有式 $-X-Z$ 的有机基团的有机黑色颜料,其中,直接连接至所述颜料的 X 代表亚芳基、亚杂芳基、亚烷

能固化的树脂为光敏性树脂。

[0118] 19. 将聚合物共价连接至包括有机黑色颜料的颜料上的方法,其包括通过经氨基苯基-(2-硫酸根合乙基)-砒(APSES)重氮盐处理的颜料与胺封端的聚氧化烯在碱性 pH 下的反应,将一种或多种聚合物连接至所述有机黑色颜料。

[0119] 20. 颗粒,包括任意在前或之后的实施方案/特征/方面的经表面改性的有机黑色颜料以及炭黑。

[0120] 21. 制造任意在前或之后的实施方案/特征/方面的颗粒的方法,包括制备包含权利要求 1 的经表面改性的有机黑色颜料以及炭黑的混合物的含水分散体,然后干燥所述混合物以形成颗粒。

[0121] 22. 黑色矩阵,其通过如下形成:将能固化的涂料组合物施加到基板上以形成能固化的涂层,使所述能固化的涂层以成像方式固化以形成固化涂层,并且将所述固化涂层显影和干燥,其中,所述能固化的涂料组合物包括:

[0122] a) 媒介物,

[0123] b) 经表面改性的有机黑色颜料产品,其包括连接有至少一种具有式 -X-Z 的有机基团的有机黑色颜料,其中,直接连接至所述颜料的 X 代表亚芳基、亚杂芳基、亚烷基、亚芳烷基或亚烷芳基,且 Z 代表至少一个离子基团、至少一个能离子化的基团、至少一个非离子基团、至少一个聚合物型基团、或者它们的任意组合,以及任选的

[0124] c) 炭黑。

[0125] 23. 任意在前或之后的实施方案/特征/方面的黑色矩阵,其中,所述黑色矩阵具有满足以下方程式的在 1MHz 下的介电常数 (K) 以及每微米膜的光密度 (OD/ μm):

$$[0126] \quad \frac{K}{OD/\mu\text{m}} \leq 10$$

[0127] 24. 任意在前或之后的实施方案/特征/方面的黑色矩阵,其中,所述黑色矩阵具有大于或等于 10^{12} 欧姆每平方的表面电阻率。

[0128] 25. 任意在前或之后的实施方案/特征/方面的黑色矩阵,其中,在约 1 微米的厚度下,所述黑色矩阵具有约 2 的光密度。

[0129] 26. 任意在前或之后的实施方案/特征/方面的黑色矩阵,其中,所述固化组合物包括含有约 30 重量%~约 100 重量%有机黑色颜料和约 0 重量%~约 70 重量%炭黑的黑色颜料。

[0130] 27. 任意在前或之后的实施方案/特征/方面的黑色矩阵,其包括经表面改性的炭黑,该经表面改性的炭黑具有如下的至少一种:经由 APSES 键连接至所述炭黑的胺封端的聚氧化烯;和直接连接至所述炭黑的苯胺封端的聚氧化烯。

[0131] 28. 任意在前或之后的实施方案/特征/方面的黑色矩阵,其中,所述炭黑具有拥有约 20cc/100g~约 50cc/100g 的 DBP 的低结构。

[0132] 29. 任意在前或之后的实施方案/特征/方面的黑色矩阵,其中,与用炭黑作为唯一黑色颜料制造的膜相比,所述黑色矩阵具有降低的 IR 吸收。

[0133] 30. 黑色矩阵,其通过如下形成:将能固化的涂料组合物施加到基板上以形成能固化的涂层,使所述能固化的涂层以成像方式固化以形成固化涂层,并且将所述固化涂层显影和干燥,其中,所述能固化的涂料组合物包括:

[0134] a) 媒介物,

[0135] b) 连接有以下至少一种的改性炭黑:经由 APSES 键连接的胺封端的聚氧化烯、和苯胺封端的聚氧化烯、或者它们的组合。

[0136] 31. 滤色器阵列 (COA) 结构体,包括:

[0137] 形成在基板上的至少一个薄膜晶体管 (TFT) 阵列,和

[0138] 直接位于所述阵列上的红外或近红外辐射能透过的层,其中,所述辐射能透过的层包括任意在前或之后的实施方案/特征/方面的黑色矩阵。

[0139] 32. 液晶显示装置,包括任意在前或之后的实施方案/特征/方面的滤色器阵列结构体。

[0140] 33. 任意在前或之后的实施方案/特征/方面的黑色矩阵,其中,所述黑色矩阵具有满足以下方程式的在 1MHz 下的介电常数 (K) 以及每微米膜的光密度 (OD/μm):

$$[0141] \quad \frac{K}{OD/\mu m} \leq 7$$

[0142] 34. 任意在前或之后的实施方案/特征/方面的黑色矩阵,其中,所述黑色矩阵具有满足以下方程式的在 1MHz 下的介电常数 (K) 以及每微米膜的光密度 (OD/μm):

$$[0143] \quad \frac{K}{OD/\mu m} \leq 5$$

[0144] 本发明可包括在语句和/或段落中阐述的以上和/或以下的这些各种特征或实施方案的任意组合。认为本文中所公开的特征的任意组合是本发明的一部分且对于可组合的特征没有限制。

[0145] 将通过以下实施例进一步阐明本发明,这些实施例本质上旨在仅为示例性的。

[0146] 实施例

[0147] 实施例 1:

[0148] 研究了通过重氮化学及聚氧化烯聚合物连接所进行的花黑的表面改性以改善花黑表面与分散剂之间的相互作用。

[0149] 首先制备经 2-氨基-4,5-二氰基-1H-咪唑 (AIDN) 处理的花黑颜料。用于该制备的反应物和反应方案总体上示于图 4 中。花黑为颜料黑 32 (PALIOGEN® Black L0086, BASF Corporation)。首先用玻璃珠 (2mm) 研磨颜料黑 32 (50g) 和去离子 (DI) 水 (450g) 以将所述颜料润湿。然后,过滤出玻璃珠并且将含水分散体转移到装备有均化器和小型混合器 (overnight mixer) 的 2L 不锈钢烧杯中。用所述均化器和小型混合器进一步搅拌该混合物 2 小时以分散所述颜料。在单独的装备有磁力搅拌棒的 250mL 三颈圆底烧瓶中加入 AIDN (6.65g)、DI 水 (128mL) 和 1M 硫酸 (58.3mL)。搅拌混合物 20 分钟,之后以 15 分钟逐滴加入亚硝酸钠 (3.45g, 溶解于 30g DI 水中)。在亚硝酸钠的加入完成后,再搅拌所述反应混合物 30 分钟。在剧烈混合下,将所形成的重氮盐溶液一次性加入到所述颜料黑 32 分散体中。将反应混合物加热至 70°C 并保持 3 小时。然后,将所述反应混合物冷却至室温。用稀氢氧化钠溶液将所述反应混合物的 pH 调节至 8。然后,将所述反应混合物通过筛子 (孔径 90 微米) 过滤并进行超声处理。对所述分散体进行渗滤 (diafilter) 以除去盐。最后,将所述含水分散体的 pH 调节至 2,从溶液中沉淀出颗粒。以 4400rpm 离心分离经沉淀的分

散体 10 分钟,并且用 DI 水洗涤滤饼再两次,然后将其在 70°C 下干燥 16 小时。所得的粉末称为 AIDN-H- 颜料黑 32。

[0150] 如下制备经聚氧化烯聚合物改性的经 AIDN 处理的颜料黑 32 在丙二醇甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 中的分散体。将 AIDN-H- 颜料黑 32 (10g)、JEFFAMINE® M2070 (3.5g) (得自 Huntsman Corporation)、以及 PGMEA (36.5g) 和 2mm 玻璃珠 (50g) 在 skandex 中研磨 6 小时。最终的分散体具有 236nm 的粒度 (得自 NanoTrac 的体均粒度) 和 5.72cP 的粘度,未产生凝胶或凝胶状糊料。作为对比例,将未经处理的颜料黑 32 (10g)、JEFFAMINE® M2070 (3.5g)、以及 PGMEA (36.5g) 和 2mm 玻璃珠 (50g) 在 skandex 中研磨 6 小时。获得凝胶状糊料。粘度太高以致于难以将其从 skandex 罐中移出以进行有意义的粘度测量。

[0151] 结果表明,由根据本发明的经表面改性的花黑,可在 PGMEA 中制得稳定的花黑分散体。由这些结果,进一步认为,所获得的具有低粘度的颜料分散体可允许单独地或者与炭黑分散体一起在黑色矩阵应用中进行配制以共同地调节 OD 和介电常数性质。

[0152] 作为替代,经 AIDN 处理的颜料黑 32 可与 $ZnCl_2$ 进行反离子交换以得到 Zn 代替质子作为咪唑盐 (imidazolide salt) 的反离子。然后,可使用能够与 Zn 形成络合物的多种分散剂制造在 PGMEA 中的颜料黑 32 分散体。

[0153] 实施例 2:

[0154] 如下制备经聚氧化烯聚合物改性的经 APSES 处理的炭黑在丙二醇甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 中的分散体。通过重氮化反应获得经 APSES 处理的炭黑。在典型的程序 (对于 1 毫摩尔 APSES/g 颜料处理) 中,将炭黑 (100g) 分散在 DI 水 (900g) 中,并且使用高架式混合器和转子定子剧烈地分散。在使所述颜料良好分散于水中之后,向所述分散体中加入 4-氨基苯基-(2-硫酸根合乙基)-砷 (APSES) (28.1g, 0.1mol)。使温度升高至 60°C 并且向所述分散体中逐滴加入在水 (56g) 中的亚硝酸钠 (6.9g, 0.1mol)。在 60°C 下反应 2 小时后,使所述反应冷却至室温。在反应后,所述反应混合物的 pH 为约 6。通过渗滤纯化所述混合物。通过在碱性 pH 下的迈克尔加成实现 JEFFAMINE® M2070 在所述经 APSES 处理的炭黑上的直接连接。在典型的程序中,将 50g JEFFAMINE® M2070 加入到纯化的经 APSES 处理的炭黑的搅拌着的分散体 500mL (总固体物 50g) 中。然后,逐滴加入 20 重量% 的 NaOH,以将所述反应混合物的 pH 调节至 12.5。在室温下搅拌所述混合物过夜,然后,在水中对其进行渗滤以除去过量的 NaOH 和 JEFFAMINE® M2070。在渗滤之后,使所述连接有 JEFFAMINE® M2070 的炭黑在设定为 70°C 的烘箱中干燥过夜。研磨经干燥的连接有 APSES-JEFFAMINE® M2070 的炭黑。将 22g 细粉末与 78g PGMEA 混合并使用超声波喇叭 (sonication horn) 超声处理 20 分钟以得到在 PGMEA 中的炭黑-APSES-JEFFAMINE® M2070 改性颜料分散体。粒度为约 109nm 且粘度为 2.2cP。

[0155] 实施例 3:

[0156] 描述了通过重氮化学将苯胺封端的 PEO/PPO 共聚物直接连接至炭黑以提供可用于黑色矩阵的改性炭黑的实施例。在程序 (对于 1 毫摩尔聚合物/g 颜料处理) 中,将炭黑 (100g) 分散在 DI 水 (900g) 中,并且使用高架式混合器和转子定子剧烈地分散。在使所述颜料良好分散于水中之后,加入具有图 2 中所示结构的苯胺封端的聚氧化烯 (200g, 0.1mol) 和 2.5M 硫酸 (20mL, 0.05mol)。使温度升高至 60°C 并且向所述分散体中逐滴加入在水 (56g)

中的亚硝酸钠 (6.9g, 0.1mol)。在 60°C 下反应 2 小时后, 使反应冷却至室温。通过渗滤纯化所述混合物, 然后, 使其在 70°C 下干燥 16 小时。

[0157] 实施例 4(预期的):

[0158] 使用经表面改性的有机黑色颜料与改性炭黑的混合物制备黑色矩阵膜。将 20g 经表面改性的颜料黑 32 的分散体 (例如, 如实施例 1 中制造的, 20 重量 %, 在 PGMEA 中)、20g 改性炭黑的分散体 (例如, 如实施例 2 中制造的, 22 重量 %, 在 PGMEA 中)、8g 光敏聚合物 (Cyclomer ACA-200; 在侧链中具有丙烯酰基和羧基的丙烯酸酯共聚物, 由 Daicel Chemical Industries 制造, 固含量 48 重量 %, 分子量 19,000, 固体内容物酸值 116mg/g)、9g 作为多官能单体的二季戊四醇六丙烯酸酯、1.3g 乙酮 (ethanone)-1-(9-乙基)-6-(2-甲基苯甲酰基-3-基)-1-(邻乙酰基肟)、1.3g 2, 2'-双(2-氯苯基)-4, 4', 5, 5'-四苯基-1, 2'-二咪唑、1.3g 4, 4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、0.65g 3-甲基丙烯酰氧基-丙基三甲氧基硅烷、和 18g PGMEA 彻底混合以制备光刻胶。将通过以上方法制备的光刻胶分散体旋涂到玻璃上并在 100°C 下预烘烤 2 分钟, 从而形成具有约 1.2 微米厚度的涂覆膜。然后, 使所述基板冷却至室温, 在高压汞灯下使用光掩模以 60mJ/cm² 的能量曝光。在用 KOH 水溶液在室温下将经曝光的基板显影后, 将所述基板用纯水洗涤、干燥、并且在对流式烘箱中在 220°C 下后烘烤 30 分钟以得到最终的图案化的黑色矩阵膜。

[0159] 实施例 5:

[0160] 与实施例 2 中的改性炭黑类似地制造经聚氧化烯聚合物改性的经 APSES 处理的炭黑。制备颜料黑 32-APSES-Jeffamine[®] M2070, 然后, 按照实施例 2 中的程序, 将其制成在 PGMEA 中的 20 重量 % 分散体。平均粒度为约 200nm 且粘度为约 3.36cP。

[0161] 实施例 6:

[0162] 在此描述聚合物膜中的有机黑色颜料、混合的有机黑色颜料和炭黑的介电常数和光密度的测量。

[0163] 用在 PGMEA 中的 40 重量 % 丙烯酸类聚合物 (Neocryl B-817, 得自 DSM NeoResins, Wilmington, MA) 溶液冲淡 20 重量 % 颜料黑 32-APSES-Jeffamine[®] M2070 (在实施例 5 中制备) 和 20 重量 % 炭黑-APSES-Jeffamine[®] M2070 (在实施例 2 中制备), 以制备最终的冲淡溶液。使总的颜料重量分数保持与聚合物重量分数相同, 以确保在旋涂的膜中总的颜料浓度为 50 重量 %。将所述冲淡溶液以约 1 μm 的厚度旋涂到玻璃晶片上以用于光密度测量。对于介电常数测量, 将所述冲淡溶液旋涂到涂覆有 ITO 的玻璃上以确保介电测量。将金电极沉积在所述膜的顶部上。

[0164] 在所述冲淡溶液中颜料黑 32-APSES-Jeffamine[®] M2070 对炭黑-APSES-Jeffamine[®] M2070 之比从 1/0、2/1、1/1、1/2 和 0/1 变化 (同时所述膜中总的颜料浓度保持为 50 重量 %), 以改变最终膜中的颜料比率。

[0165] 与炭黑在全部颜料量中的重量分数相比较的在 Neocryl B-817 中具有 50 重量 % 颜料负载的膜的介电常数和光密度示于图 5 中。图 6 示出了具有不同颜料黑 32/ 炭黑比率的膜的介电常数对光密度。

[0166] 申请人将所有引用的参考文献的全部内容具体引入本公开内容中。此外, 当量、浓度、或者其它值或参数作为范围、优选范围、或者优选上限值和优选下限值的列举给出时, 这应理解为具体公开了由任意范围上限或优选值与任意范围下限或优选值的任意配对所

形成的所有范围,而不论这些范围是否被单独公开。当本文中列举数值范围时,除非另有说明,所述范围意图包括其端点、以及在所述范围内的所有整数和分数。当限定范围时,本发明的范围不意图限于所列举的具体值。

[0167] 从本说明书的考虑和本文中所公开的本发明的实践,本发明的其它实施方式对本领域技术人员将是明晰的。本说明书和实施例应被认为仅是示例性的,并且本发明的真实范围和精神由所附权利要求及其等同物所表明。

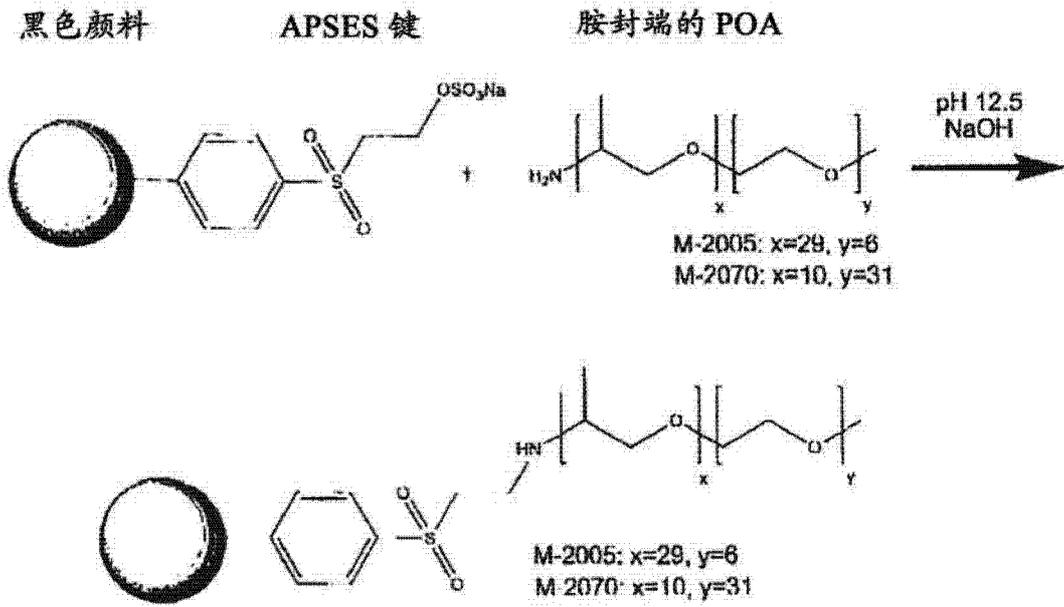


图 1

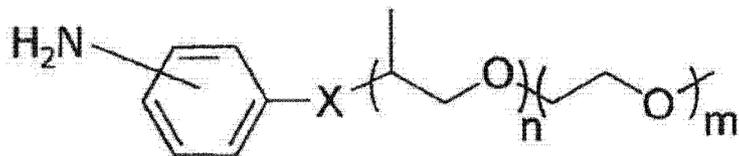


图 2

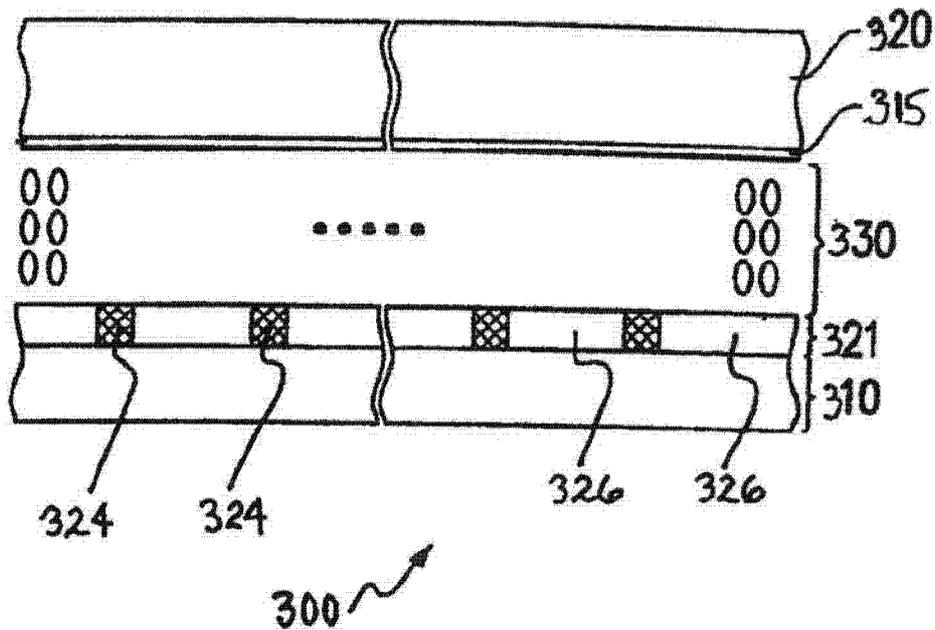


图 3

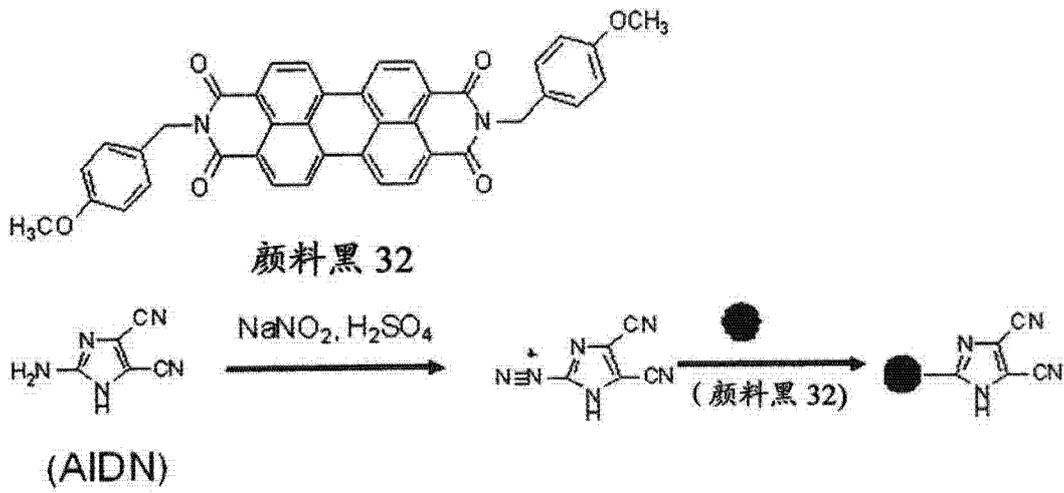


图 4

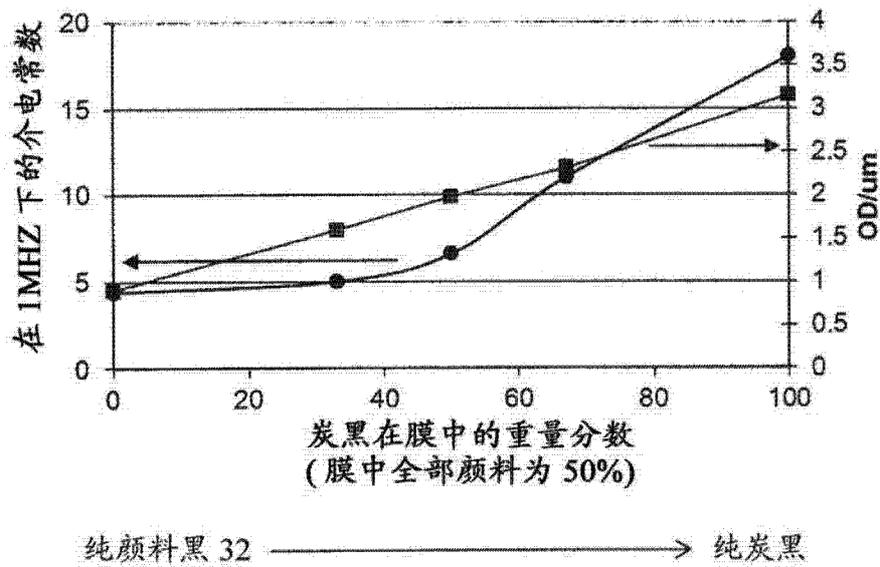


图 5

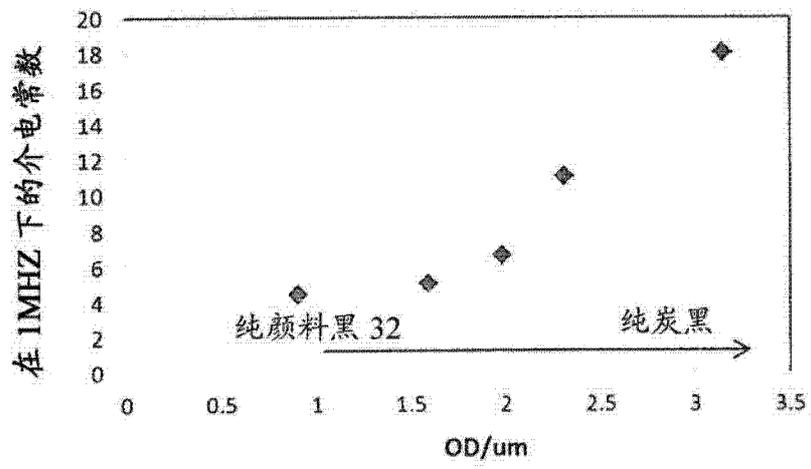


图 6