



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105209558 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201480027715. 4

代理人 宋莉 邢岳

(22) 申请日 2014. 03. 12

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09D 7/00(2006. 01)

61/779, 466 2013. 03. 13 US

C09D 5/00(2006. 01)

C08K 3/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 11. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/024562 2014. 03. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/165151 EN 2014. 10. 09

(71) 申请人 卡博特公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 A. 科切夫 J.K. 赫夫曼

A. 基尔利迪斯 P.A. 科西雷夫

E.N. 斯特普 G.D. 莫瑟 张青岭

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

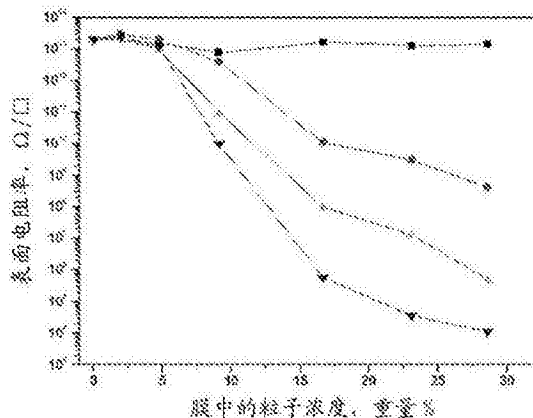
权利要求书3页 说明书28页 附图7页

(54) 发明名称

具有拥有组合的低介电常数、高电阻率、和光学密度性质及受控电阻率的填料-聚合物组合物的涂层、用它制成的器件、及其制造方法

(57) 摘要

描述了包含具有高电阻率、低介电常数、良好的光学密度和受控的电阻率的双相填料-聚合物组合物的UV固化性涂料、由其形成的固化的涂层或膜、以及它们在LCD中的黑矩阵、黑柱间隔体、和其它光屏蔽涂层元件中的用途。还描述了具有这些黑矩阵、黑柱间隔体、和/或其它光屏蔽涂层元件的器件、以及制备和制造这些各种各样的材料和产品的方法。



1. UV 固化性涂层,其包括包含如下的填料-聚合物组合物:
至少一种聚合物和至少一种填料,所述填料包括:
 - a) 受控量的具有二氧化硅相和碳相的双相填料,或者
 - b) 具有二氧化硅相和碳相的双相填料,其中所述二氧化硅相为受控表面覆盖率量的二氧化硅相,或者
 - c) 具有二氧化硅相和碳相的双相填料,其中所述双相填料具有受控形态;或者
 - d) a)、b)、和 c) 的任意组合。
2. 权利要求 1 的涂层,其中所述涂层在固化之后为黑矩阵。
3. 权利要求 1 的涂层,其中所述涂层在固化之后为黑柱间隔体。
4. 权利要求 1 的涂层,其中所述涂层在固化之后为 LCD 器件中的光屏蔽涂层元件的部件。
5. 权利要求 1 的涂层,其中所述双相填料包括具有小于 250nm 的平均聚集体尺寸和 50nm 或更小的平均一次粒度的熔合的一次粒子。
6. 权利要求 1 的涂层,其中双相填料当在空气中以 5 摄氏度 / 分钟的温度斜率经历从 120°C 升高至 450°C 的温度时具有小于 1% 的重量损失。
7. 权利要求 1 的涂层,其中,在将所述填料-聚合物组合物在最高达所述至少一种聚合物的热稳定性的温度下热处理或后处理时,保持所述填料-聚合物组合物的所述电阻率。
8. 权利要求 1 的涂层,其中所述受控量为选自 1 重量%填料加载量-40 重量%填料加载量的量。
9. 权利要求 1 的涂层,其中所述涂层具有 10^6 - 10^{16} 欧姆 / \square 的表面电阻率。
10. 权利要求 1 的涂层,其中所述涂层具有 10^{12} - 10^{16} 欧姆 / \square 的表面电阻率。
11. 权利要求 1 的涂层,其中所述二氧化硅相的所述受控表面覆盖率量为约 50% - 约 99%,和其中越高的受控表面覆盖率量在所述涂层中提供越高的电阻率。
12. 权利要求 1 的涂层,其中所述涂层具有小于 20 的介电常数。
13. 权利要求 1 的涂层,其中所述涂层具有至少约 1 或更大的光学密度,其在约 1 微米的厚度下测量。
14. 权利要求 1 的涂层,其中所述二氧化硅相以 10 重量% - 约 90 重量%的量存在,基于所述双相填料的重量。
15. 权利要求 1 的涂层,其中所述双相填料连接有至少一种化学基团。
16. 权利要求 1 的涂层,其中所述双相填料连接有至少一种硅烷。
17. UV 固化性涂层,其包括包含如下的聚合物组合物:至少一种聚合物以及具有二氧化硅相和碳相的双相填料,其中所述双相填料具有暴露的外表面积,和所述二氧化硅相以表面积计占所述暴露的外表面积的约 50% - 约 99%,其中所述涂层具有 10^{10} - 10^{16} 欧姆 / \square 的电阻率、小于 20 的介电常数、和在约 1 微米的厚度下至少约 1 或更大的光学密度。
18. 权利要求 17 的涂层,其中所述涂层在固化之后为黑矩阵。
19. 权利要求 17 的涂层,其中所述涂层在固化之后为黑柱间隔体。
20. 权利要求 17 的涂层,其中所述涂层在固化之后为 LCD 器件中的光屏蔽元件的部件。
21. 权利要求 17 的涂层,其中所述二氧化硅相以表面积计为所述暴露的外表面积的 50% - 90%。

22. 权利要求 17 的涂层,其中所述二氧化硅相以表面积计为所述暴露的外表面积的 50% -80%。

23. 权利要求 17 的涂层,其中所述二氧化硅相以表面积计为所述暴露的外表面积的 50% -70%。

24. 权利要求 17 的涂层,其中所述聚合物为至少一种固化性聚合物。

25. 权利要求 17 的涂层,其中所述双相填料连接有至少一种化学基团。

26. 权利要求 25 的涂层,其中所述至少一种化学基团为硅烷。

27. 权利要求 17 的涂层,其中所述双相填料具有 50-140cc/100g 填料的 OAN。

28. 权利要求 17 的涂层,其中所述双相填料具有 141-200cc/100g 填料的 OAN。

29. UV 固化性涂层,其包括包含如下的聚合物组合物:

a) 至少一种聚合物 ;和

b) 至少一种具有暴露的外表面积的双相填料,其中所述双相填料具有 50cc/100g-200cc/100g 填料的 OAN、10 重量% -90 重量%的二氧化硅含量,和所述二氧化硅相以表面积计占所述暴露的外表面积的约 50% - 约 99%。

30. 权利要求 29 的涂层,其中所述涂层在固化之后为黑矩阵。

31. 权利要求 29 的涂层,其中所述涂层在固化之后为黑柱间隔体。

32. 权利要求 29 的涂层,其中所述涂层在固化之后为 LCD 器件中的光屏蔽元件的部件。

33. 权利要求 29 的涂层,其中所述聚合物组合物包括固化的组合物。

34. 权利要求 29 的涂层,其中所述涂层具有 10^{10} - 10^{16} 欧姆 / \square 的表面电阻率。

35. 权利要求 29 的涂层,其中所述涂层具有小于 20 的介电常数。

36. 权利要求 29 的涂层,其中所述涂层在约 1 微米的厚度下具有至少约 1 或更大的光学密度。

37. UV 固化性涂层,其包括:

a) 至少一种 UV 固化性聚合物 ;和

b) 至少一种具有暴露的外表面积的双相填料,其中所述双相填料具有约 50- 约 200cc/100g 填料的 OAN、10 重量% -90 重量%的二氧化硅含量,和所述二氧化硅相以表面积计占所述暴露的外表面积的约 50% - 约 99%,其中在所述聚合物组合物中从 5 重量%到 35 重量%的加载量范围内的表面电阻率变化 2 个或更少的数量级。

38. 权利要求 37 的涂层,其中所述涂层在固化之后为黑矩阵。

39. 权利要求 37 的涂层,其中所述涂层在固化之后为黑柱间隔体。

40. 权利要求 37 的涂层,其中所述涂层在固化之后为 LCD 器件中的光屏蔽元件的部件。

41. 权利要求 37 的涂层,其中所述聚合物组合物的电阻率和具有所述至少一种聚合物而没有任何填料的聚合物组合物的电阻率在所述加载量范围内变化 2 个或更少的数量级。

42. 液晶器件,其包括权利要求 1、17、29、或者 37 任一项的 UV 固化性涂层。

43. 黑矩阵,其包括固化的权利要求 1、17、29、或者 37 任一项的涂层。

44. 黑柱间隔体,其包括固化的权利要求 1、17、29、或者 37 任一项的涂层。

45. LCD 器件中的光屏蔽涂层元件的部件,其包括固化的权利要求 1、17、29、或者 37 任一项的涂层。

46. 液晶器件,其包括固化的权利要求 1、17、29、或者 37 任一项的涂层。

47. 制造 UV 固化的涂层的方法,其包括:

(i) 将至少一种聚合物与至少一种填料以及媒介物组合以提供 UV 固化性填料-聚合物组合物,所述填料包括:

a) 受控量的具有二氧化硅相和碳相的双相填料,或者

b) 具有二氧化硅相和碳相的双相填料,其中所述二氧化硅相为受控表面覆盖率量的二氧化硅相,或者

c) 具有二氧化硅相和碳相的双相填料,其中所述双相填料具有受控形态;或者

d) a)、b)、和 c) 的任意组合;

(ii) 将所述固化性填料-聚合物组合物施加到基底上以形成 UV 固化性涂层;

(iii) 将所述涂层以图像方式固化以形成固化的涂层;和

(iv) 将所述固化的涂层显影和干燥。

48. 权利要求 47 的制造 UV 固化的涂层的方法,其中所述固化的涂层为黑矩阵。

49. 权利要求 47 的制造 UV 固化的涂层的方法,其中所述涂层为黑柱间隔体。

50. 权利要求 47 的制造 UV 固化的涂层的方法,其中所述涂层为 LCD 器件中的光屏蔽元件的部件。

51. 分散体,其包括:

a) 至少一种溶剂;

b) 至少一种具有暴露的外表面积的双相填料,和所述二氧化硅相以表面积计占所述暴露的外表面积的约 10% - 约 99%;和

c) 任选地,分散助剂。

52. 权利要求 51 的分散体,其中所述溶剂为丙二醇单甲基醚乙酸酯。

53. UV 固化性涂层,其包括权利要求 51 的分散体。

54. 固化的涂层,其包括固化的权利要求 1、17、29、或者 37 任一项的 UV 固化性涂层。

具有拥有组合的低介电常数、高电阻率、和光学密度性质及受控电阻率的填料 - 聚合物组合物的涂层、用它制成的器件、及其制造方法

背景技术

[0001] 本申请根据 35 U. S. C. § 119(e) 要求 2013 年 3 月 13 日提交的在先美国临时专利申请 No. 61/779, 466 的权益, 将其完全引入本文作为参考。

[0002] 本发明涉及包含填料的涂层 (涂料, coating) 和在填料 - 聚合物组合物中的填料。本发明进一步涉及包含具有低介电常数、高电阻率、和良好的光学密度性质和受控的电阻率的填料 - 聚合物组合物的紫外 (UV) 光固化性 (能固化的, curable) 涂层、和用其形成的固化的涂层或膜。本发明进一步涉及包含具有低介电常数、高电阻率、和良好的光学密度性质、以及受控的电阻率的填料 - 聚合物组合物的黑矩阵 (black matrix)。本发明进一步涉及包含具有低介电常数、高电阻率、和良好的光学密度性质、以及受控的电阻率的填料 - 聚合物组合物的黑柱间隔体 (black column spacer)。本发明进一步涉及包含具有低介电常数、高电阻率、和良好的光学密度性质、以及受控的电阻率的填料 - 聚合物组合物的用于 LCD 器件的光屏蔽涂层元件。本发明还涉及具有这些黑矩阵、黑柱间隔体、和光屏蔽涂层元件的器件。本发明进一步涉及用于制备和制造这些各种各样的材料和产品的方法。

[0003] 黑矩阵是彩色显示器中用于通过分隔各个颜色像素而改善图像对比度的材料的通称。电致变色显示器件 (Electric color display device) 将电信息转化成图像。在液晶显示器 (LCD) 中, 黑矩阵可为具有高的光屏蔽性能的薄膜并且可形成于滤色器的三色元件之间。一种常规的 LCD 器件为薄膜晶体管液晶显示器 (TFT-LCD)。在使用薄膜晶体管 (TFT) 的 LCD 中, 黑矩阵还可防止在 TFT 中形成由于反射光引起的光生电流。还已经开发了滤色器阵列 (color filter on array) (COA) 技术, 其中提供 LCD 器件的 COA-TFT 基底。滤色器阵列技术方面的一些发展例如显示于如下中: 美国专利 No. 7, 773, 177 ; 7, 439, 090B2 ; 7, 436, 462B2 ; 6, 692, 983B1 ; 和美国专利申请公布 No. 2007/0262312A1。例如已经在滤色器阵列 (COA)-TFT 结构的薄膜晶体管 (TFT) 阵列基底上将黑矩阵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 阵列基底上提供滤色器。喷墨工艺也已经被用于 LCD 的滤色器的制造中。在一种形式的喷墨工艺中, 在滤色器结构的玻璃基底部件上形成光屏蔽层例如黑矩阵, 并且所述黑矩阵经历曝光和显影处理以在所述黑矩阵上形成像素区。黑矩阵组合物还一直是作为光固化性组合物例如光致抗蚀剂光致抗蚀性组合物提供的。

[0004] LCD 器件要求内部间隔体使由液晶层的厚度限定的盒间隙保持。可使用球间隔体来保持所述间隔。所述球间隔体具有球形形式并且可在它们设置在两基底之间的间隙中移动。在不同的设计中, 可使用柱间隔体来保持 LCD 器件中的液晶层的恒定间隙。与球间隔体不同, 所述柱间隔体是不动的。柱间隔体的层通常是通过光刻工艺完成的, 这与第一或第二基底上的黑矩阵类似。用于制造柱间隔体的固化性组合物可用粒子例如炭黑着色。这样的间隔体设计被称为黑柱间隔体。由于所述柱间隔体具有固定的位置, 它们可用作光屏蔽元件、特别是黑柱间隔体。

[0005] 在制造填料 - 聚合物组合物时, 期望对于各种各样的用途例如在 LCD 中的黑矩阵、

黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件,在所述填料-聚合物组合物中具有一定的电阻率例如表面电阻率和/或体积电阻率。体积(或表面)电阻率的期望范围取决于具体应用并且例如可在 10^1 - 10^{18} 欧姆*cm范围内。一些商业聚合物的典型的体积电阻率值在 10^{12} - 10^{18} 欧姆*cm范围内。经常添加具有良好的消光系数的导电填料例如炭黑以降低粒子-聚合物组合物的电阻率和/或提供良好的光屏蔽性质。当碳粒子的浓度达到形成连续导电通道的临界值时,发生所述复合物的电阻率的急剧变化。

[0006] 黑色颜料例如炭黑已经被用于聚合物组合物中以制造 LCD 中的电阻性黑矩阵或其它光屏蔽涂层元件。然而,典型的系统可能无法提供例如关于所需要的光屏蔽性能(例如,在 1 微米厚度下大于 3 的光学密度(OD))和电阻率的总体性质的期望平衡。还已经公开了连接有有机基团的改性颜料用在用于滤色器的黑矩阵中。例如,美国专利申请公布 No. 2003-0129529A1 部分地涉及使用连接有至少一个聚合物型基团的颜料制备的黑矩阵,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或能离子化的基团。此外,美国专利申请公布 No. 2002-0020318A1 部分地涉及使用连接有至少一个有机离子基团和至少一个两亲抗衡离子的颜料制备的黑矩阵。另外,美国专利申请公布 No. 2002-0011185A1 部分地涉及使用包括溶剂和连接有至少一个具有 50-200 个碳的亚烷基或烷基的颜料的光敏涂料制备的黑矩阵。

[0007] 组合物或复合物的电阻率可受炭黑的化学官能化,例如在将包含烷基或者包含芳族的基团连接到炭黑上时受重氮化学的使用的影响。美国公布专利申请 No. 2006/0084751A1 提供了某些类型的将碳表面经由重氮化学用非聚合物型有机基团进行化学官能化的一些实例。虽然该化学官能化在填料-聚合物组合物中已经是相当有用的并且是重要的进步,但是炭黑的化学官能化可由于连接到炭黑表面上的化学有机基团对高温敏感而具有缺点。例如,在 150°C 以上的温度下,连接到炭黑上的化学基团可被破坏,这可导致电阻率性能的损失。一些填料-聚合物组合物是在高温处理中制造的或者优选地在高温处理中制造的,或者在后处理中经历了高温。在用于制备黑矩阵的一些工艺中,例如,将包含化学官能化的炭黑的涂层(涂料)膜暴露于升高的温度(例如,针对涂层的烘烤步骤)。具有替代方案来控制对于高温处理不太敏感并且因此可提供更鲁棒(稳健,robust)的制造工艺的用于黑矩阵和其它应用的填料-聚合物组合物中的电导率是有帮助的。

[0008] 进一步地,还期望具有这样的填料:其可允许聚合物组合物中的电阻率和介电常数的控制并且各种各样的应用例如在 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件中提供良好的光屏蔽性质。在半导体制造中,低 k 电介质为相对于二氧化硅具有小的介电常数的材料。作为硅芯片中常用的绝缘材料的 SiO_2 的介电常数可为约 3.9。炭黑本身典型地具有明显比二氧化硅高的介电常数。如所示出的,COA 设计包括可直接涂覆在薄膜晶体管(TFT)上的黑矩阵。这样的布置虽然有益于改善筛孔度(aperture size)和提高能量效率,但是由于薄膜晶体管、栅极线或数据线之间的信号干扰而可导致 LCD 器件差的性能。例如,美国专利 No. 7,773,177 讨论了在 COA 中引起的寄生电容的性质并且将该问题与具有高介电常数的黑矩阵相联系。COA-TFT 构型需要这样的用于黑矩阵的材料:其显示出低介电常数以防止电容性干扰和信号延迟。另外,黑矩阵层需要是非常高电阻性的,但是对该层的光学密度要求降低,因为 COA-TFT 可利用具有比常规设计中大的厚度的黑矩阵。COA-TFT 构型以每微米层厚度在 1-2 范围内的光学密度为目标。

[0009] 进一步地,如以上已经提及的,LCD 器件要求内部间隔体保持液晶层的恒定盒间隙。由于球间隔体在第一和第二基底之间无规地分布,因此定向层的品质可由于所述球间隔体的运动而降低。此外,在大尺寸的 LCD 器件中,使用球间隔体可得不到均匀的盒间隙。此外,由于所述球间隔体是弹性的并且未保持在固定位置,因此当触摸 LCD 器件时可发生严重的波纹现象。因此,在 LCD 器件中,当使用球间隔体保持均匀的盒间隙时,不可能获得出色的显示品质。另一方面,使用经图案化的间隔体可获得均匀的盒间隙。此外,经图案化的间隔体可应用于 LCD 器件以形成小的盒间隙,因为可精确地控制经图案化的间隔体。此外,由于经图案化的间隔体是固定的,它们可容易地应用于大尺寸 LCD 器件并且在触摸所述 LCD 器件时可防止波纹现象。当使用黑柱间隔体时,对于间隔体组合物,保持高的电阻率和低介电常数是重要的,因为如果在电极和薄膜晶体管附近存在导电的和 / 或高介电的材料,则电场可扭曲。这将导致 LCD 器件的差品质操作。通常,黑柱间隔体的介电常数应小于 20、优选地小于 10、更优选地小于 5。

[0010] 因此,需要克服以上提及的缺点并且提供具有可呈现出高电阻率、低介电常数、可接受的光学密度性质和可控的电性质的组合以实现期望的电阻率和介电常数范围的良好总体性能的对于形成 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件而言有用的填料 - 聚合物组合物,并且特别是不单独依赖于或者根本不依赖于导电填料粒子的化学官能化的方法。

发明内容

[0011] 本发明的一个特征是提供 UV 固化性涂层 (涂料, coating), 其包含具有高电阻率、低介电常数、和可接受的光学密度性质、和受控的电性质的组合的填料 - 聚合物组合物。

[0012] 本发明的进一步特征是提供固化的涂层或膜, 其包含具有高电阻率、低介电常数、和可接受的光学密度性质、和受控的电性质的组合的填料 - 聚合物组合物。

[0013] 本发明的进一步特征是提供黑矩阵, 其包含具有高电阻率、低介电常数、和可接受的光学密度性质、和受控的电性质的组合的填料 - 聚合物组合物。

[0014] 本发明的进一步特征是提供黑柱间隔体, 其包含具有高电阻率、低介电常数、和可接受的光学密度性质、和受控的电性质的组合的填料 - 聚合物组合物。

[0015] 本发明的进一步特征是提供 LCD 中的光屏蔽涂层元件, 其包含具有高电阻率、低介电常数、和可接受的光学密度性质、和受控的电性质的组合的填料 - 聚合物组合物。

[0016] 本发明的进一步特征是提供用于制造包含如下填料 - 聚合物组合物的在 LCD 中的 UV 固化性涂层、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽涂层元件的方法: 在暴露于用于制备或者后处理的升高的温度时, 在所述填料 - 聚合物组合物中可保持良好的热稳定性和受控的电阻率和介电常数。

[0017] 本发明的进一步特征是提供包含填料 - 聚合物组合物的在 LCD 中的 UV 固化性涂层、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽涂层元件, 其中电阻率在横跨大的填料加载量范围下是恒定的。

[0018] 本发明的另一特征是提供引入所述 UV 固化性涂层、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽涂层元件的器件。

[0019] 本发明的另外的特征是提供制造所述 UV 固化性涂层、黑矩阵、黑柱间隔体和其它

光屏蔽涂层元件、以及引入它们的器件的方法。

[0020] 本发明的另外的特征是提供包括双相填料粒子、溶剂和任选的分散助剂的分散体。

[0021] 本发明的另外的特征和优点将在以下描述中部分地得以阐明，并且部分地将从所述描述明晰，或者可通过本发明的实践获知。本发明的目标和其它优点将通过在说明书和所附权利要求中具体指出的要素和组合而实现和达到。

[0022] 为了实现这些和其它优点，并且根据本发明的目的，如在此处体现和概述的，本发明涉及包括填料-聚合物组合物的在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽元件。所述在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件的所述填料-聚合物组合物可包括至少一种聚合物与至少一种填料的组合。所述填料包括以下的一种或多种：

[0023] a) 受控量的具有二氧化硅相和碳相的双相填料，或

[0024] b) 具有二氧化硅相和碳相的双相填料，其中所述二氧化硅相为受控表面覆盖率量（覆盖率，coverage amount）的二氧化硅相，或

[0025] c) 具有二氧化硅相和碳相的双相填料，其中所述双相填料具有受控的形态。所述填料可具有任何粒度（粒子尺寸）。例如，所述双相填料可为具有小于 250nm 的平均聚集体尺寸的聚集体。

[0026] 本发明进一步涉及在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽元件，其包括具有如下的聚合物组合物：至少一种聚合物和具有二氧化硅相和碳相的双相填料，其中所述双相填料具有暴露的外表面积（表面区域）并且所述二氧化硅相以表面积计占所述暴露的外表面积的约 50% - 约 99%。所述黑矩阵进一步可具有 10^{10} - 10^{16} 欧姆/□ 的电阻率、小于 20 的介电常数、和在约 1 微米的厚度下至少 1 或更大的光学密度、或者这些性质的任意组合。

[0027] 此外，本发明涉及在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体、和其它光屏蔽元件，其包括具有如下的聚合物组合物：至少一种聚合物和至少一种具有暴露的外表面积的双相填料，其中所述双相填料具有约 50cc/100g 填料 - 200cc/100g 填料的 OAN、基于所述双相填料的重量约 10 重量% - 约 90 重量% 的二氧化硅含量，并且所述二氧化硅相以表面积计占所述暴露的外表面积的约 50% - 约 95%。

[0028] 本发明进一步涉及在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体、和其它光屏蔽元件，其包括包含如下的聚合物组合物：至少一种聚合物和至少一种填料例如具有至少约 65cc/100g 填料的 OAN 值的填料，其中在基于整个填料-聚合物组合物的重量百分数从 5 到 35 重量% 的加载量下，所述填料-聚合物组合物的电阻率改变 2 个或更少的数量级。所述在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体、和其它光屏蔽元件中使用的填料可为或者包括具有二氧化硅相和碳相的双相填料。

[0029] 此外，本发明涉及包含如下的一种或多种的产品或制品：包括本发明的填料-聚合物组合物的在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体、和其它光屏蔽元件。所述产品或制品可为或包括液晶器件等。

[0030] 本发明进一步涉及制造在 LCD 中的 UV 固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽元件的方法，其包括 (i) 将至少一种固化性聚合物与媒介物 (vehicle) 以及所示的至

少一种填料组合以提供固化性填料-聚合物组合物;(ii)将所述固化性填料-聚合物组合物施加到基底上以形成固化性涂层;(iii)将所述涂层以图像方式固化以形成固化的涂层;和(iv)将所述固化的涂层显影和干燥。

[0031] 本发明进一步涉及包括双相填料、溶剂和任选的分散助剂的液体分散体。

[0032] 本发明进一步涉及制造包括双相填料、溶剂和任选的分散助剂的分散体的方法,其包括(i)将至少一种双相填料与媒介物(溶剂)以及任选的分散助剂组合;(ii)通过例如使用能够提供研磨、冲击、或类似撞击作用的设备(例如卧式介质磨机、立式介质磨机例如磨碎机、球磨机、锤磨机、销式圆盘磨机、流能磨机、喷射磨机、流体喷射磨机、撞击喷射磨机、转子-定子、造粒机、均化器、超声发生器、空穴反应器等)的高剪切混合而对所述混合物进行粒度减小。

[0033] 应理解,前面的一般描述和以下详细描述两者均仅是示例性和解释性的并且旨在提供如所要求保护的发明的进一步解释。

[0034] 引入本申请中并且构成本申请一部分的附图说明本发明的特征的一些并且与说明书一起用于解释本发明的原理。

附图说明

[0035] 图 1A 为双相二氧化硅炭黑填料粒子的高分辨率 TEM 图像 (200,000x)。表面二氧化硅覆盖物以箭头显示。

[0036] 图 1B 为双相二氧化硅炭黑填料粒子的低分辨率 TEM 图像 (10,000x)。

[0037] 图 2 为显示作为双相填料浓度(重量%)和二氧化硅表面覆盖率的函数的丙烯酸类聚合物膜的表面电阻率(欧姆/□)的图:■ - 85%,● - 50%,▲ - 30%,▼ - 0%。样品 0%指的是具有与该研究中使用的双相填料类似 OAN 的炭黑(Vulcan 7H,由 Cabot Corporation 制造)。

[0038] 图 3 为显示二氧化硅表面覆盖率、对应的双相粒子结构以及与双相填料用于控制涂层和复合物的电阻率的优选用途的关系的图:▲ - 高电阻率范围($>10^{12}$ 欧姆/□);● - 中间电阻率范围($10^8 - 10^{12}$ 欧姆/□);■ - 低端电阻率范围($<10^8$ 欧姆/□)。图 3 中的双相填料 A-N 在表 1 中说明。

[0039] 图 4 为显示相比于在图 3 和表 1 中说明的双相填料的一些(双相填料 A、I、G、L、D)的双相填料加载量,丙烯酸类聚合物膜的体积电阻率(欧姆-cm)的图。这些双相粒子的总硫含量小于 300ppm。

[0040] 图 5 为显示在空气存在下粒子重量损失的热重曲线的图(显示出了最初的 25 重量%损失):a- 氧化炭黑;b- 炭黑;c- 双相填料(样品 N)。

[0041] 图 6 为显示本申请的方法的流程图。

[0042] 图 7A 为根据本发明一个实例的包括黑矩阵层的液晶显示器件的示意图。

[0043] 图 7B 为包括黑柱间隔体和黑矩阵层的液晶显示器件的示意图。

[0044] 图 8 显示对于根据本发明一个实例的具有 50%和 90%二氧化硅表面覆盖率的双相填料,被标准化为 1 微米(μm)的膜的作为在膜中的粒子浓度(重量%)的函数的光学密度(OD),以及具有类似形态的炭黑的结果(出于对比而显示)。

[0045] 图 9 显示包含根据本发明一个实例的具有 50%和 90%二氧化硅表面覆盖率的双

相二氧化硅-炭黑粒子的膜的光学密度对表面电阻率(SR, 欧姆/□)的图,以及具有类似形态的炭黑的结果(出于对比而显示)。

[0046] 图 10 为显示对于以若干种粒子浓度(重量%)包含不同类型的炭黑和双相填料的聚乙烯膜在 1MHz 下测量的介电常数的图。

具体实施方式

[0047] 本发明涉及包含具有高电阻率、低介电常数、和良好的光学密度性质的组合的一种或多种填料-聚合物组合物的在 LCD 黑矩阵中的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽元件。本发明进一步涉及包含一种或多种具有受控的电性质例如受控的电阻率、介电常数、或两者的填料-聚合物组合物的在 LCD 中的 UV 固化性涂层,固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽元件。在本发明中,可控制电阻率使得由所述填料-聚合物组合物形成的在 LCD 中的 UV 固化性涂层、或者由其形成的固化的涂层或膜、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽元件的表面电阻率可为 10^6 - 10^{16} 欧姆/平方(欧姆/□或 Ω /□)或更大,例如 10^8 - 10^{16} 欧姆/□、或者 10^{10} - 10^{16} 欧姆/□、或者 10^{10} - 10^{15} 欧姆/□、或者 10^{10} - 10^{14} 欧姆/□、或者 10^{11} - 10^{16} 欧姆/□、或者 10^{11} - 10^{15} 欧姆/□、或者 10^{11} - 10^{14} 欧姆/□、或者 10^{12} - 10^{16} 欧姆/□、或者 10^{12} - 10^{15} 欧姆/□、或者 10^{12} - 10^{14} 欧姆/□、或者 10^{14} - 10^{16} 欧姆/□、或者其它受控量。所述电阻率可为例如体积电阻率和/或表面电阻率。所述电阻率是关于可用于形成本申请的在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层或膜、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽元件的包含填料和聚合物的组合物而言的。

[0048] 本申请的在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层或膜、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽元件的令人惊讶的特征是,虽然在所使用的双相粒子中存在二氧化硅作为其组分可不利地影响粒子光屏蔽性能,但是所述双相粒子的二氧化硅表面畴提供控制电阻率和介电常数的途径并且对于在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层或膜、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽元件而言仍然提供合适的光学密度。如由本文中所提供的实施例所显示的,可用具有等于或高于 50% 的二氧化硅表面覆盖率的双相粒子达到高电阻率和合适的光学密度。具有相同形态的常规炭黑导电性太高。包括二氧化硅-炭黑双相粒子的 UV 固化性涂层可显示对于黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽涂层元件用途而言高的表面电阻率和光学密度两者。进一步地,包含所述双相粒子和聚合物的这些 UV 固化性涂层(涂料)可形成低介电常数膜材料。具有等于或高于 50% 的二氧化硅表面覆盖率的双相填料粒子例如可用于填料-聚合物组合物中以提供低介电常数层,例如具有小于 20、或小于 15、或小于 10、或从 1 到小于 20、或者从 5 到小于 20、或者从 10 到小于 20、或者其它值的介电常数的膜。对于本发明而言,并且除非另有说明,介电常数的所有值是在 1MHz 下测量的。包含这些双相填料产品的在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层或膜、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽元件可进一步提供合适的颜色性质(例如光学密度)。所述双相填料可用于填料-聚合物组合物中以提供具有例如每 1 微米(μm)厚度大于或等于 1、或者每 1 微米厚度大于或等于 1.1、或者每 1 微米厚度大于或等于 1.3、或者每 1 微米厚度大于或等于 1.5、或者每 1 微米厚度大于或等于 1.7、或者每 1 微米厚度大于或等于 1.9、或者更高值的光学密度的涂层。换言之,所提供的光学密度值是基于具有 1 微米厚度的涂层或者按照涂层中 1 微米增量的测量结果。这些光学密度值可适用于本发明的固化性、固化的、或者这两种形式的涂层。

[0049] 本申请的 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层或膜、黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽元件中使用的聚合物组合物中的填料可为包括二氧化硅相和碳相的双相填料。所述双相填料 - 聚合物组合物可用于制造在制造 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽元件中使用的具有高的电阻率的例如以层、涂层或膜的形式复合体。黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件可例如用包含所述双相填料和聚合物的涂层膜制备, 其中所述双相填料当在升高的温度 (例如, 烘烤步骤) 下暴露时具有良好的热稳定性。(在 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件中提供电和颜色功能的) 所述双相填料的良好热稳定性是非常有用的, 在使用更强烈的烘烤条件或若干温度周期时尤其有用。由于所述黑矩阵层、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件加载有粒子, 因此在一个或多个烘烤步骤期间它们的表面组成的即使小的改变也可导致电阻率性能的变化性。使用包含本申请的双相填料的填料 - 聚合物组合物, 可提供用于制备在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层或膜、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽元件的稳健 (robust) 的制造工艺。本发明还涉及具有这些黑矩阵的滤色器阵列、和包括这些滤色器阵列的液晶器件。可更好地忍受可使 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件暴露于另外的加热的用于提供这些器件中的其它部件的处理步骤。

[0050] 在提供具有拥有所示出的良好的总体性能和 / 或受控的电阻率的填料 - 聚合物组合物的在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层或膜、黑矩阵、黑柱间隔体或光屏蔽涂层元件时, 可将至少一种聚合物与至少一种填料组合以形成填料 - 聚合物混合物。在将所述至少一种聚合物与至少一种填料组合时, 所述组合物的制备包括基于用于形成所述填料 - 聚合物组合物的填料的以下特性 / 特征 / 参数的一种或多种挑选 / 选择 / 使用至少一种填料:

[0051] a) 受控量 (例如, 加载量) 的具有二氧化硅相和碳相的双相填料, 或者

[0052] b) 具有二氧化硅相和碳相的双相填料, 其中所述二氧化硅相为受控表面覆盖率量的二氧化硅相, 或者

[0053] c) 具有二氧化硅相和碳相的双相填料, 其中所述双相填料具有受控的形态 (例如, 受控的表面积和 / 或结构, 其中表面积可例如表示为碘值 (I_2 值), 并且结构可例如表示为吸油值 (OAN)); 或者

[0054] d) a)、b)、和 c) 的任意组合。a)、b)、和 / 或 c) 的填料可在本文中总称为“双相填料”。

[0055] 本发明还涉及控制包括至少一种聚合物与至少一种填料 a)、b)、c)、或其任意组合的所示组合的用于在 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件中的填料 - 聚合物组合物中的阻抗和介电常数的方法。

[0056] 可将本申请的在 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或光屏蔽元件作为所述填料 - 聚合物组合物的经图案化的薄膜提供在液晶或其它彩色显示器件的基底上。存在于在 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件中的所述填料 - 聚合物组合物的经图案化的薄膜形式可例如由以可涂覆的且固化性的分散体形式的填料 - 聚合物组合物形成。所述组合物的可涂覆的且固化性的分散体形式除了所述填料和聚合物之外还可进一步包含媒介物, 例如挥发性溶剂。任选地, 可存在分散助剂以促进双相填料在所述配方中的分散。所述聚合物可为热和 / 或催化固化性聚合物, 例如固化性丙烯酸类树脂或其它固化性树脂。

[0057] 本发明进一步涉及包括所述黑矩阵的滤色器阵列 (COA)。COA 可用于制造具有更

好的孔径比和更大的能量效率的 LCD。COA 设计包括所述黑矩阵,其可直接涂覆在薄膜晶体管 (TFT) 上。COA-TFT 构型需要显示低介电常数和电阻率以防止 LCD 中的电容性干扰和信号延迟的用于所述黑矩阵的材料。鉴于这些考虑因素,提供对于用于黑矩阵中而言的良好光学密度的低介电常数和电阻率粒子,其可由本申请的填料-聚合物组合物中使用的双相填料提供。

[0058] 本发明进一步涉及通过如下形成在 LCD 中的 UV 固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件的方法:将包含所述双相填料、固化性聚合物和媒介物的固化性涂层(涂料,涂覆)组合物施加到基底上以形成固化性涂层,将所述固化性涂层以图像方式固化以形成固化的涂层,和将所述固化的涂层显影和干燥。

[0059] 用于形成黑矩阵的所示填料-聚合物组合物的固化性涂层(涂料)形式可包括,例如,挥发性媒介物、固化性聚合物、和所示双相填料 a)、b)、c)、的至少一种或其任意组合。所述媒介物可为水性媒介物或者非水媒介物。虽然水性和非水液体媒介物均可使用,但是对于一些用途,所述液体媒介物可优选为非水媒介物。实例包括这样的非水媒介物: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、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乳酸酯、二甲基甲酰胺、甲乙酮、二甲基乙酰胺、和其混合物。也可添加水性溶剂,包括例如水和水溶性醇。所述媒介物在室温下可为流体,其可在涂覆之后例如通过将涂覆的组合物在升高的温度下烘烤而被选择性地挥发以从所述填料-聚合物组合物除去。

[0060] 所述固化性聚合物可为本领域中已知的任何树脂。例如,所述树脂可为丙烯酸类树脂、或甲基丙烯酸类树脂。所述树脂,例如,可为环氧双酚 A 树脂、或者环氧线型酚醛树脂。所述树脂可为聚酰亚胺树脂、氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、或者明胶。可使用这些树脂的组合。下文中示出了树脂的另外实例。所述树脂为可通过各种各样的已知方法(包括,例如,通过任何辐射源例如红外或紫外辐射、或者与热固化组合)固化的树脂。所述固化性涂层组合物可为光敏性的(即,可通过辐射例如通过暴露于并且吸收光化学辐射而固化)。当所述树脂可通过辐射而固化的时候,所述固化性涂层组合物可进一步包括光引发剂,其在用相应颜料吸收光时产生自由基。可使用用于光敏性树脂的常规光引发剂,例如,就此方面而言其可以任何有效的量使用。而且,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。所述固化性涂层组合物可在用最少量的额外组分(添加剂和/或助溶剂)和处理步骤的情况下形成。然而,可包括添加剂例如分散助剂、表面活性剂和助溶剂。例如,当使用光敏性树脂例如环氧双酚 A 或环氧线型酚醛时,还可添加光引发剂。可添加单体和/或低聚物。

[0061] 所述固化性涂层组合物可使用本领域技术人员已知的任何方法形成,所述方法包括例如使用高剪切混合。此外,所述组合物可使用所述双相填料的分散体例如研磨基料制备。在配制固化性涂层组合物时,例如,双相填料的总量可为所述固化性涂层组合物的总重量的约 1 重量%-约 60 重量%、或者约 3 重量%-约 50 重量%、或者约 4 重量%-约 35 重量%、或者约 5 重量%-约 25 重量%、或者其它量。双相填料的总量可是这样的:当所述涂层组合物用于形成固化性涂层并且随后固化时,所得固化的涂层包括基于所述固化的涂层的总重量的大于或等于约 1 重量%、或者大于或等于 5 重量%、或者大于或等于约 10 重量%、或者大于或等于约 15 重量%、或者大于或等于约 20 重量%、或者大于或等于约 30 重

量%、或者大于或等于约 40 重量%、或者大于或等于约 50 重量%的总的双相填料,或者可包括基于所述固化的涂层的总重量的约 1 重量% - 约 80 重量%、或者约 50 重量% - 约 80 重量%、或者约 1 重量% - 约 50 重量%、或者约 1 重量% - 约 40 重量%、或者约 1 重量% - 约 30 重量%、或者约 5 重量% - 约 50 重量%、或者约 5 重量% - 约 40 重量%、或者约 5 重量% - 约 35 重量%、或者约 10 重量% - 约 50 重量%、或者约 10 重量% - 约 40 重量%、或者约 10 重量% - 约 30 重量%、或者约 15 重量% - 约 35 重量%、或者约 20 重量% - 约 40 重量%的总的双相填料,或者其它量。在用于配制所述固化性涂层组合物的与所述填料以及媒介物的共混物中的聚合物含量可例如取决于聚合物的类型而变化,并且可在例如以下值变化:从约 5 到约 95 重量%、或者从 10 重量%到约 90 重量%、或者从 15 重量%到约 80 重量%、或者从约 20 重量%到 70 重量%、或者从约 25 重量%到约 60 重量%变化、或者其它值。在与所述填料以及聚合物的共混物中的所述媒介物(例如,溶剂)含量可在以下值变化:从约 0 到约 90 重量%、或者从 1 重量%到约 95 重量%、或者从 5 重量%到约 75 重量%、或者从约 10 重量%到 50 重量%变化、或者其它值。在包含所述填料和聚合物的所述固化的涂层或膜中的所述聚合物含量可包括,例如,基于所述固化的涂层的总重量的约 99 重量% - 约 20 重量%、或者约 50 重量% - 约 20 重量%、或者约 95 重量% - 约 50 重量%、或者约 95 重量% - 约 60 重量%、或者约 95 重量% - 约 65 重量%、或者约 90 重量% - 约 70 重量%、或者约 85 重量% - 约 65 重量%、或者约 80 重量% - 60 重量%聚合物,或者其它量。

[0062] 用于所述填料 - 聚合物组合物的另外的成分可包括例如在如下中描述的那些:美国专利申请公布 No. 2011/0009551 和 2012/0092598,将其完全引入本文作为参考。炭黑和/或其它类型的黑色颜料或者不同于黑色颜料的有色颜料,例如,可与所述双相填料组合用于所述聚合物组合中,条件是它们以不破坏总的着色剂颜料对于其预期用途而言所需要的性能性质的量使用。黑色颜料和有色颜料的代表性实例提供于例如上述专利申请公布中,并且可参照其。这样的炭黑和颜料是可从包括例如如下的若干来源以粉末或者压滤饼形式商购获得的: Cabot Corporation、BASF Corporation、Engelhard Corporation 和 Sun Chemical Corporation、和其它。在进一步将所述双相填料与至少一种炭黑和/或着色剂或颜料混合物组合的填料 - 聚合物组合中,本文中所提及的双相填料可占所述填料 - 聚合物组合物的所有填料的约 1 重量%或更多、约 5 重量%或更多、约 10 重量%或更多、约 20 重量%或更多、约 30 重量%或更多、约 40 重量%或更多、约 50 重量%或更多、约 60 重量%或更多、约 70 重量%或更多、约 80 重量%或更多、约 90 重量%或更多、约 95 重量%或更多、或者 100%、或者约 1 重量% - 约 100%、或者约 5 重量% - 约 95 重量%、或者约 10 重量% - 约 90 重量%、或者约 20 重量% - 约 80 重量%、或者约 30 重量% - 约 70 重量%、或者约 50 重量% - 约 100 重量%(存在的填料的重量百分数)。如所示的,所述双相填料可为所述填料 - 聚合物组合物中使用的所有填料的主要($\geq 50\%$)类型或仅有类型。

[0063] 可用于形成所述填料、聚合物、媒介物 and 任何其它添加剂的共混物的高剪切混合设备是本领域中已知的并且包括,例如,能够提供研磨、冲击、或类似撞击作用的设备,例如卧式介质磨机、立式介质磨机例如磨碎机、球磨机、锤磨机、销式圆盘磨机、流能磨机、喷射磨机、流体喷射磨机、撞击喷射磨机、转子 - 定子、造粒机、均化器、超声发生器、空穴反应器等。

[0064] 进一步地关于可用于形成所述填料-聚合物组合物的聚合物,所述聚合物可为不同上述那些的任意一种或多种其它聚合物。例如,对于上述所示的聚合物而言,所述聚合物替代地或另外可为可与所述填料组合用于形成在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体涂层或者其它光屏蔽涂层元件的任意其它热塑性或热固性聚合物。优选地,所述聚合物为丙烯酸类聚合物、或者甲基丙烯酸类聚合物,但是会在很大程度上取决于在黑矩阵中的预期应用。

[0065] 形成所述填料-聚合物组合物的聚合物可为在与所述一种或多种填料组合之前预先形成的,或者一种或多种聚合物可为在一种或多种填料的存在下原位形成的。任何聚合技术可用于形成所述一种或多种聚合物,例如乳液聚合、悬浮聚合、自由基聚合等。

[0066] 通常,任何已知的聚合物或者聚合物的组合(尤其是用于形成制品的)关于控制电阻率、介电常数和形成具有受控的电阻率和介电常数的产品而言可受益于本发明。

[0067] 所述填料和(一种或多种)聚合物可使用常规技术例如共混、混合、挤出等组合。

[0068] 关于所述填料,所用填料的至少一种为双相填料。所述双相填料具有二氧化硅相和碳相。应理解,所述二氧化硅相可为连续的或者不连续的,并且所述碳相可为连续的或者不连续的。进一步地,术语“双相填料”指的是存在二氧化硅相和碳相,但是应理解,所述二氧化硅相可为多种二氧化硅相和/或所述碳相可为多种碳相。图 1A 为显示双相填料的一个实例的高分辨率 TEM 照片。图 1A 中的箭头指向所述填料的二氧化硅相覆盖物或者二氧化硅相表面覆盖体。图 1B 为具有 90%二氧化硅表面覆盖率的双相粒子的低放大倍率 TEM 图像。如从所述图像清楚的,双相填料的聚集体结构与炭黑的类似。

[0069] 在所述双相填料中,含硅物质,例如硅的氧化物或碳化物,例如,(一种或多种)二氧化硅相,分布在所述填料的至少一部分中作为所述填料的固有部分。类似地,所述(一种或多种)碳相分布在所述填料的至少一部分中作为所述填料的固有部分。所述碳相主要为在所述填料中作为碳相存在的(一个或多个)炭黑区域。常规的炭黑以聚集体的形式存在,其中各聚集体由单一的相组成,所述单一的相为碳。该相可以石墨微晶和/或无定形碳的形式存在,并且通常为这两种形式的混合物。可将炭黑聚集体通过如下改性:在所述炭黑聚集体的表面的至少一部分上沉积含硅物质例如二氧化硅。所得物可称为二氧化硅包覆的炭黑。这不同于双相填料。

[0070] 本文中被称为双相填料的材料不是已经被包覆或者以其它方式改性的炭黑聚集体,而是实际上表示具有两相的不同种类的聚集体。一相为碳,其仍然作为石墨微晶和/或无定形碳存在,而第二相为二氧化硅(以及可能地,其它含硅物质)。因此,所述双相填料的含硅物质相为所述聚集体的固有部分;其分布在所述聚集体的至少一部分中。应当理解,所述双相填料相当不同于上述的二氧化硅包覆的炭黑:所述二氧化硅包覆的炭黑由在其表面上沉积有含硅物质的预先形成的单相炭黑聚集体构成。可将这样的炭黑进行表面处理以在炭黑聚集体的表面上安置二氧化硅官能性,如在例如美国专利 No. 6, 929, 783 中描述的。可用于本申请中的制造各种各样类型的双相填料或者经硅处理的炭黑和包含其的各种组合物的方法描述于如下中:美国专利 No. 7, 199, 176 ;6, 709, 506 ;6, 686, 409 ;6, 534, 569 ;6, 469, 089 ;6, 448, 309 ;6, 364, 944 ;6, 323, 273 ;6, 211, 279 ;6, 169, 129 ;6, 057, 387 ;6, 028, 137 ;6, 008, 272 ;5, 977, 213 ;5, 948, 835 ;5, 919, 841 ;5, 904, 762 ;5, 877, 238 ;5, 869, 550 ;5, 863, 323 ;5, 830, 930 ;5, 749, 950 ;5, 747, 562 ;和 5, 622, 557, 和美国公布专

利申请 No. 2002/0027110, 全部完全地引入本申请中作为参考。

[0071] 所述碳-二氧化硅双相粒子可通过在含硅化合物的存在下制造炭黑而产生。典型地, 炭黑是在分段炉式反应器中产生的, 所述分段炉式反应器包括燃烧区、收敛直径区、限制直径原料注入区、和反应区。在燃烧区中通过使液态或气态燃料与合适的氧化剂物流例如空气、氧气、或者其混合物接触而产生热的燃烧气体。可将氧化剂物流预热以促进热的燃烧气体的产生。任何可容易燃烧的气体、蒸气、或者液体物流(包括天然气、氢气、甲烷、乙炔、醇、或者煤油)可用于在燃烧区中接触氧化剂以产生热的燃烧气体。优选地, 将具有高的碳含量的燃料例如烃、来自催化裂化操作的石油炼制油、以及结焦和烯烃制造操作副产物在燃烧区中燃烧。氧化剂对燃料的比率随着所用燃料的类型而变化。例如, 当使用天然气时, 氧化剂对燃料的比率可为约 10:1- 约 1000:1。一旦产生, 热的燃烧气体物流就被引导到反应器中的反应区中。将炭黑原料物流引入到反应器中的注入区中。典型地, 将所述原料通过为了所述原料的最佳分布而设计的喷嘴注入到该热的燃烧气体物流中。可使用单-或双-流体喷嘴将所述原料雾化。然后在反应区中在所述原料与所述热的燃烧气体混合时通过热解、或者部分燃烧而产生炭黑。然后在位于反应区下游的骤冷区中将冷却用流体例如水喷射到包含形成的炭黑粒子的气体物流中。利用骤冷来降低反应速率和冷却炭黑粒子。该骤冷用物流安置在距离反应区的的预定距离处; 替代地, 可遍及反应器安置多个骤冷用物流。在炭黑被充分冷却之后, 将产物通过常规方法分离和收取。炭黑从气体物流的分离是通过常规手段例如沉淀器、旋风分离器、袋式过滤器、或者本领域技术人员已知的其它手段容易实现的。

[0072] 所述碳-二氧化硅双相粒子可通过在骤冷区上游的点处将挥发性含硅化合物引入到炭黑反应器中而产生。优选地, 所述含硅化合物在炭黑反应器温度下为挥发性的。合适的含硅化合物的非限制性实例包括正硅酸四乙氧基酯 (TEOS)、硅烷(例如烷氧基硅烷、烷基烷氧基硅烷、和芳基-烷基烷氧基硅烷)、硅油、聚硅氧烷、和环状聚硅氧烷(例如八甲基环四硅氧烷 (OMTS)、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、和六甲基环三硅氧烷)、和硅氮烷(例如六甲基二硅氮烷)。合适的硅烷的实例包括四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二乙基丙基乙氧基硅烷、和卤素-有机硅烷例如四氯硅烷、三氯甲基硅烷、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、甲基乙基二氯硅烷、二甲基乙基氯硅烷、和二甲基乙基溴硅烷。除了挥发性化合物之外, 还可使用未必为挥发性的可分解的含硅化合物产生硅处理的炭黑。可用于产生二氧化硅处理的炭黑的其它合适的含硅化合物包括类型 D3、D4、和 D5 的环状聚硅氧烷, 和聚硅氧烷或硅油, 其中的许多是本领域中公知的。这些化合物的有效性可通过它们的挥发性和/或可分解性容易地确定。低分子量含硅化合物是优选的。

[0073] 可将所述含硅化合物与所述炭黑原料预混并且通过原料注入区引入到反应器中。替代地, 可在原料注入区上游或下游将所述含硅化合物单独地引入到反应器。然而, 在骤冷区上游引入所述含硅化合物。在挥发并且暴露于高的反应器温度时, 所述含硅化合物在反应区内分解并且形成碳-二氧化硅双相粒子, 使得二氧化硅变成炭黑的固有部分。如果所述含硅化合物是与所述原料基本上同时引入的, 则包含二氧化硅的区域可分布在所述炭黑聚集体的至少一部分中。替代地可在炭黑形成已经开始之后但是在其已经经历骤冷之

前的点处将所述含硅化合物引入至反应区。在这样的情况下,可获得其中二氧化硅或者含硅物质主要存在于炭黑聚集体的表面处或附近的碳-二氧化硅双相粒子。

[0074] 在可用于本发明中的碳-二氧化硅双相粒子中,硅或含硅物质(其包括但不限于硅氧化物例如 SiO_2) 可分布在炭黑聚集体的至少一部分中作为炭黑的固有部分。所述碳-二氧化硅双相粒子的硅浓度可例如由进入反应器中的含硅化合物的流速决定。可将所述炭黑聚集体形成为粒料,其中所述粒料可用于例如本文中描述的涂层(涂料)和器件中。用于将炭黑造粒的公知技术或者其它可适用于制造所述粒料。

[0075] 所述双相填料可包括含硅区域(例如,二氧化硅区域),其主要在所述填料的聚集体表面处,但是仍然是所述填料的一部分和/或所述双相填料可包括遍及所述填料分布的含硅区域(例如,二氧化硅区域)。所述双相填料可为氧化的。所述双相填料可包含基于所述双相填料的重量约0.1%-约90%重量或更多的二氧化硅。这些量可为约0.5重量%-约50重量%、约2重量%-约45重量%、约5重量%-约40重量%、约10重量%-约45重量%、约15重量%-约45重量%、约20重量%-约50重量%、约0.5重量%-约25重量%或者约2重量%-约15重量%的硅,全部基于所述双相填料的重量。以下提供了进一步的示例性的量。

[0076] 作为一种选择,所述双相填料在所述双相填料的表面上具有所述二氧化硅相的至少一部分。换言之,所述双相填料具有暴露的外表面并且作为一种选择,所述二氧化硅相的至少一部分存在于所述双相填料的暴露表面上。作为所述二氧化硅相的暴露的表面覆盖物的量可变化。存在于所述双相填料暴露的表面积上的二氧化硅相的量以表面积计可小于100%。换言之,所述双相填料暴露的表面积至少0.1%的表面积可为碳相。所述双相填料暴露的表面积上的二氧化硅相的表面覆盖率的量可范围例如为0.1%-99.9%、1%-99%、5%-95%、5%-90%、5%-85%、5%-80%、5%-75%、5%-70%、5%-65%、5%-60%、5%-55%、5%-50%、50%-99.9%、50%-95%、50%-90%、50%-85%、50%-80%、50%-75%、50%-70%、50%-65%的表面积。作为所述双相填料暴露的表面积的一部分的二氧化硅相的表面覆盖率的量可为如下:1%-5%;5%-10%;10%-15%;15%-20%;20%-25%;25%-30%;30%-35%;35%-40%;40%-45%;45%-50%;50%-55%;55%-60%;60%-65%;65%-70%;70%-75%;75%-80%;80%-85%;85%-90%,其中所述百分数指的是基于所述双相填料总的暴露的表面积百分数表面积。如所示的,适合于黑矩阵的高电阻率和光学密度可例如用具有以下的二氧化硅覆盖率的双相粒子达到:等于或高于50%、或者等于或高于55%、或者等于或高于60%、或者等于或高于65%、或者等于或高于70%、或者等于或高于75%、或者等于或高于80%、或者等于或高于85%、或者等于或高于90%、或者50%-95%或更高、或者50%-90%、或者50%-85%、或者50%-80%、或者50%-75%、或者50%-70%、或者55%-90%、或者60%-90%、或者65%-90%、或者70%-90%、或者其它值。在如下的论文中提供了可用于测量二氧化硅表面覆盖率的量的试验:其题为“New Generation Carbon-Silica Dual Phase Filler Part I. Characterization And Application To Passenger Tire”Rubber Chemistry And Technology, Vol 75(2), 第247-263页(2002),将其完全引入本文作为参考。

[0077] 所述双相填料可在例如碘值和/或OAN值方面具有各种各样的形态。OAN值可为至少50cc/100g填料,例如50-约200cc/100g填料。碘值可为200mg/g或更低,例如5-200mg/

g。所述双相填料可具有在 50cc/100g 填料和 200cc/100g 填料之间的 OAN。所述双相填料可具有 60-140cc/100g 填料的 OAN。所述双相填料可具有 141-200cc/100g 填料的 OAN。OAN 是基于 ASTM D2414 测量的,将其完全引入本文作为参考。碘值可例如基于 ASTM 标准 D1510 测量。

[0078] 作为一种选择,所述双相填料可具有 50nm 或更小的一次粒度,例如 5nm-50nm、6nm-45nm、7nm-40nm、8nm-40nm、10nm-35nm、5nm-30nm、5nm-25nm、5nm-20nm、5nm-15nm、或 5nm-10nm。该一次粒度可为平均一次粒度。

[0079] 在本发明中,所述双相填料包括如下粒子、基本上由如下粒子组成、或者由如下粒子组成:其具有小于 250nm、例如 249nm-30nm、200nm-30nm、150nm-30nm、100nm-30nm 等的平均聚集体尺寸。所述粒子可为熔合的(稠合的,fused)一次粒子的聚集体或者熔合的一次粒子的复杂簇。所述粒子可为具有这些尺寸范围之一的该聚集体或复合簇。作为一种选择,所述双相填料可包括具有小于 250nm 的平均聚集体尺寸和 50nm 或更小的一次粒度的熔合的一次粒子。所述一次粒度可为 50nm 或更小、45nm 或更小,例如 5nm-50nm、6nm-45nm、7nm-40nm、8nm-40nm、10nm-35nm、5nm-30nm、5nm-25nm、5nm-20nm、5nm-15nm、或者 5nm-10nm。所述一次粒度可为平均一次粒度。所述平均聚集体尺寸和平均一次粒度可例如通过 ASTM 试验“Standard Test Method for Carbon Black—Morphological Characterization of Carbon Black Using Electron Microscopy”测定。

[0080] 作为一种选择,所述双相填料当在空气中以 5 摄氏度/分钟的温度斜率经历从 120℃到 450℃的温度时可具有小于 1 重量%的重量损失。所述重量%损失可为 0.1 重量%-0.99 重量%,例如 0.1 重量%-0.95 重量%或者 0.5-0.9 重量%,基于所述双相填料的重量。

[0081] 所述双相填料可具有这样的在所述双相填料中的总二氧化硅相量:其范围为 1 重量%-90 重量%或更大,基于所述双相填料的重量。所述二氧化硅相可以 5 重量%-90 重量%、或 10 重量%-90 重量%、或 10 重量%-85 重量%、或 10 重量%-80 重量%、或 10 重量%-75 重量%、或 10 重量%-70 重量%、或 15%-90 重量%、或 15 重量%-80 重量%、或 20 重量%-90 重量%、或 20 重量%-75 重量%、或 25 重量%-90 重量%、或 25 重量%-70 重量%、或 30 重量%-90 重量%、或 30 重量%-65 重量%、或 35 重量%-65 重量%、或 40 重量%-85 重量%、或 50 重量%-80 重量%等的量存在。双相填料中二氧化硅的重量百分数可通过在空气存在下进行的在 600℃的热重分析得到。

[0082] 在总的双相填料中二氧化硅相的暴露的表面积的各种量与二氧化硅相的重量百分数的各种量的任意组合是可能的,只要存在足够的二氧化硅相来实现期望的表面积。

[0083] 剩余量的双相填料如果不是二氧化硅相则通常为所述碳相。典型地在炭黑原料和/或二氧化硅原料中发现的痕量的其它组分和/或杂质可存在于所述双相填料中。

[0084] 如上所述,本发明中使用的双相填料可具有在所述双相填料的暴露表面上的预定量的二氧化硅相。如上所述,所述双相填料可具有如例如在本文中提供的形态,尤其是关于结构(如通过 OAN 值显示的)。

[0085] 进一步地,填料-聚合物组合物中所述双相填料的量可为任何量,例如 1 重量%-50 重量%或更多,基于所述填料-聚合物组合物的总重量。如所示的,所述双相填料的加载量可范围为 5 重量%-40 重量%、5 重量%-35 重量%、10 重量%-30 重量%、15 重

量% -35 重量%、20 重量% -40 重量%、或者其它量,全部基于所述填料 - 聚合物组合物的总重量。

[0086] 在本发明中可使用这些变量即双相填料的形态、加载量、和二氧化硅相暴露的面积中的任意组合。

[0087] 所述双相填料可具有对于用于黑矩阵、黑柱间隔体中或者用于其它光屏蔽涂层中而言高的表面电阻率、低介电常数、和高的或者至少足够的光学密度性质,所述性质可被良好地转到加载有这些填料的粒子的聚合物材料和由其制成的涂层中。在本发明中发展 / 实现了以下关联,其在提供控制填料 - 聚合物组合中的电阻率以获得 / 提供期望电阻率的能力方面具有意义。

[0088] 在本发明中,作为一个方面,涂层或者包含所述涂层(例如固化的涂层)的器件包括 a) ‘受控’量的双相填料,b) ‘受控’表面覆盖率量的二氧化硅相,和 / 或 c) 具有‘受控’形态的双相填料。术语‘受控(的)’指的是选择或利用(如本文中描述的)量和 / 或形态,使得可获得或者拨入本发明的涂层中的期望的表面和 / 或体积电阻率。例如,通过控制或利用 a) 到 c) 的一个或多个,本发明的涂层可获得期望的表面电阻率,例如从 10^6 到 10^{16} 欧姆 / \square 的任何数值。本发明在此处提供 a) 和 b) 的量的各种范围并且提供在所述涂层中可选择、挑选或者使用以实现期望的电阻率的所述双相填料的形态的各种范围。

[0089] 特别地,通过控制所述填料 - 聚合物组合中存在的双相填料的量(例如,加载量),可控制电阻率。这以示例性方式示于图 2 和图 4 中,其中可看出,随着双相填料加载量在所述聚合物 - 填料组合物 / 复合物中从 0% 增加至 30 重量%,在对数刻度上显示的所述组合物 / 复合物的表面电阻率和体积电阻率降低。注意,除了被称作“0%”的填料(其为具有类似的粒子结构和表面积并且用作对比的常规的纯炭黑)之外,不同的双相填料为在表面上具有不同量的二氧化硅相(基于表面积百分数)的不同双相填料。因此,考虑到此关系,这允许人们去控制填料 - 聚合物组合中的表面电阻率和体积电阻率。

[0090] 作为一种选择,可使用超过一种填料来实现对于黑矩阵应用而言特定的电阻率,其可基于各填料的量和由该双相填料贡献的电阻率。进一步地,作为一种选择,在本发明的任何方面中,可使用不是双相填料的另外的填料,例如常规炭黑。例如,参照图 2,所述双相填料的一种或多种与常规炭黑的组合将在所述填料 - 聚合物组合中实现期望的电阻率。如所示的,本文中提及的双相填料(一种或多种)可占所述填料 - 聚合物组合中的所有填料的 1 重量%或更多、5 重量%或更多、10 重量%或更多、20 重量%或更多、30 重量%或更多、40 重量%或更多、50 重量%或更多、60 重量%或更多、70 重量%或更多、80 重量%或更多、90 重量%或更多、95 重量%或更多、或 100% (以存在的填料的重量百分数计)。

[0091] 进一步地,所述双相填料上的二氧化硅相的表面覆盖率量具有改变逾渗(percolation)行为并且因此将所述填料 - 聚合物组合中的电阻率精确地控制至期望的电阻率范围的能力。更具体而言,越高的受控表面积量(关于所述二氧化硅相)在所述填料 - 聚合物组合中提供越高的电阻率,如从图 2(表面电阻率)和图 4(体积电阻率)清楚的。例如,参照图 2,在大致恒定的粒子形态下,在暴露表面处越高的二氧化硅相量,即,在所述双相填料的表面上的作为二氧化硅相的表面积越高的百分数,提供越高的电阻率。如可在图 2 中看出的,具有类似粒子形态并且不具有二氧化硅相的常规炭黑在各种各样的加载量范围内提供所述复合物的电阻率的较急剧下降和最低的表面电阻率。认识到,所述双

相填料的作为二氧化硅相的暴露的表面积的量具有控制表面电阻率的能力,这也是控制填料-聚合物组合物中的总体电阻率的一种途径。

[0092] 控制填料-聚合物组合物中的电阻率的第三种途径是通过选择/控制所述双相填料的形态。如图3和(下)表1中所示,典型地,所述填料越高的碘值或者越高的OAN可有助于越低的体积电阻率。进一步地,图4中呈现的结果展现了通过如下而使包括双相填料的复合物的逾渗的开始延伸的实用途径:选择具有较低OAN的双相填料(样品“G”对样品“I”)。图4显示填料-聚合物复合物的作为填料加载量的函数的逾渗曲线。双相粒子的完全形态在表1中给出。如所示的,这些双相填料粒子的总硫含量小于300ppm。用于使逾渗的开始延伸的所公开方法的另一实用暗示是用二氧化硅覆盖率补偿粒子结构作用。例如,虽然双相填料“L”具有比填料“D”高的粒子结构(图4,表1),但是由于更高的二氧化硅覆盖率(75%对54%的用二氧化硅的表面覆盖率),其显示出与样品“D”类似的随着粒子浓度的体积电阻率曲线。在表1中,粒子的总(BET)和外部(STSA)面积可通过ASTM试验D6556-10“Standard Test Method for Carbon Black-Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption”测定。表1中的“目标电阻率范围”一栏提供了选择二氧化硅炭黑双相填料粒子以在聚合物复合物或涂层中在典型的填料加载量(20-30重量%)下达到一定电阻率范围的实例。此处,术语“高电阻率”指的是分别高于 10^{12} 欧姆/□或 10^{12} 欧姆·cm的表面或体积电阻率;术语“中间电阻率”指的是在 10^8 - 10^{12} 欧姆/□或者 10^8 - 10^{12} 欧姆·cm范围内的表面或体积电阻率;和最后,术语“导电(的)”或“低电阻率”指的是分别低于 10^8 欧姆/□或 10^8 欧姆·cm的表面或体积电阻率。

[0093] 为了获得图2和4中所示的电阻率数据、以及由图3中所示的双相填料的高、中间或低电阻率分类反映的那些,包含所述填料的丙烯酸类聚合物膜是对于所有各自的膜样品,使用以下实施例1中的被描述为用于制备丙烯酸类聚合物膜的相同方法和设备,以类似方式制备的。图1-3中显示的或者其它适用的体积或者表面电阻率是以与实施例1中所示的相同方式测量的。图3中赋予不同双相填料的电阻率分类基于对在实际中典型使用的粒子加载量(20-30重量%)下的丙烯酸类膜进行的电阻率测量。

[0094] 该另外的关系可辅助控制用于UV固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件中的填料-聚合物组合物中的期望的电阻率,例如将其控制为其期望的目标范围值,同时该类型的控制(如果使用的话)优选地以这样的方式使用:其不破坏应用于在LCD中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件中的组合物的高电阻率性质。

[0095] 表1

[0096] 双相粒子的分析特性和推荐的电阻率范围

[0097]

样品 ID	SiO ₂ , 重量%	I ₂ #	BET m ² /g	STSA, m ² /g	OAN, ml/100g	SiO ₂ 表面覆盖率, %	目标电阻率范围
A	14.45	171.4	212.4	171	172.4	10	导电的
B	8.0	120.9	156.8	135.0	176.8	17	导电的
C	11.4	111.4	160.0	133.6	182.4	24	中间
D	45.1	61.5	148.8	116.6	123.6	54	高电阻率
E	29.5	52.6	122.2	102.7	126.4	53	高电阻率
F	18.0	64.6	93.1	83.2	101.6	27	中间
G	12.9	87.9	111.4	99.3	87.7	17	中间
H	47.9	14.0	145.7	113.0	149.8	90	高电阻率
I	23.5	132.9	209.3	154.3	184.5	27	中间
J	37.0	65.1	164.2	119.4	206.7	54	中间
K	43.8	56.8	178.7	143.8	173.0	65	中间
L	47.4	34.9	144.9	110.6	187.5	73	高电阻率
M	31.3	77.4	169.5	126.7	207.3	50	中间
N	48.0	18.9	133.3	106.2	136.4	85	高电阻率

[0098] 例如,如从图 3 看出的,为了显示类似的电性能,具有越高结构的双相粒子需要越高的二氧化硅的表面覆盖率。具有较高二氧化硅覆盖率和较高结构粒子的涂层的电性能几乎可与具有较低结构和较低二氧化硅覆盖率的双相粒子相匹敌 (match)。因此,可通过选择具有合适的二氧化硅表面覆盖率的双相粒子(例如,参见图 3)或者通过选择具有期望结构的双相粒子或者通过两者的组合而控制聚合物复合物的电性质。以上已经讨论了作为调节电阻率的手段的双相粒子的浓度。如上所述,可使用这些特性/特征/参数的任意一种、任意两种、或者全部三种以在用于在 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件中的填料-聚合物组合物中“拨入”期望的电阻率。通过使用这些特征,能够在所述填料-聚合物组合物中实现期望的电阻率并且有机会调节其它重要性质例如光学密度。对于黑矩阵和黑柱间隔体,例如,可提供较高的电阻率。

[0099] 本发明在需要 150°C 或更高、200°C 或更高、或者 300°C 或更高、或者其它值的处理或后处理温度的聚合物组合物中是尤其有用的。在 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件的制造中,例如在例如应用于涂覆的填料-聚合物组合物的烘烤步骤或者在制造 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体、其它光屏蔽涂层元件或者引入它们的器件中使用的其它处理或者后处理步骤期间,本申请的填料-聚合物组合物可暴露于这样的升高的处理温度。在空气存在下双相填料的热重分析示于图 5 中。一直到 500°C 在双相填料中都没有可感知的重量损失。相反,公知,氧化炭黑以及化学连接有或者物理吸附有有机或者聚合物部分的炭黑在低至 150°C 的温度下开始失去所连接的或者吸附的官能团。结果,一旦所述填料-聚合物配方或复合物经历升高的温度,这样的化学连接的或者吸附的基团可带来的控制填料-聚合物复合物的电阻率(或者其它性能参数)的任何益处未得以实现或者未得以完全实现。本发明通过使用/选择合适的双相填料克服了该缺点,并且实现了良好的热稳定性和期望的和/或一致的电阻率,即使在使包含所述填料的聚合物配方

或填料-聚合物复合物经历 150°C (或更高) 的温度和 / 或使所述组合物经历高达可发生聚合物降解的温度之后也是如此。UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件可用包含本申请的双相填料-聚合物组合物的涂层膜制备, 其中所述双相填料在制造所述 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件的过程中当暴露在升高的温度 (例如, 烘烤步骤) 下和 / 或暴露于若干温度周期时具有良好的热稳定性。可提供所述双相填料的良好热稳定性, 同时还提供有用的电阻率和颜色功能。本申请的填料-聚合物组合物可允许使用较强烈的烘烤条件或者其它较高的温度处理条件。这可为在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件提供更稳健和 / 或更快的制造过程 (工艺)。聚合物和树脂 (例如, 热塑性、热固性组分) 的实例已经在之前描述过了并且在此同样适用, 但是不限于所提及的那些。例如可使用丙烯酸类树脂和 / 或其它固化性树脂。聚合物的选择将很大程度上取决于在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件中的预期应用。

[0100] 因此, 本发明包括用于在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件的如本文中 (在上文或下文中) 描述的聚合物组合物, 其中在最高达所述填料-聚合物组合物中存在的聚合物的热稳定性的温度下对所述填料-聚合物组合物进行热处理或后处理时, 所述填料-聚合物组合物的电阻率保持。在将所述填料-聚合物组合物热处理或后处理时, 所述填料-聚合物组合物的电阻率可保持。

[0101] 作为具体实例, 可形成用于黑矩阵中的聚合物组合物, 其包括至少一种聚合物和至少一种双相填料, 所述双相填料具有约 10000ppm 或更低、约 5000ppm 或更低、500ppm 或 300ppm 或更低的总硫量。所述聚合物可为如上所述的聚合物的任意一种或多种。例如, 图 4 显示了填料-聚合物复合物的作为填料加载量的函数的逾渗曲线, 其中硫含量小于 300ppm。

[0102] 作为一种选择, (本发明的任意实施方式或者方面中的) 所述双相填料可连接有至少一种 (个) 化学基团, 例如一种 (个) 或多种 (个) 硅烷, 或者一种 (个) 或多种 (个) 包含 Si 的化学基团, 或者经由重氮化学的表面改性基团, 或者其它化学基团、或者其任意组合。任选地可连接到所述双相填料上的化学基团可通过任何连接手段, 例如共价键、吸收、氢键等。通常, 不同的表面处理剂可与粒子表面的碳和二氧化硅部分不同地反应。

[0103] 例如, 可将所述碳-二氧化硅双相粒子改性以连接化学基团例如有机基团, 优先地连接至表面的碳部分。这样的改性的碳-二氧化硅双相粒子可用本领域技术人员已知的方法制备。这样的改性的碳-二氧化硅双相粒子可例如通过如下中公开的方法制备: 美国专利 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, 337, 358、6, 350, 519、6, 368, 239、6, 372, 820、6, 551, 393、和 6, 664, 312、国际专利申请公布 W0 99/23174、和美国专利申请公布 2006/0211791。在这样的方法中, 将连接至所述碳-二氧化硅双相粒子的有机基团或其它材料与所述碳-二氧化硅双相粒子组合。然后分开添加或者一起添加亚硝酸盐的水溶液和酸以产生重氮反应并且形成重氮盐, 其与所述碳-二氧化硅双相粒子的碳表面反应。该重氮盐的产生优选地与所述碳-二氧化硅双相粒子原位完成。在重氮反应中, 伯胺基团将经由重氮盐反应以形成氮气或者其它副产物, 这于是将允许所述有机基团连接到所述颜料上。用于制备改性的

碳-二氧化硅双相粒子的其它方法包括使具有可用官能团的碳-二氧化硅双相粒子与包括所述有机基团的试剂反应。这样的改性的碳-二氧化硅双相粒子也可使用在以上讨论的参考文献中描述的方法制备。

[0104] 当所述碳-二氧化硅双相粒子具有至少一种(个)连接至其的有机基团时,所述有机基团可为脂族基团、芳族基团、杂环基团、或者杂芳基。所述有机基团可为取代或未取代的。脂族基团为这样的基于烃的基团:其可包含1-约20个碳原子并且可为饱和的(即,烷基)或者可包含一个或多个不饱和部位(即,烯基和/或炔基)。所述脂族基团可为支化的或非支化的并且可为非环状的或环状的。合适的非环状脂族基团的非限制性实例包括烷基、烯基、和炔基。合适的环状脂族基团的非限制性实例包括环烷基(例如,环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等)和环烯基(例如,环戊烯基和环己烯基)。术语“芳族基团”指的是未取代或取代的芳族碳环取代基,如本领域中通常理解的,并且包括苯基和萘基。如本文中使用的术语“杂环(状)(的)”指的是包含一个或多个选自O、N、或S、以及其组合的杂原子的单环状的或双环状的5或6元环体系。所述杂环基团可为任何合适的杂环基团并且可为脂族杂环基团、芳族杂环基团、或其组合。芳族杂环基团在本文中被称作杂芳基。所述杂环基团可为单环状的杂环基团或双环状的杂环基团。合适的双环状的杂环基团包括与C₆-C₁₀芳基环稠合的单环状的杂环状的环基(ocyclyl)环。当所述杂环基团为双环状的杂环基团时,两个环体系均可作为脂族的或芳族的,或者一个环体系可为芳族的并且另一环体系可为脂族的,如在例如二氢苯并咪唑中那样。合适的杂芳基的非限制性实例包括咪唑基、噻吩基、吡咯基、吡啶基、咪唑基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、异噻唑基、噻唑基、异噻唑基、噻唑基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并噻唑基、和喹啉基。

[0105] 替代地或另外,所述碳-二氧化硅双相粒子可用优先与二氧化硅表面结合的试剂例如二氧化硅处理剂处理。所述二氧化硅处理剂可为任何合适的二氧化硅处理剂并且可共价结合至所述碳-二氧化硅双相粒子的表面或者可作为非共价结合的涂层存在,该涂层还包覆所述表面的碳部分。典型地,所述二氧化硅处理剂共价或者非共价结合至所述碳-二氧化硅双相粒子的包含二氧化硅的相。所述二氧化硅处理剂可包括疏水化硅烷。例如,所述二氧化硅处理剂可为下式的化合物:R_{4-n}SiX_n,其中n为1-3,各R独立地选自氢、C₁-C₁₈烷基、C₃-C₁₈卤代烷基、或者C₆-C₁₄芳族基团,并且各X独立地为C₁-C₁₈烷氧基或卤素。所述二氧化硅处理剂可包括官能化的硅烷。所述官能化的硅烷可包括至少一个选自如下的官能团:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氨基、酞、环氧、卤素、羟基、硫、乙烯基、异氰酸酯、或者其任意组合。

[0106] 所述二氧化硅处理剂可为有机硅流体。所述有机硅流体可为未官能化的有机硅流体或官能化的有机硅流体。有用的未官能化的有机硅流体的非限制性实例包括聚二甲基硅氧烷,聚二乙基硅氧烷,苯基甲基硅氧烷共聚物,氟烷基硅氧烷共聚物,聚环氧烷烃改性的有机硅,D3、D4、和D5类型的环状聚硅氧烷,等等。官能化的有机硅流体可包括,例如,选自乙烯基、氢化物、硅烷醇、氨基、或环氧的官能团。所述二氧化硅处理剂可包括硅氮烷,例如,所述二氧化硅处理剂可为六甲基二硅氮烷、八甲基三硅氮烷、环状硅氮烷等。

[0107] 替代地或另外,所述双相填料粒子的炭黑相可通过如下改性:通过使所述双相填料粒子与至少一种氧化剂例如本领域中已知的那些例如硝酸、臭氧、过氧化氢、次氯酸钠等

接触而将所述碳相氧化。

[0108] 所述双相填料可具有任何结构,例如,所述双相填料可具有约 50cc/100g 填料-约 200cc/100g 填料的 OAN、140cc/100g 填料的 OAN、50-140cc/100g 填料的 OAN、或者 141-200cc/100g 填料的 OAN、或者具有不同 OAN 的各种各样的双相填料的任意组合。

[0109] 此外,对于本发明,用于黑矩阵中的填料-聚合物组合物可具有这样的电阻率:其中在从 5 到 35 重量%的加载量(基于所述填料-聚合物组合物的重量)下,所述电阻率改变 2 个或更少的数量级。所述填料的 OAN 值可为约 50g/100g 填料或更高并且可包括本文中之前提供的 OAN 值的任一种。该数量级可为 2 或更少、1.7 或更少、1.5 或更少、1.4 或更少、1.2 或更少、1 或更少、0.8 或更少、0.6 或更少、0.4 或更少、或者 0.2 或更少、例如 0.1-2 或者 0.5-1.5 等。跨越加载量范围而保持一致的电阻率的能力为最终用户在形成电阻性填料-聚合物组合物时提供了显著优点。这例如示于图 2 和图 4 的上部部分(丙烯酸类复合物)中,其具有在各种加载量范围内并且在 2 个或更少的数量级上的轻微的电阻率(表面和体积两者)变化。例如,这可用双相填料例如具有 70%以上、80%以上、85%以上、80%-95%等的二氧化硅相表面覆盖率的双相填料实现。这也可用较低二氧化硅表面覆盖率和较低粒子结构的组合实现。因此,本发明的填料-聚合物组合物能实现用于 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽涂层元件的电阻性复合物和组合物、和包括其的产品或器件。

[0110] 如图 2 中所示,基于常规炭黑的复合物的电阻率在所述填料-聚合物复合物中的短范围的碳加载量内显著降低。本发明的方法通过使用/选择如本文中所描述的双相填料克服了该问题,并且所述双相填料可包括具有高的二氧化硅表面覆盖率的双相填料。例如,已经发现,取决于双相填料形态,约 50%或更大或者 80%或更大的二氧化硅表面覆盖率足以在黑矩阵中的最终组合物或复合物中在宽的填料浓度范围内保持电阻率并且在非常宽的填料加载量范围内实现小于 1 或 2 的因子(factor)的电阻率变化。作为一种选择,所述填料-聚合物组合物的稳定的电阻率可基本上与不具有任何填料的(在所述填料-聚合物组合物中的)相同聚合物的电阻率相同,并且与纯粹的聚合物(不具有填料)相比小 2 个数量级。这是特别令人印象深刻的,因为基于(具有相同的表面积和结构的)常规炭黑的最终组合物在约 10 重量%的填料浓度处逾渗并且具有比基于双相填料和/或纯粹的聚合物的组合物低约 9 个数量级的体积电阻率。因此,本发明使得能够精确地控制用于在 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件的最终组合物或复合物中的电阻率,即使在变化的填料加载量下也是如此。此外,本发明使得能够将高度电阻性的复合物用宽范围的填料量配制。后者对于获得具有合适的光屏蔽特性的在 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件是重要的,因为涂层的光学密度是由填料粒子的量以及它们的消光性质决定的。

[0111] 此外,已经惊讶地发现,包括双相填料的复合物的介电性质受所述双相填料粒子的二氧化硅覆盖率控制。特别地,使用越高二氧化硅表面覆盖率填料的填料-聚合物复合物对于实质上降低所述复合物的介电常数是有效的。该发现与所述双相填料粒子制造高度电阻性和光学致密的涂层的能力一起打开了克服由 LCD 中的下一代黑矩阵、滤色器阵列(COA)设计、黑色间隔体和其它光屏蔽涂层元件的要求所带来的材料挑战的机会。如在本文中提供的实施例中所显示的,二氧化硅-炭黑双相填料可用于制造具有高的电阻率、低介

电常数和足够光学密度的涂层。

[0112] 对于本发明而言,在用于形成在 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件中的 UV 固化性膜和固化膜中使用的填料-聚合物组合物的常规的或者任选的另外的成分的任一种或多种可在本文中使用,例如以常规使用量使用。

[0113] 本发明的用于形成黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件的 UV 固化性涂层组合物可例如用上述双相填料、聚合物和媒介物制备以提供可在形成固化性膜的涂层中使用的稳定分散体。任选地,可向所述配方添加至少一种合适的分散剂助剂以促进所述双相填料分散至聚集体水平。这可允许制备具有改善的总体性质和性能(包括改善的电性质平衡例如高的表面电阻率、和/或低介电常数、和/或高的光学密度、或者这些的任意组合)的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或者其它光屏蔽涂层元件。表面电阻率是对沿着绝缘材料的表面的泄漏电流的抵抗力的量度并且可使用本领域中已知的各种各样的技术测量,所述技术包括例如,ASTM 程序 D257-93 中定义的方法。体积电阻率可使用 ASTM D-257 测定。例如,Keithley Application Note Number 314 “Volume and Surface Resistivity Measurements of Insulating Materials Using the Model 6517A Electrometer/High Resistivity Meter”详细地描述了表面和体积电阻率的测量。光学密度(OD)是材料的不透明性的量度并且典型地使用光密度计测量。OD 取决于若干因素,包括膜的厚度。光学密度可用 X-RITE 361T 光密度计(X-RITE, Grand Rapids, MI, U. S. A.) 测量。本发明的涂层可具有上述电阻率,其可适用于本发明的固化性、固化的、或者这两种形式的涂层。本发明的涂层可具有每 1 μm 涂层厚度大于或等于约 1 的光学密度,和大于或等于约 10^{12} 欧姆/□、或者大于或等于约 10^{13} 欧姆/□、或者大于或等于约 10^{14} 欧姆/□、或者大于或等于约 10^{15} 欧姆/□、或者约 10^{12} 欧姆/□ - 约 10^{16} 欧姆/□、或者约 10^{12} 欧姆/□ - 约 10^{15} 欧姆/□、或者约 10^{12} 欧姆/□ - 约 10^{14} 欧姆/□、或者其它值的表面电阻率。这些光学密度值可适用于本发明的固化性、固化的、或者这两种形式的涂层。本发明的涂层可具有这样的体积电阻率:例如,其与表面电阻率的所示范围值相同,或者为其它值(例如,按照 1 微米涂层厚度)。本发明的涂层在较大的膜厚度(包括,例如,1-250 微米(μm)厚度、10-100 微米厚度、20-50 微米厚度、1-4 微米厚度、或者其它厚度,这取决于所述涂料(涂层)的应用)下可具有类似的电性质(例如电阻率)。本发明还涉及包括改性有机黑色颜料的固化性涂层组合物、固化性涂层、和固化的涂层、和可由其形成的黑矩阵。在 LCD 中的 UV 固化性涂层、固化的涂层、包含这些产品的黑矩阵、黑柱间隔体和其它光屏蔽涂层元件可具有例如以上所示的表面电阻率和/或光学密度。所述黑矩阵可具有小于 20、或者小于 19、或者小于 18、或者小于 17、或者小于 16、或者小于 15、或者小于 14、或者小于 13、或者小于 12、或者小于 11、或者小于 10、或者小于 5、或者从 1 到小于 20、或者从 5 到小于 20、或者从 10 到小于 20、或者 5-15、或者其它值的介电常数 k。这些介电常数值可适用于本发明的固化性、固化的、或者这两种形式的涂层。介电常数测量可例如通过用 1296A Dielectric Interface(Solartron Analytical) 补偿的 Solartron 1260A Impedance/Gain-phase Analyzer(FRA) 测量。在其下进行电容测量以测定用于黑矩阵应用的涂层的介电常数的所关注的频率可范围为 100Hz-1MHz。低于 20 的更特定的介电常数值的选择可考虑到例如如下因素:当黑矩阵用于晶体管型 LCD 器件上的滤色器中时,在黑矩阵上是否形成了有机层。例如,当在这样的 LCD 器件中的黑矩阵上不形成有机层时,可使用小于 20

的介电常数,而当在黑矩阵上形成有机层例如以最小化所述器件中的信号延迟或其它问题时,介电常数可选择为小于 10。

[0114] 本发明进一步涉及制造 UV 固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件的方法。例如,如图 6 中所示,方法通常通过可用于制造 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层的工艺流程 (600) 表示。该工艺可包括如下步骤:将双相填料、聚合物和媒介物共混以形成固化性填料-聚合物涂层组合物 (601),然后将所述固化性填料-聚合物涂层组合物涂覆到基底上以在其上形成固化性涂层 (602),将所得固化性涂层以图像方式固化 (603),和将所述固化的涂层显影和干燥以形成 UV 固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或者其它光屏蔽涂层 (604)。作为步骤 601 的替代,可首先制造双相填料与媒介物以及任选的分散助剂的分散体,然后将其与固化性聚合物以及其它添加剂组合。分散助剂为可增强颜料/粒子在溶剂或者水性介质中的分散性的添加剂。在有机溶剂中通常使用基于聚合物的分散助剂。这些聚合物型分散剂典型地具有与颜料表面相互作用的颜料亲和性基团。它们也可包含这样的长链聚合物:其可溶于所述溶剂中并且因此提供颜料粒子的立体稳定化。常用的分散助剂包括,例如,来自 BYK Chemie 的 Disperbyk®-161 和 Disperbyk®-163,来自 Lubrizol Ltd 的 Solsperse® 24000、Solsperse® 37500、Solsperse® 35100。所述 UV 固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或者其它光屏蔽涂层可由例如在以上以及在本文中的实施例更详细地描述的固化性涂层组合物或者其它填料-聚合物组合物制备。例如表面电阻率和光学密度对于黑矩阵材料可为重要性质。由于本发明的 UV 固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层可例如由可用于形成本发明的固化的涂层的本发明的固化性填料-聚合物涂层组合物形成,所述 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或者其它光屏蔽涂层可具有例如以上关于所述涂层描述的性能性质(表面电阻率和光学密度)。在所描述的本发明涂层中双相填料的总量可包括以上所示的值。在用于 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层中的任何聚合物组合物中可使用单一类型或者超过一种类型的双相填料。

[0115] 本发明进一步涉及液晶显示器件,其包含如本文中所描述的 UV 固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或者其它光屏蔽涂层。本发明进一步涉及可与如本文中描述的黑矩阵组合使用的滤色器。所述滤色器可使用本领域中已知的任何方法并且特别是使用引入例如上述的黑矩阵部件的形成的方法形成。对于本申请,可使用在颜色方面与所述显示器件中的像素所需要的颜色对应的颜料。本发明还涉及滤色器阵列(COA)结构,其包括:形成于基底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透明层,其中所述辐射透明层可包括例如以上所示的黑矩阵。本发明还涉及包括例如本文中所示的滤色器阵列结构的液晶显示器件。

[0116] 参照图 7A,例如,示出了根据本发明的液晶器件 700,其可用引入黑矩阵部件的滤色器阵列(COA)技术制造。在主动(活性, active)器件阵列基底 710(例如, TFT 阵列基底)上形成滤色器 721。滤色器 721 包括黑矩阵 724 和多个滤色器薄膜 726。一般来说,滤色器薄膜区域 726 的材料可为红色、蓝色、或者绿色树脂。在滤色器 721 和对向的透明绝缘基底 720 之间设置液晶层 730。可在面对层 730 的对向的基底 720 上设置经图案化的电极 715。可例如使用例如本领域中使用的光刻法、喷墨印刷、或者这些技术的组合在主动器件

基底 710 上形成滤色器 721。例如,黑矩阵 724 可作为经图案化的负性 (negative) 光敏性黑色树脂层形成,并且滤色器区域 726 可作为经图案化的光敏性滤色器层区域和 / 或通过喷墨印刷而形成。主动器件阵列基底 710 (例如,TFT 阵列基底) 的设计和制造可为常规的或者适合于与用例如本文中公开的黑矩阵组合物制造的滤色器组合使用的任何配置 (构型)。在所述液晶器件中可包括未示出的其它部件,其为在这样的器件中并且与这样的器件一起常规使用的。在 TFT 阵列上的包括包含表面改性有机黑色颜料和任选的炭黑的黑矩阵的滤色器的形成可为例如使用例如在如下中公开和显示的工艺步骤和布置提供的:美国专利 No. 7, 773, 177B2;7, 439, 090B2 ;7, 436, 462B2 ;和 6, 692, 983B1, 和美国专利申请公布 No. 2007/0262312A1 和 2011/0005063A1, 将其完全引入本文作为参考。

[0117] 参照图 7B, 例如, 示出了根据本发明的液晶器件 701, 其可用黑色间隔体、和黑矩阵制造。间隔体 740 形成于各像素区中并且被布置在薄膜晶体管 750 上。间隔体 740 可包括与黑矩阵 760 相同的材料并且可通过与黑矩阵 760 相同的工艺形成。当柱间隔体为黑色时, 它们也被称为黑柱间隔体。由于各间隔体 750 和黑矩阵 760 可包括相同材料, 对向基底 770 可不需要单独的黑矩阵来防止薄膜晶体管 750 被从外部看出。结果, 可降低制造工艺的数量并且可防止阵列基底 780 和对向基底 770 之间的失配。层 790 表示液晶层, 795 为滤色器 (例如, 红色 (R)、蓝色 (B)、或者绿色滤色器), CH 为接触孔, 并且 PA 为像素区。LCD 701 的其它部件可包括例如在所示出的美国专利申请公布 No. 2011/0005063A1 中显示的那些。

[0118] 本发明以任意次序和 / 或以任意组合包括以下方面 / 实施方式 / 特征:

[0119] 1. 本发明涉及 UV 固化性涂层, 其包括包含如下的填料 - 聚合物组合物:

[0120] 至少一种聚合物和至少一种填料, 所述填料包括:

[0121] a) 受控量的具有二氧化硅相和碳相的双相填料, 或者

[0122] b) 具有二氧化硅相和碳相的双相填料, 其中所述二氧化硅相为受控表面覆盖率量的二氧化硅相, 或者

[0123] c) 具有二氧化硅相和碳相的双相填料, 其中所述双相填料具有受控形态; 或者

[0124] d) a)、b)、和 c) 的任意组合。

[0125] 2. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中固化的涂层为黑矩阵。

[0126] 3. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中固化的涂层为黑柱间隔体。

[0127] 4. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中固化的涂层为 LCD 器件中的光屏蔽涂层元件的部件。

[0128] 5. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述双相填料包括具有小于 250nm 的平均聚集体尺寸和 50nm 或更小的平均一次粒度的熔合的一次粒子。

[0129] 6. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中双相填料当在空气中以 5 摄氏度 / 分钟的温度斜率经历从 120°C 升高至 450°C 的温度时具有小于 1% 的重量损失。

[0130] 7. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中, 在将所述填料 - 聚合物组合物在最高达所述至少一种聚合物的热稳定性的温度下热处理或后处理时, 保持所述填料 - 聚合物组合物的所述电阻率。

[0131] 8. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述受控量为选自 1 重量% 填料加载量 - 40 重量% 填料加载量的量。

[0132] 9. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述涂层具有 10^6 - 10^{16} 欧

姆 / \square 的表面电阻率。

[0133] 10. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述涂层具有 10^{12} - 10^{16} 欧姆 / \square 的表面电阻率。

[0134] 11. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述二氧化硅相的所述受控表面覆盖率量为约 50% - 约 99%, 和其中越高的受控表面覆盖率量在所述涂层中提供越高的电阻率。

[0135] 12. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述涂层具有小于 20 的介电常数。

[0136] 13. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述涂层具有至少约 1 或更大的光学密度, 其在约 1 微米的厚度下测量。

[0137] 14. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述二氧化硅相以 10 重量% - 约 90 重量% 的量存在, 基于所述双相填料的重量。

[0138] 15. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述双相填料连接有至少一种化学基团。

[0139] 16. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述双相填料连接有至少一种硅烷。

[0140] 17. 本发明涉及 UV 固化性涂层, 其包括包含如下的聚合物组合物: 至少一种聚合物以及具有二氧化硅相和碳相的双相填料, 其中所述双相填料具有暴露的外表面积, 和所述二氧化硅相以表面积计占所述暴露的外表面积的约 50% - 约 99%, 其中所述涂层具有 10^{10} - 10^{16} 欧姆 / \square 的电阻率、小于 20 的介电常数、和在约 1 微米的厚度下至少约 1 或更大的光学密度。

[0141] 18. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中固化的涂层为黑矩阵。

[0142] 19. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中固化的涂层为黑柱间隔体。

[0143] 20. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中固化的涂层为 LCD 器件中的光屏蔽元件的部件。

[0144] 21. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述二氧化硅相以表面积计为所述暴露的外表面积的 50% - 90%。

[0145] 22. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述二氧化硅相以表面积计为所述暴露的外表面积的 50% - 80%。

[0146] 23. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述二氧化硅相以表面积计为所述暴露的外表面积的 50% - 70%。

[0147] 24. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述聚合物为至少一种固化性聚合物。

[0148] 25. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述双相填料连接有至少一种化学基团。

[0149] 26. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述至少一种化学基团为硅烷。

[0150] 27. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述双相填料具有

50-140cc/100g 填料的 OAN。

[0151] 28. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述双相填料具有 141-200cc/100g 填料的 OAN。

[0152] 29. 本发明涉及 UV 固化性涂层, 其包括包含如下的聚合物组合物:

[0153] a) 至少一种聚合物; 和

[0154] b) 至少一种具有暴露的外表面积的双相填料, 其中所述双相填料具有 50cc/100g-200cc/100g 填料的 OAN、10 重量% -90 重量% 的二氧化硅含量, 和所述二氧化硅相以表面积计占所述暴露的外表面积的约 50% - 约 99%。

[0155] 30. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中固化的涂层为黑矩阵。

[0156] 31. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中固化的涂层为黑柱间隔体。

[0157] 32. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中固化的涂层为 LCD 器件中的光屏蔽元件的部件。

[0158] 33. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述聚合物组合物包括固化的组合物。

[0159] 34. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述涂层具有 10^{10} - 10^{16} 欧姆 / 口的表面电阻率。

[0160] 35. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述涂层具有小于 20 的介电常数。

[0161] 36. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述涂层在约 1 微米的厚度下具有至少约 1 或更大的光学密度。

[0162] 37. 本发明涉及 UV 固化性涂层, 其包括:

[0163] a) 至少一种 UV 固化性聚合物; 和

[0164] b) 至少一种具有暴露的外表面积的双相填料, 其中所述双相填料具有约 50- 约 200cc/100g 填料的 OAN、10 重量% -90 重量% 的二氧化硅含量, 和所述二氧化硅相以表面积计占所述暴露的外表面积的约 50% - 约 99%, 其中在所述聚合物组合物中从 5 重量% 到 35 重量% 的加载量范围内的表面电阻率变化 2 个或更少的数量级。

[0165] 38. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中固化的涂层为黑矩阵。

[0166] 39. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中固化的涂层为黑柱间隔体。

[0167] 40. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中固化的涂层为 LCD 器件中的光屏蔽元件的部件。

[0168] 41. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层, 其中所述聚合物组合物的电阻率和具有所述至少一种聚合物而没有任何填料的聚合物组合物的电阻率在所述加载量范围内变化 2 个或更少的数量级。

[0169] 42. 液晶器件, 其包括固化的任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的 UV 固化性涂层。

[0170] 43. 黑矩阵, 其包括固化的任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层。

[0171] 44. 黑柱间隔体, 其包括固化的任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层。

[0172] 45. LCD 器件中的光屏蔽涂层元件的部件,其包括固化的任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层。

[0173] 46. 液晶器件,其包括固化的任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的涂层。

[0174] 47. 本发明涉及制造 UV 固化的涂层的方法,其包括:

[0175] (i) 将至少一种聚合物与至少一种填料以及媒介物组合以提供 UV 固化性填料-聚合物组合物,所述填料包括:

[0176] a) 受控量的具有二氧化硅相和碳相的双相填料,或者

[0177] b) 具有二氧化硅相和碳相的双相填料,其中所述二氧化硅相为受控表面覆盖率量的二氧化硅相,或者

[0178] c) 具有二氧化硅相和碳相的双相填料,其中所述双相填料具有受控形态;或者

[0179] d) a)、b)、和 c) 的任意组合;

[0180] (ii) 将所述固化性填料-聚合物组合物施加到基底上以形成 UV 固化性涂层;

[0181] (iii) 将所述涂层以图像方式固化以形成固化的涂层;和

[0182] (iv) 将所述固化的涂层显影和干燥。

[0183] 48. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的制造 UV 固化的涂层的方法,其中所述固化的涂层为黑矩阵。

[0184] 49. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的制造 UV 固化的涂层的方法,其中所述涂层为黑柱间隔体。

[0185] 50. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的制造 UV 固化的涂层的方法,其中所述涂层为 LCD 器件中的光屏蔽元件的部件。

[0186] 51. 本发明涉及分散体,其包括:

[0187] a) 至少一种溶剂;

[0188] b) 至少一种具有暴露的外表面积的双相填料,和所述二氧化硅相以表面积计占所述暴露的外表面积的约 10% - 约 99%;和

[0189] c) 任选地,分散助剂。

[0190] 52. 任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的分散体,其中所述溶剂为丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0191] 53. UV 固化性涂层,其包括任一前述或以下实施方式 / 特征 / 方面的分散体。

[0192] 本发明可包括如以句子和 / 或段落阐述的在上文中和 / 或下文中的这些各种各样的特征或实施方式的组合。本文中所公开的特征的任意组合被认为是本发明的一部分并且关于组合的特征,不意图有限制。

[0193] 将通过以下实施例进一步阐明本发明,所述实施例旨在对本发明进行举例说明。

[0194] 实施例 1

[0195] 针对在形成黑矩阵中的用途,对聚合物-填料配方进行评价。制备若干丙烯酸类配方以评价使用各种各样的双相粒子的涂层的电性质以及调节电性质的能力。选择具有 85% 二氧化硅覆盖率、50% 二氧化硅覆盖率、和 30% 二氧化硅覆盖率的双相粒子,以及用于对比研究的具有类似形态 (OAN 为 125mL/100g) 的商业炭黑 (Vulcan® 7H, Cabot Corporation)。该商业炭黑具有 0% 二氧化硅覆盖率。

[0196] 对于各填料样品,用来自 DSM NeoResins 的丙烯酸类树脂 Neocryl B-814 制备聚

合物复合物。使用甲乙酮 (MEK) 作为溶剂。在若干实验中,将 Neocryl B-814 丙烯酸类树脂用 Joncryl 611 丙烯酸类树脂 (可从 Johnson polymers 商购得到) 代替。

[0197] 在 Scandex 油漆摇动器中制备 MEK 溶剂分散体 (研磨基料)。制备具有期望的双相填料粒子与丙烯酸类树脂质量比的排放分散体 (let down dispersions) 并且将其用 3 密耳刮涂棒涂覆在钢 Q- 板上。将膜最初在排气罩中空气干燥,之后在 120°C 下烘箱干燥。

[0198] 体积和电阻率测量结果是根据 ASTM D257-93 中描述的程序,使用装备有 ETS 电阻探针 803B 的 Keithley 6517 Electrometer 获得的。用于测量电阻的电压为 5V。表面电阻率值直接从计算机得到。

[0199] 图 2 描绘了所获得的丙烯酸类膜的表面电阻率并且展现了本文中所提议的方法制造不依赖于粒子的加载量而具有目标电阻率的膜的能力。换言之,所述填料上的二氧化硅相表面覆盖率的量控制电阻率。这些结果进一步显示,所述双相填料-聚合物组合物可用于制造适用于形成在 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件的具有高的电阻率和其它性质的复合物膜。

[0200] 实施例 2

[0201] 对炭黑、表面氧化炭黑和具有约 85% 作为二氧化硅相的表面积的双相填料进行热重研究。图 5 描绘了在空气存在下的热重分析的结果。如可看出的,氧化炭黑早在 200 摄氏度 (200°C) 就开始损失重量,并且在约 500 摄氏度下重量损失急剧加速 (燃烧),常规炭黑一直到约 500 摄氏度都是稳定的,之后急剧重量损失,而双相粒子在各种各样的高温 (包括 300 摄氏度、450 摄氏度、和至少 550 摄氏度) 下是热稳定的。双相粒子的重量损失急剧加速的点在约 600 摄氏度处。

[0202] 实施例 3

[0203] 在该实施例中,使用包括制备研磨基料、排放 (let-down) 和涂层形成步骤的标准方法进行本申请的二氧化硅-炭黑双相粒子的评价。

[0204] 选择具有 50% 二氧化硅覆盖率和 90% 二氧化硅覆盖率的双相粒子,以及用于对比研究的具有类似形态 (OAN 为 140mL/100g 并且 BET 表面积为 130m²/g) 的炭黑。

[0205] 简而言之,通过如下制备粒子与 Joncryl 611 丙烯酸类树脂 (可从 Johnson Polymers 商购获得) 在 PGMEA 溶剂中的研磨基料:在 Scandex SO-400 上将所述组分用 2mm 玻璃珠研磨持续 4 小时时间。将所得分散体从玻璃介质过滤并且与另外的 Joncryl 611 和 PGMEA 一起排放以制造具有范围从 5 到 30 重量%的粒子浓度 (以干重计) 的一系列配方。在另外混合 30 分钟之后,将最终配方旋涂到玻璃晶片上并且在 100°C 下烘烤。测量所得膜的光学和电性质。

[0206] 具体地,光学密度使用 X-Rite 361T 透射光密度计测量,并且膜厚度使用 KLA Tencor Alpha Step 500 表面轮廓曲线仪测量。涂层的表面电阻率使用 Keithley Model 6517 Electrometer/High Resistance Meter 测量。

[0207] 图 8 显示被标准化为 1 微米的膜作为该涂层中的粒子浓度的函数的光学密度。图 9 显示包含双相二氧化硅-炭黑粒子的涂层的光学密度对表面电阻率的图。为了对比,显示了具有类似形态的炭黑的结果。

[0208] 虽然在双相粒子中存在二氧化硅可不利地影响粒子消光,如图 8 上所示,但是二氧化硅表面提供了控制电阻率的途径,并且对于在 LCD 中的黑矩阵、黑柱间隔体或其它

光屏蔽涂层元件中的使用而言还提供足够的颜色功能。图9展现了用具有等于或高于50%的二氧化硅表面覆盖率的双相粒子可达到高的电阻率和良好的光学密度。包括具有相同形态的常规炭黑的涂层导电性太高。这些结果展现,包括二氧化硅-炭黑双相粒子的涂层呈现出高的表面电阻率和足够的光学密度(例如,参见图9上用虚线所突出的区域)两者。具有相同粒子形态的常规炭黑在期望的性能范围之外。预计,与包括常规炭黑的涂层相比,这些涂层还将具有更高的体积电阻率。虽然这些实施例使用非固化性的树脂,但是将预计,如果使用固化性树脂例如光敏性的或热敏性的树脂,将得到类似性能。因此,这些涂层可作为UV固化性涂层、固化的涂层、黑矩阵、黑柱间隔体或其它光屏蔽涂层元件使用。

[0209] 实施例4

[0210] 在该实施例中,对于两种具有不同的暴露的表面积量的二氧化硅相的双相填料和两种炭黑测量介电常数。该研究中采用的Vulcan® XC-72和Regal® 330为来自Cabot Corporation的商业炭黑。所述炭黑的吸油值(OAN)值分别为175和74mL/100g。在该研究中使用双相二氧化硅炭黑粒子“E”和“N”。这些粒子的形态特性详述于表1中。

[0211] 通过将低密度聚乙烯与所选择的粒子于在120°C和60rpm下操作的Brabender Roller Blade混合器中共混而制备一系列基于聚乙烯的复合物。将各复合物在120°C、10000PSI下热压成450微米厚膜。将所述膜直接置于构成样品保持器的两扁平电极之间的样品保持器(Solartron Analytical的Model 12962A)中。用Solartron 1260A Impedance/Gain-phase Analyzer(FRA)(其还用1296A Dielectric Interface(Solartron Analytical)补偿)进行介电常数测量。

[0212] 图10为显示对于包含各种各样的粒子的聚乙烯填充的基础复合物在1MHz下测量的介电常数的图。Vulcan XC-72和Regal® 330炭黑未被处理并且不具有二氧化硅表面覆盖率。对于商业炭黑而言作为填料浓度的函数获得的介电常数结果与文献中公布的、例如已经在“Dielectric Behavior of Carbon Black Filled Polymer Composites”, Polymer Engineering and Science, 1986, 第26卷, 第1568-1573页中显示的那些一致。两种双相填料均在所研究的浓度范围内展现出较低的介电常数值。如可看出的,可基于填料加载量、以及所述双相填料的表面上的暴露的二氧化硅相的量控制介电常数。高二氧化硅覆盖率的粒子对于降低复合物的介电常数更有效。虽然这些实施例使用了未固化的树脂,但是将预计到,如果使用固化性/固化的树脂,例如光敏性的或者热敏性的树脂,例如,使用UV固化性涂层形成黑矩阵、黑柱间隔体或者在LCD中的其它光屏蔽元件,则将得到类似性能。

[0213] 实施例5

[0214] 在该实施例中,制备双相粒子在丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)中的分散体并且将其用于制造黑色光致抗蚀剂和黑矩阵涂层。

[0215] 对于该研究,选择两种粒料化双相粒子(称作“O”和“P”)。两种粒子具有类似的BET表面积(分别为138m²/g和133m²/g)和STSA面积(分别为113m²/g和117m²/g)但是不同的二氧化硅表面覆盖率(分别为72%和50%)。粒子“O”的吸油值(OAN)为100ml/100g,而“P”的OAN为70ml/100g。“O”和“P”粒子的二氧化硅含量相应为45.7重量%和27.3重量%。

[0216] 为了制备所述双相粒子的研磨基料,将20g的Solspense 37500(来自Lubrizol Ltd.的在乙酸正丁酯中的40重量%活性形式分散剂)溶解在60g的PGMEA中。将所获得

的溶液与 20g 双相粒子以及 100g 的 2mm 玻璃珠组合。将所述混合物在实验室摇动器（型号：Dispenser DAS 200，来自 Lau GmbH）中摇动 2 小时。在该过程完成之后，将玻璃珠分离并且对所获得的分散体进行分析以确认粒子是良好分散的。例如，在 PGMEA 中的 20 重量% 粒子 P 分散体的粘度在 10rpm 下为 11cP，其通过 Brookfield 流变仪（型号：DV-III Ultra Programmable Rheometer）测量。使用动态光散射方法（型号：Nanotracer™252）测定研磨基料中的粒度 (Mv)。对于双相粒子 P 分散体所报道的值为 156nm。两组数据均显示，在研磨基料中双相粒子良好地分散。

[0217] 为了制造黑色光致抗蚀剂，将所述双相粒子的研磨基料添加至 Miphoto A 光敏聚合物 (Miwon Chemical, Korea)。改变双相粒子对光敏聚合物的比率以制造具有不同的粒子量的配方。如果必要，添加 PGMEA 以稀释溶液。将所获得的黑色光致抗蚀剂旋涂到玻璃晶片上并且在 110°C 下软烘烤 90 秒，之后在 220°C 下硬烘烤 20 分钟。使用 X-RITE 361T 光密度计 (X-RITE, Grand Rapids, MI, U. S. A.) 测量涂层的光学密度。表 2 中所报道的是在所获得的涂层中的双相粒子加载量、以及它们的相应光学密度、厚度以及标准化光学密度 (OD/微米 (μm)) 的结果。如明显的，可产生具有目标光学密度 (OD ~ 1-2/μm) 的固化性涂层。

[0218] 表 2

[0219]

双相粒子 ID	涂层中的双相粒子重量%	OD	厚度(μm)	OD/μm
O	10	0.65	1.83	0.36
O	20	1.27	1.88	0.68
O	30	1.96	1.66	1.18
O	40	2.87	1.96	1.47
P	10	0.77	1.79	0.43
P	20	1.43	1.52	0.94
P	30	2.18	1.57	1.39
P	40	2.90	1.52	1.91

[0220] 申请人明确地将所有所引用的参考文献的全部内容引入本公开内容中。此外，当将量、浓度、或者其它值或参数作为范围、优选范围、或者上限优选值和下限优选值的列表给出时，这应被理解为具体公开了由任意范围上限或者优选值和任何范围下限或优选值的任何对形成的所有范围，而不管范围是否被单独公开。当在本文中叙述数值范围时，除非另有说明，否则该范围意图包括其端点、在该范围内的所有整数和分数（部分）。不意图本发明的范围限于在限定范围时叙述的具体值。

[0221] 从本说明书的思考和本文中公开的本发明的实践，本发明的其它实施方式对于本领域技术人员来说将是明晰的。意图是，本说明书和实施例被认为仅是示例性的，本发明的真实范围和精神由所附权利要求和其等同物所指明。

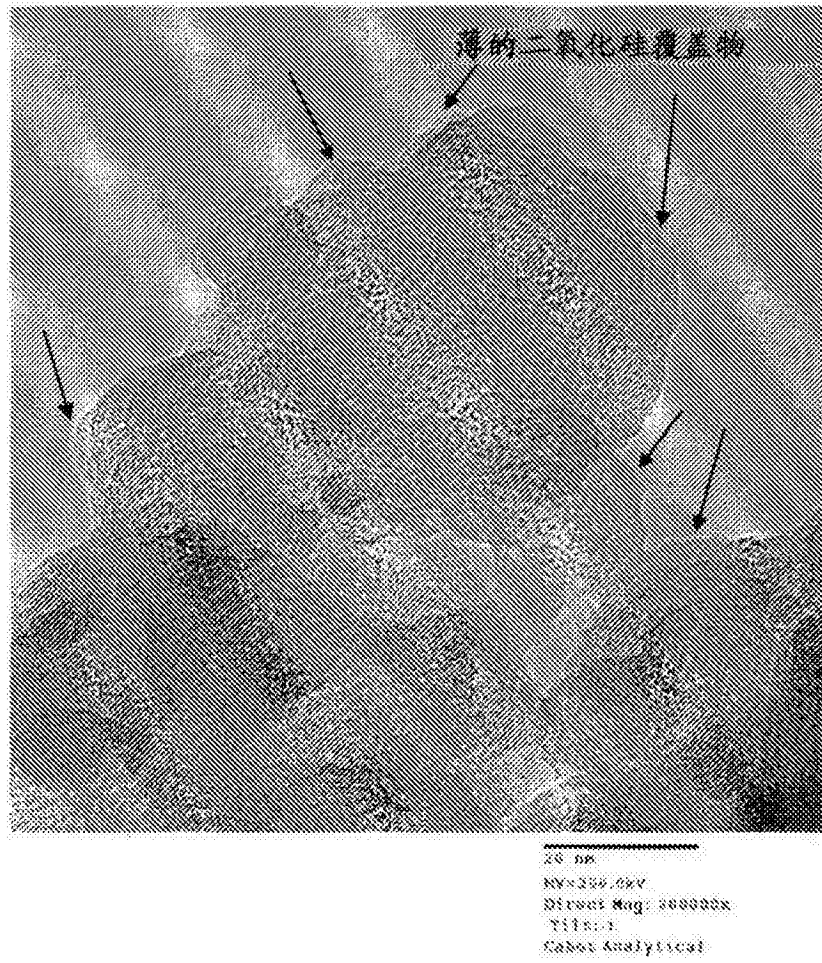
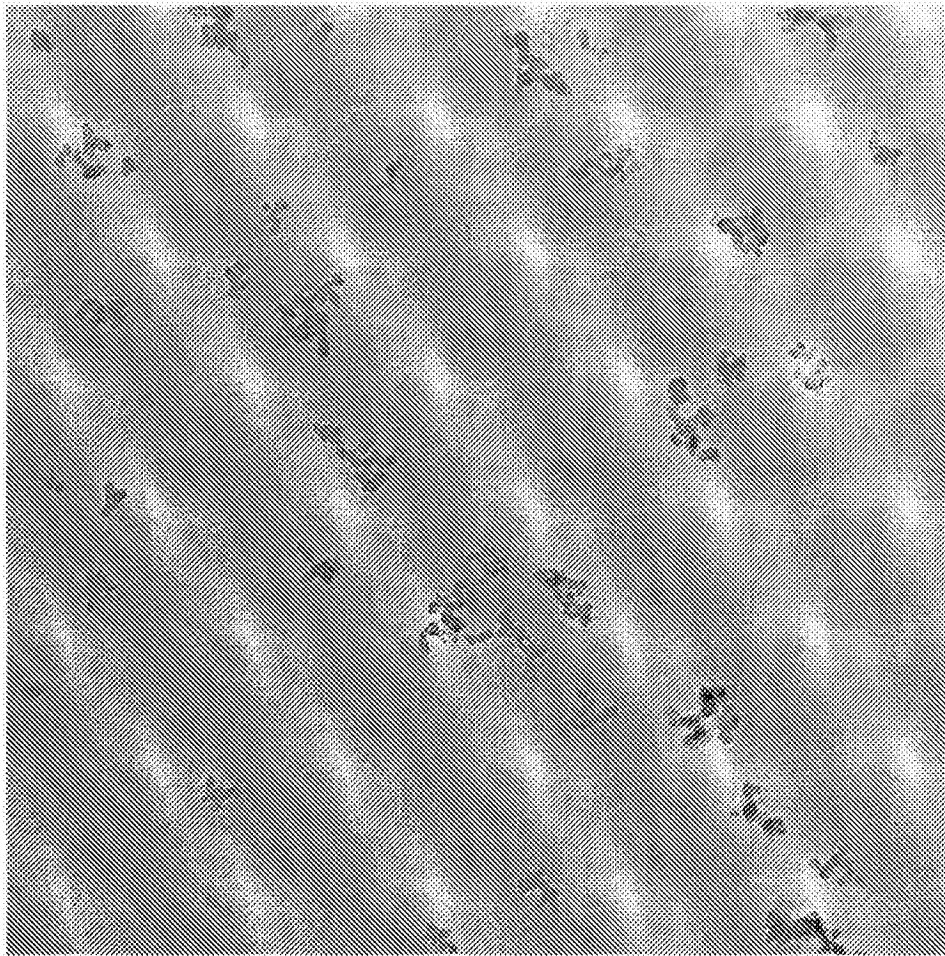


图 1A



500 nm
HV=300.0kV
Direct Mag: 10000x
Cobalt Analytical

图 1B

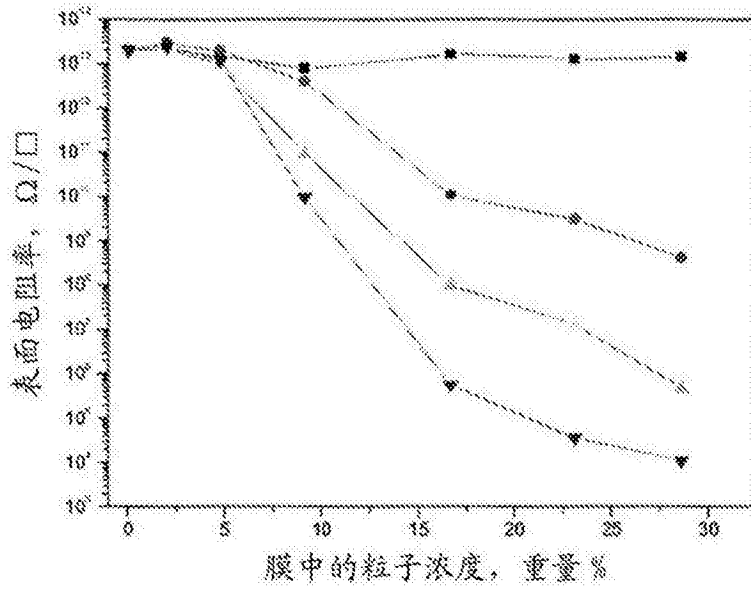


图 2

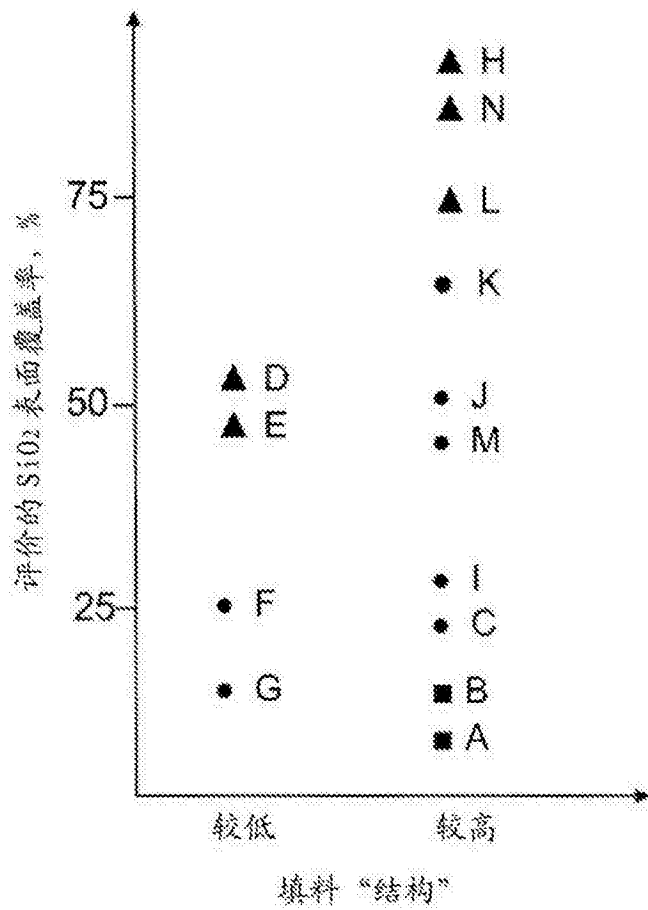


图 3

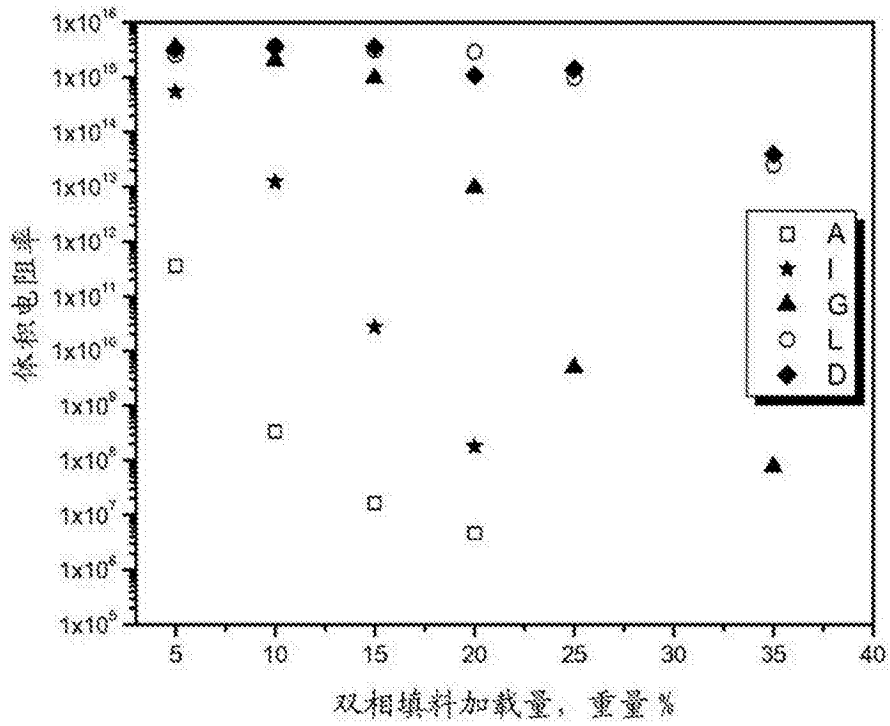


图 4

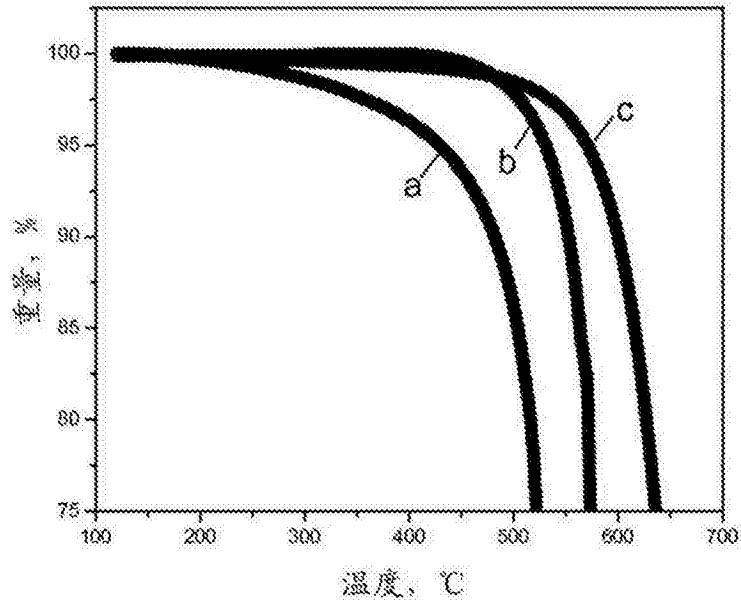


图 5

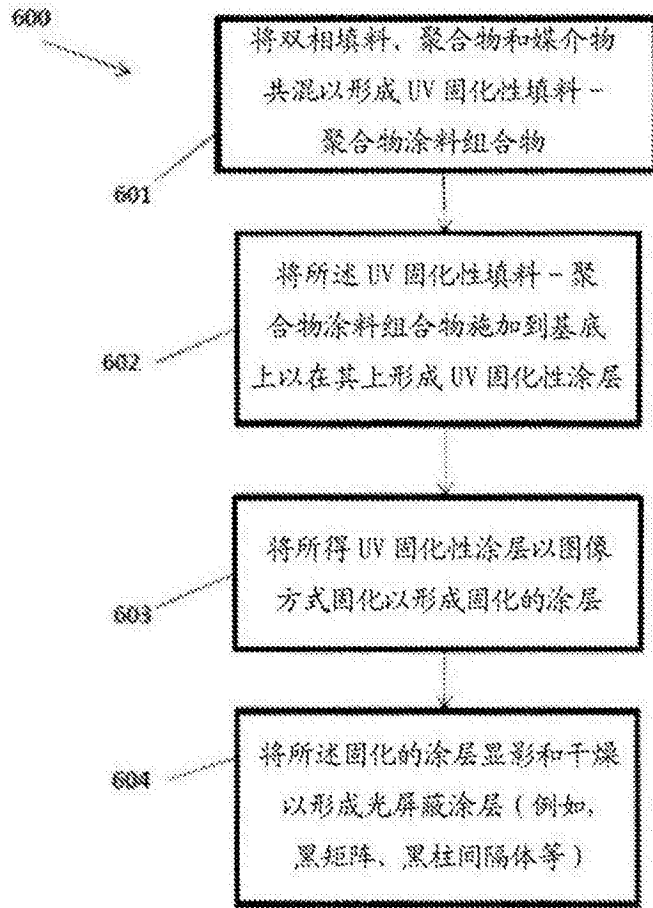


图 6

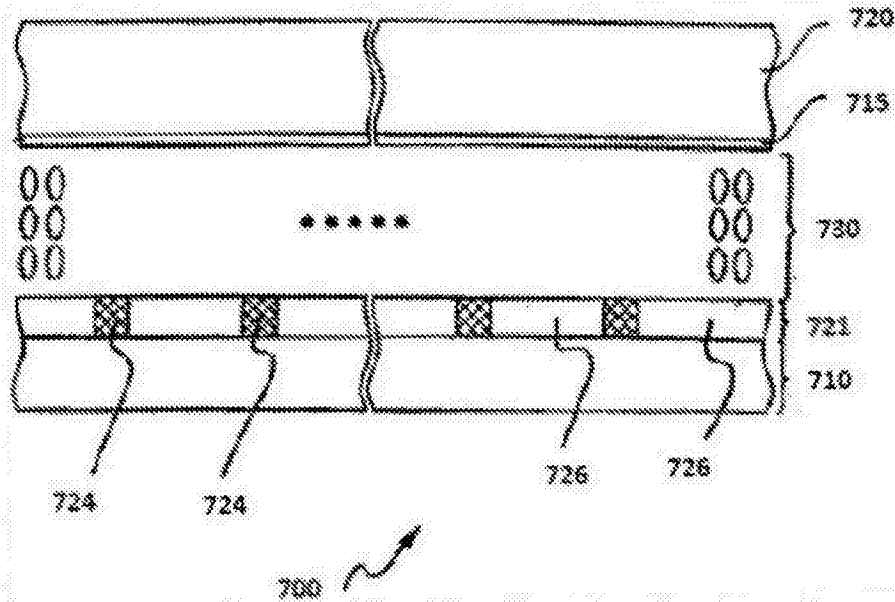


图 7A

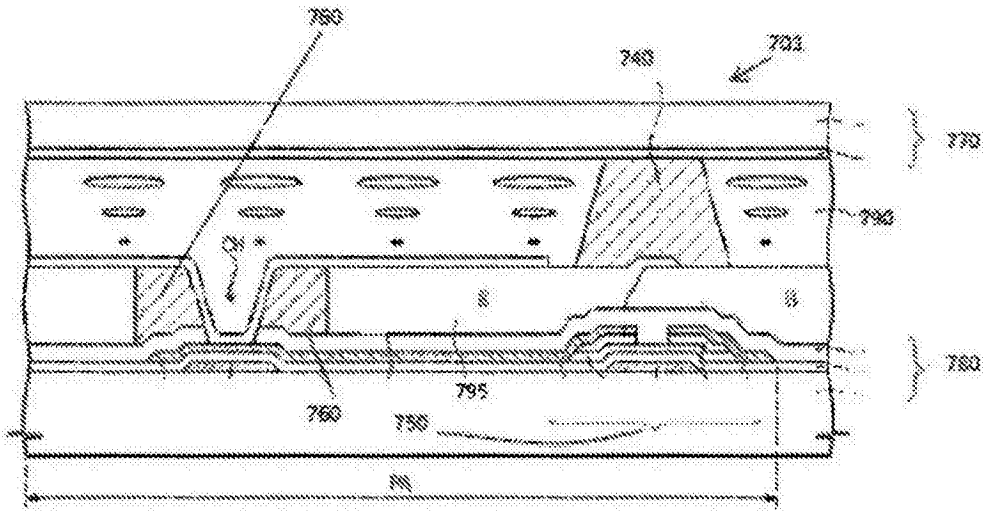


图 7B

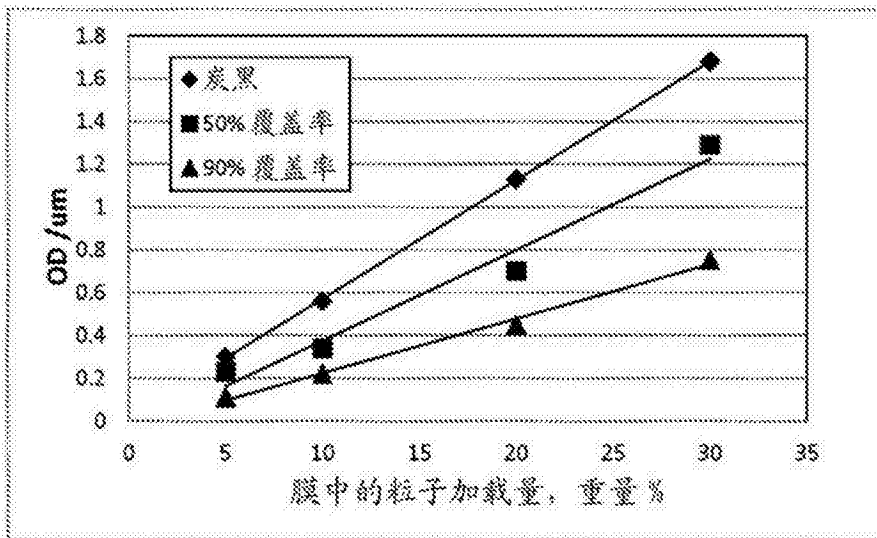


图 8

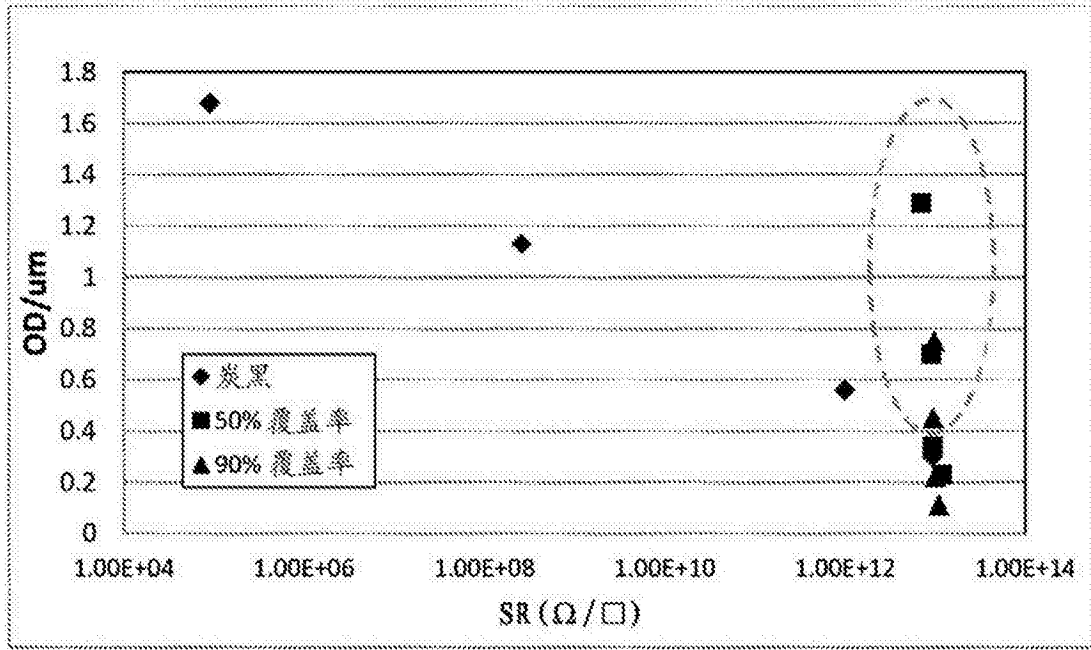


图 9

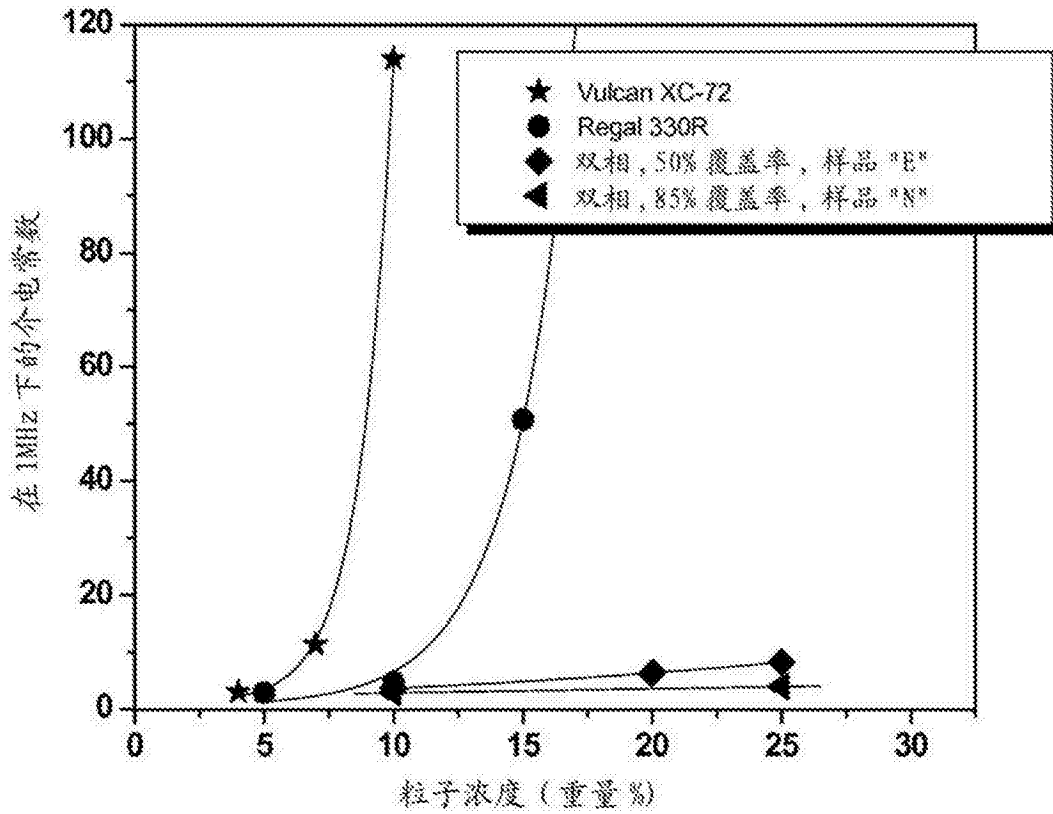


图 10