



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101743200 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 31

(21) 申请号 200880021741. 0

C01C 1/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 06. 27

C03C 8/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C03C 8/16 (2006. 01)

11/823, 650 2007. 06. 28 US

C03C 17/23 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009. 12. 24

US 20060051287 A1, 2006. 03. 09, 说明书第 10 页实施例 1.

(86) PCT申请的申请数据

CN 1848355 A, 2006. 10. 18, 说明书第 30-33 页实施例 1.

PCT/US2008/068511 2008. 06. 27

(87) PCT申请的公布数据

WO 2007063816 A1, 2007. 06. 07, 说明书第 19 页实施例 1.

W02009/006268 EN 2009. 01. 08

(73) 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

JP 特开平 9-237570 A, 1997. 09. 09, 说明书第 7 页实施例 1.

地址 美国特拉华州

JP 特开 2007-145989 A, 2007. 06. 14, 说明书第 7 页实施例 1.

(72) 发明人 J·D·史密斯 P·A·斯门尼斯

T·杰克逊

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 项丹

(51) Int. Cl.

C01G 3/00 (2006. 01)

C01G 29/00 (2006. 01)

C01G 45/00 (2006. 01)

C01G 45/12 (2006. 01)

C01G 49/00 (2006. 01)

C01G 51/00 (2006. 01)

C01G 53/00 (2006. 01)

N. Rangavittal et al. A study of cubic bismuth oxides of the type  $\text{Bi}_{26-x}\text{M}_x\text{O}_{40-\delta}$  (M=Ti, Mn, Fe, Co, Ni or Pb) related to  $\gamma\text{-B}_2\text{O}_3$ . 《Eur. J. Solid State Inorg. Chem.》. 1994, 第 31 卷 (第 5 期), 409-422.

审查员 蒋涛

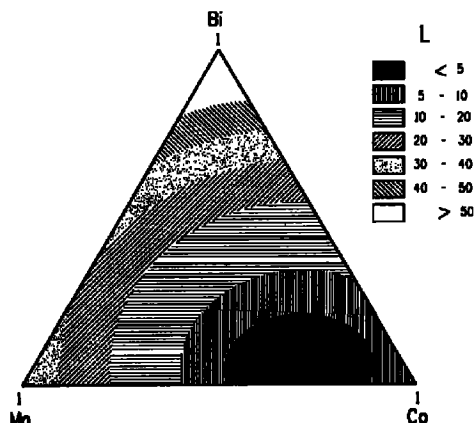
权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图 12 页

(54) 发明名称

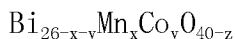
颜料组合物及其用途和含该组合物的厚膜黑色组合物

(57) 摘要

本发明涉及颜料组合物及其用途和含该组合物的厚膜黑色组合物。所述颜料组合物具有下式： $\text{Bi}_{(26-x-y)}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_{(40-z)}$ ，其中 x 和 y 的总和介于 7.8 和 20.8 之间，并且 x 或 y 为至少 1.3，x 和 y 均不为零。



1. 下式的颜料组合物：



其中 x 和 y 的总和介于 7.8 和 20.8 之间, 并且 x 或 y 为至少 1.3；

x 和 y 均不为 0。

2. 权利要求 1 的颜料组合物, 其中 x 和 y 的总和介于 13 和 20.8 之间, 并且 x 或 y 为至少 2.6。

3. 权利要求 1 的颜料组合物, 其中 x 和 y 的总和介于 15.6 和 20.8 之间, 并且 x 或 y 为至少 5。

4. 权利要求 1 的颜料组合物, 其中锰和钴总量的最多 1/3 被选自以下的一种或多种元素取代: 镍、铜、银、铈、铅、镓、镁、铟、钒、锂、磷、铁、钛、铬、锌、锆、镉、硅、镧系金属以及它们的混合物。

5. 权利要求 1 的颜料组合物, 其中所述颜料组合物通过使用过量碱在氧化条件下由酸性溶液沉淀可溶性金属硝酸盐来制备。

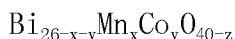
6. 权利要求 1 的颜料组合物, 其中所述颜料通过无机材料的高温反应来制备。

7. 权利要求 1 的组合物作为具有在 4 至 10 范围内的 L\* 值的黑色颜料的用途。

8. 权利要求 1 的组合物用于平板显示器应用的用途。

9. 厚膜黑色组合物, 所述厚膜黑色组合物包含：

(e) 下式的黑色颜料：



其中 x 和 y 的总和介于 7.8 和 20.8 之间, 并且 x 或 y 为至少 1.3, x 和 y 均不为 0；

(f) 一种或多种具有在 400℃ 至 600℃ 范围内的软化点的玻璃料；

(g) 有机聚合物粘合剂；以及

(h) 有机溶剂。

10. 权利要求 9 的组合物, 所述组合物还包含光引发剂和可光固化单体。

11. 权利要求 10 的组合物, 所述组合物还包含导电粉末。

12. 权利要求 8 所述的用途, 其中将所述组合物沉积在表面上并焙烧以得到玻璃的着色层。

## 颜料组合物及其用途和含该组合物的厚膜黑色组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及颜料组合物、厚膜黑色颜料组合物、导电单层厚膜组合物、由此类黑色导电组合物制成的黑色电极以及形成此类电极的方法。更具体地讲,本发明还涉及此类组合物、电极以及方法在包括交流等离子体显示器 (AC PDP) 的平板显示器应用中的用途。

### 背景技术

[0002] 虽然本发明的背景是根据等离子体显示面板 (PDP) 应用进行讨论的,但是应当理解,本发明一般来讲还可应用于平板显示器应用以及黑色陶瓷电介质。

[0003] PDP 通常包括一对前后绝缘基板和两个交叉电极。所述前后绝缘基板彼此相对设置以形成多个作为显示元件的单元,各单元由设置在绝缘基板之间且具有恒定间距的单元阻隔支撑的绝缘基限定;所述交叉电极设置在绝缘基板的内表面上,介电层介于电极之间,通过施加交流电使电极在多个单元内放电。由于施加交流电,在单元阻隔的壁面上形成的荧光屏发出光并显示图像,该图像穿过透明的绝缘基板(通常称为前玻璃基板或玻璃板)。

[0004] PDP 制造商关注的一个方面是显示对比度,这影响消费者看到的最终图像。为了改善显示对比度,有必要减少由 PDP 装置的前玻璃基板上设置的电极和导体对外部光的反射。可通过使得从显示器前板观察时电极和导体为黑色来减少反射。使用黑色颜料通过将电路掩藏在黑漆层的后面来改善涂覆电路的外观。在显示器应用中,当频繁观看面板时,将含黑色颜料的组合物以增强显示器的点亮像素和未点亮区域之间的对比度的方式进行沉积。

[0005] PDP 制造商关注的另一方面是环保性,这在于 PDP 装置所用的某些常规黑色导体组合物和黑色电极中包含的铅和镉。期望减少和/或消除黑色导体组合物和电极中所含的铅和镉,同时仍保持组合物和电极所需的物理特性和电气性能。

[0006] 授予 Kanda 等人的美国专利 5,851,732 和 6,075,319 公开了一种光成形黑色电极,该电极包含  $\text{RuO}_2$ 、钌基多元氧化物或它们的混合物中的至少一个的导电层,该导电层在基板与导体电极排列之间形成。

[0007] 铋钨烧绿石和铅铋钨烧绿石以及其他化合物一直被用作黑色颜料。

[0008] 美国专利公开 2006-0231806A1 公开了铋玻璃与铋钨烧绿石、铜铋钨烧绿石以及钒铋烧绿石作为颜料的用途,它们优选具有小于  $20\text{m}^2/\text{g}$  的表面积。

[0009] 此外,某些现有技术组合物已使用“尖晶石”作为颜料。如本文所用,尖晶石为由式  $\text{AB}_2\text{O}_4$  定义的矿物氧化物,其中 A 和 B 代表阳离子。虽然理想的尖晶石式为  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,但是已知价数为 1 至 6 的大约 30 种元素可在 A 或 B 阳离子位点进行取代,从而得到远远超过 150 种具有尖晶石晶体结构的合成化合物。尖晶石具有尖的八面体晶习,并在快速冷却的高温矿渣和熔岩中形成树枝状雪花形态(即一种矿物以分枝或树状形式在另一种矿物中结晶)。在自然界中,迄今已记录的被命名的尖晶石矿物是作为  $\text{A}^{2+}$  对  $\text{B}^{3+}$  阳离子的基质产生的氧化物。

[0010] Rangavittal N. 等人制备并在“Eur. J. Solid State Inorg. Chem.”, 第 31 卷, 第 409 页 (1994) 中报道了立方氧化物  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  的多种衍生物的阳离子分布, 其中 Bi 原子被以下金属钴、锰、铁、钛、镍或铅中的任何一种取代。具体地讲, 他们表明可以制备其中大部分铋可被钴取代的多种化合物。

[0011] 本发明人开发出了可改善显示对比度并避免上述环境问题的新型颜料组合物。

## 发明内容

[0012] 本发明涉及下式的颜料组合物:

[0013]  $\text{Bi}_{26-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_{40-z}$

[0014] 1. 其中 x 和 y 的总和介于 7.8 和 20.8 之间, 并且 x 或 y 为至少 1.3。在一些实施方案中, x 和 y 的总和介于 13 和 20.8 之间, 其中 x 或 y 为至少 2.6。在其他实施方案中, x 和 y 的总和介于 15.6 和 20.8 之间, 并且 x 或 y 为至少 5。

[0015] 本发明还涉及厚膜黑色组合物, 该组合物包含:

[0016] (a) 下式的黑色颜料:

[0017]  $\text{Bi}_{26-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_{40-z}$

[0018] 其中 x 和 y 的总和介于 7.8 和 20.8 之间, 并且 x 或 y 为至少 1.3;

[0019] (b) 一种或多种玻璃料, 其具有在 400°C 至 600°C 范围内的软化点;

[0020] (c) 有机聚合物粘合剂; 以及

[0021] (d) 有机溶剂。

[0022] 本发明还涉及 AC PDP 装置本身。在一些实施方案中, 本发明涉及单层总线 (SLB) 电极、它们在平板显示器应用中的用途, 以及特定的新型厚膜组合物在此类电极形成中的用途。作为另外一种选择, 在一些其他实施方案中, 本发明涉及多层总线电极。

## 附图说明

[0023] 图 1 详细示出了氧化铋、二氧化锰和氧化铁体系中 L\* 颜色指数的拟合二次模型的三线等高线图。

[0024] 图 2 详细示出了氧化铋、氧化钴和氧化铁体系中 L\* 颜色指数的拟合二次模型的三线等高线图。

[0025] 图 3 详细示出了氧化铋、二氧化锰和氧化钴体系中 L\* 颜色指数的拟合二次模型的三线等高线图。

[0026] 图 4 详细示出了氧化铋、二氧化锰和氧化钴体系中 L\* 颜色指数的拟合三次模型的三线等高线图。

[0027] 图 5A、图 5B 示出了与报道的亚铬酸铜尖晶石的线和强度进行比较的市售亚铬酸铜黑色尖晶石颜料的 X 射线衍射图。

[0028] 图 6A、图 6B 示出了与报道的尖晶石结构氧化钴的线和强度进行比较的市售黑色氧化钴颜料的 X 射线衍射图。

[0029] 图 7A、图 7B 示出了与报道的与  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  结构中的铋含量类似的铋钴氧化物的线和强度进行比较的实施例 17 的 X 射线衍射图。

[0030] 图 8A、图 8B 示出了与市售亚铬酸铜黑色尖晶石的 X 射线衍射图进行对比的得自实

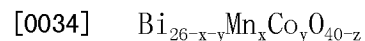
施例 17 的颜料的 X 射线衍射图。

## 具体实施方式

### [0031] A. 黑色颜料

[0032] 本发明公开了一系列基于锰 / 钴取代  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  中的铋的新型黑色颜料。

[0033] 该颜料一般可由下式来描述：



[0035] 其中 x 和 y 的总和介于 7.8 和 20.8 之间, 并且 x 或 y 为至少 1.3。

[0036] 锰和钴总量的最多 1/3 可被各种各样的一种或多种其他金属取代, 例如镍、钴、银、铯、铅、镓、镁、铟、钒、锂、磷、铁、钛、铬、锌、锆、镍、镉、硅和其他金属, 特别是 +2、+3 或 +4 价态的金属, 以及在更低程度上为 +1 和 +5 价态的金属。

[0037] 使用已建立的方法来制备高表面积氧化物, 在  $\gamma$ -氧化铋 ( $\text{Bi}_{26}\text{O}_{40}$ ) 的基础上制备了一系列混合金属氧化物, 其中一部分铋被一种或多种金属离子取代。这些颜料易于通过以下方法制备: 将包含化学计量的合适金属硝酸盐的水溶液或酸溶液进行混合, 然后加入过量的 30% 的氢氧化钠溶液和 3% 的过氧化氢水溶液以对颜料进行沉淀。用去离子水来洗涤沉淀物以除去可溶物质 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{OH}^-$ ), 然后过滤收集。过滤之后, 可通过热空气干燥、冷冻干燥或喷雾干燥或其他适用的方法来除去滤液中多余的水分, 从而得到粉末。以该方法制备的颜料粉末具有极高的表面积, 通常超过  $100\text{m}^2/\text{g}$ , 并且 X 射线衍射表明其为无定形的。

[0038] 作为另外一种选择, 颜料可通过在空气中于  $600^\circ\text{C}$  -  $1000^\circ\text{C}$  下对细分并充分混合的氧化物组分加热 16 小时来制备。然后, 接着再次研磨混合物并再次加热以确保完全反应。随着化合物中的铋含量的下降, 确保在此类高温反应中形成单相产物更加困难, 因为一小部分未反应的氧化钴或氧化锰或其尖晶石即使在多次焙烧后仍然存在。

[0039] 在制备化合物之后, 通过以下方法来表征粉末: 使用 Rigaku ZSXMinill X 射线荧光光谱仪来测定其 X 射线衍射图, 进行半定量元素分析, 并且使用 Minolta CR-300 色度计来测定其颜色。

[0040] 如图 5A、图 5B 至图 8A、图 8B 中所见, 新型颜料并不仅仅是之前已知的尖晶石结构中的颜料的混合物。图 5A、图 5B 和图 6A、图 6B 示出了可商购获得的尖晶石结构的黑色颜料的 X 射线衍射图, 以及 International Centre for Diffraction Data 所报道的对应化合物的线和强度。相比之下, 图 7A、图 7B 示出了实施例 17 中所述的新型颜料的 X 射线衍射图。该图与在  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  结构中铋含量类似的铋钴氧化物十分匹配。图 5A、图 5B 和图 7A、图 7B 中图案的视觉对比示于图 8A、图 8B 中。

[0041] 所制备的许多化合物的颜色为黄色至褐色, 但是令人吃惊的是, 同时代入  $\gamma$ -氧化铋中的锰钴组合产生了相当多之前未公开的  $L^*$  颜色指数低于 15 的黑色颜料。

[0042] 本发明值得注意并且意想不到的部分在于, 将钴锰组合同时代入  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  结构产生了深褐色至黑色的颜料 ( $L^* = < 4$  至 10), 而在该结构中钴或锰进行单独取代产生的颜料其色度明显更浅 ( $L^* > 10$ )。只要大部分取代为锰 / 钴组合, 可通过包含附加的金属来取代  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  中的铋, 从而制备有用的黑色颜料。

[0043] 当在厚膜组合物中形成颜料时, 将以下 B 项和 C 项以及任选还有 D 项、E 项和 F 项

掺入以形成厚膜组合物。如本文所用,术语“厚膜”和“厚膜浆料”是指细分固体在有机介质中的分散体,其具有浆料的稠度或可浇铸带材的浆液的稠度并且具有适于丝网印刷和喷涂、浸涂、喷墨涂或辊涂的流变性。如本文所用,术语“厚膜”是指粉末在丝网印刷载体或可浇铸带材的浆液中的悬浮液,其经加工后形成具有几微米或更厚的膜。粉末通常包含功能相、玻璃和适于粘附到基板上的其他添加剂。因流变原因,载体通常包含有机树脂、溶剂和添加剂。用于此类浆料的有机介质通常由溶于溶剂中的液体粘合剂聚合物和各种流变剂组成,所有这些材料在焙烧期间均可完全热分解。此类浆料可为电阻性的或导电的,并且在一些情况下其甚至可具有介电性质。本发明的厚膜组合物包含无机粘合剂,因为功能性固体需要在焙烧期间被烧结。合适的有机介质材料的更详细讨论可见于授予 Usala 的美国专利 4,536,535,该文献以引用方式并入本文。取决于应用,就单次印刷或带材层而言,焙烧之后的厚膜层为约 0.5 至 300 微米厚,以及其中包括的所有范围。在银层和黑色层双层电极 PDP 应用中,焙烧后的厚度可在 0.5 至 10 微米的范围内;对于 PDP 应用中的介电层而言,焙烧后的介电厚膜层的厚度可在 0.5 至 20 微米的范围内。

#### [0044] B. 玻璃料

[0045] 用于本发明的玻璃粘合剂(玻璃料)促进颜料和/或导电组分颗粒的烧结。当形成厚膜组合物时,本发明可包含一种或多种具有在 400℃-600℃ 范围内的软化点的玻璃料。

[0046] 在一个实施方案中,用于本发明的玻璃粘合剂为无铅、低熔点玻璃粘合剂。在另一个实施方案中,玻璃粘合剂为无铅无镉的铋基无定形玻璃。其他无铅、低熔点玻璃为可用于本发明的组合物的磷基或锌-硼基组合物。然而,磷基玻璃无良好的防水性,而锌-硼玻璃则难以获得无定形态,因此,铋基玻璃是优选的。可在不加入碱金属的情况下制备具有相对低熔点的铋玻璃,此类玻璃在制备粉末方面几乎不存在问题。在本发明中,具有以下特性的铋玻璃是最优选的。

#### [0047] (I) 玻璃组成

[0048] 55-85 重量%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

[0049] 0-20 重量%  $\text{SiO}_2$

[0050] 0-5 重量%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

[0051] 2-20 重量%  $\text{B}_2\text{O}_3$

[0052] 0-20 重量%  $\text{ZnO}$

[0053] 0-15 重量%选自  $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{SrO}$ (就氧化物混合物而言,最大总量最多 15 重量%)的一种或多种氧化物。

[0054] 0-3 重量%选自  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$ (就氧化物混合物而言,最大总量最多 3 重量%)的一种或多种氧化物。

#### [0055] (II) 软化点:400-600℃

[0056] 在本说明书中,“软化点”是指由差热分析(DTA)测定的软化点。

[0057] 在本发明中,玻璃粘合剂的组成和软化点是确保实现黑色电极所有性能的良好平衡的重要特性。当软化点低于 400℃时,玻璃可发生熔融,而有机材料发生分解,这将在组合物中产生气泡。因此优选的是,玻璃的软化点大于 400℃。另一方面,玻璃在所采用的焙烧温度下必须充分软化。例如,如果采用 550℃的焙烧温度,则软化点应小于 520℃,如果软

化点超过 520℃,则会在角落处发生电极剥落并且会影响例如电阻等性能,从而有损电极性能的平衡。如果采用更高的焙烧温度(取决于基板),则可使用具有高达 600℃软化点的玻璃。

[0058] 如用 Microtrac 粒度仪所测定,用于本发明的玻璃粘合剂优选具有 0.1-10 μm 的  $D_{50}$ (即 1/2 颗粒小于指定粒径并且 1/2 颗粒大于指定粒径的点)。更优选地,玻璃粘合剂具有 0.5 至 1 μm 的  $D_{50}$ 。通常,在工业上可取的工艺中,通过以下方法来制备玻璃粘合剂:混合并熔融例如氧化物、氢氧化物、碳酸盐等原料,通过淬火制成碎玻璃,机械粉碎(湿法、干法),如果采用湿法粉碎则进行干燥。之后,如果需要,则按所需的粒径进行分级。希望用于本发明的玻璃粘合剂的平均粒径小于待形成的黑色导电层的厚度。

[0059] 可将具有不同软化点的玻璃的组合用于本发明中。可将高软化点玻璃与低软化点玻璃组合。各种不同软化点玻璃的比例由所需电极性能的精确平衡来确定。玻璃粘合剂的某些部分可由具有高于 600℃软化点的玻璃组成。

[0060] 按组合物总重量计,玻璃粘合剂的含量应为 0.5 至 20 重量%。如果玻璃粘合剂的含量过低,则与基板的粘合性较弱。在一个实施方案中,玻璃粘合剂的含量在黑色组合物总量的 2 至 10 重量%的范围内。

#### [0061] (C) 有机物质

[0062] 本发明的组合物还可包含有机物质。有机物质在组合物中的含量按组合物的总量计在 25-59 重量%的范围内。本发明中所包括的有机物质可包含有机聚合物粘合剂和有机介质,包括溶剂。有机物质还可包括光引发剂、可光固化单体、低聚物或旨在使用光化辐射形成图案的不饱和有机聚合物。这些物质在下文中阐述。

#### [0063] (D) 有机聚合物粘合剂

[0064] 聚合物粘合剂在本发明的组合物中是重要的,应考虑水基可显影性和高分辨力对其进行选择。以下粘合剂满足这些要求。此类粘合剂可为由 (1)、(2) 制成的共聚物和共聚体(混合的聚合物),其中 (1) 为非酸性共聚单体,例如  $C_{1-10}$  丙烯酸烷基酯、 $C_{1-10}$  甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯、取代苯乙烯或它们的组合;以及 (2) 占聚合物总重量的至少 15 重量%的酸性共聚单体(包括烯键式不饱和和羧酸)。

[0065] 在本发明的工艺中,在组合物中存在酸性共聚单体是重要的。通过此类酸性官能团,可在碱性水溶液(例如 0.4 重量%的碳酸钠水溶液)中显影。如果酸性共聚单体的含量小于 15 重量%,则组合物可能无法完全被碱性水溶液洗掉。如果酸性共聚单体的含量高于 30%,则组合物在显影条件下稳定性较低并且图像区域仅被部分显影。合适的酸性共聚单体可为烯键式不饱和一羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等;烯键式不饱和二羧酸,例如富马酸、衣康酸、柠康酸、乙烯基琥珀酸、马来酸等;它们的半酯;以及有时为它们的酸酐和混合物。就低氧大气下的清洁燃烧而言,甲基丙烯酸类聚合物优于丙烯酸类聚合物。

[0066] 当非酸性共聚单体为上述丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯时,聚合物粘合剂中非酸性共聚单体的含量应为至少 50 重量%,优选 70-75 重量%。当非酸性共聚单体为苯乙烯或取代苯乙烯时,聚合物粘合剂中非酸性共聚单体的含量应为 50 重量%,其余的 50 重量%为酸酐,例如马来酸酐半酯。优选的取代苯乙烯为  $\alpha$ -甲基苯乙烯。

[0067] 虽然不是优选的,但是聚合物粘合剂的非酸性部分可包含少于约 50 重量%的其他非酸性共聚单体,从而取代聚合物的丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯或取代苯

乙烯部分。例如,它们包括丙烯腈、乙酸乙烯酯和丙烯酰胺。然而,在此类情况下,完全燃烧更为困难,因此此类单体的含量应小于聚合物粘合剂总重量的约 25 重量%。粘合剂可由满足上述各项标准的一种共聚物或共聚物的组合构成。除了上述共聚物外,其他实例包括聚烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯、乙烯丙烯共聚物等;以及聚醚,例如包括聚环氧乙烷的低级烯化氧聚合物。

[0068] 这些聚合物可通过常用于丙烯酸酯聚合领域的溶液聚合技术来制备。

[0069] 通常,可通过以下方法得到上述酸性丙烯酸酯聚合物:在沸点相对低(75-150℃)的有机溶剂中混合  $\alpha$ -或  $\beta$ -烯键式不饱和酸(酸性共聚单体)和一种或多种共聚乙烯基单体(非酸性共聚单体),得到 10-60%的单体混合物溶液,然后向该单体中加入聚合反应催化剂,接着进行聚合。在溶剂的回流温度下于环境压力下加热所得的混合物。聚合反应完成之后,将所得的酸性聚合物溶液冷却至室温。回收并测定样品的聚合物粘度、分子量和酸当量。

[0070] 上述含酸聚合物粘合剂应具有低于 50,000 的分子量。

[0071] 当通过丝网印刷来涂覆该类组合物时,聚合物粘合剂应具有超过 60℃的  $T_g$ (玻璃化转变温度)。

#### [0072] (E) 光引发剂

[0073] 合适的光引发剂为热惰性的但在低于 185℃的温度下暴露于光化辐射中时产生自由基。这些光引发剂为在共轭碳环系内具有两个分子内环的化合物,并包括取代或未取代的多核奎宁,例如 9,10-蒽醌、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、苯并[a]蒽-7,12-二酮、2,3-萘并萘-5,12-二酮、2-甲基-1,4-萘醌、1,4-二甲基蒽醌、2,3-二甲基蒽醌、2-苯基蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、雷腾醌[音译]、7,8,9,10-四氢萘并萘-5,12-二酮和 1,2,3,4-四氢苯并[a]蒽-7,12-二酮。其他可用的光引发剂在美国专利 2,760,863 中有所描述[在这些光引发剂中,一些在 85℃的低温下为热活性的,例如邻缩酮醇,如苯偶姻和特戊酰偶姻;偶姻醚,例如苯偶姻甲基或乙基醚; $\alpha$ -甲基苯偶姻、 $\alpha$ -烯丙基苯偶姻、 $\alpha$ -苯基苯偶姻、噻吨酮及其衍生物、氢供体、烃取代的芳族偶姻等]。

[0074] 就引发剂而言,可使用光还原染料和还原剂。这些引发剂在美国专利 2,850,445、2,875,047、3,097,96、3,074,974、3,097,097 和 3,145,104 中有所描述,并包括吩嗪、噻嗪、醌,例如米氏酮、乙基米氏酮和二苯甲酮,以及包括无色染料-2,4,5-三苯基咪唑基二聚体的氢供体及其混合物(美国专利 3,427,161、3,479,185 和 3,549,367)。美国专利 4,162,162 中所述的感光剂可与光引发剂和光抑制剂一起使用。光引发剂和光引发剂体系的含量按干燥光聚合层的总重量计为 0.05-10 重量%。

#### [0075] (F) 光固化单体

[0076] 用于本发明的光固化单体组分具有至少一个可聚合的乙烯基并包含至少一种可加成聚合的烯键式不饱和化合物。

[0077] 这些化合物通过自由基来引发聚合物的形成并进行扩链加成聚合。单体化合物为非气态的,即具有高于 100℃的沸点,并且对有机聚合物粘合剂具有塑化效应。

[0078] 可单独使用或与其他单体组合使用的优选单体包括:叔丁基(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)

丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、十次甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2-二羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、美国专利 3,380,381 中所述的化合物、2,2-二(对羟基苯基)丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、聚氧乙烯-1,2-二(对羟基乙基)丙烷二甲基丙烯酸酯、双酚 A 二[3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙基]醚、双酚 A 二[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]醚、1,4-丁二醇二(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)醚、三甘醇二甲基丙烯酸酯、聚氧丙基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁二醇[原文如此]三(甲基)丙烯酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1-苯乙烯 1,2-二甲基丙烯酸酯、二烯丙基延胡索酸酯、苯乙烯、1,4-苯二酚二甲基丙烯酸酯、1,4-二异丙烯基苯和 1,3,5-三异丙烯基苯[(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯]。

[0079] 可用的烯键式不饱和化合物具有低于 300 的分子量,例如由烷撑二醇或聚亚烷基二醇制备的烷撑二醇或聚亚烷基二醇二丙烯酸酯,烷撑二醇或聚亚烷基二醇的例子如含 1-10 个醚键的  $C_{2-15}$  烷撑二醇,以及美国专利 2,927,022 中所述的那些,例如含末端可加成聚合的乙烯键的那些。

[0080] 其他可用的单体在美国专利 5,032,490 中有所公开,该文献以引用方式并入本文。

[0081] 优选的单体为聚氧乙烯化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙基化季戊四醇丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯和 1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯。

[0082] 其他优选的单体为单羟基聚己内酯单丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯(分子量:约 200)和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(分子量:约 400)。不饱和单体组分的含量按干燥光聚合层的总重量计为 1-20 重量%。

#### [0083] (G) 有机介质

[0084] 有机介质主要用于使含细粉组合物的分散体在陶瓷和其他基板上易于涂覆。因此,首先,有机介质应能够以稳定的形式分散固体组分;其次,有机介质的流变特性要为分散体赋予良好的可涂布性。

[0085] 在有机介质中,可为溶剂混合物的溶剂组分应选自能够完全溶解聚合物和其他有机组分的那些。溶剂选自相对于浆料组合物组分为惰性(非反应性)的那些。溶剂选自具有足够高挥发性的那些,因此甚至当在相对低的温度下于环境压力下涂覆时,其也能从分散体中良好蒸发。而就印刷过程而言,挥发性不应过高,使得丝网上的浆料在室温下快速干燥。可适用于浆料组合物的溶剂在环境压力下应具有低于 300℃ 的沸点,优选低于 250℃。此类溶剂可为脂族醇或其酯,例如乙酸酯或丙酸酯;萜烯,例如松脂、 $\alpha$ -或  $\beta$ -萜品醇或它们的混合物;乙二醇、乙二醇单丁醚和乙二醇酯,例如丁基溶纤剂醋酸酯;丁基卡必醇和卡必醇酯,例如丁基卡必醇乙酸酯和卡必醇乙酸酯;Texanol(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯);以及其他合适的溶剂。

[0086] 除了上述组分之外,本发明的组合物还可以包含下述附加组分。

#### [0087] (H) 附加组分

[0088] 这些附加组分为本领域熟知的分散剂、稳定剂、增塑剂、脱模剂、剥色剂、消泡剂、润湿剂等。常用的材料在美国专利 5, 32, 490 中有所公开, 该文献以引用方式并入本文。

#### [0089] (I). 任选的导电金属颗粒

[0090] 在电极层组合物的形成中利用任选的导电金属颗粒。任选的导电金属颗粒可选自金、银、铂、钯、铜、二氧化钨、钨的多元氧化物以及它们的混合物; 并且它们也可用于本发明中。

#### [0091] 颜料在非光成像厚膜组合物中的应用

[0092] 使用这些新型颜料, 通过标准乙基纤维素介质和可商购获得的含铋氧化物玻璃制备了厚膜电子组合物。当将这些组合物以层施加到基板上并在 400 与 600℃ 之间焙烧时, 所得膜的颜色通常为黑色并具有介于 4 和 10 之间的  $L^*$ 。

#### [0093] 组合物空间中的 $L^*$ 颜色指数的建模

[0094] 使用设计性实验来探究氧化铋、氧化铁、二氧化锰体系中颜料的颜色。该混合物实验包括专利实施例 1、2、5、7 以及氧化铋、二氧化锰和氧化铁。使用 Minitab-14 将  $L^*$  颜色指数拟合成二次混合模型。将  $L^*$  模型 (用二次混合模型拟合到 99% 的  $R^2$ ) 绘制成图 1 所示的等高线图。三线轴示为氧化物中金属的摩尔%。例如, 可将  $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{13}\text{O}_{40}$  在图表上绘制为铋, 0.5; 锰, 0.5; 铁, 0.0。颜色主要由  $L^*$  指数组分氧化物 (氧化铋、二氧化锰和氧化铁) 的线性组合表示。二氧化锰附近的颜色最深, 氧化铁附近的颜色深度次之, 氧化铋附近的颜色逐渐接近浅黄色。

[0095] 图 2 示出了氧化铋、氧化钴、氧化铁体系中对应的三线等高线图。在这种情况下,  $L^*$  的二次模型 (以 99% 的  $R^2$  拟合到专利实施例 2、3、4 和 6, 以及由氧化铋、氧化铁和氧化钴所代表的角点) 与图 1 中所示的模型十分相似。同样, 氧化钴附近的  $L^*$  颜色指数最低 (最暗), 随着颜料组合物向氧化铁和 / 或氧化铋移动,  $L^*$  颜色指数逐渐变大 (更亮)。

[0096] 然而, 就氧化铋、氧化钴、二氧化锰体系而言, 我们发现了不同并且意想不到的图案。拟合 ( $R^2 = 86\%$ ) 到专利实施例 1、3、4、8、9、12 至 33 的  $L^*$  指数的二次混合模型, 以及由氧化铋、氧化钴和二氧化锰所代表的角点示于图 3 中。大组分区域在 10 和 70mol% 的铋之间退出, 其中锰、钴和铋的氧化物组合形成深色颜料  $L^* < 20$ , 其中暗度在很大程度上与锰 / 钴比无关。可通过将全部三次项包括在混合模型中来改善拟合。该模型 ( $R^2 = 99\%$ ) 示于图 4 中, 当锰或钴的含量降至低于约 5mol% 时, 图表中心处的  $L^*$  值最低的区域被  $L^*$  值更高的区域所限定。 $L^*$  指数最低的区域位于大约以 33mol% 钴和 33mol% 锰 (34mol% 铋) 为中心的图表中心处。

#### [0097] 实施例

[0098] 对以沉淀形成的氧化物粉末进行了 X 射线衍射扫描, 但它们均为无定形粉末。与该发现一致的是 SEM 显微照片, 其示出粉末的固有粒径为约 30nm。这些粉末的表面积非常高, 通常超过 100m<sup>2</sup>/g。为了确认这些材料实际上基于取代的  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , 使用标准高温方法制备了一些实施例。实施例 17 的 X 射线衍射图与 Rangvital 等人测定的  $\text{Bi}_{16}\text{Co}_{10}\text{O}_{40}$  的 X 射线衍射图匹配密切, 并且其  $L^*a^*b^*$  颜色指数与相同组成的化合物沉淀 (实施例 16) 的  $L^*a^*b^*$  颜色指数密切匹配。类似地, 实施例 25 的 X 射线衍射图与 Rangvital 报道的  $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{40}$  的 X 射线衍射图良好地匹配。在该文献报道中, 少量 (5%) 未反应的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  始终存在。在我们

的高温合成中,也观察到类似的少量存在的锰-钴尖晶石。对于高温材料而言,  $L^*$  指数并不算如此低,但仍十分相似,因此我们相信沉淀粉末是取代的  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  的合适的转变体。

[0099] 在由沉淀反应来制备结晶度更高的粉末的单独尝试中,制备了组合物  $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$  的固体沉淀,然后将其留在碱性硝酸钠溶液中,搅拌并在  $80^\circ\text{C}$  下加热 5 天。然后将 Ostwald 熟化的粉末进行过滤、洗涤并风干。该粉末的 X 射线衍射图表明粉末结晶度更高,其表现出一系列宽衍射峰,与 Rangivittal 等人所发现的  $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{40}$  的 X 射线衍射图良好地对应。该结晶度更高的粉末的  $L^*$  颜色与通过直接过滤、洗涤并干燥沉淀所制备的无定形粉末的  $L^*$  颜色密切匹配。

[0100] 由于无可靠的 X 射线衍射图,因此难以确定其中在铋-钴-锰氧化物沉淀中仅形成的取代的  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  的最低铋含量。但是据信为钴-锰尖晶石的混合物和取代的  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  相为仍然有效的黑色颜料。

[0101] 沉淀后,颜料粉末的表面积通常大于  $100\text{m}^2/\text{g}$ 。如本领域所已知,此类高表面积粉末可能难于充分分散到有机介质中。可将粉末在高于  $300^\circ\text{C}$  的温度下煅烧以烧结颗粒并降低表面积。煅烧颜料粉末的典型参数为  $520^\circ\text{C}$  下 3 小时,这可将初始表面积降至约  $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0102] 在该工作期间制备的实施例颜料组合物及其颜色的综述示于表 1 中。表 2 列出了粉末的理论金属含量(总金属 = 100%)与使用 X 射线荧光光谱法的半定量分析方法测定的组成的对比。

[0103] 表 1:粉末组成和颜色指数

[0104]

|        |                                                                 | CIELAB 1976 L*a*b*颜色<br>指数 |       |       |
|--------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------|-------|-------|
|        | 标称组成                                                            | L*                         | a*    | b*    |
| 实施例 1  | $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{13}\text{O}_{40}$                     | 18.25                      | 2.08  | 0.69  |
| 实施例 2  | $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_{13}\text{O}_{40}$                     | 33.08                      | 11.84 | 12.84 |
| 实施例 3  | $\text{Bi}_{13}\text{Co}_{13}\text{O}_{40}$                     | 16.05                      | 1.43  | 0.31  |
| 实施例 4  | $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{40}$                     | 24.93                      | 2.11  | 1.14  |
| 实施例 5  | $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Fe}_{6.5}\text{O}_{40}$     | 21.58                      | 2.95  | 1.35  |
| 实施例 6  | $\text{Bi}_8\text{Co}_9\text{Fe}_9\text{O}_{40}$                | 8.15                       | 1.54  | 0.00  |
| 实施例 7  | $\text{Bi}_8\text{Mn}_9\text{Fe}_9\text{O}_{40}$                | 10.37                      | 1.62  | 0.29  |
| 实施例 8  | $\text{Bi}_{5.2}\text{Co}_{20.8}\text{O}_{40}$                  | 11.02                      | 1.37  | -0.02 |
| 实施例 9  | $\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{20.8}\text{O}_{40}$                  | 10.12                      | 1.39  | -0.10 |
| 实施例 10 | $\text{Bi}_{11}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{7.5}\text{O}_{40}$     | 25.12                      | 1.92  | 1.12  |
| 实施例 11 | $\text{Bi}_{11}\text{Mn}_{7.5}\text{Cu}_{7.5}\text{O}_{40}$     | 20.40                      | 2.29  | 0.80  |
| 实施例 12 | $\text{Bi}_{20.8}\text{Mn}_{2.6}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{40}$   | 30.64                      | 1.59  | 1.73  |
| 实施例 13 | $\text{Bi}_{18.2}\text{Mn}_{5.2}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{40}$   | 14.80                      | 1.45  | 0.31  |
| 实施例 14 | $\text{Bi}_{18.2}\text{Mn}_{2.6}\text{Co}_{5.2}\text{O}_{40}$   | 13.00                      | 1.40  | 0.09  |
| 实施例 15 | $\text{Bi}_{18.2}\text{Mn}_{3.9}\text{Co}_{3.9}\text{O}_{40}$   | 15.57                      | 1.51  | 0.34  |
| 实施例 16 | $\text{Bi}_{15.6}\text{Mn}_{5.2}\text{Co}_{5.2}\text{O}_{40}$   | 5.44                       | 0.56  | -0.40 |
| 实施例 17 | $\text{Bi}_{15.6}\text{Mn}_{5.2}\text{Co}_{5.2}\text{O}_{40}$   | 6.77                       | 0.08  | -0.93 |
| 实施例 18 | $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$     | 4.52                       | 0.48  | -0.42 |
| 实施例 19 | $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$     | 4.00                       | 0.44  | -0.42 |
| 实施例 20 | $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$     | 3.81                       | 0.42  | -0.41 |
| 实施例 21 | $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{9.75}\text{Co}_{3.25}\text{O}_{40}$   | 7.65                       | 1.05  | -0.29 |
| 实施例 22 | $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{3.25}\text{Co}_{9.75}\text{O}_{40}$   | 7.12                       | 0.91  | -0.32 |
| 实施例 23 | $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$     | 4.53                       | 0.49  | -0.41 |
| 实施例 24 | $\text{Bi}_{8.67}\text{Mn}_{8.67}\text{Co}_{8.67}\text{O}_{40}$ | 4.44                       | 0.47  | -0.45 |
| 实施例 25 | $\text{Bi}_{8.67}\text{Mn}_{8.67}\text{Co}_{8.67}\text{O}_{40}$ | 11.27                      | 0.39  | -0.91 |
| 实施例 26 | $\text{Bi}_{6.5}\text{Mn}_{13}\text{Co}_{6.5}\text{O}_{40}$     | 4.39                       | 0.53  | -0.38 |
| 实施例 27 | $\text{Bi}_{6.5}\text{Mn}_{6.5}\text{Co}_{13}\text{O}_{40}$     | 4.67                       | 0.54  | -0.39 |

[0105]

|        |                                                                |       |      |       |
|--------|----------------------------------------------------------------|-------|------|-------|
| 实施例 28 | $\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{10.4}\text{Co}_{10.4}\text{O}_{40}$ | 4.38  | 0.57 | -0.42 |
| 实施例 29 | $\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{18.2}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{40}$  | 4.54  | 0.59 | -0.37 |
| 实施例 30 | $\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{2.6}\text{Co}_{18.2}\text{O}_{40}$  | 6.68  | 0.97 | 0.37  |
| 实施例 31 | $\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{19.5}\text{Co}_{1.3}\text{O}_{40}$  | 5.94  | 0.90 | -0.33 |
| 实施例 32 | $\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{1.3}\text{Co}_{19.5}\text{O}_{40}$  | 7.97  | 1.05 | -0.26 |
| 实施例 33 | $\text{Bi}_{2.6}\text{Mn}_{11.7}\text{Co}_{11.7}\text{O}_{40}$ | 4.42  | 0.52 | -0.40 |
| 实施例 34 | $\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Al}_5\text{O}_{40}$ | 5.13  | 0.33 | -0.41 |
| 实施例 35 | $\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Ce}_5\text{O}_{40}$ | 11.30 | 1.37 | -0.04 |
| 实施例 36 | $\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Cu}_5\text{O}_{40}$ | 4.54  | 0.39 | -0.27 |
| 实施例 37 | $\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Ni}_5\text{O}_{40}$ | 4.49  | 0.48 | -0.48 |
| 实施例 38 | $\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Fe}_5\text{O}_{40}$ | 4.97  | 0.43 | -0.35 |
| 实施例 39 | $\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Nd}_5\text{O}_{40}$ | 5.10  | 0.18 | -0.41 |

[0106] 表 2: 实施例的 X 射线荧光半定量分析

[0107] 计算的和实际的金属含量 (按 100% 的金属计)

[0108]

|        | 标称组成                                                        | 铋    | 实际量  | 钴    | 实际量  | 锰    | 实际量  | 其他 | 计算量  | 实际量  |
|--------|-------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|
|        |                                                             | 计算量  |      | 计算量  |      | 计算量  |      | 金属 |      |      |
| 实施例 1  | $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{13}\text{O}_{40}$                 | 79.2 | 81.4 |      |      | 20.8 | 18.6 |    |      |      |
| 实施例 2  | $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_{13}\text{O}_{40}$                 | 78.9 | 81.6 |      |      |      |      | Fe | 21.1 | 18.4 |
| 实施例 3  | $\text{Bi}_{13}\text{Co}_{13}\text{O}_{40}$                 | 78.0 | 79.8 | 22.0 | 20.2 |      |      |    |      |      |
| 实施例 4  | $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{16}\text{O}_{40}$                 | 68.9 | 72.8 | 31.1 | 27.2 |      |      |    |      |      |
| 实施例 5  | $\text{Bi}_{13}\text{Mn}_{6.5}\text{Fe}_{6.5}\text{O}_{40}$ | 79.1 | 81.3 |      |      | 10.4 | 9.6  | Fe | 10.6 | 9.1  |
| 实施例 6  | $\text{Bi}_8\text{Co}_9\text{Fe}_9\text{O}_{40}$            | 61.8 | 59.6 | 19.6 | 21.1 |      |      | Fe | 18.6 | 19.2 |
| 实施例 7  | $\text{Bi}_8\text{Mn}_9\text{Fe}_9\text{O}_{40}$            | 62.6 | 63.5 |      |      | 18.8 | 15.9 | Fe | 18.5 | 20.6 |
| 实施例 8  | $\text{Bi}_{5.2}\text{Co}_{20.8}\text{O}_{40}$              | 47.0 | 50.0 | 53.0 | 50.0 |      |      |    |      |      |
| 实施例 9  | $\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{20.8}\text{O}_{40}$              | 48.7 | 50.8 |      |      | 51.3 | 49.1 |    |      |      |
| 实施例 10 | $\text{Bi}_{11}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{7.5}\text{O}_{40}$ | 71.5 | 73.5 | 13.7 | 13.1 |      |      | Cu | 14.8 | 13.4 |

[0109]

|            |                                                                              |      |      |      |      |      |      |    |      |      |
|------------|------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|
| 实施<br>例 11 | Bi <sub>11</sub> Mn <sub>7.5</sub><br>Cu <sub>7.5</sub> O <sub>40</sub>      | 72.1 | 73.6 |      |      | 12.9 | 12.8 | Cu | 15.0 | 13.6 |
| 实施<br>例 12 | Bi <sub>20.8</sub> Mn <sub>2.6</sub><br>Co <sub>2.6</sub> O <sub>40</sub>    | 93.6 | 94.8 | 3.3  | 2.7  | 3.1  | 2.5  |    |      |      |
| 实施<br>例 13 | Bi <sub>18.2</sub> Mn <sub>5.2</sub><br>Co <sub>2.6</sub> O <sub>40</sub>    | 89.7 | 90.7 | 3.6  | 3.2  | 6.7  | 6.1  |    |      |      |
| 实施<br>例 14 | Bi <sub>18.2</sub> Mn <sub>2.6</sub><br>Co <sub>5.2</sub> O <sub>40</sub>    | 89.4 | 90.2 | 7.2  | 6.3  | 3.4  | 3.5  |    |      |      |
| 实施<br>例 15 | Bi <sub>18.2</sub> Mn <sub>3.9</sub><br>Co <sub>3.9</sub> O <sub>40</sub>    | 89.5 | 90.3 | 5.4  | 4.9  | 5.0  | 4.8  |    |      |      |
| 实施<br>例 16 | Bi <sub>15.6</sub> Mn <sub>5.2</sub><br>Co <sub>5.2</sub> O <sub>40</sub>    | 84.6 | 85.8 | 8.0  | 7.3  | 7.4  | 6.9  |    |      |      |
| 实施<br>例 17 | Bi <sub>15.6</sub> Mn <sub>5.2</sub><br>Co <sub>5.2</sub> O <sub>40</sub>    | 84.6 | 79.2 | 8.0  | 10.2 | 7.4  | 10.6 |    |      |      |
| 实施<br>例 18 | Bi <sub>13</sub> Mn <sub>6.5</sub><br>Co <sub>6.5</sub> O <sub>40</sub>      | 78.6 |      | 11.1 |      | 10.3 |      |    |      |      |
| 实施<br>例 19 | Bi <sub>13</sub> Mn <sub>6.5</sub><br>Co <sub>6.5</sub> O <sub>40</sub>      | 78.6 |      | 11.1 |      | 10.3 |      |    |      |      |
| 实施<br>例 20 | Bi <sub>13</sub> Mn <sub>6.5</sub><br>Co <sub>6.5</sub> O <sub>40</sub>      | 78.6 |      | 11.1 |      | 10.3 |      |    |      |      |
| 实施<br>例 21 | Bi <sub>13</sub> Mn <sub>9.75</sub><br>Co <sub>3.25</sub> O <sub>40</sub>    | 78.9 | 80.1 | 5.6  | 5.3  | 15.6 | 14.6 |    |      |      |
| 实施<br>例 22 | Bi <sub>13</sub> Mn <sub>3.25</sub><br>Co <sub>9.75</sub> O <sub>40</sub>    | 78.3 | 79.5 | 16.6 | 15.4 | 5.2  | 5.0  |    |      |      |
| 实施<br>例 23 | Bi <sub>13</sub> Mn <sub>6.5</sub><br>Co <sub>6.5</sub> O <sub>40</sub>      | 78.6 | 79.7 | 11.1 | 10.2 | 10.3 | 10.0 |    |      |      |
| 实施<br>例 24 | Bi <sub>8.67</sub> Mn <sub>8.67</sub> C<br>O <sub>8.67</sub> O <sub>40</sub> | 64.7 | 66.7 | 18.3 | 16.5 | 17.0 | 16.7 |    |      |      |
| 实施<br>例 25 | Bi <sub>8.67</sub> Mn <sub>8.67</sub> C<br>O <sub>8.67</sub> O <sub>40</sub> | 64.7 | 64.9 | 18.3 | 16.9 | 17.0 | 18.1 |    |      |      |
| 实施<br>例 26 | Bi <sub>6.5</sub> Mn <sub>13</sub><br>Co <sub>6.5</sub> O <sub>40</sub>      | 55.3 | 56.0 | 15.6 | 15.0 | 29.1 | 29.0 |    |      |      |
| 实施<br>例 27 | Bi <sub>6.5</sub> Mn <sub>6.5</sub><br>Co <sub>13</sub> O <sub>40</sub>      | 54.7 | 56.8 | 30.9 | 29.3 | 14.4 | 13.9 |    |      |      |
| 实施<br>例 28 | Bi <sub>5.2</sub> Mn <sub>10.4</sub><br>Co <sub>10.4</sub> O <sub>40</sub>   | 47.9 | 52.8 | 27.0 | 25.7 | 25.2 | 21.8 |    |      |      |
| 实施<br>例 29 | Bi <sub>5.2</sub> Mn <sub>18.2</sub><br>Co <sub>2.6</sub> O <sub>40</sub>    | 47.2 | 49.9 | 6.2  | 6.6  | 46.6 | 43.4 |    |      |      |
| 实施<br>例 30 | Bi <sub>5.2</sub> Mn <sub>2.6</sub><br>Co <sub>18.2</sub> O <sub>40</sub>    | 48.5 | 49.4 | 6.8  | 6.6  | 44.6 | 44.0 |    |      |      |
| 实施<br>例 31 | Bi <sub>5.2</sub> Mn <sub>19.5</sub><br>Co <sub>1.5</sub> O <sub>40</sub>    | 48.6 | 52.5 | 3.4  | 3.1  | 47.9 | 44.4 |    |      |      |

[0110]

|            |                                                                |      |      |      |      |      |      |    |      |      |
|------------|----------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|
| 实施<br>例 32 | $\text{Bi}_{5.2}\text{Mn}_{1.3}\text{Co}_{19.5}\text{O}_{40}$  | 47.1 | 49.0 | 49.8 | 47.6 | 3.1  | 3.4  |    |      |      |
| 实施<br>例 33 | $\text{Bi}_{2.6}\text{Mn}_{11.7}\text{Co}_{11.7}\text{O}_{40}$ | 29.0 | 33.8 | 36.8 | 34.8 | 34.3 | 31.4 |    |      |      |
| 实施<br>例 34 | $\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Al}_5\text{O}_{40}$ | 76.6 | 79.9 | 9.8  | 9.1  | 9.2  | 9.7  | Al | 4.5  | 1.2  |
| 实施<br>例 35 | $\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Ce}_5\text{O}_{40}$ | 64.4 | 68.4 | 8.3  | 7.5  | 7.7  | 7.6  | Ce | 19.6 | 16.6 |
| 实施<br>例 36 | $\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Cu}_5\text{O}_{40}$ | 72.2 | 74.2 | 9.3  | 7.9  | 8.6  | 9.6  | Cu | 10.0 | 8.2  |
| 实施<br>例 37 | $\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Ni}_5\text{O}_{40}$ | 72.7 | 75.5 | 9.3  | 7.7  | 8.7  | 8.5  | Ni | 9.3  | 8.3  |
| 实施<br>例 38 | $\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Fe}_5\text{O}_{40}$ | 73.0 | 76.9 | 9.4  | 5.9  | 8.7  | 9.1  | Fe | 8.9  | 8.1  |
| 实施<br>例 39 | $\text{Bi}_{11}\text{Mn}_5\text{Co}_5\text{Nd}_5\text{O}_{40}$ | 64.0 | 66.4 | 8.2  | 7.0  | 7.7  | 7.3  | Nd | 20.1 | 19.3 |

[0111] 有文献表明,  $\gamma$ -氧化铋结构可被多种金属离子取代。因此, 可将类似的金属离子代入本文所述的含钴/锰的氧化铋颜料中也就不足为奇了。

[0112] 制备了实施例 34 至 39 中所述的多种化合物, 其中约 1/3 含量的钴-锰被已知可在  $\gamma$ -氧化铋结构中进行取代的其他金属取代。所有这些实施例均产生了颜色相对暗的颜料, 其  $L^*$  指数在 4 至 11 的范围内。可将这些实施例与实施例 5、10 和 11 进行对比, 其中铋含量大致相当, 在不存在锰和钴组合的情况下颜料的颜色要浅得多。

[0113] 为了证明新型黑色颜料的实用性, 通过以下方法制备了一系列组合物: 将黑色颜料掺入分散于乙基纤维素基介质中的含铋硼硅酸盐玻璃的电子组合物中。这些组合物的制备在实施例 40 至 43 中进行描述。在将颜料完全分散并熔进有机载体中后, 如所述方法制备测试部件并焙烧。焙烧后, 通过载玻片在玻璃/着色组合物界面上来测定各个部件的  $L^*a^*b^*$  颜色指数。结果汇总在表 3 中列出。在 400°C 下, 由于颜料的熔块烧结和润湿不足, 所有部件的颜色明显较灰。如更低的  $L^*$  指数所示, 随着焙烧温度增加, 大多数组合物特别是实施例 41 和 42 的颜色变得更暗。可能由于颜料分解或溶入了铋玻璃, 具有最高铋含量的实施例 40 在 450°C 时颜色最暗, 然后逐渐变浅。颜料中铋含量最低的实施例 43 在低焙烧温度下似乎会抑制烧结, 但在 600°C 下其颜色几乎与实施例 42 和 43 一样暗。

[0114] 表 3: 实施例 40-43 的颜色指数与焙烧温度

[0115]

|       | 实施例 40 | 实施例 41 | 实施例 42 | 实施例 43 |
|-------|--------|--------|--------|--------|
| 400°C |        |        |        |        |
| $L^*$ | 27.1   | 30.7   | 24.4   | 25.1   |
| $a^*$ | 0.42   | 0.55   | 0.72   | 0.99   |

|       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| b*    | -0.23 | 0.01  | -0.1  | 0.14  |
| 450°C |       |       |       |       |
| L*    | 5.1   | 5.6   | 6.4   | 15.3  |
| a*    | 0.33  | 0.38  | 0.45  | 0.70  |
| b*    | -0.6  | -0.61 | -0.58 | -0.27 |
| 500°C |       |       |       |       |
| L*    | 5.3   | 5.4   | 5.1   | 10.9  |
| a*    | 0.35  | 0.46  | 0.33  | 0.60  |
| b*    | -0.68 | -0.67 | -0.68 | -0.46 |
| 550°C |       |       |       |       |
| L*    | 7.7   | 4.8   | 4.9   | 6.1   |
| a*    | 1.15  | 0.51  | 0.32  | 0.32  |
| b*    | -0.49 | -0.50 | -0.51 | -0.60 |
| 600°C |       |       |       |       |
| L*    | 21.4  | 5.3   | 4.4   | 5.3   |
| a*    | 3.04  | 0.64  | 0.37  | 0.25  |
| b*    | 0.84  | -0.51 | -0.46 | -0.54 |

[0116] 实施例 45 示出了新型黑色颜料组合物在设计为与如 Kanda 等人所述的含银粉浆料组合使用的光敏性黑色浆料中的用途。如 Kanda 所述, 通过将无机玻璃料和颜料分散到有机载体中来制备浆料。然后将组合物丝网印刷到载玻片上并干燥。随后在黑色层上印刷光成像银导体层并干燥。然后使用紫外曝光装置将两层在 400-800mJ 下曝光, 并在 1% 的碳酸钠溶液中于 29°C (85° F) 下显影约 15 秒。随后焙烧所得的图案化导体, 从而在不透明的黑色层上形成具有烧结的银的导电网络, 如 Kanda 等人所述, 其可用于显示器制造。

[0117] 如实施例 46 所示, 可将沉淀并干燥的颜料粉末进行煅烧以降低其表面积。

[0118] 如实施例 47 所示, 所得的焙烧膜的黑度取决于经煅烧的颜料粉末的表面积, 尤其在焙烧膜较薄时。表面积低于 20m<sup>2</sup>/g 时观察到的颜色更暗。

[0119] 实施例 1

[0120] 在 2 升锥形瓶中, 将 37.9 克的五水合硝酸铋和 8.98 克的碳酸锰溶于 55mL 70% 的

硝酸和 200mL 去离子水中。接下来,将 120mL 30%的氢氧化钠溶液和 177mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的褐色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0121] 实施例 2

[0122] 在 2 升锥形瓶中,将 37.8 克的五水合硝酸铋和 31.47 克的九水合硝酸铁溶于 50mL 70%的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来,将 120mL 30%的氢氧化钠溶液和 74mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的褐色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0123] 实施例 3

[0124] 在 2 升锥形瓶中,将 37.44 克的五水合硝酸铋和 22.46 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 50mL 70%的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来,将 120mL 30%的氢氧化钠溶液和 175mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的褐色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0125] 实施例 4

[0126] 在 2 升锥形瓶中,将 19.28 克的五水合硝酸铋和 18.51 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 25mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 57mL 30%的氢氧化钠溶液和 144mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的褐色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0127] 实施例 5

[0128] 在 2 升锥形瓶中,将 37.9 克的五水合硝酸铋、15.76 克的九水合硝酸铁和 4.49 克碳酸锰溶于 53mL 70%的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来,将 120mL 30%的氢氧化钠溶液和 88mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的褐色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0129] 实施例 6

[0130] 在 2 升锥形瓶中,将 23.20 克的五水合硝酸铋、21.73 克的九水合硝酸铁和 15.66 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 40mL 70%的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来,将 120mL 30%的氢氧化钠溶液和 91mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的深褐色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

**[0131] 实施例 7**

[0132] 在 2 升锥形瓶中,将 23.46 克的五水合硝酸铋、21.97 克的九水合硝酸铁和 18.91 克 51%的硝酸锰溶液溶于 40mL 70%的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来,将 123mL 30%的氢氧化钠溶液和 91mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的深褐色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

**[0133] 实施例 8**

[0134] 在 1 升锥形瓶中,将 10.68 克的五水合硝酸铋和 25.63 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 25mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 57mL 30%的氢氧化钠溶液和 200mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

**[0135] 实施例 9**

[0136] 在 1 升锥形瓶中,将 10.99 克的五水合硝酸铋和 33.43 克 51%的硝酸锰溶液溶于 25mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 57mL 30%的氢氧化钠溶液和 200mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

**[0137] 实施例 10**

[0138] 在 1 升锥形瓶中,将 27.67 克的五水合硝酸铋、11.32 克的六水合硝酸钴 (ii) 和 9.04 克的硝酸铜 (ii) 水合物溶于 40mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 91mL 30%的氢氧化钠溶液和 88mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的褐色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

**[0139] 实施例 11**

[0140] 在 1 升锥形瓶中,将 27.88 克的五水合硝酸铋、13.63 克 51%的硝酸锰溶液和 9.12 克的硝酸铜 (ii) 水合物溶于 40mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 114mL 30%的氢氧化钠溶液和 86mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的褐色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

**[0141] 实施例 12**

[0142] 在 2 升锥形瓶中,将 51.12 克的五水合硝酸铋、4.58 克 51%的硝酸锰溶液和 3.83 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 50mL 70%的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来,将 114mL

30%的氢氧化钠溶液和 60mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的褐色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至 Pyrex®玻璃皿中并在 90°C 下干燥 8 小时。

[0143] 实施例 13

[0144] 在 1 升锥形瓶中,将 36.16 克的五水合硝酸铋、7.41 克 51%的硝酸锰溶液和 3.10 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 40mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 91mL 30%的氢氧化钠溶液和 72mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至 Pyrex®玻璃皿中并在 90°C 下干燥 8 小时。

[0145] 实施例 14

[0146] 在 1 升锥形瓶中,将 36.09 克的五水合硝酸铋、3.70 克 51%的硝酸锰溶液和 6.19 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 40mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 91mL 30%的氢氧化钠溶液和 72mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至 Pyrex®玻璃皿中并在 90°C 下干燥 8 小时。

[0147] 实施例 15

[0148] 在 1 升锥形瓶中,将 36.13 克的五水合硝酸铋、5.55 克 51%的硝酸锰溶液和 4.64 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 40mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 91mL 30%的氢氧化钠溶液和 72mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至 Pyrex®玻璃皿中并在 90°C 下干燥 8 小时。

[0149] 实施例 16

[0150] 在 2 升锥形瓶中,将 42.66 克的五水合硝酸铋、10.19 克 51%的硝酸锰溶液和 8.53 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 50mL 70%的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来,将 114mL 30%的氢氧化钠溶液和 133mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至 Pyrex®玻璃皿中并在 90°C 下干燥 8 小时。

[0151] 实施例 17

[0152] 用研钵及研杵将 47.17 克氧化铋 (iii)、5.42 克氧化钴 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 和 7.76 克碳酸锰一起研磨。将所得的混合物置于氧化铝坩埚中并在 775°C 下焙烧两次,每次 20 小时,在两次焙烧之间再次研磨粉末。

[0153] 实施例 18

[0154] 在 2 升锥形瓶中,将 37.67 克的五水合硝酸铋、4.46 克碳酸锰和 11.30 克的六水合

硝酸钴 (ii) 溶于 52mL 70% 的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来, 将 120mL 30% 的氢氧化钠溶液和 176mL 3% 的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀, 然后将其移至 Pyrex® 玻璃皿中并在 90°C 下干燥 8 小时。

[0155] 实施例 19

[0156] 在 500mL 容量瓶中, 将 75.34 克的五水合硝酸铋、27.00 克 51% 的硝酸锰溶液和 22.60 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 100mL 70% 的硝酸和 200mL 去离子水中。然后用去离子水将上述溶液定容至 500mL。在另一 500mL 容量瓶中, 将 352mL 3% 的过氧化氢水溶液用去离子水稀释至 500mL。使用蠕动泵通过 Y 形连接器将两种溶液混合在一起, 并在约 10 钟的时间内排入不锈钢烧杯中, 该烧杯中装有剧烈搅拌的 280mL 30% 的氢氧化钠溶液。在将溶液完全排入烧杯中后, 将其再搅拌 1 小时。将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀, 然后将其移至不锈钢托盘中并冷冻。然后使用市售冻干机将冷冻的沉淀冷冻干燥。

[0157] 实施例 20

[0158] 在 2 升锥形瓶中, 将 37.67 克的五水合硝酸铋、14.78 克 51% 的硝酸锰溶液和 11.30 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 50mL 70% 的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来, 将 140mL 30% 的氢氧化钠溶液和 176mL 3% 的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀, 然后将其移至不锈钢托盘中并冷冻。然后使用市售冻干机将冷冻的沉淀冷冻干燥。

[0159] 实施例 21

[0160] 在 2 升锥形瓶中, 将 37.79 克的五水合硝酸铋、6.72 克的碳酸锰和 5.67 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 54mL 70% 的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来, 将 123mL 30% 的氢氧化钠溶液和 177mL 3% 的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀, 然后将其移至 Pyrex® 玻璃皿中并在 90°C 下干燥 8 小时。

[0161] 实施例 22

[0162] 在 2 升锥形瓶中, 将 37.55 克的五水合硝酸铋、2.22 克的碳酸锰和 16.90 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 51mL 70% 的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来, 将 120mL 30% 的氢氧化钠溶液和 175mL 3% 的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀, 然后将其移至 Pyrex® 玻璃皿中并在 90°C 下干燥 8 小时。

[0163] 实施例 23

[0164] 在 2 升锥形瓶中, 将 37.67 克的五水合硝酸铋、14.78 克 51% 的硝酸锰溶液和 11.30 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 50mL 70% 的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来, 将

140mL 30%的氢氧化钠溶液和 176mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0165] 实施例 24

[0166] 在 2 升锥形瓶中,将 27.89 克的五水合硝酸铋、19.99 克 51%的硝酸锰溶液和 16.73 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 50mL 70%的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来,将 261mL 30%的氢氧化钠溶液和 114mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0167] 实施例 25

[0168] 用研钵及研杵将 54.12 克氧化铋 (iii)、18.93 克氧化钴 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 和 26.70 克碳酸锰一起研磨。将所得的混合物置于氧化铝坩埚中,并在 750℃下焙烧两次,每次 20 小时,在两次焙烧之间再次研磨粉末。

[0169] 实施例 26

[0170] 在 2 升锥形瓶中,将 24.76 克的五水合硝酸铋、35.50 克 51%的硝酸锰溶液和 14.85 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 50mL 70%的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来,将 114mL 30%的氢氧化钠溶液和 347mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0171] 实施例 27

[0172] 在 2 升锥形瓶中,将 24.56 克的五水合硝酸铋、17.60 克 51%的硝酸锰溶液和 29.47 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 50mL 70%的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来,将 114mL 30%的氢氧化钠溶液和 344mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0173] 实施例 28

[0174] 在 1 升锥形瓶中,将 17.33 克的五水合硝酸铋、24.85 克 51%的硝酸锰溶液和 20.80 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 40mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 91mL 30%的氢氧化钠溶液和 327mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0175] 实施例 29

[0176] 在 1 升锥形瓶中,将 17.52 克的五水合硝酸铋、43.95 克 51%的硝酸锰溶液和 5.26

克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 40mL 70% 的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来, 将 91mL 30% 的氢氧化钠溶液和 327mL 3% 的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀, 然后将其移至 Pyrex® 玻璃皿中并在 90°C 下干燥 8 小时。

[0177] 实施例 30

[0178] 在 1 升锥形瓶中, 将 17.15 克的五水合硝酸铋、6.15 克 51% 的硝酸锰溶液和 36.01 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 40mL 70% 的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来, 将 91mL 30% 的氢氧化钠溶液和 327mL 3% 的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀, 然后将其移至 Pyrex® 玻璃皿中并在 90°C 下干燥 8 小时。

[0179] 实施例 31

[0180] 在 1 升锥形瓶中, 将 10.97 克的五水合硝酸铋、29.48 克 51% 的硝酸锰溶液和 1.65 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 25mL 70% 的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来, 将 57mL 30% 的氢氧化钠溶液和 200mL 3% 的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀, 然后将其移至 Pyrex® 玻璃皿中并在 90°C 下干燥 8 小时。

[0181] 实施例 32

[0182] 在 1 升锥形瓶中, 将 10.70 克的五水合硝酸铋、1.92 克 51% 的硝酸锰溶液和 24.07 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 25mL 70% 的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来, 将 57mL 30% 的氢氧化钠溶液和 200mL 3% 的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀, 然后将其移至 Pyrex® 玻璃皿中并在 90°C 下干燥 8 小时。

[0183] 实施例 33

[0184] 在 2 升锥形瓶中, 将 15.6 克的五水合硝酸铋、50.32 克 51% 的硝酸锰溶液和 42.12 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 50mL 70% 的硝酸和 200mL 去离子水中。接下来, 将 114mL 30% 的氢氧化钠溶液和 656mL 3% 的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀, 然后将其移至 Pyrex® 玻璃皿中并在 90°C 下干燥 8 小时。

[0185] 实施例 34

[0186] 在 1 升锥形瓶中, 将 29.29 克的五水合硝酸铋、9.54 克 51% 的硝酸锰溶液、10.3 克的九水合硝酸铝和 7.99 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 40mL 70% 的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来, 将 91mL 30% 的氢氧化钠溶液和 124mL 3% 的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗

中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0187] 实施例 35

[0188] 在 1 升锥形瓶中,将 25.36 克的五水合硝酸铋、8.26 克 51%的硝酸锰溶液、10.32 克的六水合硝酸铈 (iii) 和 6.91 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 40mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 91mL 30%的氢氧化钠溶液和 108mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0189] 实施例 36

[0190] 在 1 升锥形瓶中,将 20.22 克的五水合硝酸铋、6.59 克 51%的硝酸锰溶液、4.41 克 2.5 水合硝酸铜和 5.52 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 25mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 60mL 30%的氢氧化钠溶液和 86mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0191] 实施例 37

[0192] 在 1 升锥形瓶中,将 28.07 克的五水合硝酸铋、9.15 克 51%的硝酸锰溶液、7.65 克 镍 (ii) 和 5.52 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 40mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 91mL 30%的氢氧化钠溶液和 119mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0193] 实施例 38

[0194] 在 1 升锥形瓶中,将 28.18 克的五水合硝酸铋、9.18 克 51%的硝酸锰溶液、10.66 克的九水合硝酸铁和 7.66 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 40mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 91mL 30%的氢氧化钠溶液和 91mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0195] 实施例 39

[0196] 在 1 升锥形瓶中,将 25.23 克的五水合硝酸铋、8.22 克 51%的硝酸锰溶液和 8.53 醋酸铋水合物和 6.88 克的六水合硝酸钴 (ii) 溶于 40mL 70%的硝酸和 100mL 去离子水中。接下来,将 91mL 30%的氢氧化钠溶液和 107mL 3%的过氧化氢水溶液同时加入到快速搅拌的上述溶液中。将混合物搅拌约 1 小时。然后将所得的黑色沉淀通过安装在布氏漏斗中的 15cm 直径的 Whatman GF/B 滤片进行过滤。用 100mL 去离子水的 10 等分样来洗涤沉淀,然后将其移至Pyrex®玻璃皿中并在 90℃下干燥 8 小时。

[0197] 实施例 40

[0198] 将 16 克乙基纤维素介质、0.8 克大豆卵磷脂、5.6 克 (R3838)、8.4 克 (R3899) 和 5.20 克得自实施例 16 的黑色颜料混合,然后在三辊研磨机上进行分散。通过刮粉刀将组合物在一系列载玻片上形成 20  $\mu\text{m}$  厚的湿膜。将湿膜在 150℃ 的烘箱中干燥 10 分钟。然后将各载玻片在下列温度之一下焙烧 15 分钟:400、450、500、550 和 600℃。

[0199] 实施例 41

[0200] 将 16 克乙基纤维素介质、0.8 克大豆卵磷脂、5.6 克 (R3838)、8.4 克 (R3899) 和 5.20 克得自实施例 8 的黑色颜料混合,然后在三辊研磨机上进行分散。通过刮粉刀将组合物在一系列载玻片上形成 20  $\mu\text{m}$  厚的湿膜。将湿膜在 150℃ 的烘箱中干燥 10 分钟。然后将各载玻片在下列温度之一下焙烧 15 分钟:400、450、500、550 和 600℃。

[0201] 实施例 42

[0202] 将 16 克乙基纤维素介质、0.8 克大豆卵磷脂、5.6 克 (R3838)、8.4 克 (R3899) 和 5.20 克得自实施例 11 的黑色颜料混合,然后在三辊研磨机上进行分散。通过刮粉刀将组合物在一系列载玻片上形成 20  $\mu\text{m}$  厚的湿膜。将湿膜在 150℃ 的烘箱中干燥 10 分钟。然后将各载玻片在下列温度之一下焙烧 15 分钟:400、450、500、550 和 600℃。

[0203] 实施例 43

[0204] 将 16 克乙基纤维素介质、0.8 克大豆卵磷脂、5.6 克 (R3838)、8.4 克 (R3899) 和 5.20 克得自实施例 14 的黑色颜料混合,然后在三辊研磨机上进行分散。通过刮粉刀将组合物在一系列载玻片上形成 20  $\mu\text{m}$  厚的湿膜。将湿膜在 150℃ 的烘箱中干燥 10 分钟。然后将各载玻片在下列温度之一下焙烧 15 分钟:400、450、500、550 和 600℃。

[0205] 实施例 44

[0206] 通过混合以下材料来制备 Kanda 所述类型的光成像组合物:33%的载体 (34.8% 的 75% 甲基丙烯酸甲酯和 25% 甲基丙烯酸的共聚物,分子量约为 7000,  $T_g = 120$  度,酸价 = 164;46.6% 的 2,2,4 三甲基戊二醇-1,3 单异丁酸酯;1.5% 的 PVP/VA S-630, ISP Corp; 8.8% 的二乙基噻吨酮;8.2% 的 4-(二甲基氨基) 苯甲酸乙酯;0.06% 的 1,4,4-三甲基-2,3-二氮杂二环 [3.2.2]-壬-2-烯-N,N'-二氧化物)、8.0% 的三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯单体、1% 的马来酸、0.2% 的丁基化羟基甲苯、6.8% 的 2,2,4-三甲基戊二醇-1,3-单异丁酸酯、27% 的玻璃粉末 BT328-Nihon Yamamura 玻璃、8% 的玻璃粉末 BT2602-5-Nihon Yamamura 玻璃和 16% 的得自实施例 24 的颜料。使用三辊研磨机将组合物分散。随后将组合物以 4  $\mu\text{m}$  的干厚度丝网印刷到载玻片上,并在箱式炉中于 100℃ 下干燥 15 分钟。此外,使用 DuPont DC204 Fodel<sup>®</sup> 银导体以约 10  $\mu\text{m}$  的干厚度将某些部件叠印,并在箱式炉中于 100℃ 下干燥 15 分钟。然后将单层或双层结构的部件通过具有准直紫外曝光源的曝光用具曝光。使用装有 1 重量% 碳酸钠水溶液作为显影液的传送带喷雾处理器来显影被曝光的部件。将显影剂的温度维持在约 30℃,并以 69-139kPa (10-20psi) 的压力喷射显影液。显影后,通过强制气流吹除过量的水分,以干燥显影的部件。然后通常将干燥的部件在空气中焙烧 90 分钟,其中在 580℃ 的峰温度下维持 10 分钟。用显微镜检查部件,示出约 40 微米宽的显影细纹被干净地图案化。随后,使用通过多个标准校准的 Minolta CR-300 色度计,从载玻片背面测定黑色层的颜色。单层黑色部件的  $L^*$  指数为 20.0,黑色 /DC204 部件的  $L^*$  指数为 6.3。当以 6  $\mu\text{m}$  的干厚度印刷黑色组合物并在相同条件下处理时,黑色部件和黑色 /DC204 部件的  $L^*$  指数均为 5.1。

## [0207] 实施例 45

[0208] 将 700 克浓硝酸加入到 2 升去离子水中。然后将 611.1 克的五水合硝酸铋、465.4 克 51% 的硝酸锰溶液和 367.1 克的六水合硝酸钴 (ii) 加入到酸溶液中并搅拌直至溶解。继续用去离子水将溶液稀释至 5 升并标记为溶液 A。通过用 4.5 升去离子水稀释 500ml 35% 的过氧化氢水溶液来制备溶液 B。使用两通道蠕动泵通过 Y 形连接器的两个通道以 180mL/分钟的速率泵送两种溶液,使其在流经 25cm 长的连接到 Y 连接器其余通道的 1/2 管道时混合。然后将混合物滴入到快速搅拌的 2.4kg 30% 的氢氧化钠溶液中。立即形成黑色沉淀。反应结束之后,在转入过滤器之前将热溶液继续搅拌 1 小时。过滤沉淀以除去大部分滤液,然后每次用 1 升的去离子水对其进行多次洗涤,每次洗涤之后通过进一步过滤来除去去离子水。然后将经洗涤的沉淀转移至不锈钢托盘中,冷冻,使用可商购获得的装置对其进行冷冻干燥。冷冻干燥的粉末的表面积为约 100m<sup>2</sup>/g。

## [0209] 实施例 46

[0210] 随后将得自实施例 46 的粉末的 4 个 100g 样品放入氧化铝坩埚中,并在箱式炉中于各种条件下煅烧,得到下表 4 所示的更低表面积。

[0211] 表 4

| 时间<br>(小时) | 温度 (°C) | 表面积 m <sup>2</sup> /g |
|------------|---------|-----------------------|
| 3          | 470     | 41.1                  |
| 3          | 520     | 24.0                  |
| 3          | 570     | 15.2                  |
| 5          | 600     | 8.3                   |

## [0213] 实施例 47

[0214] 使用实施例 46 中的颜料来制备含实施例 46 的组合物的光成像浆料。使用与实施例 45 相同的条件来加工所得的部件。使用经校准的 MinoltaCR-300 色度计来测定部件的 L\* 指数。结果在下表 5 中列出。

[0215] 表 5 :4 μm 干厚度的黑色层

[0216]

| 颜料表面积 (m <sup>2</sup> /g) | 8.3 | 15.2 | 24.0 | 41.1 |
|---------------------------|-----|------|------|------|
| 单独黑色层的 L*                 | 4.5 | 4.8  | 9.8  | 24.3 |
| 黑色层 +DC204 的 L*           | 5.0 | 5.7  | 6.9  | 9.7  |

[0217] 6 μm 干厚度的黑色层

[0218]

| 颜料表面积 (m <sup>2</sup> /g) | 8.3 | 15.2 | 24.0 | 41.1 |
|---------------------------|-----|------|------|------|
| 单独黑色层的 L*                 | 4.6 | 4.7  | 4.6  | 12.0 |

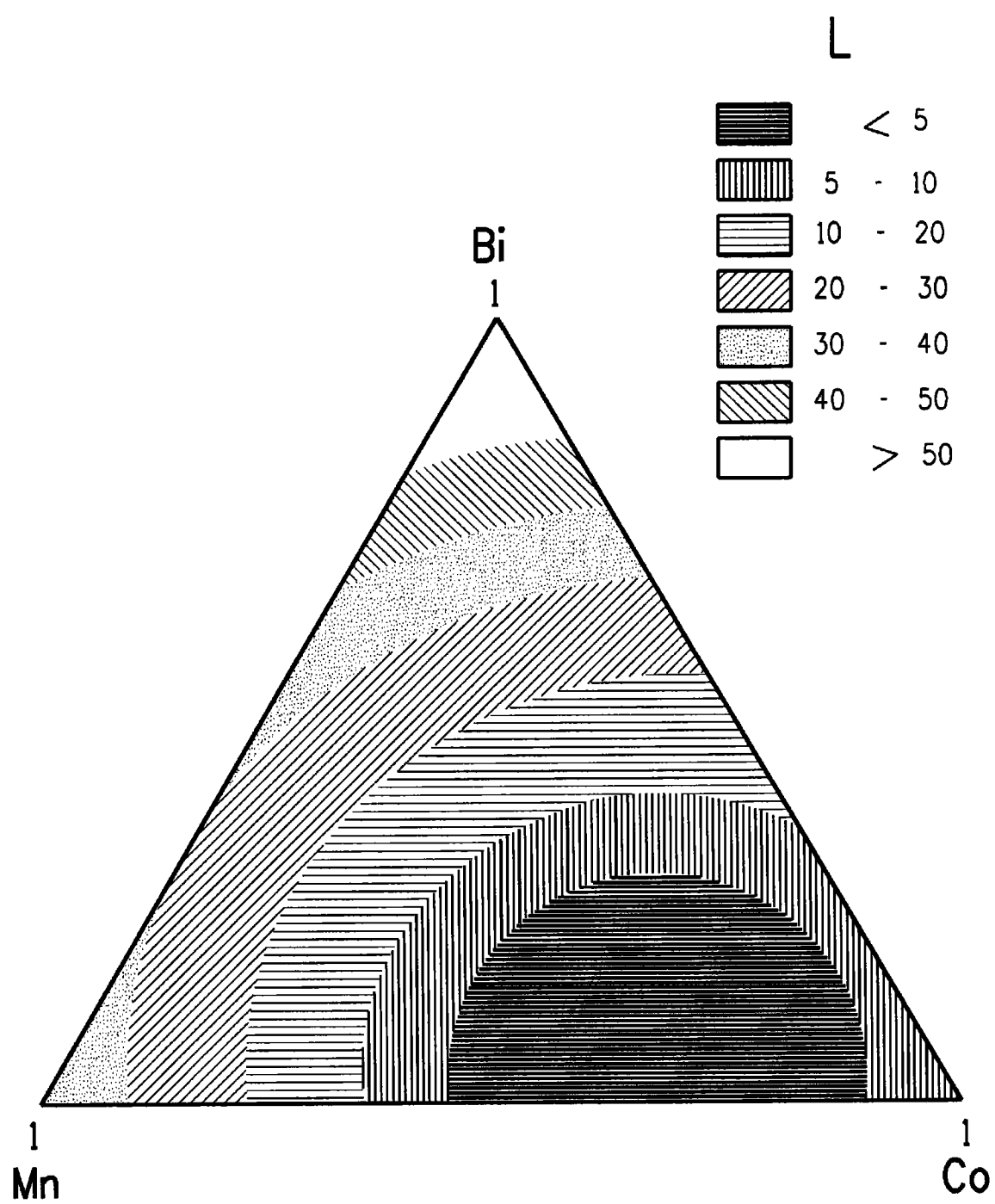


图 1

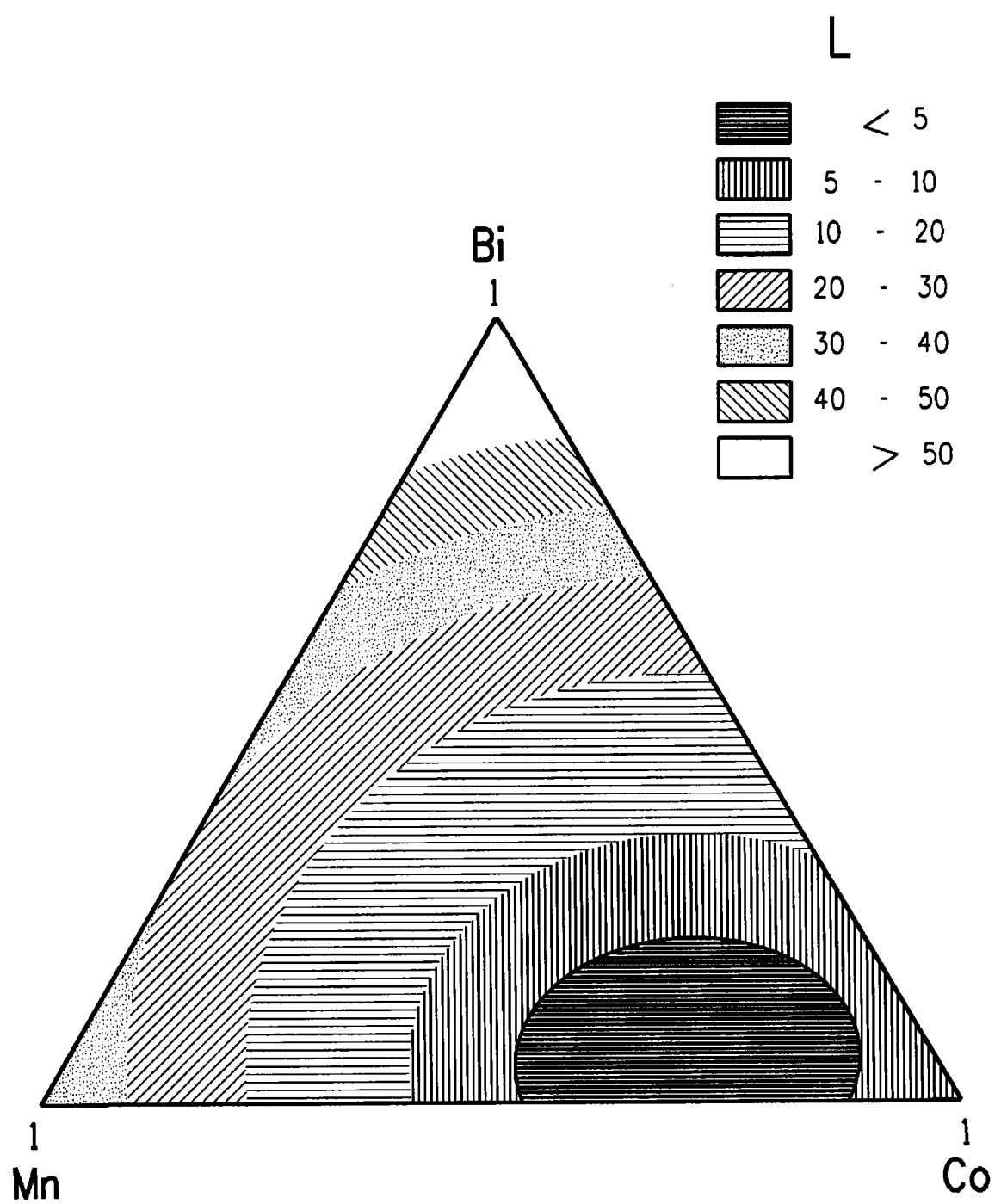


图 2

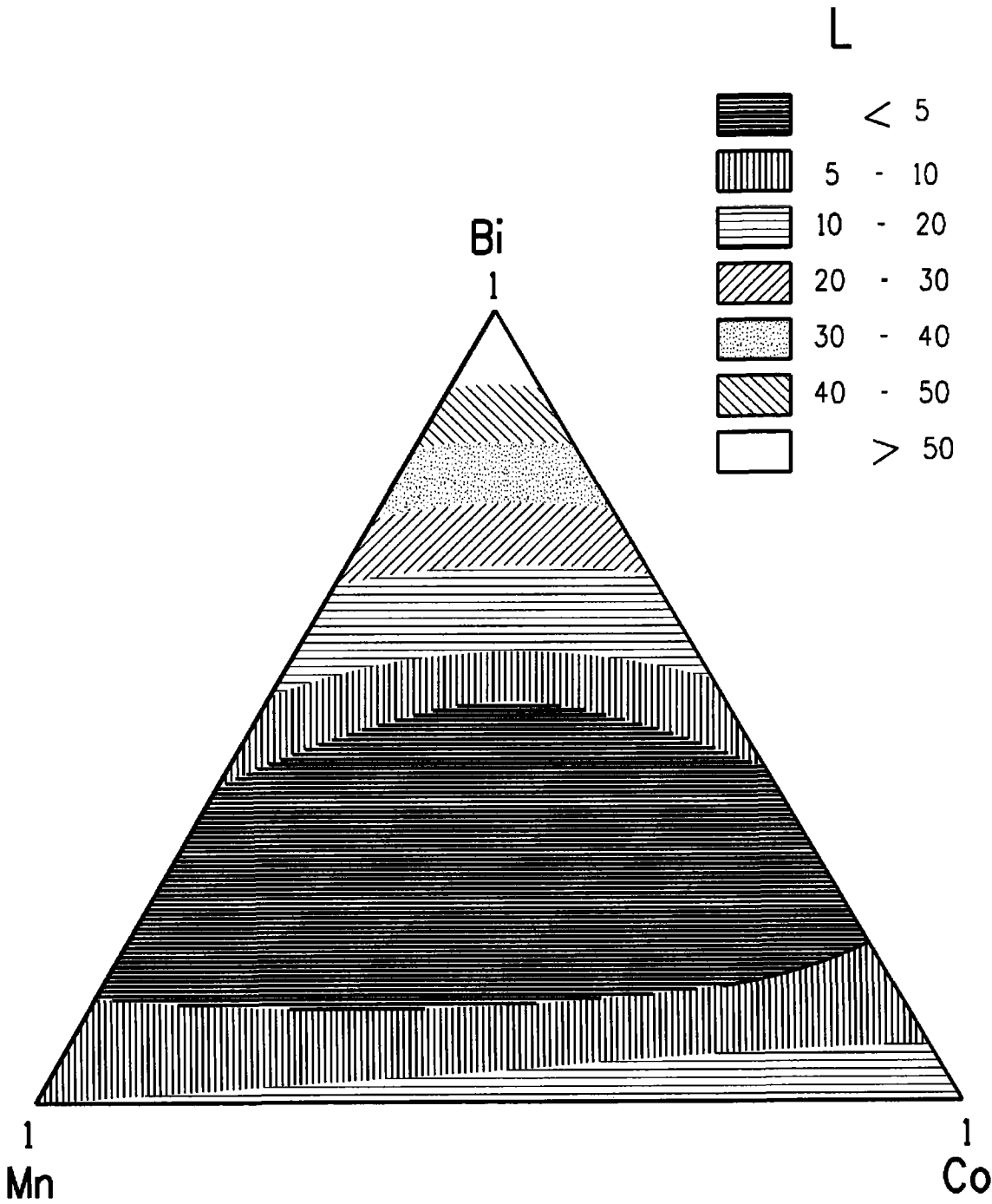


图 3

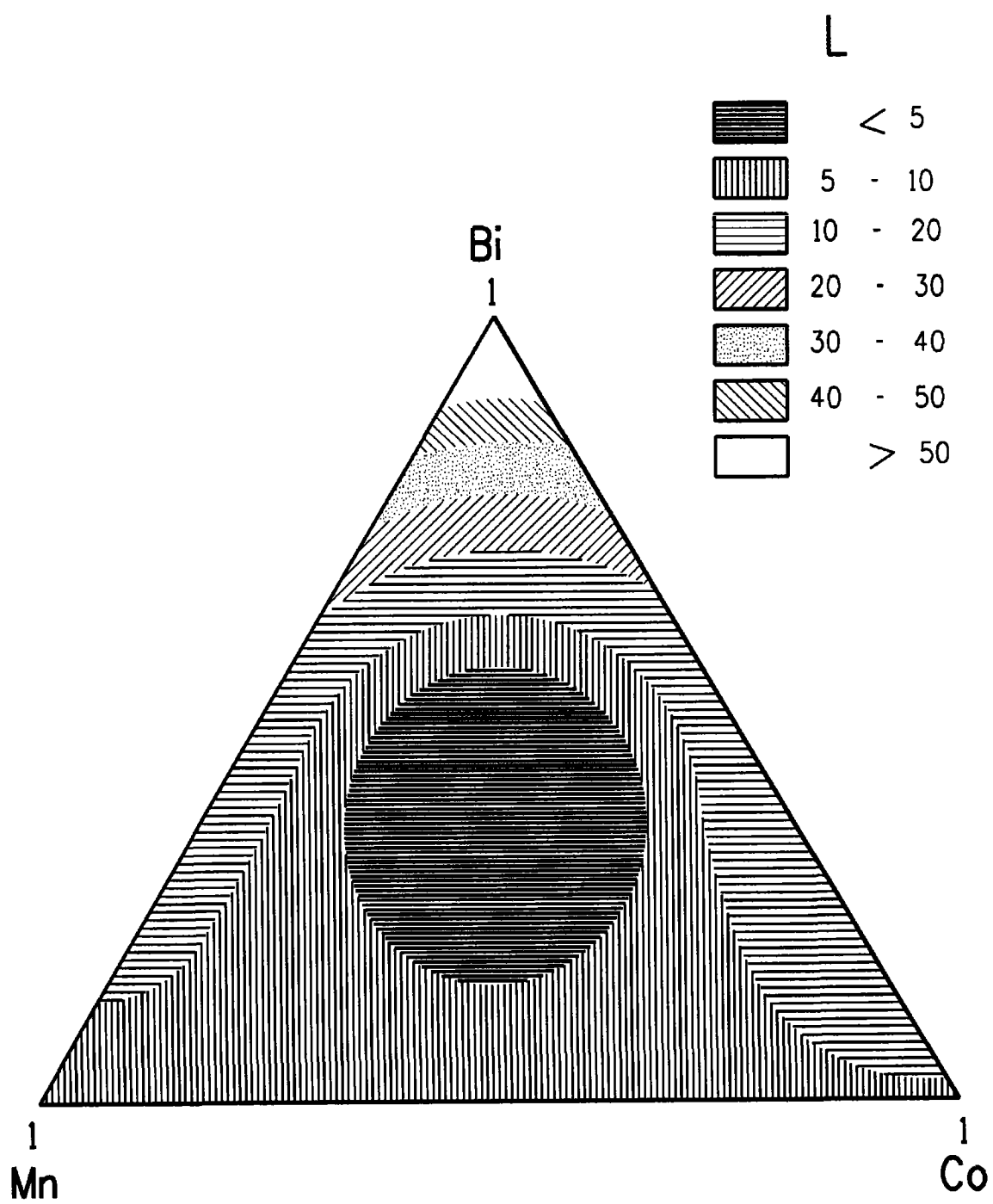


图 4

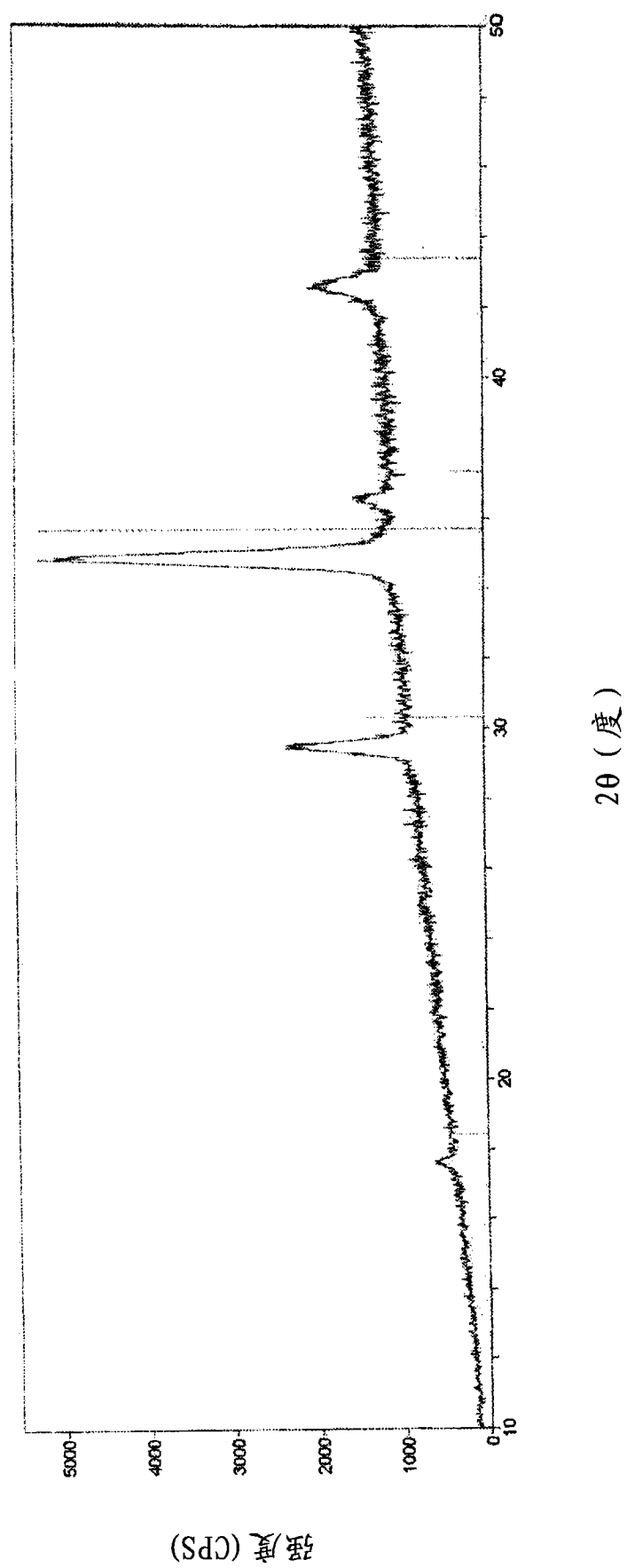


图 5A

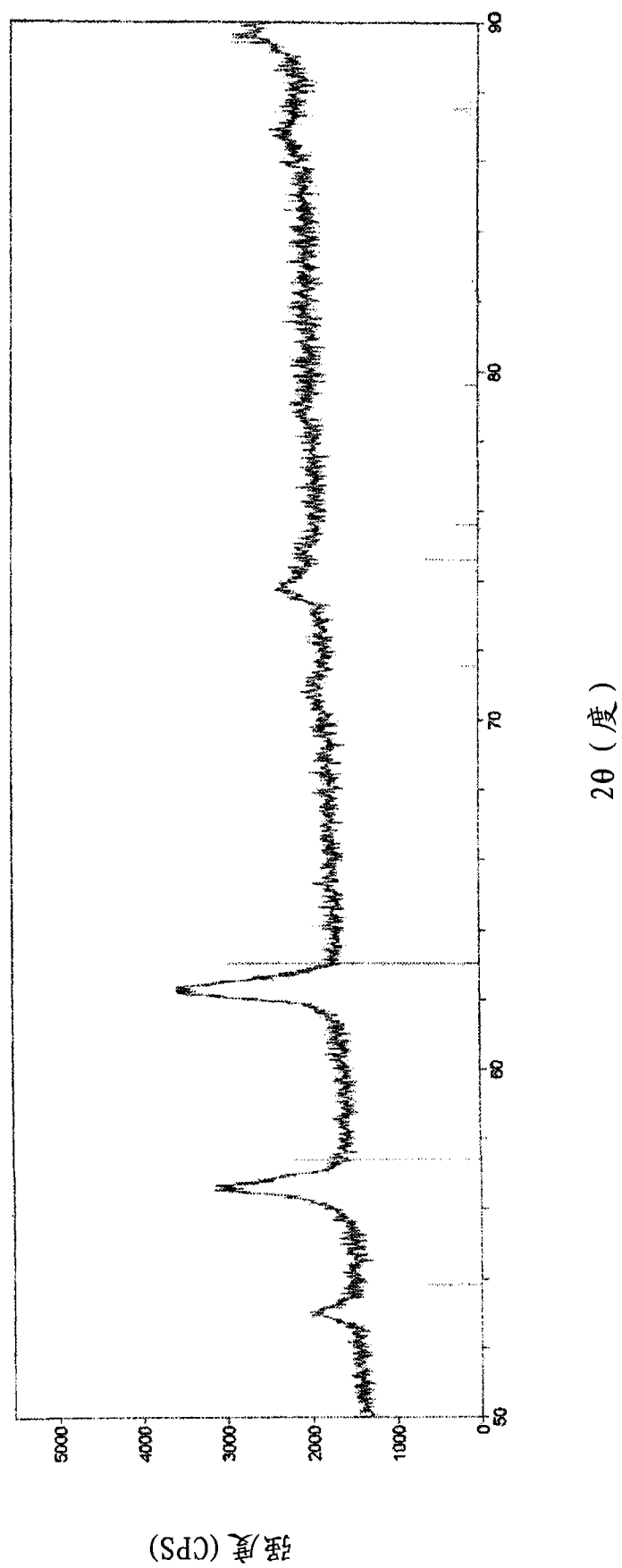


图 5B

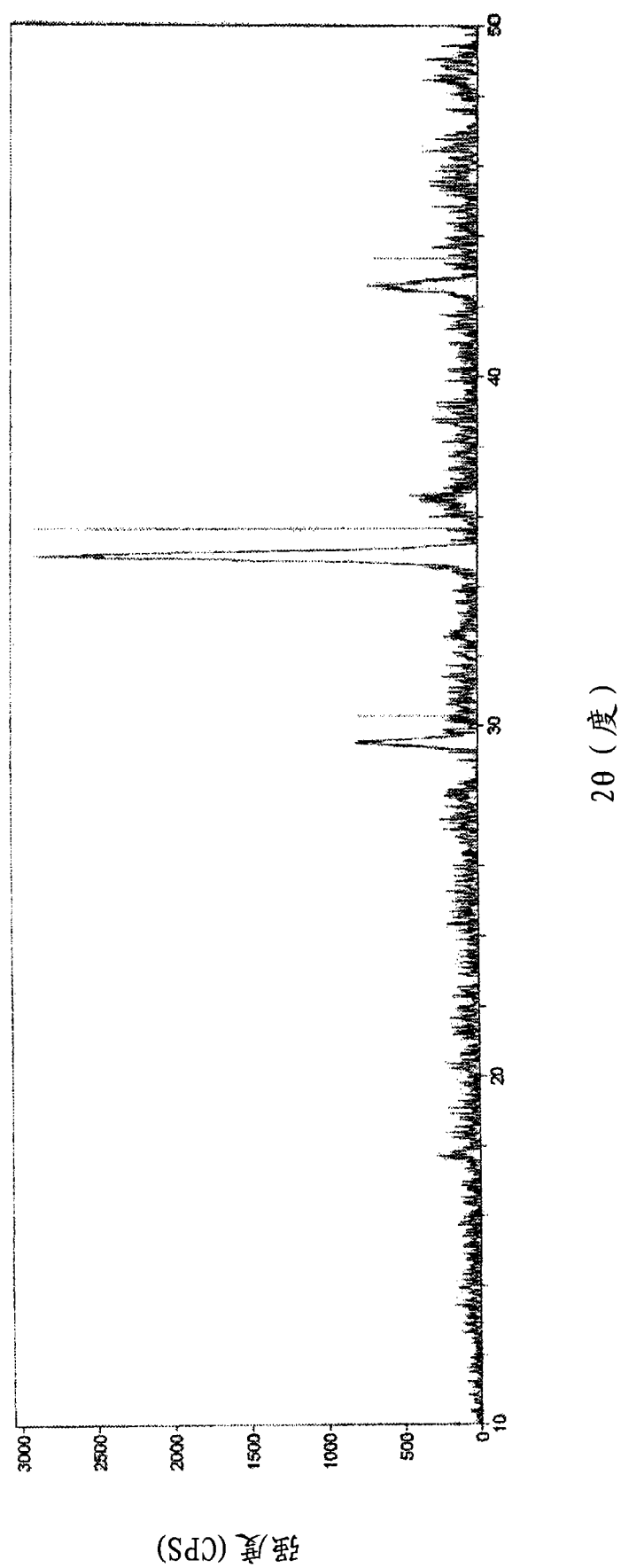


图 6A

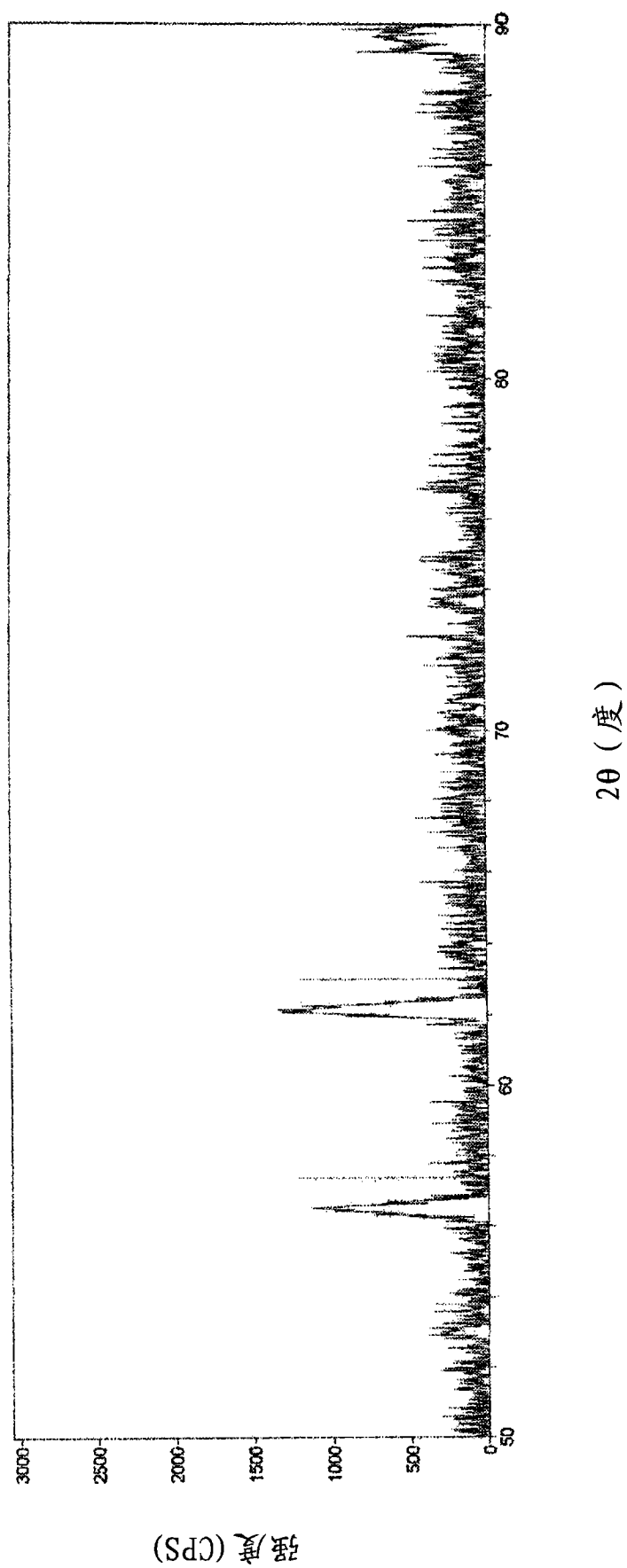


图 6B

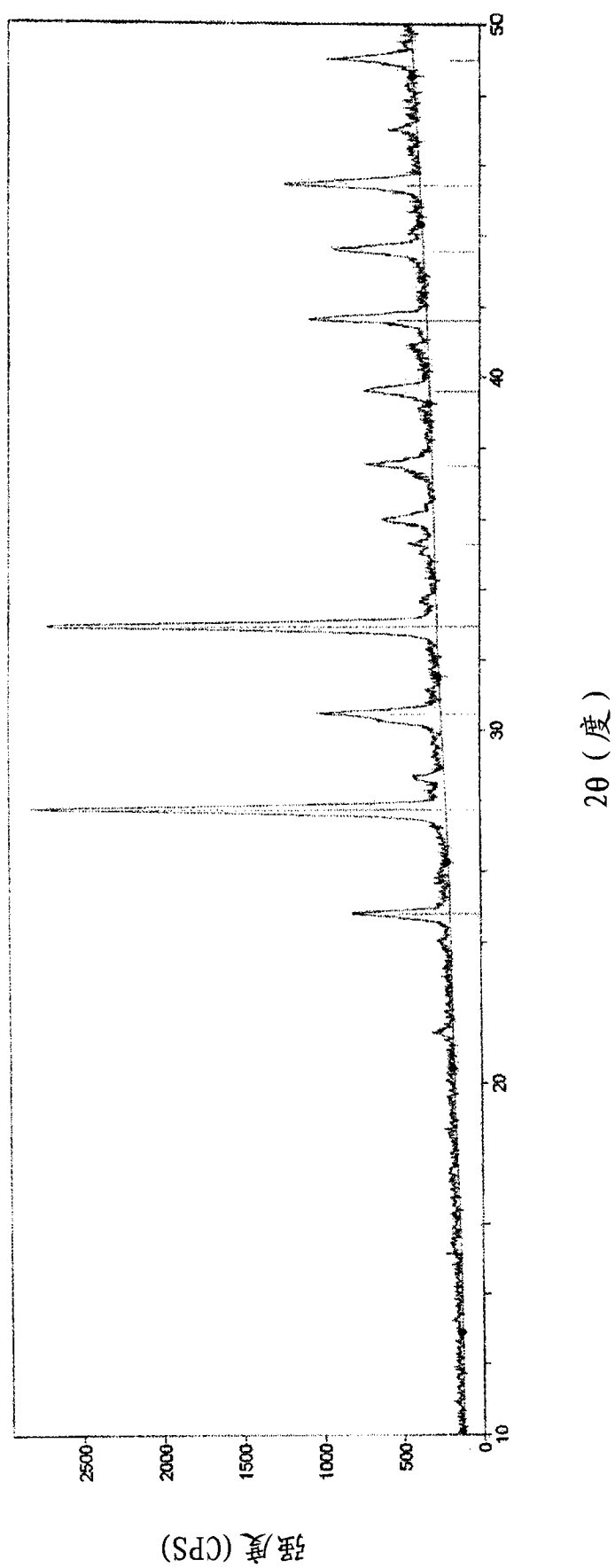


图 7A

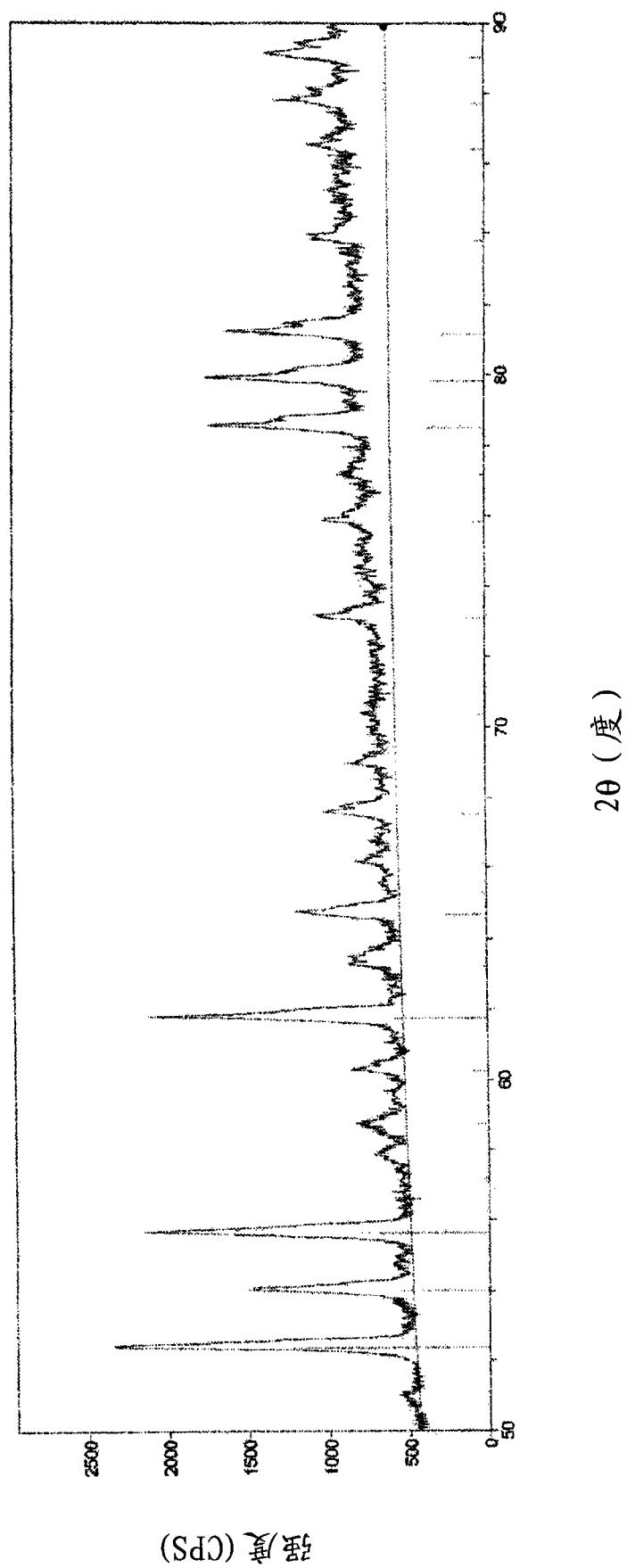


图 7B

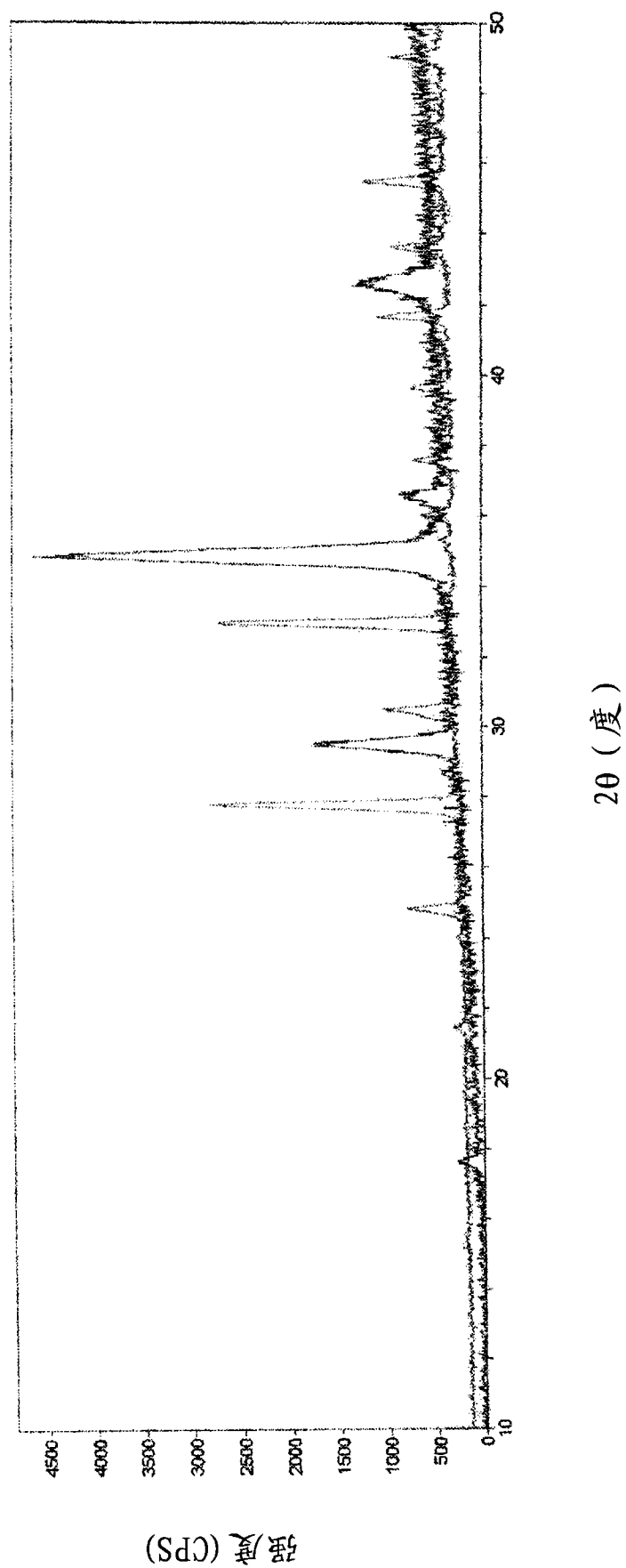


图 8A

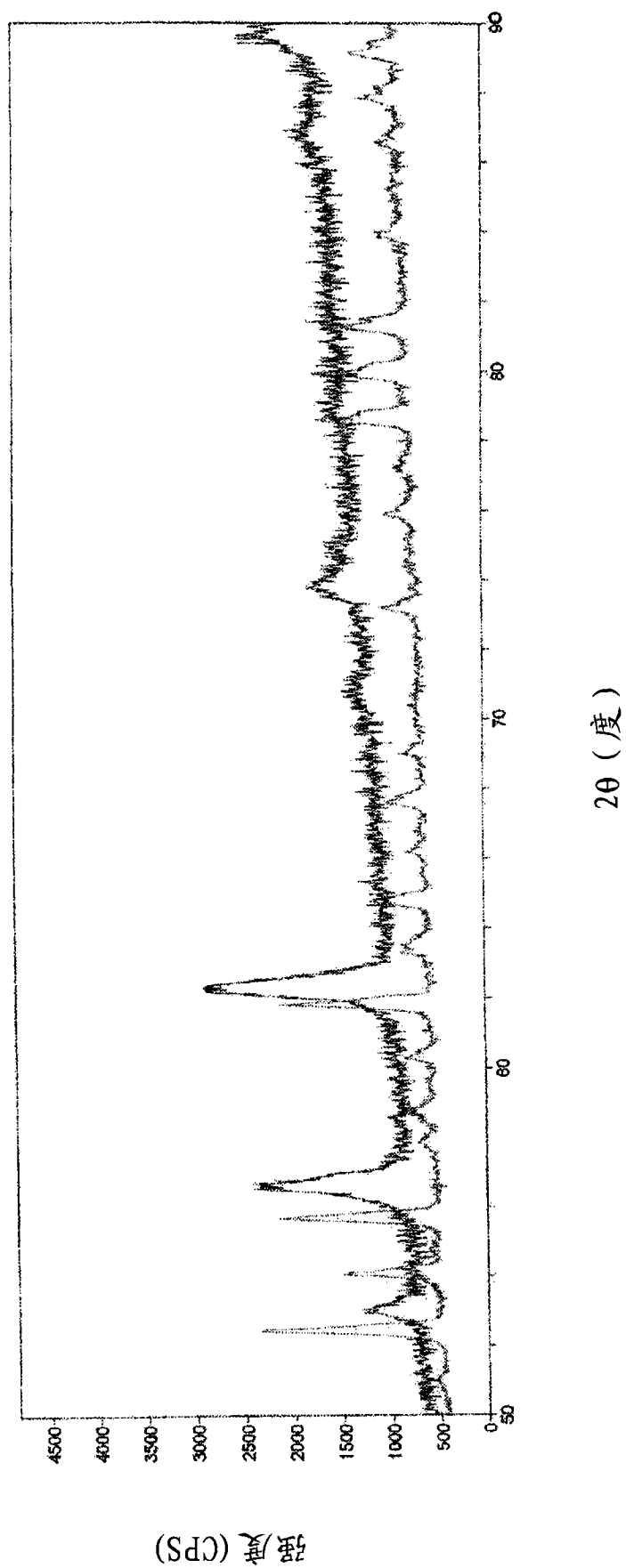


图 8B