(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117480221 A
(43)申请公布日 2024.01.30

(21)申请号 202280039060.7
(22)申请日 2022.05.31
(30)优先权数据
21177021.9 2021.06.01 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.11.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/064692 2022.05.31
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/253799 EN 2022.12.08
(71)申请人 默克专利股份有限公司
地址 德国达姆施塔特
(72)发明人 E·科索伊 佐藤博茂 岸本匡史 后藤智久 铃木照晃
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 陈晰
(51)Int.Cl.
C09D 5/22(2006.01)

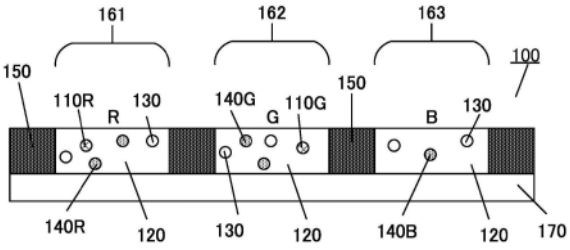
权利要求书5页 说明书40页 附图3页

(54)发明名称

组合物

(57)摘要

本发明涉及包含至少一种发光部分的组合物。



CN 117480221 A

1.组合物,其至少包含;

i)具有至少一种配体的发光部分;

ii)至少一种反应性单体或两种或更多种反应性单体的单体混合物;和

iii)化合物,

其中所述化合物包含选自以下的至少一种基团:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基;以及具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基,其中上述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;

或

选自以下的至少一种基团:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基,其中一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基,具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烯基;优选地,所述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代。

2.权利要求1所述的组合物,其中所述化合物还包含选自膦基、氧化膦基、磷酸酯基、膦酸酯基、硫醇基、叔胺、羧基、杂环基、硅烷基、磺酸、羟基、膦酸中的一种或多种的至少一个基团。

3.前述权利要求中的任一项所述的组合物,其中所述化合物是极性配体,其为选自以下中的一种或多种:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基;以及具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基,其中上述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;并且

所述配体是选自以下的非极性配体:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烯基,其中所述非极性配体的基团的一个或多个不相邻CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者

所述化合物是非极性配体,其为选自以下的一种或多种:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烯基,其中所述非极性配体的基团的一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C

＝Se、C＝NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代，并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代；并且

所述配体是选自以下的极性配体：具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基，具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基，其中上述基团的一个或多个不相邻CH_2基团被氧原子、C＝O、C＝S、C＝Se、C＝NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代，并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代。

4.前述权利要求中的任一项所述的组合物，其中组合物中添加的所述化合物(T)的总量根据下式(I^a)和(II^a)确定，

Tch＝(Pl-Pm)*Al/(Pm-P)-(I^a)

Pl：发光部分的配体的极性值

Pm：在组合物中使用两种或更多种反应性单体的单体混合物时，单体混合物的极性值

Al：配体总量

P：化合物的极性值

Tch：化合物的预定总量

T＝Tch*Z-(II^a)

0.5≤Z≤1.5，优选0.7≤Z≤1.3，更优选0.8≤Z≤1.2；

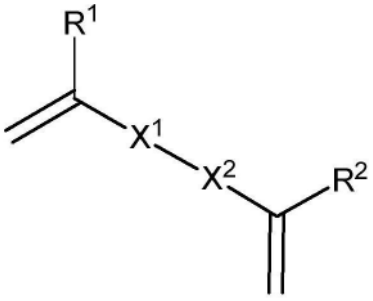
T：化合物总量。

5.前述权利要求中的任一项所述的组合物，其中所述化合物的总重量与所述发光部分的总重量之比在0.6:40至1:3的范围内；在所述发光部分是无机发光材料的情况下，化合物的重量与无机发光材料的无机部分的重量之比在0.003至3.2的范围内。

6.前述权利要求中的任一项所述的组合物，其中所述反应性单体为选自单(甲基)丙烯酸酯单体、二(甲基)丙烯酸酯单体和/或三(甲基)丙烯酸酯单体的(甲基)丙烯酸酯单体；

优选地，所述单体混合物的反应性单体各自独立地选自单(甲基)丙烯酸酯单体、二(甲基)丙烯酸酯单体和/或三(甲基)丙烯酸酯单体。

7.权利要求6所述的组合物，所述二(甲基)丙烯酸酯单体由以下化学式(I^b)表示，所述单丙烯酸酯单体由以下化学式(II^b)表示，和/或所述三(甲基)丙烯酸酯单体由以下化学式(III^b)表示；



(I^b)

其中

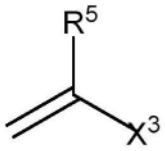
X^1是未取代或取代的烷基或芳基，其中烷基或芳基的一个或多个不相邻的CH_2基团可以被氧原子、C＝O、C＝S、C＝Se、C＝NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代，并且其中一个或多个H原

子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者X^1是酯基;

X^2是未取代或取代的烷基、芳基,其中烷基或芳基的一个或多个不相邻的CH_2基团可以被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者X^1是酯基;

R^1是氢原子、为Cl、Br或F的卤素原子、甲基、烷基、芳基,其中烷基或芳基的一个或多个不相邻的CH_2基团可以被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者X^1是酯基;优选所述酯基是羧酸基;

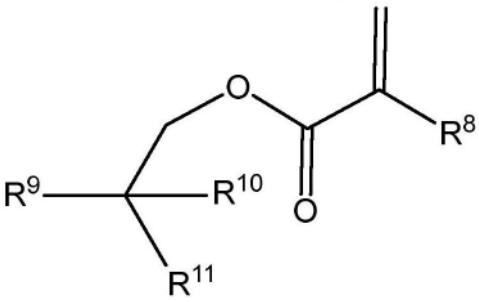
R^2是氢原子、为Cl、Br或F的卤素原子、甲基、烷基、芳基,其中烷基或芳基的一个或多个不相邻的CH_2基团可以被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者X^1是酯基;优选所述酯基是羧酸基;



(II^b)

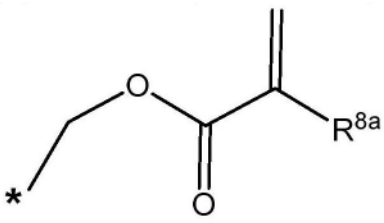
X^3为未取代的或取代的烷基、芳基或烷氧基;

R^5是氢原子、为Cl、Br或F的卤素原子、甲基、烷基、芳基、烷氧基、酯基或羧酸基;



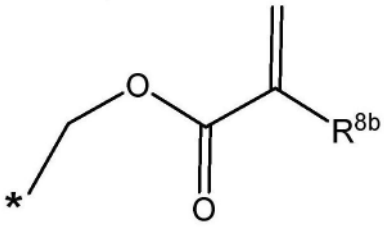
(III^b);

其中R^9是氢原子、具有1至25个碳原子的直链烷基或由化学式(IV^b)表示的(甲基)丙烯酸酯基,



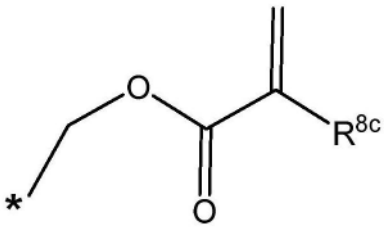
(IV^b);

R^{10}是氢原子、具有1至25个碳原子的直链烷基或由化学式(V^b)表示的(甲基)丙烯酸酯基



(V^b);

R^{11}是氢原子、具有1至25个碳原子的直链烷基或由化学式(VI^b)表示的(甲基)丙烯酸酯基



(VI^b);

其中R^8、R^{8a}、R^{8b}和R^{8c}在每次出现时各自独立地或彼此依赖地为H或CH_3;

其中R^9、R^{10}和R^{11}中的至少一个是(甲基)丙烯酸酯基。

8.前述权利要求中的任一项所述的组合物,其中在25℃、剪切速率1000[1/s]下通过流变仪测量的组合物的室温下的粘度为35cP或更低。

9.前述权利要求中的任一项所述的组合物,其包含选自以下组的一种或多种的另一种材料:

iii)另一种发光部分,其不同于权利要求1中的发光部分;

iv)另一种(甲基)丙烯酸酯单体;

v)散射颗粒,和

vi)光学透明聚合物、抗氧化剂、自由基猝灭剂、光引发剂和/或表面活性剂。

10.前述权利要求中的任一项所述的组合物,其中基于组合物总量,组合物包含10重量%或更少的溶剂。

11.用于制备组合物的方法,其包括:

I)确定发光部分的配体的极性值和/或发光部分的配体的化学结构;

II)基于配体的极性值和/或发光部分的化学结构选择化合物,以改变组合物中所有配体的极性值和化合物的极性值之和;

III)至少将步骤(I)的发光部分与反应性单体或单体混合物混合以获得组合物;

IV)在所述组合物中使用单一反应性单体的情况下确定反应性单体的极性值,或者在组合物中使用两种或更多种反应性单体的单体混合物的情况下确定单体混合物的极性值;

V)任选地,基于发光部分的配体的极性值确定所述化合物的量;

其中所述化合物在步骤III)之前、步骤III)中或步骤III)之后、优选在步骤III)中或步骤III)之后添加。

12.用于形成层的方法,其包括:

S1)优选通过喷墨将权利要求1至9中任一项的组合物提供到基材上;

S2)固化组合物,优选所述固化是通过光照射的光固化、热固化或光固化和热固化的组

合。

13.层,其至少包含:

X)具有至少一种配体的发光部分,优选所述发光部分具有多种配体;

XI)(甲基)丙烯酸酯聚合物;和

XII)化合物,

其中所述化合物包含选自以下的至少一种基团:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基,其中一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;具有1至45个碳原子的不饱和或饱和直链烷氧基或具有3至45个碳原子的不饱和或饱和支链烷氧基;具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷氧基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷氧基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和环状烷氧基,

或

选自以下的至少一种基团:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基,其中一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;具有2至45个碳原子的直链烯基;具有3至45个碳原子的支链烯基;具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基;具有5至45个碳原子的直链芳基烯基,具有6至45个碳原子的支链芳基烯基,具有4至45个碳原子的不饱和或饱和环状烷基,具有4至45个碳原子的环状烯基;优选地,所述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代。

14.颜色转换器件(100),其至少包括部分或全部填充有权利要求13所述的层的第一像素(161),其至少包括包含发光部分(110)的基质材料(120),以及至少包含聚合物材料的堤(150),优选颜色转换器件(100)还包含支护介质(170)。

15.光学器件(300),其包含至少一种被配置成调制光或被配置成发射光的功能介质(320,420,520),以及权利要求14所述的任一种颜色转换器件(100)。

组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及一种组合物,优选为可光固化组合物,其包含至少一个发光部分;层,颜色转换器件,光学器件,用于制造组合物的方法,用于制造层、颜色转换器件和包含至少一个颜色转换器件的光学器件的方法。

背景技术

[0002] WO 2017/054898 A1描述一种组合物,其包含红色发射型纳米晶体、润湿剂及分散剂、作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯、包括含有酸基的丙烯酸系单元及经硅烷改性的丙烯酸系单元的丙烯酸聚合物(acryl polymer)混合物。

[0003] WO 2019/002239 A1公开一种组合物,其包含半导体发光纳米颗粒、聚合物及(甲基)丙烯酸酯,例如具有约90cp的高粘度的1.4.环已烷二甲醇-单丙烯酸酯。

[0004] 专利文献

[0005] 1.WO 2017/054898 A1

[0006] 2.WO 2019/002239 A1

[0007] 发明概述

[0008] 然而,发明人最新发现,仍然存在一个或多个需要改进的重要问题,如下所列:

[0009] 在含有反应性单体或两种或更多种反应性单体的单体混合物的组合物中改进的发光部分的均匀分散性,改进的组合物中散射颗粒的均匀分散性,优选改进的发光颗粒和散射颗粒二者的均匀分散性,更优选在没有溶剂的情况下改进的发光部分和/或散射颗粒的均匀分散性;具有适合喷墨印刷的较低粘度的组合物,优选即使与高负载的发光部分和/或散射颗粒混合也能保持较低粘度、甚至更优选不含溶剂的组合物;用于大面积均匀印刷的具有较低蒸气压的组合物;一种在喷墨印刷期间/之后实现喷墨印刷喷嘴周围无残留或减少残留的新型组合物,改进的组合物中发光部分的QY和/或EQE,改进的印刷后发光部分的QY和/或EQE;改进的热稳定性;易于印刷而不会在印刷喷嘴处堵塞;组合物易于处理,改进的印刷性能;制造工艺简单;改进的蓝光吸收率;改进的喷墨印刷后由组合物制成的层的坚固性。

[0010] 本发明人旨在解决一个或多个上述问题。

[0011] 然后发现新型组合物,其优选为可光固化组合物,至少包含;

[0012] i)具有至少一种配体的发光部分,优选所述发光部分具有多种配体;

[0013] ii)至少一种反应性单体或两种或更多种反应性单体的单体混合物;和

[0014] iii)化合物,

[0015] 其中所述化合物包含选自以下的至少一种基团:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基;以及具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基,其中上述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、

SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;

[0016] 或

[0017] 选自以下的至少一种基团:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基,其中一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基,具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烯基;优选地,所述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代;

[0018] 其中所述化合物的分子量为2000或更小,优选1000或更小,甚至更优选500或更小,并且所述化合物的分子量为100或更大,优选200或更大,甚至更优选300或更大。

[0019] 在另一方面,本发明涉及一种用于制备组合物的方法,其包括:

[0020] I)确定发光部分的配体的极性值和/或发光部分的配体的化学结构;

[0021] II)基于配体的极性值和/或发光部分的化学结构选择化合物,以改变组合物中所有配体的极性值和化合物的极性值之和;

[0022] III)至少将步骤(I)的发光部分与反应性单体或单体混合物混合以获得组合物;

[0023] IV)在所述组合物中使用单一反应性单体的情况下确定反应性单体的极性值,或者在组合物中使用两种或更多种反应性单体的单体混合物的情况下确定单体混合物的极性值;

[0024] V)任选地,基于发光部分的配体的极性值确定所述化合物的量;

[0025] 其中所述化合物在步骤III)之前、步骤III)中或步骤III)之后、优选在步骤III)中或步骤III)之后添加。

[0026] 优选所述配体是直接连接到发光部分上的多个配体,并且将步骤I)中的所述确定应用于所述多个配体,当所述配体是选自以下的非极性配体时:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基,其中上述基团中的一个或多个不相邻CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;优选所述化合物是极性配体,其选自具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基;以及具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烯基,其中上述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;当所述配体是选自以下的极性配体时:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基,其中上述基团的一个或多个不相邻CH_2基团被

氧原子、C＝O、C＝S、C＝Se、C＝NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代，并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代；优选所述化合物是非极性配体，其选自具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基，其中上述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C＝O、C＝S、C＝Se、C＝NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代，并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代。

[0027] 在另一方面，本发明涉及通过本发明的方法获得或可获得的组合物。

[0028] 在另一方面，本发明涉及一种用于形成层的方法，其包括：

[0029] S1)优选通过喷墨将本发明的组合物提供到基材上；

[0030] S2)固化组合物，优选所述固化是通过光照射的光固化、热固化或光固化和热固化的组合。

[0031] 在另一方面，本发明涉及通过固化本发明的组合物获得或可获得的层或通过本发明的方法获得或可获得的层。

[0032] 在另一方面，本发明涉及一种层，其至少包含：

[0033] X)具有至少一种配体的发光部分，优选所述发光部分具有多种配体；

[0034] XI)(甲基)丙烯酸酯聚合物；和

[0035] XII)化合物，

[0036] 其中所述化合物包含选自以下的至少一种基团：具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基，其中一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C＝O、C＝S、C＝Se、C＝NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代，并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代；具有1至45个碳原子的不饱和或饱和直链烷氧基或具有3至45个碳原子的不饱和或饱和支链烷氧基；具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷氧基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷氧基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和环状烷氧基，

[0037] 或

[0038] 选自以下的至少一种基团：具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基，其中一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C＝O、C＝S、C＝Se、C＝NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代，并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代；具有2至45个碳原子的直链烯基；具有3至45个碳原子的支链烯基；具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基，具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基；具有5至45个碳原子的直链芳基烯基，具有6至45个碳原子的支链芳基烯基，具有4至45个碳原子的不饱和或饱和环状烷基，具有4至45个碳原子的环状烯基；优选地，所述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C＝O、C＝S、C＝Se、C＝NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代；

[0039] 其中所述化合物的分子量为2000或更小，优选1000或更小，甚至更优选500或更小，并且所述化合物的分子量为100或更大，优选200或更大，甚至更优选300或更大。

[0040] 在另一方面，本发明还涉及一种颜色转换器件(100)，其至少包括以下、基本上由

以下组成或者由以下组成:部分或全部填充有本发明的层的第一像素(161),其至少包括包含发光部分(110)的基质材料(120),以及至少包含聚合物材料的堤(150),优选颜色转换器件(100)还包含支护介质(170)。

[0041] 在另一方面,本发明还涉及本发明的组合物用于制造本发明的层或本发明的器件(100)的用途。

[0042] 在另一方面,本发明涉及一种用于制造本发明的颜色转换器件(100)的方法,其至少包含以下步骤、基本上由以下步骤组成或者由以下步骤组成,优选以下步骤按该顺序;

[0043] Xi)将堤组合物提供到支护介质的表面上,

[0044] Xii)固化堤组合物,

[0045] Xiii)对固化的所述组合物施加光图案化以制造堤和图案化的像素区域,

[0046] Xiv)优选通过喷墨将本发明的组合物提供到至少一个像素区域,

[0047] Xv)固化组合物,优选地,所述颜色转换器件(100)还包含支护介质(170)。

[0048] 在另一方面,本发明还涉及由本发明的方法可获得或获得的颜色转换器件(100)。

[0049] 在另一方面,本发明还涉及本发明的颜色转换器件(100)在光学器件(300)中的用途,光学器件(300)至少包含一种被配置成调制光或被配置成发射光的功能介质(320,420,520)。

[0050] 在另一方面,本发明还涉及光学器件(300),其包含至少一种被配置成调制光或被配置成发射光的功能介质(320,420,520),以及本发明的颜色转换器件(100)。

[0051] 从下面的详细描述中,本发明的其他优点将变得明显。

[0052] 附图描述

[0053] 图1示出了颜色转换膜(100)的一个实施方案的示意图的横截面视图。

[0054] 图2示出了本发明的颜色转换膜(100)的另一个实施方案的示意图的俯视图。

[0055] 图3示出了本发明的光学器件(300)的一个实施方案的示意图的横截面视图。

[0056] 图4示出了本发明的光学器件(300)的另一个实施方案的示意图的横截面视图。

[0057] 图5示出了本发明的光学器件(300)的另一个实施方案的示意图的横截面视图。

[0058] 图1中的附图标记列表

[0059] 100.颜色转换器件

[0060] 110.发光部分

[0061] 110R.发光部分(红色)

[0062] 110G.发光部分(绿色)

[0063] 120.基质材料

[0064] 130.光散射颗粒(任选的)

[0065] 140.着色剂(任选的)

[0066] 140R.着色剂(红色)(任选的)

[0067] 140G.着色剂(绿色)(任选的)

[0068] 140B.着色剂(蓝色)(任选的)

[0069] 150.堤

[0070] 161.第一像素

[0071] 162.第二像素

[0072] 163.第三像素

[0073] 170.支护介质(基材)(任选的)

[0074] 图2中的附图标记列表

[0075] 200.颜色转换膜

[0076] 210R.像素(红色)

[0077] 210G.像素(绿色)

[0078] 210B.像素(蓝色)

[0079] 220.堤

[0080] 图3中的附图标记列表

[0081] 300.光学器件

[0082] 100.颜色转换器件

[0083] 110.发光部分

[0084] 110R.发光部分(红色)

[0085] 110G.发光部分(绿色)

[0086] 120.基质材料

[0087] 130.光散射颗粒(任选的)

[0088] 140.着色剂(任选的)

[0089] 140R.着色剂(红色)(任选的)

[0090] 140G.着色剂(绿色)(任选的)

[0091] 140B.着色剂(蓝色)(任选的)

[0092] 150.堤

[0093] 320.光调制器

[0094] 321.偏振器

[0095] 322.电极

[0096] 323.液晶层

[0097] 330.光源

[0098] 331.LED光源

[0099] 332.光导板(任选的)

[0100] 333.从光源(330)发射的光

[0101] 图4中的附图标记列表

[0102] 400.光学器件

[0103] 100.颜色转换器件

[0104] 110.发光部分

[0105] 110R.发光部分(红色)

[0106] 110G.发光部分(绿色)

[0107] 120.基质材料

[0108] 130.光散射颗粒(任选的)

[0109] 140.着色剂(任选的)

[0110] 140R.着色剂(红色)(任选的)

[0111] 140G.着色剂(绿色)(任选的)

[0112] 140B.着色剂(蓝色)(任选的)

[0113] 150.堤

[0114] 420.光调制器

[0115] 421.偏振器

[0116] 422.电极

[0117] 423.液晶层

[0118] 430.光源

[0119] 431.LED光源

[0120] 432.光导板(任选的)

[0121] 440.滤色器

[0122] 433.从光源(330)发射的光

[0123] 图5中的附图标记列表

[0124] 500.光学器件

[0125] 100.颜色转换器件

[0126] 110.发光部分

[0127] 110R.发光部分(红色)

[0128] 110G.发光部分(绿色)

[0129] 120.基质材料

[0130] 130.光散射颗粒(任选的)

[0131] 140.着色剂(任选的)

[0132] 140R.着色剂(红色)(任选的)

[0133] 140G.着色剂(绿色)(任选的)

[0134] 140B.着色剂(蓝色)(任选的)

[0135] 150.堤

[0136] 520.发光器件(例如OLED)

[0137] 521.TFT

[0138] 522.电极(阳极)

[0139] 523.基材

[0140] 524.电极(阴极)

[0141] 525.发光层(例如一个或多个OLED层)

[0142] 526.从发光器件(520)发射的光

[0143] 530.光学层(例如偏振器)(任选的)

[0144] 540.滤色器

[0145] 术语定义

[0146] 本说明书中,除非另有说明,否则符号、单位、缩写和术语具有以下含义。

[0147] 在本说明书中,除非另有特别提及,单数形式包括复数形式,并且“一个”或“那个”表示“至少一个”。在本说明书中,除非另有特别提及,否则概念的元素可以由多种物质来表示,并且当描述量(例如,质量%或摩尔%)时,它是指多种物质的总和。“和/或”包括所有元

素的组合,并且还包括元素的单独使用。

[0148] 在本说明书中,当使用“至”或“-”表示数值范围时,它包括端点并且单位是共用的。例如,5至25摩尔%是指5摩尔%或更多且25摩尔%或更少。

[0149] 在本说明书中,烃是指包括碳和氢,并且任选地包括氧或氮的物质。烃基是指一价或二价或更高价的烃。在本说明书中,脂肪族烃是指直链、支链或环状脂肪族烃,脂肪族烃基是指一价或二价或更高价的脂肪族烃。芳香族烃是指包含芳环的烃,其可任选地不仅包含作为取代基的脂肪族烃基,而且还与脂肪族环缩合。芳香族烃基是指一价或二价或更高价的芳香族烃。此外,芳香族环是指包含共轭不饱和环结构的烃,脂肪族环是指具有环结构但不包含共轭不饱和环结构的烃。

[0150] 在本说明书中,烷基是指通过从直链或支链的饱和烃中除去任何一个氢而得到的基团,并包括直链烷基和支链烷基,环烷基是指通过从包含环状结构的饱和烃中除去一个氢而得到的基团,并任选地在环状结构中包括作为侧链的直链或支链烷基。

[0151] 在本说明书中,芳基是指通过从芳香族烃中除去任何一个氢而得到的基团。亚烷基是指从直链或支链的饱和烃中除去任意两个氢而得到的基团。亚芳基是指从芳香族烃中除去任意两个氢而得到的烃基。

[0152] 在本说明书中,当聚合物具有多种类型的重复单元时,这些重复单元共聚。这些共聚是交替共聚、无规共聚、嵌段共聚、接枝共聚,或这些共聚的任意组合的中任何一种。

[0153] 根据本发明,术语“(甲基)丙烯酸酯聚合物”是指甲基丙烯酸酯聚合物、丙烯酸酯聚合物或甲基丙烯酸酯聚合物和丙烯酸酯聚合物的组合。

[0154] 术语“发射”是指原子和分子中电子跃迁产生的电磁波发射。

[0155] 在本说明书中,摄氏被用作温度单位。例如,20度是指20摄氏度。

[0156] 发明详述

[0157] 根据本发明,在一个方面,组合物至少包含以下,基本上由以下组成或由以下组成:

[0158] i)具有至少一个配体的发光部分,优选所述发光部分具有多个配体;

[0159] ii)至少一种反应性单体或两种或更多种反应性单体的单体混合物;和

[0160] iii)化合物,

[0161] 其中所述化合物包含选自以下的至少一种基团:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基;以及具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基,其中上述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;

[0162] 或

[0163] 选自以下的至少一种基团:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基,其中一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基,具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基,

具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烯基;优选地,所述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代;

[0164] 其中所述化合物的分子量为2000或更小,优选1000或更小,甚至更优选500或更小,并且所述化合物的分子量为100或更大,优选200或更大,甚至更优选300或更大。这意味着,本发明的化合物不是聚合物。它是单体或低聚物。

[0165] -化合物

[0166] 据信,本发明的化合物优选用于控制组合物的极性值,即,通过将其放置于组合物中来将发光部分(例如QDs)的极性值调整为反应性单体混合物的极性值。从而在组合物中实现良好分散的发光部分。更优选地,它可以防止组合物粘度的增加和/或在长期储存中保持组合物中发光部分的良好分散。化合物的优选放置是将其添加到组合物中,以避免发光部分的QY下降。

[0167] 在本发明的优选实施方案中,所述化合物还包含选自膦基、氧化膦基、磷酸酯基、膦酸酯基、硫醇基、叔胺、羧基、杂环基、硅烷基、磺酸、羟基、膦酸中的一种或多种的至少一种基团,优选所述基团是磷酸酯基、膦酸酯基、硫醇基、羧基或这些基团的任意组合,更优选是硫醇基。

[0168] 据信膦酸酯基团、硫醇基团、羧基或其任意组合是更优选的,因为它对发光部分的无机部分的最外表面(例如量子材料的无机部分的表面)具有更好的附着能力。

[0169] 还认为,上述基团优选增加组合物中发光部分(例如量子点)的分散性。

[0170] 在本发明的优选实施方案中,所述化合物是极性配体,其为选自以下中的一种或多种:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基;以及具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基,其中上述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;并且

[0171] 所述配体是选自以下的非极性配体:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烯基,其中所述非极性配体基团的一个或多个不相邻CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者

[0172] 所述化合物是非极性配体,其为选自以下的一种或多种:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烯基,其中所述非极性配体基团的一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;并且

[0173] 所述配体是选自以下的极性配体:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基

或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基,其中上述基团的一个或多个不相邻CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代。

[0174] 据信,当直接连接到发光部分的配体是非极性配体时,选择极性配体作为化合物,当发光部分的配体是极性型配体时,选择非极性配体作为化合物,这减少了组合物的发光部分与反应性单体/两种或更多种反应性单体的单体混合物之间的极性差异,导致发光部分的良好分散性,改进了组合物和由组合物获得的层的外部量子效率(EQE)值和/或改进了喷墨性能。

[0175] 根据本发明,可以使用在极性配体、非极性配体的上述定义范围内的公知/可获得的化合物。

[0176] 根据本发明,优选地,组合物中添加的所述化合物(T)的总量根据下式(I^a)和(II^a)确定。

[0177] $Tch=(Pl-Pm)*Al/(Pm-P)-(I^a)$

[0178] Pl:发光部分的配体的极性值

[0179] Pm:在组合物中使用两种或更多种反应性单体的单体混合物时,单体混合物的极性值

[0180] Al:配体总量

[0181] P:化合物的极性值

[0182] Tch:化合物的预定总量

[0183] $T=Tch*Z-(II^a)$

[0184] $0.5\leqslant Z\leqslant 1.5$,优选$0.7\leqslant Z\leqslant 1.3$,更优选$0.8\leqslant Z\leqslant 1.2$;

[0185] T:化合物总量

[0186] 通过使用该确定方法,可以进一步优化/改进本发明的技术效果,尤其是发光部分的良好分散性、组合物和由组合物获得的层的改进的外部量子效率(EQE)值和/或改进的喷墨性能。

[0187] 更优选地,作为极性配体,化合物由以下化学式(X^A)表示。

[0188] $Z^A(-X^A)u-Y^A-(X^A)$

[0189] 其中

[0190] Z^A是选自膦基、氧化膦基、磷酸酯基、膦酸酯基、硫醇基、叔胺、羧基、杂环基、硅烷基、磺酸、羟基、膦酸中的一种或多种的基团,优选所述基团是膦酸酯基、硫醇基、羧基或这些的任意组合,更优选是硫醇基,更优选是-SH;

[0191] X^A是单键、具有1至5个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至5个碳原子的不饱和或饱和支链烷基,其中一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代,具有1至5个碳原子的不饱和或饱和直链烷氧基,其中(-X)u不是聚亚烷氧基;

[0192] u为0或1,优选u为0;

[0193] Y^A是具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基,或具有3至80个、优选8至70

个、更优选12至60个碳原子的不饱和或饱和支链烷基,其中一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代,优选一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子替代,进一步更优选Y由下式表示,

[0194] $*-[CH(R^{A1})-CH(R^{A2})-Q]_x-R^{A3}$,

[0195] 其中R^{A1}是H或具有1至5个碳原子的烷基,优选所述烷基是甲基;R^{A2}是H或具有1至5个碳原子的烷基,优选所述烷基是甲基,Q是氧原子、氮原子或硫原子,优选Q是氧原子;R^{A3}是H或甲基,x是整数,优选x在1至300的范围内,更优选2至200,甚至更优选4至100,其中当u为1时"*"表示与式的符号X^A的连接点,而当u为0时"*"表示与式的符号Z^A的连接点;

[0196] 或者

[0197] $*-[(CHR^{A1})_n-Q)]_x-R^{A3}$

[0198] 其中n为2或3,Q为氧原子、氮原子或硫原子,优选Q为氧原子,R^1为H或甲基,R^3为H或甲基,n为1至5,优选1至3,更优选n为2,x为整数,优选x在1至300的范围内,更优选2至200,甚至更优选4至100,其中当u为1时"*"表示与式符号X^A的连接点,而当u为0时"*"表示与式符号Z^A的连接点。

[0199] 据信,所述化合物的重量比对于相应地控制组合物的粘度/溶解度是非常优选的。并且非常优选防止组合物粘度的增加和/或在长期储存中保持组合物中的发光部分的良好溶解性。

[0200] 作为极性型化合物,巯基丙酸、巯基十二烷酸、芥酸、十八烷硫醇、聚乙烯亚胺(PEI)、单官能PEG硫醇(mPEG-硫醇)、US1102651B2中描述的由US1102651B2的化学式(I)或化学式(II)表示的硫醇化物质如羧酸聚环氧乙烷/环氧丙烷(M1000-SH:实施例1)及其衍生物可以用作极性型化合物。

[0201] 作为非极性型化合物,可以优选使用三辛基氧化膦(TOPO)、三辛基膦(TOP)、三丁基膦(TBP);十二烷基膦酸(DDPA)、十三烷基膦酸(TDPA)、十八烷基膦酸(ODPA)和已基膦酸(HPA);油胺、十二烷基胺(DDA)、十四烷基胺(TDA)、十六烷基胺(HDA)和十八烷基胺(ODA)、油胺(OLA)、1-十八烯(ODE)、十二烷硫醇(DDT)、十六烷硫醇和已烷硫醇;油酸、硬脂酸、肉豆蔻酸、十二酸和类似的衍生物。

[0202] 这种化合物的实例已经在例如公开的国际专利申请No.WO 2012/059931A,US1102651B2中描述。

[0203] -反应性单体

[0204] 据信,较低的粘度对于制备适用于喷墨印刷的低粘度组合物是重要的。因此,具有上述参数范围内的粘度值的(甲基)丙烯酸酯单体特别适合于制备用于喷墨印刷的组合物。通过在组合物中使用这些(甲基)丙烯酸酯单体,当它与另一种材料例如高负载的半导体发光纳米颗粒混合时,组合物仍然能够保持在适合喷墨印刷的范围内的较低的粘度。

[0205] 在本发明的优选实施方案中,对于大面积均匀喷墨印刷而言,所述反应性单体的沸点(B.P)为250℃或更高,优选在250℃至350℃的范围内,甚至更优选在280℃至350℃的范围内,进一步更优选在300℃至348℃的范围内。

[0206] 据信,所述高沸点对于制备具有较低蒸汽压(优选小于0.001mmHg)的用于大面积均匀印刷的组合物也是重要的,优选使用反应性单体、优选(甲基)丙烯酸酯单体,更优选式

(I)、(II)和/或(III)的(甲基)丙烯酸酯单体,其在25℃下的粘度值为25cP或更低,沸点至少为250℃或更高,优选在250℃至350℃的范围内,更优选在300℃至348℃的范围内,以制备适用于大面积均匀喷墨印刷的组合物,即使其与高负载的另一种材料例如高负载的半导体发光纳米颗粒混合。

[0207] 本文中,术语"(甲基)丙烯酸酯"是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的总称。因此,根据本发明,术语"(甲基)丙烯酸酯单体"是指甲基丙烯酸酯单体和/或丙烯酸酯单体。

[0208] 根据本发明,所述B.P可以通过已知的方法来估计,例如在Science of Petroleum,Vol.II.p.1281(1398)中描述的。

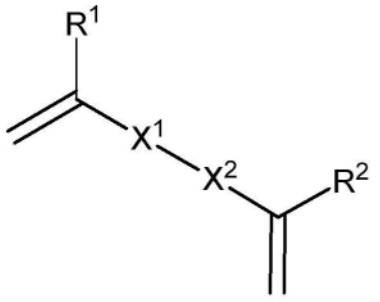
[0209] 根据本发明,可以优选使用由化学式(I)或(II)表示的任何类型的公开可得的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0210] 尤其对于第一方面,可以使用由化学式(I)、(II)和/或(III)表示的在25℃下粘度值为25cP或更低的任何类型的公开可得的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0211] 因此,根据本发明,组合物的反应性单体优选为选自单(甲基)丙烯酸酯单体、二(甲基)丙烯酸酯单体和/或三(甲基)丙烯酸酯单体的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0212] 优选地,单体混合物的所述反应性单体各自独立地选自单(甲基)丙烯酸酯单体、二(甲基)丙烯酸酯单体和/或三(甲基)丙烯酸酯单体。

[0213] 优选地,所述二(甲基)丙烯酸酯单体由以下化学式(I^b)表示,所述单丙烯酸酯单体由以下化学式(II^b)表示,和/或所述三(甲基)丙烯酸酯单体由以下化学式(III^b)表示;

[0214] 

($\mathbf{I^b}$)

[0215] 其中

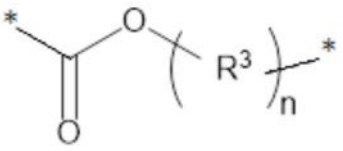
[0216] X^1是未取代或取代的烷基或芳基,其中烷基或芳基的一个或多个不相邻的CH_2基团可以被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者X^1是酯基,优选所述烷基具有1至45个碳原子,优选所述芳基具有3至45个碳原子;

[0217] X^2是未取代或取代的烷基、芳基,其中烷基或芳基的一个或多个不相邻的CH_2基团可以被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者X^1是酯基,优选所述烷基具有1至45个碳原子,优选所述芳基具有3至45个碳原子;

[0218] R^1是氢原子、为Cl、Br或F的卤素原子、甲基、烷基、芳基,其中烷基或芳基的一个或多个不相邻的CH_2基团可以被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者X^1是酯基;优选所述酯基是羧酸基,优选所述烷基具有1至45个碳原子,优选所述芳基具有3至45个碳原子;

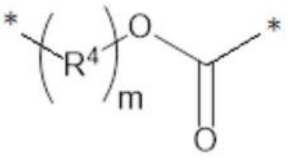
[0219] R^2是氢原子、为Cl、Br或F的卤素原子、甲基、烷基、芳基,其中烷基或芳基的一个或

多个不相邻的CH_2基团可以被氧原子、C＝O、C＝S、C＝Se、C＝NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代，并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代；或者X^1是酯基；优选所述酯基是羧酸基，优选所述烷基具有1至45个碳原子，优选所述芳基具有3至45个碳原子；

[0220] 优选地，符号X^1是 ，

[0221] 其中，式左侧的“*”表示与式(I)的端基C＝CR^1的碳原子的连接点，右侧的“*”表示与式(I)的符号X^2的连接点；

[0222] n是0或1；

[0223] 优选地，符号X^2是 ，

[0224] 其中，式左侧的“*”表示与式(I)的符号X^1的连接点，右侧的“*”表示与式(I)的端基C＝CR^2的连接点；

[0225] m是0或1；

[0226] 优选地，至少m或n是1；

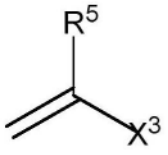
[0227] R^3是具有1至25个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基，具有3至25个碳原子的环烷基或具有3至25个碳原子的芳基，优选R^3是具有1至15个碳原子，更优选1至5个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基，

[0228] 其可被一个或多个基团R^a取代，其中一个或多个不相邻的CH_2基团可被R^aC＝CR^a、C≡C、Si$(R^a)_2$、Ge$(R^a)_2$、Sn$(R^a)_2$、C＝O、C＝S、C＝Se、C＝NR^a、P(＝O)(R^a)、SO、SO_2、NR^a、OS或$CONR^a$替代，且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代；

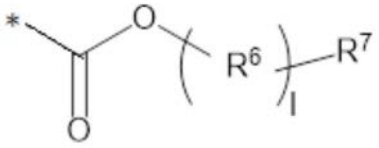
[0229] R^4是具有1至25个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基，具有3至25个碳原子的环烷基或具有3至25个碳原子的芳基，优选R^4是具有1至15个碳原子，更优选1至5个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基，

[0230] 其可被一个或多个基团R^a取代，其中一个或多个不相邻的CH_2基团可被R^aC＝CR^a、C≡C、Si$(R^a)_2$、Ge$(R^a)_2$、Sn$(R^a)_2$、C＝O、C＝S、C＝Se、C＝NR^a、P(＝O)(R^a)、SO、SO_2、NR^a、OS或$CONR^a$替代，且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代；

[0231] R^a在每次出现时相同或不同地是H、D或具有1至20个碳原子的烷基、具有3至40个碳原子的环烷基或烷氧基、具有5至60个环碳原子的芳族环系或具有5至60个碳原子的杂芳族环系，其中H原子可以被D、F、Cl、Br、I替代；两个或更多个相邻取代基R^a也可以彼此形成单环或多环、脂肪族、芳族或杂芳族环系。

[0232]  **(II^b)**

[0233] X^3为未取代的或取代的烷基、芳基或烷氧基；

[0234] 优选地,符号X^3是 

[0235] 其中式左侧的“*”表示与式(I)的端基C=CR^5的连接点;

[0236] l是0或1;

[0237] R^5是氢原子、为Cl、Br或F的卤素原子、甲基、烷基、芳基、烷氧基、酯基或羧酸基;

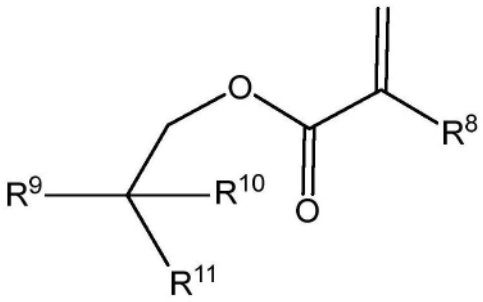
[0238] R^6是具有1至25个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基,优选R^6是具有1至15个碳原子,更优选1至5个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基,

[0239] 其可被一个或多个基团R^a取代,其中一个或多个不相邻的CH_2基团可被$R^aC=CR^a$、C≡C、$Si(R^a)_2$、$Ge(R^a)_2$、$Sn(R^a)_2$、C=O、C=S、C=Se、$C=NR^a$、$P(=O)(R^a)$、SO、SO_2、NR^a、OS或$CONR^a$替代,且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;

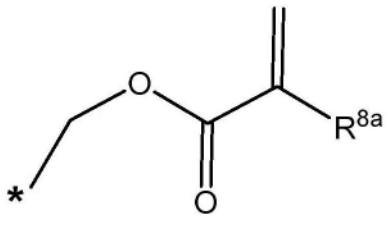
[0240] R^7是具有1至25个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基,优选R^7是具有1至15个碳原子,更优选1至5个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基,

[0241] 其可被一个或多个基团R^a取代,其中一个或多个不相邻的CH_2基团可被$R^aC=CR^a$、C≡C、$Si(R^a)_2$、$Ge(R^a)_2$、$Sn(R^a)_2$、C=O、C=S、C=Se、$C=NR^a$、$P(=O)(R^a)$、SO、SO_2、NR^a、OS或$CONR^a$替代,且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;

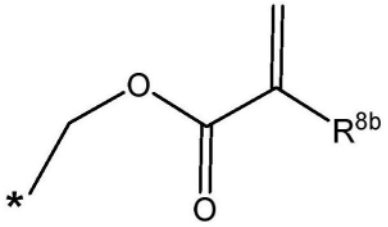
[0242] R^a在每次出现时相同或不同地是H、D或具有1至20个碳原子的烷基、具有3至40个碳原子的环烷基或烷氧基、具有5至60个环碳原子的芳香族环系或具有5至60个碳原子的杂芳族环系,其中H原子可以被D、F、Cl、Br、I替代;两个或更多个相邻取代基R^a也可以彼此形成单环或多环、脂肪族、芳香族或杂芳族环系。

[0243]  **(III^b);**

[0244] 其中R^9是氢原子、具有1至25个碳原子的直链烷基或由化学式(IV^b)表示的(甲基)丙烯酸酯基,

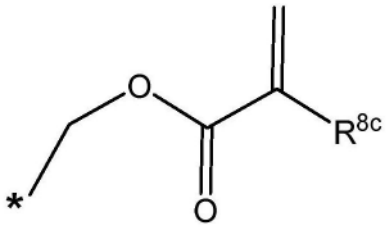
[0245]  **(IV^b);**

[0246] R^{10}是氢原子、具有1至25个碳原子的直链烷基或由化学式(V^b)表示的(甲基)丙烯酸酯基

[0247] 

(V^b);

[0248] R^{11}是氢原子、具有1至25个碳原子的直链烷基或由化学式(VI^b)表示的(甲基)丙烯酸酯基

[0249] 

(VI^b);

[0250] 其中R^8、R^{8a}、R^{8b}和R^{8c}在每次出现时各自独立地或彼此依赖地为H或CH_3;

[0251] 其中R^9、R^{10}和R^{11}中的至少一个是(甲基)丙烯酸酯基,优选R^9、R^{10}和R^{11}中的两个是(甲基)丙烯酸酯基,另一个是氢原子或具有1至25个碳原子的直链烷基,优选式(III)的(甲基)丙烯酸酯单体的电导率(S/cm)为1.0^*10^{-10}或更低,优选为5.0^*10^{-11}或更低,更优选在5.0^*10^{-11}至1.0^*10^{-15}的范围内,甚至更优选在5.0^*10^{-12}至1.0^*10^{-15}的范围内。

[0252] 更优选地,所述反应性单体由化学式(II)表示。

[0253] 在优选实施方案中,组合物的单体混合物包含化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体和选自化学式(I)的(甲基)丙烯酸酯单体和/或化学式(III)的(甲基)丙烯酸酯单体的另一种(甲基)丙烯酸酯单体。

[0254] 在本发明的优选实施方案中,组合物中含有化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体,化学式(I)的(甲基)丙烯酸酯单体与化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体的混合比为1:99至99:1(式(I):式(II)),优选为5:95至50:50,更优选为10:90至40:60,甚至更优选为15:85至35:65,优选在组合物中至少使用纯化的由化学式(I)、(II)表示的(甲基)丙烯酸酯单体,更优选化学式(I)的(甲基)丙烯酸酯单体和化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体都是由纯化方法获得或可获得的。

[0255] 在优选实施方案中,所述化学式(I)和/或化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体的沸点(B.P.)为250℃或更高,优选化学式(I)和化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体均为250℃或更高,更优选在250℃至350℃的范围内,甚至更优选在280℃至350℃的范围内,进一步更优选在300℃至348℃的范围内。

[0256] 在本发明的优选实施方案中,组合物的粘度在室温下为35cP或更低,优选在1至35cP的范围内,更优选在2至30cP的范围内,甚至更优选在2至25cP的范围内。

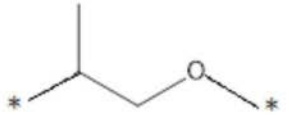
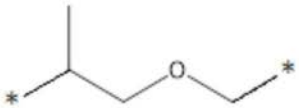
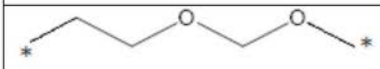
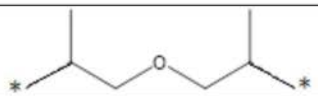
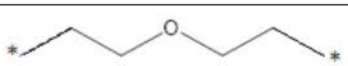
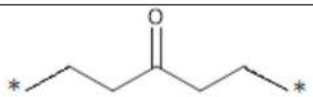
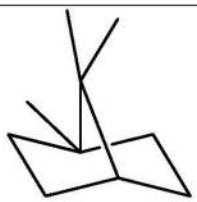
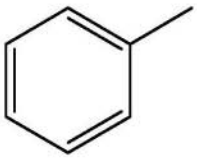
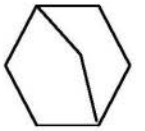
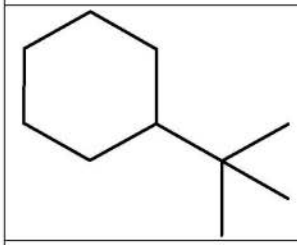
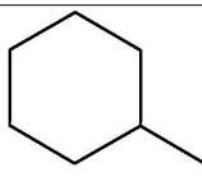
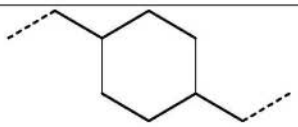
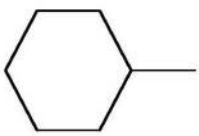
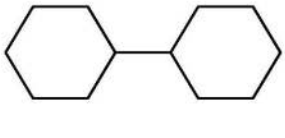
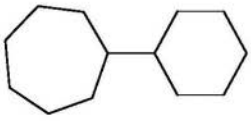
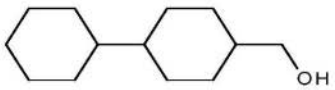
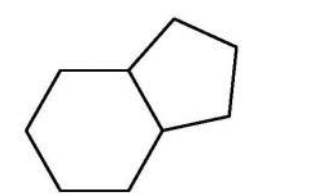
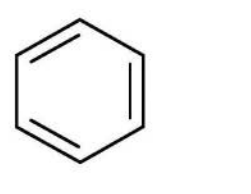
[0257] 根据本发明,所述粘度可以在室温下用振动式粘度计VM-10A(SEKONIC)测量。

[0258] https://www.sekonic.co.jp/english/product/viscometer/vm/vm_series.html

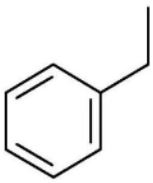
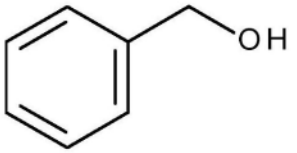
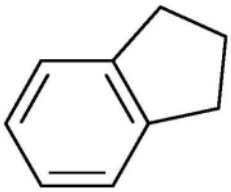
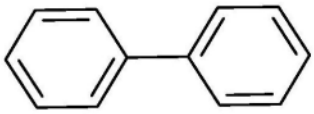
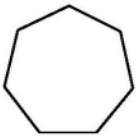
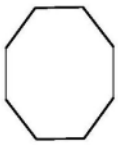
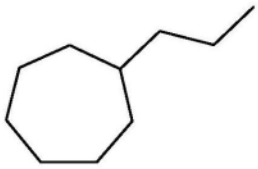
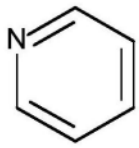
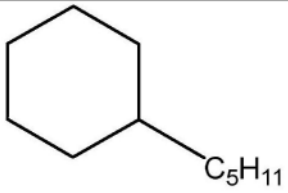
[0259] -作为基质材料的化学式(I)表示的(甲基)丙烯酸酯单体

[0260] 此外,优选地,所述式(I)的R^3和式(I)的R^4各自彼此独立地选自以下基团。

[0261]

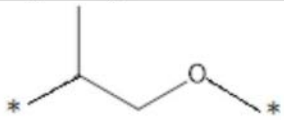
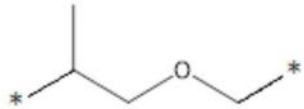
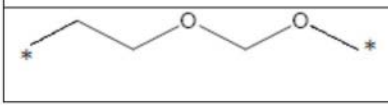
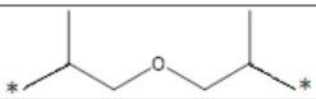
-$(CH_2)_1$-	*-$(CH_2)_2$-*	*-$(CH_2)_3$-*
-$(CH_2)_4$-	*-$(CH_2)_5$-*	*-$(CH_2)_6$-*
-$(CH_2)_7$-		
		
		
		
		
		
		

[0262]

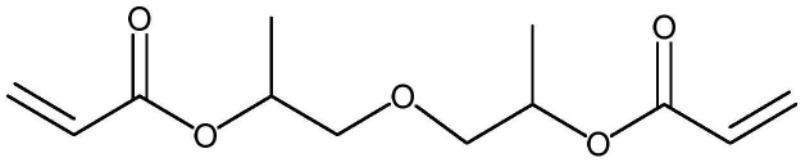
[0263] 特别优选地,所述式(I)的R^3和R^4在每次出现时独立地或不同地选自以下基团。

[0264]

-$(CH_2)_1$-	*-$(CH_2)_2$-*	*-$(CH_2)_3$-*
-$(CH_2)_4$-	*-$(CH_2)_5$-*	*-$(CH_2)_6$-*
-$(CH_2)_7$-		
		

[0265] 其中,在R^3的情况下,“*”表示与式中的氧原子的连接点,或者表示与式中的X^2的连接点,并且其中,在R^4的情况下,“*”表示与式中的氧原子的连接点,或者表示与式中的X^1的连接点。

[0266] 此外,优选地,所述式(I)是NDDA(壬二醇二丙烯酸酯;BP:342℃)、HDDMA(己二醇二甲基丙烯酸酯;BP:307)、HDDA(己二醇二丙烯酸酯;BP:295℃)或DPGDA(BP:314℃)。

[0267]  **(DPGDA)**

[0268] -由化学式(II)表示的(甲基)丙烯酸酯单体,

[0269] 据信,由以下化学式(II)表示的(甲基)丙烯酸酯单体显示出比式(I)的(甲基)丙烯酸酯单体的粘度低得多的粘度值。因此,通过将化学式(II)表示的(甲基)丙烯酸酯单体

与化学式(I)的(甲基)丙烯酸酯单体组合使用,可以实现平滑喷墨印刷所需的粘度低得多的组合物,优选不降低外部量子效率(EQE)值。

[0270] 据信,所述组合可以实现包含大量另一种材料的低粘度组合物,例如高负载的半导体发光纳米颗粒。因此,当组合物包含另一种材料时,它尤其适用于喷墨印刷。

[0271] 在本发明的优选实施方案中,对于大面积均匀喷墨印刷而言,所述化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体的沸点(B.P)为250℃或更高,优选化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体的沸点为250℃或更高,更优选在250℃至350℃的范围内,甚至更优选在280℃至350℃的范围内,进一步更优选在300℃至348℃的范围内。

[0272] 在本发明的另一个优选实施方案中,对于大面积均匀喷墨印刷而言,所述化学式(I)的(甲基)丙烯酸酯单体的沸点(B.P)和/或所述化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体的沸点(B.P)为250℃或更高,优选化学式(I)和化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体的沸点均为250℃或更高,更优选在250℃至350℃的范围内,甚至更优选在280℃至350℃的范围内,进一步更优选在300℃至348℃的范围内。

[0273] 此外,优选地,所述式(II)的R^7在每次出现时独立地或不同地选自以下基团,其中所述基团可以被R^a取代,优选它们未被R^a取代。

[0274]

*-$(CH_2)_6$-CH_3	*-$(CH_2)_7$-CH_3	*-$(CH_2)_8$-CH_3
*-$(CH_2)_9$-CH_3	*-$(CH_2)_{10}$-CH_3	*-$(CH_2)_{11}$-CH_3
*-$(CH_2)_{12}$-CH_3	*-$(CH_2)_4$-OH	*-$(CH_2)_2$-OH
*-$(CH_2)_6$-OH	*-$(CH_2)_3$-OH	*-$(CH_2)_5$-OH

[0275] 其中在1为1的情况下,“*”表示与X^3的R^6的连接点,并且在n为0的情况下,它表示与式(II)的X^3的氧原子的连接点。

[0276] 此外,优选地,所述式(II)是甲基丙烯酸月桂酯(LM,粘度6cP,BP:142℃)或丙烯酸月桂酯(LA,粘度:4.0cP,BP:313.2℃)。

[0277] 据信,相对于化学式(I)的(甲基)丙烯酸酯单体总量,较高量的化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体导致改进的组合物的EQE,并且从组合物的粘度、组合物的更好的喷墨性能的角度来看,化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体相对于化学式(I)的(甲基)丙烯酸酯单体总量的混合重量比小于50重量%是优选的。

[0278] 优选地,使用通过使用硅胶柱纯化的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0279] 据信,通过硅胶柱纯化从(甲基)丙烯酸酯单体中去除杂质导致组合物中半导体发光纳米颗粒的改进的QY。

[0280] -化学式(III)的(甲基)丙烯酸酯单体

[0281] 据信,化学式(III)的(甲基)丙烯酸酯单体可用于在喷墨印刷后改进其由该组合物制成的层的坚固性。

[0282] 根据本发明,可以使用由以下化学式(III)表示的公知的(甲基)丙烯酸酯单体来改进喷墨印刷和交联后的层的坚固性。

[0283] 非常优选地,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)用作化学式(III)的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0284] 在本发明的优选实施方案中,基于组合物中(甲基)丙烯酸酯单体总量,化学式(III)的(甲基)丙烯酸酯单体的量在0.001重量%至25重量%的范围内,更优选在0.1重

量％至15重量％的范围内,甚至更优选在1重量％至10重量％的范围内,进一步更优选在3重量％至7重量％的范围内。

[0285] 优选地,使用通过使用硅胶柱纯化的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0286] 据信,通过硅胶柱纯化从(甲基)丙烯酸酯单体中去除杂质导致组合物中半导体发光纳米颗粒的改进的QY。

[0287] 根据本发明,优选组合物被配置成显示EQE值23％或更高,优选24％或更高,并且小于95,优选小于50％。

[0288] 根据本发明,在室温下通过以下EQE测量过程来测量所述EQE,所述EQE测量过程基于使用积分球,该积分球配备有经由光纤耦合的450nm激发光源和光谱仪(Compass X,BWTEK),并且由使用空气作为参考来检测激发光的入射光子的第一测量和使用放置在积分球前面的在积分球的开口与光纤的出口之间的样品或测试单元来检测从激发光源入射透过样品的光子和从样品或测试单元发射的光子的第二测量组成,而对于这两种情况,从积分球射出的光子由光谱仪计数,并且EQE和BL计算使用以下方程进行,并且激发光和发射光的光子数是由以下波长范围上的积分来计算的;

[0289] EQE＝光子[发射光]/光子[没有放置样品时测量的激发光];

[0290] BL＝光子[样品放置时测量的激发光]/光子[没有放置样品时测量的激发光];

[0291] 如果使用绿光发光部分,则发射光:490nm-600nm,

[0292] 如果使用红光发光部分,则发射光:560nm-780nm

[0293] 激发光:390nm-490nm。

[0294] 根据本发明,在优选实施方案中,组合物的粘度在室温下为35cP或更低,优选在1至35cP的范围内,更优选在2至30cP的范围内,甚至更优选在2至25cP的范围内。

[0295] 在本发明的优选实施方案中,基于组合物总量,组合物包含10重量％或更少的溶剂,更优选为5重量％或更少,更优选为无溶剂组合物,优选组合物不包含任何选自由以下组成的组中的一种或多种的溶剂:乙二醇单烷基醚,例如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙基醚和乙二醇单丁基醚;二甘醇二烷基醚,例如二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丙基醚和二甘醇二丁基醚;丙二醇单烷基醚,例如丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单乙醚和丙二醇单丙醚;乙二醇烷基醚乙酸酯,例如甲基溶纤剂乙酸酯和乙基溶纤剂乙酸酯;丙二醇烷基醚乙酸酯,例如丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙醚乙酸酯和丙二醇单丙醚乙酸酯;酮类,例如甲基乙基酮、丙酮、甲基戊基酮、甲基异丁基酮和环己酮;醇类,例如乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、三甘醇和甘油;酯类,例如3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯和乳酸乙酯;和环状酯类,如γ-丁内酯;氯代烃,例如氯仿、二氯甲烷、氯苯,三甲基苯,例如1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯、十二烷基苯、环己基苯、1,2,3,4-四甲基苯、1,2,3,5-四甲基苯、3-异丙基联苯、3-甲基联苯、4-甲基联苯和二氯苯,优选所述溶剂是丙二醇烷基醚乙酸酯、烷基乙酸酯、乙二醇单烷基醚、丙二醇和丙二醇单烷基醚。

[0296] 据信,在组合物中小于10wt％的溶剂导致改进的喷墨打印,并且其可以避免在溶剂蒸发后,在相同像素上二次或更多次的喷墨打印。

[0297] 根据本发明,希望不添加任何溶剂来实现大面积喷墨印刷,其具有改进的均匀性而不会在喷嘴处引起任何堵塞和/或具有良好的半导体发光纳米颗粒的分散性和/或具有

良好的散射颗粒的分散性。

[0298] 根据本发明,优选地,组合物进一步包含选自以下组的一种或多种的另一种材料:

[0299] iii)另一种发光部分,其不同于本发明的发光部分,优选所述发光部分包括配体,更优选所述发光部分包括具有2至25个碳原子的烷基型配体;

[0300] iv)另一种(甲基)丙烯酸酯单体;

[0301] v)散射颗粒,和

[0302] vi)光学透明聚合物、抗氧化剂、自由基猝灭剂、光引发剂和/或表面活性剂,优选所述另一种材料是散射颗粒。

[0303] 在本发明的一些实施方案中,优选地,本发明的组合物包含

[0304] v)散射颗粒;和

[0305] vii)至少一种聚合物,其配置成使得所述聚合物能够使散射颗粒分散在组合物中;

[0306] 其中所述聚合物包含至少膦基、氧化膦基、磷酸酯基、膦酸酯基、硫醇基、叔胺、羧基、杂环基、硅烷基、磺酸、羟基、膦酸或其组合,优选所述聚合物包含叔胺、氧化膦基、膦酸或磷酸酯基。

[0307] 根据本发明,配置成使得所述聚合物能够使散射颗粒分散在组合物中的聚合物包含至少一个重复单元A,所述重复单元A包括膦基、氧化膦基、磷酸酯基、膦酸酯基、硫醇基、叔胺、羧基、杂环基、硅烷基、磺酸、羟基、膦酸或其组合,优选重复单元A包括叔胺、氧化膦基、膦酸或磷酸酯基。

[0308] 在本发明的一些实施方案中,重复单元A和重复单元B是构成重复单元。

[0309] 甚至更优选地,重复单元A包含由以下化学式(VII)表示的叔胺,$NR^{12}R^{13}R^{14}$--(VII)

[0310] 其中R^{12}是氢原子、具有1至30个碳原子的直链或支链烷基或具有1至30个碳原子的芳基;R^{13}是氢原子、具有1至30个碳原子的直链或支链烷基、或具有1至30个碳原子的芳基;R^{12}和R^{13}可以彼此相同或不同;R^{14}是单键、具有1至30个碳原子的直链或支链亚烷基、具有1至30个碳原子的亚烯基、具有1至30个碳原子的(聚)氧杂亚烷基。

[0311] 甚至更优选地,R^{12}是具有1至30个碳原子的直链或支链烷基;R^{13}是具有1至30个碳原子的直链或支链烷基;R^{12}和R^{13}可以彼此相同或不同。

[0312] 此外,优选R^{12}是甲基、乙基、正丙基或正丁基;R^{13}是甲基、乙基、正丙基或正丁基。

[0313] 根据本发明,在优选实施方案中,重复单元A不含盐。

[0314] 在本发明的优选实施方案中,聚合物是选自接枝共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物和无规共聚物的共聚物,优选所述共聚物包括重复单元A和不包括任何膦基、氧化膦基、磷酸酯基、膦酸酯基、硫醇基、叔胺、羧基、杂环基、硅烷基、磺酸、羟基、膦酸及其组合的重复单元B,更优选所述共聚物是由以下化学式(VIII)或(IX)表示的嵌段共聚物,

[0315] A_n-B_m -(VIII)

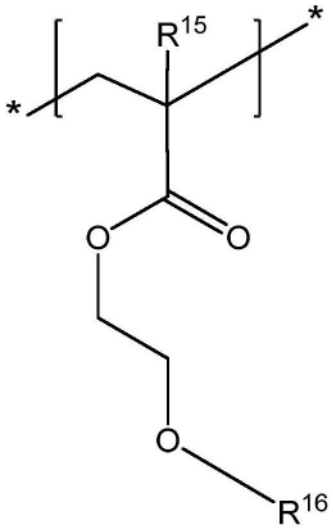
[0316] B_o-A_n-B_m -(IX)

[0317] 其中符号“A”表示重复单元A;符号“B”表示重复单元B;符号“n”、“m”和“o”在每次出现时彼此独立地或依赖地是整数1至100,优选5至75,更优选7至50;甚至更优选地,重复单元B包括选自(聚)乙烯、(聚)亚苯基、聚二乙烯基苯、(聚)醚、(聚)酯、(聚)酰胺、(聚)氨酯、(聚)碳酸酯、聚乳酸、(聚)乙烯基酯、(聚)乙烯基醚、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素

和这些的任何衍生物的聚合物链。

[0318] 在本发明的优选实施方案中,重复单元B的聚合物链是聚乙二醇。

[0319] 更优选地,重复单元B包含由以下化学式(X)表示的化学结构,

[0320] 

化学式(X)

[0321] 其中化学式(X),R^{15}为氢原子或甲基;R^{16}为具有1至10个碳原子的烷基;和n为1至5的整数,“*”表示与另一聚合物重复单元或聚合物末端的连接点。

[0322] 甚至更优选地,R^{15}可以是氢原子或甲基,R^{16}可以是乙基,n是1至5的整数。

[0323] 在本发明的一些实施方案中,半导体发光纳米颗粒的核的表面或一个或多个壳层的最外表面可以部分地或完全地被聚合物包覆。

[0324] 通过使用配体交换方法,例如Thomas Nann,Chem.Commun.,2005,1735-1736,DOI:10.1039/b-414807j中所描述的,聚合物可以被引入到半导体发光纳米颗粒的核的表面上或核的最外表面上。

[0325] 根据本发明,在一些实施方案中,相对于半导体发光纳米颗粒的总重量,所述聚合物的含量在1重量%至500重量%的范围内,更优选在20重量%至350重量%的范围内,甚至更优选在50重量%至200重量%的范围内。

[0326] 在本发明的优选实施方案中,聚合物的重均分子量(Mw)在200g/mol至30,000g/mol,优选250g/mol至5,000g/mol,更优选300g/mol至2,000g/mol的范围内。

[0327] 分子量Mw借助于GPC(=凝胶渗透色谱法)相对于内部聚苯乙烯标准物测定。

[0328] 作为聚合物,可优选使用可在非极性和/或低极性有机溶剂中溶解的市售润湿和分散添加剂。例如BYK-111、BYK-LPN6919、BYK-103、BYK-P104、BYK-163([商标],来自BYK com.)、TERPLUS MD1000系列,例如MD1000、MD1100([商标],来自Otsuka Chemical)、聚(乙二醇)甲醚胺(Sigma-Ald 767565[商标],来自Sigma Aldrich)、聚酯双-MPA树枝化基元、32羟基、1硫醇(Sigma-Ald 767115[商标],来自Sigma Aldrich)、LIPONOL DA-T/25(来自Lion Specialty ChemicalsCo.)、羧甲基纤维素(来自Polyscience等),在例如“Marc Thiry et.al.,ACSNANO,American Chemical society,Vol.5,No.6,pp 4965-4973,2011”,“Kimihiro Susumu,et.al.,J.Am.Chem.Soc.2011,133,pp 9480-9496”中公开的其他润湿和分散添加剂。

[0329] 因此,在本发明的一些实施方案中,组合物至少包含化学式(I)的(甲基)丙烯酸酯

单体、化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体和配置成使得所述聚合物能够使散射颗粒分散在组合物中的聚合物,其中化学式(I)的(甲基)丙烯酸酯单体:化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体:聚合物的混合比为10:89:1至50:40:10,优选在15:82:3至30:60:10的范围内。

[0330] 在本发明的一些实施方案中,组合物至少包含化学式(III)的(甲基)丙烯酸酯单体、化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体和配置成使得所述聚合物能够使散射颗粒分散在组合物中的聚合物,其中化学式(III)的(甲基)丙烯酸酯单体:化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体:聚合物的混合比为10:89:1至50:40:10,优选在15:82:3至30:60:10的范围内。

[0331] 在本发明的一些实施方案中,组合物包含、基本上由或者由本发明组合物的(甲基)丙烯酸酯单体衍生的或可衍生的至少一种聚合物组成。

[0332] 在本发明的优选实施方案中,所述聚合物衍生或可衍生自组合物中的所有(甲基)丙烯酸酯单体,例如,至少化学式(I)的(甲基)丙烯酸酯单体和/或化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0333] v)散射颗粒

[0334] 根据本发明,作为散射颗粒,可以使用公知的无机氧化物的小颗粒,例如SiO_2、SnO_2、CuO、CoO、Al_2O_3、TiO_2、Fe_2O_3、Y_2O_3、ZnO、ZnS、MgO;有机颗粒,例如聚合的聚苯乙烯、聚合的PMMA;无机中空氧化物,例如中空二氧化硅或任何这些的组合。基于层的固体含量总量,散射颗粒的量优选为8重量%或更少,优选在4至0重量%的范围内,更优选在1至0重量%的范围内,更优选为层和/或组合物不含任何散射颗粒。

[0335] 根据本发明,作为透明聚合物,可以优选使用例如WO 2016/134820A中描述的适用于光学器件的各种公知透明聚合物。

[0336] 根据本发明,术语“透明”是指在光学介质中使用的厚度下和在光学介质运行期间使用的波长或波长范围下,至少约60%的入射光透射。优选在70%或更大,更优选在75%或更大,最优选大于80%。

[0337] 根据本发明,术语“聚合物”是指具有重复单元并且重均分子量(Mw)为1000g/mol或更高的材料。

[0338] 分子量M_w借助于GPC(=凝胶渗透色谱法)相对于内部聚苯乙烯标准物测定。

[0339] 在本发明的一些实施方案中,透明聚合物的玻璃化转变温度(Tg)为70℃或更高且250℃或更低。

[0340] Tg是基于在差示扫描比色法中观察到的热容的变化来测量的,例如Rickey J Seyler,Assignment of the Glass Transition,ASTM publication code number(PCN)04-012490-50中所描述的。

[0341] 例如,作为透明基质材料的透明聚合物,可以优选使用聚(甲基)丙烯酸酯、环氧树脂、聚氨酯、聚硅氧烷。

[0342] 在本发明的优选实施方案中,作为透明基质材料的聚合物的重均分子量(Mw)在1,000至300,000g/mol的范围内,更优选为10,000至250,000g/mol。

[0343] 根据本发明,可以优选地使用例如WO 2016/134820A中所述的公知的抗氧化剂、自由基猝灭剂、光引发剂和/或表面活性剂。

[0344] -发光部分(110)

[0345] 在本发明的优选实施方案中,所述发光部分(110)是有机和/或无机发光材料,优

选是有机染料、无机磷光体和/或半导体发光纳米颗粒,例如量子尺寸的材料。为了清楚起见,仅反射入射光和/或吸收入射光而不发光的材料(例如,珠光颜料、彩色填充染料)不是本发明的发光部分。

[0346] 在本发明的一些实施方案中,基于第一像素(161)的总量,发光部分(110)的总量在0.1重量%至90重量%的范围内,优选为10重量%至70重量%,更优选为30重量%至50重量%。

[0347] -iii)半导体发光纳米颗粒

[0348] 根据本发明,术语"半导体"是指在室温下具有介于导体(例如铜)与绝缘体(例如玻璃)之间的电导率的材料。优选地,半导体是其电导率随温度增加的材料。

[0349] 术语"纳米尺寸"是指0.1nm至150nm,更优选3nm至50nm之间的尺寸。

[0350] 因此,根据本发明,"半导体发光纳米颗粒"是指尺寸在0.1nm至150nm,更优选3nm至50nm之间、在室温下具有介于导体(例如铜)与绝缘体(例如玻璃)之间的电导率的发光材料,优选地,半导体是其电导率随着温度增加的材料,并且尺寸在0.1nm至150nm,优选0.5nm至150nm,更优选1nm至50nm之间。

[0351] 根据本发明,术语"尺寸"是指TEM图像中面积等于暗对比度特征平均面积的圆的平均直径。

[0352] 基于由Tecnai G 2Spirit Twin T-12透射电子显微镜创建的TEM图像中的100个半导体发光纳米颗粒,计算半导体纳米尺寸发光颗粒的平均直径。

[0353] 在本发明的优选实施方案中,本发明的半导体发光纳米颗粒是量子尺寸的材料(量子材料)。更优选地,所述量子尺寸的材料是量子点。

[0354] 根据本发明,术语"量子尺寸"是指没有配体或另外的表面修饰的半导体材料本身的尺寸,其可以显示量子限制效应,如在例如ISBN:978-3-662-44822-9中所描述的。

[0355] 在本发明的优选实施方案中,所述核包括至少一种元素周期表第13族元素和一种元素周期表第15族元素,优选第13族元素为In,第15族元素为P,更优选核材料选自InP、InPZn、InPZnS、InPZnSe、InPZnSeS、InPZnGa、InPGaS、InPGaSe、InPGaSeS、InPZnGaSeS和InPGa。

[0356] 根据本发明,待合成的半导体发光纳米颗粒的核的形状类型和半导体发光纳米颗粒的形状没有特别限制。

[0357] 例如,可以合成球形、细长形、星形、多面体形、金字塔形、四足形、四面体形、片形、锥形和不规则形的核和/或半导体发光纳米颗粒。

[0358] 在本发明的一些实施方案中,核的平均直径在1.5nm至3.5nm的范围内。

[0359] 核的平均直径是根据由Tecnai G2 Spirit Twin T-12透射电子显微镜创建的TEM图像中的100个半导体发光纳米颗粒,通过测量每个单个颗粒的最长轴计算的。

[0360] 在本发明的一些实施方案中,至少一个壳层包含或由周期表第12族的第一元素和周期表第16族的第二元素组成,优选地,第一元素是Zn,第2元素是S、Se或Te;优选地,直接覆盖在所述核上的第一壳层包括或由周期表第12族的第一元素和周期表第16族的第二元素组成,优选地,第一元素是Zn,第二元素是S、Se或Te,优选地,壳层为ZnSe、ZnS、ZnS_xSe_y、$ZnSe_yTe_z$或ZnS_xTe_z,其中$0\leqslant x\leqslant 1$、$0\leqslant y\leqslant 1$、$0\leqslant z\leqslant 1$、$x+y+z=1$

[0361] 在本发明的一些实施方案中,所述壳层是合金壳层或梯度壳层,优选所述梯度壳

层是ZnS_xSe_y、$ZnSe_yTe_z$或ZnS_xTe_z,更优选是ZnS_xSe_y。

[0362] 在本发明的一些实施方案中,半导体发光纳米颗粒进一步包括位于所述壳层上的第二壳层,优选第二壳层包括或由周期表第12族的第三元素和周期表第16族的第四元素组成,更优选第三元素是Zn,第四元素是S、Se或Te,条件是第四元素和第二元素不相同。

[0363] 在本发明的优选实施方案中,第二壳层由下式(XI')表示,

[0364] $ZnS_xSe_yTe_z$-(XI')

[0365] 其中$0\leqslant x\leqslant 1$,$0\leqslant y\leqslant 1$,$0\leqslant z\leqslant 1$,$x+y+z=1$,优选地,壳层是ZnSe、ZnS_xSe_y、$ZnSe_yTe_z$或ZnS_xTe_z,条件是壳层和第二壳层不相同。

[0366] 在本发明的一些实施方案中,所述第二壳层可以是合金壳层。

[0367] 在本发明的一些实施方案中,半导体发光纳米颗粒可以进一步在第二壳层上包括一个或多个另外的壳层,作为多壳层。

[0368] 根据本发明,术语"多壳"代表由三个或更多个壳层组成的堆叠壳层。

[0369] 例如,可以优选地使用不具有壳层的量子尺寸的材料,例如CdS,CdSe,CdTe,ZnS,ZnSe,ZnSeS,ZnTe,ZnO,GaAs,GaP,GaSb,HgS,HgSe,HgSe,HgTe,InAs,InP,InPZn,InPZnS,InPZnSe,InPZnSeS,InPZnGa,InPGaS,InPGaSe,InPGaSeS,InPZnGaSeS and InPGa,InCdP,InPCdS,InPCdSe,InSb,AlAs,AlP,AlSb,Cu_2S,Cu_2Se,CuInS2,$CuInSe_2$,$Cu_2(ZnSn)S_4$,$Cu_2(InGa)S_4$;核壳量子尺寸的材料,例如CdS,CdSe,CdTe,ZnS,ZnSe,ZnSeS,ZnTe,ZnO,GaAs,GaP,GaSb,HgS,HgSe,HgSe,HgTe,InAs,InP,InPZn,InPZnS,InPZnSe,InPZnSeS,InPZnGa,InPGaS,InPGaSe,InPGaSeS,InPZnGaSeS and InPGa,InCdP,InPCdS,InPCdSe,InSb,AlAs,AlP,AlSb,Cu_2S,Cu_2Se,CuInS2,$CuInSe_2$,$Cu_2(ZnSn)S_4$,$Cu_2(InGa)S_4$作为核和ZnSe,ZnS,ZnSeS,ZnSeTe,ZnSTe,核-双层壳量子尺寸的材料,例如CdS,CdSe,CdTe,ZnS,ZnSe,ZnSeS,ZnTe,ZnO,GaAs,GaP,GaSb,HgS,HgSe,HgSe,HgTe,InAs,InP,InPZn,InPZnS,InPZnSe,InPZnSeS,InPZnGa,InPGaS,InPGaSe,InPGaSeS,InPZnGaSeS和InPGa,InCdP,InPCdS,InPCdSe,InSb,AlAs,AlP,AlSb,Cu_2S,Cu_2Se,CuInS2,$CuInSe_2$,$Cu_2(ZnSn)S_4$,$Cu_2(InGa)S_4$作为核,ZnSe,ZnS,ZnSeS,ZnSeTe,ZnSTe作为第一壳,ZnSe,ZnS,ZnSeS,ZnSeTe,ZnSTe作为第二壳,其中第一壳和第二壳不是相同的材料。

[0370] 更优选地,可以使用CdSe/CdS、CdSeS/CdZnS、CdSeS/CdS/ZnS、ZnSe/CdS、CdSe/ZnS、InP/ZnS、InP/ZnSe、InP/ZnSe/ZnS、InZnP/ZnS、InZnP/ZnSe、InZnP/ZnSe/ZnS、InGaP/ZnS、InGaP/ZnSe、InGaP/ZnSe/ZnS、InZnPS/ZnS、InZnPS ZnSe、InZnPS/ZnSe/ZnS、ZnSe/CdS、ZnSe/ZnS或这些的任何组合。进一步优选地,从毒性较小的角度来看可以使用InP/ZnS、InP/ZnSe、InP/ZnSe/ZnS、InZnP/ZnS、InZnP/ZnSe、InZnP/ZnSe/ZnS、InGaP/ZnS、InGaP/ZnSe、InGaP/ZnSe/ZnS。

[0371] 这种半导体发光纳米颗粒是公开可得的(例如来自Sigma Aldrich)和/或可以用例如在US 7,588,828 B、US 8,679,543 B和Chem.Mater.2015,27,pp 4893-4898中描述的方法合成。

[0372] 在本发明的一些实施方案中,组合物包含两种或更多种半导体发光纳米颗粒。

[0373] 在本发明的一些实施方案中,组合物包含多种半导体发光纳米颗粒。

[0374] 在本发明的一些实施方案中,基于组合物的总量,半导体发光纳米颗粒的总量在0.1重量%至90重量%的范围内,优选为10重量%至70重量%,更优选15重量%至50重

量%。

[0375] -配体

[0376] 在本发明的一些实施方案中,任选地,发光部分可以被一种或多种如上文已经描述的配体直接包覆。

[0377] 作为配体,可以使用膦和氧化膦例如三辛基膦氧化物(TOPO)、三辛基膦(TOP)和三丁基膦(TBP);膦酸例如十二烷基膦酸(DDPA)、十三烷基膦酸(TDPA)、十八烷基膦酸(ODPA)和己基膦酸(HPA);胺如例油胺、十二烷基胺(DDA)、十四烷基胺(TDA)、十六烷基胺(HDA)和十八烷基胺(ODA)、油胺(OLA),1-十八烯(ODE),芥酸、十八烷硫醇、硫醇例如十六烷硫醇和己烷硫醇;巯基羧酸,例如巯基丙酸和巯基十一酸;羧酸例如油酸、硬脂酸、肉豆蔻酸;乙酸、聚亚乙基亚胺(PEI)、单官能PEG硫醇(mPEG-硫醇)或mPEG硫醇的衍生物以及这些的任何组合。

[0378] 这种配体的实例已经在例如公开的国际专利申请WO 2012/059931 A中描述。

[0379] -组合物的用途

[0380] 在另一方面,本发明涉及本发明的组合物在电子器件、光学器件、传感器件或生物医学器件中的用途,或者用于制造电子器件、传感器件、光学器件或生物医学器件的用途。

[0381] -包含组合物的层和制造所述层的方法

[0382] 在另一方面,本发明涉及包含本发明组合物的层。

[0383] 在另一方面,本发明涉及层,其至少包含以下、基本上由以下组成或由以下组成:

[0384] X)具有至少一种配体的发光部分,优选所述发光部分具有多种配体;

[0385] XI)(甲基)丙烯酸酯聚合物;和

[0386] XII)本发明的化合物。

[0387] 在优选实施方案中,层的层厚度在1至50μm的范围内,优选5至30μm,更优选8至20μm,此外优选10至15μm。

[0388] 在另一方面,本发明涉及一种用于形成层的方法,其包含以下、基本上由以下组成或由以下组成:

[0389] S1)优选通过喷墨将本发明的组合物提供到基材上;

[0390] S2)固化组合物,优选所述固化是通过光照射进行的光固化、热固化或光固化和热固化的组合。

[0391] 在另一方面,本发明涉及通过固化组合物获得或可获得的层,或者通过本发明的方法获得或可获得的层。

[0392] 在另一方面,本发明还涉及层,其至少包含以下,基本上由以下组成或由以下组成:

[0393] X)具有至少一种配体的发光部分,优选所述发光部分具有多种配体;

[0394] XI)(甲基)丙烯酸酯聚合物;和

[0395] XII)如上文以经描述的本发明的化合物。

[0396] -颜色转换器件(100)

[0397] 颜色转换器件(100),其至少包括以下、基本上由以下组成或者由以下组成:部分地或完全地填充有权利要求20至22和24中任一项层的第一像素(161),其至少包含含有发光部分(110)的基质材料(120),以及至少包含聚合物材料的堤(150),优选地,颜色转换器

件(100)还包含支护介质(170)。

[0398] -第一像素(161)

[0399] 根据本发明,所述第一像素(161)至少包括含有发光部分(110)的基质材料(120)。在优选的实施方案中,第一像素(161)是通过固化包含至少一种丙烯酸酯单体和至少一种发光部分(110)的本发明组合物而获得的或可获得的固体层,优选地,所述固化是通过光照射的光固化、热固化或光固化和热固化的组合。

[0400] 在本发明的一些实施方案中,像素(161)的层厚度在0.1至100μm的范围内,优选为1至50μm,更优选为5至25μm。

[0401] 在本发明的一些实施方案中,颜色转换器件(100)还包括第二像素(162),优选地,器件(100)至少包括所述第一像素(161)、第二像素(162)和第三像素(163),更优选地,所述第一像素(161)是红色像素,第二像素(162)是绿色像素,第三像素(163)是蓝色像素,甚至更优选地,第一像素(161)包含红色发光部分(110R),第二彩色像素(162)包含绿色发光部分(110G),第三像素(163)不包含任何发光部分。

[0402] 在一些实施方案中,至少一个像素(160)另外在基质材料(120)中包含至少一种光散射颗粒(130),优选地,像素(160)包含多种光散射颗粒(130)。

[0403] 在本发明的一些实施方案中,所述第一像素(161)由一个像素或两个或更多个子像素组成,所述子像素被配置为在被激发光照射时发射红色,更优选地,所述子像素包含相同的发光部分(110)。

[0404] -基质材料(120)

[0405] 在优选实施方案中,基质材料(120)包含(甲基)丙烯酸酯聚合物,优选为甲基丙烯酸酯聚合物,丙烯酸酯聚合物或其组合,更优选是丙烯酸酯聚合物,甚至更优选所述基质材料(120)是由含有至少一种丙烯酸酯单体的本发明组合物获得的或可获得的,进一步更优选所述基质材料(120)是由含有至少一种二丙烯酸酯单体的本发明组合物获得的或可获得的,特别优选所述基质材料(120)是由含有至少一种二丙烯酸酯单体和单丙烯酸酯单体的本发明组合物获得的或可获得的,优选所述组合物是光敏组合物。

[0406] -堤(150)

[0407] 在本发明的一些实施方案中,堤(150)的高度在0.1至100μm的范围内,优选为1至50μm,更优选为1至25μm,进一步优选为5至20μm。

[0408] 在本发明的优选实施方案中,堤(150)被配置成确定所述第一像素(161)的面积,并且堤(150)的至少一部分直接接触到第一像素(161)的至少一部分,优选堤(150)的所述第二聚合物直接接触到第一像素(161)的第一聚合物的至少一部分。

[0409] 更优选地,所述堤(150)是光刻图案化的,并且所述第一像素(161)被堤(150)包围,优选地,所述第一像素(161)、第二像素(162)和第三像素(163)都被光刻图案化的堤(150)包围。

[0410] 在另一方面,本发明还涉及用于制造本发明的颜色转换器件(100)的方法,其至少包括以下步骤,优选地按该顺序;

[0411] Xi)将堤组合物提供到支护介质的表面上

[0412] Xii)固化堤组合物,

[0413] Xiii)对固化的所述组合物施加光图案化以制造堤和图案化的像素区域,

[0414] Xiv)优选通过喷墨将本发明的组合物提供到至少一个像素区域,

[0415] Xv)固化组合物,优选地,所述颜色转换器件(100)还包含支护介质(170)。

[0416] 在另一方面,本发明还涉及通过本发明的方法可获得或获得的颜色转换器件(100)。

[0417] 在另一方面,本发明涉及本发明的颜色转换器件(100)在光学器件(300)中的用途,所述光学器件(300)包含至少一个被配置为调制光或被配置为发射光的功能介质(320、420、520)。

[0418] 此外,在另一方面,本发明进一步涉及光学器件(300),其至少包含以下、基本上由以下组成或由以下组成:被配置为调制光或被配置为发射光的一种功能介质(320、420、520)和本发明的颜色转换器件(100)。

[0419] 优选实施方案

[0420] 1.组合物,优选为可光固化组合物,其至少包含以下、基本上由以下组成或由以下组成;

[0421] i)具有至少一种配体的发光部分,优选所述发光部分具有多种配体;

[0422] ii)至少一种反应性单体或两种或更多种反应性单体的单体混合物;和

[0423] iii)化合物,

[0424] 其中所述化合物包含选自以下的至少一种基团:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基;以及具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基,其中上述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;

[0425] 或

[0426] 选自以下的至少一种基团:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基,其中一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基,具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烯基;优选地,所述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代;

[0427] 其中所述化合物的分子量为2000或更小,优选1000或更小,甚至更优选500或更小,并且所述化合物的分子量为100或更大,优选200或更大,甚至更优选300或更大。这意味着,本发明的化合物不是聚合物。它是单体或低聚物。

[0428] 2.实施方案1所述的组合物,其中所述化合物还包含选自膦基、氧化膦基、磷酸酯基、膦酸酯基、硫醇基、叔胺、羧基、杂环基、硅烷基、磺酸、羟基、膦酸中的一种或多种的至少一个基团,优选所述基团是磷酸酯基、膦酸酯基、硫醇基、羧基或这些基团的任意组合,更优选是硫醇基。

[0429] 3.前述实施方案中的任一项所述的组合物,其中所述化合物是极性配体,其为选自以下中的一种或多种:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原

子的不饱和或饱和支链烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基;以及具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基,其中上述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;并且

[0430] 所述配体是选自以下的非极性配体:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烯基,其中所述非极性配体的基团的一个或多个不相邻CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者

[0431] 所述化合物是非极性配体,其为选自以下的一种或多种:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烯基,其中所述非极性配体的基团的一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;并且

[0432] 所述配体是选自以下的极性配体:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基,其中上述基团的一个或多个不相邻CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代。

[0433] 4.前述实施方案中的任一项所述的组合物,其中组合物中添加的所述化合物(T)的总量根据下式(I^a)和(II^a)确定,

[0434] $Tch=(Pl-Pm)*Al/(Pm-P)-(I^a)$

[0435] Pl:发光部分的配体的极性值

[0436] Pm:在组合物中使用两种或更多种反应性单体的单体混合物时,单体混合物的极性值

[0437] Al:配体总量

[0438] P:化合物的极性值

[0439] Tch:化合物的预定总量

[0440] $T=Tch*Z-(II^a)$

[0441] $0.5\leqslant Z\leqslant 1.5$,优选$0.7\leqslant Z\leqslant 1.3$,更优选$0.8\leqslant Z\leqslant 1.2$;

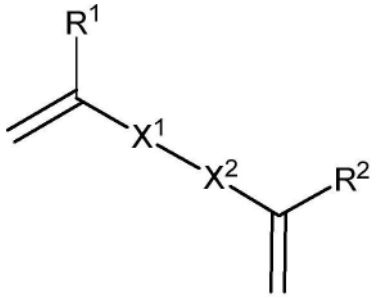
[0442] T:化合物总量。

[0443] 5.前述实施方案中的任一项所述的组合物,其中所述化合物的总重量与所述发光部分的总重量之比在0.6:40至1:3的范围内;在所述发光部分是无机发光材料的情况下,化合物的重量与无机发光材料的无机部分的重量之比在0.003至3.2的范围内。

[0444] 6.前述实施方案中的任一项所述的组合物,其中所述反应性单体为选自单(甲基)丙烯酸酯单体、二(甲基)丙烯酸酯单体和/或三(甲基)丙烯酸酯单体的(甲基)丙烯酸酯单体;

[0445] 优选地,所述单体混合物的反应性单体各自独立地选自单(甲基)丙烯酸酯单体、二(甲基)丙烯酸酯单体和/或三(甲基)丙烯酸酯单体。

[0446] 7.实施方案6所述的组合物,所述二(甲基)丙烯酸酯单体由以下化学式(I^b)表示,所述单丙烯酸酯单体由以下化学式(II^b)表示,和/或所述三(甲基)丙烯酸酯单体由以下化学式(III^b)表示;

[0447] 

(I^b)

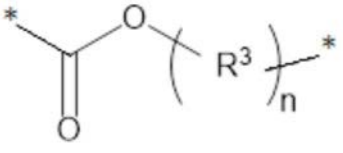
[0448] 其中

[0449] X^1是未取代或取代的烷基或芳基,其中烷基或芳基的一个或多个不相邻的CH_2基团可以被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者X^1是酯基,优选所述烷基具有1至45个碳原子,优选所述芳基具有3至45个碳原子;

[0450] X^2是未取代或取代的烷基、芳基,其中烷基或芳基的一个或多个不相邻的CH_2基团可以被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者X^1是酯基,优选所述烷基具有1至45个碳原子,优选所述芳基具有3至45个碳原子;

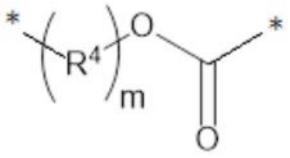
[0451] R^1是氢原子、为Cl、Br或F的卤素原子、甲基、烷基、芳基,其中烷基或芳基的一个或多个不相邻的CH_2基团可以被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者X^1是酯基;优选所述酯基是羧酸基,优选所述烷基具有1至45个碳原子,优选所述芳基具有3至45个碳原子;

[0452] R^2是氢原子、为Cl、Br或F的卤素原子、甲基、烷基、芳基,其中烷基或芳基的一个或多个不相邻的CH_2基团可以被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;或者X^1是酯基;优选所述酯基是羧酸基,优选所述烷基具有1至45个碳原子,优选所述芳基具有3至45个碳原子;

[0453] 优选地,符号X^1是  ,

[0454] 其中,式左侧的"*"表示与式(I)的端基C=CR^1的碳原子的连接点,右侧的"*"表示与式(I)的符号X^2的连接点;

[0455] n是0或1;

[0456] 优选地,符号X^2是 ,

[0457] 其中,式左侧的"*"表示与式(I)的符号X1的连接点,右侧的"*"表示与式(I)的端基C═CR^2的连接点;

[0458] m是0或1;

[0459] 优选地,至少m或n是1;

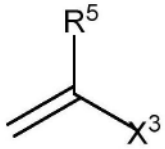
[0460] R^3是具有1至25个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基,具有3至25个碳原子的环烷基或具有3至25个碳原子的芳基,优选R^3是具有1至15个碳原子,更优选1至5个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基,

[0461] 其可被一个或多个基团R^a取代,其中一个或多个不相邻的CH_2基团可被R^aC═CR^a、C≡C、$Si(R^a)_2$、$Ge(R^a)_2$、$Sn(R^a)_2$、C═O、C═S、C═Se、C═NR^a、P(═O)(R^a)、SO、SO_2、NR^a、OS或$CONR^a$替代,且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;

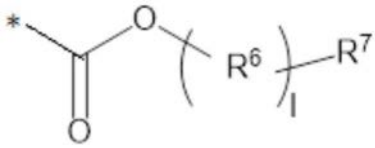
[0462] R^4是具有1至25个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基,具有3至25个碳原子的环烷基或具有3至25个碳原子的芳基,优选R^4是具有1至15个碳原子,更优选1至5个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基,

[0463] 其可被一个或多个基团R^a取代,其中一个或多个不相邻的CH_2基团可被R^aC═CR^a、C≡C、$Si(R^a)_2$、$Ge(R^a)_2$、$Sn(R^a)_2$、C═O、C═S、C═Se、C═NR^a、P(═O)(R^a)、SO、SO_2、NR^a、OS或$CONR^a$替代,且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;

[0464] R^a在每次出现时相同或不同地是H、D或具有1至20个碳原子的烷基、具有3至40个碳原子的环烷基或烷氧基、具有5至60个环碳原子的芳族环系或具有5至60个碳原子的杂芳族环系,其中H原子可以被D、F、Cl、Br、I替代;两个或更多个相邻取代基R^a也可以彼此形成单环或多环、脂肪族、芳族或杂芳族环系。

[0465]  **(II^b)**

[0466] X^3为未取代的或取代的烷基、芳基或烷氧基;

[0467] 优选地,符号X^3是 

[0468] 其中式左侧的"*"表示与式(I)的端基C═CR^5的连接点;

[0469] l是0或1;

[0470] R^5是氢原子、为Cl、Br或F的卤素原子、甲基、烷基、芳基、烷氧基、酯基或羧酸基;

[0471] R^6是具有1至25个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基,其中括号中的R^6不是聚亚烷氧基的重复单元,优选R^6是具有1至15个碳原子,更优选1至5个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基,

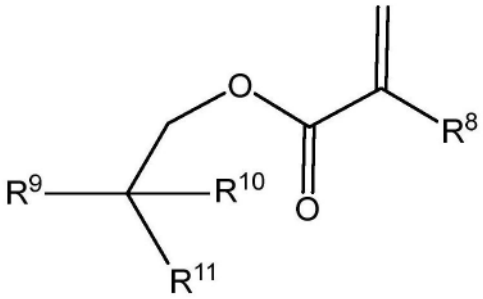
[0472] 其可被一个或多个基团R^a取代,其中一个或多个不相邻的CH_2基团可被R^aC═CR^a、C

≡C、Si(R^a)$_2$、Ge(R^a)$_2$、Sn(R^a)$_2$、C=O、C=S、C=Se、C=NR^a、P(=O)(R^a)、SO、SO_2、NR^a、OS或$CONR^a$替代,且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;

[0473] R^7是具有1至25个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基,优选R^7是具有1至15个碳原子,更优选1至5个碳原子的直链亚烷基或亚烷氧基,

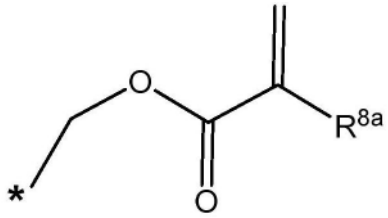
[0474] 其可被一个或多个基团R^a取代,其中一个或多个不相邻的CH_2基团可被R^aC=CR^a、C≡C、Si(R^a)$_2$、Ge(R^a)$_2$、Sn(R^a)$_2$、C=O、C=S、C=Se、C=NR^a、P(=O)(R^a)、SO、SO_2、NR^a、OS或$CONR^a$替代,且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;

[0475] R^a在每次出现时相同或不同地是H、D或具有1至20个碳原子的烷基、具有3至40个碳原子的环烷基或烷氧基、具有5至60个环碳原子的芳香族环系或具有5至60个碳原子的杂芳族环系,其中H原子可以被D、F、Cl、Br、I替代;两个或更多个相邻取代基R^a也可以彼此形成单环或多环、脂肪族、芳香族或杂芳族环系。

[0476] 

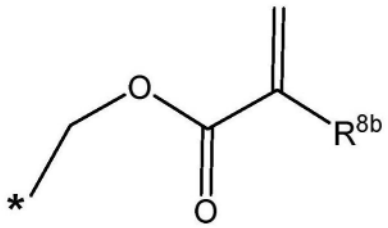
(III^b);

[0477] 其中R^9是氢原子、具有1至25个碳原子的直链烷基或由化学式(IV^b)表示的(甲基)丙烯酸酯基,

[0478] 

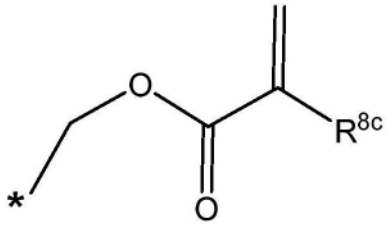
(IV^b);

[0479] R^{10}是氢原子、具有1至25个碳原子的直链烷基或由化学式(V^b)表示的(甲基)丙烯酸酯基

[0480] 

(V^b);

[0481] R^{11}是氢原子、具有1至25个碳原子的直链烷基或由化学式(VI^b)表示的(甲基)丙烯酸酯基

[0482] 

(VI^b);

[0483] 其中R^8、R^{8a}、R^{8b}和R^{8c}在每次出现时各自独立地或彼此依赖地为H或CH_3;

[0484] 其中R^9、R^{10}和R^{11}中的至少一个是(甲基)丙烯酸酯基,优选R^9、R^{10}和R^{11}中的两个是(甲基)丙烯酸酯基,另一个是氢原子或具有1至25个碳原子的直链烷基,优选式(III)的(甲基)丙烯酸酯单体的电导率(S/cm)为$1.0*10^{-10}$或更低,优选为$5.0*10^{-11}$或更低,更优选在$5.0*10^{-11}$至$1.0*10^{-15}$的范围内,更优选在$5.0*10^{-12}$至$1.0*10^{-15}$的范围内。

[0485] 8.前述实施方案中的任一项所述的组合物,其中所述化学式(I)和/或化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体的沸点(B.P.)为250℃或更高,优选化学式(I)和化学式(II)的(甲基)丙烯酸酯单体均为250℃或更高,更优选在250℃至350℃的范围内,甚至更优选在280℃至350℃的范围内,此外优选在300℃至348℃的范围内。

[0486] 9.前述实施方案中的任一项所述的组合物,其中在25℃、剪切速率1000[1/s]下通过流变仪测量的组合物的室温下的粘度为35cP或更低,优选在1至35cP的范围内,更优选在2至30cP的范围内,甚至更优选在2至25cP的范围内。

[0487] 10.前述实施方案中的任一项所述的组合物,其包含选自以下组的一种或多种的另一种材料:

[0488] iii)另一种发光部分,其不同于实施方案1中的发光部分;

[0489] iv)另一种(甲基)丙烯酸酯单体;

[0490] v)散射颗粒,和

[0491] vi)光学透明聚合物、抗氧化剂、自由基猝灭剂、光引发剂和/或表面活性剂,优选所述另一种材料是散射颗粒,优选所述另一种材料是散射颗粒。

[0492] 11.前述实施方案中的任一项所述的组合物,其中基于组合物总量,组合物包含10重量%或更少的溶剂,更优选为5重量%或更少,更优选为无溶剂组合物,优选组合物不包含任何选自由以下组成的组中的一种或多种的溶剂:乙二醇单烷基醚,例如乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙基醚和乙二醇单丁基醚;二甘醇二烷基醚,例如二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丙基醚和二甘醇二丁基醚;丙二醇单烷基醚,例如丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单乙醚和丙二醇单丙醚;乙二醇烷基醚乙酸酯,例如甲基溶纤剂乙酸酯和乙基溶纤剂乙酸酯;丙二醇烷基醚乙酸酯,例如丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙醚乙酸酯和丙二醇单丙醚乙酸酯;酮类,例如甲基乙基酮、丙酮、甲基戊基酮、甲基异丁基酮和环已酮;醇类,例如乙醇、丙醇、丁醇、已醇、环已醇、乙二醇、三甘醇和甘油;酯类,例如3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯和乳酸乙酯;和环状酯类,如γ-丁内酯;氯代烃,例如氯仿、二氯甲烷、氯苯,三甲基苯,例如1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯、十二烷基苯、环已基苯、1,2,3,4-四甲基苯、1,2,3,5-四甲基苯、3-异丙基联苯、3-甲基联苯、4-甲基联苯和二氯苯,优选所述溶剂是丙二醇烷基醚乙酸酯、烷基乙酸酯、乙二醇单烷基醚、丙二醇和丙二醇单烷基醚。

[0493] 12.用于制备组合物的方法,其包括以下、基本上由以下组成或者由以下组成:

[0494] I)确定发光部分的配体的极性值和/或发光部分的配体的化学结构;

[0495] II)基于配体的极性值和/或发光部分的化学结构选择化合物,以改变组合物中所有配体的极性值和化合物的极性值之和;

[0496] III)至少将步骤(I)的发光部分与反应性单体或单体混合物混合以获得组合物;

[0497] IV)在所述组合物中使用单一反应性单体的情况下确定反应性单体的极性值,或者在组合物中使用两种或更多种反应性单体的单体混合物的情况下确定单体混合物的极性值;

[0498] V)任选地,基于发光部分的配体的极性值确定所述化合物的量;

[0499] 其中所述化合物在步骤III)之前、步骤III)中或步骤III)之后、优选在步骤III)中或步骤III)之后添加。

[0500] 优选所述配体是直接连接到发光部分上的多种配体,并且将步骤I)中的所述确定应用于所述多种配体,当所述配体是选自以下的非极性配体时:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烯基,其中所述非极性配体基团的一个或多个不相邻CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;优选所述化合物是极性配体,其选自具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基;以及具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基,其中上述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;当所述配体是选自以下的极性配体时:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烷基,其中上述基团的一个或多个不相邻CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;所述化合物是非极性配体,其选自具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链环状烷基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链环状烯基,其中所述非极性配体基团的一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代。

[0501] 13.由实施方案12所述的方法获得或可获得的组合物。

[0502] 14.用于形成层的方法,其包括以下、基本上由以下组成或由以下组成:

[0503] S1)优选通过喷墨将实施方案1至10中任一项的组合物提供到基材上;

[0504] S2)固化组合物,优选所述固化是通过光照射的光固化、热固化或光固化和热固化的组合。

[0505] 15.通过固化实施方案1至10中任一项的组合物获得或可获得的层或由实施方案14所述的方法获得或可获得的层。

[0506] 16.层,其至少包含以下、基本上由以下组成或由以下组成:

[0507] X)具有至少一种配体的发光部分,优选所述发光部分具有多种配体;

[0508] XI)(甲基)丙烯酸酯聚合物;和

[0509] XII)化合物,

[0510] 其中所述化合物包含选自以下的至少一种基团:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基,其中一个或多个不相邻的CH_2基团被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;具有1至45个碳原子的不饱和或饱和直链烷氧基或具有3至45个碳原子的不饱和或饱和支链烷氧基;具有5至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷氧基、具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷氧基、具有4至45个碳原子的不饱和或饱和环状烷氧基,

[0511] 或

[0512] 选自以下的至少一种基团:具有1至80个碳原子的不饱和或饱和直链烷基或具有3至80个碳原子的不饱和或饱和支链烷基,其中一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I、CN或NO_2替代;具有2至45个碳原子的直链烯基;具有3至45个碳原子的支链烯基;具有4至45个碳原子的不饱和或饱和直链芳基烷基,具有6至45个碳原子的不饱和或饱和支链芳基烷基;具有5至45个碳原子的直链芳基烯基,具有6至45个碳原子的支链芳基烯基,具有4至45个碳原子的不饱和或饱和环状烷基,具有4至45个碳原子的环状烯基;优选地,所述基团的一个或多个不相邻的CH_2基团未被氧原子、C=O、C=S、C=Se、C=NH、SiH_2、SO、SO_2、OS或CONH替代;

[0513] 其中所述化合物的分子量为2000或更小,优选1000或更小,甚至更优选500或更小,并且所述化合物的分子量为100或更大,优选200或更大,甚至更优选300或更大。

[0514] 17.颜色转换器件(100),其至少包括以下、基本上由以下组成或由以下组成:部分或全部填充有实施方案15或16所述的层的第一像素(161),其至少包括包含发光部分(110)的基质材料(120),以及至少包含聚合物材料的堤(150),优选颜色转换器件(100)还包含支护介质(170)。

[0515] 18.光学器件(300),其至少包含以下、基本上由以下组成或由以下组成:一种被配置成调制光或被配置成发射光的功能介质(320,420,520),以及实施方案17所述的任一种颜色转换器件(100)。

[0516] 发明的技术效果

[0517] 在含有反应性单体或两种或更多种反应性单体的单体混合物的组合物中改进的发光部分的均匀分散性,改进的组合物中散射颗粒的均匀分散性,优选改进的发光颗粒和散射颗粒二者的均匀分散性,更优选在没有溶剂的情况下改进的发光部分和/或散射颗粒的均匀分散性;具有适合喷墨印刷的较低粘度的组合物,优选即使与高负载的发光部分和/

或散射颗粒混合也能保持较低粘度、甚至更优选不含溶剂的组合物;用于大面积均匀印刷的具有较低蒸气压的组合物;一种在喷墨印刷期间/之后实现喷墨印刷喷嘴周围无残留或减少残留的新型组合物,改进的组合物中发光部分的QY和/或EQE,改进的印刷后发光部分的QY和/或EQE;改进的热稳定性;易于印刷而不会在印刷喷嘴处堵塞;组合物易于处理,改进的印刷性能;制造工艺简单;改进的蓝光吸收率;改进的喷墨印刷后由组合物制成的层的坚固性。

[0518] 以下的工作实施例1-12提供了本发明的描述,以及它们的制造的详细描述。

[0519] 工作实施例

[0520] mPEG350-SH:聚乙二醇甲醚硫醇,平均Mn 350

[0521] mPEG800-SH:聚乙二醇甲醚硫醇,平均Mn 800

[0522] LA:丙烯酸月桂酯

[0523] HDDA:1,6-己二醇二丙烯酸酯

[0524] 工作实施例1:基质的制备

[0525] 向0.04g Irganox(TM)819中加入2.368g LA和0.592g HDDA。摇动混合物直至Irganox(TM)819完全溶解。

[0526] 比较例1:红色QD油墨的制备

[0527] 将0.75g实施例1中获得的基质、0.25g分散在庚烷中的具有十二烷基作为配体的InP基红色QD(核-双层壳)在玻璃烧瓶中混合,挥发物在30℃真空下在旋转蒸发器上蒸发。在Schlenk线上在60mTorr的真空下除去剩余的挥发物。

[0528] 工作实施例2:用mPEG350-SH制备红色QD油墨

[0529] 将0.05g mPEG350-SH溶解在1mL甲苯中,加入0.25g分散在庚烷中的具有十二烷基作为配体的InP基红色QD,并搅拌混合物1.5小时。然后加入0.7g实施例1中获得的基质,挥发物在30℃真空下在旋转蒸发器上蒸发。在Schlenk线上60mTorr的真空下除去剩余的挥发物。

[0530] 工作实施例3:用mPEG800-SH制备红色QD油墨

[0531] 除了使用mPEG800-SH代替mPEG350-SH之外,以与上述工作实施例2中描述的相同的方式制备具有mPEG800-SH的红色QD油墨。

[0532] 工作实施例4:分散性试验

[0533] 工作实施例2、3中获得的红色QD油墨和比较例1中获得的红色QD油墨在室温下储存在大气条件下。

[0534] 与没有任何添加配体的比较例1相比,工作实施例2、3的红色QD油墨(尤其是工作实施例2、3的红色QD油墨)显示出优异的分散性。

[0535] 工作实施例5:喷嘴板润湿试验

[0536] 喷嘴板润湿试验如下所述进行。

[0537] 将在工作实施例2、3中获得的QD油墨和在比较例中获得的QD油墨各自单独地滴加到各自的印刷头(Dimatix DMP-2831材料打印机,富士胶片)的喷嘴板上,然后通过用清洁垫吸收来去除滴下的油墨。目视观察每个喷嘴板表面的清洁度。

[0538] 结果

[0539] QD油墨2、3在喷嘴板上被很好地排斥。滴加QD油墨2、3的喷嘴板的表面在用垫清洁

后非常干净。表明在喷墨印刷过程中,油墨组合物尤其是本发明的QD油墨2、3可以顺利地将油墨喷射到基材上,而不会造成堵塞,不会残留在喷墨机的喷嘴周围,也不会残留在喷嘴表面上或周围。

[0540] 工作实施例6:用于具有非极性配体(十二烷硫醇(DDT))的QD的DLS评价的样品制备

[0541] 在溶剂中加入mPEG350SH和分散在庚烷中的InP基核-双层壳(ZnSe/ZnS)QD。溶剂中的QD比例为0.5重量%,溶剂比例为98.3重量%。mPEG350SH相对于DDT的重量比例为0至91%。溶剂为庚烷、LA、HDDA和LA+HDDA。

[0542] 工作实施例7:用于具有非极性配体(十二烷酸)的QD的DLS评价的样品制备

[0543] 在溶剂中加入mPEG350SH、(油酸)和分散在庚烷中的QD(InP基ZnSe/ZnS双层壳)。溶剂中的QD比例为0.5重量%,溶剂比例为97.8重量%。mPEG350SH相对于十二烷酸的重量比为0~103%。(油酸相对于十二烷酸为41重量%。)溶剂为庚烷、LA和LA+HDDA。

[0544] 工作实施例8:用于具有极性配体(mPEG-SH)的QD的DLS评价的样品制备

[0545] 在溶剂中加入DDT(或油酸)和分散在PGMEA中的QD。溶剂中的QD比例为0.5重量%,溶剂比例为97.8重量%。DDT相对于mPEG-SH的重量比例为0至107%。(油酸相对于mPEG-SH的重量比例为55%。)溶剂为PGMEA、LA、HDDA和LA+HDDA。

[0546] 工作实施例9:具有非极性配体的QD、具有极性配体的QD、溶剂的汉森溶解度参数(HSP)的计算

[0547] 分子的HSP(δD,δP,δH)由HSPiP软件(pirica.com)计算。

[0548] 庚烷的HSP用于具有非极性配体的QD,因为非极性配体中的-SH、-COOH部分粘附在QD表面。

[0549] 聚乙二醇二甲醚的HSP用于具有极性配体的QD,因为DDT中的-SH部分粘附在QD表面。

[0550] 混合溶剂的HSP是通过以下相加规则来确定的。

[0551] 实施例10:用mPEG350SH制备含有具有DDT配体的QD的红色QD油墨

[0552] mPEG 350SH相对于DDT的重量比例为91%

[0553]

组成	
InP 基核-ZnSe/ZnS 双层壳 QD (配体: C12SH)	34.31%
mPEG-SH(MW350)	5.12%
LA	47.32%
HDDA	11.83%
Omnirad819	0.93%
Irganox1010	0.48%
总计	100.00%

[0554] 比较例2:含有具有DDT配体的QD的红色QD油墨的制备

[0555]

组成	
InP 基核-ZnSe/ZnS 双层壳 QD (配体: C12SH)	35.00%
LA	50.80%
HDDA	12.70%
Omnirad819	1.00%
Irganox1010	0.50%
总计	100.00%

[0556] 工作实施例11:用mPEG350SH制备包含具有十二烷酸配体的QD的红色QD油墨

[0557] mPEG350SH相对于十二烷酸的重量比例为103%。

[0558]

组成	
InP 基核-ZnSe/ZnS 双层壳 QD (十二烷酸配体)	40.00%
mPEG-SH(MW350)	4.80%
LA	42.96%
HDDA	10.74%
Omnirad819	1.00%
Irganox1010	0.50%
总计	100.00%

[0559]

[0560] 比较例3:包含具有十二烷酸配体的QD的红色QD油墨的制备

[0561]

组成	
InP 基核-ZnSe/ZnS 双层壳 QD (十二烷酸配体)	40.00%
LA	46.80%
HDDA	11.70%
Omnirad819	1.00%
Irganox1010	0.50%
总计	100.00%

[0562] 工作实施例12:用油酸制备包含具有mPEG-SH配体的QD的红色QD油墨

[0563] 油酸(OA)相对于mPEG-SH配体的重量比例为55%

[0564]

组成	
InP 基核-ZnSe 双层壳 QD (mPEG-SH 配体)	40.00%
OA	4.80%
LA	10.74%
HDDA	42.96%
Omnirad819	1.00%
Irganox1010	0.50%
总计	100.00%

[0565] 结果

[0566] 表1示出了工作实施例6的DLS测量结果。表2示出了工作实施例7的DLS测量结果。向含有具有非极性配体的QD和反应性单体的QD油墨溶液中添加极性配体控制了QD的累积尺寸,小的QD尺寸显示出没有QD聚集并且分散性良好。向QD油墨溶液中加入非极性和极性配体也可以控制反应性单体中QD的尺寸。

[0567] 表1

[0568]

mPEG350SH 相对于 DDT 的重量比例	QD 的累积尺寸 [nm]				
	庚烷	LA	LA/HDDA 90/10	LA/HDDA 80/20	LA/HDDA 70/30
0%	14	690	不分散	不分散	不分散
16%	16	15	95	961	不分散
33%	34	15	14	192	836
49%	54	15	-	14	469
66%	892	15	-	14	15
82%	>1000	15	-	14	14
91%	>1000	17	16	16	15

[0569]

QD 的累积尺寸 [nm]		
LA/HDDA 60/40	LA/HDDA 40/60	HDDA
不分散	不分散	不分散
不分散	不分散	不分散
不分散	不分散	不分散
不分散	不分散	不分散
518	不分散	不分散
263	不分散	不分散
254	820	462

[0570] 表2

[0571]

mPEG350SH 相对于十二烷酸的重量比例	QD 的累积尺寸 [nm]			
	庚烷	LA	LA/HDDA 90/10	LA/HDDA 80/20
0%	38	83	53	268
62%	不分散	25	25	22
103%	不分散	23	25	20

[0572]

62% +油酸(41%)	不分散	21	22	18

[0573] 表3示出了工作实施例8的DLS测量的结果。将非极性配体添加到含有具有极性配体的QD和反应性单体的QD油墨溶液中控制了QD的累积尺寸,小的QD的累积尺寸显示出没有QD聚集以及在反应性单体中的分散性良好。

[0574] 表3

[0575]

DDT,油酸相对于mPEGSH的重量比例	QD的累积尺寸 [nm]			
	PGMEA	HDDA	LA/HDDA 20/80	LA/HDDA 40/60
0%	12	19	951	不分散
17% (DDT)	13	24	17	428
32% (DDT)	13	21	14	17
70% (DDT)	11	108	13	13
107% (DDT)	160	625	13	-
55% (油酸)	12	15	18	459

[0576]

QD的累积尺寸 [nm]		
LA/HDDA 60/40	LA/HDDA 80/20	LA
不分散	不分散	不分散
不分散	不分散	不分散
525	不分散	不分散
15	28	229
-	16	207
不分散	不分散	不分散

[0577] 表4示出了工作实施例8的HSP计算的结果。δD是分散力。δP是极性力。δH是氢键力。混合极性配体和非极性配体可以控制HSP接近反应性单体的HSP。良好分散的样品需要QD与反应性单体之间的接近的HSP。

[0578] 表4

[0579]

	δD	δP	δH
非极性配体(庚烷)	15.3	0	0
极性配体(聚乙二醇二甲醚)	16.0	5.6	7.1
(非极性配体)/(极性配体)50/50	15.7	2.8	3.6
LA	16.0	2.4	3.2
HDDA	16.3	3.9	5.1
PGMEA	15.6	5.6	9.8
LA/HDDA 80/20	16.1	2.7	3.5

LA/HDDA 20/80	16.3	3.6	4.7

[0580] 与比较例2、3相比,实施例10、11、12的红色QD油墨显示出优异的分散性。

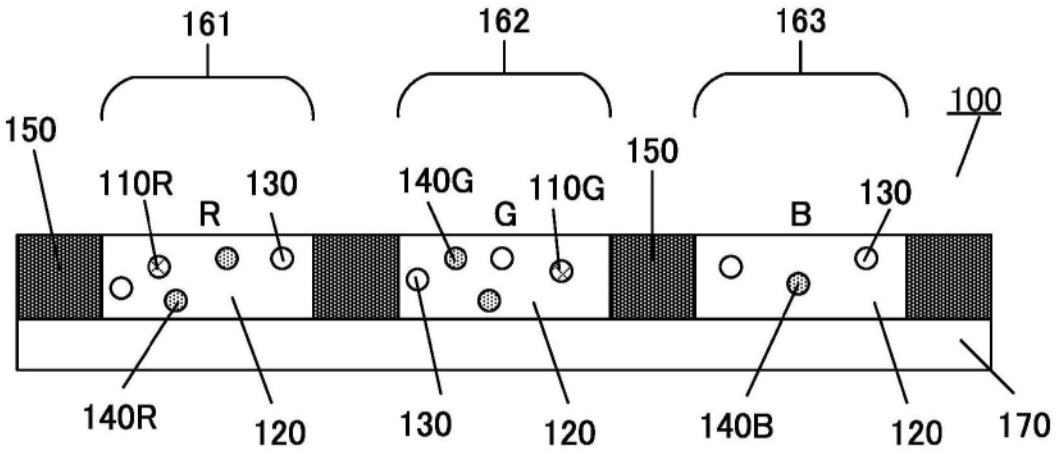

161
162
163
100
150
110R
130
140G
110G
150
130
R
G
B
140R
120
130
120
140B
120
170

图1

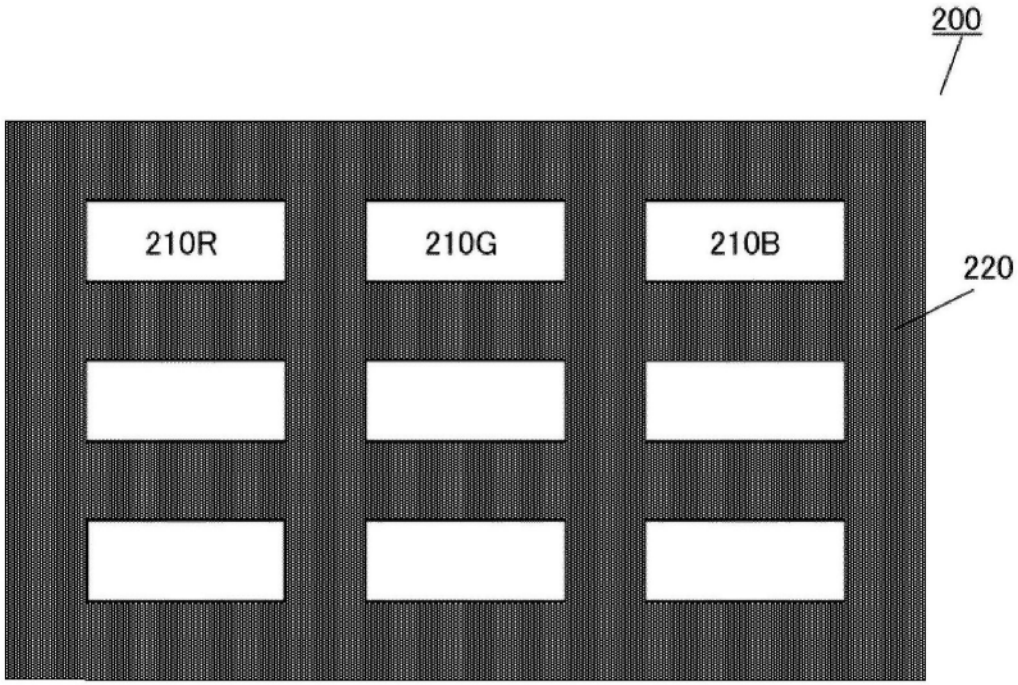

200
210R
210G
210B
220

图2

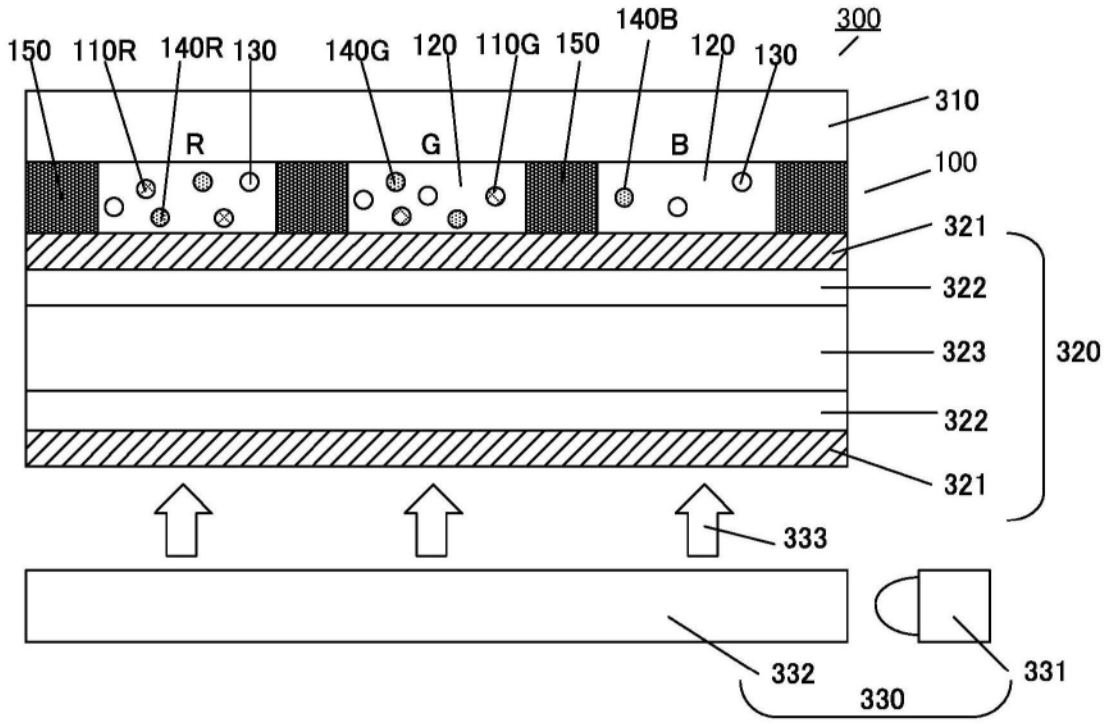

300
150
110R
140R
130
140G
120
110G
150
140B
120
130
310
100
R
G
B
321
322
323
320
322
321
333
332
331
330

图3

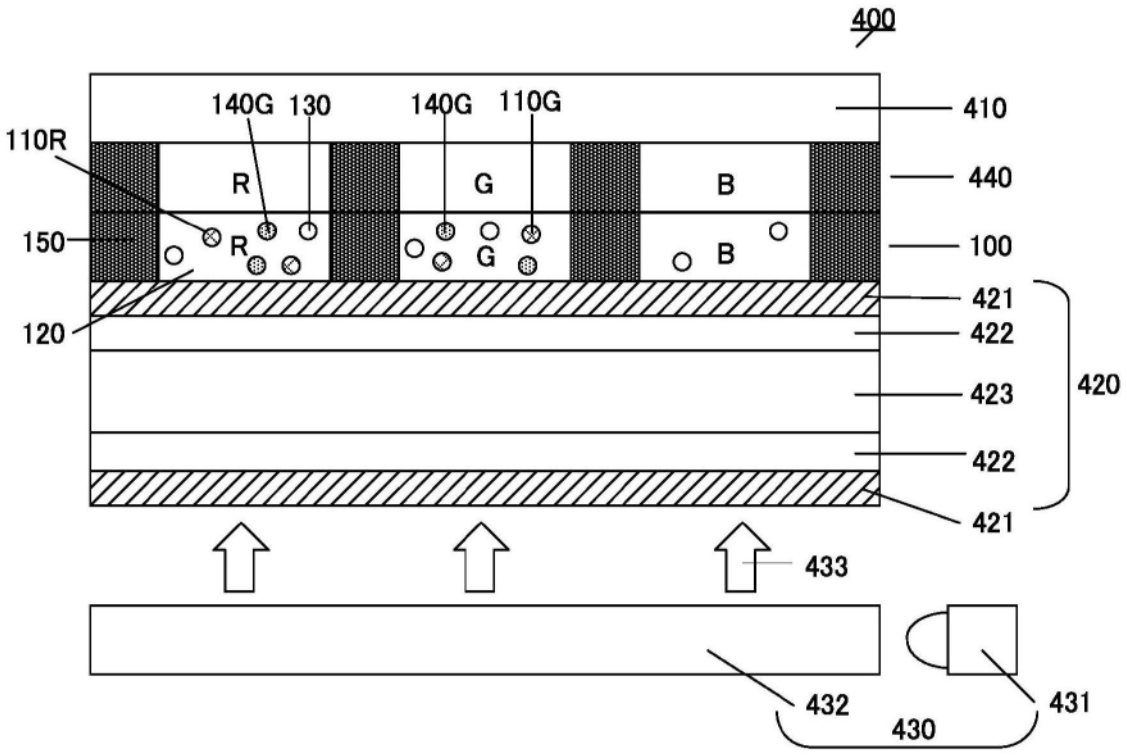

400
140G
130
140G
110G
410
110R
R
G
B
440
150
R
G
B
100
421
120
422
423
420
422
421
433
432
431
430

图4

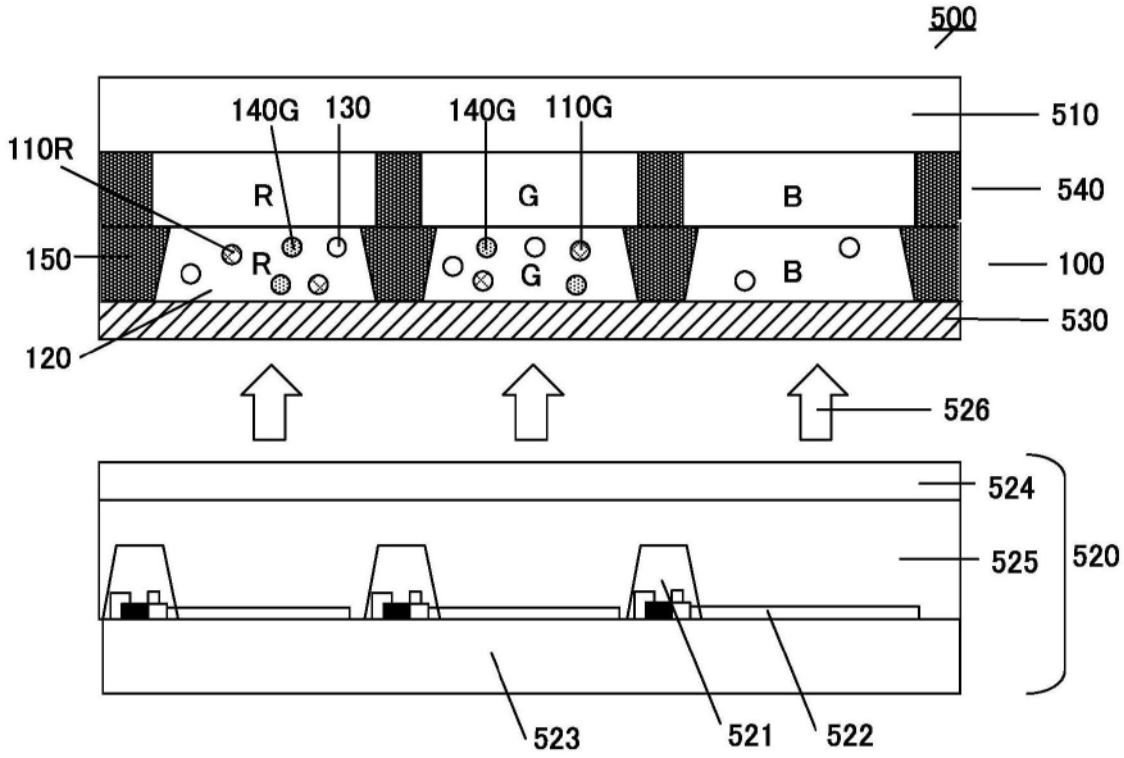

500
140G
130
140G
110G
510
110R
R
G
B
540
150
R
G
B
100
530
120
526
524
525
520
523
521
522

图5