



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103987792 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201280061787. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 11. 29

C09B 23/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09B 23/06 (2006. 01)

2011-274607 2011. 12. 15 JP

C09B 67/42 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G02B 5/22 (2006. 01)

2014. 06. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/081587 2012. 11. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/089008 EN 2013. 06. 20

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 加藤隆志

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 牛海军

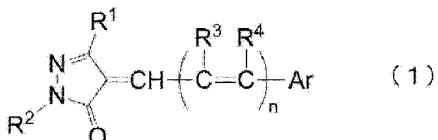
权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

着色组合物和图像显示结构

(57) 摘要

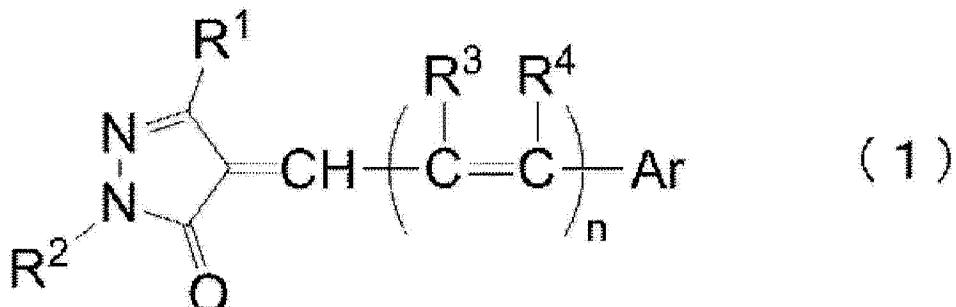
一种着色组合物，其包含在 25 °C 和 0.1MPa 在正己烷中的溶解度为 1 质量 % 以上并且由下列式 (1) 表示的吡唑啉酮次甲基染料，以及相对于所述着色组合物的总质量的含量为 70 质量 % 以上的非极性溶剂。



1. 一种着色组合物，所述着色组合物包含：

吡唑啉酮次甲基染料，所述吡唑啉酮次甲基染料由下列式（1）表示并且在 25℃ 和 0.1MPa 在正己烷中的溶解度为 1 质量% 以上；以及

非极性溶剂，相对于所述着色组合物的总质量，所述非极性溶剂的量为 70 质量% 以上：



其中，在式（1）中，R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各自独立地表示氢原子、氰基、烷基、烷氧基、芳基、-COOR<sup>11</sup> 或 -CONR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>；Ar 表示芳环或饱和杂环；R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup> 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基，并且 R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup> 可以彼此连接以形成 5 元、6 元或 7 元环；R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 各自独立地表示氢原子或烷基；n 表示 0、1 或 2；R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 或 Ar 都不具有可解离基团；并且选自由 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 Ar 组成的组的至少一个包含具有 6 至 30 个碳原子的烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的着色组合物，其中式（1）中的 R<sup>2</sup> 是具有 6 至 30 个碳原子的烷基，或者式（1）中的 Ar 包含具有 6 至 30 个碳原子的烷基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的着色组合物，其中 Ar 具有作为取代基的烷基氨基，在所述烷基氨基中，其烷基部分具有 6 至 30 个碳原子。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的着色组合物，其中式（1）中的 n 是 1 或 2。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的着色组合物，其中 Ar 表示取代的或未取代的 5 元或 6 元芳环或饱和杂环。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的着色组合物，其中 Ar 表示 5 元或 6 元芳环或饱和杂环，其每一个被选自由烷基、烷氧基、芳基和取代的氨基组成的组的至少一个取代基取代。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的着色组合物，其中 Ar 表示苯环、萘环、吡咯环、吲哚环、吡啶环、喹啉环、吡嗪环、喹喔啉环、噻唑环、噻唑啉环、噁唑环、噁唑啉环、咪唑环、咪唑啉环、吡咯烷环、四氢呋喃环或四氢噻吩环，其每一个被选自由烷基、烷氧基、芳基和取代的氨基组成的组的至少一个取代基取代。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的着色组合物，其中 Ar 表示苯环、吡咯环或吲哚环，其每一个被在烷基部分具有 6 至 30 个碳原子的烷基氨基取代。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的着色组合物，其中所述着色组合物在 20℃ 的粘度为 0.01mPa · s 至 10mPa · s。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的着色组合物，所述着色组合物用于制备根据电润湿原理运行的显示装置的光学快门层。

11. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的着色组合物，所述着色组合物用于制备根据电

泳原理运行的显示装置的滤色器。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的着色组合物，其中所述非极性溶剂包含具有 6 至 30 个碳原子的脂族烃溶剂。

13. 根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的着色组合物，其中所述非极性溶剂包含选自由正癸烷、正十二烷、正十四烷和正十六烷组成的组的至少一种。

14. 根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的着色组合物，其中相对于所述着色组合物的总质量，所述吡唑啉酮次甲基染料的含量为 10 质量%以上。

15. 一种图像显示结构，所述图像显示结构包括：

疏水聚合物层，所述疏水聚合物层具有疏水表面；

油层，所述油层被布置为与所述疏水聚合物层的表面接触并且使用根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的着色组合物形成；以及

亲水液体层，所述亲水液体层被布置为与所述油层接触。

## 着色组合物和图像显示结构

### 技术领域

[0001] 本发明涉及着色组合物和图像显示结构。

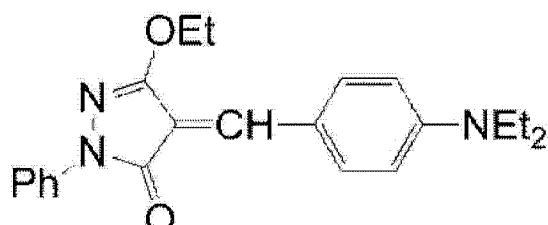
### 背景技术

[0002] 近年来,许多有机染料已经用于显示材料、光学记录介质、喷墨记录材料等。在染料用于涂布工艺或喷墨工艺的情况下,染料需要具有高摩尔吸光系数以及在溶剂中的高溶解度,以便增加着色效率。

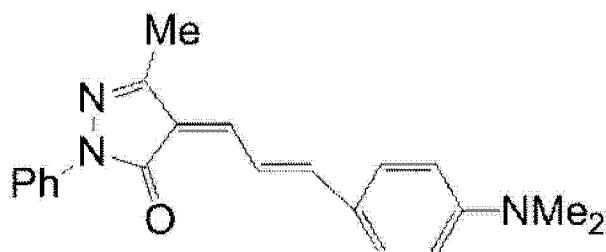
[0003] 近来,作为新型图像显示技术,使用电润湿法 (EWD) 的显示器已经引起了人们的注意(例如,参见 Nature (London), 425, 383 (2003))。这种类型的显示器采用这样的图像形成方法:将填充有由亲水介质和油性着色墨形成的两个相的多个像素置于基板上,通过对于每个像素的电压施加的开关控制来控制对亲水介质界面或油性着色墨界面的亲合力,以及通过在基板上将油性着色墨展开或使油性着色墨变形来显示图像。用于在此类电润湿显示器中使用的染料需要在烃溶剂中具有高溶解度。

[0004] 已知许多种染料,并且尤其是,吡唑啉酮次甲基染料已经广泛用于热转印。例如,已经提出了多种具有优异的耐光性和溶解性的吡唑啉酮次甲基染料,其包括下列化合物 D-101 和 D-102(参见,例如,日本专利申请公开 (JP-A) 号 2009-66994、2006-16564 和 2-3450)。

[0005]



**D - 1 0 1**



**D - 1 0 2**

[0006] 发明概述

[0007] 技术问题

[0008] 然而,如上所述的已经提出的吡唑啉酮次甲基染料不能保证在非极性溶剂尤其是烃溶剂如癸烷或己烷中的令人满意的溶解性。因此,例如,当将吡唑啉酮次甲基染料应用至使用电润湿或电泳原理的图像显示时,不能适当地进行图像显示的切换(光学快门)。因此,需要进一步的改进。

[0009] 本发明旨在提供着色组合物和图像显示结构,其每一个含有以令人满意的溶解状态溶解的吡唑啉酮次甲基染料,并且其每一个非常适用于图像显示器,尤其是借助根据电泳或电润湿原理运行的显示装置的图像显示(例如,在图像显示时的开关性能(光学快门性能))。

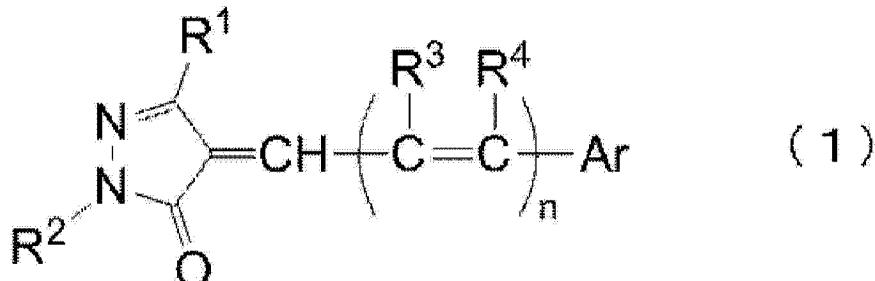
[0010] 解决问题的方式

[0011] <1>一种着色组合物,所述着色组合物包含:

[0012] 吡唑啉酮次甲基染料,所述吡唑啉酮次甲基染料由下列式(1)表示并且在25℃和0.1MPa在正己烷中的溶解度为1质量%以上;以及

[0013] 非极性溶剂,相对于所述着色组合物的总质量,所述非极性溶剂的量为70质量%以上;

[0014]



[0015] 其中,在式(1)中,R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立地表示氢原子、氰基、烷基、烷氧基、芳基、-COOR<sup>11</sup>或-CONR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>;Ar表示芳环或饱和杂环;R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>各自独立地表示氢原子、烷基或芳基,并且R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>可以彼此连接以形成5元、6元或7元环;R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自独立地表示氢原子或烷基;n表示0、1或2;R<sup>1</sup>至R<sup>4</sup>或Ar都不具有可解离基团;并且选自由R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和Ar组成的组的至少一个包含具有6至30个碳原子的烷基。

[0016] <2>根据<1>所述的着色组合物,其中式(1)中的R<sup>2</sup>是具有6至30个碳原子的烷基,或者式(1)中的Ar包含具有6至30个碳原子的烷基。

[0017] <3>根据<1>或<2>所述的着色组合物,其中Ar具有作为取代基的烷基氨基,在所述烷基氨基中,其烷基部分具有6至30个碳原子。

[0018] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的着色组合物,其中式(1)中的n是1或2。

[0019] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的着色组合物,其中Ar表示取代的或未取代的5元或6元芳环或饱和杂环。

[0020] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的着色组合物,其中Ar表示5元或6元芳环或饱和杂环,其每一个被选自由烷基、烷氧基、芳基和取代的氨基组成的组的至少一个取代基取代。

[0021] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的着色组合物,其中Ar表示苯环、萘环、吡咯环、吲哚环、吡啶环、喹啉环、吡嗪环、喹喔啉环、噻唑环、噻唑啉环、恶唑环、恶唑啉环、咪唑环、咪唑啉环、吡咯烷环、四氢呋喃环或四氢噻吩环,其每一个被选自由烷基、烷氧基、芳基和取代的氨基组成的组的至少一个取代基取代。

[0022] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的着色组合物,其中Ar表示苯环、吡咯环或吲哚环,其每一个被在烷基部分具有6至30个碳原子的烷基氨基取代。

[0023] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的着色组合物,其中所述着色组合物在20℃的粘度为0.01mPa·s至10mPa·s。

[0024] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的着色组合物,所述着色组合物用于制备根据电润湿原理运行的显示装置的光学快门层。

[0025] <11>根据<1>至<9>中任一项所述的着色组合物,所述着色组合物用于制备根据电泳原理运行的显示装置的滤色器。

[0026] <12>根据<1>至<11>中任一项所述的着色组合物,其中所述非极性溶剂包含具有6至30个碳原子的脂族烃溶剂。

[0027] <13>根据<1>至<12>中任一项所述的着色组合物,其中所述非极性溶剂包含选自由正癸烷、正十二烷、正十四烷和正十六烷组成的组的至少一种。

[0028] <14>根据<1>至<13>中任一项所述的着色组合物,其中相对于所述着色组合物的总质量,所述吡唑啉酮次甲基染料的含量为10质量%以上。

[0029] <15>一种图像显示结构,所述图像显示结构包括:

[0030] 疏水聚合物层,所述疏水聚合物层具有疏水表面;

[0031] 油层,所述油层被布置为与所述疏水聚合物层的表面接触并且使用根据<1>至<14>中任一项所述的着色组合物形成;以及

[0032] 亲水液体层,所述亲水液体层被布置为与所述油层接触。

[0033] 在本发明中,由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料在其分子中不具有任何可解离基团(如果需要,除NH外),如 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-CO_2H$ 或 $-OH$ ,并且容易溶解于非极性溶剂中。因此,可以通过将吡唑啉酮次甲基染料溶解于非极性溶剂中来制备着色组合物。

[0034] 具体地,因为由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料具有含有6至30个碳原子的长链烷基或支链烷基,吡唑啉酮次甲基染料在非极性溶剂中具有优异的溶解性。我们推测,与非极性溶剂的提高的可混合性的原因是,由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料具有与用于本发明的非极性溶剂的SP值接近的SP值(溶解度参数)。我们还推测,D-101和D-102的低溶解度归因于D-101的SP值与溶剂的SP值之间的差以及D-102的SP值与溶剂的SP值之间的差。

[0035] 在由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料的分子中包含的烷基优选为具有6至25个碳原子、更优选7至20个碳原子的直链或支链烷基。

[0036] 本发明的有益效果

[0037] 根据本发明,提供了着色组合物和图像显示结构,其每一个含有以令人满意的溶解状态溶解的吡唑啉酮次甲基染料,并且其每一个非常适用于图像显示器,尤其是借助根据电泳或电润湿原理运行的显示装置的图像显示(例如,在图像显示时的开关性能(光学快门性能))。

[0038] 附图简述

[0039] 图1是显示根据电润湿原理运行的显示装置的构造实例的示意性横截面图。

[0040] 实施方案描述

[0041] 着色组合物

[0042] 本发明的着色组合物包含吡唑啉酮次甲基染料和非极性溶剂,所述吡唑啉酮次甲基染料由下列式(1)表示并且在25°C和0.1MPa在正己烷中的溶解度为1质量%以上。此外,如果需要,本发明的着色组合物还可以包含另外的组分,如除吡唑啉酮次甲基染料外的染料或极性溶剂。

[0043] 吡唑啉酮次甲基染料从过去以来是广泛已知的,并且已经用于成像目的,例如在热转印领域中。然而,传统的吡唑啉酮次甲基染料在非极性溶剂中具有低溶解度,并且一般还被用作用于使用非极性溶剂形成的液体组合物的着色剂。

[0044] 在本发明中,采用具有包含具有6个以上碳原子的烷基的特定结构的吡唑啉酮次

甲基染料作为使用非极性溶剂形成的着色组合物的着色剂。染料随着降低的沉淀趋势维持其在组合物中的高溶解度,从而改善图像显示(尤其是,在根据电泳原理运行的显示装置或根据电润湿原理运行的显示装置上的图像显示)。具体地,着色组合物在显示图像时表现出优异的开关切换性能(光学快门性能),并且因此能够显示具有优异色相的生动图像。

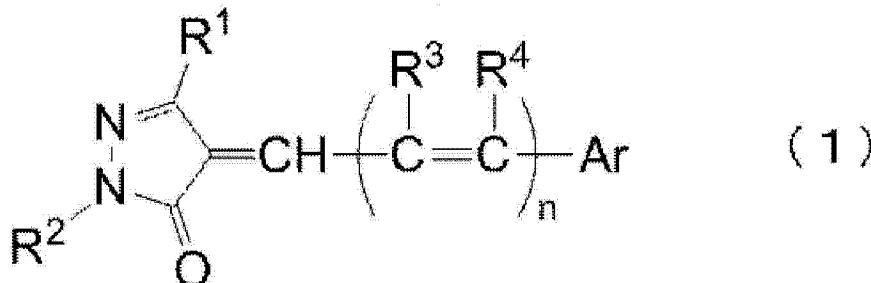
[0045] 吡唑啉酮次甲基染料

[0046] 在本发明的着色组合物中,由下列式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料在25℃和0.1MPa在正己烷中的溶解度为1质量%以上。

[0047] 因为这种吡唑啉酮次甲基染料在非极性溶剂中具有优异的溶解度,吡唑啉酮次甲基染料可用作用于显示器等的染料,尤其是用于根据电泳原理运行的显示装置或根据电润湿原理运行的显示装置。

[0048] 在下文中,详细描述由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料。

[0049]



[0050] 在式(1)中,R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立地表示氢原子、氰原子、烷基、烷氧基、芳基、-COOR<sup>11</sup>或-CONR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>。Ar表示芳环或饱和杂环。R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>各自独立地表示氢原子、烷基或芳基。R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>可以彼此连接以形成5元、6元或7元环。R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>各自独立地表示氢原子或烷基。n表示0、1或2。R<sup>1</sup>至R<sup>4</sup>或Ar都不具有可解离基团。选自由R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和Ar组成的组的至少一个包含具有6至30个碳原子的烷基。

[0051] 在式(1)中,由R<sup>1</sup>或R<sup>2</sup>表示的烷基可以具有取代基,并且优选为具有1至30个碳原子的烷基。烷基的具体实例包括甲基、乙基、异丙基、正丁基、叔丁基、1-甲基环丙基、正己基、3-庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正十一烷基、氯甲基、三氟甲基、乙氧基羰基甲基和全氟烷基(如全氟甲基)。更具体地,具有6至30个碳原子的烷基是优选的,其实例包括正己基、正辛基、2-乙基己基和2-甲基己基。

[0052] 由R<sup>1</sup>或R<sup>2</sup>表示的烷氧基可以具有取代基,并且优选为具有1至30个碳原子的烷氧基。其具体实例包括甲氧基、乙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、3-庚氧基、正壬氧基、正十一烷氧基、氯甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基羰基甲氧基和全氟烷氧基(如全氟甲氧基)。在这些中,甲氧基和乙氧基是优选的。

[0053] 由R<sup>1</sup>或R<sup>2</sup>表示的芳基可以具有取代基,并且优选为具有6至36个碳原子的芳基。其具体实例包括苯基、2,6-二甲基苯基、4-甲氧基苯基、4-二丁基氨基苯基、4-(2-乙基己氧基)苯基和4-己基苯基。

[0054] 在式(1)中,由R<sup>11</sup>或R<sup>12</sup>表示的烷基可以具有取代基,并且优选为具有1至30个碳原子的烷基。其具体实例包括甲基、乙基、乙氧基羰基甲基、正己基、正辛基、2-乙基己基、十二烷基、环己基、氰基乙基、2,2,3,3-四氟丙基、氯乙基、乙酰氧基乙基和二甲基氨基甲基。

[0055] 由 R<sup>11</sup> 或 R<sup>12</sup> 表示的芳基可以具有取代基，并且优选为具有 6 至 36 个碳原子的芳基。其具体实例包括苯基、4- 甲基苯基、4- 乙基苯基、4- 甲氧基苯基、4-(2- 乙基己氧基) 苯基和 4- 十二烷氧基苯基。通过 R<sup>11</sup> 与 R<sup>12</sup> 的相互连接形成的 5 元、6 元或 7 元环是含有 N 原子的 5 元、6 元或 7 元环，并且其优选实例包括吡咯烷环、哌啶环、吗啉环、哌嗪环和六亚甲基亚胺环。5 元、6 元或 7 元环可以具有取代基。

[0056] 由 Ar 表示的芳环或饱和杂环优选为 5 或 6 元环，并且其具体实例包括芳环如苯环、萘环、吡咯环、吗啉环、哌啶环、喹啉环、吡嗪环、喹喔啉环、噻唑环、噻唑啉环、噁唑环、噁唑啉环、咪唑环和咪唑啉环；和饱和杂环如吡咯烷环、四氢呋喃环和四氢噻吩环。在这些中，苯环、吡咯环和吗啉环是优选的。

[0057] 由 Ar 表示的芳环或饱和杂环可以是未取代的或取代的。当由 Ar 表示的芳环或饱和杂环是取代的时，取代基可以适当地选自除可解离基团外的取代基。取代基的具体实例包括烷基、烷氧基、芳基和取代的氨基。

[0058] 作为取代基的烷基、烷氧基和芳基分别具有与以上 R<sup>1</sup> 或 R<sup>2</sup> 的烷基、烷氧基和芳基相同的定义，并且其优选实施方案也是相同的。

[0059] 作为取代基的取代的氨基优选为烷基氨基，并且更优选在其烷基部分具有 6 至 30 个碳原子（优选 7 至 20 个碳原子）的烷基氨基。烷基氨基优选为二烷基氨基，并且更优选在其中其两个烷基中的至少一个具有 6 至 30 个碳原子（优选 7 至 20 个碳原子）的二烷基氨基，并且再更优选在其中其两个烷基中的每一个具有 6 至 30 个碳原子（优选 7 至 20 个碳原子）的二烷基氨基。

[0060] 在这些中，当由 Ar 表示的芳环或饱和杂环具有取代基时，取代基优选为烷基、在其烷基部分具有 6 至 30 个碳原子（优选 7 至 20 个碳原子）的烷基氨基、或烷氧基。

[0061] R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 或 Ar 都含有可解离基团（如果需要，除 NH 外）。

[0062] R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 各自独立地表示氢原子或烷基。由 R<sup>3</sup> 或 R<sup>4</sup> 表示的烷基的实例包括具有 1 至 10 个碳原子的烷基如甲基、乙基、丙基、丁基或 2- 乙基己基。R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 各自优选表示氢原子。

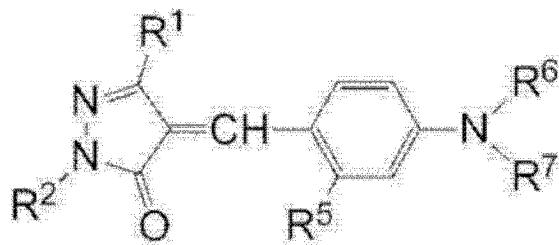
[0063] n 表示 0、1 或 2，并且优选表示 0 或 1。

[0064] 选自由 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 Ar 组成的组的至少一个包含具有 6 至 30 个碳原子的烷基。优选的是，R<sup>2</sup> 是具有 6 至 30 个碳原子的烷基，或者 Ar 包含具有 6 至 30 个碳原子的烷基。还优选的是，Ar 包含在其烷基部分具有 6 至 30 个碳原子的烷基氨基作为取代基。

[0065] 以下示出由式 (1) 表示的吡唑啉酮次甲基染料具体实例。然而，本发明不限于此。

[0066] 在这里，在以下所示的结构中，“Me”表示甲基，“Et”表示乙基，“n-Pr”表示正丙基，“i-Pr”表示异丙基，“n-Bu”和简称“Bu”各自表示正丁基，“t-Bu”表示叔丁基，并且“Ph”表示苯基。此外，化合物 D-13 中的“C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>”表示正辛基。

[0067]

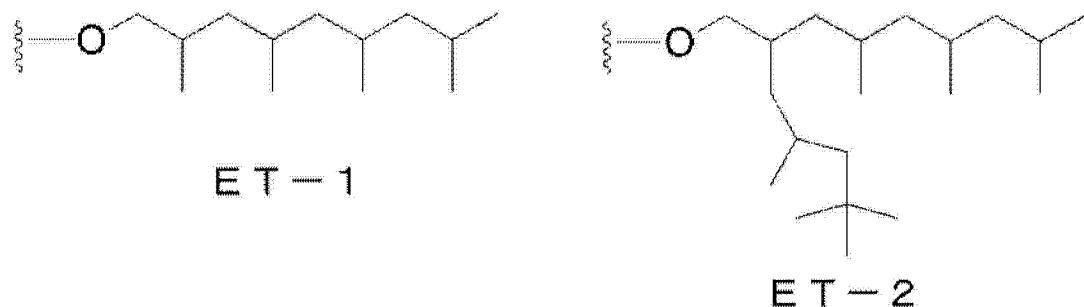


[0068]

编号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>
D-1	Me	Me	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
D-2	t-Bu	i-Pr	Me	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
D-3	EtO	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	MeO	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
D-4	i-Pr	Ph	Et	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
D-5	Me	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	ET1	Et	Et
D-6	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	t-Bu	H	Et	Et
D-7	CN	CF <sub>3</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	n-Bu	n-Bu
D-8	CN	Ph	i-Pr	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
D-9	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHEt-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	ET2	n-Bu	n-Bu
D-10	CO <sub>2</sub> Et	2,6-Me <sub>2</sub> -Ph	CF <sub>3</sub> O	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
D-11	CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Ph	Me	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>

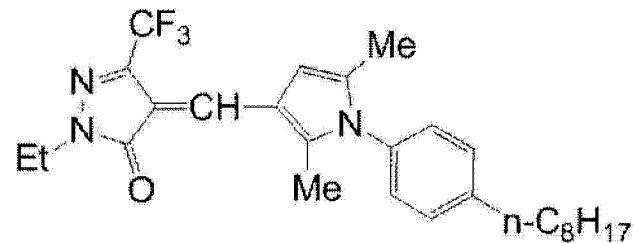
[0069] 化合物D-5中的“ET-1”和化合物D-9中的“ET-2”分别表示以下所示的基团。ET-1和ET-2中的波浪线各自表示结合位点 (R<sup>5</sup>与苯环结合的位点)。

[0070]

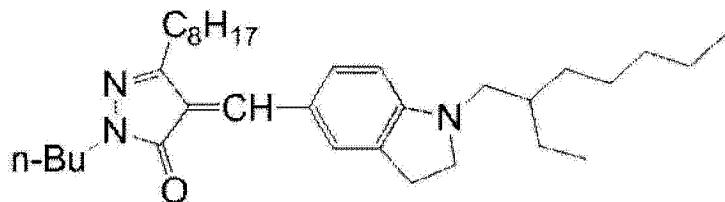


[0071]

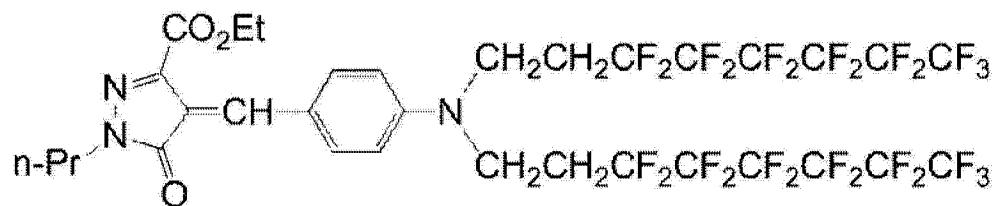
D - 1 2



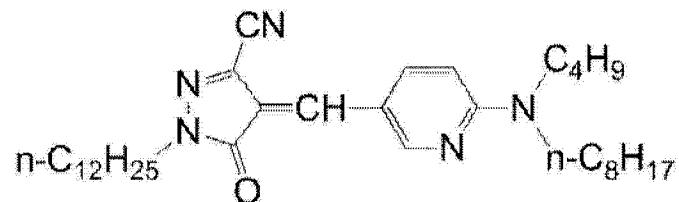
D - 1 3



D - 1 4

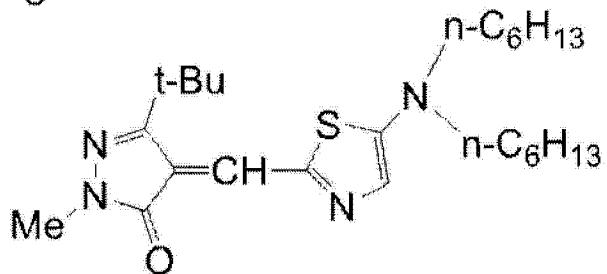


D - 1 5

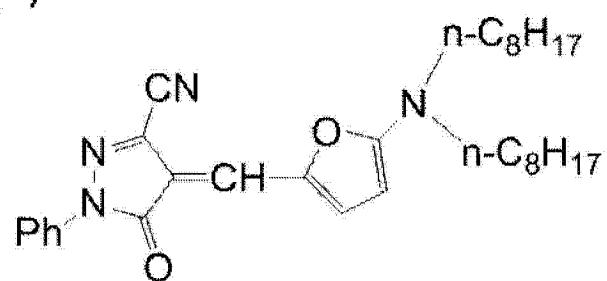


[0072]

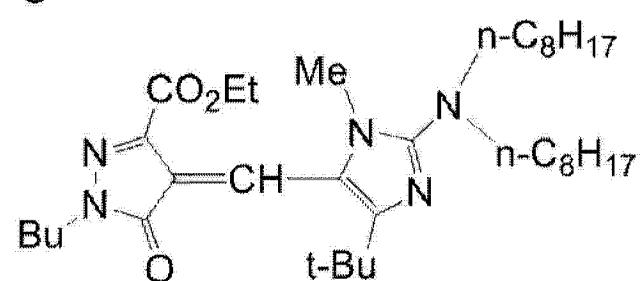
D - 1 6



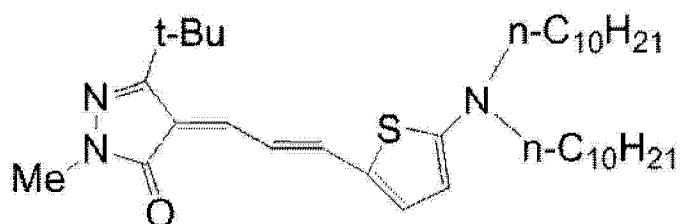
D - 1 7



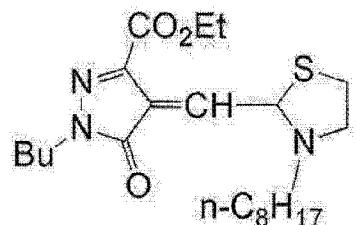
D - 1 8



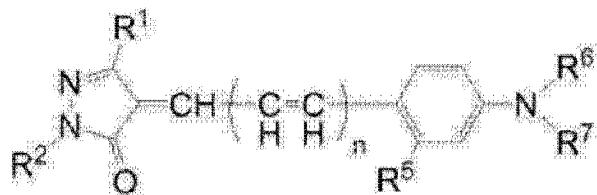
D - 1 9



D - 2 0



[0073]

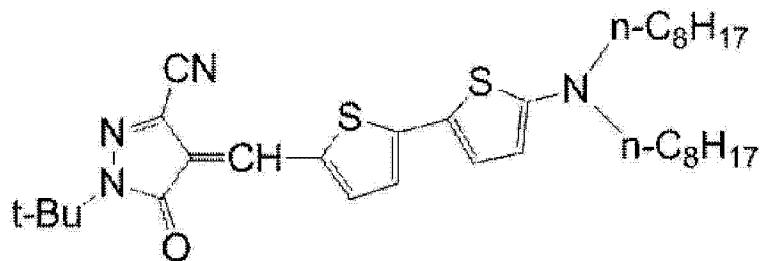


[0074]

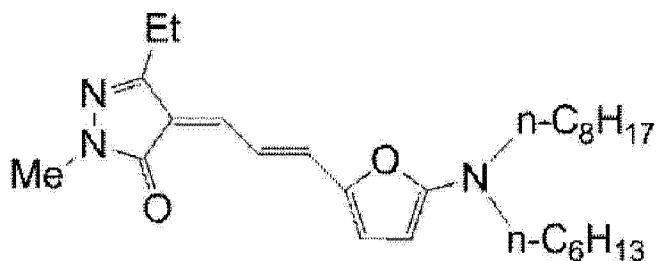
编号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	n
E-1	Me	Me	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	1
E-2	CN	t-Bu	Me	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	1
E-3	CO <sub>2</sub> Et	i-Pr	MeO	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	1
E-4	t-Bu	t-Bu	Et <sup>2</sup>	Et	Et	1
E-5	i-Pr	n-Bu	MeO	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2
E-6	t-Bu	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2
E-7	CN	Ph	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O	Et	Et	2

[0075]

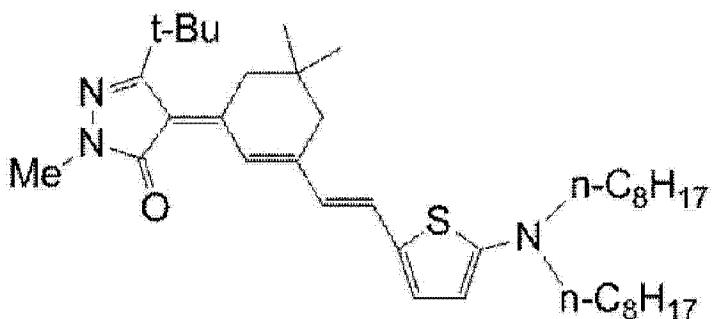
E - 8



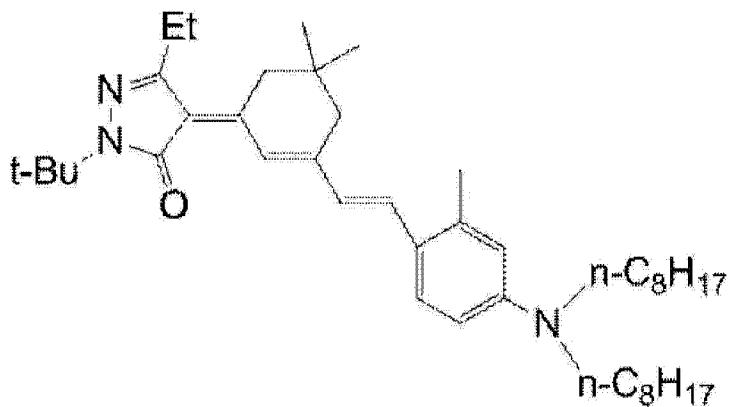
E - 9



E - 10



E - 11



[0076] 基于多种方法如在 JP-A 号 2008-248123、2-3450 和 49-114420 中描述的那些方法,可以合成在其分子中包含具有 6 至 30 个碳原子的烷基的吡唑啉酮次甲基染料。

[0077] 通过已知的合成工艺如在日本专利号 2707317、以及 JP-A 号 5-45789、2009-263517 和 3-72340 中描述的那些,也可以制备吡唑啉酮次甲基染料。

[0078] 在一个实施方案中,本发明的着色组合物仅包含一种由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料。在另一个实施方案中,本发明的着色组合物包含两种以上由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料。当本发明的着色组合物包含两种以上由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料时,可以自由地选择它们之间的比率。

[0079] 对着色组合物中的由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料的含量没有特别地限定,并且可以根据目的制备任何浓度的由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料。从色相的观点来看,相对于着色组合物的总质量,着色组合物中的由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料的含量优选为10质量%以上。从色相和色彩密度的角度来看,更优选的是,着色组合物含有更高含量的吡唑啉酮次甲基染料。更具体地,由于相似的原因,相对于着色组合物的总质量,着色组合物中的由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料的含量优选为15质量%以上,更优选20质量%以上,并且再更优选25质量%以上。考虑到实现着色组合物的低粘度,着色组合物中的由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料的含量优选为20质量%以上。关于上限,着色组合物中的由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料的含量可以为80质量%以下。

#### [0080] 吡唑啉酮次甲基染料的溶解度

[0081] 由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料在非极性溶剂中、尤其是在烃溶剂中具有良好的溶解度,并且在25°C和0.1MPa在正己烷中的溶解度为1质量%以上。在正己烷中1质量%以上的溶解度表示可以将吡唑啉酮次甲基染料用于制造根据电润湿或电泳原理运行的显示器的材料(例如,滤色器)中。

[0082] 在下文中,染料在25°C和0.1MPa在正己烷中的溶解度有时被简称为“溶解度”。

[0083] 在根据本发明的吡唑啉酮次甲基染料用于图像显示材料的情况下,所述图像显示材料用于制造根据电润湿原理运行的显示器或用于制造根据电泳原理运行的显示器(例如,用于显示部件,如图像显示结构,如(i)用于切换像素的开关状态(图像显示/非显示状态)的光学快门或(ii)根据电泳原理运行的显示装置的色彩显示层(滤色器)),吡唑啉酮次甲基染料的溶解度优选为3质量%以上,并且更优选5质量%以上。较高的溶解度是更优选的。然而,吡唑啉酮次甲基染料的溶解度通常为约80质量%以下。

#### [0084] 其它染料

[0085] 由式(1)表示的吡唑啉酮次甲基染料可以是在本发明的着色组合物中包含的唯一的染料。备选地,本发明的着色组合物还可以包含除吡唑啉酮次甲基染料外的染料,以便获得预期的色相。例如,根据本发明的吡唑啉酮次甲基染料可以与红色染料和/或蓝色染料混合,其每一个具有与吡唑啉酮次甲基染料的结构不同的结构,以形成黑色组合物。

[0086] 具有与吡唑啉酮次甲基染料的结构不同的结构的染料,其可以任选地包含在本发明的着色组合物中,可以自由地选自在所要采用的非极性溶剂中具有足够的溶解度或分散度的染料,只要不损害吡唑啉酮次甲基染料的效果即可。

[0087] 在本发明的着色组合物用于电润湿显示器的情况下,除吡唑啉酮次甲基染料外的任选地包含在本发明的着色组合物中的染料可以自由地选自在非极性溶剂如脂族烃溶剂中溶解的染料。其具体实例包括油蓝N(烷基胺取代的蒽醌)、溶剂绿、苏丹红和苏丹黑。

#### [0088] 非极性溶剂

[0089] 本发明的着色组合物包含至少一种非极性溶剂。在这里,非极性溶剂意指具有低介电常数的溶剂(通常所说的无极性溶剂)。

[0090] 如在本发明中所采用的非极性溶剂是溶解上述吡唑啉酮次甲基染料的溶剂，并且其具体实例包括脂族烃溶剂（优选具有 6 至 30 个碳原子）如正己烷、正癸烷、正十二烷、正十四烷和正十六烷。

[0091] 本发明的着色组合物包含非极性溶剂，并且还可以在不损害本发明的效果的范围内包含除非极性溶剂外的溶剂。

[0092] 在本发明中，相对于着色组合物中的总溶剂量，本发明的着色组合物中的非极性溶剂的含量优选为 70 质量%以上，更优选 90 质量%以上。当着色组合物中的非极性溶剂的含量为 70 质量%以上时，以更有利的方式维持吡唑啉酮次甲基染料的溶解度，并且在本发明的着色组合物用于根据电泳或电润湿原理运行的显示装置的情况下，可以显示出优异的光学快门性能和优异的显示对比度。更优选地，本发明的着色组合物包含非极性溶剂作为唯一的溶剂组分（即，在着色组合物中包含的非极性溶剂与全部溶剂的比例为 100 质量%）。

[0093] 其它组分

[0094] 本发明的着色组合物还可以按需要包含多种添加剂，如紫外吸收剂和抗氧化剂。

[0095] 对添加剂的含量没有特别地限定。通常，以相对于着色组合物的总质量的约 20 质量%以下的量使用添加剂。

[0096] 通过将根据本发明的吡唑啉酮次甲基染料和其他任选的染料（如果需要）溶解于非极性溶剂如脂族烃溶剂（如上述那些）中，可以制备用于根据电润湿原理运行的显示装置的墨。

[0097] 可以根据目的自由地设定本发明的着色组合物中的根据本发明的吡唑啉酮次甲基染料的浓度 (C)。在将根据本发明的吡唑啉酮次甲基染料用作用于根据电润湿原理运行的显示装置的显示的品红色染料的情况下，可以以稀释状态使用根据本发明的吡唑啉酮次甲基染料，在所述稀释状态中，根据所需的  $\epsilon C$  值（ $\epsilon$  表示着色组合物的吸光系数）用非极性溶剂将吡唑啉酮次甲基染料稀释至通常 0.2 质量%以上的浓度。

[0098] 本发明的着色组合物优选具有  $10 \text{mPa} \cdot \text{s}$  以下的在  $20^\circ\text{C}$  的动态粘度。更具体地，动态粘度优选为  $0.01 \text{mPa} \cdot \text{s}$  以上，更优选  $0.01 \text{mPa} \cdot \text{s}$  至  $8 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 。 $10 \text{mPa} \cdot \text{s}$  以下的着色组合物粘度非常适合在用于根据电润湿或电泳原理运行的显示装置的图像显示材料中使用，并且是优选的，尤其在用于采用电润湿原理的图像显示的光学快门中使用着色组合物的情况下；具体地，与具有较高粘度的组合物相比，在此类情况下， $10 \text{mPa} \cdot \text{s}$  以下的着色组合物粘度实现了较高的响应速度并且能够在较低的电压下驱动。

[0099] 在这里，动态粘度是通过使用粘度计（500 型，由 Toki Sangyo Co., Ltd. 制造）在  $20^\circ\text{C}$  测量得到的值。

[0100] 吡唑啉酮次甲基染料优选满足下列条件。具体地，在  $20^\circ\text{C}$  的条件下利用粘度计（500 型，由 Toki Sangyo Co., Ltd. 制造）测量的在正己烷中的染料的 5 质量%溶液的动态粘度优选为  $10 \text{mPa} \cdot \text{s}$  以下，更优选  $0.01 \text{mPa} \cdot \text{s}$  至  $10 \text{mPa} \cdot \text{s}$ ，并且再更优选  $0.01 \text{mPa} \cdot \text{s}$  至  $8 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0101] 本发明的着色组合物优选具有较低的介电常数，例如 2.0 至 10.0 的介电常数。2.0 至 10.0 的本发明的着色组合物的介电常数非常适用于应用至用于根据电润湿或电泳原理运行的显示装置的图像显示材料。2.0 至 10.0 的着色组合物的介电常数是优选的，尤其在

用于根据电润湿原理运行的图像显示器的光学快门中使用本发明的着色组合物的情况下，因为与具有较高介电常数的组合物相比，在此范围内的介电常数实现了较高的响应速度并且能够在较低的电压下驱动。

[0102] 着色组合物的介电常数通过以下方式获得：将着色组合物填充至设置有透明氧化铟锡电极并且基板间隙为  $10 \mu\text{m}$  的玻璃槽中，在  $20^\circ\text{C}$  和  $40\text{RH\%}$  使用 2353 型 LCR 测量计（由 NF Corporation 制造）以  $1\text{kHz}$  的测量频率测量得到的槽的电容。

### [0103] 图像显示结构和显示装置

[0104] 因为在本发明的着色组合物中包含的吡唑啉酮次甲基染料在非极性溶剂尤其是烃溶剂中具有优异的溶解度，着色组合物可用作图像显示材料，所述图像显示材料用于显示装置如显示器，更具体地，根据电润湿原理运行的显示装置（例如，显示器）或根据电泳原理运行的显示装置（例如，显示器）。因此，本发明的着色组合物非常适用于制造在这些显示装置中进行图像显示的图像显示结构。

[0105] 例如，在 WO2005/098524 中描述了电润湿原理。该原理利用了通过施加电压使布置在具有疏水表面的聚合物上的疏水油层变形的现象。疏水液体（油滴）和聚合物固体（例如，聚合物层）处于被亲水液体（例如，水）包围的状态中。在根据该原理运行的显示器中，将具有对水具有低亲合力的疏水表面的材料用作例如置于远离显示器的观察面的一侧上的基板，并且用亲水液体（例如，水）和着色油滴（疏水液体）填充基板与置于与观察面较近的一侧上的电极之间的空间，并且对其施加电压。在亲水液体与电极之间施加的电压产生电压差，并且电压差引起亲水液体与电极之间的库仑相互作用，以使得亲水液体与电极彼此吸引。这导致疏水液体变形以仅覆盖像素的底部的一部分（没有施加电压的部分）而不是像素的整个底部。优选地，具有疏水表面的聚合物层是透明的，并且从中去除疏水液体的覆盖的区域变为透明状态。当在像素的开关状态之间切换时，由观察者识别在施加最大电压的情况与不施加电压的情况之间的疏水液体形状的变化。根据这种原理运行的显示器包括透射型电润湿显示器和反射型电润湿显示器。在透射型电润湿显示器的情况下，像素在打开状态下表现为透明的，因为覆盖基板的疏水表面的油滴移走以允许光通过亲水液体的透射。在关闭状态下，像素表现为着色的或黑色的，从而产生光学图像。反射型电润湿显示器的实例包括在其中待使用的聚合物固体具有白的颜色的显示器以及在其中反射层设置在电极下面的显示器。在反射型电润湿显示器的情况下，像素在打开状态下表现为白色的，因为覆盖基板的疏水表面的油滴移走以暴露出聚合物固体，从而允许通过亲水液体观察到聚合物固体的白的颜色。在关闭状态下，像素表现为着色的或黑色的，从而产生光学图像。

[0106] 如以上所解释的，用于将油滴（疏水液体着色）的化合物需要在形成油滴的非极性溶剂中具有高溶解度。在其中包含具有在非极性溶剂中的优异的溶解度的吡唑啉酮次甲基染料的本发明的着色组合物非常适用于使用电润湿法的显示方法。

[0107] 更具体地，电润湿显示器优选具有设置有下列各项的图像显示结构：至少一个具有疏水表面的聚合物层、被布置为与聚合物层的表面接触并且使用本发明的着色组合物形成的油层，以及被布置为与油层接触的亲水溶液层。具有此类图像显示结构的显示装置的实例是图 1 中所示的电润湿装置。

[0108] 如在图 1 中所示，电润湿装置 50 设置有：光从其进入的入射表面 21a、光从其离开

并且设置在与入射表面 21a 相反侧的光输出表面 21b、由多个侧表面 21c 和 21d 封闭的槽 21、设置在槽 21 内的电极 14、设置在电极 14 上的绝缘层（聚合物层）13、填充至槽 21 中并且设置为与绝缘层 13 接触的油层 12、在槽 21 中包含的并且设置为与油层 12 接触的亲水溶液层 11，以及与亲水溶液层 11 和电极 14 电连接的电源 25。此外，该装置还配备有用于打开或关闭电源 25 的开关 SW26 以及设置在槽 21 外部并且照射槽 21 的光源 27。

[0109] 因为绝缘层 13 是使用疏水材料形成的，当开关 SW26 位于关闭位置时，油层 12 接触绝缘层 13 的表面，并且将亲水溶液层 11 和绝缘层 13 彼此分离。然而，当将 SW26 切换至打开位置时，电极 14 和亲水溶液层 11 带电，作为其结果，在其之间发生库仑相互作用。这增加了电极 14 和亲水溶液层 11 之间的亲合力，并且油层 12 移动以便使其与绝缘层 13 接触的区域最小化。在这里，因为油层 12 是使用上述本发明的着色组合物形成的，当开关 SW26 处于关闭位置时，由装置显示的色相是油层 12 的色相，但是当将开关 SW26 切换至打开位置时，其被切换为透明的。亲水溶液层 11 可以被着色为所需的色相如红色、绿色或蓝色，在这种情况下，基于由油层和亲水溶液层形成的色相和单独亲水溶液层的色相，可以进行双色显示。此外，在将分别表现出所需色相（例如，R、G 和 B 的三原色）的多个槽布置在单一像素中并且一个槽接一个槽地选择性供应电压的情况下，可以进行彩色图像显示。通过适当地选择亲水溶液层的色相和油层的色相的组合，可以形成表现出各个色相的槽。在油层 12 的色相是黑色的情况下，当开关 SW26 处于关闭位置时，光被遮掩；然而，当开关 SW26 处于打开位置时，从光源 27 发射的光到达光输出表面 21b 以显示白色。以这种方式，可以实现黑色和白色显示。

[0110] 与其他显示技术相比，电润湿技术在显示领域中具有多种优点，如低能量消耗和像素显示状态的快速切换（切换时间的减少，这对电影显示来说是非常重要的）。此外，因为溶解于疏水液体中的着色剂赋予像素颜色，可以将显示器中的像素设计为表现多种颜色。着色剂应该是基本上不溶于亲水液体的。此技术实现了基于红色（R）、绿色（G）、蓝色（B）和黑色的颜色的透射型显示器，或基于青色（C）、品红色（M）、黄色（Y）和黑色的颜色的反射型电润湿显示器。

[0111] 电极与亲水溶液之间的库仑相互作用的强度与所施加的电压成比例。因此，可以根据施加的电压在像素中表现多种灰度颜色，从而可以在显示器中产生高质量图像。

[0112] 电润湿技术可以应用于滤光器、自适应透镜和芯片实验室（lab-on-a-chip）技术，以及显示器。

[0113] 电泳法的原理利用了施加电场引起分散在溶剂中的带电粒子迁移的现象。电泳法在低电力消耗和不存在观察角度依赖性方面具有优点。

[0114] 在根据电泳原理运行的显示器中，在其中将带电粒子分散在着色溶液中的分散液布置在面向彼此的两个基板之间。在这里，分散液充当赋予颜色显示功能的图像显示结构，例如滤色器。通过在基板之间施加约若干伏的电压来显示图像，以引起粒子在液相中迁移。显示器可以被配置为具有赋予颜色显示的图像显示结构（通常所说的滤色器），并且其中，将含有分散在作为着色溶液的本发明的着色组合物中的带电粒子的分散液微胶囊化并且设置在面向彼此的两个基板之间。在其中包含具有在非极性溶剂中的优异的溶解度的吡唑啉酮次甲基染料的本发明的着色组合物非常适用于使用电泳法的显示方法。

## 实施例

[0115] 下面通过参照实施例更具体地描述本发明。然而，本发明不限于实施例，只要保留本发明的主旨即可。

[0116] 实施例 1 至 5

[0117] 将以上所示的作为染料的示例性化合物 D-2、D-7、E-3、D-11 和 D-5 中的每一个分别溶解于作为溶剂的正己烷中，以制备 15 质量% 溶液，从而制备各个示例性化合物的着色组合物。就其颜色、最大吸收波长 ( $\lambda$  最大)、吸光系数 ( $\epsilon$ ) 和粘度以及染料在正己烷中的溶解度 (质量%) 而言，根据下列方法评价得到的着色组合物中的每一个。在表 1 示出了评价结果，以及所使用的染料的代号 (示例性化合物的编号)。

[0118] 对于每种性能的评价方法

[0119] 1. 着色组合物的颜色

[0120] 视觉评价着色组合物的颜色。

[0121] 2. 着色组合物的最大吸收波长和吸光系数

[0122] 使用可见光分光光度计 (商品名:UV-1800PC，由 Shimadzu Corporation 制造) 测量着色组合物的最大吸收波长 ( $\lambda$  最大) 和吸光度 (abs)。根据朗伯 - 比尔定律 (Lambert-Beer law) 计算吸光系数 ( $\epsilon$ )。

[0123] 3. 正己烷中的溶解度

[0124] 每种染料在作为溶剂的正己烷中的溶解度测量如下。

[0125] 将待测量的染料溶解于在 50°C 加热的正己烷中，以制备饱和溶液。然后将得到的饱和溶液置于 25°C 和 0.1MPa 的环境中 1 小时。过滤沉淀的染料，并且测量沉淀量，根据其计算染料在 25°C 和 0.1MPa 在正己烷中的溶解度 (质量%)。

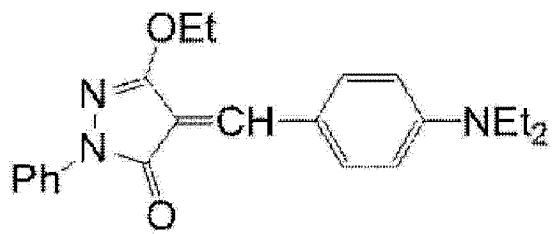
[0126] 4. 粘度的测量

[0127] 制备每种染料在正己烷中的 5 质量% 溶液，使用粘度计 (500 型，由 Toki Sangyo Co., Ltd. 制造) 在 20°C 测量得到的溶液的粘度。

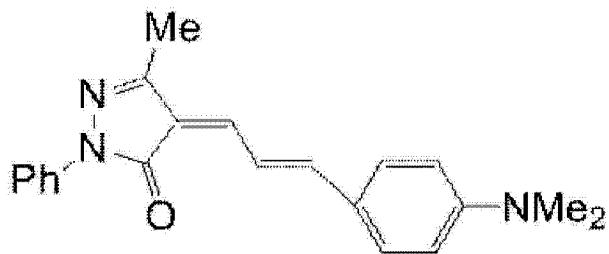
[0128] 比较例 1 至 3

[0129] 除了用下列化合物 D-101、D-102 和 D-103 分别替换作为染料的示例性化合物 D-2 之外，以与在实施例 1 中相同的方式制备比较例 1 至 3 的着色组合物。然而，因为这些染料不能充分溶解，就其颜色、最大吸收波长、吸光系数和粘度以及染料的溶解度而言，不能适当地对得到的着色组合物进行评价。在表 1 示出了评价结果以及所使用的染料。在这里，在以下所示的结构中，“Et”表示乙基，“Me”表示甲基，“Ph”表示苯基，并且“Bu”表示正丁基。

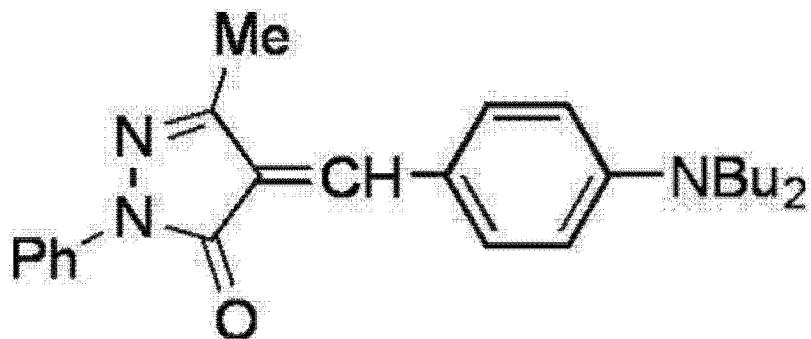
[0130]



D - 1 0 1



D - 1 0 2



D - 1 0 3

表 1

	染料 比较化合物	溶剂	着色组合物的颜 色	溶解度 (质量%)	吸光系数( $\epsilon$ )	最大吸收波长 ( $\lambda$ 最大)	粘度 (mPa·s)
实施例 1	D-2	正己烷	橙色	5.5	$5.05 \times 10^4$	500 nm	1.9
实施例 2	D-7	正己烷	红色	5.0	$5.20 \times 10^4$	556 nm	1.9
实施例 3	E-3	正己烷	红色	7.2	$5.20 \times 10^4$	535 nm	1.8
实施例 4	D-11	正己烷	橙色	1.2	$5.10 \times 10^4$	496 nm	—
实施例 5	D-5	正己烷	红色	7.0	$5.05 \times 10^4$	510 nm	1.9
比较例 1	D-101	正己烷	无着色	0.01 以下	—	—	—
比较例 2	D-102	正己烷	无着色	0.01 以下	—	—	—
比较例 3	D-103	正己烷	几乎无着色	0.1 以下	—	—	—

[0132] 如在表 1 中所示, 显示的是, 与比较化合物 D-101、D-102 和 D-103 相比, 在实施例 1 至 5 中使用的示例性化合物即根据本发明的吡唑啉酮次甲基染料在烃溶剂中具有较高的溶解度, 并且使用根据本发明的示例性化合物得到的组合物表现出高吸光系数。

[0133] 因此,根据这些结果,应理解的是,包含根据本发明的吡唑啉酮次甲基染料的本发明的着色组合物非常适用于制备根据电润湿原理运行的显示装置或根据电泳原理运行的显示装置的光学快门。

[0134] 实施例 6

[0135] 黑色着色组合物的制备

[0136] 将作为品红色染料的根据本发明的吡唑啉酮次甲基染料 D-2 和 E-2、作为黄色染料的下列染料 Y-1 以及作为青色染料的下列染料 C-1 和 C-2 以下列组成比溶解于正癸烷中,从而制备着色组合物。

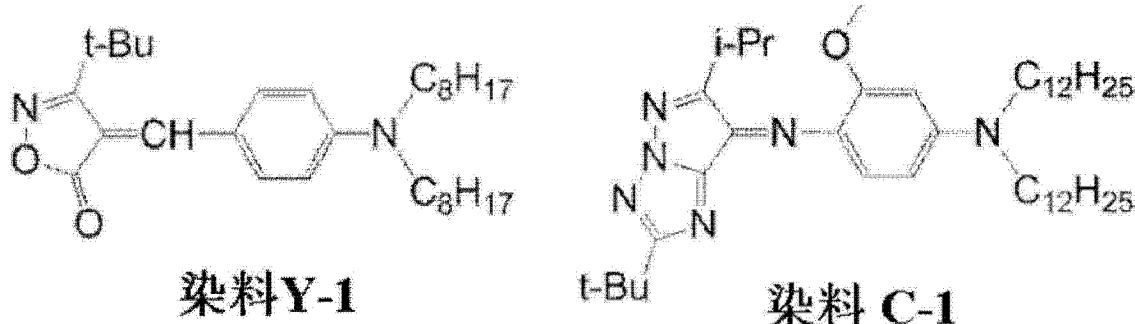
[0137] 在这里,在下列结构中,“t-Bu”表示叔丁基,“i-Pr”表示异丙基,“C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>”表示正辛基,并且“C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>”表示正十二烷基。

[0138] 组成比

[0139]

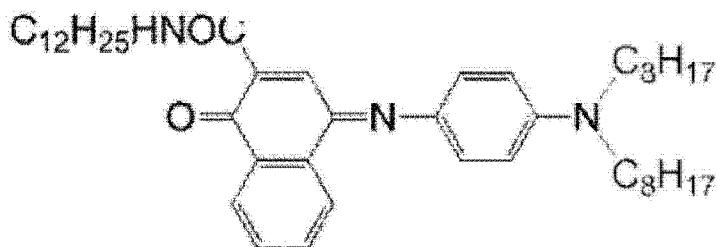
-示例性化合物 D-2	100mg
-示例性化合物 E-2	210 mg
-染料 Y-1(下列结构)	190 mg
-染料 C-1(下列结构)	300 mg
-染料 C-2(下列结构)	300 mg
-正癸烷	900 mg

[0140]



染料 Y-1

染料 C-1



染料 C-2

[0141] 得到的着色组合物为黑色。使用粘度计测量着色组合物的粘度,并且发现其为 7.8mPa·s。与在其中使用具有较高粘度的组合物的情况相比,在用于根据电润湿原理运行的显示器的光学快门中使用具有低粘度的着色组合物的情况下,光学快门具有较高的响应

速度并且能够在较低的电压下驱动。因此,应理解的是,在其中将着色组合物配置为具有黑的颜色的情况下,本发明的着色组合物非常适用于根据电润湿原理运行的显示器的光学快门。

[0142] 实施例 7 至 12

[0143] 制备槽,在所述槽中,相继布置 ITO 电极(对应于电极 14)和由含氟聚合物(商品名:CYTOP,由 Asahi Glass Co., Ltd. 制造)制成的绝缘层(对应于绝缘层 13)。将实施例 1 至 6 的着色组合物中的任一种加入至槽中,并且将氯化钠水溶液或乙二醇(亲水液体)进一步填充至槽中以便设置在着色组合物上。以这种方式,制备如在图 1 中所示的电润湿装置。

[0144] 当显示图像时,得到的电润湿装置表现出优异的显示开关切换性能(通常所说的光学快门性能)。

[0145] 工业适用性

[0146] 本发明的着色组合物非常适用于显示装置如显示器,尤其是根据电润湿原理运行的显示装置或根据电泳原理运行的显示装置。

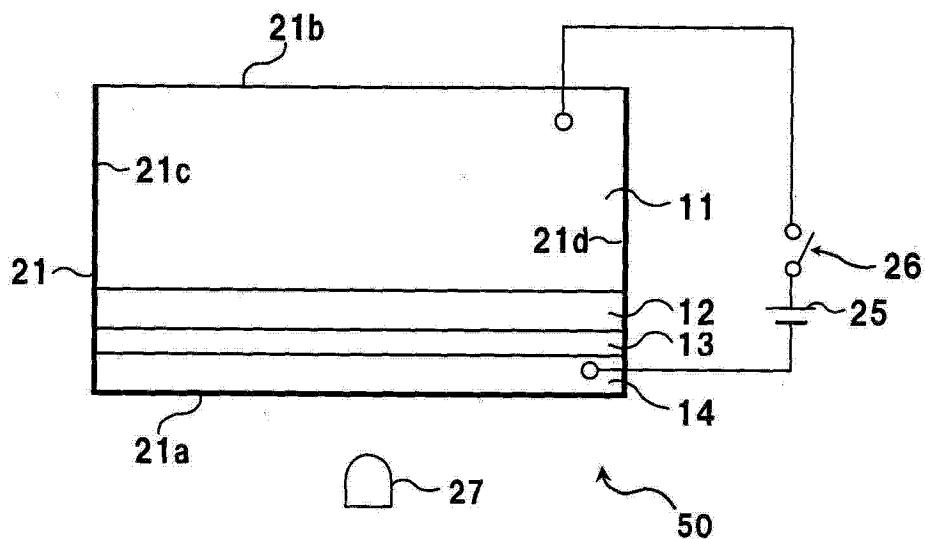


图 1