

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 484 942**

51 Int. Cl.:

C09B 7/08 (2006.01)
C09B 57/00 (2006.01)
C07D 405/14 (2006.01)
C09D 7/00 (2006.01)
C09B 67/48 (2006.01)
C09B 67/10 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2009 E 09801717 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2387598**

54 Título: **Matriz negra para filtros de colores**

30 Prioridad:

19.01.2009 EP 09150825

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.08.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SÜLTEMEYER, JAN y
DE KEYZER, GERARDUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 484 942 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Matriz negra para filtros de colores

5 El pigmento negro más ampliamente usado es el negro de carbono (C.I. Pigmento Negro 7). El negro de carbono no es caro y tiene excelentes características de rendimiento, tal como su estabilidad a la luz y a la intemperie, alta potencia cromática, grado de oscuridad, y sombras grises neutras cuando se mezcla con pigmentos blancos tal como el dióxido de titanio (C. I. Pigmento Blanco 6), pero también serias desventajas, tales como una dispersabilidad problemática de las partículas muy finas, una excesiva conductividad eléctrica y una alta absorción de radiación ultravioleta de onda larga (UV-A), que es un enorme obstáculo para producir matrices negras gruesas para filtros de colores mediante procedimientos habituales de reserva.

10 Se requiere que las composiciones usadas para matrices negras tengan una baja viscosidad incluso a contenidos elevados de pigmento y alta sensibilidad al curado mediante radiación ultravioleta de onda larga incluso a grandes espesores de capa (por ejemplo 2-5 μm). Para asegurar píxeles muy pequeños (por ejemplo de 10 μm), necesarios para pantallas de alta definición, la reserva tiene que proporcionar una definición muy alta. Las matrices negras curadas deben tener, además, baja rugosidad y también una absorción alta, idealmente uniforme de todo el espectro de luz visible junto con una conductividad eléctrica despreciable - y estas propiedades tendrán que soportar un elevado estrés térmico. Los requisitos incluyen además una elevada estabilidad y una buena humectabilidad con respecto a los disolventes, y el funcionamiento del filtro de color no debe estar impedido, por ejemplo, por luz dispersada o diafonía ("cross-talk").

20 El documento JP 2004/168963 divulga un pigmento de negro de carbono modificado mediante oxidación húmeda, cuya conductividad se indica que es muy baja. Sin embargo, el curado actínico incluso de capas de tan sólo $\sim 1 \mu\text{m}$ de espesor requiere una alta irradiación y un largo post-curado a elevada temperatura, lo que se significa que la productividad no es totalmente satisfactoria.

25 El documento US 2006/016613 propone pigmentos negros inorgánicos, particularmente óxidos metálicos mixtos (MMO), en los que es esencial que dos fracciones de diferente granulometría se combinen entre sí (una primera, fracción fina que tiene un tamaño medio de partícula de 5-50 nm, y una segunda, fracción gruesa que tiene un tamaño medio de partícula a partir de 0,5-5,0 μm). Sin embargo, estas composiciones no cumplen satisfactoriamente los requisitos anteriormente mencionados. Además, los óxidos metálicos mixtos contienen metales pesados que, generalmente, no se consideran seguros para el ser humano y el medio ambiente.

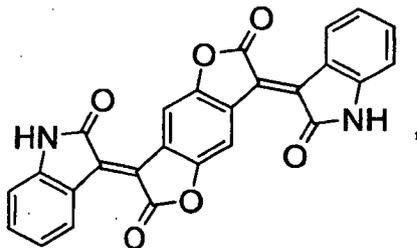
30 El documento DE 19612 956 propone sustituir el negro de cromo convencional por grafito, negro de carbono o mezclas de pigmentos rojos, verdes y azules. Sin embargo, los dos primeros son eléctricamente conductores y no se divulgan ejemplos concretos de los pigmentos rojos, verdes o azules.

35 El documento US 5248576 divulga una composición de reserva eléctricamente conductora combinada bien con una capa aislante superficial de alcohol polivinílico (Ejemplo 1) o con aglutinantes aislantes (Ejemplo 2) o con dispersiones de tinte (Ejemplo 3) en forma de mezcla. Sin embargo, sus propiedades, particularmente la fotosensibilidad y la diafonía, dejan mucho que desear. Además, los procedimientos de dispersión y el control de calidad de la dispersión son mucho más difíciles como resultado.

Ya se han propuesto también colorantes negros orgánicos, por ejemplo perilenos, tal como C.I. Pigmento Negro 32. Sin embargo, dichos pigmentos negros orgánicos previamente conocidos tienen todos la desventaja de poseer un grado de oscuridad insatisfactorio, particularmente tras un estrés térmico elevado.

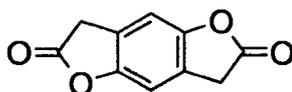
40 Los documentos US 5392145 y US 2005/0243247 divulgan LCD (pantallas de cristal líquido) con una matriz negra y también la producción de las mismas, pero fallan en cuanto a proporcionar información alguna sobre la naturaleza química del colorante negro. El documento US 5392145 divulga una capa aislante, que da lugar a inconvenientes y costes adicionales en el proceso de fabricación.

El documento WO 00/24736 divulga el compuesto de fórmula



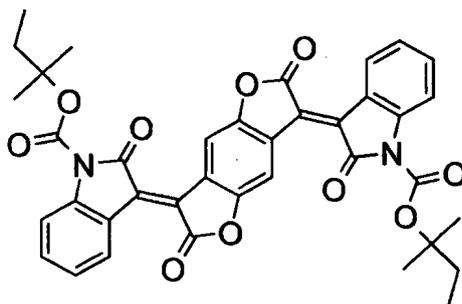
45

que se obtiene mediante condensación de la bisbenzofuranona de fórmula



5 con isatina en ácido acético de fuerza desconocida en forma de un polvo violeta (Ejemplo 12b). Sin embargo, no hay indicación alguna en el documento WO 00/24736 de que el negro se pueda conseguir con ninguna de las oxobenzofuranilidendiindolonas descritas. El documento US 2003/0083407 señala que el rendimiento es dudoso. Además, no se divulga ninguna característica de rendimiento y el polvo violeta se encuentra en una forma altamente agregada, que no se puede dispersar por completo de modo satisfactorio en plásticos o en composiciones curables actínicamente, por ejemplo.

El documento WO 01/32577 divulga materiales vítreos, que incluyen (Ejemplo 41) una placa de vidrio recubierta con tetraetoxisilano, ácido nítrico acuoso y el colorante de fórmula



10 teniendo la placa de vidrio una absorción máxima a 760-765 nm tras calentar a 200 °C. Sin embargo, este colorante no tiene una solubilidad satisfactoria, evitando una concentración elevada y, por tanto, también una potencia cromática elevada, en el espesor deseado, que es necesario para matrices negras. Además, el negro se consigue en el documento WO 01/32577 mediante tricromáticos exclusivamente.

15 Sigue existiendo, por tanto, hasta la fecha la necesidad de matrices negras para filtros de colores, particularmente LCD, que tengan altas propiedades cualitativas y que permitan la producción de todas las especies conocidas de filtros de colores de cualquier diseño de acuerdo con todos los procedimientos conocidos incluidos particularmente en el estado de la técnica, tales como impresión por chorro de tinta del filtro de color y/o modelos de cristal líquido.

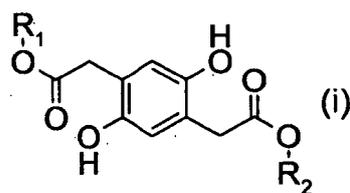
20 El documento PCT/EP2008/059265 es una solicitud de patente tal y como se define en el artículo 54(3) EPC y la regla 64.3 PCT.

25 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que las composiciones de reserva de negro azabache descritas en adelante en el presente documento tienen excelentes propiedades y cumplen los requisitos mejor que las composiciones de reserva de negro previamente conocidas que comprenden otros colorantes. Las composiciones de reserva de la presente invención son útiles para producir matrices negras, incluyendo este término también separadores de columna, costillas de barrera y similares. Las matrices negras de la presente invención se usan preferiblemente en LCD que pueden combinarse con fuentes de luz blanca por ejemplo (por ejemplo las fuentes de luz blanca divulgadas en el documento US 2008/0180948 u otros diodos LED, OLED blancos, o combinaciones de fuentes de luz coloreada, diodos LED u OLED).

30 La presente invención por tanto proporciona el uso de una composición actínicamente modificable para la fabricación de una matriz negra para filtros de colores que comprende, basado todo en la composición total,

- un 10-70% en peso de un colorante o una mezcla de colorantes;
 - un 90-30% en peso de un material aglutinante actínicamente reactivo que consiste en componentes seleccionados del grupo que consiste en aglutinantes, precursores de aglutinantes, dispersantes, fotoiniciadores y estabilizantes, aunque opcionalmente del 0% al 30% en peso del material aglutinante actínicamente reactivo pueden ser componentes no reactivos; y
 - un 0-10% en peso de constituyentes no reactivos adicionales;
- caracterizado porque

- la composición tiene una densidad óptica $\geq 1,0$, preferiblemente $\geq 1,2$ y más preferiblemente $\geq 1,4$ en todo el intervalo de longitudes de onda de 430-650 nm por 1 μm de espesor de capa; y
- 40 • el colorante o un 50-100% en peso, preferiblemente un 60-100% en peso y más preferiblemente un 70-100% en peso de la mezcla de colorantes comprende un colorante obtenible mediante la reacción de un compuesto de fórmula



con un compuesto de fórmula



5 en una relación molar de 1:2, en presencia de un catalizador con un valor de $pK \leq 4,5$ en agua a $25\text{ }^\circ\text{C}$, o una mezcla de dichos colorantes, en las que

10 R_1 y R_2 independientemente entre sí son H o son alquilo C_1-C_{24} , cicloalquilo C_3-C_{24} , alqueno C_2-C_{24} , cicloalqueno C_3-C_{24} o alquino C_2-C_{24} , cada uno de ellos no sustituido o sustituido con halógeno o alcoxi C_1-C_8 ; son aralquilo C_7-C_{24} que está no sustituido o sustituido una o más veces con halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1-C_8 y/o alcoxi C_1-C_8 ; o son arilo C_6-C_{24} que está no sustituido o sustituido una o más veces con halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1-C_8 y/o alcoxi C_1-C_8 ; y

estando seleccionado el compuesto de fórmula (ii) del grupo que consiste en los compuestos con las siguientes pautas de sustitución:

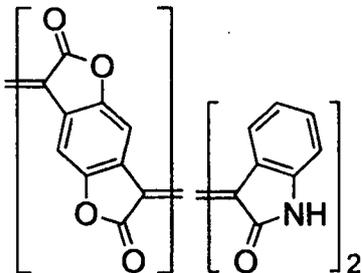
- $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = NO_2$;
- 15 • $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = OCH_3$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = Cl$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = F$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = Br$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = SO_3H$;
- 20 • $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = COOH$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = N(CH_3)_2$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = NHCO$ -alquilo C_1-C_{18} , más particularmente $NHCO$ -alquilo C_1-C_{12} ;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 =$ alquilo C_1-C_{20} , más particularmente alquilo C_1-C_{14} ;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 =$ alcoxi C_2-C_{20} , más particularmente alcoxi C_2-C_{14} ;
- 25 • $R_3 = R_5 = R_7 = H$, $R_4 = R_6 = CH_3$;
- $R_3 = R_5 = R_7 = H$, $R_4 = R_6 = Cl$;
- $R_3 = R_5 = R_7 = H$, $R_4 = Cl$, $R_6 = CH_3$;
- $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$, $R_7 = CH_3$;
- $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$, $R_7 = C_6H_5$; o
- 30 • $R_3 = R_4 = R_7 = H$, R_5 y R_6 conjuntamente = 1,4-butadienileno.

R_1 y R_2 son preferiblemente hidrógeno o alquilo C_1-C_8 o cicloalquilo C_5-C_8 no sustituido o sustituido, más particularmente hidrógeno, alquilo C_1-C_8 o cicloalquilo C_5-C_8 no sustituido, más preferiblemente hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o ciclohexilo, especialmente hidrógeno, metilo, e isobutilo.

Los colorantes negros obtenibles de acuerdo con la invención se caracterizan por su fórmula empírica, de acuerdo

con $C_{10}H_2O_2$ más dos veces la fórmula empírica del compuesto de fórmula (ii). En el infrarrojo, además, exhiben vibraciones carbonilo, generalmente de 2 a 4, frecuentemente vibraciones solapadas a aproximadamente entre 1610 cm^{-1} y 1780 cm^{-1} . La fórmula empírica puede obtenerse a partir de la masa exacta del ion molecular en el espectro de masas (por ejemplo LDI-MS) y/o a partir del análisis elemental. Se asume, si bien no se ha demostrado hasta

5

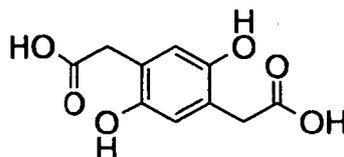


o tautómeros de los mismos, siendo posible para cada uno de los dos dobles enlaces exocíclicos, independientemente uno del otro, tener isomerías E o Z (la primera es estéricamente más favorable).

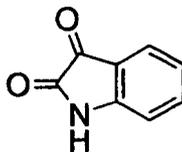
10 Se da preferencia a los siguientes polimorfos cristalinos ($^{\circ}2\theta$ / $CuK\alpha$; se identifican las líneas en los diagramas de rayos X en polvo, además del número de brillo, de acuerdo con su intensidad relativa: $< 33\frac{1}{3}\%$ = w (débil), $33\frac{1}{3}$ - $66\frac{2}{3}\%$ = m (media) o $66\frac{2}{3}$ - 100% = s (fuerte); no se incluyen generalmente las líneas anchas o muy débiles ni las elevaciones):

• El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

15



y

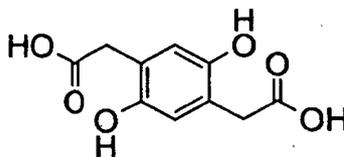


20

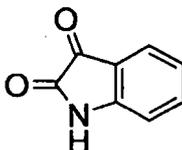
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{12}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 7,8 s, 10,2 w, 12,6 s, 18,6 w, 21,8 w, 22,4 w, 24,4 m, 25,0 w, 26,7 m, 27,2 m y 28,8 w $^{\circ}2\theta$, (Figura 1). Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en policaprolactona de bajo peso molecular o tolueno, en cada caso con ácido p-toluenosulfónico como catalizador. Tiene un color negro particularmente neutro de un alto grado de oscuridad.

• El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

25



y

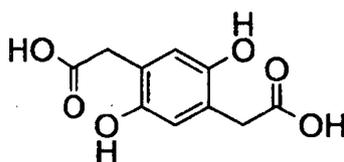


en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{12}N_2O_6$.

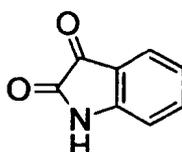
caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 6,6 s, 13,3 w, 14,8 w, 21,6 w, 24,5 w, 26,4m y 28,7 w °2θ (Figura 2). Todas estas líneas son bastante anchas, lo que sugiere partículas primarias muy finas. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en ácido acético acuoso (60-90% en peso) con ácido p-toluenosulfónico como catalizador. Comparado con el polimorfo cristalino que tiene líneas a 7,8 s, 10,2 w, 12,6 s, 18,6 w, 21,8 w, 22,4 w, 24,4 m, 25,0 w, 26,7 m, 27,2 m y 28,8 w °2θ, este polimorfo es particularmente fácil de dispersar y también ligeramente más teñido de verde con una cierta absorción más batocrómica de luz roja. Esto puede ser particularmente ventajoso especialmente cuando se usan diodos OLED como fuente de luz.

5

• El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de



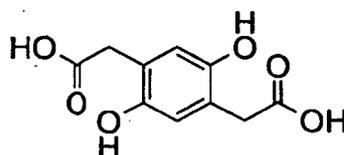
10 y



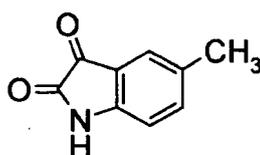
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{12}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 7,3 s, 10,9 a, 12,7 a, 14,6 a, 24,5 w, 26,4 m y 28,7 w °2θ. (Figura 3). Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, mediante recristalización del polimorfo cristalino anteriormente descrito caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 6,6 s, 13,3 w, 14,8 w, 21,6 w, 24,5 w, 26,4 m y 28,7 w °2θ, en dimetilsulfóxido.

15

• El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de



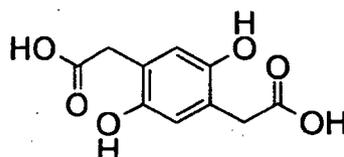
y



20

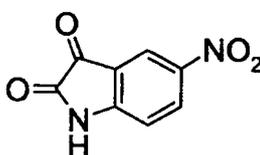
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{28}H_{16}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 7,2 s, 9,7 w, 11,6 s, 12,7 w, 19,2 w, 20,4 w, 21,5 w, 24,3 w, 25,0 w, 26,6 w y 28,5 w °2θ. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

• El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de



25

y

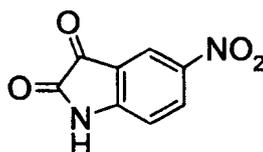
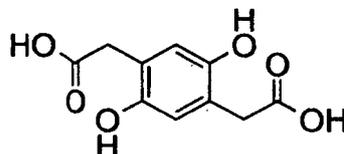


en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_4O_{10}$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 6,7 w, 12,6 m, 14,1 w, 15,7 w, 17,2 w, 19,6 w, 23,3 w, 24,8 w, 25,4 w, 27,6 s, 31,0 w y 34,3 w $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en ácido acético glacial con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

5

y

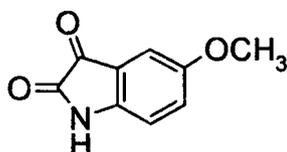


10

en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{28}H_{16}N_2O_8$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 6,6 s, 9,7 w, 13,3 w, 16,2 w, 19,9 w, 22,1 w, 24,9 w, 26,9 w y 29,1 w $^{\circ}2\theta$. A $\sim 22,1^{\circ}2\theta$, una serie de líneas están escasamente resueltas. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en ácido acético acuoso (60-90% en peso) con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

y



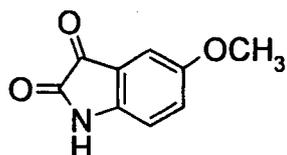
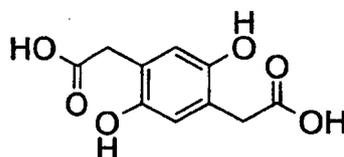
15

en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{28}H_{16}N_2O_8$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 7,0 s, 10,1 m, 11,8 s, 20,5 m, 21,8 m, 24,2 m, 26,3 s y 27,9 m $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en ácido acético glacial con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

20

y

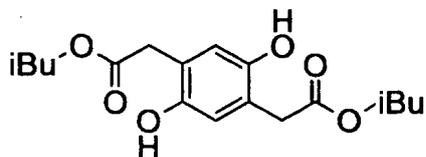


25

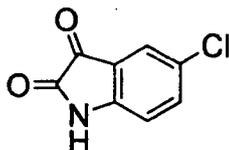
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{12}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 6,2 s, 7,0 s, 10,1 m, 11,8 m, 20,5 w, 21,8 w, 26,3 w, 26,9 m y 27,8 w $^{\circ}2\theta$, conteniendo este producto, en comparación con el producto previo, un polimorfo cristalino adicional, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 6,2 s, 13,3 m, 17,8 w, 22,8 w, 23,0 w, 25,0 w y 26,9 m $^{\circ}2\theta$. Este producto se obtiene, por ejemplo,

en ácido acético acuoso (60-90% en peso) con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de



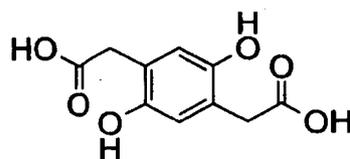
y



5

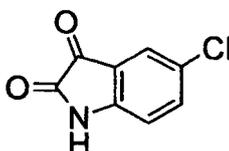
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 7,1 m, 11,7 s, 19,2 w, 20,5 w, 22,6 m, 24,3 m, 25,6 w, 26,7 m, 27,1 m y 29,0 w $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de



10

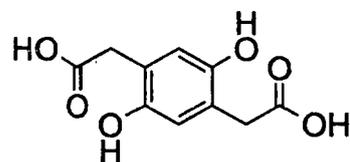
y



15

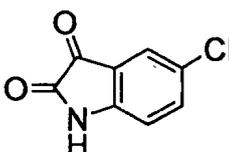
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 4,7 s, 6,6 w, 9,3 w, 12,5 w, 14,5 w, 16,0 w, 19,7 w, 21,8 w, 24,6 w y 27,4 w $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en ácido acético acuoso (60-90% en peso) con ácido p-toluenosulfónico como catalizador. En comparación con el polimorfo cristalino anterior, está presente un polimorfo cristalino adicional, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 4,7 s, 9,3 w, 14,5 w, 16,0 w, 19,7 w y 24,6 w $^{\circ}2\theta$.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de



20

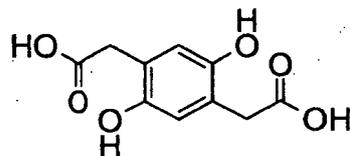
y



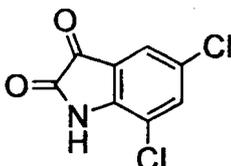
25

en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 4,8 m, 12,6 m, 21,8 w, 24,9 m y 27,4 s $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluenosulfónico como catalizador, y es diferente del polimorfo cristalino que se forma cuando se usa el éster diisobutílico como reactivo (igualmente en tolueno).

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

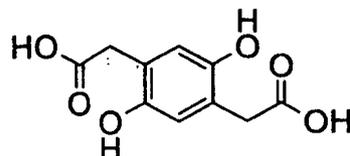


y

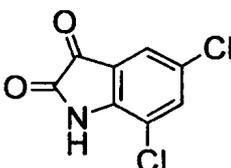


- 5 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_8N_2O_6Cl_4$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 5,9 w, 15,2 w, 23,9 w, 25,1 m y 26,8 s $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

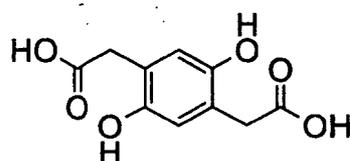


10 y

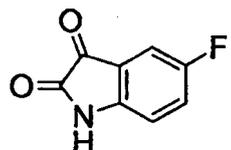


en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_8N_2O_6Cl_4$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 23,9 w y 26,9 s $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en ácido acético acuoso (60-90% en peso) con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- 15 • El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de



y

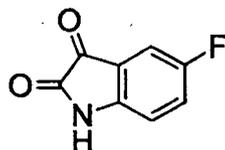


- 20 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6F_2$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 6,7 s, 14,8 m, 16,1 m, 19,9 m, 21,8 m, 22,3 m, 24,8 m, 26,8 s y 29,1 m $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

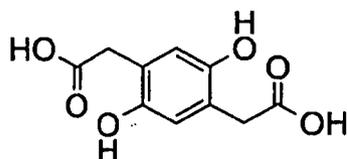


y



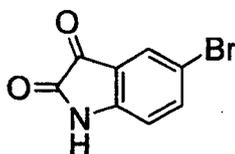
- 5 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6F_2$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 6,7 s, 9,7 w, 13,3 w, 14,9 w, 16,3 w, 20,0 w, 22,3 w, 25,0 w, 26,9 w y 29,2 w $^{\circ}2\theta$. A $\sim 22,3^{\circ}2\theta$, una serie de líneas están escasamente resueltas. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en ácido acético acuoso (60-90% en peso) con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

• El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de



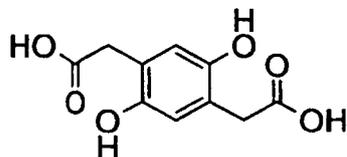
10

y

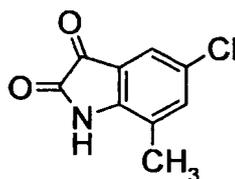


- 15 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6Br_2$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 10,0 w, 11,6 m, 19,3 m, 20,6 w, 22,1 s, 23,3 w, 24,3 m, 25,4 m, 26,0 w, 26,8 w, 26,9 s, 28,8 w y 31,3 w $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en clorobenceno con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

• El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de



20 y

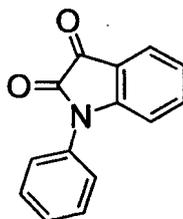


- en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{28}H_{14}N_2O_6Cl_2$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 6,0 m, 7,0 m, 9,2 w, 11,1 s, 19,7 w, 20,6 m, 22,4 w, 25,0 m, 26,5 s y 28,3 w $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

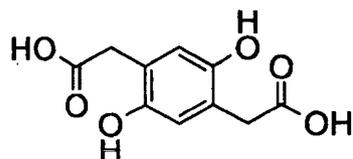


y

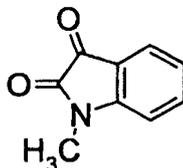


- 5 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{38}H_{20}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 6,7 s, 9,6 w, 10,7 w, 14,4 w, 15,2 w, 19,9 w, 21,6 w y 25,3 w $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en clorobenceno con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

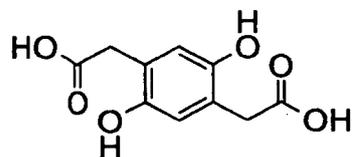


10 y

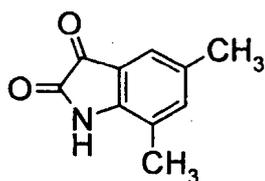


en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{28}H_{16}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 8,5 s, 10,7 w, 12,6 w, 13,2 w, 21,0 w, 21,9 w, 22,7 w, 24,5 w, 26,9 w y 28,6 w $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en clorobenceno con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- 15 • El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

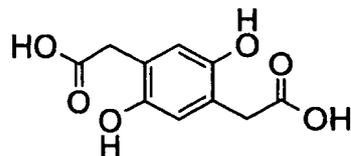


y

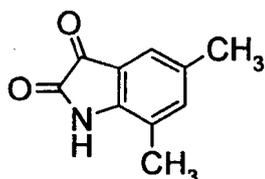


- 20 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{30}H_{20}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 6,4 s, 11,1 m, 11,8 m, 26,4 m y 26,9 m $^{\circ}2\theta$. A 6,9 y 26,2-27,0 $^{\circ}2\theta$, las líneas están escasamente resueltas. Esta probable mezcla de los dos polimorfos cristalinos precedentes se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

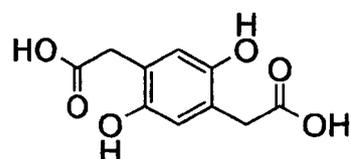


y

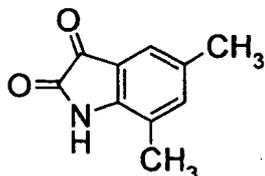


- 5 en una relación molar de 1:2 en tolueno con ácido p-toluenosulfónico, seguida de recristalización a partir de glacial ácido acético o N-metilpirrolidona, de fórmula empírica $C_{30}H_{20}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 6,9 s, 9,2 w, 11,1 s, 14,2 w, 20,3a, 22,4 w y 26,3 m $^{\circ}2\theta$.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

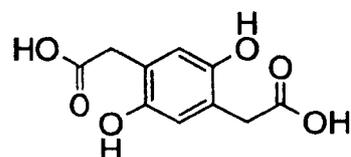


10 y

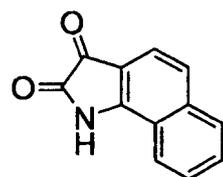


- 15 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{30}H_{20}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 6,9 s, 11,0 s, 20,3 w y 26,3 m $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en ácido acético acuoso (60-90% en peso) con ácido p-toluenosulfónico como catalizador, y parece contener trazas del polimorfo cristalino precedente.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

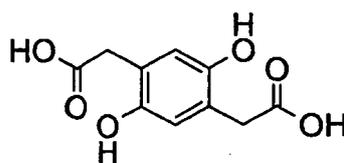


y

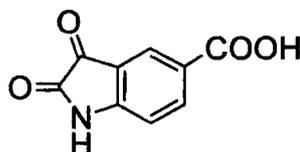


- 20 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{34}H_{16}N_2O_6$, caracterizado por espectro de masas con ion molecular m/z 548,1 (MALDI). Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en ácido acético acuoso (60-90% en peso) con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

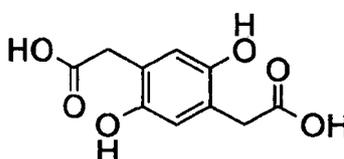


y



- 5 en una relación molar de 1:2 en ácido p-toluenosulfónico, de fórmula empírica $C_{30}H_{16}N_2O_{10}$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 10,6 s, 14,4 w, 16,7 w, 19,1 w, 23,7 w, 25,2 w, 26,6 w y 27,9 w $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

• El producto de reacción obtenible mediante catálisis ácida a partir de

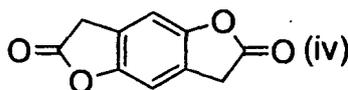


y



- 10 en una relación molar de 1:2 con ácido p-toluenosulfónico, de fórmula empírica $C_{28}H_{16}N_2O_{12}S_2$, caracterizado por un diagrama de rayos X en polvo con líneas a 7,9 w, 9,7 w, 11,5 w, 12,6 s, 13,5 w, 15,9 w, 19,6 w, 21,4 m, 22,8 w, 23,5 w, 24,0 w, 25,4 m, 25,6 s, 27,9 w, 28,3 w, 29,1 w y 30,7 w $^{\circ}2\theta$. Este polimorfo cristalino se obtiene, por ejemplo, en ácido acético acuoso (60-90% en peso) con ácido p-toluenosulfónico como catalizador.

- 15 En lugar del compuesto de fórmula (i), se puede usar también un compuesto de fórmula



en cuyo caso el producto bruto formado se convierte preferiblemente en una forma dispersable, tal y como se describe en el documento PCT/EP2008/059265, cuya descripción completa se incorpora expresamente en el presente documento por referencia, antes de su uso en las composiciones de la presente invención.

- 20 Es necesario indicar que los productos de reacción de los compuestos de fórmula (i) o (iv) con los compuestos de fórmula (ii) son bastante inusualmente dependientes de la elección de los reactivos y las condiciones de reacción, especialmente de la elección del disolvente. Productos diferentes y muy diversos son obtenibles dependiendo de cómo se lleve a cabo la reacción. No queda claro si estos productos diferentes y muy diversos son meramente polimorfos cristalinos o posiblemente también isómeros. En cualquier proporción, los espectros, pesos moleculares y fórmulas empíricas de todos los productos obtenibles apuntan al mismo cromóforo, y estos productos son todos sin excepción útiles para producir matrices negras. A este respecto, la descripción completa de la solicitud de patente europea 09150817.6 por el presente documento se incorpora expresamente en el presente documento por referencia.

- 30 Se da preferencia a usar los colorantes, especialmente los productos de reacción de los compuestos de fórmula (i) o (iv) con los compuestos de fórmula (ii), con una granulometría uniforme. Se ha determinado a este respecto que las composiciones usadas en la presente invención tienen particularmente buenas características de rendimiento cuando los colorantes, especialmente los productos de reacción de los compuestos de fórmula (i) o (iv) con los compuestos de fórmula (ii), consisten en partículas que tienen un tamaño medio de partícula L de 50-200 nm, preferiblemente con un 60-95% en peso de partículas que tienen un tamaño medio de partícula de $L \pm 1/2L$, un 1-15% en peso de partículas que tienen un tamaño medio de partícula $< 1/2L$ y un 4-25% en peso de partículas que tienen

un tamaño medio de partícula $>1\frac{1}{2}L$. Es particularmente preferible que $< 3\%$ en peso y más particularmente preferible que $< 1\%$ en peso de las partículas tengan un tamaño de partícula ≤ 20 nm, independientemente de L.

5 Tamaño de partícula en el presente documento se refiere al diámetro de la esfera equivalente ("Diámetro equivalente de velocidad de sedimentación" X_w). El tamaño de partículas se promediará de acuerdo con el peso de las partículas de cada fracción de tamaño. El tamaño de partícula puede determinarse, por ejemplo, tal y como se ha divulgado en la solicitud de patente europea 09150817.6 (página 14, línea 8 -página 16, línea 20, en particular).

10 Cuando una muestra del colorante usado en la presente invención no tenga el tamaño de partícula ni la distribución de tamaño de partícula deseados, se puede tratar de un modo convencional, por ejemplo mediante molienda en seco, molienda en húmedo, amasado con sal, reprecipitación o recristalización en condiciones convencionales diversas, en las que sea apropiado seguido de tamizado, separación en ciclón u otros procedimientos para recuperar partículas del tamaño de partícula deseado.

Las mezclas de colorantes comprenden, por ejemplo, de 2 a 30 colorantes de idénticas o diferentes clases de cromóforos. La densidad óptica se mide ventajosamente en transmisión.

15 Además de los productos de reacción de los compuestos de fórmula (i) o (iv) con los compuestos de fórmula (ii), los colorantes pueden incluir también otros colorantes, preferiblemente pigmentos, por ejemplo negro de carbono (C. I. Pigmento Negro 7), óxidos metálicos mixtos o pigmentos negros o de color orgánicos. Dichos pigmentos adicionales, sin embargo, se añaden ventajosamente en pequeñas cantidades solamente, ya que, de otro modo, el grado de oscuridad y/o la sensibilidad se pueden ver negativamente afectados. Desde un punto de vista puramente técnico, es preferible no mezclar pigmentos adicionales, si bien dicho mezclado (por ejemplo un 5-30% en peso de la mezcla de colorantes) puede ser económicamente sensato en determinadas circunstancias.

20 Además de los productos de reacción de los compuestos de fórmula (i) o (iv) con los compuestos de fórmula (ii) y, opcionalmente, pigmentos adicionales, los colorantes pueden incluir también derivados de colorantes. Derivados de colorantes son generalmente cromóforos colorantes sustituidos con grupos polares (normalmente) o apolares, típicamente grupos alquilo C_4 - C_{30} , alcoxi C_4 - C_{30} , alquil(C_4 - C_{30})tio, aminometilo, azufre, carboxilo, amidosulfonilo o amidocarbonilo. Con frecuencia se hace referencia a dichos derivados de colorantes como compuestos sinérgicos en el campo de los filtros de colores. Se puede usar cualquier derivado de colorante conocido, por ejemplo, compuestos sinérgicos u otros derivados de colorantes conocidos de otros campos para usar como mejoradores de la reología, dispersantes, retardantes del crecimiento cristalino o inhibidores de distorsión en plásticos, tintas líquidas o recubrimientos, por ejemplo.

30 Cromóforos típicos de derivados de colorantes adecuados son, por ejemplo, los cromóforos 1-amino-antraquinona, antantrona, antrapirimidina, azo, azometina, quinacridona, quinacridonaquinona, quinoftalona, dioxazina, dicetopirrolopirrol, flavantrona, indantrona, isoindolina, isoindolinona, isoviolantrona, perinona, perileno, ftalocianina, pirantrona o tioindigo, incluyendo en los que sea apropiado en forma de complejos o lacas metálicos. Los azos pueden comprender, por ejemplo, cromóforos mono- o disazo de cualquier clase conocida, obtenibles por ejemplo mediante acoplamiento, condensación o lacado.

35 Pigmentos orgánicos cuyos cromóforos pueden sustituirse para formar derivados de colorantes son, por ejemplo, Índice de color (C.I.) Pigmento Amarillo 3, 12, 13, 14, 17, 24, 34, 42, 53, 62, 74, 83, 93, 95, 108, 109, 110, 111, 119, 123, 128, 129, 139, 147, 150, 164, 168, 173, 174, 184, 188, 191, 191:1, 193, 199, Pigmento Naranja 5, 13, 16, 34, 40, 43, 48, 49, 51, 61, 64, 71, 73, Pigmento Rojo 2, 4, 5, 23, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 52:2, 53:1, 57, 57:1, 88, 89, 101, 40 104, 112, 122, 144, 146, 149, 166, 168, 177, 178, 179, 181, 184, 190, 192, 194, 202, 204, 206, 207, 209, 214, 216, 220, 221, 222, 224, 226, 254, 255, 262, 264, 270, 272, Pigmento Marrón 23, 24, 33, 42, 43, 44, Pigmento Violeta 19, 23, 29, 31, 37, 42, Pigmento Azul 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 28, 29, 60, 64, 66, Pigmento Verde 7, 17, 36, 37, 50, Pigmento Blanco 6, Pigmento Negro 7, 12, 27, 30, 31, 32, Vat Rojo 4, 3,6-di(3'-cianofenil)-2,5-dihidropirrol- [3,4-c]pirrol-1,4-diona o 3-fenil-6-(4'-terc-butilfenil)-2,5-dihidropirrol- [3,4-c]pirrol-1,4-diona.

45 Compuestos sinérgicos conocidos incluyen también productos comercialmente disponibles, por ejemplo, Solsperse® 5000, Solsperse® 12000 o Solsperse® 22000 (Lubrizol Corp., EE.UU.). Derivados de colorantes adicionales adecuados son los compuestos divulgados en los documentos WO 02/10288, WO 07/93536, WO 08/101841 o en la solicitud de patente europea 08157088.9, si bien los sustituyentes divulgados en los documentos WO 02/10288, WO 07/93536, WO 08/101841 o en la solicitud de patente europea 08157088.9 también forman excelentes derivados de colorantes cuando está unidos a otros pigmentos que tienen los mismos cromóforos o que tienen otros cromóforos.

50 La cantidad de dichos derivados de colorantes es ventajosamente del 0-35% en peso, particularmente del 0-25% en peso y preferiblemente del 0-15% en peso de la cantidad total de colorante. Se da preferencia a derivados de colorantes que tienen escasa o nula absorción en el intervalo UV de 310-380 nm, lo que también es relevante para los productos de reacción de los compuestos de fórmula (i) o (iv) con los compuestos de fórmula (ii) o (iii). Esta ventana de transmisión proporciona particularmente una buena modificación actínica de las composiciones de la presente invención.

Las composiciones actínicamente modificables son también conocidas como materiales de reserva (que comprenden reservas positiva y negativa). La radiación (luz UV, por ejemplo) puede dirigirse por ejemplo a través de

una máscara sobre un recubrimiento de la composición, convirtiendo las zonas irradiadas en más solubles o bien en menos solubles. Las partes de la capa que han permanecido o se han hecho solubles se eliminan posteriormente, dejando los píxeles deseados detrás. Estos últimos se someten típicamente a curado térmico con posterioridad.

5 Con respecto al material aglutinante reactivo, se puede usar cualquier composición actínicamente modificable deseada, por ejemplo, aunque de ningún modo exclusivamente, las divulgadas en los documentos WO 07/062 963, WO 07/071497 o WO 07/113107. Se da preferencia a las composiciones actínicamente modificables que se someten opcionalmente a post-curado a una temperatura de 40 a 320 °C, más preferiblemente de 180 a 300 °C y más preferiblemente de 200 a 250 °C.

10 Las composiciones usadas en la presente invención incluyen - preferiblemente, pero no necesariamente (véase página 15, líneas 17-24, del documento WO 08/101841) - uno o más fotoiniciadores. Los fotoiniciadores adecuados son conocidos *per se* y se divulgan por ejemplo en el documento WO 08/101841, página 26, línea 18 - página 32, línea 15. La cantidad total de fotoiniciador es preferiblemente del 0,01-10% en peso, más preferiblemente del 0,05-8% en peso y más preferiblemente del 1-5% en peso, basado en la composición total.

15 Precusores de aglutinantes son por ejemplo monómeros u oligómeros que tienen grupos reactivos, por ejemplo enlaces insaturados.

20 Componentes adicionales no reactivos son, por ejemplo, disolventes y/o cargas. La composición actínicamente modificable entera es siempre por definición el 100%; en presencia de componentes no reactivos, la cantidad de los mismos es en detrimento del colorante o el material aglutinante actínicamente reactivo, las cantidades mínimas de los cuales previamente descritas, no obstante no se deben alcanzar. Disolventes adecuados se divulgan por ejemplo en la página 32, línea 16 - página 33, línea 5, del documento WO 08/101841. Las cargas son por ejemplo inorgánicas, preferiblemente partículas dieléctricas.

25 Para aumentar la dispersabilidad en presencia de componentes actínicamente activos, particularmente monómeros u oligómeros polimerizables y/o fotoiniciadores, a la composición de la presente invención preferiblemente se le añaden uno o más dispersantes oligómeros. La elección de dispersantes oligómeros puede influir en la proporción de contraste. Se pueden usar copolímeros estadísticos (por ejemplo al azar), alternados, en gradiente, de injerto o en bloque, por ejemplo.

30 El dispersante o bien, si se desea, una mezcla de dispersantes, se añade ventajosamente en una cantidad del 1% al 100% en peso, basado en el colorante. El dispersante preferiblemente es sólo mínimamente coloreado ($\leq 10 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) y, más preferiblemente, incoloro en la región de 400-700 nm. Sin embargo, independientemente de su color, los dispersantes deberán contarse como parte del material aglutinante reactivo (y no como parte del colorante, por así decir). Son adecuados copolímeros catiónicos, copolímeros aniónicos, copolímeros anfóteros o copolímeros no iónicos, por ejemplo.

35 Los copolímeros pueden incluir, por ejemplo, unidades repetitivas derivadas de ácidos, ésteres, glicoles, nitrilos, amidas, imidas, olefinas, epóxidos o aziridinas polimerizables por adición o condensación, tales como ácido acrílico o metacrílico o sus ésteres, amidas o nitrilos, ésteres tereftálicos, caprolactama, etileno, propileno, isobutileno, estireno, óxido de etileno o etilenimina. Se prefieren los copolímeros de injerto y en bloque.

40 Los copolímeros catiónicos, aniónicos, anfóteros o no iónicos pueden ser, por ejemplo, Disperbyk® 160, Disperbyk® 161, Disperbyk® 162, Disperbyk® 163, Disperbyk® 164, Disperbyk® 166, Disperbyk® 171, Disperbyk® 182, Disperbyk® 2000, Disperbyk® 2001, Disperbyk® 2070, Disperbyk® 2150 (Byk, D-46483 Wesel), EFKA® 44, EFKA® 46, EFKA® 47, EFKA® 48, EFKA® 4010, EFKA® 4015, EFKA® 4020, EFKA® 4044, EFKA® 4046, EFKA® 4047, EFKA® 4048, EFKA® 4050, EFKA® 4055, EFKA® 4060, EFKA® 4300, EFKA® 4330, EFKA® 4340, EFKA® 4400, EFKA® 4406, EFKA® 4510, EFKA® 4585, EFKA® 4800 (Ciba AG, CH-4002 Basilea), Solsperse® 24000, Solsperse® 32550 (Lubrizol Corp., Wickliffe, Ohio 44092, EE.UU.), Ajispor PB-821, Ajispor PB-822 o Ajispor PB-823 (Ajinomoto Europe S.A.S., F-75817 París).

45 La elección del copolímero influye en la viscosidad de la dispersión de pigmento. Por tanto, se usan preferiblemente copolímeros que conducen a una baja viscosidad por parte de la dispersión de pigmento, siendo ejemplos los copolímeros anfóteros o, en particular, catiónicos. Una dispersión de pigmento que contiene un 16% en peso de sólidos tendrá preferiblemente una viscosidad de 0,025 Pa.s (25 cP) o menor a 25 °C.

50 En una realización particularmente preferida, la composición total es una dispersión líquida modificable por radiación, en la que los colorantes son partículas sólidas en una distribución homogénea. En otra realización particularmente preferida, la composición total es un compuesto termoplástico en el que los colorantes son partículas sólidas en una distribución homogénea, obteniéndose el compuesto a partir de una composición actínicamente modificable mediante radiación y estando preferiblemente en forma de matriz.

55 Los filtros de colores típicamente incluyen píxeles transparentes rojos, azules y verdes y también una matriz negra sobre un material base transparente, teniendo ventajosamente estos píxeles coloreados una transparencia máxima de $\geq 70\%$, preferiblemente $\geq 80\%$, más preferiblemente $\geq 90\%$ y aún más preferiblemente $\geq 95\%$. La invención, por tanto, proporciona el uso de una composición actínicamente modificable en un filtro de color que comprende píxeles

compuestos por al menos tres colores, caracterizado porque la matriz negra que separa los píxeles está en contacto directo con los cristales líquidos, opcionalmente también en contacto con electrodos de píxel.

Los componentes de las composiciones modificables por radiación y los procedimientos de producción de filtros de colores son conocidos *per se* por el experto en la materia. Los procedimientos preferidos se describen en el documento WO 08/101841; el contenido del documento WO 08/101841 es relevante para el uso, especialmente de la página 19, línea 1, a la página 33, línea 5.

Se aplica una composición usada en la invención a un sustrato, expuesto a través de una máscara, se revela y se cura, de modo que se forman depresiones entre elevaciones reticuladas (matriz), y, a continuación, se aplican tintas coloreadas a modo de patrón en estas depresiones mediante impresión por chorro de tinta o fotolitografía, con cada tinta acabando solamente en algunas de las depresiones de acuerdo con un patrón regular. En general, se usan una tinta roja, una tinta azul y una tinta verde. Diversos patrones adecuados son conocidos por el experto en la materia.

Preferiblemente, se preparan uno o más electrodos sobre el sustrato antes de la aplicación de la composición negra actínicamente modificable y la producción de la matriz negra. Los procedimientos para preparar electrodos sobre un sustrato son conocidos por el experto en la materia. A continuación, la matriz negra se aplica ventajosamente al sustrato principalmente en zonas entre los electrodos, de modo que se creen elevaciones entre estos últimos. Sin embargo, la matriz negra también puede cubrir parcialmente los electrodos, con tal de que permanezca libre un área suficiente del electrodo como para controlar cada píxel.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin restringir el alcance de la misma (a menos que se indique de otro modo "%" es siempre % en peso):

Ejemplo 1: Una mezcla de 2,3 g de ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-diacético (Aldrich), 3,0 g de isatina (98%, Aldrich) y 0,7 g de ácido p-toluenosulfónico monohidrato (Fluka purum) en 75 ml de tolueno se calienta a 110 °C. Se agita durante 7 horas con eliminación de agua, y se agita durante 14 horas más. La mezcla se enfría y la suspensión negra se filtra. El residuo se lava con 100 ml de metanol y se seca a 60 °C/10⁴ Pa. El diagrama de rayos X en polvo tiene líneas a 7,8 s, 10,2 w, 12,6 s, 18,6 w, 21,8 w, 22,4 w, 24,4 m, 25,0 w, 26,7 m, 27,2 m y 28,8 w °2θ. (véase la Figura 1).

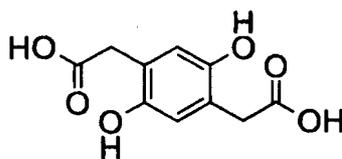
Ejemplo 2: 2,3 g de ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-diacético (Aldrich), 3,0 g de isatina (98%, Aldrich) y 1,9 g de ácido p-toluenosulfónico hidrato (Fluka purum) se agitan en una mezcla de 57 ml de ácido acético concentrado y 10 ml de agua, y la mezcla resultante se calienta a la temperatura de reflujo y se agita a esta temperatura durante 20 horas. Seguidamente la mezcla de reacción se agita adicionalmente, sin calentar, hasta que la temperatura disminuye a 90°C, momento en el cual se filtra y el residuo se lava primero con 30 ml de ácido acético concentrado frío y después con 150 ml de metanol. El producto se seca durante 24 horas a 40 °C/10⁴ Pa. El diagrama de rayos X en polvo (4,2 g) tiene líneas a 6,6 s, 13,3 w, 14,8 w, 21,6 w, 24,5 w, 26,4 m y 28,7 w °2θ. (véase la Figura 2).

Ejemplo 3: 6 g del compuesto preparado en el Ejemplo 2 se calientan a 130 °C en 60 ml de dimetilsulfóxido y se agita a esta temperatura durante 18 horas. La mezcla de reacción se agita adicionalmente, sin calentar, hasta que la temperatura disminuye a 100 °C, momento en el cual se filtra y el residuo se lava primero con 10 ml de dimetilsulfóxido y después con 150 ml de agua. El producto se seca durante 24 horas a 40 °C/10⁴ Pa. El diagrama de rayos X en polvo del polvo negro (4 g) tiene líneas a 7,3 s, 10,9 w, 12,7 w, 14,6 w, 24,5 w, 26,4 m y 28,7 w °2θ. (véase la Figura 3).

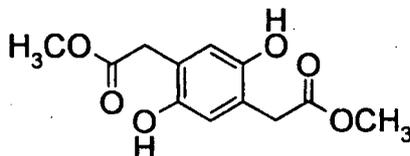
Ejemplo 4: Un aparato de amasado con una capacidad de 0,5 litros se carga con 33 g del producto del Ejemplo 1, 196 g de cloruro sódico y 77 g de N-metilpirrolidona y la velocidad de rotación se ajusta a 65 rpm. Las paredes del aparato están termostatizadas a 80 °C. Tras 6 horas, se añaden 150 ml de agua. La mezcla obtenida se vierte en un filtro de succión de porcelana, y el material sólido sobre el filtro se lava adicionalmente con agua hasta que el agua de lavado no tiene sal. El producto se seca durante 12 horas a 80 °C/10⁴ Pa y se pasa a través de un tamiz con un tamaño de malla de 0,4 mm. El diagrama de rayos X en polvo tiene líneas a 7,8 s, 10,2 w, 12,6 s, 18,6 w, 21,8 w, 22,4 w, 24,4 m, 25,0 w, 26,7 m, 27,2 m y 28,8 w °2θ. (véase la Figura 1).

Ejemplo 5: Un aparato de amasado con una capacidad de 0,5 litros se carga con 30 g del producto del Ejemplo 1, 180 g de cloruro sódico y 85 g de N-metilpirrolidona y la velocidad de rotación se ajusta a 65 rpm. Las paredes del aparato están termostatizadas a 20°C. Tras 4 1/2 horas, se añaden 150 ml de agua. La mezcla resultante se vierte en un filtro de succión de porcelana y el material sólido sobre el filtro se lava adicionalmente con agua hasta que el agua de lavado no tiene sal. El diagrama de rayos X en polvo tiene líneas a 6,6 s, 13,3 w, 14,8 w, 21,6 w, 24,5 w, 26,4 m y 28,7 w °2θ. (véase la Figura 2).

Ejemplo 6: Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 pero sustituyendo el compuesto de fórmula



con una cantidad equimolar del compuesto de fórmula



(preparado de acuerdo con *J. Org. Chem.* 32, 3155-3159 [1967]). Se obtiene, con un buen rendimiento, el mismo producto que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 7: Un aparato de amasado con una capacidad de 0,5 litros se carga con 35 g del producto del Ejemplo 6, 210 g de cloruro sódico y 105 g de dimetilsulfóxido y la velocidad de rotación se ajusta a 65 rpm. Las paredes del aparato están termostatzadas a 45 °C. Tras 6 horas, se añaden 150 ml de agua. La mezcla resultante se vierte en un filtro de succión de porcelana y el material sólido sobre el filtro se lava adicionalmente con agua hasta que el agua de lavado no tiene sal. El producto se seca durante 12 horas a 80 °C/10⁴ Pa y se pasa a través de un tamiz con un tamaño de malla de 0,4 mm. El diagrama de rayos X en polvo tiene líneas a 7,3 s, 10,9 w, 12,7 w, 14,6 w, 24,5 w, 26,4 m y 28,7 w °2θ. (véase la Figura 3).

Ejemplo 8: 2,0 g del producto de acuerdo con el Ejemplo 1 se mezclan con 2,0 g de EFKA® 4046, 0,1 g de Solsperse® S 5000, 4,0 g de una solución al 25% de un aglutinante (copolímero de ácido metacrílico y metacrilato aromático) en acetato de propilenglicol monometil éter (PGMEA) y 7,0 g de PGMEA. Tras la adición de 30 g de perlas de zirconio (diámetro 0,5 mm), la mezcla se agita en un agitador de pintura Skandex® durante 15 horas. El colorante dispersado consiste en partículas que tienen un tamaño medio de partícula de 168 nm (L), con un 82,2% en peso de partículas que tienen un tamaño medio de partícula de 84-252 nm (L±1/2L), un 8,3% en peso de partículas que tienen un tamaño medio de partícula < 84 nm (1/2L), un 17,8% en peso de partículas que tienen un tamaño medio de partícula > 252 nm (1 1/2L), y no siendo significativa la cantidad de partículas menores (≤ 0,1% en peso). Las partículas más pequeñas tienen un tamaño de partícula de ~40 nm, las partículas más grandes tienen un tamaño de partícula de ~500 nm.

Tras separar las perlas de la dispersión negra mediante filtración, la mezcla se recubre mediante centrifugación sobre sustratos de vidrio (vidrio Matsunami®) a 500, 1000, 2000 y 3000 rpm durante 30 s cada vez. Tras secar sobre una placa caliente a 65 °C durante 2 minutos, se miden las densidades ópticas de los sustratos individuales en un densitómetro de transmisión x-Rite® 361 T. El espesor de capa de las películas se mide en un perfilómetro Dektak® 6M. Se obtienen los siguientes espesores de capa y densidades ópticas:

rpm	500	1000	2000	3000
densidad óptica (OD)	5,27	3,65	2,09	1,52
espesor de capa [µm]	4,001	2,045	1,074	0,742
OD/µm	1,32	1,78	1,95	2,05

Ejemplo 9: se dispersan 2,0 g del producto de acuerdo con el Ejemplo 1 en un agitador de pintura Skandex® como en el Ejemplo 8. Tras retirar las perlas, se mezclan 5 g de la dispersión con 0,4 g de penta-/hexa-acrilato de dipentaeritritol y 0,1 g de fotoiniciador (de acuerdo con la tabla indicada más abajo). La mezcla se recubre mediante centrifugación sobre sustratos de vidrio (vidrio Matsunami®) a 32000 rpm durante 30 s y posteriormente se seca al aire sobre una placa caliente a 65 °C durante 2 minutos. Se mide el espesor de aproximadamente 2 µm de la capa de fotoreserva. El sustrato recubierto se expone a una lámpara de mercurio alta presión a través de una máscara Stouffer de 21 pasos a 1200 mJ/cm² (Karl Süss Mask Aligner). El sustrato expuesto se sumerge seguidamente en una solución acuosa al 0,05% de KOH a 23 °C durante 2 minutos y posteriormente se lava con agua. El espesor de capa y las fotorreactividades indicados por la máscara Stouffer son como siguen:

Fotoiniciador	Irgacure® OXE 02	Irgacure® OXE 01	Irgacure® 369	-
densidad óptica (OD)				

ES 2 484 942 T3

espesor de capa [μm]	2,16	2,27	2,10	1,94
sensibilidad (paso)	10	5	1	0

Ejemplo 10: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 8, pero sustituyendo la solución aglutinante al 25% por la misma cantidad de una formulación que se obtiene disolviendo 1,0 g de un copolímero preparado mediante polimerización por radicales libres a partir de ácido metacrílico y metacrilato de bencilo (1% de azoisobutironitrilo, tolueno, 20 h a 70 °C, $M_n = 8500$, $M_w = 35000$), 0,7 g de monohidroxipentaacrilato de dipentaeritritol (SR 399™, Sartomer Inc.) y 0,1 g de Irgacure® 369 (Ciba Specialty Chemicals Inc.) en 7 g de ciclopentanona. A continuación la dispersión colorante se recubre por centrifugación sobre una placa de vidrio a 1000 rpm. La película obtenida se expone a modo de imagen a través de una máscara mediante una lámpara UXM-502® MD (500 vatios, Ushio) durante 100 s y posteriormente se calienta sobre una placa caliente a 100 °C durante 2 min. A esto le sigue el revelado durante 30 s en una solución reveladora que consiste en un 2,38% en peso de hidróxido de tetrametilamonio y un 2% en peso de FC430® (3M), disuelto en agua, dejando detrás las zonas previamente expuestas de la película y disolviendo las zonas no expuestas. Finalmente, la placa de vidrio con el patrón se calienta sobre una placa caliente a 230 °C durante 1 min para obtener estructuras de película con el patrón con un profundo color negro azabache.

15

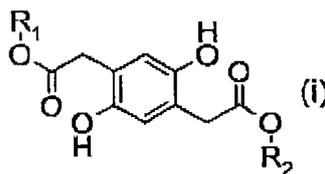
REIVINDICACIONES

5 1. El uso de una composición actínicamente modificable para la fabricación de una matriz negra para filtros de colores que comprende, basado todo en la composición total,

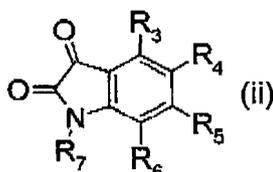
- un 10-70% en peso de un colorante o una mezcla de colorantes;
- un 90-30% en peso de material aglutinante actínicamente reactivo que consiste en componentes seleccionados del grupo que consiste en aglutinantes, precursores de aglutinantes, dispersantes, fotoiniciadores y estabilizantes, aunque opcionalmente del 0% al 30% en peso del material aglutinante actínicamente reactivo pueden ser componentes no reactivos; y
- un 0-10% en peso de constituyentes no reactivos adicionales;

caracterizado porque

- la composición tiene una densidad óptica $\geq 1,0$, preferiblemente $\geq 1,2$ y más preferiblemente $\geq 1,4$ en todo el intervalo de longitudes de onda de 430-650 nm por 1 μm de espesor de capa; y
- 15 • el colorante o un 50-100% en peso, preferiblemente un 60-100% en peso y más preferiblemente un 70-100% en peso de la mezcla de colorantes comprende un colorante obtenible mediante la reacción de un compuesto de fórmula



con un compuesto de fórmula



20 en una relación molar de 1:2, en presencia de un catalizador con un valor de $\text{pK} \leq 4,5$ en agua a 25 °C, o una mezcla de dichos colorantes, en las que

25 R_1 y R_2 independientemente entre sí son H o son alquilo C_1-C_{24} , cicloalquilo C_3-C_{24} , alqueno C_2-C_{24} , cicloalqueno C_3-C_{24} o alquino C_2-C_{24} , cada uno de ellos no sustituido o sustituido con halógeno o alcoxi C_1-C_8 ; son aralquilo C_7-C_{24} que está no sustituido o sustituido una o más veces con halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1-C_8 y/o alcoxi C_1-C_8 ; o son arilo C_6-C_{24} que está no sustituido o sustituido una o más veces con halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1-C_8 y/o alcoxi C_1-C_8 ; y

estando seleccionado el compuesto de fórmula (ii) del grupo que consiste en compuestos que tienen la pauta de sustitución de:

- 30 • $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = \text{NO}_2$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = \text{OCH}_3$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = \text{Cl}$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = \text{F}$;
- 35 • $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = \text{Br}$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = \text{SO}_3\text{H}$;

- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = COOH$;
 - $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = N(CH_3)_2$;
 - $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = NHCO$ -alquilo C_1-C_{18} , más particularmente $NHCO$ -alquilo C_1-C_{12} ;
 - $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 =$ alquilo C_1-C_{20} , más particularmente alquilo C_1-C_{14} ;
- 5
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 =$ alcoxi C_2-C_{20} , más particularmente alcoxi C_2-C_{14} ;
 - $R_3 = R_5 = R_7 = H$, $R_4 = R_6 = CH_3$;
 - $R_3 = R_5 = R_7 = H$, $R_4 = R_6 = Cl$;
 - $R_3 = R_5 = R_7 = H$, $R_4 = Cl$, $R_6 = CH_3$;
 - $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$, $R_7 = CH_3$;
- 10
- $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$, $R_7 = C_6H_5$; o
 - $R_3 = R_4 = R_7 = H$, R_5 y R_6 conjuntamente = 1,4-butadienileno.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los productos de reacción de los compuestos de fórmula (i) con los compuestos de fórmula (ii) consisten en partículas que tienen un tamaño medio de partícula L de 50-200 nm, con preferiblemente un 60-95% en peso de partículas que tienen un tamaño medio de partícula de $L \pm 1/2L$, un 1-15% en peso de partículas que tienen un tamaño medio de partícula $< 1/2L$ y un 4-25% en peso de partículas que tienen un tamaño medio de partícula $> 1 1/2L$.
- 15
3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la composición comprende un 0,01-10% en peso, preferiblemente un 0,05-8% en peso y más preferiblemente un 1-5% en peso, basado en la composición total, de un fotoiniciador.
- 20
4. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en el que el filtro de color comprende píxeles compuestos por al menos tres colores, **caracterizado porque** la matriz negra que separa los píxeles está en contacto directo con los cristales líquidos, opcionalmente también en contacto con electrodos de píxel.

Fig. 1

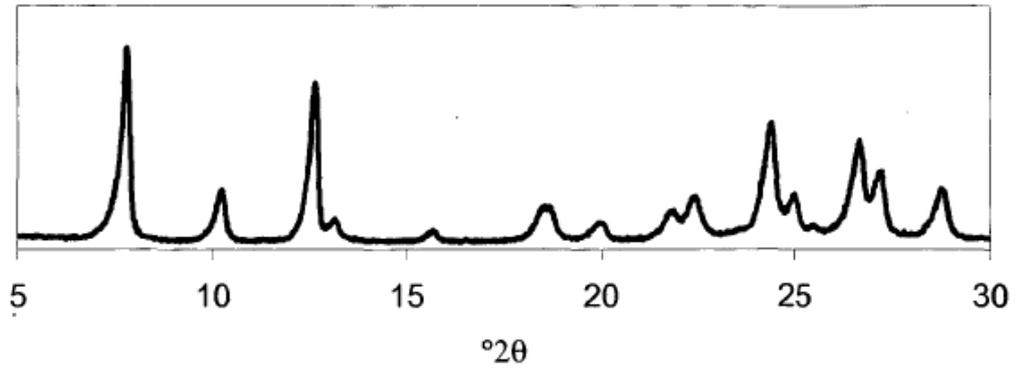


Fig. 2

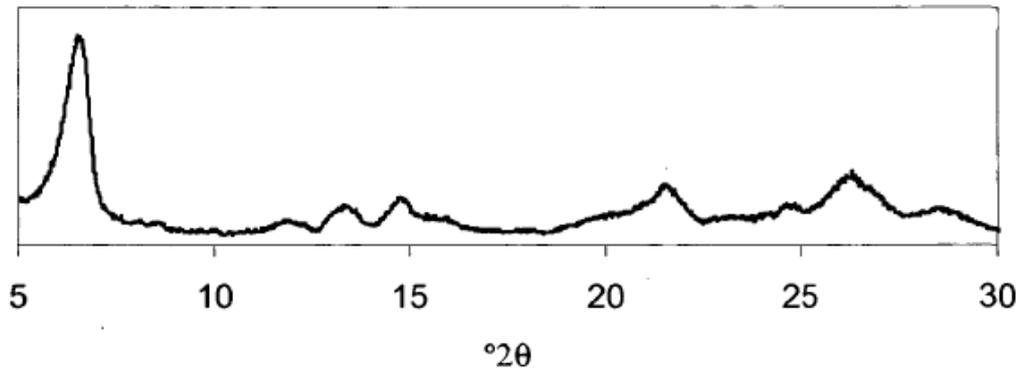


Fig. 3

