

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 330**

51 Int. Cl.:

**C09B 67/22** (2006.01)

**G03F 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.05.2013 PCT/IB2013/054432**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO13179237**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2013 E 13796735 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2855598**

54 Título: **Mezcla de colorante negro**

30 Prioridad:

**01.06.2012 US 201261654105 P**  
**01.06.2012 EP 12170397**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.07.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DENO, TAKASHI;**  
**TAKESUE, MAMIKO y**  
**SÜLTEMEYER, JAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 622 330 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

Mezcla de colorante negro

5 La presente invención se refiere a una mezcla de colorante que comprende un colorante de bis-oxodihidro-indolilen-  
benzodifuranona y un colorante de perileno, al uso de dicha mezcla de colorante en la producción de una matriz  
negra para un filtro de color, un espaciador de columna negro para un dispositivo de visualización de cristal líquido  
(LCD) o un marco negro de un dispositivo de visualización, a una composición que comprende dicha composición de  
colorante, especialmente una formulación de material resistente fotosensible para crear una matriz negra para un  
10 filtro de color o un espaciador de columna negro para un dispositivo LCD, a una matriz y un espaciador de columna  
negros que comprende una capa curada de dicha formulación. La invención se refiere además a un dispositivo de  
visualización equipado con un sensor táctil que comprende un marco que contiene dicha mezcla de colorante.

15 En la industria de LCD existen grandes demandas para disminuir el consumo energético y reducir los costes de  
producción. Una de las soluciones posibles para disminuir el consumo energético es estrechar la anchura de línea  
de la matriz negra que rodea píxeles de color RGB lo que aumenta una razón de apertura de filtros de color que da  
como resultado una mejora del brillo y una disminución del consumo energético. Un LCD convencional está  
compuesto por dos sustratos de vidrio, uno con píxeles y el otro con una red de TFT ensamblado con una distancia  
de varios  $\mu\text{m}$  (espacio celular de cristal líquido), y requiere una matriz negra relativamente más ancha que una  
alineación que fusiona los dos sustratos. Por tanto, existe un límite para la anchura de línea de la matriz negra. A  
modo de alternativa, la denominada arquitectura de "filtros de color en una matriz" (CoA), es decir píxeles y matriz  
20 negra se forman sobre una red de TFT, se ha investigado de manera extensa en la industria de LCD lo que permite  
una matriz negra más estrecha para mejorar la razón de apertura. Adicionalmente se espera de la arquitectura de  
CoA que mejore la productividad global de un LCD dado que procedimientos de producción complicados, es decir  
fabricación de una red de TFT, píxeles y matriz negra, son sobre el mismo sustrato y no es necesario prestar  
atención a una producción bien equilibrada de los dos sustratos (TFT y CF) de una arquitectura convencional. Para  
25 esta arquitectura de CoA, es necesario usar un colorante negro con una conductividad muy baja en la matriz negra  
con el fin de evitar un mal funcionamiento de la red de TFT debido a un colorante negro conductor.

Otra demanda en la industria de LCD es mejorar la calidad de imagen, por ejemplo, una mayor razón de contraste.  
La razón de contraste se determina esencialmente por la calidad de polarizadores, filtros de color y grado de  
alineación de un cristal líquido, pero otros componentes del LCD también afectan a la razón de contraste. Por  
ejemplo, actualmente un espaciador transparente de columna se ha usado ampliamente en la tecnología LCD para  
30 mantener un espacio apropiado de la célula de cristal líquido pero el espaciador transparente altera la luz polarizada  
reduciendo la razón de contraste. Una de las posibles soluciones es mezclar con un colorante negro no para  
dispersar sino para absorber la luz polarizada, es decir un espaciador de columna negro. Se requiere que el  
colorante negro para este fin tenga una conductividad eléctrica muy baja tal como se forma en la célula de cristal  
líquido en un campo eléctrico para una operación de LC. Además, también se requiere que dicho colorante negro  
35 tenga una transmisión relativamente alta en la región ultra violeta (UV) para un espaciador de columna negro de un  
grosor de varios  $\mu\text{m}$  mediante un método de fotolitografía.

Un colorante negro poco conductor de este tipo también está demandado para LCD con un panel táctil intracelular.  
Además, el colorante negro poco conductor está altamente demandado en la industria de visualización, no solo para  
pantallas LCD sino también para LED orgánico y papel electrónico y para un marco negro equipado con sensores  
40 táctiles eléctricos.

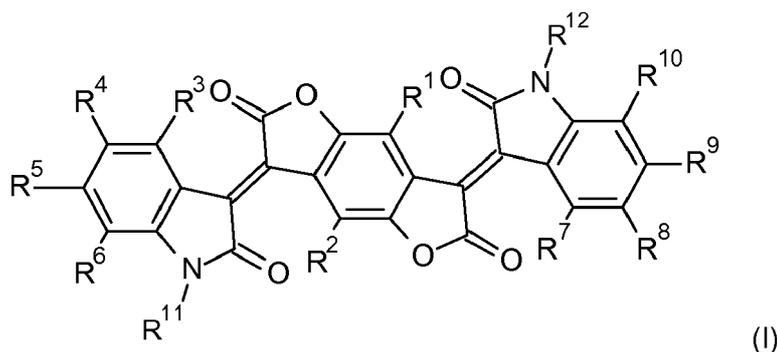
Se requiere por tanto que los colorantes negros para las aplicaciones mencionadas anteriormente sean pequeñas  
partículas con una distribución de tamaño uniforme y buena reología para minimizar la dispersión de la luz, que  
presenten un color negro de manera neutra y cobertura de amplio espectro con relativamente menos absorción en la  
región UV para fotolitografía, y que sea de una conductividad eléctrica muy baja.

45 El colorante negro más ampliamente usado en la industria de LCD ha sido negro de carbono (índice de color (C.I.)  
pigmento negro 7). El negro de carbono es económico y tiene excelentes características de funcionamiento tales  
como alta densidad óptica, es decir negrura, y durabilidad, pero también graves desventajas tales como una  
dispersibilidad problemática de partículas muy finas, alta absorción en la región UV para fotolitografía y, según su  
naturaleza, alta conductividad eléctrica.

50 Se han propuesto diversos enfoques para reducir la conductividad eléctrica de negro de carbono.

El documento JP-A-2004/168963 da a conocer un pigmento de negro de carbono modificado mediante oxidación en  
húmedo, de cuya conductividad se dice que es muy baja. Sin embargo, el curado actínico incluso de capas de solo  
 $\sim 1 \mu\text{m}$  de grosor requiere alta irradiación y un curado posterior largo a alta temperatura, lo que significa que la  
productividad no es completamente satisfactoria.

- 5 El documento US-A-2006/0166113 propone pigmentos negros inorgánicos, particularmente óxidos de metal 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 de partícula promedio de 5-50 nm y una segunda fracción gruesa que tiene un tamaño de partícula promedio a partir de 0,5-5,0  $\mu\text{m}$ ). Sin embargo, estas composiciones no cumplen satisfactoriamente los requisitos mencionados anteriormente. Además, los óxidos de metal mixtos contienen metales pesados generalmente no reconocidos como seguros para los seres humanos y el medio ambiente.
- Estos enfoques para crear una matriz negra no conductora a partir de negro de carbono u otros colorantes negros inorgánicos han fracasado, por tanto, el uso de pigmento(s) orgánico(s) se ha examinado ampliamente ya que los pigmentos orgánicos son, según su naturaleza, muy poco conductores.
- 10 El documento GB-A-2305765 propone reemplazar negro de cromo convencional por grafito, negro de carbono o una mezcla de pigmentos rojos, verdes y azules. Sin embargo, grafito y negro de carbono son eléctricamente conductores, y no se dan a conocer ejemplos concretos de una mezcla de pigmentos rojos, verdes o azules.
- 15 El documento US-A-2010/0243970 da a conocer una matriz negra de resina que comprende al menos tres, preferiblemente cinco pigmentos de color orgánicos seleccionados de pigmentos rojos, azules, verdes, amarillos, violetas y naranjas. Dicha matriz negra cumple con algunos de los requisitos clave tales como buena cobertura de espectro en la región visible, buen perfil de patrón y baja conductividad, pero una combinación de múltiples pigmentos de este tipo no aporta una densidad óptica suficientemente alta porque las intensidades de absorción de pigmentos se diluyen entre sí.
- 20 También se han propuesto pigmentos negros orgánicos, por ejemplo negro de perileno, tal como C.I. pigmento negro 32. Sin embargo, tales pigmentos negros orgánicos conocidos previamente tienen la desventaja de poseer un grado de oscuridad insatisfactorio, particularmente después de una alta tensión térmica.
- 25 El documento WO-A-2012/051264 da a conocer una matriz negra que usa una mezcla de C.I. pigmento negro 32 modificado en superficie y un negro de carbono modificado con polímero de polioxialquileno. Con el fin de obtener una densidad óptica suficiente se requiere una mayor cantidad del negro de carbono modificado, que afecta de manera adversa al requisito de baja conductividad.
- El documento WO-A-00/24736 da a conocer la preparación de un compuesto de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona como un polvo violeta en una forma altamente agregada.
- 30 El documento WO-A-2005/030878 da a conocer una composición de pigmentos negra reflectante de IR que comprende una ftalocianina de cobre halogenada tal como C.I. pigmento verde 7 y una diimida de ácido perilentetracarboxílico tal como C.I. pigmento violeta 29 que son adecuados para dar color a recubrimientos y tintas.
- 35 Finalmente, el documento WO-A-2010/081624 da a conocer una nueva clase de pigmentos de bis-oxodihidro-indolilen-benzodifuranona negros orgánicos para aplicaciones de matriz negra. Este pigmento cumple los requisitos clave tales como buena densidad óptica, buen perfil de patrón y buena durabilidad de procedimiento y, por tanto, puede aplicarse a, por ejemplo, aplicaciones de matriz negra no conductora. Sin embargo, todavía existe una necesidad de mejorar adicionalmente el rendimiento de una matriz negra, especialmente la densidad óptica.
- Es un objeto de la presente invención proporcionar una mezcla de colorante que confiere alta densidad óptica combinado con alta transparencia a NIR y baja conductividad a elementos usados en dispositivos de visualización. Un objeto adicional es proporcionar una matriz negra para un filtro de color que tiene una negrura mejorada, especialmente en un dispositivo LCD, y un espaciador de columna negro para un dispositivo LCD.
- 40 Se ha encontrado que la densidad óptica de una matriz negra que comprende un pigmento de bis-oxodihidro-indolilen-benzodifuranona puede mejorarse mezclando dicho colorante con una clase específica de colorantes de perileno. Usando dicha mezcla de colorante en aplicaciones como una matriz negra o espaciador de columna negro en dispositivos LCD o aplicaciones de marco negro da como resultado una densidad óptica mejorada por lo cual pueden mantenerse todos los requisitos clave para tales aplicaciones.
- 45 Por consiguiente, la presente invención se refiere a una mezcla de colorante que comprende
- (a) un colorante de bis-oxodihidro-indolilen-benzodifuranona de fórmula

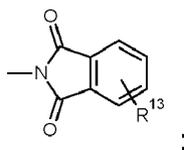


o un isómero o tautómero o una mezcla de la misma, en la que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente entre sí H, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, F o Cl; preferiblemente H o F; más preferiblemente H;

R<sup>3</sup> y R<sup>7</sup> son independientemente entre sí H, F, Cl, R<sup>13</sup> o OR<sup>13</sup>; preferiblemente H o F; más preferiblemente H;

- 5 R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son independientemente entre sí H, F, Cl, Br, COOH, COOR<sup>13</sup>, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>13</sup>, CONR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, CN, COR<sup>13</sup>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>R<sup>13</sup>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NHR<sup>13</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>, NO<sub>2</sub>, R<sup>13</sup>, OH, OR<sup>13</sup>, SR<sup>13</sup>, NH<sub>2</sub>, NHR<sup>13</sup>, NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, NHCOR<sup>13</sup> o

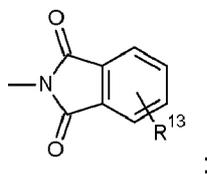


o

- 10 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup>, y/o R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> juntos forman un radical alquendioxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquenileno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o 1,4-butadienileno, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F, OR<sup>13</sup>, NO<sub>2</sub>, oxo, tioxo o SO<sub>3</sub>H;

R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son independientemente entre sí H; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> o heterocicloalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F, oxo o tioxo y no está interrumpido o está interrumpido una o más veces por O, S o NR<sup>13</sup>; o

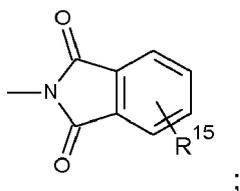
- 15 es aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, heteroaril C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> o heteroarilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con oxo, tioxo, F, Cl, Br, COOH, COOR<sup>13</sup>, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>13</sup>, CONR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, CN, COR<sup>13</sup>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NHR<sup>13</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>, NO<sub>2</sub>, R<sup>13</sup>, OR<sup>13</sup>, SR<sup>13</sup>, NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, NHCOR<sup>13</sup> o



- 20 en la que R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son preferiblemente H;

R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> o heterocicloalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F, oxo, tioxo, OR<sup>15</sup>, SR<sup>15</sup> o NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>; o

- 25 es aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, heteroaril C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> o heteroarilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con oxo, F, Cl, Br, COOH, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>15</sup>, CONR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NHR<sup>15</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>15</sup>, CN, NO<sub>2</sub>, OR<sup>15</sup>, SR<sup>15</sup>, NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, NHCOR<sup>15</sup> o



o dos radicales vecinos de R<sup>13</sup> y/o R<sup>14</sup> juntos forman -O-CO-O-, -O-CS-O-, -CO-N-CO-, -N-CO-N-, -N=S=N-, -N-C=C-, -O-C=C-, -S-C=C-, -O-C=N-, -S-C=N-, -N=N=N-, -N=C-C=C-, -C=N-C=C-, -N=C-C=N-, -C=N-N=C-, -C=N-C=N- o -C=C-C=C-, en los que -C= y -N- están sustituidos independientemente entre sí con H o R<sup>15</sup>;

5 o dos radicales geminales o vecinos de R<sup>13</sup> y/o R<sup>14</sup> juntos forman un radical alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> o alquenileno C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F, oxo o tioxo, y en los que 0, 1 ó 2 unidades metileno no vecinas pueden reemplazarse por O, S o NR<sup>15</sup>;

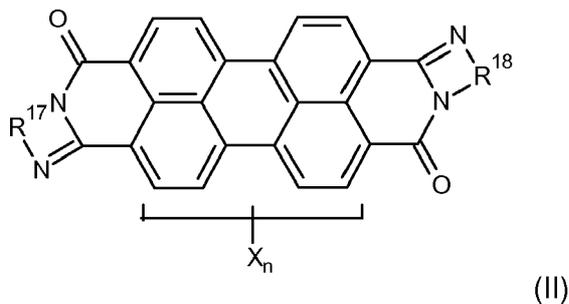
10 R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> son independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o bencilo, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con oxo, tioxo, F o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; o es fenilo o heteroarilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F, Cl, Br, CO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, COOH, CONH<sub>2</sub>, CONH-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, CON(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, SO<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, tialcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)<sub>2</sub>;

15 o dos radicales vecinos de R<sup>15</sup> y/o R<sup>16</sup> juntos forman -O-CO-O-, -O-CS-O-, -CO-N-CO-, -N-CO-N-, -N=S=N-, -N-C=C-, -O-C=C-, -S-C=C-, -O-C=N-, -S-C=N-, -N=N=N-, -N=C-C=C-, -C=N-C=C-, -N=C-C=N-, -C=N-N=C-, -C=N-C=N- o -C=C-C=C-, en los que -C= y -N- están sustituidos independientemente entre sí con H, F, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>;

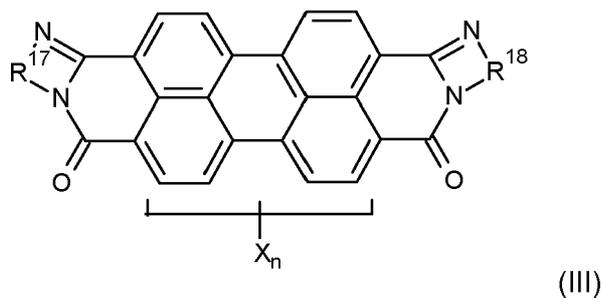
o dos radicales geminales o vecinos de R<sup>15</sup> y/o R<sup>16</sup> juntos forman un radical alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> o alquenileno C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con oxo o tioxo, y en los que 0, 1 ó 2 unidades metileno no vecinas se reemplazan por O, S o N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>);

20 y

(b) un colorante de perileno de fórmula



o



25 o una mezcla de la misma, en la que

R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> son independientemente entre sí fenileno, naftileno o piridileno, cada uno de los cuales no está sustituido,

está mono- o polisustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, OH, NO<sub>2</sub>, F, Cl o Br;

X es F, Cl, o Br, preferiblemente Cl o Br; y

n es 0, 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente 0, 2 ó 4.

5 Los sustituyentes en las fórmulas (I), (II) y (III) y los términos generales usados en el presente documento tienen los siguientes significados preferidos:

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son preferiblemente H o F, más preferiblemente H.

R<sup>3</sup> y R<sup>7</sup> son preferiblemente H o F, más preferiblemente H.

10 Preferiblemente, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son independientemente entre sí H, F, Cl, Br, COOH, COOR<sup>13</sup>, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>13</sup>, CONR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, CN, COR<sup>13</sup>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NHR<sup>13</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>, NO<sub>2</sub>, R<sup>13</sup>, OR<sup>13</sup>, NHCOR<sup>13</sup>, o R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, y/o R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> juntos forman un radical 1,4-butadienileno, más preferiblemente R<sup>5</sup> y R<sup>9</sup> son H; y lo más preferiblemente R<sup>5</sup> y R<sup>9</sup> son H y R<sup>4</sup> es idéntico a R<sup>8</sup>, y R<sup>6</sup> es idéntico a R<sup>10</sup>.

Más preferiblemente, R<sup>4</sup> y R<sup>8</sup> son independientemente entre sí H, NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, SO<sub>3</sub>H, COOH, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NHCO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, especialmente NHCO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, especialmente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, especialmente alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

15 Preferiblemente, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son independientemente entre sí H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o fenilo, más preferiblemente H, metilo, etilo o fenilo; especialmente H.

Preferiblemente, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F;

20 o dos radicales geminales de R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> juntos forman un radical alquileo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F.

R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> puede ser 1,2-fenileno, 1,8-, 1,2- o 2,3-naftileno o 2,3- o 3,4-piridileno. Dicho fenileno, naftileno o piridileno puede estar mono- o polisustituido con, por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, OH, NO<sub>2</sub>, Cl o Br, más preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, OH, NO<sub>2</sub>, Cl o Br. Especialmente, dicho fenileno, naftileno o piridileno no está sustituido. Entre estos, se prefieren más fenileno y 1,8-naftileno, siendo fenileno el más preferido.

25 X puede ser Cl o Br.

n puede ser 0, 2 ó 4, preferiblemente n es 0.

30 Alquilo, por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, puede ser dentro de los límites dados de átomos de C lineal o ramificado, cuando sea posible. Ejemplos son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, isobutilo, t-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2-dimetilpropilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo. Alcoxilo, por ejemplo, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, es alquil-O-, preferiblemente alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; más preferiblemente metoxilo o etoxilo.

35 Alquileo, por ejemplo, alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, o alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, alquileo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, puede derivarse del alquilo definido anteriormente extrayendo un átomo de H de cualquier átomo de C terminal del alquilo. Ejemplos son metileno, etileno, n-, isopropileno, n-, iso-, s-, t-butileno, n-pentileno, n-hexileno, n-heptileno y n-octileno.

40 Alquenilo, por ejemplo, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> o alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, puede ser dentro de los límites dados de átomos de C de cadena lineal o ramificada, cuando sea posible. Ejemplos son alilo, metalilo, isopropenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-penta-2,4-dienilo, 3-metilbut-2-enilo, n-oct-2-enilo, n-dodec-2-enilo, o isododecenilo. Alquenileno, por ejemplo, alquenileno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, o alquenileno C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente alquenileno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, puede derivarse del alquenilo definido anteriormente extrayendo un átomo de H de cualquier átomo de C terminal del alquenilo.

45 Alquinilo, por ejemplo, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, puede ser dentro de los límites dados de átomos de C de cadena lineal o ramificada, cuando sea posible. Ejemplos son 1-propin-3-ilo, 1-butin-4-ilo, 1-pentin-5-ilo, 2-metil-3-butin-2-ilo, 1,4-pentadiin-3-ilo, 1,3-pentadiin-5-ilo, 1-hexin-6-ilo, cis-3-metil-2-penten-4-in-1-ilo, trans-3-metil-2-penten-4-in-1-ilo, 1,3-hexadiin-5-ilo, 1-octin-8-ilo, 1-nonin-9-ilo, 1-decin-10-ilo o 1-dodecin-12-ilo.

Cicloalquilo, por ejemplo, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, o preferiblemente cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, puede ser dentro de los límites dados de átomos de C ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclodecilo, cicloundecilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, y dimetilciclohexilo, preferiblemente ciclohexilo.

- 5 Cicloalquenilo, por ejemplo, cicloalquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente cicloalquenilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, puede ser dentro de los límites dados de átomos de C ciclopentenilo, ciclohexenilo, metilciclopentenilo, dimetilciclopentenilo y metilciclohexenilo.

- 10 Heterocicloalquilo, por ejemplo, heterocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente heterocicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, puede derivarse del cicloalquilo definido anteriormente que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de NR', O y S, en los que R' es un enlace directo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo. Ejemplos son imidazolidinilo, pirrolidinilo, pirazolidinilo, piperidinilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, 1-azepanilo, que están opcionalmente sustituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Arilo, por ejemplo, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, puede ser dentro de los límites dados de átomos de C fenilo, fluorenilo, indenilo, azuleno, naftilo, bifenililo, terfenililo, fenantrilo, o antraceno, preferiblemente fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 9-fenantrilo, 2- o 9-fluorenilo, 3- o 4-bifenililo.

- 15 Aralquilo, por ejemplo, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, puede ser dentro de los límites dados de átomos de C bencilo, 2-bencil-2-propilo, β-fenil-etilo (fenetilo), α,α-dimetilbencilo, ω-fenilbutilo, ω,ω-dimetil-ω-fenilbutilo, ω-fenil-dodecilo, ω-fenil-octadecilo, en los que el grupo hidrocarburo tanto alifático como aromático puede no estar sustituido o estar sustituido. Ejemplos preferidos son bencilo, fenetilo, α,α-dimetilbencilo o ω-fenilbutilo.

- 20 Heteroarilo, por ejemplo, heteroarilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, heteroarilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, puede ser dentro de los límites dados de átomos de C, por ejemplo, 2-tienilo, 2-furilo, 1-pirazolilo, 2-piridilo, 2-tiazolilo, 2-oxazolilo, 2-imidazolilo, isotiazolilo, triazolilo, tetrazolilo, o un sistema de anillo que consiste en tiofeno, furano, tiazol, oxazol, imidazol, isotiazol, tiadiazol, triazol, piridina, pirazina, pirimidina, piridazina y uno o dos anillos benceno condensados. Cada heteroarilo puede no estar sustituido o estar sustituido una o más veces con fenilo o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 25 El término "mono- o polisustituido con" o "sustituido una o más veces con" significa una sustitución de 1 a 6 veces, cuando sea posible, preferiblemente 1, 2 ó 3 veces. Si un sustituyente aparece más de una vez en un grupo, puede ser diferente en cada aparición.

El término "contenido en sólidos total" usado en el presente documento significa el contenido total de componentes que queda después de la aplicación y el secado, es decir el contenido total de componentes no volátiles.

El término "(met)acril" en ácido (met)acrílico o (met)acrilato significa acril y/o metacril.

- 30 En una realización preferida, la mezcla de colorante comprende

(a) un pigmento de bis-oxodihidro-indolilen-benzodifuranona de fórmula (I) o un isómero o tautómero o una mezcla de la misma, en la que

- 35 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>7</sup> y son independientemente entre sí H o F, preferiblemente H; R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son independientemente entre sí H, F, Cl, Br, COOH, COOR<sup>13</sup>, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>13</sup>, CONR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, CN, COR<sup>13</sup>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NHR<sup>13</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>, NO<sub>2</sub>, R<sup>13</sup>, OR<sup>13</sup>, NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, NHCOR<sup>13</sup>, o

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, y/o R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> juntos forman un radical 1,4-butadienileno;

R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son H, CH<sub>3</sub> o fenilo, preferiblemente H; y

R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F; o

- 40 dos radicales geminales de R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> juntos forman un radical alquilenilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F; y

(b) un pigmento de perileno de fórmula (II) o (III) o una mezcla de la misma, en la que

- 45 R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> son independientemente entre sí fenileno o naftileno, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, OH, NO<sub>2</sub>, F, Cl o Br; preferiblemente fenileno o naftileno cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, Cl o Br;

X es Cl o Br, y

n es 0, 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente n es 0, 2 ó 4, más preferiblemente n es 0.

En una realización más preferida, la mezcla de colorante comprende

5 (a) un pigmento de bis-oxodihidro-indolilen-benzodifuranona de fórmula (I) o un isómero o tautómero o una mezcla de la misma, en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>7</sup> son H;

R<sup>4</sup> y R<sup>8</sup> son independientemente entre sí H, F, Cl, Br, COOH, CN, SO<sub>3</sub>H, NO<sub>2</sub>, R<sup>13</sup>, OR<sup>13</sup>, NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, NHCOR<sup>13</sup>,

R<sup>5</sup> y R<sup>9</sup> son independientemente entre sí H, NO<sub>2</sub>, CN, COOH o SO<sub>3</sub>H; preferiblemente H o SO<sub>3</sub>H;

10 R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> son independientemente entre sí H, F, Cl, R<sup>13</sup>, preferiblemente CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OR<sup>13</sup>, preferiblemente OCH<sub>3</sub> o OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; preferiblemente H, CH<sub>3</sub> o Cl; o

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, y/o R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> juntos forman un radical 1,4-butadienileno;

R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son H; y

R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F; o

15 dos radicales geminales de R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> juntos forman un radical alquileno C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F; y

(b) un pigmento de perileno de fórmula (II) o (III) o una mezcla de la misma, en la que

R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> son independientemente entre sí fenileno o naftileno, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, OH, NO<sub>2</sub>, Cl o Br;

20 y n es 0.

En una realización especialmente preferida, la mezcla de colorante comprende

(a) un pigmento de bis-oxodihidro-indolilen-benzodifuranona de fórmula (I) o un isómero o tautómero o una mezcla de la misma, en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>7</sup> son H;

25 R<sup>4</sup> y R<sup>8</sup> son independientemente entre sí H, F, Cl, Br, COOH, CN, SO<sub>3</sub>H, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, o N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

R<sup>5</sup> y R<sup>9</sup> son independientemente entre sí H, NO<sub>2</sub>, CN, COOH o SO<sub>3</sub>H; preferiblemente H o SO<sub>3</sub>H;

R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> son independientemente entre sí H, F, Cl, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub> o OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; preferiblemente H, CH<sub>3</sub> o Cl; o

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, y/o R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> juntos forman un radical 1,4-butadienileno;

R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son H; y

30 (b) un pigmento de perileno de fórmula (II) o (III) o una mezcla de la misma, en la que

R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> son independientemente entre sí fenileno o naftileno, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, OH, NO<sub>2</sub>, Cl o Br;

y n es 0.

En una realización particularmente preferida, la mezcla de colorante comprende

(a) un pigmento de bis-oxodihidro-indolilen-benzodifuranona de fórmula (I) o un isómero o tautómero o una mezcla de la misma, en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son H; y

5 R<sup>4</sup> y R<sup>8</sup> son iguales o independientemente entre sí H, NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, SO<sub>3</sub>H, COOH, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NHCO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente, NHCO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; especialmente R<sup>4</sup> y R<sup>8</sup> son iguales;

o

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son H; y

10 R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>10</sup> son independientemente entre sí H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, F, Cl o Br, preferiblemente tanto R<sup>4</sup> como R<sup>8</sup>, y R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> son idénticos y se seleccionan de H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, F, Cl o Br;

o

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son H; y

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, o R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> juntos forman un radical 1,4-butadienileno, preferiblemente tanto R<sup>5</sup> como R<sup>6</sup>, y R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> juntos forman un radical 1,4-butadienileno;

15 o

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son H; y

R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son H, CH<sub>3</sub> o fenilo; y

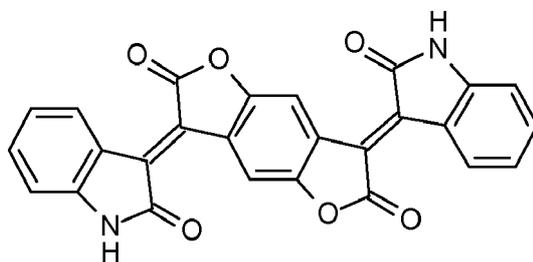
(b) pigmento de perileno (b) es de fórmula (II) o (III) o una mezcla de la misma, en la que

20 R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> son independientemente entre sí fenileno o 1,8-naftileno, cada uno de los cuales no está sustituido; y n es 0, preferiblemente R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> son iguales y cada uno es fenileno o 1,8-naftileno no sustituido, más preferiblemente fenileno, y

n es 0.

Una realización adicional particular es una mezcla de colorante que comprende

(a) un pigmento de fórmula



(Ia),

25

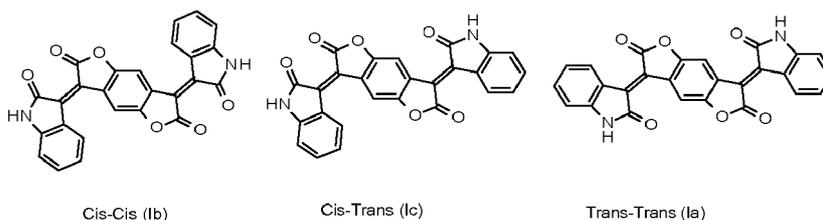
y

(b) un pigmento de fórmula (II) o (III),

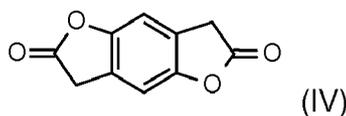
en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales y cada uno es fenileno o 1,8-naftileno no sustituido, preferiblemente fenileno.

30

El colorante de bis-oxodihidro-indolilen-benzodifuranona (a) de fórmula (I) puede estar presente en diferentes isómeros cis-trans. Dichos isómeros cis-trans tienen las siguientes estructuras centrales (omitiendo los sustituyentes), siendo el isómero trans-trans de la fórmula anterior (I) probablemente el más estable, siendo el isómero cis-cis probablemente el menos estable de dichos isómeros.



El colorante de bis-oxodihidro-indolilen-benzodifuranona (a) de fórmula (I) o un isómero o tautómero o una mezcla de la misma puede obtenerse según o en analogía a métodos descritos, por ejemplo, en el documento WO-A-2010/081624. El colorante no sustituido de fórmula (Ia) puede obtenerse haciendo reaccionar un derivado de éster o de 1,4-diácido de 2,5-dihidroxibenceno de la misma e isatina en una razón molar de aproximadamente 1:2. La reacción se realiza generalmente con catálisis ácida, es decir, con un catalizador que tiene un valor de  $pK_a \leq 4,5$  en agua a  $25^\circ\text{C}$ , por ejemplo ácido toluenosulfónico o similar. Pueden usarse diversos disolventes como medio de reacción, por ejemplo, un medio acuoso o ventajosamente un medio de reacción anhidro tal como tolueno, ácido acético glacial, clorobenceno o similar. También puede hacerse reaccionar un derivado de isatina sustituido de manera correspondiente. Además, puede hacerse reaccionar una mezcla de 2, 3, 4 ó 5 derivados de isatina incluyendo isatina en sí misma. En vez de un derivado de éster o de 1,4-diácido de 2,5-dihidroxibenceno de la misma, también puede usarse un compuesto de fórmula



en cuyo caso el producto en bruto formado se convierte preferiblemente en una forma dispersable, tal como se describe en el documento WO-A-2009/010521, por ejemplo mediante molienda en húmedo con adyuvantes de molienda en presencia de un disolvente. Disolventes y equipo de molienda adecuados para molienda en húmedo y/o recristalización son bien conocidos en la técnica.

Colorantes (a) especialmente adecuados usados en el presente documento son pigmentos de fase única en los que están presentes otros polimorfos de cristal en una cantidad de  $\leq 20\%$  en peso, preferiblemente el 10% en peso, basándose en la cantidad total de todos los polimorfos de cristal. Tales colorantes pueden obtenerse mediante una reacción de condensación de un derivado de éster, de 1,4-diácido de 2,5-dihidroxibenceno de la misma o un compuesto de fórmula (IV) con isatina o un derivado sustituido de la misma en un medio anhidro tal como tolueno, ácido acético glacial, clorobenceno o similar.

Los colorantes (a) pueden comprender uno de los isómeros de fórmula (Ia), (Ib) o (Ic), un tautómero de la misma o una mezcla de al menos dos de ellos.

El colorante de perileno de fórmula (II) o (III) puede obtenerse según o en analogía a los métodos descritos, por ejemplo, en el documento US-A-2007/00151478. Los colorantes en bruto pueden obtenerse por métodos conocidos tal como se describen, por ejemplo, en el documento CH 373 844 o el documento GB 972 485, pueden transformarse en un pigmento adecuado mediante trituración y, si se desea, recristalización en un medio líquido, mediante trituración con recristalización simultánea.

Los colorantes (b) pueden comprender uno de los isómeros de fórmula (II) o (III) o pueden comprender una mezcla de ambos isómeros que puede ser una mezcla física o preferiblemente una disolución sólida (cristal mixto) de compuestos de fórmula (II) y (III).

Especialmente, la mezcla de colorante de la invención comprende colorante (a) y colorante (b) en una razón en peso de desde 80:20 hasta 10:90 en peso, preferiblemente, de 65:35 a 10:90, y más preferiblemente de 60:40 a 10:90.

Se sabe bien en la técnica que un diámetro de partícula primario de pigmentos es preferiblemente menor que la longitud de onda de la región transparente de los filtros de color con el fin de no perder transparencia debido a la dispersión de luz. Los colorantes (a) y (b) (incluyendo colorantes (c) mencionados a continuación), preferiblemente los pigmentos, tienen un diámetro de partícula promedio de generalmente  $\leq 500$  nm, preferiblemente  $\leq 200$  nm, más preferiblemente  $\leq 100$  nm, y lo más preferiblemente  $\leq 60$  nm, especialmente de a partir de 10-60 nm. El diámetro de partícula promedio se denomina diámetro de partícula promedio de partículas dispersas que se determina basándose en un diámetro de partícula medido mediante cualquier método conocido, por ejemplo, una dispersión dinámica de láser. La técnica se conoce bien en sí misma, y están disponibles instrumentos de precisión, por ejemplo de Malvern Instruments Ltd. (Malvern, Worcestershire/ UK). En la industria de LCD es común estimar el tamaño de partícula/distribución de los pigmentos a partir de la dispersión de pigmentos. En este caso, es necesario

prestar atención a la dilución de la dispersión para evitar un denominado “choque por disolvente”, es decir las partículas se agregan cuando se diluye rápidamente. Por ejemplo, la dilución de la dispersión puede llevarse a cabo tal como sigue: 0,1 g de dispersión de pigmentos que contiene aproximadamente el 10~15% de pigmentos se mezcla con 0,4 g del disolvente usado, comúnmente 2-acetato y 1-monometil éter de propilenglicol (PGMEA), y se aplica a un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente durante 5 minutos, entonces se añaden 1,6 g de PGMEA a la dispersión y de nuevo se aplica 5 minutos de ultrasonidos, y además se añaden 8 g de PGMEA y se aplica 5 minutos de ultrasonidos para dar una dispersión diluida 100 veces con delicadeza para la medición de tamaño de partícula.

Las técnicas de micronización para obtener partículas pequeñas de este tipo se conocen bien en la industria, por ejemplo, diversos métodos de molienda con/sin sal inorgánica tal como molienda en seco, molienda en húmedo, molienda con rodillos, molienda con bolas, molienda con perlas, molienda con arena, molienda de Henschel, molienda con púas, molienda por dispersión, amasado con sal, reprecipitación o recristalización en diversas condiciones convencionales. Las partículas adecuadas de pigmentos de fórmula (I) pueden obtenerse mediante métodos descritos por ejemplo en el documento WO-A-2010/081624. Las partículas adecuadas de pigmentos de fórmula (II) o (III) o mezclas de los mismos pueden obtenerse mediante métodos descritos por ejemplo en el documento US-A-2007/00151478.

Pueden usarse uno o más colorantes adicionales en la mezcla de colorante de la invención, por ejemplo, con el fin de potenciar la densidad óptica a una longitud de onda deseada, para expandir la cobertura de espectro, y para ajustar de manera precisa el color negro, por ejemplo negro azulado o negro rojizo, dependiendo del perfil de emisión de retroiluminación y del diseño de visualización, etc. El/los colorante(s) adicional(es) puede(n) ser un colorante negro o un colorante de un color diferente de negro. El colorante adicional puede ser, por ejemplo, negro de carbono, ftalocianina, subftalocianina, naftalocianina, dioxazina, indantrona, índigo, tioíndigo, antraquinona, quinacridona, dicetopirrolpirrol, ditiocetopirrolpirrol, perileno, perinona, monoazo, disazo,  $\beta$ -naftol, bencimidazolona, condensación de disazo, isoindolinona, isoindolina, quinoftalona, antrapirimidina, pirimidopteridina, flavantrona, pirantrona, antantrona, pigmentos y colorantes de triarilcarbonio, pigmentos de laca, complejos de metal, pigmentos inorgánicos como óxidos de metal y colorantes.

Ejemplos adecuados del colorante adicional pueden ser un colorante negro tal como C.I. pigmento negro 1, 6, 7, 11, 12, 20, 25, 27, 30, 31 y 32, C.I. negro disolvente 2, 3, 27, 28, 29 y 46, C.I. negro ácido 9, 52, 194; un colorante rojo o violeta tal como C.I. pigmento rojo 2, 3, 4, 9, 12, 23, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 52:2, 53:1, 57:1, 81:2, 81:5, 97, 101, 105, 112, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 169, 176, 177, 178, 179, 180, 185, 192, 202, 206, 207, 209, 214, 222, 233, 242, 244, 254, 255, 264, 272 y 282, C.I. rojo disolvente 25, 27, 30, 35, 49, 83, 89, 100, 122, 138, 149, 150, 160, 179, 218 y 230, y C.I. rojo directo 20, 37, 39 y 44, y C.I. rojo ácido 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 51, 52, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 111, 114, 115, 134, 145, 151, 154, 180, 183, 184, 186 y 198, y C.I. rojo básico 12 y 13, y C.I. rojo disperso 5, 7, 13, 17 y 58, C.I. pigmento violeta 14, 19, 23, 29, 32, 37 y 42; un colorante verde o azul tal como C.I. pigmento verde 1, 7, 36 y 58, y C.I. verde ácido 3, 9 y 16, y C.I. verde básico 1 y C.I. pigmento azul 1, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 28, 60, 63, 64, 66, 71, 72, 73, 75 y 80, y C.I. azul disolvente 25, 49, 68, 78 y 94, y C.I. azul directo 25, 86, 90 y 108, y C.I. azul ácido 1, 7, 9, 15, 103, 104, 158 y 161, y C.I. azul básico 1, 3, 9 y 25, y C.I. azul disperso 198; un colorante amarillo tal como C.I. pigmento amarillo 3, 12, 13, 14, 15, 17, 20, 24, 31, 34, 42, 53, 55, 74, 83, 93, 95, 109, 110, 111, 117, 125, 128, 129, 138, 139, 147, 150, 153, 154, 155, 166, 168, 174, 180, 185, 188, 199, 213, 215, C.I. amarillo disolvente 2, 5, 14, 15, 16, 19, 21, 33, 56, 62, 77, 83, 93, 162, 104, 105, 114, 129, 130, 162, C.I. amarillo disperso 3, 4, 7, 31, 54, 61, 201, C.I. amarillo directo 1, 11, 12, 28, C.I. amarillo ácido 1, 3, 11, 17, 23, 38, 40, 42, 76, 98, C.I. amarillo básico 1, C.I. pigmento marrón 29, 33, C.I. marrón directo 6, 58, 95, 101, 173, y C.I. marrón ácido 14, y mezclas de los mismos. Los negros de carbono pueden ser diversos negros de carbono (C.I. pigmento negro 7) como negros de canal, negros de horno y negros de humo. La superficie de negro de carbono puede tratarse con, por ejemplo, una resina.

La mezcla de colorante comprende preferiblemente uno o más colorantes de negro de carbono y/o pigmentos y colorantes orgánicos. Por ejemplo, los pigmentos y colorantes orgánicos se seleccionan del grupo que consiste en pigmentos y colorantes de ftalocianina, dioxazina, indantrona, antraquinona, quinacridona, dicetopirrolpirrol, perileno, monoazo, disazo, bencimidazolona, disazo condensación, isoindolinona, isoindolina, quinoftalona, pirimidopteridina, pirantrona. Una mezcla de colorante especialmente preferida comprende negro de carbono o uno o más pigmentos orgánicos o una mezcla de los mismos. Tales pigmentos están disponibles comercialmente en, por ejemplo, forma de o bien polvo o bien torta de prensa.

El colorante adicional puede estar presente en la mezcla de colorante de la presente invención en una cantidad solo cuando las propiedades como baja conductividad y densidad óptica no están afectadas de manera adversa. El/los colorante(s) adicional(es) puede(n) estar presente(s) en una cantidad de  $\leq 50\%$  en peso, basándose en el peso total de colorantes (a) y (b), preferiblemente  $\leq 30\%$  en peso, más preferiblemente de desde el 0,1 hasta el 20% en peso en el caso de que se usen pigmento(s) o colorante(s) orgánico(s). Si se usa negro de carbono como colorante adicional, el negro de carbono puede estar presente en una cantidad que es de  $\leq 30\%$  en peso, preferiblemente  $\leq 20\%$  en peso, más preferiblemente de desde el 0,1 hasta el 15% en peso.

Por consiguiente, una realización preferida se refiere a una mezcla de colorante, en la que (c) al menos un colorante adicional está presente en una cantidad del 0-50% en peso, basándose en el peso total de colorantes (a) y (b), preferiblemente  $\leq 30\%$  en peso, más preferiblemente en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 20% en peso; con la condición de que la cantidad de negro de carbono como colorante sea de  $\leq 30\%$  en peso.

5 Cuando la mezcla de colorante comprende uno o más pigmentos como colorantes, se prefiere añadir un dispersante a la mezcla de colorante con el fin de volver el pigmento fácil de dispersar y para estabilizar la dispersión de colorante resultante. Los dispersantes son, por ejemplo, tensioactivos, dispersantes poliméricos, agentes de mejora de textura o una mezcla de los mismos. Se prefiere especialmente cuando la mezcla de colorante de la invención comprende al menos un dispersante polimérico y/o al menos un derivado de pigmento.

10 Los dispersantes poliméricos adecuados mejoran la dispersión de pigmento y reducen la atracción interparticular dentro de esa dispersión. La dispersión mejorada significa un tamaño de partícula promedio pequeño (o reducción de tamaño de partícula logrado en un tiempo de molienda menor) con una distribución de tamaño de partícula más estrecho. Las dispersiones son significativamente más estables a la floculación y aglomeración que las producidas por medios convencionales. Los dispersantes poliméricos adecuados tienen una estructura de dos componentes que  
15 comprende una cadena polimérica y un grupo de anclaje. La combinación particular de esto conduce a su efectividad.

Los ejemplos de dispersantes poliméricos adecuados incluyen policarboxilatos tales como poliuretanos y poliacrilatos; poliamidas insaturadas; sales de amina, sales de amonio y sales de alquilamina (parciales) de ácidos  
20 policarboxílicos; polisiloxanos; fosfatos de poliaminoamida de cadena larga; policarboxilatos que contienen grupos hidroxilo; y productos modificados de los mismos; amidas formadas haciendo reaccionar poliésteres que tienen un grupo ácido carboxílico libre con poli(alquileniminas inferiores) y sales de los mismos; y similares, y los disponibles con el nombre comercial de Disperbyk® 101, 115, 130, 140, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 168, 169, 170, 171,  
25 180, 182, 2000, 2001, 2050, 2070, 2090, 2091, 2095, 2096, 2105, 2150, 21116, 21158, 21208 y similares, EFKA® 4008, 4009, 4010, 4015, 4020, 4044, 4046, 4047, 4050, 4055, 4060, 4061, 4300, 4310, 4320, 4330, 4340, 7700, 7701, 7702, 7711, 7731, 7732; Ajisper PB® 711, 821, 822, 823, 824, 827; Solsperse® 13240, 13940, 17000, 24000GR, 28000, 20000, 12000, 27000, 31845, 32000, 32500, 32550, 32600, 33500, 34750, 36000, 36600, 37500, 39000, 41090, 44000, 53095 y combinaciones de los mismos.

Un tensioactivo adecuado es, por ejemplo, un tensioactivo catiónico, aniónico, no iónico o anfótero, o un tensioactivo basado en silicona o basado en flúor.

30 Los ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen alquil éteres de polioxietileno tales como lauril éter de polioxietileno, estearil éter de polioxietileno y oleil éter de polioxietileno; alquil fenil éteres de polioxietileno tales como octil fenil éter de polioxietileno y nonil fenil éter de polioxietileno; diésteres de polietilenglicol tales como dilaurato de polietilenglicol y diestearato de polietilenglicol; ésteres de ácido graso de sorbitano; poliésteres de ácido graso modificados; poliuretanos de amina terciaria modificados; polietileniminas; y similares, y los disponibles con el  
35 nombre comercial de KP, Polyflow, F-Top, Megafax, Florade, Asahi Guard y Surfion y similares. Estos tensioactivos pueden usarse solos o en una mezcla de dos o más.

Ejemplos de agentes de mejora de textura adecuados son ácidos grasos tales como ácido esteárico o ácido behénico, y aminas grasas tales como laurilamina y estearilamina, alcoholes grasos o alcoholes grasos etoxilados, polioles tales como 1,2-dioles alifáticos o aceite de soja epoxidado, ceras, ácidos resínicos y sales de ácido resínico.

40 Uno o más dispersantes seleccionados de un dispersante polimérico, un tensioactivo o un agente de mejora de textura pueden estar presentes en una cantidad de como máximo el 40% en peso, preferiblemente como máximo el 35% en peso, basándose en el peso total de los colorantes (a), (b) y (c), si están presentes.

Por consiguiente, una realización preferida se refiere a una mezcla de colorante, en la que (d) un dispersante, preferiblemente un dispersante polimérico está presente en una cantidad de  $\leq 40\%$  en peso, preferiblemente  $\leq 35\%$   
45 en peso, basándose en el peso total de los colorantes (a), (b) y (c), si están presentes.

Además de los colorantes (a) y (b) y opcionalmente un colorante adicional (c) y un dispersante (d), la mezcla de colorante de la invención también puede comprender un derivado de pigmento (e).

Los derivados de pigmento son generalmente cromóforos pigmentarios sustituidos con grupos apolares o  
50 (habitualmente) polares, normalmente grupos alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, alcoxilo C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, alquiltio C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, aminometilo, sulfo, carboxilo, amidosulfonilo o amidocarbonilo. Tales derivados de pigmento a menudo se denominan como sinergistas en el campo de filtros de color. Puede usarse cualquier derivado de pigmento conocido, por ejemplo, sinergistas u otros derivados de pigmento conocidos de otros campos para su uso como agentes de mejora de reología, dispersantes, retardantes del crecimiento de cristales o inhibidores de alabeo en plásticos, recubrimientos o tintas líquidas por ejemplo.

Cromóforos típicos de derivados de pigmento adecuados son, por ejemplo, cromóforos de 1-amino-antraquinona, antantrona, antrapirimidina, azo, azometina, quinacridona, quinacridonequinona, quinoftalona, dioxazina, dicetopirrolpirrol, flavantrona, indantrona, isoindolina, isoindolinona, isoviolantrona, perinona, perileno, ftalocianina, pirantrona o tioíndigo, incluyendo cuando sea apropiado complejos de metal o lacas de los mismos. El cromóforo azoico puede comprender, por ejemplo, cromóforos mono- o disazoicos de cualquier subclase conocida, que puede obtenerse por ejemplo mediante acoplamiento, condensación o lacado.

Los pigmentos orgánicos cuyos cromóforos pueden sustituirse para formar derivados de colorante son por ejemplo 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, C.I. pigmento naranja 5, 13, 16, 34, 40, 43, 48, 49, 51, 61, 64, 71, 73, C.I. pigmento rojo 2, 4, 5, 23, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 52:2, 53:1, 57, 57:1, 88, 89, 101, 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, C.I. pigmento marrón 23, 24, 33, 42, 43, 44, C.I. pigmento violeta 19, 23, 29, 31, 37, 42, C.I. pigmento azul 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 28, 29, 60, 64, 66, C.I. pigmento verde 7, 17, 36, 37, 50, pigmento negro 7, 12, 27, 30, 31, 32, rojo Vat 74, 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.

Ejemplos de derivados de pigmento adecuados son derivados de ftalocianina de cobre tales como Solspere® 5000 o 12000 (Lubrizol Corp., USA), o Synergist 2100 de BYK, o derivados de azo tales como Solspere® 22000 y Synergist 2105. Ejemplos adecuados adicionales son derivados de pigmento que contienen pirazol, como por ejemplo dados a conocer en el documento EP-A-0485337, o derivados de quinoftalona, por ejemplo descritos en el documento US-A-2003/0172847; derivados de pigmento basados en perileno tal como se dan a conocer, por ejemplo en el documento US-A-2007/0151478 o el documento US-A-2004/0215015, y derivados dados a conocer, por ejemplo en el documento WO-A- 02/10288 o el documento WO-A-2009/144115.

Una realización preferida se refiere a una mezcla de colorante, en la que un derivado de pigmento (e) está presente en una cantidad de  $\leq 25\%$  en peso, basándose en el peso total de los colorantes (a), (b) y (c), si están presentes, preferiblemente  $\leq 15\%$  en peso, más preferiblemente en cantidad de desde el 0,1 hasta el 10% en peso.

Se le da preferencia a derivados de pigmento que tienen poca absorción si es que tienen en el intervalo UV de 310-380 nm. Esta ventana de transmisión proporciona una particularmente buena modificación actínica de las composiciones de la invención.

Se prefiere especialmente cuando la mezcla de colorante de la invención comprende al menos un dispersante polimérico y/o al menos un derivado de pigmento, en particular una combinación de un dispersante polimérico y un derivado de pigmento.

Una realización preferida adicional se refiere a una mezcla de colorante, en la que, además de componentes (a), (b) y opcionalmente (c), (d) está presente un dispersante polimérico en una cantidad de  $\leq 40\%$  en peso, y (e) está presente un derivado de pigmento en una cantidad de  $\leq 25\%$  en peso, basándose en el peso total de los colorantes (a), (b) y (c), si están presentes.

Los dispersantes pueden aplicarse preferiblemente al procedimiento de micronización pero también pueden aplicarse a procedimientos que generan dispersión. Los derivados de pigmento también pueden añadirse tan pronto como durante síntesis de colorante o durante acabado de pigmento, es decir la conversión de los pigmentos en bruto.

Los colorantes, preferiblemente los pigmentos, (a), (b) y opcionalmente (c) están generalmente dispersos en un disolvente antes del mezclado con la composición de resina para la aplicación final. En la dispersión de estos pigmentos se prefiere el uso de un dispersante y/o derivado de pigmento para mejorar la dispersión y estabilidad de la dispersión.

Puede usarse cualquier disolvente adecuado, acuoso o no acuoso. Ejemplos adecuados se mencionan a continuación con respecto a la formulación de material resistente fotosensible.

La mezcla de colorante de la invención que va a aplicarse en composiciones para la aplicación final se prepara preferiblemente en forma de una dispersión de pigmento por adelantado. La dispersión de pigmento puede prepararse mediante una variedad de métodos. Por ejemplo, pigmento, disolvente, opcionalmente dispersante y derivado de pigmento pueden dispersarse en cantidades predeterminadas a través de una etapa de dispersión. La etapa de dispersión puede llevarse a cabo usando un acondicionador de pintura, una trituradora de arena, un molino de bolas, molino de rodillos, molino de piedras, molino de chorro u homogenizador. Si están presentes en la mezcla de colorante de la invención, también pueden añadirse colorantes como colorante (a), (b) o (c). Si se desea, pueden estar presentes otros aditivos o partes de un aglutinante adecuados de la composición que va a usarse para aplicaciones finales durante la etapa de dispersión. El tiempo de dispersión puede ajustarse adecuadamente

correspondiendo al equipo usado. La temperatura de dispersión puede variarse, por ejemplo de desde 0°C o más, a temperatura ambiente o hasta 100°C.

Por consiguiente, una realización preferida se refiere a la mezcla de colorante que comprende un disolvente y colorantes (a) y (b) y opcionalmente (c), dispersante (d) y derivado de pigmento (e) en forma de una dispersión.

5 La presente invención también se refiere a una dispersión de pigmento que comprende un disolvente y la mezcla de colorante negro que comprende

(a) un pigmento de bis-oxodihidro-indolilen-benzodifuranona de fórmula (I) o un isómero o tautómero o una mezcla de la misma,

(b) un pigmento de perileno de fórmula (II) o (II) o una mezcla de la misma,

10 (c) opcionalmente un colorante adicional,

(d) un dispersante, preferiblemente un dispersante polimérico, y

(e) un derivado de pigmento.

15 La mezcla de colorante negro o la dispersión de pigmento puede usarse en diversas aplicaciones, por ejemplo para dar color a cualquier material en el que se desea una alta negrura, por ejemplo, en forma de materiales plásticos, recubrimientos o tintas, especialmente para dar color a elementos en el campo de dispositivos de visualización.

La presente invención también se refiere a una composición que comprende

(A) el 0,01-70% en peso, basándose en el peso total de la composición, de la mezcla de colorante tal como se define en cualquier aspecto anteriormente en el presente documento, y

(B) un material orgánico de alto peso molecular.

20 El material orgánico de alto peso molecular (B) tiene un peso molecular en el intervalo de 500 a  $10^8$  g/mol y puede ser de origen natural o sintético. Preferiblemente, el material orgánico de alto peso molecular puede ser cualquier aglutinante orgánico u otros precursores que pueden curarse o polimerizarse. El material también puede ser una mezcla polimerizable que comprende al menos un compuesto polimerizable etilénicamente insaturado. El material (B) es especialmente una resina que puede curarse.

25 La presente invención también se refiere a una composición de recubrimiento que puede curarse que comprende la mezcla de colorante negro tal como se describe en cualquiera de los aspectos anteriormente en el presente documento, una resina que puede curarse y un disolvente. La resina que puede curarse puede ser cualquier resina conocida en la técnica. El disolvente puede ser o bien acuoso o bien no acuoso. La resina puede curarse mediante diversos métodos, por ejemplo, térmicamente o mediante cualquier fuente de radiación tal como infrarrojos o radiación UV. La composición de recubrimiento que puede curarse puede ser termosensible o fotosensible. En el caso de una composición de recubrimiento fotosensible, generalmente conocida como una formulación de material resistente fotosensible, la composición puede comprender además un fotoiniciador.

35 Especialmente, la invención se refiere a una formulación de material resistente fotosensible negro que comprende la mezcla de colorante negro (a) y (b) y opcionalmente un colorante adicional (c), un dispersante (d) y un derivado de pigmento (e). La formulación de material resistente fotosensible negro puede usarse para producir un elemento negro como una matriz negra para un filtro de color o un espaciador de columna negro para un dispositivo de visualización de cristal líquido (LCD).

El término "elemento negro" usado en el presente documento incluye una matriz negra para filtro de color, un espaciador de columna negro y un marco negro para un dispositivo de visualización.

40 La presente invención también se refiere a una formulación de material resistente fotosensible que comprende la mezcla de colorante tal como se define anteriormente en el presente documento y un aglutinante. Preferiblemente, la formulación de material resistente fotosensible comprende

(A) la mezcla de colorante negro que comprende (a) y (b), y opcionalmente (c), (d) y (e),

(B) un aglutinante, preferiblemente una resina soluble en álcali,

(C) un monómero etilénicamente insaturado, y

(D) opcionalmente un fotoiniciador.

La mezcla de colorante (A) que comprende (a) y (b), y opcionalmente (c), (d) y (e), puede estar presente en una cantidad de desde el 10-70% en peso, preferiblemente el 15-60% en peso, más preferiblemente el 20-50% en peso basándose en el contenido en sólidos total de la formulación de material resistente.

Con respecto al aglutinante (B), puede usarse sin restricción cualquier resina soluble en álcali deseada que tiene un grupo carboxilo o grupo hidroxilo en la formulación de la invención. Ejemplos de tales resinas incluyen resinas de epoxiacrilato, resinas de novolaca, resinas de polivinilfenol, resinas acrílicas, resinas epoxídicas que contienen grupos carboxilo y resinas de uretano que contienen grupos carboxilo o una mezcla de las mismas. Los ejemplos, por ejemplo, se dan a conocer en el documento WO-A-08/101841, página 18, línea 28 - página 25, línea 21 o el documento WO-A-2006/037728. Un aglutinante preferido es una resina acrílica soluble en álcali.

Un aglutinante preferido es un polímero que contiene un grupo carboxilo, particularmente un copolímero (a continuación en el presente documento denominado como "copolímero que contiene grupos carboxilo") de un monómero etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo carboxilo (a continuación en el presente documento denominado como "monómero insaturado que contiene grupos carboxilo") y uno o más de otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables (a continuación en el presente documento denominado como "otro monómero insaturado").

Ejemplos del monómero insaturado que contiene grupos carboxilo incluyen ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido etacrílico y ácido cinámico; ácidos (anhídridos) dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido citracónico, anhídrido citracónico y ácido mesacónico; ácidos (anhídridos) policarboxílicos insaturados que tienen al menos 3 grupos carboxilo en la molécula; ésteres mono(met)acrilolioxialquílicos de ácidos dicarboxílicos no polimerizables tales como mono(2-acrilolioxietil)éster de ácido succínico, mono(2-metacrilolioxietil)éster de ácido succínico, mono(2-acrilolioxietil)éster de ácido ftálico y mono(2-metacrilolioxietil)éster de ácido ftálico; monoacrilato de  $\omega$ -carboxi-policaprolactona, monometacrilato de  $\omega$ -carboxi-policaprolactona y similares. Estos monómeros insaturados que contienen grupos carboxilo pueden usarse solos o en una mezcla de dos o más. Se prefiere ácido (met)acrílico.

Los ejemplos de los otros monómeros insaturados incluyen compuestos de vinilo aromáticos tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, o-, m-, p-viniltolueno, o-, m-, p-cloroestireno, o-, m-, p-metoxiestireno, p-vinilbencilmetil éter y p-vinilbencilglicidil éter; carboxilatos insaturados tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo y (met)acrilato de metoxitrietilenglicol; carboxilatos de aminoalquilo insaturados tales como (met)acrilato de 2-aminoetilo, (met)acrilato de 2-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de 2-aminopropilo, (met)acrilato de 2-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de 3-aminopropilo y (met)acrilato de 3-dimetilaminopropilo; carboxilatos de glicidilo insaturados tales como (met)acrilato de glicidilo; carboxilatos de vinilo tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y benzoato de vinilo; éteres insaturados tales como vinil metil éter, vinil etil éter, alil glicidil éter y metalil glicidil éter; compuestos de cianuro de vinilo tales como (met)acrilonitrilo,  $\alpha$ -cloroacrilonitrilo y cianuro de vinilideno; amidas insaturadas e imidas insaturadas tales como (met)acrilamida,  $\alpha$ -cloroacrilamida, N-(2-hidroxietil)-(met)acrilamida, maleimida, N-fenilmaleimida y N-ciclohexilmaleimida; dienos conjugados alifáticos tales como 1,3-butadieno; macromonómeros que tienen un grupo mono(met)acrilolilo en el extremo terminal de una cadena molecular de polímero tal como poliestireno, (met)acrilato de polimetilo, (met)acrilato de poli-n-butilo, y polisiloxano; y similares. Estos otros monómeros insaturados pueden usarse solos o en una mezcla de dos o más.

Otros monómeros insaturados preferidos son al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en estireno, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo, mono(met)acrilato de glicerol, N-fenilmaleimida, macromonómero de poliestireno y macromonómero de (met)acrilato de polimetilo.

La proporción del monómero insaturado que contiene grupos carboxilo en el copolímero que contiene grupos carboxilo es generalmente del 5 al 50% en peso, preferiblemente del 10 al 40% en peso, más preferiblemente del 10 al 30% en peso, basándose en el peso total del aglutinante. Generalmente, los otros monómeros insaturados están presentes en el copolímero de desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 90% en peso, preferiblemente del 20 al 85% en peso y más preferiblemente del 50 al 85% en peso y especialmente del 60 al 80% en peso, basándose en el peso total del copolímero.

El copolímero que contiene grupos carboxilo es especialmente un copolímero de (1) un monómero insaturado que

5 contiene grupos carboxilo que comprende ácido acrílico y/o ácido metacrílico como un componente esencial, y éster mono(2-acriloiloxietílico) de ácido succínico y/o éster mono(2-metacriloiloxietílico) de ácido succínico en algunos casos, y (2) al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en estireno, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo, mono(met)acrilato de glicerol, N-fenilmaleimida, macromonómero de poliestireno y macromonómero de (met)acrilato de polimetilo.

10 Los polímeros y copolímeros del aglutinante pueden ser un copolímero o un copolímero de bloque aleatorio. Los (co)polímeros habitualmente tienen un peso molecular promedio en peso en términos de poliestireno medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC: tetrahidrofurano como disolvente) (a continuación en el presente documento denominado como "peso molecular promedio en peso" Mw) de 500 a 1.000.000 g/mol, preferiblemente de 1.000 a 500.000, más preferiblemente de 3.000 a 100.000. La razón del peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número es preferiblemente de 1 a 5, más preferiblemente de 1,5 a 4.

15 El aglutinante (B) puede estar presente en una cantidad de al menos el 10% en peso, preferiblemente el 15% en peso, más preferiblemente el 20% en peso, basándose en el contenido en sólidos total de la formulación de material resistente. Generalmente, el aglutinante está presente en una cantidad de  $\leq 95\%$  en peso, preferiblemente  $\leq 90\%$  en peso.

20 La formulación de material resistente de la invención incluye preferiblemente, pero no necesariamente, uno o más fotoiniciadores (D). El material fotorresistente comprende un fotoiniciador y un monómero polirreticulable (polimerización de radical negativa), un material para reticular los polímeros en sí mismos (por ejemplo un generador fotoácido o similar) o un material para cambiar químicamente la solubilidad del polímero en determinados medios de revelado. Este procedimiento, sin embargo, también puede realizarse con calor (por ejemplo usando matrices térmicas o un haz de NIR) en vez de UV, en el caso de algunos polímeros, que se someten a cambios químicos durante procedimientos de calentamiento, se obtiene como resultado cambios de solubilidad en los medios de revelado mencionados. Entonces, no existe necesidad de un fotoiniciador.

30 Ejemplos de fotoiniciadores adecuados son, por ejemplo, un compuesto que tiene un anillo de bis-imidazol, compuesto basado en benzoina, compuesto basado en acetofenona, compuesto basado en benzofenona, compuesto basado en cetol, compuesto basado en  $\alpha$ -dicetona, compuesto basado en quinona polinuclear, compuesto basado en xantona, o compuesto basado en triazina, tal como se dan a conocer, por ejemplo, en el documento WO-A-08/101841, y además compuesto basado en oxima-éster, por ejemplo, descritos en los documentos EP-A-1095313, WO-A-2006/018405, WO-A-2007/071797, WO-A-2007/071497, WO-A-2007/062963, WO-A-2005/080337, JP-A-2010/049238, WO-A-2008/078678, JP-A-2008/151967, JP-A-2010/015025, JP-A-2010/049238, WO-A-2009/019173 y WO-A-2011/152066. Los fotoiniciadores pueden usarse en combinación con un sensibilizador, un agente promotor de curado, un agente de fotorreticulación o fotosensibilizador compuesto por un compuesto de polímero.

35 La cantidad total del fotoiniciador es preferiblemente de desde el 0,01-10% en peso, más preferiblemente el 0,05-8% en peso y lo más preferiblemente el 1-5% en peso, basándose en el contenido en sólidos total de la formulación de material resistente.

40 El monómero etilénicamente insaturado (C) puede ser un compuesto que tiene uno o más enlaces etilénicamente insaturados en la molécula incluyendo oligómeros correspondientes. Los ejemplos típicos incluyen ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con compuestos polihidroxilo, fosfatos que contienen grupos (met)acriloiloxilo, (met)acrilatos de uretano de compuestos de (met)acrilato de hidroxilo con compuestos de poliisocianato, y (met)acrilatos epoxídicos de compuestos de ácido (met)acrílico o (met)acrilato de hidroxilo con compuestos poliepoxídicos.

45 Compuestos preferidos son monómeros de poli(acrilato), por ejemplo, descritos en los documentos WO-A-2006/037728, WO-A-2007/113107. Ejemplos son mono(met)acrilato de polietilenglicol, mono(met)acrilato de polipropilenglicol, (met)acrilato de fenoxietilo, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de etilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilol-propano, di(met)acrilato de neopentilglicol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, penta-/hexa-acrilato de dipentaeritritol, isocianurato de tri(acriloiloxietilo), diacrilato y 1,3-diglicerolato de glicerol, diglicerolato y diacrilato de etilenglicol, diglicerolato y diacrilato de poli(etilenglicol), diglicerolato y diacrilato de 1,3-propilenglicol, diglicerolato y diacrilato de poli(propilenglicol) y similares. El monómero insaturado (C) puede usarse solo o en cualquier mezcla deseada.

50 La cantidad total del monómero (C) es preferiblemente de desde el 5-70% en peso, más preferiblemente el 5-50% en peso y lo más preferiblemente el 7-30% en peso, basándose en el contenido en sólidos total de la formulación de material resistente.

55

Además, la formulación de material resistente puede comprender diversos aditivos adecuados conocidos en la técnica. Ejemplos son aceleradores de polimerización, agentes de reticulación, agentes de mejora de adhesión, ácidos o anhídridos carboxílicos orgánicos, tensioactivos, inhibidores de polimerización térmicos, colorantes de sensibilización, plastificantes, cargas, estabilizadores de almacenamiento y similares.

5 Cada componente contenido en la presente composición de recubrimiento que puede curarse, especialmente la formulación de material resistente fotosensible, se usa después de la disolución o dispersión en un disolvente (E). Preferiblemente, puede usarse la dispersión de pigmento tal como se describe anteriormente en el presente documento. Generalmente, la dispersión se mezcla con los demás componentes, y la mezcla se homogeniza para preparar una composición de recubrimiento que puede curarse. Cada componente puede disolverse completamente o puede dispersarse homogéneamente en el disolvente. El disolvente puede ser acuoso o no acuoso, preferiblemente no acuoso. La composición puede pasarse a través de un filtro. Este método también puede aplicarse para preparar la formulación de material resistente fotosensible.

15 Ejemplos de disolventes adecuados (E) son monometil éter y acetato de etilenglicol, monometil éter y acetato de propilenglicol, monoetil éter y acetato de propilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, ciclohexanona, 2-heptanona, 3-heptanona, 2-hidroxipropionato de etilo, propionato de 3-metil-3-metoxibutilo, 3-metoxipropionato de etilo, 3-etoxipropionato de metilo, 3-etoxipropionato de etilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de n-amilo, acetato de isoamilo, propionato de n-butilo, butirato de etilo, butirato de isopropilo, butirato de n-butilo, y ácido etilpirúvico se prefieren desde el punto de vista de solubilidad, dispersibilidad de pigmento y propiedades de recubrimiento. Los disolventes pueden usarse solos o en cualquier combinación. También puede usarse un disolvente de alto punto de ebullición como  $\gamma$ -butirolactona en combinación con los disolventes mencionados anteriormente.

La cantidad del disolvente en la formulación de material resistente es generalmente de desde el 60 hasta el 90% en peso, basándose en el peso total de la formulación de material resistente fotosensible.

25 Componentes típicos de (B) a (E) de la formulación de material resistente fotosensible se describen en diversas técnicas anteriores, por ejemplo, en los documentos EP-A-1095313, WO-A-2006/18405, WO-A-2007/71797, WO-A-2007/71497, WO-A-2005/080337, JP-A- 2010/49238, WO-A-2008/078678, JP-A-2008/151967, JP-A-2010/015025, WO-2011/152066, WO-A-2006/037728, WO 2007/113107, WO-A-2011/138287 y WO-A-138176. Además, un procedimiento de producción para crear filtros de color también se conoce bien y pueden basarse en fotolitografía, impresión con chorro de tinta, impresión litográfica, impresión en huecograbado, impresión en relieve, impresión serigráfica, impresión por estampado, impresión invertida continua y/o electrodeposición, por ejemplo tal como se describe en el documento WO-A-2006/37728.

La formulación de material resistente fotosensible de la presente invención puede usarse para la producción de una matriz negra para un filtro de color o para la producción de una columna espaciadora negra para un dispositivo de visualización LCD.

35 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a una película de recubrimiento formada curando la formulación de material resistente tal como se describe anteriormente en el presente documento en cualquier aspecto, cuya película es una matriz negra para un filtro de color o un espaciador de columna negro en un dispositivo de visualización de cristal líquido.

40 Otra realización de la invención se refiere a una matriz negra para un filtro de color que comprende la mezcla de colorante inventiva tal como se describe anteriormente, preferiblemente una película de recubrimiento curada de una formulación de material resistente fotosensible.

45 Puede usarse cualquier sustrato adecuado para un filtro de color, por ejemplo un sustrato de vidrio o un sustrato de plástico, como policarbonato, poliéster, poliamida aromática, poliamidimida, poliimida, polietersulfona o similar, también un sustrato sensible a la temperatura, lo que significa un sustrato que va a someterse a una temperatura máxima de 90°C sin deterioro.

50 Un filtro de color se prepara generalmente proporcionando píxeles rojos, verdes y azules (RGB) y, opcionalmente amarillo y/o blanco, con una matriz negra que separa los píxeles sobre un sustrato transparente y proporcionando un electrodo transparente o bien sobre la superficie del sustrato o bien sobre la superficie de la capa de filtro de color. Dichos píxeles y matriz negra comprenden habitualmente una capa de resina fotosensible que comprende colorantes coloreados de manera correspondiente. En la producción de filtros de color la capa de electrodo transparente puede o bien aplicarse sobre la superficie del sustrato transparente o bien puede proporcionarse sobre la superficie de los píxeles rojos, verdes y azules y la matriz negra. El sustrato transparente es, por ejemplo, un sustrato de vidrio, que puede tener adicionalmente una capa de electrodo sobre su superficie. También láminas de plástico son

En una realización diferente de un filtro de color para un LCD, según el documento US-A-5626796, la matriz negra también puede aplicarse sobre el sustrato de manera opuesta al sustrato que porta elementos de filtro de color RGB, que se separa del anterior mediante una capa de cristal líquido.

5 Si la capa de electrodo transparente se deposita después de aplicar los píxeles RGB y la matriz negra, puede aplicarse una película de recubrimiento superior adicional a modo de una capa protectora sobre la capa de filtro de color antes de depositar la capa de electrodo, por ejemplo, tal como se describe en el documento US-A-5650263.

10 La matriz negra puede producirse formando dicha matriz sobre un sustrato usando la formulación de material resistente fotosensible mediante un método fotolitográfico. La formulación de material resistente preparada en forma de un material resistente de tipo de revelado con disolvente o de tipo de revelado con álcali puede aplicarse sobre cualquier sustrato, por ejemplo, un sustrato transparente y un sustrato de elemento TFT. El método de recubrimiento puede ser cualquier método adecuado conocido en el campo de filtros de color. El recubrimiento puede llevarse a cabo mediante, por ejemplo, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por hendidura, recubrimiento por flujo, o recubrimiento por troquel. Después de que el sustrato recubierto con la película se seque, se coloca una máscara sobre la muestra, y la película se expone a través de la máscara y se revela. Si es necesario a través de un curado térmico o fotocurado opcional, se forma una matriz negra.

20 Después del recubrimiento, puede llevarse a cabo el secado, por ejemplo, usando una placa caliente, horno de IR u horno de convección. La radiación usada para formar una capa se selecciona de luz visible, luz ultravioleta, luz ultravioleta lejana, haces de electrones, rayos X y similares. Preferiblemente tiene una longitud de onda de 190 a 450 nm. La energía de irradiación de la radiación es preferiblemente de desde 1 hasta 1.000 mJ/cm<sup>2</sup>.

25 Como el líquido de revelado con álcali, puede usarse una disolución acuosa de, por ejemplo, NaCO<sub>3</sub> o NaOH. También, puede usarse un álcali orgánico tal como dimetilbencilamina o trietanolamina. Puede añadirse un agente antiespumante o un tensioactivo al líquido de revelado. Se prefiere un líquido de revelado acuoso. El revelado se lleva a cabo mediante revelado por ducha, pulverización, inmersión, charco o similar a temperatura normal durante de 5 a 300 s.

Se le da preferencia a formulación de material resistente fotosensible que se cura posteriormente de manera opcional a una temperatura de 40 a 320°C, más preferiblemente de 100 a 300°C y lo más preferiblemente de 120 a 250°C. Opcionalmente, la etapa de curado posterior puede ser una etapa de secado a un máximo de 20-70°C.

La formulación de material resistente fotosensible también puede aplicarse mediante impresión con chorro de tinta.

30 Preferiblemente, la matriz negra de la invención se forma sobre el sustrato de elemento TFT. La estructura puede aplicarse en diversos sistemas, por ejemplo en un filtro de color basado en tecnología de matriz (COA), en la que se forma un filtro de color incluyendo tanto una matriz negra como píxeles sobre un lado del sustrato de elemento TFT, o una matriz negra basada en tecnología de matriz de (BOA) en la que solo una matriz negra se forma sobre un lado del sustrato de elemento TFT.

35 El grosor de la película secada de la matriz negra es generalmente de  $\geq 0,5 \mu\text{m}$ , preferiblemente de desde 1 hasta 5  $\mu\text{m}$ .

La presente invención también se refiere a un método para la producción de una matriz negra, comprendiendo el método

40 una etapa de recubrimiento de una composición que puede curarse, especialmente la formulación de material resistente fotosensible tal como se describe anteriormente en el presente documento, sobre un sustrato para formar una capa de composición que puede curarse,

una etapa de exponer dicha capa a través de una máscara para formar una matriz de capa reticulada,

una etapa de revelar dicha matriz de capa expuesta para formar una matriz negra, y

una etapa de teñir dicha capa.

45 Después de formar la matriz negra, pueden aplicarse tintas de color a modo de patrón en las depresiones entre la matriz negra mediante impresión con chorro de tinta o fotolitografía. Cada tinta acaba en solo algunas de las depresiones según un patrón regular.

La presente invención también se refiere a un método para la producción de un filtro de color, comprendiendo el

método formar la matriz negra tal como se describe anteriormente, y aplicar a modo de patrón en depresiones de la matriz negra una tinta roja, una verde y una azul mediante impresión con chorro de tinta o fotolitografía.

5 La mezcla de colorante inventiva tal como se define anteriormente puede usarse para generar una matriz negra, para la producción de un filtro de color, independientemente de las diferencias descritas anteriormente en el procesamiento, independientemente de capas adicionales que pueden aplicarse e independientemente de diferencias en el diseño del filtro de color. El uso de la mezcla de colorante de la invención para formar un elemento negro no debe considerarse como limitado por diferentes diseños y procedimientos de producción de tales filtros de color.

10 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un filtro de color que comprende píxeles compuesto por al menos tres colores y una matriz negra, en la que dicha matriz negra que separa los píxeles contiene la mezcla de colorante tal como se describe en cualquier de los aspectos anteriores en el presente documento o una película de recubrimiento formada curando la formulación de material resistente fotosensible, tal como se describe anteriormente en el presente documento.

15 La presente invención además se refiere al uso de los filtros de color descritos anteriormente para una aplicación de visualización y/o sensor de imagen. La aplicación de visualización es preferiblemente una pantalla de plasma, pantalla de diodo emisor de luz orgánico (OLED), pantalla de electroluminescente inorgánico, pantalla de emisión de campo, pantalla de cristal líquido (LCD) y pantallas de papel electrónico. Para LCD, pueden usarse diversas retroiluminaciones tal como tubos de neón y diodos emisores de luz (LED), preferiblemente la retroiluminación denominada "LED blanco" compuesta por un chip de LED azul con materiales emisores de amarillo y/o verde+rojo.  
20 La aplicación de sensor de imagen es preferiblemente un dispositivo de carga acoplada o un sensor CMOS.

La presente invención también se refiere a un dispositivo de visualización de cristal líquido, un dispositivo de visualización de diodo emisor de luz orgánico o un dispositivo de visualización de papel electrónico que contiene un filtro de color tal como se describe anteriormente en el presente documento.

25 La presente invención también se refiere al uso de la mezcla de colorante tal como se describe anteriormente en el presente documento en la producción de una matriz negra para un filtro de color, un espaciador de columna negro para un dispositivo de visualización de cristal líquido o un marco negro de un dispositivo de visualización.

Aún otra realización se refiere al uso de la mezcla de colorante tal como se describe anteriormente para un espaciador de columna negro en un dispositivo LCD. Un espaciador de columna según la presente invención se prepara generalmente a partir de una formulación de material resistente fotosensible usando un procedimiento de fotolitografía tal como se describe, por ejemplo anteriormente en el presente documento. El espaciador de columna negro resultante puede mejorar la razón de contraste del panel LCD. Se prefiere aplicar el espaciador de columna que comprende la mezcla de colorante de la presente invención sobre una red de TFT para evitar un mal funcionamiento de cambio de TFT por la luz de entorno. Es posible usar el espaciador de columna negro como parte de una matriz negra. En este caso es posible producir el espaciador de columna y matriz negra de una vez aplicando  
30 técnica de exposición de medio tono para fabricar una matriz negra más bien fina y un espaciador de columna más bien grueso. Además, es posible reemplazar completamente una matriz negra por un espaciador de columna negro lo que simplifica el procedimiento de producción para reducir los costes de producción de LCD globales.

35 El tamaño de un espaciador de columna difiere mucho por aplicaciones finales. Por ejemplo, diámetros relativamente grandes de 20-30  $\mu\text{m}$  pueden usarse para aplicación de TV de gran tamaño, y diámetros relativamente pequeños de menos de 10  $\mu\text{m}$  pueden ser adecuados para la aplicación de móvil de alta resolución. La altura del espaciador de columna es en general de desde 1 hasta 10  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 1 a 5  $\mu\text{m}$ .

40 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un dispositivo LCD que comprende un espaciador de columna negro, cuyo espaciador de columna contiene la mezcla de colorante tal como se define en cualquier aspecto anteriormente en el presente documento, preferiblemente una película de recubrimiento curada de una formulación de material resistente fotosensible.  
45

Otra realización de la presente invención se refiere a la coloración de un marco de pantallas equipado con sensores táctiles eléctricos. La coloración de un marco puede realizarse mediante métodos de recubrimiento e impresión comunes conocidos en la técnica. La mezcla de colorante de la presente invención también es útil para la coloración en masa de una película que puede entonces laminarse sobre un soporte para crear un marco negro.  
50 Ventajosamente, un color negro mediante diseño de visualización con un tono específico, por ejemplo un negro azulado o un negro rojizo, puede ajustarse mediante la razón de mezclado de la mezcla de colorante de la presente invención y además mediante una adición de otro(s) colorante(s) (c). La mezcla de colorante de la presente invención es transparente a NIR de modo que el sensor de IR y/o emisor de IR como transmisor de comunicaciones o sensor táctil puede ensamblarse escondido en el marco.

La presente invención también se refiere a un dispositivo de visualización equipado con un sensor táctil, en el que un marco del dispositivo contiene la mezcla de colorante tal como se define en cualquier aspecto anteriormente en el presente documento.

5 La mezcla de colorante negro, especialmente la mezcla de pigmento negro, proporciona una dispersión estable de pigmento que da como resultado películas de recubrimiento útiles para la producción de matrices y espaciadores de columna negros.

10 La matriz y espaciador de columna negros descritos en el presente documento muestran un buen rendimiento global, especialmente una negrura significativamente alta. Mezclar el colorante (a) con un colorante de perileno proporciona una mejora significativa de la densidad óptica de una película. Cuanto mayor sea la densidad óptica mayor será la definición, razón de contraste y brillo de los dispositivos LCD resultantes.

Debido a la baja constante dieléctrica de la formulación de material resistente fotosensible y alta resistividad de volumen, la formulación no influye el movimiento de cristales líquidos cuando se forma una película sobre un sustrato TFT, afectado por la cantidad reducida o falta de negro de carbono en la mezcla de colorante.

15 Como los colorantes (a) y (b) son ambos transparentes a NIR, el calor generado a partir de un elemento TFT puede disiparse eficazmente, en comparación con matrices que usan negro de carbono. El calor generado al mover un elemento TFT que se integra en alta densidad conduce a una acumulación de calor sin suficiente enfriamiento en un dispositivo. Tal generación de calor conduce a un aumento de corriente de entrada y corriente de salida de los TFT que da como resultado un desbordamiento térmico que además potencia la generación de calor y puede causar desventajas, como menor vida útil del dispositivo, deformación térmica de, por ejemplo, el filtro de color.

20 La propiedad de transparencia a NIR de la mezcla de colorante de la presente invención puede permitir usar láser de NIR para la detección de red de TFT bajo la matriz negra y/o espaciador de columna negro que permite una alineación rápida y precisa de, por ejemplo máscara de foto de procedimiento de fotolitografía y ensamblaje de dos sustratos de vidrio de LCD, para mejorar la productividad y el rendimiento.

25 Los elementos negros que comprende la mezcla de colorante inventiva presentan la combinación requerida de alta densidad óptica, baja constante dieléctrica, alta resistividad y propiedad de alta transparencia a NIR.

La figura 1 describe los espectros de absorción del ejemplo 5 y ejemplo comparativo 10 a un contenido de pigmentos del 25% en peso y un grosor de película de 3  $\mu\text{m}$  de película (curada finalmente).

30 Las definiciones y preferencias dadas para la mezcla de colorante mencionado anteriormente en el presente documento se aplican en cualquier combinación así como en cualquier combinación para los otros aspectos de la invención.

La presente invención se explicará ahora en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, los siguientes ejemplos se proporcionan para fines ilustrativos solo, y el alcance de la presente invención no debe limitarse a ellos de ninguna manera. A menos que se declare de otra manera, “%” es siempre % en peso.

### Ejemplos

#### 35 Ejemplo de síntesis A:

Se prepara una mezcla de isómeros o tautómeros cis/trans de fórmula I ( $R^1\sim R^{10}=H$ ) según el ejemplo 1 del documento WO-A-2010/081624.

#### Ejemplo de síntesis B:

40 Se prepara una mezcla de isómeros cis/trans de fórmula II/III ( $R^{15}=R^{16}=1,2\text{-fenileno}$ ;  $n=0$ ) según el ejemplo 1 del documento US-A-2007/0151478.

### Ejemplos 1 a 9 y ejemplos comparativos 10 a 31: Preparación de películas de dispersión negras

Las siguientes sustancias se introducen en una botella de rosca de 37 ml:

1,5 g		Colorante(s)
11,0 g		2-acetato y 1-monometil éter de propilenglicol (PGMEA)

## ES 2 622 330 T3

0,31 g (0,25 g de sólidos)		Dispersante (= EFKA® 4300; que contiene el 80% en peso de sólidos, comercialmente disponible de BASF Japan Ltd.)
11,2 g (4,25 g de sólidos)		el 38% en peso de disolución de un aglutinante en PGMEA (copolímero de metacrilato de bencilo y ácido metacrílico (SPC-2000, Showa Highpolymer Co. Ltd.)
50,0 g		perlas de circón de 0,5 mm

Colorantes usados en los ejemplos y ejemplos comparativos:

**- Ejemplo A**

**- Ejemplo B**

- C.I. pigmento azul 15:4 (PB 15:4; Irgalite® Blue GLVO, BASF Japan Ltd.)
- 5 - C.I. pigmento azul 15:6 (Irgaphor® Blue E-CF, BASF Japan Ltd.)
- C.I. pigmento azul 60 (Cromophtal® Blue A3R, BASF Japan Ltd.)
- C.I. pigmento verde 36 (Heliogen® Green CF9365, BASF Japan Ltd.)
- C.I. pigmento rojo 122 (Cromophtal® Jet Magenta DMQ, BASF Japan Ltd.)
- C.I. pigmento rojo 17 (Cromophtal® Red A2B, BASF Japan Ltd.)
- 10 - C.I. pigmento rojo 254 (Irgaphor® Red B-CF, BASF Japan Ltd.)
- C.I. pigmento violeta 23 (Cromophtal® Violet GA, BASF Japan Ltd.)
- C.I. pigmento violeta 37 (Cromophtal® Violet B, BASF Japan Ltd.)
- C.I. pigmento negro 1 (Paliotol® Black L0080, BASF Japan Ltd.)
- C.I. pigmento negro 32 (Paliogen® Black L0086, BASF Japan Ltd.)
- 15 - C.I. pigmento amarillo 150 (Levascreen® Yellow G, LANXESS)

La botella se sella con una copa interna y entonces se aplica a un acondicionador de pintura durante 5 horas para formar una dispersión. Después de separar las perlas mediante filtración, la dispersión se recubre por centrifugación sobre un sustrato de vidrio, en el que el grosor de capa se ajusta para que sea de 3 µm controlando la velocidad de rotación. Entonces se seca la capa resultante a 60°C durante 1 hora. El grosor de capa de las películas se mide usando un perfilómetro de superficie con puntero (Dektak® 6M, ULVAC Inc.).

Las propiedades ópticas de las películas así obtenidas se miden usando un espectrofotómetro (UV-2500PC, Shimadzu). Los puntos de color (valores de x, y, Y según el diagrama de cromaticidad x, y de C.I.E. 1931) se calculan usando luz C estándar mediante un ángulo de visión de 2 grados.

Las densidades ópticas de las películas se calculan usando el valor de Y por luz C así obtenido, es decir  $DO = \log(100/Y)$ , y la cobertura de espectro de la película se estima mediante un borde de absorción de una longitud de onda más larga para dar  $DO=1,5$ . Los resultados se resumen a continuación:

Tabla 1: Propiedades ópticas de películas de dispersión negras

	Colorante(s)	Razón de colorantes (% en peso)	DO a 3 µm por luz C	Borde de absorción, DO=1,5
Ej. 1	Ej. A / Ej. B	80/20	2,46	670 nm
Ej. 2	Ej. A / Ej. B	60/40	2,54	680 nm
Ej. 3	Ej. A / Ej. B	50/50	2,55	685 nm
Ej. 4	Ej. A / Ej. B	40/60	2,58	690 nm
Ej. 5	Ej. A / Ej. B	30/70	2,60	695 nm
Ej. 6	Ej. A / Ej. B	20/80	2,60	700 nm

## ES 2 622 330 T3

Ej. 7	Ej. A / Ej. B	10/90	2,58	705 nm
Ej. 8	Ej. A / Ej. B/PV23	45/45/10	2,65	670 nm
Ej. 9	Ej. A / Ej. B/PY139	40/50/10	2,37	680 nm

Tabla 2: Propiedades ópticas de películas de dispersión negras

	Colorante(s)	Razón de colorantes (% en peso)	DO a 3 $\mu\text{m}$ por luz C	Borde de absorción, DO=1,5
Ej. Comp. 10	Ejemplo A	100/0	2,37	660 nm
Ej. Comp. 11	Ej. A / PB15:4	80/20	2,22	690 nm
Ej. Comp. 12	Ej. A / PB15:4	60/40	1,92	740 nm
Ej. Comp. 13	Ej. A / PB15:6	80/20	2,31	680 nm
Ej. Comp. 14	Ej. A / PB15:6	60/40	2,06	700 nm
Ej. Comp. 15	Ej. A / PB60	80/20	2,33	680 nm
Ej. Comp. 16	Ej. A / PB60	60/40	2,17	695 nm
Ej. Comp. 17	Ej. A / PG36	80/20	2,17	675 nm
Ej. Comp. 18	Ej. A / PG36	60/40	1,72	685 nm
Ej. Comp. 19	Ej. A / PR122	80/20	2,02	640 nm
Ej. Comp. 20	Ej. A / PR122	60/40	1,70	590 nm
Ej. Comp. 21	Ej. A / PR177	80/20	2,10	640 nm
Ej. Comp. 22	Ej. A / PR177	60/40	1,86	600 nm
Ej. Comp. 23	Ej. A / PV23	80/20	2,43	655 nm
Ej. Comp. 24	Ej. A / PV23	60/40	2,43	650 nm
Ej. Comp. 25	Ej. A / PV37	80/20	2,46	655 nm
Ej. Comp. 26	Ej. A / PV37	60/40	2,29	650 nm
Ej. Comp. 27	Ej. A / PBk1	80/20	2,10	655 nm
Ej. Comp. 28	Ej. A / PBk1	60/40	1,81	645 nm
Ej. Comp. 29	Ej. A / PBk32	80/20	2,08	665 nm
Ej. Comp. 30	Ej. A / PBk32	60/40	1,87	690 nm
Ej. Comp. 31	PY 150 / P R254 / PV23 / PG36 / PB15:6 *	18 / 32 / 7 / 18 / 25	2,35	770 nm

\* Según la combinación de pigmentos de dispersión 1 del documento US-A-2010/0243970

5 Los resultados mencionados en las tablas 1 y 2 indican una mejora significativa de una combinación del ejemplo A y ejemplo B, opcionalmente con colorante(s) adicional(es), en comparación con el colorante del ejemplo A. Los valores tanto de una mayor DO como de una cobertura de espectro más amplia condujeron a una negrura superior de la película (cuanto mayor la DO y cuanto mayor sea la longitud de onda del borde de absorción, mejor será la negrura).

10 La figura 1 muestra espectros de absorción del ejemplo 5 y ejemplo comparativo 10 a un contenido de pigmentos del 25% en peso y un grosor de película de 3  $\mu\text{m}$  (finalmente secada). El ejemplo 5 tiene mayor absorción en la región visible, especialmente en la región verde más sensible al ojo en torno a 500-550 nm contribuyendo a una mayor densidad óptica, y una cobertura de espectro más amplia en la región del rojo profundo contribuyendo a un color negro más neutro con muy alta transmisión en la región IR cercano lo que permite una mejor liberación de calor de

las capas del fondo y una alineación rápida y precisa de, por ejemplo máscara de foto de procedimiento de fotolitografía y ensamblaje de dos sustratos de LCD, para mejorar la productividad y el rendimiento.

**Ejemplos 32 y 33**

5 Se repite el ejemplo 1 excepto porque se usan 1,35 g de colorante(s) y 0,15 g de un derivado de pigmento en vez de 1,5 g de colorante(s).

Derivados de pigmento usados en los ejemplos:

D-1: Derivado de quinacridona del ejemplo 1 del documento EP-A-0485337

D-2: Derivado de quinoftalona del ejemplo 1 del documento US-A-2003/0172847

10 Se mide la reología de las dispersiones usando un reómetro (DV III+ Rheometer, Brookfield) con un huso acromático CP-42 y/o CP-52 a una velocidad de rotación de 6 rpm a 25°C. Se mantienen las dispersiones a 40°C durante 7 días para evaluar estabilidad en almacenamiento. Los resultados se resumen a continuación.

Tabla 3: Reología de dispersiones negras

	Colorante(s)	Derivado de pigmento	Viscosidad (mPa.s) inicial / después de 7 días a 40°C
Ej. 3	Ej. A / Ej. B (50/50)	ninguno	52 / 161
Ej. 32	Ej. A / Ej. B (50/50)	D-1	32 / 43
Ej. 33	Ej. A / Ej. B (50/50)	D-2	49 / 67

Aunque la reología objetivo se varía por aplicaciones, la adición de derivados de pigmento mejora la estabilidad de viscosidad de las dispersiones negras de la presente invención.

15 **Ejemplos 34 a 36: Preparación de materiales resistentes fotosensibles negros**

Las siguientes sustancias se introducen en una botella de rosca de 37 ml:

- 1,50 g | Ejemplo A
- 1,50 g | Ejemplo B
- 6,81 g | PGMEA
- 0,63 g | Dispersante (EFKA® 4300)
- 1,32 g | Disolución al 38% en peso de un aglutinante (SPC-2000)
- 30,0 g | perlas de circón de 0,5 mm

La botella se sella con una copa interna y entonces se aplica a un acondicionador de pintura durante 3 horas para formar una dispersión. Entonces, se añaden las siguientes sustancias y se aplican al acondicionador de pintura durante 15 minutos.

- 7,09 g | PGMEA
- 2,00 g | Disolución al 38% en peso de un aglutinante (SPC-2000)
- 1,25 g | Penta-/hexa-acrilato de dipentaeritritol (DPHA) (Sigma-Aldrich)

20 A partir de ahora todas las operaciones se llevan a cabo bajo luz amarilla. Se añaden 0,3 g de un fotoiniciador a la formulación para dar una formulación de material resistente fotosensible.

Fotoiniciadores usados en los ejemplos:

Irgacure® 369 (BASF Japan Ltd.)

Irgacure® OXE01 (BASF Japan Ltd.)

Irgacure® OXE02 (BASF Japan Ltd.)

5 Se recubre la formulación de material resistente así preparada por centrifugación sobre un sustrato de vidrio, en el que el grosor de capa se ajusta para que sea de 1 µm controlando la velocidad de rotación. Entonces se seca la capa resultante a 80°C durante 10 minutos. Se coloca un patrón de prueba de tono negativo (1951 USAF, objetivo de prueba, Edmund Optics) directamente sobre la película de material resistente. La exposición se lleva a cabo usando una lámpara de mercurio de presión súper alta de 250 W (USH-250BY, USHIO) a una distancia de 15 cm. Se ajusta una dosis de exposición total sobre el filtro de vidrio para que sea de 150 mJ/cm<sup>2</sup> usando un medidor de potencia óptica (modelo UV-M02 con detector de UV-35, medición de luz UV ORC). Después de la exposición, la película expuesta se revela con una disolución alcalina (disolución acuosa al 5% de DL-A10, YOKOHAMA OILS & FATS) durante 10 segundos después del tiempo de interrupción, es decir el tiempo de revelado de una región sin exponer, a 23°C usando un agente de revelado de tipo pulverización (AD-1200, MIKASA). Pueden obtenerse patrones finos de 12 µm de todas las composiciones de material resistente.

15 A continuación, se prepara una película de material resistente de 3 µm de grosor y se coloca una máscara patrón de escala gráfica de grises con 9 etapas lineales y 9 etapas logarítmicas de diferente densidad óptica (EIA lámina patrón de escala de grises, Edmund Optics) directamente sobre la película. La exposición se lleva a cabo de la misma manera excepto que la dosis de exposición se ajusta para que sea de 500 mJ/cm<sup>2</sup>. Después de la exposición, la película expuesta se revela con la disolución alcalina durante 10 segundos después del tiempo de interrupción a 28 °C usando el agente de revelado de tipo pulverización. La dosis de UV necesaria para un curado completo (es decir el patrón no se disuelve con la disolución alcalina) se calcula a partir del grosor residual de cada etapa después del revelado. Cuanto menor sea el valor de la dosis, mayor será la sensibilidad de la formulación de material resistente. Los resultados se resumen a continuación:

Tabla 4: Fotosensibilidad de los materiales resistentes negros

	Fotoiniciador	Dosis de UV necesaria para un curado completo
Ejemplo 36	Irgacure 369	99 mJ/cm <sup>2</sup>
Ejemplo 37	Irgacure OXE01	73 mJ/cm <sup>2</sup>
Ejemplo 38	Irgacure OXE02	23 mJ/cm <sup>2</sup>

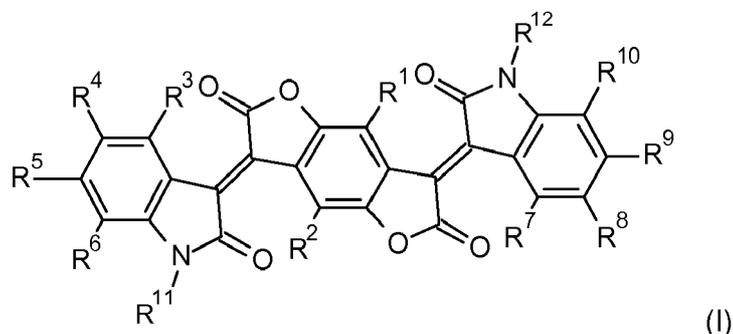
Tal como se menciona anteriormente, la composición de colorante de la presente invención es adecuada para producir un patrón fino negro en una condición de fotolitografía pragmática.

25

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de colorante que comprende

(a) un colorante de bis-oxodihidro-indolilen-benzodifuranona de fórmula

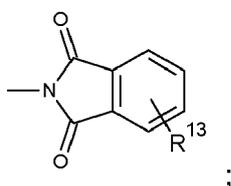


5 o un isómero o tautómero o una mezcla de la misma, en la que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente entre sí H, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, F o Cl;

R<sup>3</sup> y R<sup>7</sup> son independientemente entre sí H, F, Cl, R<sup>13</sup> o OR<sup>13</sup>;

10 R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son independientemente entre sí H, F, Cl, Br, COOH, COOR<sup>13</sup>, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>13</sup>, CONR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, CN, COR<sup>13</sup>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NHR<sup>13</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>, NO<sub>2</sub>, R<sup>13</sup>, OR<sup>13</sup>, SR<sup>13</sup>, NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, NHCOR<sup>13</sup> o

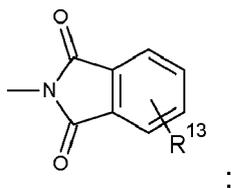


o

15 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup>, y/o R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> juntos forman un radical alquilendioxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alquenileno C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o 1,4-butadienileno, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F, OR<sup>13</sup>, NO<sub>2</sub>, oxo, tioxo o SO<sub>3</sub>H;

R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son independientemente entre sí H; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> o heterocicloalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F, oxo o tioxo y no está interrumpido o está interrumpido una o más veces por O, S o NR<sup>13</sup>; o

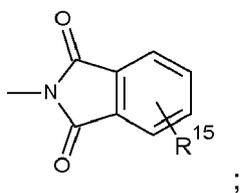
20 es aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, heteroaril C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> o heteroarilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con oxo, tioxo, F, Cl, Br, COOH, COOR<sup>13</sup>, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>13</sup>, CONR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, CN, COR<sup>13</sup>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NHR<sup>13</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>, NO<sub>2</sub>, R<sup>13</sup>, OR<sup>13</sup>, SR<sup>13</sup>, NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, NHCOR<sup>13</sup> o



25 R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, alquinilo C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> o heterocicloalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F, oxo, tioxo, OR<sup>15</sup>, SR<sup>15</sup> o NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>; o

es aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>, heteroaril C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> o heteroarilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales no está

sustituido, está mono- o polisustituido con oxo, F, Cl, Br, COOH, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>15</sup>, CONR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NHR<sup>15</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>15</sup>, CN, NO<sub>2</sub>, OR<sup>15</sup>, SR<sup>15</sup>, NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, NHCOR<sup>15</sup> o



5 o dos radicales vecinos de R<sup>13</sup> y/o R<sup>14</sup> juntos forman -O-CO-O-, -O-CS-O-, -CO-N-CO-, -N-CO-N-, -N=S=N-, -N-C=C-, -O-C=C-, -S-C=C-, -O-C=N-, -S-C=N-, -N=N=N-, -N=C-C=C-, -C=N-C=C-, -N=C-C=N-, -C=N-N=C-, -C=N-C=N- o -C=C-C=C-, en los que -C= y -N- están sustituidos independientemente entre sí con H o R<sup>15</sup>;

o dos radicales geminales o vecinos de R<sup>13</sup> y/o R<sup>14</sup> juntos forman un radical alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> o alquenileno C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F, oxo o tioxo, y en los que 0, 1 ó 2 unidades metileno no vecinas se reemplazan por O, S o NR<sup>15</sup>;

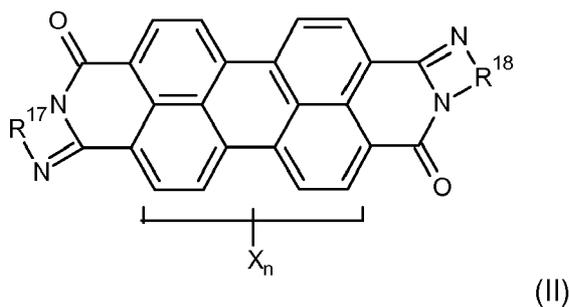
10 R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> son independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o bencilo, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con oxo, tioxo, F o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; o es fenilo o heteroarilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F, Cl, Br, CO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, COOH, CONH<sub>2</sub>, CONH-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, CON(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, SO<sub>2</sub>N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, tioalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)<sub>2</sub>;

15 o dos radicales vecinos de R<sup>15</sup> y/o R<sup>16</sup> juntos forman -O-CO-O-, -O-CS-O-, -CO-N-CO-, -N-CO-N-, -N=S=N-, -N-C=C-, -O-C=C-, -S-C=C-, -O-C=N-, -S-C=N-, -N=N=N-, -N=C-C=C-, -C=N-C=C-, -N=C-C=N-, -C=N-N=C-, -C=N-C=N- o -C=C-C=C-, en los que -C= y -N- están sustituidos independientemente entre sí con H, F, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>;

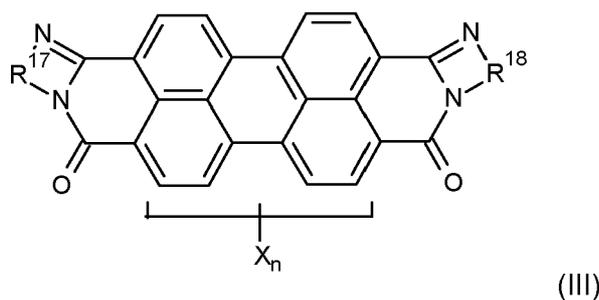
20 o dos radicales geminales o vecinos de R<sup>15</sup> y/o R<sup>16</sup> juntos forman un radical alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> o alquenileno C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con oxo o tioxo, y en los que 0, 1 ó 2 unidades metileno no vecinas se reemplazan por O, S o N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>);

y

(b) un colorante de perileno de fórmula



25 o



o una mezcla de la misma, en la que

R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> son independientemente entre sí fenileno, naftileno o piridileno, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, OH, NO<sub>2</sub>, F, Cl, o Br;

X es F, Cl, o Br; y

5 n es 0, 1, 2, 3 ó 4.

2. Mezcla de colorante según la reivindicación 1, en la que

(a) el colorante de bis-oxodihidro-indolilen-benzodifuranona es un pigmento de fórmula (I) o un isómero o tautómero o una mezcla de la misma, en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>7</sup> son H;

10 R<sup>4</sup> y R<sup>8</sup> son independientemente entre sí H, F, Cl, Br, COOH, CN, SO<sub>3</sub>H, NO<sub>2</sub>, R<sup>13</sup>, OR<sup>13</sup>, NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, NHCOR<sup>13</sup>;

R<sup>5</sup> y R<sup>9</sup> son independientemente entre sí H, NO<sub>2</sub>, CN, COOH o SO<sub>3</sub>H;

R<sup>6</sup> y R<sup>10</sup> son independientemente entre sí H, F, Cl, R<sup>13</sup>, OR<sup>13</sup>; o

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, y/o R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> juntos forman un radical 1,4-butadienileno;

R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son H; y

15 R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F; o

dos radicales geminales de R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> juntos forman un radical alquileno C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con F; y

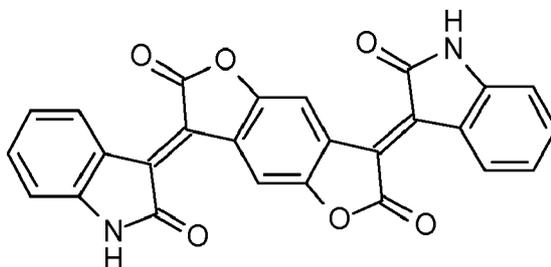
(b) el colorante de perileno es un pigmento de fórmula (II) o (III) o una mezcla de la misma, en la que

20 R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> son independientemente entre sí fenileno o naftileno, cada uno de los cuales no está sustituido, está mono- o polisustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, OH, NO<sub>2</sub>, Cl o Br;

y n es 0.

3. Mezcla de colorante según la reivindicación 1 ó 2, en la que

(a) el colorante de bis-oxodihidro-indolilen-benzodifuranona es un pigmento de fórmula



(Ia),

25

y

(b) el colorante de perileno es un pigmento de fórmula (II) o (III) o una mezcla de la misma, en la que R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> son iguales y cada uno es fenileno o naftileno no sustituido; y

n es 0.

4. Mezcla de colorante según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en la que la razón de colorante (a) con respecto a colorante (b) es de desde 80:20 hasta 10:90 en peso.
5. Mezcla de colorante según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que (c) está presente al menos un colorante adicional en una cantidad de  $\leq 50\%$  en peso, basándose en el peso total de la mezcla de colorante (a) y (b), con la condición de que la cantidad de negro de carbono como colorante sea  $\leq 30\%$  en peso.
6. Mezcla de colorante según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que
- (d) está presente un dispersante polimérico en una cantidad de  $\leq 40\%$  en peso, y
- (e) está presente un derivado de pigmento en una cantidad de  $\leq 25\%$  en peso, basándose en el peso total de los colorantes (a), (b) y (c), si están presentes.
- 10 7. Composición que comprende
- (A) la mezcla de colorante tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y
- (B) un material orgánico de alto peso molecular.
8. Composición según la reivindicación 7, que es una formulación de material resistente fotosensible que comprende
- (B) un aglutinante, preferiblemente una resina soluble en álcali,
- 15 (C) un monómero etilénicamente insaturado, y
- (D) opcionalmente un fotoiniciador
9. Película de recubrimiento formada curando la formulación de material resistente fotosensible tal como se define en la reivindicación 8, cuya película es una matriz negra para un filtro de color o un espaciador de columna negro en un dispositivo de visualización de cristal líquido.
- 20 10. Filtro de color que comprende píxeles compuestos por al menos tres colores y una matriz negra, en la que dicha matriz negra que separa los píxeles contiene la mezcla de colorante tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o una película de recubrimiento tal como se define en la reivindicación 9.
11. Dispositivo de visualización de cristal líquido, dispositivo de visualización de diodo emisor de luz orgánico o dispositivo de visualización de papel electrónico que contiene un filtro de color tal como se define en la reivindicación 10.
- 25 12. Dispositivo de visualización de cristal líquido que comprende un espaciador de columna negro, cuyo espaciador de columna contiene la mezcla de colorante tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o una película de recubrimiento tal como se define en la reivindicación 9.
13. Dispositivo de visualización equipado con un sensor táctil, en el que un marco del dispositivo contiene la mezcla de colorante tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 30 14. Uso de la mezcla de colorante tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la producción de una matriz negra para un filtro de color, un espaciador de columna negro para un dispositivo de visualización de cristal líquido o un marco negro de un dispositivo de visualización.

Fig. 1

