

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 97102694

※申請日期： 97.1.24

※IPC 分類：C09C 1/56 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

形成改良顏料之方法

PROCESS TO FORM MODIFIED PIGMENTS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商客寶公司

CABOT CORPORATION

代表人：(中文/英文)

瑪麗 E 波特

PORTER, MARY E.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國麻薩諸塞州波士頓市海港路2號1300室

TWO SEAPORT LANE, SUITE 1300, BOSTON, MASSACHUSETTS

02210-2019, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：（共 2 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 澤明 李
LEE, SZE-MING

2. 戴夫 S 波普
POPE, DAVE S.

國 籍：（中文/英文）

1. 美國 U.S.A.

2. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年01月24日；60/897,194

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

一般而言本發明係關於改良顏料、形成改良顏料之方法及包含改良顏料之噴墨墨液組合物。

【先前技術】

隨著對個人電腦之依賴性增強，諸如紙及墨液等打印用品的消耗增加。此外，數位照相術的引入促使消費者去打

印照片，從而進一步增強消費者對打印用品之關注。

為滿足對打印之需求，製造商已轉向各種打印技術，包括雷射打印及噴墨打印。雷射打印通常依賴於乾燥顏料微粒，其係經由靜電力驅使到達諸如紙等介質上，且隨後加熱以使顏料以期望模式黏著於紙上。噴墨打印及相關打印技術通常依賴於包括分散顏料微粒之液體懸浮液。對於噴墨打印，通常經由微機械或熱製程驅使液體懸浮液到達介質上。一旦液體懸浮液與介質接觸，液體部分通常蒸發或分散於介質中，從而以期望模式留下微粒顏料。

然而，所打印文章之諸如解析度及清潔度等打印品質可因顏料團聚或不穩定懸浮而降低。舉例而言，在雷射打印製程期間顏料團聚可降低解析度且導致顏料分佈於非預期位置上。類似地，顏料團聚或顏料微粒在懸浮液中未能保持分散可導致顏料分佈於不期望位置且因此降低圖像品質。具體而言，顏料團聚或顏料之不良分散可阻塞打印機打印頭、可在所打印圖像中產生不期望斑點、或產生不期望線條或模糊文字。

因此，墨液製造商已轉向改良顏料。儘管該等顏料已提供具有改良性質之墨液組合物，但該等方法可能很昂貴且可導致低程度的表面改良。因此，業內需要形成改良顏料之改良方法。

【發明內容】

本發明係關於一種形成包含連接有至少一個聚合基團之顏料之改良顏料之方法。該方法包括下述步驟：i) 將至少一種聚合物與至少一種顏料組合，及ii) 使聚合物與顏料反應以形成改良顏料。在一實施例中，在步驟i)中，將聚合物、顏料、連接劑及可選活化劑組合，且在步驟ii)中，使連接劑與聚合物及顏料反應以形成改良顏料。對此實施例而言，連接劑包含第一反應性基團及第二反應性基團，其中第一反應性基團能與顏料反應且第二反應性基團能與聚合物反應。在第二實施例中，在步驟i)中，形成包含聚合物及可選增塑劑之聚合物熔體，且在高強度混合條件下以任一順序將聚合物熔體、顏料及可選活化劑組合；且在步驟ii)中，使聚合物與顏料反應以形成改良顏料。對於此實施例而言，聚合物包含至少一種能與顏料反應之反應性官能基。

本發明另外係關於一種包括連接有至少一個聚合基團之顏料之改良顏料。在一實施例中，改良顏料具有至少約20%之聚合物連接度及不大於約300 nm之平均粒徑。在第二實施例中，改良顏料具有不大於約300 nm之平均粒徑及不大於約 1.0×10^8 之大顆粒計數。較佳地，改良顏料係使用

本發明方法來製備。本發明另外係關於包含該等改良顏料之噴墨墨液組合物。

應理解，上文之概述及下文之詳細說明皆僅具有例示性及說明性且係意欲提供對所主張本發明之進一步闡釋。

【實施方式】

本發明係關於包含連接有至少一個聚合基團之顏料之改良顏料及形成其之方法。

本發明方法包括下述步驟：i) 使至少一種聚合物與至少一種顏料組合，及ii) 使聚合物與顏料反應以形成改良顏料。顏料係固體材料，一般呈微粒形式或呈易於形成微粒之形式，例如濾餅。可針對色彩或組成來選擇顏料，其實質上不連接與本體材料化學組成不同之官能基。顏料可為熟習此項技術者習用之任一類型顏料，例如碳質黑色顏料及有機彩色顏料，包括包含藍色、黑色、褐色、藍綠色、綠色、白色、紫色、紅紫色、紅色、橙色、或黃色顏料之顏料。黑色顏料之代表性實例包括各種碳黑(顏料黑7)，例如槽法碳黑、爐黑及燈黑，且包括(例如)可以商標 Regal[®]、Black Pearls[®]、Elftex[®]、Monarch[®]、Mogul[®]、Vulcan[®]自 Cabot 公司購得之碳黑，例如 Black Pearls[®] 2000、Black Pearls[®] 1400、Black Pearls[®] 1300、Black Pearls[®] 1100、Black Pearls[®] 1000、Black Pearls[®] 900、Black Pearls[®] 880、Black Pearls[®] 800、Black Pearls[®] 700、Black Pearls[®] L、Elftex[®] 8、Monarch[®] 1400、Monarch[®] 1300、Monarch[®] 1100、Monarch[®] 1000、

Monarch[®] 900、Monarch[®] 880、Monarch[®] 800、Monarch[®] 700、Mogul[®] L、Regal[®] 330、Regal[®] 400、Vulcan[®] P、或其任一組合。彩色顏料之適宜種類包括(例如)蒽醌類、酞菁藍類、酞菁綠類、重氮類、單偶氮類、皮蒽酮類、茚類、雜環黃類、喹諾並喹諾酮類、喹吡啶酮類、(硫)靛藍類或其任一組合。該等顏料可以粉末或濾餅形式自多個來源購得，包括BASF公司、Engelhard公司或Sun Chemical公司。另一適宜彩色顏料之實例闡釋於Colour Index，第3版(The Society of Dyers and Colourists, 1982)中。亦可使用顏料混合物。顏料較佳為藍綠色、紅紫色或黃色有機顏料或碳質黑色顏料，例如碳黑。

如藉由氮吸收來量測，顏料可具有取決於顏料之期望性質之寬範圍BET表面積。具體而言，顏料之表面積可介於約100 m²/克與約1000 m²/克之間。舉例而言，顏料之表面積可介於約150 m²/克與約750 m²/克之間，例如介於約200 m²/克與約650 m²/克之間。通常，較高表面積對應於較小粒徑。當用於期望應用之較高表面積不易獲得時，若需要，可對顏料實施磨碎或粉碎技術(例如球磨或噴射研磨)，以將顏料縮小至更小粒徑。

顏料可為奈米級微粒，例如平均粒徑為約3 nm至約500 nm之微粒。在例示性實施例中，顏料之平均粒徑可為約3 nm至約200 nm，例如約3 nm至約100 nm、約3 nm至約50 nm、約8 nm至約30 nm、或甚至約10 nm至約25 nm。在具體實施例中，平均粒徑可為不大於約500 nm，例如不大於

約 200 nm，或不大於約 150 nm。

用於本發明方法中之聚合物形成改良顏料之聚合基團且可為能與顏料直接或間接(經由鍵結基團)連接之聚合材料。聚合物可為均聚物、共聚物、三聚物，或可包含任一數量之不同重複單元，其包括隨機聚合物、交替聚合物、接枝聚合物、嵌段聚合物、超支化或樹枝狀聚合物、梳狀聚合物或其任一組合。聚合物可具有不大於約 50,000 之平均分子量(重量平均分子量)。舉例而言，聚合物之平均分子量可不大於約 25,000，例如不大於約 15,000。聚合物亦可具有至少約 1000 之平均分子量。同樣，端視用於製備改良顏料之具體條件，聚合物可呈液體、粉末、或聚合物熔體形式。

可用於本發明方法中之聚合物實例包括聚胺、聚醯胺、聚碳酸酯、聚電解質、聚酯、聚醚(例如聚環氧烷)、多員醇(例如聚羥基苯及聚乙烯醇)、聚醯亞胺、含硫聚合物(例如聚苯硫醚)、丙烯酸聚合物、聚烯烴(包括含鹵素之彼等(例如聚氯乙烯及聚偏二氯乙烯))、氟聚合物、聚胺基甲酸酯、多員酸或其鹽或衍生物、或其任一組合。聚合物亦可為聚酐，其包含至少一個酐官能基。

聚胺之實例包括線性或具支鏈聚胺，例如聚伸乙基亞胺(PEI)或其衍生物；伸乙基亞胺之寡聚物(例如五伸乙基六胺，PEHA)或其衍生物；聚醯胺胺(PAMAM)，例如 Starburst[®]聚醯胺胺樹枝狀聚合物；或其任一組合。

多員酸之實例包括丙烯酸或甲基丙烯酸均聚物及共聚

物，其包括聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸及聚(苯乙烯-丙烯酸)或聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)；或含馬來酸酐之聚合物之水解衍生物，例如苯乙烯-馬來酸聚合物。舉例而言，可自丙烯酸單體形成聚合物。較佳地，酸官能化聚合物之酸值為至少約 50，例如至少約 125、至少約 150、或甚至至少約 200。

較佳地，聚合物包含至少一種可向改良顏料提供至少一種期望性質之官能基。舉例而言，聚合物可包含親水官能基以改良在水性溶液中之分散度，或包含疏水官能基以改良在非極性溶液中之分散度。同樣，官能基可降低顏料之團聚度，例如藉由空間相互作用來達成。

舉例而言，官能基可包括至少一種離子基團、可離子化基團、或離子基團與可離子化基團之混合物。離子基團可為陰離子型或陽離子型且可與具有相反電荷之抗衡離子(包括無機或有機抗衡離子)相關，例如 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 NR'_4^+ 、乙酸基、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{R}'\text{SO}_3$ 、 $\text{R}'\text{OSO}_3^-$ 、 OH^- 、或 Cl^- ，其中 R' 代表氫或有機基團，例如經取代或未經取代芳基或烷基。可離子化基團可為在所用介質中能形成離子基團之一基團。

因此，官能基可包括至少一種陰離子或可陰離子化基團。陰離子基團係帶負電荷之離子基團，其可自具有諸如酸性取代基等能形成陰離子之可離子化取代基(可陰離子化基團)之基團生成。該基團亦可包括可離子化取代基之鹽中之陰離子。陰離子基團之實例可包括 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、-

OSO_3^- 、 $-\text{HPOO}_3^-$ 、 $-\text{OPO}_3^{-2}$ 、或 $-\text{PO}_3^{-2}$ 。可陰離子化基團之實例可包括 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{R}'\text{SH}$ 、 $-\text{R}'\text{OH}$ 、或 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}'$ ，其中 R' 代表氫或有機基團，例如經取代或未經取代之芳基或烷基。舉例而言，陰離子或可陰離子化基團可為羧酸基團、烷基硫酸酯基或其鹽。

或者，官能基可包括至少一種陽離子或可陽離子化基團。陽離子基團係帶正電荷之有機離子基團，其可自諸如質子化胺等能形成陽離子之可離子化取代基(可陽離子化基團)生成。舉例而言，烷基或芳基胺可在酸性介質中經質子化以形成銨基 $-\text{NR}'_2\text{H}^+$ ，其中 R' 代表有機基團，例如經取代或未經取代之芳基或烷基。在具體實施例中，陽離子或可陽離子化基團可為胺基或其鹽，例如苺胺、苺乙胺、伸苺基胺、胺基烷基胺基，例如 $-\text{SO}_2\text{-ALK1-NH-ALK2-NH}_2$ 基團，其中可相同或不同之 ALK1 及 ALK2 係 C2-C8 伸烷基。

另一選擇為或以組合方式，用於本發明方法中之聚合物可包含至少一種能與顏料反應之反應性官能基。端視將聚合物與顏料連接之反應的性質，聚合物之反應性官能基可為親核性或親電子性基團。舉例而言，聚合物之反應性官能基可為羧酸或酯、醯氯、磺醯氯、醯疊氮、異氰酸酯、酮、醛、酞、醯胺、醯亞胺、亞胺、 α, β -不飽和酮、醛或酮、鹵代烷、環氧化物、烷基磺酸酯基或烷基硫酸酯基(例如(2-硫酸根合乙基)-酮基)、胺、肼、醇、硫醇、醯肼、肼、三氮烯、碳負離子、經歷加成-消去反應之芳香

族化合物、其鹽或衍生物、或其任一組合。具體而言，反應性官能基可包括羧酸基團、胺基或其鹽。在另一實施例中，反應性官能基可包括選自下述離子基團之陰離子或陽離子。

反應性官能基可為聚合物之部分或可藉由聚合物與包含該反應性官能基之試劑(例如連接劑)反應來形成，下文中對其有更詳細之描述。具體而言，連接劑及聚合物可包括構型互補官能基以經由例如親核性或親電子性取代或加成反應而發生反應。

在本發明方法中，所組合聚合物與顏料之量可取決於各種因素，包括聚合物之類型及分子量及顏料類型。較佳地，組合物與顏料係以至少約1.0份聚合物：1.0份顏料之比(例如至少約2.0份聚合物：1.0份顏料之比、或至少約3.5份聚合物：1.0份顏料之比)來組合。更佳地，聚合物與顏料係以不大於約6.5份聚合物：1.0份顏料之比來組合。

如上所述，本發明方法包括下述步驟：i)將顏料與聚合物組合，及ii)使顏料與聚合物反應以形成改良顏料。在此方法之第一實施例中，步驟i)中包括連接劑及可選活化劑，且在步驟ii)中，連接劑係用於使顏料與聚合物反應。因此，對於此實施例而言，本發明方法包括下述步驟：i)以任一順序將聚合物、顏料、連接劑及可選活化劑組合，及ii)使連接劑與聚合物及顏料反應以形成改良顏料。聚合物及顏料可為任一上述之彼等。

對於此實施例而言，連接劑係藉由與顏料及聚合物二者

反應且成為所得改良顏料之連接基團之部分來使顏料與聚合物連接或結合之化合物。因此，連接劑較佳包含能與聚合物反應之第一反應性基團且另外包含能與顏料反應之第二反應性基團。連接劑之第一及第二反應性基團可為親核性基團或親電子性基團，此取決於聚合物反應性官能基之性質且取決於顏料類型，如上所述。具體而言，連接劑之反應性基團可包括羧酸或酯、鹼氣、磺鹼氣、鹼疊氣、異氰酸酯、酮、醛、酐、鹼胺、鹼亞胺、亞胺、 α, β -不飽和酮、醛或磺、鹵代烷、環氧化物、烷基磺酸酯或烷基硫酸酯(例如(2-硫酸根合乙基)-磺基)、胺、肼、醇、硫醇、鹼肼、肟、三氮烯、碳負離子、芳香族化合物、其鹽或衍生物、或其任一組合。連接劑之具體實例包括胺基-官能化芳香族化合物，例如4-胺基苳胺(4-ABA)、3-胺基苳胺(3-ABA)、2-胺基苳胺(2-ABA)、2-胺基苳乙胺、4-胺基苳基-(2-硫酸根合乙基)-磺(APSES)、對胺基苳甲酸(PABA)、4-胺基鄰苳二甲酸(4-APA)及5-胺基苳-1,2,3-三甲酸。

連接劑之反應性基團能與顏料及/或聚合物直接反應或可為此反應而進行活化，例如其可使用下述活化劑來活化。舉例而言，連接劑之第一反應性基團可包括諸如苳胺基等胺基官能基，其能與諸如碳黑顏料等顏料反應或可為此反應而進行活化，例如經由重氮化反應來活化。在另一實例中，第一反應性基團可包括鹼肼基。端視顏料性質，連接劑之第一反應性基團亦可係能與顏料經由下列途徑來反應：經由Diels-Alder環加成反應、經由二硫化物化學、

經由亞硫鹽氯化學、經由酯化反應、經由Friedel-Craft反應、經由鹽胺化反應、經由亞胺化反應、或其變化形式。

連接劑之第二反應性基團可係能經由(例如)縮合反應來與聚合物反應。因此，舉例而言，第二反應性基團可包括能與聚合物反應之親核性胺基，該聚合物包含至少一種反應性官能基，例如羧基、酞基、甲酯基團、環氧樹脂、丙烯酸酯大分子單體、未經取代胺基甲酸酯、氯甲基苯乙烯、氯矽烷、異氰酸酯、三聚氰胺甲醛樹脂、或其任一組合。此外，連接劑之第二反應性基團可包括能與聚合物反應之親核性醇基，該聚合物包含至少一種反應性官能基，例如羧基、酞基、甲酯、異氰酸酯、氯矽烷、三聚氰胺甲醛樹脂或其任一組合。此外，連接劑之第二反應性基團包括可與聚合物反應之羧基，該聚合物包含反應性官能基，例如環氧樹脂、三聚氰胺甲醛樹脂、羥基、胺基、硫醇基、或其任一組合。同樣，連接劑之第二反應性基團可包括能與聚合物反應之親電子性硫酸基，該聚合物包含反應性官能基，例如羥基、胺基、硫醇基或其任一組合。

連接劑之量可根據各種因素而變化，該等因素包括(例如)聚合物之量及類型及顏料之量及類型。較佳地，連接劑係以至少約0.2 mmol連接劑/克顏料之量來組合。舉例而言，可以至少約0.35 mmol連接劑/克顏料(例如至少約0.4 mmol連接劑/克顏料)之量添加連接劑。

對於本發明方法之此實施例而言，亦可使用可選活化劑。活化劑係用於促進連接劑與顏料或聚合物中至少一者

之反應。舉例而言，可添加酸作為活化劑來促進連接劑與顏料之間的反應。適宜酸包括有機酸，例如甲磺酸；無機酸，例如硝酸、硫酸、氫鹵酸(例如鹽酸或氫氟酸)；或其任一組合。或者，聚合物可包括足量酸基團以活化反應。

適宜活化劑之另一實例係含亞硝酸鹽試劑。舉例而言，當連接劑包含能經歷重氮反應之胺官能基時，可添加亞硝酸鹽活化劑，例如無機亞硝酸鹽(例如亞硝酸鈉)、有機亞硝酸鹽(例如異戊基亞硝酸鹽)、或其任一組合。酸亦可與亞硝酸鹽試劑一起使用。

經活化後，連接劑與顏料或聚合物中至少一者反應。舉例而言，當連接劑包含能經歷重氮反應之官能基且當顏料能在重氮反應中反應時，連接劑可與顏料反應。或者，當由於連接劑與聚合物之反應使聚合物包含能經歷重氮反應之官能基時，顏料可與聚合物直接反應。具體而言，可在高強度混合條件下實施該方法，下文中對此有更詳細之描述。

對於此實施例而言，可以任何順序組合聚合物、顏料、連接劑及可選活化劑。舉例而言，為形成連接有至少一個聚合基團之改良顏料，將顏料與至少一種聚合物組合以形成混合物，之後向混合物中添加連接劑及可選活化劑。或者，可將聚合物與連接劑連同可選活化劑組合，且然後可將此混合物與顏料組合。同樣，若聚合物呈聚合物熔體形式，可將顏料、連接劑及可選活化劑與此熔體組合或在形成熔體前將顏料、連接劑及可選活化劑添加至聚合物中。

其它組合亦可。

在本發明方法之此實施例之一較佳實例中，改良顏料係在漿液中形成。對於此方法(本文中稱為"漿液法")而言，以任何順序將聚合物、顏料及溶劑組合以形成混合物。舉例而言，可將聚合物(較佳呈聚合物粉末形式)置於混合機(高強度混合機較佳，例如Brabender混合機)、擠壓機、或任一下述之彼等中，然後添加顏料。同樣添加溶劑，其係與顏料一起添加、與聚合物一起添加、或將其添加至顏料/聚合物組合中。然後以任何順序向此混合物中添加連接劑及(視需要)活化劑。

對於此漿液法而言，可使用各種不同溶劑，且可根據顏料及聚合物性質來選擇溶劑類型。舉例而言，溶劑可為極性溶劑，例如水性溶劑。同樣，溶劑可為極性有機溶劑。具體實例包括醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇、異丁醇、二丙酮醇、或其任一組合；二醇或二醇酯或醚，例如乙二醇、2-乙氧基乙醇、3-甲氧基丙基丙醇、3-乙氧基丙基丙醇；酮，例如丙酮、甲基乙基酮、二乙酮、甲基異丁基酮、或其任一組合；醚，例如二丁基醚、二氧雜環己烷、或其任一組合；含氮溶劑，包括環醯胺，例如N-甲基吡咯啉酮(NMP)及2-吡咯啉酮、三乙醇胺、或其任一組合；及水；或其任一組合。對於由pH影響之反應化學，溶劑可為質子溶劑。或者，溶劑可為非極性溶劑或非質子溶劑，例如脂肪族烴，例如具有六個或更多個碳原子之線性或具支鏈烴或其任一組合；鹵代脂肪族

烴，例如二氯甲烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烷或其任一組合；芳香族烴，例如甲苯、二甲苯、或其任一組合；鹵代芳香族烴，例如氯苯、二氯苯、氯甲苯、或其任一組合；或天然油，例如植物油、葵花籽油、亞麻籽油、萆、脂肪酸甘油酯、或其任一組合；或其任一組合。溶劑亦可為極性及非極性溶劑之摻合物。

亦可添加溶劑以提供具有糊狀稠度之混合物。舉例而言，糊狀稠度之特徵可在於至少約10,000 cps(例如根據DIN 53 019以 10s^{-1} 之剪切速率來測定)之高剪切黏度。具體而言，黏度可為至少約100,000 cps，例如至少約500,000 cps。

此外，對於此漿液法而言，可使用加熱來活化反應。舉例而言，可將聚合物與顏料之混合物與連接劑組合，且藉由將所得組合加熱至不大於溶劑(若使用)沸點之溫度來活化。當溶劑係水性溶劑時，可將所得組合加熱至約 25°C 與 100°C 之間，例如約 50°C 與約 80°C 之間。在具體實施例中，可藉由添加酸、添加亞硝酸鹽及加熱或其任一組合來活化反應。

對於漿液法而言，在連接劑與顏料反應後，然後可中和所得產物，去除溶劑，且與聚合物反應以形成改良顏料。舉例而言，可添加鹼以中和用作活化劑之酸。適宜鹼之實例包括氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化四烷基銨。其他鹼可為熟習此項技術者已知，較佳包括低沸點胺以及高沸點胺。此外，可將混合物加熱至高於溶劑沸點之

溫度以去除溶劑。可在大氣壓或在真空中實施此一操作。具體而言，當溶劑為水性溶劑時，可將混合物加熱至大於100°C之溫度。此外，可在高強度混合條件下去除溶劑。

在本發明方法之此實施例之第二較佳實例中，改良顏料係在聚合物熔體中形成。對於此方法(本文中稱為"熔體法")而言，將聚合物添加至高強度混合機(例如Brabender混合機)、擠壓機、或下述任一者中，且將其加熱至高於該聚合物熔點之溫度以形成熔體。然後以任何順序向此熔體中添加顏料、連接劑及(視需要)活化劑。

對於此熔體法而言，聚合物可具有至少約25°C之熔點，例如至少約50°C，包括100°C、120°C及甚至高至180°C。此外，對於高熔點聚合物而言，聚合物之熔點可藉由添加增塑劑來改變。舉例而言，可以基於聚合物重量之介於約0.1%與20.0%之間之濃度(例如基於聚合物重量之介於約2.0%與約15.0%之間之濃度)將增塑劑添加至聚合物中。具有增塑劑之聚合物的熔點可不大於約120°C，例如約不大於約100°C，或甚至低至70°C。適宜增塑劑之實例包括石蠟油、N-甲基-吡咯啉酮(NMP)、2-吡咯啉酮(2P)、二甲基甲醯胺(DMF)、環己酮、丙二醇單甲醚乙酸酯(PMA)、甲基異丁基酮(MIBK)、乙二醇、尿素、丙二醇、二甲亞砜(DMSO)、水或其任一組合。一般而言，可在添加顏料前將增塑劑添加至聚合物中以形成聚合物熔體。或者，可將增塑劑與顏料一起添加或在添加顏料後添加增塑劑。

對於此熔體法而言，可將顏料添加至高強度混合機中

且使其與熔化聚合物摻合以形成混合物。或者，可使顏料與聚合物(例如聚合物粉末)混合而形成混合物，繼而可使聚合物熔化。在一實例中，聚合物與顏料可以至少約1.0份聚合物：1.0份顏料之比(例如至少約2.0份聚合物：1.0份顏料之比，或甚至至少約3.5份聚合物：1.0份顏料之比)混合。在另一實例中，聚合物與顏料可以不大於約6.5份聚合物：1.0份顏料之比混合。

同樣，對於此熔體法而言，可在形成聚合物熔體之前或之後將連接劑添加至聚合物中。同樣，可在添加顏料之前或之後添加連接劑。如上所述，由於連接劑包含能與聚合物反應之官能基及能與顏料反應之官能基，若在添加顏料前添加連接劑，聚合物與連接劑之組合可形成包含能與顏料反應之官能基之聚合物。在一具體實例中，連接劑包含能經由重氮反應與顏料反應之胺官能基，例如苯胺基或醯肼基。

因此，如上所述，在本發明方法之第二實施例中，其包括下述步驟：i) 將顏料與聚合物組合，及ii) 使顏料與聚合物反應以形成改良顏料，在步驟i)中，形成包含聚合物及可選增塑劑之聚合物熔體，且在高強度混合條件下以任何順序將該聚合物熔體、顏料及可選活化劑組合；且在步驟ii)中，使聚合物與顏料反應以形成改良顏料。因此，對於此第二實施例而言，本發明方法包括下述步驟：i)形成包含聚合物及可選增塑劑之聚合物熔體；ii)在高強度混合條件下以任何順序將顏料、可選活化劑及聚合物熔體組

合；及iii)使聚合物與顏料反應以形成改良顏料。

對於此實施例而言，顏料及可選活化劑及增塑劑可為任一上述之彼等。聚合物可為任一上述之彼等，其包含至少一種能與顏料反應之反應性官能基。具體而言，聚合物較佳包含至少一種胺官能基，其包括(例如)具有約5至約30 mg KOH/g胺值之胺官能化聚合物。此聚合物可藉由業內已知之任一方法來製備，且較佳係藉由上述聚合物與連接劑之反應來製備。或者，聚合物可藉由包含能與顏料反應之官能基之單體的聚合作用來製備。

對於本發明方法之兩種實施例而言，可使用高強度混合條件。舉例而言，當聚合物呈聚合物熔體形式時，或當形成聚合物與顏料之高黏度混合物時，該等條件尤其較佳。適宜高強度混合條件可使用各種高強度混合機或經設計用於混合、摻合、攪拌、勻漿、分散、使材料化合或其任一組合之類似設備來達成。不僅是傳統上被闡述為高強度混合機之混合機，任一用於處理高黏度材料之混合機皆可用於本發明方法中。該設備闡述於Perry's Chemical Engineer's Handbook(第7.增補版)，第18章，第18-25至18-32頁中，其係全文以引用方式併入本文中。高強度混合機可為批式、半連續型、或連續型混合機。通常，連續型混合機可向批處理設備同時提供經濟及實際優點。高強度混合機之實例可包括單或雙行星式混合機、雙軸行星式混合機(尤其其中一軸具有鋸齒狀葉片之混合機)、螺旋混合機(例如雙螺旋混合機或雙葉片圓錐式混合機)、雙臂捏合式

混合機(例如 Brabender 或 Farrel 混合機)、高強度混合機(例如 Henschel 或 papenmeir 混合機)、二碾輪或三碾輪式混合機、單或雙螺桿擠壓機、或其任一組合。高強度混合條件亦可包括由於使用真空所得之低壓條件。

同樣，對於兩種實施例而言，反應時間及/或反應溫度可根據若干因素而變化，該等因素包括(例如)顏料上的反應性基團之類型、連接劑類型及各試劑之量。同樣，聚合物之類型及分子量可影響反應時間及溫度。一般而言，反應可在約 0.1 分鐘至約 300 分鐘、較佳約 1 分鐘至約 120 分鐘、且更佳約 5 分鐘至約 60 分鐘之時間內進行。

在本發明方法中，較佳以分離顆粒形式來製造包含連接有至少一個聚合基團之顏料之改良顏料。已發現該等改良顏料有利地具有期望性質。舉例而言，一旦作為聚合基團與顏料連接，聚合物可穩定呈分散物形式之顏料，且因此藉由本發明方法製造之改良顏料可具有低團聚度小平均粒徑。另一選擇為或以組合方式，改良顏料可具有高聚合物連接度。此外，所得改良顏料可使用較低能量及時間來形成分散物。

因此，本發明另外係關於包含連接有至少一個聚合基團之顏料之改良顏料以及包含該改良顏料之分散物。在一實施例中，改良顏料具有至少約 20% 之聚合物連接度及不大於約 300 nm 之平均粒徑。在第二實施例中，在分散物中，尤其在水性分散物中之改良顏料具有不大於約 300 nm 之平均粒徑及不大於約 1.0×10^9 之大顆粒計數。

舉例而言，水性分散物中之改良顏料之平均粒徑不大於約300 nm。較佳地，平均粒徑不大於約200 nm，更佳不大於約150 nm，或甚至不大於約120 nm。

同樣，表示為大顆粒計數(本文定義為具有大於500 nm之粒徑之顆粒)之團聚度低。舉例而言，每毫升具有15%固體之分散物中大於500 nm之顆粒的顆粒計數不大於約 1.0×10^9 。較佳地，大顆粒計數不大於約 5.0×10^8 ，例如不大於約 2.5×10^8 ，或甚至不大於約 1.5×10^8 。可使用業內已知之任何技術來量測大顆粒計數，包括(例如)使用光學粒徑檢測儀，例如Accusizer 780(可自PSS NICOMP購得)。

此外，如藉由經連接聚合物之百分比所指示，已發現與顏料連接之聚合基團數較高。舉例而言，聚合物連接度可為至少約10%，例如至少約20%。在具體實例中，聚合物連接度可為至少約25%，或甚至至少約30%。可使用業內已知之任一技術來測定聚合物連接百分比。舉例而言，可藉由萃取改良顏料並經由熱重分析法(TGA)測定剩餘經連接聚合物之百分比來量測連接度。或者，可經由UV-Vis光譜分析來測定聚合物連接百分比。

在萃取/TGA方法之具體實例中，將改良顏料樣品置於樣品池之濾紙之間，且將樣品池裝載至支架中。在40°C與200°C之間之溫度下在0-99分鐘持續時間內使樣品暴露於溶劑中。用溶劑沖洗樣品池，且更換約0%至約150%之溶劑。將此循環重複1至5次。一旦萃取完成，用氮氣沖洗樣品池。具體溶劑、溫度、持續時間及溶劑更換可根據連接

至顏料之聚合物類型而改變。舉例而言，對於丙烯酸聚合物，溶劑通常為THF-水混合物，溫度為80℃，持續時間為45分鐘，且溶劑更換為150%。萃取後，藉由TGA測定聚合物連接百分比。舉例而言，將樣品加熱至600℃之溫度且記錄樣品重量變化。經連接聚合物之百分比表示為在110℃以上樣品重量損失之百分比。

當改良顏料不便使用上述TGA方法分析時，可使用UV-Vis光譜分析來測定聚合物連接百分比。此一方法尤其可用於改良彩色顏料，例如改良紅紫色、藍綠色或黃色顏料。作為具體實例，將乾燥改良紅紫色顏料之0.02 g樣品置於閃爍瓶中且將其與10 mL濃硫酸混合以形成第一溶液。同樣，在第二閃爍瓶中將15 mL濃硫酸及700微升第一溶液混合以形成第二溶液。測定第二溶液在605.6 nm處之UV-Vis吸光度。藉由下式來測定聚合物連接百分比，其中Wt.係改良顏料之重量且Abs.係使用具有0-5 cm徑長之UV池在605.6 nm處所量測之吸光度。

$$\% \text{聚合物連接度} = 1 - \frac{0.012 \times Abs}{Wt.}$$

包含連接有至少一個聚合基團之顏料之本發明改良顏料可用於各種應用中。舉例而言，可使改良顏料分散於媒質中且用於墨液或塗料應用中。媒質可為水性或非水性媒質，此取決於經連接聚合物之性質。具體而言，改良顏料可用於噴墨墨液組合物中，尤其可用於水性噴墨墨液中。

因此，本發明另外係關於噴墨墨液組合物，其包含a)液

體媒質及b)本發明改良顏料，其包含連接有至少一個聚合基團之顏料。液體媒質可為水性或非水性液體媒質，但較佳為含水媒質。因此，液體媒質較佳為水性媒質，其係包含大於50%之水之媒質，且可為(例如)水或水與水可混溶溶劑(例如醇)之混合物。水性媒質較佳為水，且噴墨墨液組合物為水性噴墨墨液組合物。

改良顏料可為任一上述之彼等且可以能有效提供期望圖像品質(例如光密度)且對噴墨墨液之性能無有害影響之量存於噴墨墨液組合物中。通常，以墨液重量計改良顏料可以約0.1%至約30%之量存在。根據各種因素可使用更多或更少改良顏料。舉例而言，改良顏料之量可根據所連接聚合基團之量而變化。使用包括(例如)本文所述改良顏料與未經改良顏料、其他改良顏料或二者之顏料混合物亦涵蓋於本發明範圍內。

可以最少額外組份(添加劑及/或共溶劑)及處理步驟來形成本發明噴墨墨液組合物。然而，可納入適宜添加劑以賦予多種期望性質同時維持組合物之穩定性。舉例而言，可添加表面活性劑及/或分散劑、潤濕劑、乾燥促進劑、滲透劑、殺生物劑、黏合劑及pH控制劑、以及業內已知之其他添加劑。具體添加劑之量可根據各種因素而變化，但通常介於0%與40%之間。

可添加分散劑(表面活性劑及/或分散劑)以進一步增強組合物之膠體穩定性或改變墨液與打印基板(例如打印紙張)或與墨液打印頭之相互作用。可結合本發明墨液組合物使

用各種陰離子、陽離子及非離子分散劑，且該等可呈固體形式或水溶液形式。

陰離子分散劑或表面活性劑之代表性實例包括(但不限於)較高碳數脂肪酸鹽、較高碳數烷基二羧酸鹽、高級醇之硫酸酯鹽、高碳數烷基-磺酸鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、萘磺酸鹽(Na、K、Li、Ca等)、福爾馬林(formalin)縮聚物、高碳數脂肪酸與胺基酸之間之縮合物、二烷基磺基琥珀酸酯鹽、烷基磺基琥珀酸鹽、環烷酸鹽、烷基醚羧酸鹽、經鹽化肽、 α -烯烴磺酸鹽、N-丙烯基甲基牛磺酸、烷基醚磺酸鹽、第二高級醇乙氧基硫酸鹽、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸鹽、單甘胺鹽硫酸鹽、烷基醚磷酸鹽及烷基磷酸鹽。舉例而言，可使用苯乙烯磺酸鹽之聚合物及共聚物、未經取代及經取代萘磺酸鹽(例如經烷基或烷氧基取代之萘衍生物)、醛衍生物(例如未經取代烷基醛衍生物，包括甲醛、乙醛、丙醛及類似物)、馬來酸鹽及其混合物作為陰離子分散助劑。鹽包括(例如)Na⁺、Li⁺、K⁺、Cs⁺、Rb⁺及經取代及未經取代銨陽離子。具體實例包括(但不限於)市售產品，例如Versa[®] 4、Versa[®] 7及Versa[®] 77 (National Starch and Chemical公司)；Lomar[®] D (Diamond Shamrock Chemicals公司)；Daxad[®] 19及Daxad[®] K (W. R. Grace公司)；及Tamol[®] SN (Rohm & Haas)。陽離子表面活性劑之代表性實例包括脂肪族胺、四級銨鹽、銻鹽、鎘鹽及類似物。

可用於本發明噴墨墨液中之非離子分散劑或表面活性劑

之代表性實例包括氟衍生物、聚矽氧衍生物、丙烯酸共聚物、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯二級醇醚、聚氧乙烯苯乙烯醚、聚氧乙烯羊毛脂衍生物、烷基苯酚福爾馬林縮合物之環氧乙烷衍生物、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚聚氧乙烯化合物之脂肪酸酯、聚氧化乙烯縮合類型之乙二醇脂肪酸酯、脂肪酸甘油單酯、聚甘油之脂肪酸酯、丙二醇之脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、脂肪酸鏈烷醇醯胺、聚氧乙烯脂肪酸醯胺及聚氧乙烯烷基氧化胺。舉例而言，可使用乙氧基化單烷基或二烷基苯酚，例如 Igepal® CA 及 CO 系列材料 (Rhone-Poulenc 公司)、Brij® 系列材料 (ICI Americas 公司) 及 Triton® 系列材料 (Union Carbide 公司)。該等非離子表面活性劑或分散劑可單獨使用或與上述陰離子及陽離子分散劑組合使用。

分散劑亦可為天然聚合物或合成聚合物分散劑。天然聚合物分散劑之具體實例包括蛋白質，例如膠、明膠、酪蛋白及白蛋白；天然橡膠，例如阿拉伯樹膠及黃耆膠；糖苷，例如皂苷；海藻酸及海藻酸衍生物，例如丙二醇藻酸鹽、三乙醇胺藻酸鹽及藻酸銨；及纖維素衍生物，例如甲基纖維素、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素及乙羥纖維素。聚合分散劑之具體實例包括合成聚合分散劑，包括聚乙醇；聚乙烯吡咯啉酮；丙烯酸或甲基丙烯酸樹脂（經常寫為“(甲基)丙烯酸”），例如聚(甲基)丙烯酸、丙烯酸-(甲基)丙烯腈共聚物、(甲基)丙烯酸鉀-(甲基)丙烯腈共聚物、乙

酸乙酯-(甲基)丙烯酸酯共聚物及(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物；苯乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸樹脂，例如苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物；苯乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- α -甲基苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、苯乙烯- α -甲基苯乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物；苯乙烯-馬來酸共聚物；苯乙烯-馬來酸酐共聚物、乙烯基萘-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物；乙烯基萘-馬來酸共聚物；及乙酸乙酯共聚物，例如乙酸乙酯-伸乙基共聚物、乙酸乙酯-脂肪酸乙酯共聚物、乙酸乙酯-馬來酸酯共聚物、乙酸乙酯-巴豆酸共聚物及乙酸乙酯-丙烯酸共聚物；及其鹽。

亦可將潤濕劑及水溶性有機化合物添加至本發明噴墨墨液組合物中，尤其以達成下述目的：防止阻塞噴嘴以及提供紙滲透性(滲透劑)、經改良乾燥性(乾燥促進劑)及抗起皺性。可用潤濕劑及其他水溶性化合物之具體實例包括低分子量二醇，例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇及二丙二醇；包含約2至約40個碳原子之二醇，例如1,3-戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,4-戊二醇、1,6-己二醇、1,5-己二醇、2,6-己二醇、新戊二醇(2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,2,6-己三醇、聚(伸乙基-共-伸丙基)二醇及類似物，以及其與伸烷氧化物(包括環氧乙烷，包括環氧乙烷及環氧丙烷)之反應產物；包含約3至約40個碳原子之三醇衍生物、包括甘油、三羥甲基丙烷、1,3,5-戊三醇、1,2,6-己三

醇及類似物以及其與伸烷氧化物(包括環氧乙烷、環氧丙烷及其混合物)之反應產物；新戊二醇、(2,2-二甲基-1,3-丙二醇)及類似物，以及其與伸烷氧化物(包括環氧乙烷及環氧丙烷)以任何期望莫耳比反應以形成具有大範圍分子量之材料之產物；硫代二乙二醇；異戊四醇及低級醇，例如乙醇、丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇及第三丁醇、2-丙炔-1-醇(炔丙醇)、2-丁烯-1-醇、3-丁烯-2-醇、3-丁炔-2-醇及環丙醇；醯胺，例如二甲基甲醛及二甲基乙醯胺；酮或酮醇，例如丙酮及二丙酮醇；醚，例如四氫呋喃及二氧雜環己烷；溶纖劑，例如乙二醇單甲醚及乙二醇單乙醚、三乙二醇單甲基(或單乙基)醚；卡必醇(carbitol)，例如二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚及二乙二醇單丁醚；內醯胺，例如2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮及 ϵ -己內醯胺；尿素及尿素衍生物；內鹽，例如甜菜鹼及類似物；上述材料之硫(thio或sulfur)衍生物，包括1-丁硫醇；第三丁硫醇、1-甲基-1-丙硫醇、2-甲基-1-丙硫醇；2-甲基-2-丙硫醇；硫代環丙醇、硫代乙二醇、硫代二乙二醇、三硫代-或二硫代-二乙二醇及類似物；羥基醯胺衍生物，包括乙醯乙醇胺、乙醯丙醇胺、丙基羧酸乙醇胺、丙基羧酸丙醇胺及類似物；上述材料與伸烷氧化物之反應產物；及其混合物。其他實例包括糖類，例如麥芽糖醇、山梨醇、葡萄糖酸內酯及麥芽糖；多員醇，例如三羥甲基丙烷及三羥甲基乙烷；N-甲基-2-吡咯啉酮；1,3-二甲基-2-咪唑啉酮；包含約2至約40個碳原子之亞碲衍生物，包括二烷

基硫(對稱及不對稱亞碲)，例如二甲基亞碲、甲基乙基亞碲、烷基苯基亞碲及類似物；及包含約2至約40個碳原子之碲衍生物(對稱及不對稱碲)，例如二甲基碲、甲基乙基碲、環丁碲(四伸甲基碲、環碲)、二烷基碲、烷基苯基碲、二甲基碲、甲基乙基碲、二乙基碲、乙基丙基碲、甲基苯基碲、甲基環丁碲、二甲基環丁碲及類似物。該等材料可單獨或組合使用。

亦可將殺生物劑及/或殺真菌劑添加至本發明噴墨墨液組合物中。殺生物劑對防止細菌生長具有重要作用，因為細菌通常大於墨液噴嘴且可導致阻塞以及其他打印問題。可用殺生物劑之實例包括(但不限於)苯甲酸或山梨酸鹽及異噻唑啉酮。

可結合本發明噴墨墨液組合物使用各種聚合黏合劑以調節組合物黏度及提供其他期望性質。適宜聚合黏合劑包括(但不限於)水溶性聚合物及共聚物，例如阿拉伯樹膠、聚丙烯酸鹽、聚甲基丙烯酸鹽、聚乙烯醇、羥丙烯纖維素、羥乙基纖維素、聚乙烯吡咯啉酮、聚乙烯醚、澱粉、多糖、經或未經環氧乙烷及環氧丙烷衍生之聚乙烯亞胺(包括 Discole[®] 系列(DKS International)； Jeffamihe[®] 系列(Huntsman))；及諸如此類。水溶性聚合物化合物之其他實例包括上文所述各種分散劑或表面活性劑，包括(例如)苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-丙烯酸-烷基丙烯酸酯三聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-馬來酸共聚物、苯乙烯-馬來酸-烷基丙烯酸酯三聚物、苯乙烯-甲基丙烯

酸-烷基丙烯酸酯三聚物、苯乙烯-馬來酸半酯共聚物、乙烯基萘-丙烯酸共聚物、海藻酸、聚丙烯酸或其鹽及其衍生物。此外，黏合劑可以分散物或乳膠形式添加或存在。舉例而言，聚合黏合劑可為丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯共聚物之乳膠或可為水可分散聚胺基甲酸酯。

亦可使用各種添加劑以便控制或調節本發明噴墨墨液組合物之pH。適宜pH調節劑之實例包括各種胺，例如二乙醇胺及三乙醇胺，以及各種氫氧化物試劑。氫氧化物試劑係包含 OH^- 離子之任一試劑，例如具有氫氧化物抗衡離子之鹽。實例包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧化銨及四甲基氫氧化銨。亦可使用其他氫氧化物鹽以及氫氧化物試劑之混合物。此外，亦可使用在水性介質中產生 OH^- 離子之其他鹼性試劑。實例包括碳酸鹽（例如碳酸鈉）、碳酸氫鹽（例如碳酸氫鈉）及醇鹽（例如甲醇鈉及乙醇鈉）。亦可添加緩衝液。

此外，本發明噴墨墨液組合物可另外納入染料以改變色彩平衡及調節光密度。該等染料包括食用染料、FD&C染料、酸染料、直接染料、活性染料、酞菁磺酸衍生物，包括酞菁銅衍生物、鈉鹽、銨鹽、鉀鹽、鋰鹽及諸如此類。

可使用例如彼等上述用於本發明改良顏料之方法來將噴墨墨液組合物純化及/或分類。亦可使用可選抗衡離子交換步驟。以此方式，可去除不期望雜質或不期望大顆粒以產生具有良好整體性質之墨液。

以下實例將進一步闡明本發明，該等實例實際上僅為例

示性。

實例

實例 1-9

對於每個該等實例而言，使用 Black Pearls[®] 700 碳黑(可自 Cabot 公司購得)及 Joncryl[®] 67 或 Joncryl[®] 683(皆為可自 BASF 購得之丙烯酸聚合物)製備改良碳黑顏料。該等改良顏料係使用下述一般方法之一來製備。

方法 A

對於此方法而言，在 Brabender 混合機中製備存於具有 N-甲基吡咯啉酮(NMP)為增塑劑之聚合物熔體中之顏料混合物(比率為 5 克聚合物：1 克顏料，NMP 之量為 0.0-0.2 克/克聚合物)。以 0.4 mmole/克顏料之量向此混合物中添加 4-胺基-苄胺(4-ABA)作為連接劑。此外，以 1.0-2.0 莫耳/莫耳 ABA 之量添加呈 20% 水溶液形式之亞硝酸鈉作為活化劑。視需要，亦以 1.0-2.0 莫耳/莫耳 ABA 之量添加呈 50% 水溶液形式之甲磺酸。然後所得組合在以 5 至 60 rpm 之速率混合之同時於 60°C 至 100°C 溫度下加熱 30 分鐘。當使用酸時，然後以 0.5-1.0 莫耳/莫耳甲磺酸之量來添加氫氧化鈉。然後組合在以介於 30 與 60 rpm 間之速率混合的同時於 140°C 至 175°C 溫度下加熱 30 至 105 分鐘。

不期望受限於理論，據信，在第一加熱條件下，連接劑之第一反應性基團經由重氮反應與顏料反應，且在第二加熱條件下，連接劑之第二反應性基團與聚合物反應，由此形成包含連接有聚合基團之顏料之改良顏料。

方法 B

對於此方法而言，在 Brabender 混合機中混合顏料與聚合物之水性漿液(比率為 5 克聚合物/克顏料，水之量為 1.7-3.2 克/克顏料)。以 0.4 mmole/克顏料之量向此混合物中添加 4-胺基-苺胺(4-ABA)作為連接劑。此外，以 1.0-2.0 莫耳/莫耳 ABA 之量添加呈 20% 水溶液形式之亞硝酸鈉作為活化劑。視需要，亦以 1.0-2.0 莫耳/莫耳 ABA 之量添加呈 50% 水溶液形式之甲磺酸。然後將所得組合在 60°C 至 100°C 之溫度下加熱 30 分鐘同時以 5 至 60 rpm 之速率混合。當使用酸時，然後以 0.5-1.0 莫耳/莫耳甲磺酸之量來添加氫氧化鈉。然後該組合在以介於 30 與 60 rpm 間之速率混合的同時於 140°C 至 175°C 之溫度下加熱 30 分鐘至 105 分鐘。

不期望受限於理論，據信，在第一加熱條件下，連接劑之第一反應性基團經由重氮反應與顏料反應，且在第二加熱條件下，連接劑之第二反應性基團與聚合物反應，由此形成包含連接有聚合基團之顏料之改良顏料。

方法 C

對於此方法而言，在 1 升 3 頸圓底燒瓶中於氮氣氛下藉由將 225 g 聚合物溶解於 THF (400 mL) 中用對苯二胺(PDA)修飾聚合物。然後添加 PDA (7.2 g)，且將溶液加熱至 60°C。隨後以小份添加二環己基碳二亞胺(DCC)(藉由將 ECC (13.8 g) 溶解於 THF (100 mL) 中來製備)。溶液逐漸變渾濁。在 60°C 下將反應混合物攪拌 2 小時。然後停止加熱，且將燒瓶在冰浴中冷卻至低於 5°C。過濾出所沈澱尿素，

且用 THF 將有機濾液稀釋至 900 mL 之總體積。將 THF 溶液置於分液漏斗中且將其滴注至用機械頂置攪拌器劇烈攪拌之 4500 mL 水中。藉由過濾收集所得沈澱聚合物且用水將其洗滌三次。在室溫下於真空中將經洗滌沈澱物乾燥 48 小時。所得聚合物(假定為 100% 反應)之經計算胺值為 15 mg KOH/g。

在 Brabender 混合機中將顏料與此具有 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 作為增塑劑且呈熔體形式之胺基官能化聚合物組合(比率為 5 克聚合物/克顏料，NMP 之量為 0.04-0.22 克/克聚合物)。混合後，使熔體冷卻且以 1.0-2.0 莫耳/莫耳經修飾聚合物之胺基之量將呈 20% 水溶液形式或呈 20% NMP 漿液形式之亞硝酸鈉添加至冷卻熔體中。視需要，以 1.0-2.0 莫耳/莫耳經修飾聚合物之胺基之量添加呈 50% 水溶液形式之甲磺酸。然後在 60°C 至 100°C 之溫度下以 5 至 60 rpm 之速率將所得組合混合 30 分鐘(其在混合期間控制溫度升高)。

不期望受限於理論，據信在該等加熱條件下，聚合物之胺基官能基經由重氮反應與顏料反應，由此形成包含連接有聚合物基團之顏料之改良顏料。

可不經處理即使用所得產物。然而，對於下述實例而言，改良顏料係藉由用摻合機將粗產物研磨成粉末且然後藉由在 Silverson 混合機中攪拌 90 分鐘使粉末以 15% 固體分散於 0.1 M NaOH 中來進一步純化。量測分散物之 pH，且若需要，添加 0.1 M NaOH 以使 pH 升高至大於 12。然後使用 Spectrum 膜 (0.05 μ m) 以 10 體積 0.1 M NaOH 將分散物滲

濾，然後用去離子水將其進一步滲濾直至透過液之導電率低於250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。然後將所得改良顏料之分散物濃縮至10%固體以產生最終分散物。改良顏料之性質展示於下表1中。

實例1

此實例之改良顏料係使用方法A來製備。聚合物係Joncryl 683，NMP之量為0.1克/克聚合物，且亞硝酸鈉之量為2.0莫耳/莫耳ABA。不添加甲磺酸。在78°C下以10 rpm將所得組合加熱30分鐘且在140°C下以30 rpm另外加熱30分鐘。如上所述將產物進一步純化，得到連接有10.6%聚合物之改良顏料分散物，如藉由萃取/TGA方法所測定。

實例2

此實例之改良顏料係使用方法A來製備。聚合物係Joncryl 683，NMP之量為0.05克/克聚合物，且亞硝酸鈉之量為1.0莫耳/莫耳ABA。以2.0莫耳/莫耳ABA之量添加甲磺酸。在91°C下以15 rpm將所得組合加熱30分鐘，用1.0莫耳/莫耳甲磺酸之量的氫氧化鈉中和，且在175°C下以60 rpm將其進一步加熱105分鐘。如上所述將產物進一步純化，得到連接有10.4%聚合物之改良顏料分散物，如藉由萃取/TGA方法所測定。

實例3

此實例之改良顏料係使用方法B來製備。聚合物係Joncryl 683，水之量為3.1克/克顏料以形成漿液，且亞硝

酸鈉之量為1.0莫耳/莫耳ABA。此外，添加2.0莫耳甲磺酸/莫耳ABA。在65°C下以60 rpm將所得組合加熱30分鐘，然後在不添加氫氧化鈉中和酸之情況下於170°C下以60 rpm將其進一步加熱50分鐘。如上所述將產物進一步純化，得到連接有11.0%聚合物之改良顏料分散物，如藉由萃取/TGA方法所測定。

實例4

此實例之改良顏料係使用方法B來製備。聚合物係Joncryl 683，水之量為2.5克/克顏料以形成漿液，且亞硝酸鈉之量為1.0莫耳/莫耳ABA。此外，添加2.0莫耳甲磺酸/莫耳ABA。在65°C下以50 rpm將所得組合加熱30分鐘，用1.0莫耳氫氧化鈉/莫耳甲磺酸中和，且在175°C下以30-50 rpm將其進一步加熱80分鐘。如上所述將產物進一步純化，得到連接有25.7%聚合物之改良顏料分散物，如藉由萃取/TGA方法所測定。

實例5

此實例之改良顏料係使用方法B來製備。聚合物係Joncryl 67，水之量為2.6克/克顏料以形成漿液，且亞硝酸鈉之量為1.0莫耳/莫耳ABA。此外，添加2.0莫耳甲磺酸/莫耳ABA。在65°C下以60 rpm將所得組合加熱30分鐘，然後在不添加氫氧化鈉中和酸之情況下於163°C下以30-60 rpm將其進一步加熱80分鐘。如上所述將產物進一步純化，得到連接有20.8%聚合物之改良顏料分散物，如藉由萃取/TGA方法所測定。

實例 6

此實例之改良顏料係使用方法 B 來製備。聚合物係 Joncryl 67，水之量為 2.4 克/克顏料以形成漿液，且亞硝酸鈉之量為 1.0 莫耳/莫耳 ABA。此外，添加 2.0 莫耳甲磺酸/莫耳 ABA。在 67°C 下以 60 rpm 將所得組合加熱 30 分鐘，用 1.0 莫耳氫氧化鈉/莫耳甲磺酸中和，且在 168°C 下以 25-60 rpm 將其進一步加熱 85 分鐘。如上所述將產物進一步純化，只是在用 Spectrum 膜滲濾後，用 AGTech 膜 (0.1 μ m) 以 6 體積 0.1 M NaOH 溶液進一步滲濾分散物，且用去離子水將其進一步滲濾直至透過液之導電率低於 250 μ S/cm。此獲得連接有 28.2% 聚合物之改良顏料分散物，如藉由萃取/TGA 方法所測定。

實例 7

此實例之改良顏料係使用方法 C 來製備。經 PDA 修飾之聚合物為 Joncryl 683，且用於製備聚合物熔體之 NMP 之量為 0.22 克/克經修飾聚合物。混合後，使熔體冷卻至低於 100°C，且以 1.0 莫耳/莫耳經修飾聚合物之胺基之量添加呈 NMP 漿液形式之亞硝酸鈉。然後在 97°C 下以 15-40 rpm 將所得組合加熱 30 分鐘。如上所述將產物進一步純化，得到連接有 11.8% 聚合物之改良顏料分散物，如藉由萃取/TGA 方法所測定。

實例 8

此實例之改良顏料係使用方法 C 來製備。經 PDA 修飾之聚合物為 Joncryl 683，且用於製備聚合物熔體之 NMP 之量

為 0.09 克/克經修飾聚合物。混合後，使熔體冷卻至低於 100°C，且以 1.0 莫耳/莫耳經修飾聚合物之胺基之量添加呈水溶液形式之亞硝酸鈉。然後在 95°C 下以 7 rpm 將所得組合加熱 30 分鐘。如上所述將產物進一步純化，得到連接有 24.9% 聚合物之改良顏料分散物，如藉由萃取/TGA 方法所測定。

實例 9

此實例之改良顏料係使用方法 C 來製備。經 PDA 修飾之聚合物為 Joncryl 683，且用於製備聚合物熔體之 NMP 之量為 0.11 克/克經修飾聚合物。混合後，使熔體冷卻至低於 100°C，且以 1.0 莫耳/莫耳經修飾聚合物之胺基之量添加呈水溶液形式之亞硝酸鈉及甲磺酸。然後在 95°C 下以 10 rpm 將所得組合加熱 30 分鐘。如上所述將產物進一步純化，得到連接有 30.7% 聚合物之改良顏料分散物，如藉由萃取/TGA 方法所測定。

比較實例 1

比較顏料係藉由在 Brabender 混合機中將 Joncryl 683 加熱為熔體來製備。向此熔體中添加 Black Pearls[®] 700 碳黑，然後在以 30-60 RPM 之速率混合的同時於 140°C 之溫度下將所得組合加熱 30 分鐘。如上所述將產物進一步純化，得到連接有 4.6% 聚合物之比較顏料分散物，如藉由萃取/TGA 方法所測定。

比較實例 2

比較顏料係使用比較實例 2 中所述程序加以製備，只是

使用藉由方法C製備之經對苯二胺修飾之聚合物。如上所述將產物進一步純化，得到連接有8.3%聚合物之比較顏料分散物，如藉由萃取/TGA方法所測定。

表1

實例號	方法	聚合物	%經連接聚合物
1	A	J683	10.6
2	A	J683	10.4
3	B	J683	11.0
4	B	J683	25.7
5	B	J67	20.8
6	B	J67	28.1
7	C	PDA-J683	11.8
8	C	PDA-J683	24.9
9	C	PDA-J683	30.7
比較實例 1	--	J683	4.6
比較實例 2	--	PDA-J683	8.3

如表1中數據所示，包含連接有至少一個聚合基團之顏料之改良顏料可使用本發明方法之實施例來製備，且該等改良顏料具有較使用比較方法(比較實例1之顏料係使用類似於方法A或B之方法來製備，但不使用連接劑，且比較實例2之改良顏料係使用類似於方法C之方法來製備，但不使用活化劑)製備之顏料更高的聚合物連接度。具體而言，實例3-6之改良顏料係使用方法B及添加酸(甲磺酸)且視需要添加鹼(NaOH)之水性溶劑來製備，且發現其具有極高之聚合物連接度，某些超過20%。當使用經修飾聚合物時(如實例7-9)，可經在溶劑(至少部分包括水)中添加酸來達成超過30%之聚合物連接度。

實例 10-15

對於每個該等實例而言，改良紅紫色顏料係使用呈濾餅（約 35% 固體）形式之 SUNFAST[®] Magenta 122（可自 Sun Chemical 公司購得之喹吡啶酮紅紫色顏料）及 Joncryl[®] 683（可自 BASF 購得之丙烯酸聚合物）加以製備。改良顏料係使用上述一般方法之一加以製備。結果展示於下表 2 中。

實例 10

此實例之改良顏料係使用方法 A 來製備。NMP 之量為 0.06 克/克聚合物，且亞硝酸鈉之量為 2.0 莫耳/莫耳 ABA。不添加甲磺酸。在 86°C 下以 20 rpm 將所得組合加熱 30 分鐘且在 165°C 下以 60 rpm 另外加熱 85 分鐘。如上所述將產物進一步純化，得到連接有 3.7% 聚合物之改良顏料分散物，如藉由 UV/Vis 光譜分析法所測定。

實例 11

此實例之改良顏料係使用方法 A 來製備。NMP 之量為 0.06 克/克聚合物，且亞硝酸鈉之量為 1.0 莫耳/莫耳 ABA。以 2.0 莫耳/莫耳 ABA 之量添加甲磺酸。在 92°C 下以 20 rpm 將所得組合加熱 30 分鐘，用 1.0 莫耳氫氧化鈉/莫耳甲磺酸中和，且在 165°C 下以 50 rpm 將其進一步加熱 105 分鐘。如上所述將產物進一步純化，得到連接有 2.4% 聚合物之改良顏料分散物，如藉由 UV/Vis 光譜分析法所測定。

實例 12

此實例之改良顏料係使用方法 B 來製備。水之量為 3.1 克

/克顏料以形成漿液，且亞硝酸鈉之量為1.0莫耳/莫耳ABA。此外，添加2.0莫耳甲磺酸/莫耳ABA。在65℃下以50 rpm將所得組合加熱30分鐘，然後在不添加氫氧化鈉中和酸之情況下於160℃下以40-50 rpm將其進一步加熱40分鐘。如上所述將產物進一步純化，得到連接有9.1%聚合物之改良顏料分散物，如藉由UV/Vis光譜分析法所測定。

實例 13

此實例之改良顏料係使用方法B來製備。水之量為2.0克/克顏料以形成漿液，且亞硝酸鈉之量為1.0莫耳/莫耳ABA。此外，添加2.0莫耳甲磺酸/莫耳ABA。在66℃下以60 rpm將所得組合加熱30分鐘，用1.0莫耳氫氧化鈉/莫耳甲磺酸中和，且然後在175℃下以30-60 rpm將其進一步加熱150分鐘。如上所述將產物進一步純化，得到經發現連接有25.0%聚合物之改良顏料分散物，如藉由UV/Vis光譜分析法所測定。

實例 14

此實例之改良顏料係使用方法C來製備。經PDA修飾之聚合物為Joncryl 683，且用於製備聚合物熔體之NMP之量為0.07克/克經修飾聚合物。混合後，使熔體冷卻至98℃，且以1.0莫耳/莫耳經修飾聚合物之胺基之量添加呈20%水溶液形式之亞硝酸鈉。在98℃下以10-25 rpm將所得組合混合30分鐘，在此期間溫度升高至121℃。如上所述將產物進一步純化，得到連接有17.2%聚合物之改良顏料分散物，如藉由UV/Vis光譜分析法所測定。

實例 15

此實例之改良顏料係使用方法C來製備。經PDA修飾之聚合物為Joncryl 683，且用於製備聚合物熔體之NMP之量為0.1克/克經修飾聚合物。混合後，使熔體冷卻至94℃，且以1.0莫耳/莫耳經修飾聚合物之胺基之量將呈20%水溶液形式之亞硝酸鈉及甲磺酸添加至熔體中。在94℃下以15-20 rpm將所得組合加熱30分鐘，在此期間溫度升高至113℃。如上所述將產物進一步純化，得到連接有17.7%聚合物之改良顏料分散物，如藉由UV/Vis光譜分析法所測定。

比較實例 3

比較顏料係藉由在Brabender混合機中將Joncryl 683加熱為熔體來製備。向此熔體中添加SUNFAST® Magenta 122濾餅(聚合物與顏料之重量比為5:1)，且然後在以30-60 RPM之速率混合的同時於140℃之溫度下將所得組合加熱30分鐘，在此期間發現溫度升高至170℃。如上所述進一步純化產物，得到連接有0%聚合物之比較顏料之分散物，如藉由UV/Vis光譜分析法所測定。

表 2

實例號	方法	聚合物	%經連接聚合物
10	A	J683	3.7
11	A	J683	2.4
12	B	J683	9.1
13	B	J683	25.0
14	C	PDA-J683	17.2
15	C	PDA-J683	17.7
比較實例 3		J683	0

如表2中數據所示，包含連接有至少一個聚合基團之顏料之改良顏料可使用本發明方法之實施例來製備，且該等改良顏料具有較使用比較方法(比較實例3之顏料係使用與方法A或B類似之方法加以製備，但不使用連接劑)製備之顏料更高之聚合物連接度。具體而言，實例13之改良顏料係使用方法B及添加酸(甲磺酸)且經鹼(NaOH)中和之水性溶劑來製備，且發現其具有極高聚合物連接度(25.0%)。當使用經修飾聚合物時(如實例14-15)，可達成超過17%之聚合物連接度。

比較實例4

如下所述製備包含與聚合基團連接之碳黑之比較改良碳黑顏料。在Littleford-Day 1200混合機中混合Black Pearls[®] 700碳黑(可自Cabot公司購得)、4-胺基苯基-2-硫酸根合乙基砒(APSES, 0.5 mmole/g顏料)及DI水(1.5 g/g顏料)。在40°C下於30分鐘內向此混合物中添加呈20%溶液形式之亞硝酸鈉(1莫耳/莫耳APSES)同時混合。然後添加額外量之DI水(1 g/g顏料)，且在40°C下將此混合物混合30分鐘，導致形成連接有苯基-2-(硫酸根合乙基亞砒)基團之碳黑顏料。添加另一量之DI水(3.3 g/g顏料)且然後藉由離心之後用DI水(5體積)滲濾來純化所得分散物。

然後在攪拌罐反應器中使此分散物(17%固體)與五伸乙基六胺(PEHA, (1.25 mmole/g顏料)，DI水(足以製備18%固體之分散物)及10% NaOH水溶液(以將pH升高至 > 12)組合且在室溫下混合180分鐘，形成連接有胺基之改良碳

黑。然後向此混合物中添加濃HCl以使pH降低至3，且將所得連接有胺基之碳黑分散物滲濾至導電率 $<250\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 且最終固體濃度為15 %。

然後在室溫下將此分散物與呈15 wt%水溶液形式之Joncryl 683 (1 g/g顏料)混合至少2小時，該Joncryl 683基於聚合物酸值含有等莫耳量氫氧化銨。噴霧乾燥所得混合物，且在 160°C 下將產物烘烤固化18小時，形成包含連接有聚合基團之碳黑之比較性改良碳黑。然後將此產物與DI水及NaOH水溶液組合以製備 $\text{pH} > 12$ 之21%固體分散物，且在 50°C 下將其混合180分鐘。最終，添加足量DI水以製備比較性改良碳黑之16 wt%固體之分散物。如上所述藉由滲濾純化此分散物。

實例 16

測定實例3、實例4及實例6中改良顏料之分散物之粒徑及大顆粒計數(LPC)。使用Microtrac UPA 150來量測平均粒徑，且使用Accusizer 780光學粒徑檢測儀(可自PSS NICOMP購得)來量測大顆粒計數(在15%固體之1 mL樣品中粒徑大於500 nm之顆粒數)。結果展示於下表3中。

表 3

實例號	平均粒徑(nm)	大顆粒計數
3	118	1.0×10^9
4	144	4.9×10^8
6	116	9.3×10^8

如表3中之結果所示，使用本發明方法之實施例製備之

改良顏料之平均粒徑小於150 nm。此外，已發現該等分散物具有極低大顆粒計數(10^9 或更低)。相比之下，發現比較實例4分散物之平均粒徑為316 nm且LPC值大於 10^{10} 。因此，本發明改良顏料形成的分散物具有較連接有相同聚合基團但係使用比較方法來製備之改良顏料更小的平均粒徑及更低的LPC。當用於噴墨墨液打印應用中時，預期小粒徑及低LPC值可增強分散物穩定性及可靠性。因此，可預期使用本發明方法製備之改良顏料可用於噴墨墨液組合物中且可導致改良打印性能。

出於舉例說明及闡釋之目的對本發明之較佳實施例給予上述說明。其不意欲具有排他性或將本發明限制於所揭示之精確形式。鑒於以上教示，亦可能存在各種修改形式及變化形式或可自本發明之實踐獲得該等修改形式及變化形式。選擇及闡述該等實施例之目的在於解釋本發明原理及其實際應用，從而使熟習此項技術者能夠以適於所預期的特定應用之各種實施例形式及各種修改形式來利用本發明。本發明範疇意欲由本文隨附申請專利範圍及其等效項來界定。

五、中文發明摘要：

一種形成改良顏料之方法，該改良顏料包含連接有至少一個聚合基團之顏料。在一實施例中，將聚合物、顏料、連接劑及可選活化劑組合，且使連接劑與聚合物及顏料反應以形成改良顏料。在另一實施例中，形成包含聚合物及可選增塑劑之聚合物熔體，且在高強度混合條件下以任一順序將該聚合物熔體、顏料及可選活化劑組合。本發明亦揭示具有特定性質之改良顏料及包含其之噴墨墨液組合物。

六、英文發明摘要：

A method of forming a modified pigment comprising a pigment having attached at least one polymeric group is described. In one embodiment, a polymer, a pigment, a linking agent, and an optional activating agent are combined, and the linking agent is reacted with the polymer and the pigment to form the modified pigment. In another embodiment, a polymer melt is formed comprising a polymer and an optional plasticizer, and the polymer melt, a pigment, and an optional activating agent are combined, in any order, under high-intensity mixing conditions. Also disclosed are modified pigments having specific properties and inkjet ink compositions comprising them.

十、申請專利範圍：

1. 一種形成改良顏料之方法，該改良顏料包含連接有至少一個聚合基團之顏料，該方法包含下述步驟：
 - i) 以任何順序組合聚合物、顏料、連接劑及可選活化劑，其中該連接劑包含第一反應性基團及第二反應性基團，該第一反應性基團能與該顏料反應且該第二反應性基團能與該聚合物反應，及
 - ii) 使該連接劑與該聚合物及該顏料反應以形成該改良顏料。
2. 如請求項1之方法，其中該聚合物之重量平均分子量不大於約50,000。
3. 如請求項2之方法，其中該重量平均分子量為至少約1,000。
4. 如請求項1之方法，其中該聚合物包含酸官能基。
5. 如請求項1之方法，其中該聚合物之酸值為至少約50。
6. 如請求項1之方法，其中該聚合物係自丙烯酸單體形成。
7. 如請求項1之方法，其中該聚合物係聚酐。
8. 如請求項1之方法，其中該顏料包含藍色顏料、黑色顏料、褐色顏料、藍綠色顏料、綠色顏料、白色顏料、紫色顏料、紅紫色顏料、紅色顏料、橙色顏料、黃色顏料或其混合物。
9. 如請求項1之方法，其中該顏料係碳黑。
10. 如請求項1之方法，其中該第一反應性基團包含苯胺

基。

11. 如請求項1之方法，其中該第二反應性基團包含親核性官能基。
12. 如請求項1之方法，其中該第二反應性基團包含親電子性官能基。
13. 如請求項1之方法，其中，在步驟i)中，將該聚合物與該顏料組合以形成混合物且將該連接劑添加至該混合物中。
14. 如請求項1之方法，其中，在步驟i)中，以任何順序將該聚合物、該顏料及溶劑組合以形成混合物且將該連接劑添加至該混合物中。
15. 如請求項14之方法，其另外包括蒸發該溶劑之步驟。
16. 如請求項14之方法，其中該溶劑係質子溶劑。
17. 如請求項14之方法，其中該溶劑係水。
18. 如請求項13之方法，其中該方法另外包括在步驟ii)之前活化該混合物之步驟。
19. 如請求項18之方法，其中該混合物係藉由添加活化劑來活化。
20. 如請求項19之方法，其中該活化劑包含亞硝酸鹽。
21. 如請求項18之方法，其中該混合物係藉由向該混合物添加酸來活化。
22. 如請求項18之方法，其中該混合物係藉由加熱該混合物來活化。
23. 如請求項18之方法，其中該混合物係在高強度混合條件

下活化。

24. 如請求項14之方法，其中該方法另外包含在步驟ii)之前藉由將該混合物加熱至低於該溶劑沸點之溫度來活化該混合物之步驟。
25. 如請求項1之方法，其中，在步驟i)中，將該聚合物熔化以形成聚合物熔體且以任何順序將該顏料及該連接劑添加至該聚合物熔體中。
26. 如請求項1之方法，其中該聚合物及該顏料係以約1.0份聚合物：約1.0份顏料之比率組合。
27. 如請求項26之方法，其中該聚合物與該顏料係以不大於約6.5份聚合物：約1.0份顏料之比率組合。
28. 如請求項1之方法，其中該連接劑係以至少約0.2 mmol連接劑/克顏料之量組合。
29. 如請求項28之方法，其中該連接劑係以至少約0.35 mmol連接劑/克顏料之量組合。
30. 如請求項1之方法，其中，在步驟ii)中，該連接劑係在高強度混合條件下與該聚合物及該顏料反應。
31. 如請求項1之方法，其中，在步驟ii)中，該連接劑係藉由加熱與該聚合物及該顏料反應。
32. 一種形成改良顏料之方法，該改良顏料包含連接有至少一個聚合基團之顏料，該方法包含以下步驟：
 - i) 形成包含聚合物及可選增塑劑之聚合物熔體；
 - ii) 在高強度混合條件下以任何順序組合顏料、可選活化劑及該聚合物熔體；及

- iii) 使該聚合物與該顏料反應以形成該改良顏料，其中該聚合物包含至少一種能與該顏料反應之反應性基團。
33. 如請求項32之方法，其中該方法另外包含在步驟iii)之前活化該聚合物熔體之步驟。
34. 如請求項32之方法，其中該聚合物係胺基官能化聚合物。
35. 如請求項34之方法，其中該胺基官能化聚合物具有5至約30 mg KOH/g之胺值。
36. 如請求項32之方法，當該聚合物熔體包含增塑劑時，該增塑劑基於該聚合物之重量計係以介於約0.1%與約20.0%之間之量存在。
37. 一種改良顏料，其包含連接有至少一個聚合基團之顏料，其中該改良顏料具有至少約20%之聚合物連接度及不大於約150 nm之平均粒徑。
38. 如請求項37之改良顏料，其中該改良顏料具有不大於約 5.0×10^8 之大顆粒計數。
39. 一種改良顏料，其包含連接有至少一個聚合基團之顏料，其中該改良顏料具有不大於約150 nm之平均粒徑及不大於約 5.0×10^8 之大顆粒計數。
40. 一種噴墨墨液組合物，其包含a) 液體媒質及b) 包含連接有至少一個聚合基團之顏料之改良顏料，其中該改良顏料具有至少約20%之聚合物連接度及不大於約150 nm之平均粒徑。

41. 如請求項40之噴墨墨液組合物，其中該改良顏料具有不大於約 5.0×10^8 之大顆粒計數。
42. 一種噴墨墨液組合物，其包含a)液體媒質及b)包含連接有至少一個聚合基團之顏料之改良顏料，其中該改良顏料具有不大於約150 nm之平均粒徑及不大於約 5.0×10^8 之大顆粒計數。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)