發明專利說明書 200427793

（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： 93110716

※ 申請日期： 93.4.16. **※IPC 分類：**

一、發明名稱：（中文/英文）

經改質之有機著色劑及分散液以及彼等之製法

MODIFIED ORGANIC COLORANTS AND DISPERSIONS, AND METHODS FOR THEIR PREPARATION

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）

瑪莎 安 費尼根

FINNEGAN, MARTHA ANN

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 1 人）

姓 名：（中文/英文）

余淵

YU, YUAN

住居所地址：（中文/英文）

美國新罕布夏州奈序市史摩奇街3號

3 SMOKEY LANE NASHUA, NEW HAMPSHIRE 03062 USA

國 籍：（中文/英文）

中國大陸 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

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；2003年04月16日；10/414,589

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】

本發明係關於製備經改質之有機著色劑及其分散液之方法。經改質之有機著色劑及該等著色劑之用途(包括噴墨油墨組合物)亦得以揭示。

【先前技術】

一般而言，顏料難以單獨分散於液體媒劑中。可提供穩態顏料分散液之多種技術均已得到發展。例如，可將分散劑添加於顏料中以改良其在特定介質中之分散性。用於含水介質的分散劑之實例包括水溶性聚合物及界面活性劑。此外，如美國專利案第6,451,103號所述之經酸性官能基或鹽取代的水溶性顏料衍生物亦已用於製備顏料之水分散液。

已使用具有若不同於有色顏料的化學單元則與其相似的結構單元之分散劑來製備有色顏料分散液。例如，GB2356866揭示了衍生自重氮化(羧基/磺基)-苯胺之雙偶氮化合物及1,4-雙(乙醯乙醯胺基)苯及其在顏料及油墨組合物中之用途。已發現該等材料尤其適於與具有幾乎相同結構之黃色或橙色顏料組合。GB2356634描述了用於相同用途之極其相似的單偶氮化合物。GB2364322描述了供單偶氮顏料(尤其黃色顏料)使用之N-(磺苯基)-α-(2-甲氧基-4-硝基苯基偶氮)乙醯乙醯胺。

控制有色顏料的分散性之其它方法亦已為吾人所知。例如，國際專利申請案第WO 00/26304號揭示了對於在製備有色顏料之製程中所發展的結晶度的量進行控制且阻止分散

顏料的再結晶之晶體成長抑制劑的製備。使用與用於製備顏料之已知製程(如藉由重氮鹽與偶氮耦合劑之反應)類似之製程來製備晶體成長抑制劑，且亦可在有色顏料之製備期間當場製備晶體成長抑制劑。

亦已發展了提供具有諸如分散性之改良性質的油墨組合物之經改質之有色顏料。例如，美國專利案第5,851,280號揭示了用於在顏料上附著有機基團之方法，其包含如藉由其中該有機基團為重氮鹽的部分之重氮反應來附著該有機基團。所得表面經改質之顏料可用於多種應用，如油墨、噴墨油墨、塗層、調色劑、塑膠、橡膠及其類似物。

PCT國際公開案第WO 01/51566號描述了藉由使第一化學基團與第二化學基團反應以形成已附著第三化學基團的顏料來製作經改質之顏料之方法。該第一化學基團包括至少一個親核體，且該第二化學基團包括至少一個親電子體，或反之亦然。將該等顏料用於油墨組合物，且尤其用於噴墨油墨組合物。

儘管該等成果提供了具有所要總體性質之經改質之顏料，但仍需要改良之經改質的有機著色劑及分散液及用於製備經改質之有機著色劑之改良方法以滿足著色劑市場日益增長之需要。

【發明內容】

本發明係關於製備經改質之有機著色劑分散液之方法，其包含以下步驟：以任何次序來組合i)有機著色劑、ii)氫氧化物試劑及iii)含水介質以形成經改質之有機著色劑分散

液；及將該分散液中經改質之有機著色劑之粒徑縮小至低於或等於500 nm之粒徑。該有機著色劑包含具有至少一個羧酸基團之至少一種有機物質。該等步驟可以任一次序出現。因此，在另一實施例中，本發明係關於製備經改質之有機著色劑分散液之方法，其包含如上所述將有機著色劑的粒徑縮小至低於或等於500 nm的粒徑之步驟；及使該粒徑已縮小之有機著色劑以任何次序與i)氫氧化物試劑及ii)含水介質組合以形成經改質之有機著色劑分散液。

本發明另外係關於經改質之有機著色劑，其包含a)包含具有至少一個羧酸基團的至少一種有機物質之有機著色劑與b)氫氧化物試劑之反應產物。該經改質之有機著色劑可包含i)具有羧酸基團的至少一種鹽之至少一種有機物質及ii)具有至少一個羧酸基團之至少一種有機物質。在一實施例中(其中該有機著色劑包含具有一個羧酸基團之至少一種有機物質)，該經改質之有機著色劑包含具有羧酸基團的一種鹽之至少一種有機物質。對於此實施例而言，該經改質之有機著色劑可進一步包含具有一個羧酸基團之至少一種有機物質。在另一實施例中(其中該有機著色劑包含具有至少兩個羧酸基團之至少一種有機物質)，該經改質之有機著色劑包含i)具有羧酸基團的至少一種鹽之至少一種有機物質、ii)具有至少兩個羧酸基團之至少一種有機物質及iii)具有至少一個羧酸基團及羧酸基團的至少一種鹽之至少一種有機物質。較佳地，具有羧酸基團的至少一種鹽之有機物質位於該經改質之有機著色劑之表面。

本發明另外係關於包含a)液體媒劑及b)本文所述之經改質之有機著色劑之噴墨油墨組合物。較佳地，該液體媒劑為含水媒劑，且所得噴墨油墨組合物為含水噴墨油墨組合物。

【實施方式】

本發明係關於製備經改質之有機著色劑分散液之方法。以分散液及乾燥形態存在之經改質之有機著色劑及其用途亦得以揭示。

在一實施例中，本發明之方法包括使包含具有至少一個羧酸基團的至少一種有機物質之有機著色劑、氫氧化物試劑及含水介質組合以形成經改質之有機著色劑分散液之步驟及粒徑縮小步驟。以下將更詳細描述該等組份中之任一種。雖然該等步驟可以任何次序出現，但在使該等組份組合之步驟之後較佳地跟隨粒徑縮小步驟。該有機著色劑、氫氧化物試劑及含水介質可以任何次序組合。然而，最好在添加其它組份之前使該有機著色劑或氫氧化物試劑與該含水介質組合。因此，可將該有機著色劑添加於已與該含水介質組合之氫氧化物試劑中，或者可將該氫氧化物試劑添加於已與該含水介質組合之有機著色劑中。此外，在有機著色劑及氫氧化物試劑均已與含水介質組合之後可能需要將兩者組合在一起。

使該等組份組合之步驟可在任何適當容器中發生，且可以若干增量、單一增量之方式或連續地將該等組份添加於容器中。在本發明的方法之一較佳實施例中，該有機著色

劑、氫氧化物試劑及含水介質在能夠提供高剪切混合條件之設備中進行組合。該設備為此項技術中已知之設備，且包括例如能夠提供研磨、衝擊或類似的碰撞作用之設備，如水平式介質磨、諸如磨碎機(attritor)之直立式介質磨、球磨機、錘磨機、轉盤銷釘式研磨機(pin disk mills)、流體能量研磨機(fluid energy mills)、噴射研磨機、流體噴射研磨機、碰撞噴射研磨機、轉子-定子、造粒機、均質機、超音波粉碎機、空腔粉碎機(cavitator)及其類似物。因此，為達成該較佳實施例之目的，當"高剪切混合條件"涉及使組份組合之步驟時，其意謂具有足以產生該等組份的均勻混合物的能量之混合條件。當該等組份之一無法溶解於含水介質時，高剪切混合尤其受到青睞，如當該有機著色劑為有色顏料時。高剪切混合機可為分批、半連續或連續混合機。連續混合機向分批處理設備提供了經濟利益及實際利益，且通常將較佳。

使組份組合之步驟可在任何溫度下及在足以產生經改質之有機著色劑分散液之任何時間內發生。該溫度及該時間將取決於多種因子，其包括如有機著色劑之類型、各組份之相對量及其濃度。通常在約0℃至90℃之溫度範圍內組合該等組份。該溫度較佳為約0℃至70℃，且最佳為約10℃至50℃。可以此項技術中已知之任何方法來控制該溫度。此外，當使用高剪切混合條件時，可藉由剪切作用來產生及/或保持該溫度。時間週期通常在5分鐘至48小時之間，且較佳在30分鐘至24小時之間，最佳在1小時至12小時之間。

如上所述，本發明之方法包含使組份組合之步驟及粒徑縮小步驟，且該等步驟可以任一次序出現。因此，在一實施例中，本發明之方法包含降低有機著色劑的粒徑之步驟及隨後使該粒徑已縮小之有機著色劑與本文所述之組份組合。亦可進一步採用尺寸降低步驟。在另一實施例中，本發明之方法包含以下步驟：使本文所述之組份組合以形成分散液形態之經改質之有機著色劑，且隨後使該分散液經受粒徑縮小步驟，藉此該經改質之有機著色劑得以粒徑已縮小。因此，經受粒徑縮小之分散液包含至少一種不溶或僅微溶之組份。例如，其可能係該方法所用之有機著色劑或由該方法所產生之經改質之有機著色劑。其它可能性亦存在，且將為熟習此項技術者所知。

降低粒徑之步驟可如同使組份組合之步驟在另一容器中發生，或可在相同容器中發生。如先前所述，此步驟最好跟隨使組份組合之步驟。此外，該等兩步驟可同時發生。此處可使用此項技術中已知之用於降低粒徑的任何設備，包含上述高剪切混合設備。用於降低粒徑之尤其較佳的技術為超音波處理。

有機著色劑或經改質之有機著色劑之粒徑在粒徑縮小步驟之前雖然通常不受限制，但一般約為500 nm。在粒徑縮小步驟之後，經改質之有機著色劑分散液將具有使其穩定存在於分散液介質中之所得粒徑。通常，著色劑之粒徑將低於或等於500 nm。其粒徑較佳將低於或等於400 nm，更佳將低於或等於300，且最佳將低於或等於200 nm。

該方法可進一步包含乾燥步驟。此處可使用熟習此項技術者所知之適用於乾燥著色劑分散液的任何設備。此產生了乾燥形態之經改質之有機著色劑，如粉末、顆粒物、顆粒或濾餅。

本發明的方法所用之有機著色劑可為熟習此項技術者所知之任何著色劑。如以上所討論，該有機著色劑最好不溶於含水介質。因此，該有機著色劑較佳為有色顏料或分散性染料(雖溶於溶劑，但不溶於水)。最佳為有色顏料。由於本發明的方法所用之有機著色劑為包含具有特定官能基的至少一種有機物質之有機材料，所以諸如二氧化鈦及矽石(無機著色劑)以及碳黑及其它含碳材料(類似於無機著色劑，不是如本文所界定由有機物質組成)之顏料通常不適於作為用於本發明之有機著色劑。

有機著色劑可選自各種習知有色顏料或分散性染料。有機著色劑可包含藍色、黑色、褐色、青色、綠色、白色、紫色、洋紅色、紅色、橙色或黃色顏料或其混合物。有色顏料之適當種類包括如蒽醌、酞菁藍、酞菁綠、重氮、單偶氮、皮蒽酮、二萘嵌苯(perylenes)、雜環式黃、喹吖啶酮及(硫代)靛青((thio)indigoid)。該等顏料可以粉末或濾餅形態自包括BASF Corporation、Engelhard Corporation及Sun Chemical Corporation之多種來源購得。適當有機著色劑之實例描述於Colour Index，第三版(The Society of Dyers and Colourists，1982年)。如以下更詳細描述，Pigment Yellow 151為較佳之有色顏料。用作有機著色劑之有色顏料或分散

性染料可具有如藉由氮吸附所量測之各種BET表面積，且因此具有各種粒徑。該有機著色劑最好具有小粒徑以製備具有諸如穩定性之所要總體性質之經改質的有機著色劑。若難以獲得較佳之小粒徑(且因此高表面積)有機著色劑，則可使該有機著色劑經受尺寸粉碎或降低技術以降低該著色劑之起始粒徑。例如，在使組份組合之步驟之前，若有必要或需要，則在初始步驟中可使該有機著色劑經受高剪切混合條件。對於此初始步驟而言，"高剪切"涉及足以降低含水介質中的有機著色劑粒徑之條件。用於使組份組合的步驟中之上述設備亦可用於此初始步驟。

此項技術中已知諸如有色顏料及分散性染料之不溶性有機著色劑係由具有已界定的化學結構之不溶性有機物質(通常被稱作染料分子)組成。該等有機物質通常包含多種官能基。該等有機物質之化學結構及官能基之位置決定了有機物質之顏色以及顏料或染料之化學反應性。

本發明的方法所用之有機著色劑包含具有至少一個羧酸基團之至少一種有機物質。此類型有機著色劑之實例為Pigment Yellow 151。此外，包含具有至少一個酯基的至少一種有機物質之有機著色劑水解可產生羧酸基團。含有酯基的有機著色劑之實例包括Pigment Yellow 120、Pigment Yellow 155、Pigment Yellow 175、Pigment Yellow 213、Pigment Red 220及Pigment Red 221。羧酸基可位於有機物質的化學結構中之任何位置。有機物質可進一步包含多種額外官能基，如偶氮基、醯胺基、硝基及其類似基團。

有機物質之羧酸基團可為具有通式R-COOH之任何基團。R可為芳基或烷基。因此，羧酸基團可為烷酸基團或芳香酸基團，如苯甲酸基團。

本發明之方法中亦組合了氫氧化物試劑。氫氧化物試劑為包含OH^-離子之任何試劑，如具有氫氧化物平衡離子之鹽。其實例包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰及氫氧化銨。亦可使用其它氫氧化物之鹽以及氫氧化物試劑之混合物。此外，亦可使用在含水介質中產生OH^-離子之其它鹼性試劑。其實例包括諸如碳酸鈉之碳酸鹽、諸如碳酸氫鈉之碳酸氫鹽及諸如甲醇鈉及乙醇鈉之烷醇鹽。

本發明的方法所用之含水介質可為任何含水介質。因此，含水介質可為如水或水與諸如醇之水溶性溶劑之混合物。含水媒劑較佳為水。亦可存在其它添加劑，如界面活性劑、穩定劑、相轉移觸媒及其類似物。

可將各組份之量加以變化以獲得經改質之有機著色劑分散液。該等量將取決於多種因子，該等因子包括有機著色劑之類型及有機物質的羧酸基團之數目。有機著色劑與含水介質之比例通常為約1:1至1:100。該比例較佳為約1:1至1:50，更佳為1:2至1:20，且最佳為1:2至1:10。

氫氧化物試劑之量可基於羧酸基團之總莫耳量來計算，其由所用有機著色劑之總重量、包含有機著色劑的有機物質之分子量及每一有機物質之羧酸基團數目來判定。任何量之氫氧化物均可使用，其所用之量取決於待達到之羧酸鹽基團的所需水平。氫氧化物之量較佳在以羧酸基團之總

莫耳量計約5%及200%之間，更佳在以羧酸基團之總莫耳數計約5%及100%之間，且最佳在以羧酸基團之總莫耳數計約5%至20%之間。

本發明另外係關於包含特定類型的有機物質之經改質之有機著色劑。如本文所用，術語"經改質"涉及有機著色劑之化學轉變或反應。因此，本發明之經改質之有機著色劑包含有機著色劑與氫氧化物試劑之反應產物。有機著色劑包含至少一種具有至少一羧酸基團之有機物質。該經改質之有機著色劑可包含至少一種具有至少一羧酸基團之鹽的有機物質，且可進一步包含至少一種具有至少一羧酸基團之有機物質。有機著色劑可為上述任何有機著色劑，且較佳為有色顏料。羧酸基團及氫氧化物試劑亦可為上述任何羧酸基團及氫氧化物試劑。羧酸基團之鹽可為具有通式$-COO^-M^+$之任何基團，其係由上述任何羧酸基團與具有金屬平衡離子(M^+)之鹼發生反應而獲得。平衡離子之實例包括用於以上氫氧化物試劑所描述平衡離子。

在第一實施例中，本發明之經改質之有機著色劑包含有機著色劑與氫氧化物試劑之反應產物，該有機著色劑包含具有一個羧酸基團之至少一種有機物質。對於此第一實施例而言，該經改質之有機著色劑包含具有羧酸基團的一種鹽之至少一種有機物質。該經改質之有機著色劑可進一步包含具有一個羧酸基團之至少一種有機物質。

此第一實施例中經改質之有機著色劑之組合物可為如下所述之組合物。若由Z來代表有機著色劑之具有一個羧酸基

團的有機物質的量，且對於經改質之有機著色劑而言，由Y來代表具有一個羧酸基團之有機物質的量，且由X來代表具有羧酸基團的一種鹽之有機物質的量，則本發明之經改質之有機著色劑之組合物將滿足關係：X＋Y＝Z。

可將各有機物質之量加以變化以產生具有改良總體性質之經改質之有機著色劑。例如，使用上述表示，X(具有一個羧酸鹽基團的經改質之有機著色劑之有機物質的量)可等於Z(有機著色劑之具有至少一個羧酸基團的有機物質的量)。X較佳為低於Z之值。例如，X可低於Z之50%，更佳可低於Z之10%，且最佳可低於Z之2%。此外，X最好低於Y。因此，本發明的第一實施例之經改質之有機著色劑較佳包含比具有羧酸基團的一種鹽之有機物質更多之具有一個羧酸基團的有機物質。為了形成該經改質之有機著色劑之穩態分散液，具有羧酸基團的一種鹽之有機物質最好位於或接近於經改質之有機著色劑表面。

在第二實施例中，本發明之經改質之有機著色劑包含有機著色劑與氫氧化物試劑之反應產物，該有機著色劑包含具有至少兩個羧酸基團之至少一種有機物質。對於此實施例而言，該經改質之有機著色劑包含i)具有羧酸基團的至少一種鹽之至少一種有機物質、ii)具有至少兩個羧酸基團之至少一種有機物質及iii)具有至少一個羧酸基團及羧酸基團的至少一種鹽之至少一種有機物質。該等有機著色劑、氫氧化物試劑及基團如上所述。

可以與用於第一較佳實施例的方式類似之方式來界定此

第二較佳實施例之經改質之有機著色劑的組合物。因此，若由Z來代表具有至少兩個羧酸基團之有機物質的量(對於有機著色劑而言)，且對於經改質之有機著色劑而言，由Y來代表具有至少兩個羧酸基團之有機物質的量，由X來代表具有羧酸基團的至少一種鹽之有機物質的量，且由A來代表具有至少一個羧酸基團及羧酸基團的至少一種鹽之有機物質的量，則本發明之經改質之有機著色劑將滿足關係：X＋Y＋A＝Z。

至於第一實施例，可將各有機物質之量加以變化以產生具有改良總體性質之經改質之有機著色劑。例如，使用上述表示，X＋A(具有羧酸鹽基團的經改質之有機著色劑之有機物質的量)可等於Z(具有至少兩個羧酸基團的有機著色劑之有機物質的量)。(X＋A)之值較佳低於Z。例如，(X＋A)可低於Z之50%，更佳低於Z之10%，且最佳低於Z之2%。此外，(X＋A)最好低於Y。因此，本發明的第二實施例之經改質之有機著色劑較佳包含比具有羧酸鹽基團的有機物質更多之具有羧酸基團的有機物質。為了形成此經改質之有機著色劑之穩態分散液，具有羧酸鹽基團之有機物質最好位於或接近於經改質之有機著色劑表面。

對於兩個實施例而言，經改質之有機著色劑可由此項技術中已知之任何方法來製備。詳言之，可使用如上所述之本發明的方法來製備本發明之經改質之有機著色劑。因此，當使用本發明之方法時，經改質之有機著色劑中之具有羧酸基團的鹽的有機物質的量與有機著色劑之有機物質

的量之間的關係可被視作轉化百分比。例如，對於第一實施例而言，X＝Z將被認為100%轉化，X低於Z之50%將意謂低於50%轉化等。同樣地，對於第二實施例而言，其中(X＋A)＝Z將為100%轉化(意即具有至少兩個羧酸基團之有機物質已100%轉化為具有羧酸基團的至少一種鹽之有機物質)，(X＋A)低於Z之50%將意謂低於50%轉化等。例如，藉由改變氫氧化物試劑之量、反應濃度、有機著色劑之類型及反應條件(包括反應時間、溫度及(若使用)減切量)可使各有機物質之量得以改變。

若應用本發明之方法，則經改質之有機著色劑將為分散液形態。如前所述，可使分散液在乾燥情況下以形成經改質之有機著色劑。本發明之經改質之有機著色劑以及由本發明的方法所製備之分散液可藉由洗滌(如過濾、離心或兩種方法之組合)來純化以移除未反應之原材料、副產物鹽及其它反應雜質。例如，亦可藉由蒸發來分離產物，或可使用熟習此項技術者已知之技術藉由過濾及乾燥來回收產物。

亦可將經改質之有機著色劑及分散液純化或對其進行分類以移除由於製造製程所產生之可共存於分散液中的雜質及其它不良游離物質。可將使用薄膜或離子交換之已知的超濾/透濾技術用於純化分散液及移除實質量之游離態離子型及多餘物質。視情況之平衡離子交換步驟亦可發生於純化製程中，藉此應用諸如超濾、逆滲透、離子交換柱及其類似技術之已知離子交換技術使形成一部分經改質之顏

料之平衡離子由替代平衡離子(包括如兩性離子)來交換或加以取代。可交換的平衡離子之特定實例包括(但不限於)Na^+、K^+、Li^+、NH_4^+、Ca^{2+}及Mg^{2+}。

本發明之經改質之有機著色劑及分散液亦適用於多種應用，其包括(但不限於)油墨、塗層、塑膠、紙張、織物及橡膠產物。詳言之，已發現經改質之有機著色劑對於噴墨油墨組合物有效。因此，本發明亦關於包含a)液體媒劑、b)經改質之有機著色劑之噴墨油墨組合物。

一般而言，噴墨油墨組合物由充當載體之媒劑及諸如染料或顏料之著色劑組成。可併入添加劑及/或共溶劑以通過調節油墨來達到所需性能。較佳地，用於本發明的噴墨油墨組合物之液體媒劑為含水媒劑，且噴墨油墨組合物因此為含水噴墨油墨組合物。該含水媒劑可與上述關於製備經改質之有機著色劑分散液之方法中的含水媒劑相同。

用於本發明的噴墨油墨組合物中之經改質之有機著色劑與上述有機著色劑相同，且以有效提供所需影像品質(如光學密度)而不會對噴墨油墨性能造成不利影響之量存在。例如，經改質之有機著色劑通常將以在以油墨之重量計約0.1%至約20%範圍內之量存在。亦可使用著色劑之混合物。此外，如美國專利案第5,630,868、5,803,959、5,837,045及5,922,118號所述，在本發明之範圍內亦使用含有經改質之顏料產物之調配物，該等專利案之全文均以引用的方式併入本文中。

本發明之噴墨油墨組合物可由最少之額外組份(添加劑

及/或共溶劑)及處理步驟來形成。然而，亦可將適當之添加劑併入該等噴墨油墨組合物中以在保持組合物之穩定性時給予其若干所需性質。例如，可添加界面活性劑以進一步增強組合物之膠體穩定性。此項技術中已熟知其它添加劑，且該等添加劑包括保濕劑、殺生物劑、黏合劑、乾燥加速劑、滲透劑及其類似物。雖然特定添加劑之量將取決於多種因子而變化，但其通常以在0%至40%之間之範圍內的量存在。

此外，本發明之噴墨油墨組合物可進一步併入染料以修正色彩平衡及調節光學密度。該等染料包括食用色素、FD&C染料、酸性染料、直接染料、反應性染料、包括銅酞菁衍生物之酞菁磺酸衍生物、鈉鹽、銨鹽、鉀鹽、鋰鹽及其類似物。

可使用如用於上述有色顏料分散液之上述方法來純化噴墨油墨組合物及/或對其進行分類。以此方式可移除多餘雜質或不良大顆粒以產生具有良好總體性質之噴墨油墨。

亦已發現本發明之經改質之有機著色劑形成了晶體，該等晶體與包含具有羧酸基團的至少一種有機物質之相應有機著色劑顯著不同。例如，X射線結晶學顯示出本發明之經改質之有機顏料之晶體結構比相應含酸顏料之晶體結構更開放。因此，亦可將經改質之有機著色劑用於可使用此開放晶體結構的顯影之應用中。其實例包括使用固態pH緩衝劑之應用，其中不溶性材料可用於控制或保持含水系統之pH值。此外，由於開放晶體中之離子易於被置換，該等材

料可用於其中需要傳遞特定離子之應用中。其實例包括諸如電池及電極之離子儲存裝置及藥物傳遞系統。

以下實例將進一步闡明本發明，該等實例本質上僅具示範性。

實例

實例1

向250 mL燒杯中添加95克0.1 N的NaOH溶液，繼而添加5 g的Pigment Yellow 151 (Hostaperm Yellow 4G，購自Clariant Corporation)。隨後使用Sonicator® 3000(購自Misonic Incorporated)來對該混合物進行30分鐘之超音波降解處理。所得產物為經改質之黃色著色劑分散液，其pH值為10且平均體積顆粒直徑為349 nm(由來自於Microtrac之UPA 150測定)。

此實例顯示了本發明的方法之實施例，其中使組份組合之步驟與粒徑縮小步驟在高剪切條件下同時進行，且使用了超音波降解處理。

實例2

對實例1之經改質之黃色著色劑分散液額外進行60分鐘之超音波降解處理。發現其平均體積粒徑為260 nm。在滲透傳導率降至30 μs/cm之前，由超濾薄膜(購自Spectrum Lab Inc，具有0.05 μm額定值)來純化此分散液。發現其平均粒徑為260 nm，且由燃燒分析所測定之鈉含量為4.2重量%。

使用Zeta Plus(來自於Brookhaven Instrument Corp.)來測定分散液之Zeta電位。結果顯示於下表1：

表 1

在1 mM的HCl中	在1 mM的KCl中	在1 mM的KOH中
-6 mV	-36 mV	-32 mV

結果顯示了經改質之黃色著色劑分散液具有負電荷表面，此結果與鈉分析相符。此外，亦已量測了以上分散液之表面張力(使用來自於Kruss USA之Kruss Digital Tensiomert K-10)，且發現其為71達因/cm，該值表明此黃色分散液之穩定性並非由於界面活性劑或其它表面-活性試劑之存在而產生。

實例3

對實例2之經改質之黃色著色劑分散液額外進行90分鐘之超音波降解處理，且以5000 rpm使其離心1 hr(使用Beckaman L-80 Ultracentrifuge及Type-19轉子)。所得黃色分散液之物理性質列於下表2中：

表 2

pH值	10
表面張力	67達因/cm
黏度	1.98厘泊
平均體積粒徑	141 nm
於70℃下儲存5週後之平均體積粒徑	149 nm
鈉含量(重量%)	4.4%

如表2所示，所得經改質之黃色著色劑分散液即使在高溫下儲存5週後依然為膠體穩態。

實例4A及4B

除了使用來自於Sun-Chemical Corporation之pigment Yellow 151 (Symuler Fast Yellow Go)以外，其餘均按照實例1所述之程序來進行。對於實例4A而言，該顏料為粉末形態，且對於實例4B而言，該顏料為濾餅形態。表3概述了所得經改質之黃色著色劑分散液之性質：

表3

實例	pH值	平均體積粒徑
4A	10.25	444 nm
4B	10.4	449 nm

實例5A-5D

除了以0.1 M的LiOH溶液(對於實例5A而言)、0.1 M的KOH溶液(對於實例5B而言)、0.1 M的$(Me)_4NOH$溶液(對於實例5C而言)或0.1 M的氫氧化銨溶液(對於實例5D而言)來置換0.1 M的NaOH溶液以外，其餘均按照實例1所述之程序來進行。各情況均得到穩態黃色分散液。表4概述了所得經改質之黃色著色劑分散液之性質：

表4

實例	氫氧化物試劑	pH值	平均體積粒徑
5A	LiOH	10.2	447
5B	KOH	10.1	410
5C	$(Me)_4NOH$	10.1	450
5D	氫氧化銨	10.8	390

該等實例顯示出不同類型氫氧化物試劑均可用於本發明之方法中以產生經改質之有機著色劑，該有機著色劑包含已附著羧酸基團的至少一種鹽之至少一種有機物質。該鹽

將與氫氧化物試劑之平衡離子相符。

實例6A及6B

除了以溶劑來預洗滌Pigment Yellow 151(5克顏料對95克溶劑)以外，其餘均按照實例1所述之程序來進行。對於實例6A而言，該溶劑為丙酮，且對於實例6B而言，該溶劑為異丙醇(IPA)。表5概述了所得經改質之黃色著色劑分散液之性質：

表5

實例	pH值	平均體積粒徑
6A	10.1	362 nm
6B	10.4	486 nm

對照實例1及2

除了以95克去離子水(對於對照實例1而言)或95克0.1N的HCl(對於對照實例2而言)來置換95克0.1 M的NaOH溶液以外，其餘均按照實例1所述之程序來進行。若無氫氧化物試劑，則無法產生經改質之黃色著色劑分散液。實情為，室溫下在1小時內沈降僅形成不穩態懸浮液。

實例7

將實例3之經改質之黃色著色劑分散液乾燥，且分析了圖1所示之其x射線粉末繞射圖案(在來自於Rigaku/MSC之GeigerflexD/MaxB上使用銅靶，λ=1.54埃)。如圖所示，與Pigment Yellow 151相比，經改質之有色顏料顯示出增加之晶體間距，此與晶體中插入Na^+離子相符。

使實例3之分散液酸化且以去離子水來洗滌，且圖2顯示

了所得X射線粉末繞射圖案。可看出該圖案與用於製備經改質之黃色著色劑之Pigment Yellow 151的圖案相同。結果證實鈉離子之插入為可逆，且表明經改質之著色劑可適於作為固態緩衝劑或適用於離子儲存及傳遞裝置。

實例8

使用來自於Metrohm Ltd之自動滴定器，藉由滴定來研究實例3之經改質之黃色著色劑分散液之改質量。首先使用1M的NaOH將經改質之黃色分散液之pH值調節為12，且隨後以0.1N的HCl來滴定。滴定曲線示於圖3。可滴定之羧酸基團的總量可基於所用滴定劑之總量來計算。因此，如圖3之平坦區域所示，經改質之有機著色劑之可滴定基團的總量經測定為2.4 mmol/g，其有效pKa值約為6.2。有機著色劑之總羧酸基團含量(Pigment Yellow 151，MW＝381)經測定為2.6 mmol/g。因此，該等結果顯示具有一個羧酸基團的有機著色劑有超過90%的有機物質已被轉化為具有羧酸基團的一種鹽之有機物質。

相應鈉分析結果支持了上述結果。藉由燃燒來量測實例3中經改質之黃色著色劑分散液之鈉含量，且發現其為1.9 mmol/g鈉。雖然此含量比滴定方法所測定之值略低，但兩者之差異可歸因於以下事實，即在滴定期間，已於滴定前將pH值預調節為12，此可產生更多酸性鹽基團。因此，基於鈉分析，轉化百分比將為大約70-75%。

此顯示了本發明之一實施例，其中經改質之有機顏料包含極高百分比之具有羧酸基團的一種鹽的有機物質。此

外，已判定實例3之分散液可使用0.05 μm薄膜來進行超濾，且在滲透物中未觀察到水溶性染料。因此，已發現所得經改質之有機著色劑為顏料，而非染料。

實例9

除了使用1 mN的NaOH來代替0.1 N的NaOH以外，其餘均按照實例1所述之程序來進行。進一步根據實例3所述之程序來處理所得經改質之有機著色劑分散液。已發現所得最終分散液具有150 nm之平均體積粒徑，且在70℃下儲存5週後仍為穩態。除了在滴定前並未將分散液之pH值預調節為12以外，使用與實例8所示之方法相似的方法將總滴定基團測定為0.4 mmol/g。此與由具有至少一個羧酸基團之有機物質轉化為具有羧酸基團的至少一種鹽之有機物質之約15%的轉化百分比相符。

該等結果顯示藉由改變所用氫氧化物試劑的量可改變已附著羧酸基團的至少一種鹽之有機物質的量。此經改質之有機著色劑之轉化百分比遠低於實例3之相應值，且此實例表明各種含量均可達成。

實例10

使用5 mL的實例3之經改質之黃色著色劑分散液及5 mL含有37.6%的2-吡咯烷酮、5.4%的戊烷-1,5-二醇、6.0%的異丙醇、0.1%的Surfynol® 465及其餘為水之油墨媒劑來調配黃色油墨。藉由450 nm注射過濾器(syringe filter)將該油墨過濾至Hewlett-Packard 2000C噴頭中。使用HP 2000C印表機在HP Bright White Inkjet紙上及HP Premium Plus Photo紙

上印刷黃色正方形圖案，該圖案具有優良視覺打印品質且在400 nm處之最大光學密度等於1.2-1.3。

如以上所闡明，本發明之方法產生了經改質之有機著色劑及具有改良總體性質之分散液。該等著色劑及分散液可尤其適用於噴墨油墨組合物以製備具有優良印刷品質及光學密度之印刷物及影像。

為達成說明及描述之目的，先前已對本發明之較佳實施例進行了描述。吾人並未打算詳盡說明或將本發明限制為所揭示之精確形態。根據以上教示可能存在改質及變化，或由本發明之實踐可獲得該等改質及變化。選擇實施例且對其進行描述以解釋本發明之原則及其實踐應用，藉此使熟習此項技術者能夠將本發明應用於多種實施例且進行適於所涵蓋的特定應用之多種改質。希望由附加於此之申請專利範圍及其均等物來界定本發明之範圍。

【圖式簡單說明】

圖1顯示了本發明之經改質之有機著色劑及用於對其進行製備的有機著色劑之X射線粉末繞射圖案。

圖2顯示了本發明之經改質之有機著色劑在酸化之前及之後之X射線粉末繞射圖案。

圖3顯示了作為改質水平之指示的本發明之經改質之有機著色劑之滴定結果曲線。

五、中文發明摘要：

本發明係關於製備經改質之有機著色劑分散液之方法，其包含以任何次序來組合i)有機著色劑、ii)氫氧化物試劑及iii)含水介質之步驟，以形成經改質之有機著色劑分散液。該等方法進一步包含粒徑縮小步驟。該等步驟可依任一次序進行。該有機著色劑包含至少一種具有至少一羧酸基團之有機物質。亦揭示經改質之有機著色劑及該等經改質之有機著色劑之用途，包括噴墨油墨組合物。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to methods of preparing modified organic colorant dispersions comprising the step of combining, in any order, i) an organic colorant; ii) an hydroxide reagent; and iii) an aqueous medium, to form a modified organic colorant dispersion. The methods further comprises a particle size reduction step. These steps can occur in either order. The organic colorant comprises at least one organic species having at least one carboxylic acid group. Modified organic colorants and uses of these modified organic colorants, including inkjet ink compositions, are also disclosed.

十、申請專利範圍：

1. 一種製備經改質之有機著色劑分散液之方法，其以任何次序包含以下步驟：

a)以任何次序來組合i)包含至少一種具有至少一羧酸基團的有機物質之有機著色劑、ii)氫氧化物試劑及iii)含水介質，以形成經改質之有機著色劑分散液；及

b)將該分散液中該經改質之有機著色劑之粒徑縮小至小於或等於500 nm之粒徑。

2. 一種製備經改質之有機著色劑分散液之方法，其包含以下步驟：

a)將包含至少一種具有至少一羧酸基團的有機物質之有機著色劑的粒徑縮小至小於或等於500 nm之粒徑；及

b)以任何次序來組合i)粒徑已縮小之該有機著色劑、ii)氫氧化物試劑及iii)含水介質，以形成經改質之有機著色劑分散液。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在步驟a)之前使該有機著色劑經受高剪切混合條件。

4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該高剪切混合條件發生於水平式介質磨、直立式介質磨、磨碎機、球磨機、錘磨機、轉盤銷釘式研磨機(pin disk mill)、流體能量研磨機(fluid energy mill)、噴射研磨機、流體噴射研磨機、碰撞噴射研磨機、轉子-定子、造粒機、均質機、超音波粉碎機或空腔粉碎機(cavitator)中。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該有機著色劑、該氫

氧化物試劑及該含水介質在高剪切條件下組合。

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該高剪切混合條件發生於水平式介質磨、直立式介質磨、磨碎機、球磨機、錘磨機、轉盤銷釘式研磨機、流體能量研磨機、噴射研磨機、流體噴射研磨機、碰撞噴射研磨機、轉子-定子、造粒機、均質機、超音波粉碎機或空腔粉碎機中。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中步驟a)與b)同時發生。

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該經改質之有機著色劑之粒徑由超音波降解處理來縮小。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該有機著色劑為有色顏料。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該有機顏料包含藍色顏料、黑色顏料、褐色顏料、青色顏料、綠色顏料、白色顏料、紫色顏料、洋紅色顏料、紅色顏料、橙色顏料、黃色顏料或其混合物。

11. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該有色顏料係選自由以下各物組成之群：蒽醌、酞菁藍、酞菁綠、重氮、單偶氮、皮蒽酮、二萘嵌苯、雜環式黃、喹吖啶酮及(硫代)靛青((thio)indigoid)。

12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該氫氧化物試劑為氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧化銨或其混合物。

13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該含水介質為水。

14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在該分散液中該經改質之有機著色劑之粒徑小於或等於400 nm。

15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在該分散液中該經改質之有機著色劑之粒徑小於或等於200 nm。

16. 如申請專利範圍第1項之方法，其進一步包含乾燥該經改質之有機著色劑分散液之步驟，以形成乾燥形態之經改質之有機著色劑。

17. 一種經改質之有機著色劑，其包含以下物質之反應產物：a)包含至少一種具有至少一羧酸基團的有機物質之有機著色劑與b)氫氧化物試劑。

18. 如申請專利範圍第17項之經改質之有機著色劑，其中該經改質之有機著色劑包含i)至少一種具有羧酸基團之至少一種鹽的有機物質及ii)至少一種具有至少一羧酸基團之有機物質。

19. 如申請專利範圍第17項之經改質之有機著色劑，其中該有機著色劑包含至少一種具有一羧酸基團之有機物質，且其中該經改質之有機著色劑包含至少一種具有羧酸基團的一種鹽之有機物質。

20. 如申請專利範圍第19項之經改質之有機著色劑，其中該經改質之有機著色劑進一步包含至少一種具有一個羧酸基團之有機物質。

21. 如申請專利範圍第20項之經改質之有機著色劑，其中：

-該經改質之有機著色劑中具有羧酸基團的至少一種鹽之有機物質之量為X；

-該經改質之有機著色劑中具有至少一個羧酸基團的有機物質之量為Y；且

-該有機著色劑中具有至少一個羧酸基團的有機物質之量為Z，

且其中X + Y = Z。

22. 如申請專利範圍第21項之經改質之有機著色劑，其中X=Z。

23. 如申請專利範圍第21項之經改質之有機著色劑，其中X<(0.5)xZ。

24. 如申請專利範圍第21項之經改質之有機著色劑，其中X<(0.1)xZ。

25. 如申請專利範圍第21項之經改質之有機著色劑，其中X<(0.02)xZ。

26. 如申請專利範圍第21項之經改質之有機著色劑，其中X<Y。

27. 如申請專利範圍第17項之經改質之有機著色劑，其中該有機著色劑包含至少一種具有至少兩羧酸基團之有機物質，且其中該經改質之有機著色劑包含i)至少一種具有羧酸基團的至少一種鹽之有機物質、ii)至少一種具有至少兩羧酸基團之有機物質及iii)至少一種具有至少一羧酸基團及羧酸基團的至少一種鹽之有機物質。

28. 如申請專利範圍第27項之經改質之有機著色劑，其中：

-該經改質之有機著色劑中具有羧酸基團的至少一種鹽的有機物質之量為X；

-該經改質之有機著色劑中具有至少兩羧酸基團的有機物質之量為Y；

-該經改質之有機著色劑中具有至少一羧酸基團及羧酸基團的至少一種鹽的有機物質之量為A；及

-該有機著色劑中具有至少兩羧酸基團的有機物質之量為Z，

且其中X+Y+A=Z。

29. 如申請專利範圍第28項之經改質之有機著色劑，其中(X+A)=Z。

30. 如申請專利範圍第28項之經改質之有機著色劑，其中(X+A)<(0.5)xZ。

31. 如申請專利範圍第28項之經改質之有機著色劑，其中(X+A)<(0.1)xZ。

32. 如申請專利範圍第28項之經改質之有機著色劑，其中(X+A)<(0.02)xZ。

33. 如申請專利範圍第28項之經改質之有機著色劑，其中X<Y。

34. 如申請專利範圍第18項之經改質之有機著色劑，其中具有羧酸基團的至少一種鹽之有機物質係位於該經改質之有機著色劑的表面。

35. 如申請專利範圍第17項之經改質之有機著色劑，其中該有機著色劑為有色顏料。

36. 如申請專利範圍第35項之經改質之有機著色劑，其中該有色顏料包含藍色顏料、黑色顏料、褐色顏料、青色顏料、綠色顏料、白色顏料、紫色顏料、洋紅色顏料、紅色顏料、橙色顏料、黃色顏料或其混合物。

37. 如申請專利範圍第35項之經改質之有機著色劑，其中該有色顏料係選自由以下各物組成之群：蒽醌、酞菁藍、酞菁綠、重氮、單偶氮、皮蒽酮、二萘嵌苯、雜環式黃、喹吖啶酮及(硫代)靛青。

38. 如申請專利範圍第17項之經改質之有機著色劑，其中該經改質之有機著色劑為分散液形態。

39. 如申請專利範圍第17項之經改質之有機著色劑，其中該經改質之有機著色劑為固態pH緩衝劑。

40. 如申請專利範圍第17項之經改質之有機著色劑，其中將該經改質之有機著色劑用於離子儲存裝置。

41. 一種噴墨油墨組合物，其包含液體媒劑及經改質之有機著色劑，該有機著色劑包含a)包含具有至少一個羧酸基團的至少一種有機物質之有機著色劑與b)氫氧化物試劑之反應產物。

42. 如申請專利範圍第41項之噴墨油墨組合物，其中該經改質之有機著色劑包含i)至少一種具有羧酸基團的至少一種鹽之有機物質及ii)至少一種具有至少一羧酸基團之有機物質。

43. 如申請專利範圍第41項之噴墨油墨組合物，其中該有機著色劑包含至少一種具有一羧酸基團之有機物質，且其中該經改質之有機著色劑包含至少一種具有羧酸基團的一種鹽之有機物質。

44. 如申請專利範圍第43項之噴墨油墨組合物，其中該經改質之有機著色劑進一步包含至少一種具有一羧酸基團之

有機物質。

45. 如申請專利範圍第41項之噴墨油墨組合物，其中該有機著色劑包含至少一種具有至少個羧酸基團之有機物質，且其中該經改質之有機著色劑包含i)至少一種具有羧酸基團的至少一種鹽之有機物質、ii)至少一種具有至少兩羧酸基團之有機物質及iii)至少一種具有至少一羧酸基團及羧酸基團的至少一種鹽之有機物質。

46. 如申請專利範圍第41項之噴墨油墨組合物，其中該液體媒劑為含水媒劑。

十一、圖式：

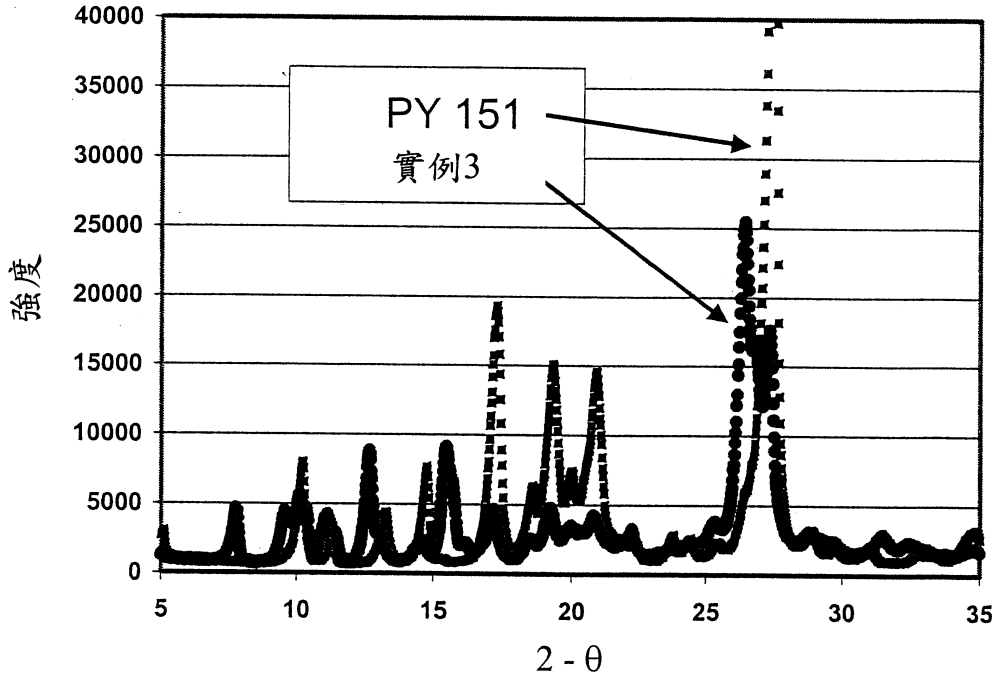
40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
強度
PY 151
實例3
5
10
15
20
25
30
35
2 - θ

圖1

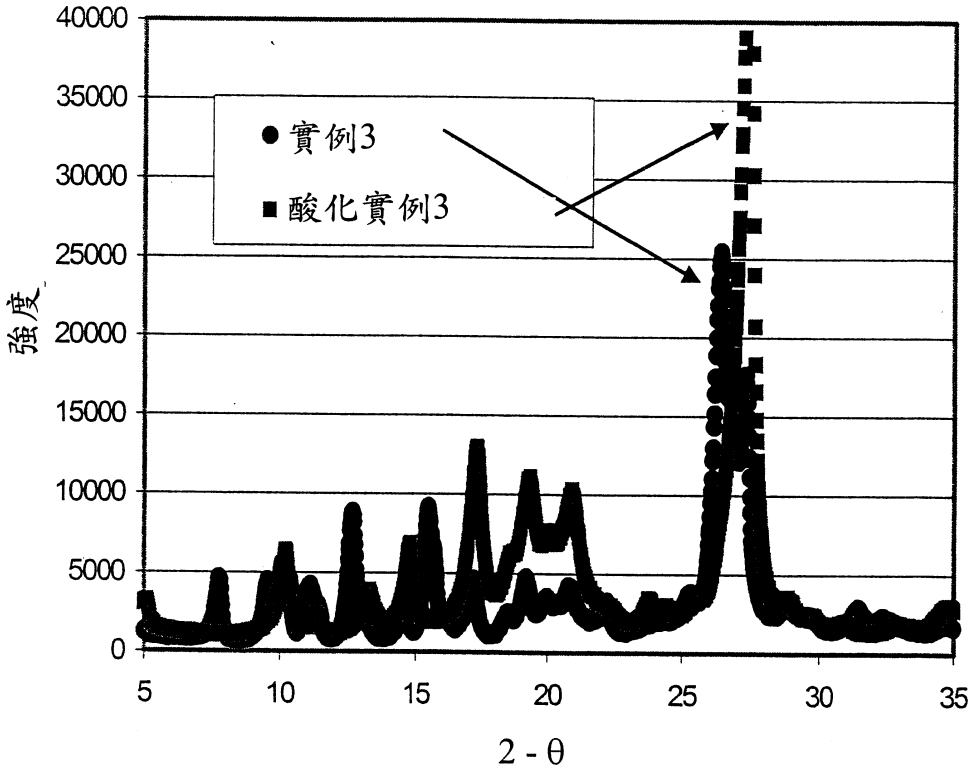
40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
強度
實例3
酸化實例3
5
10
15
20
25
30
35
2 - θ

圖2

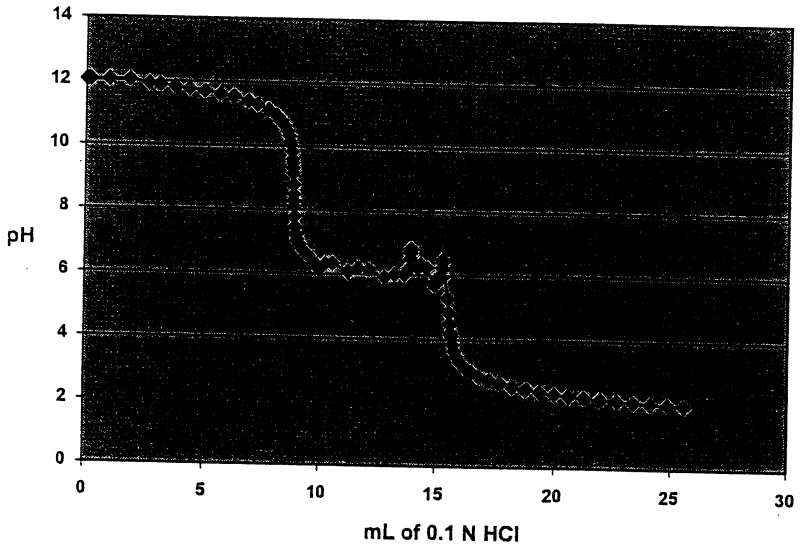

圖3

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

(無元件符號說明)

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)