

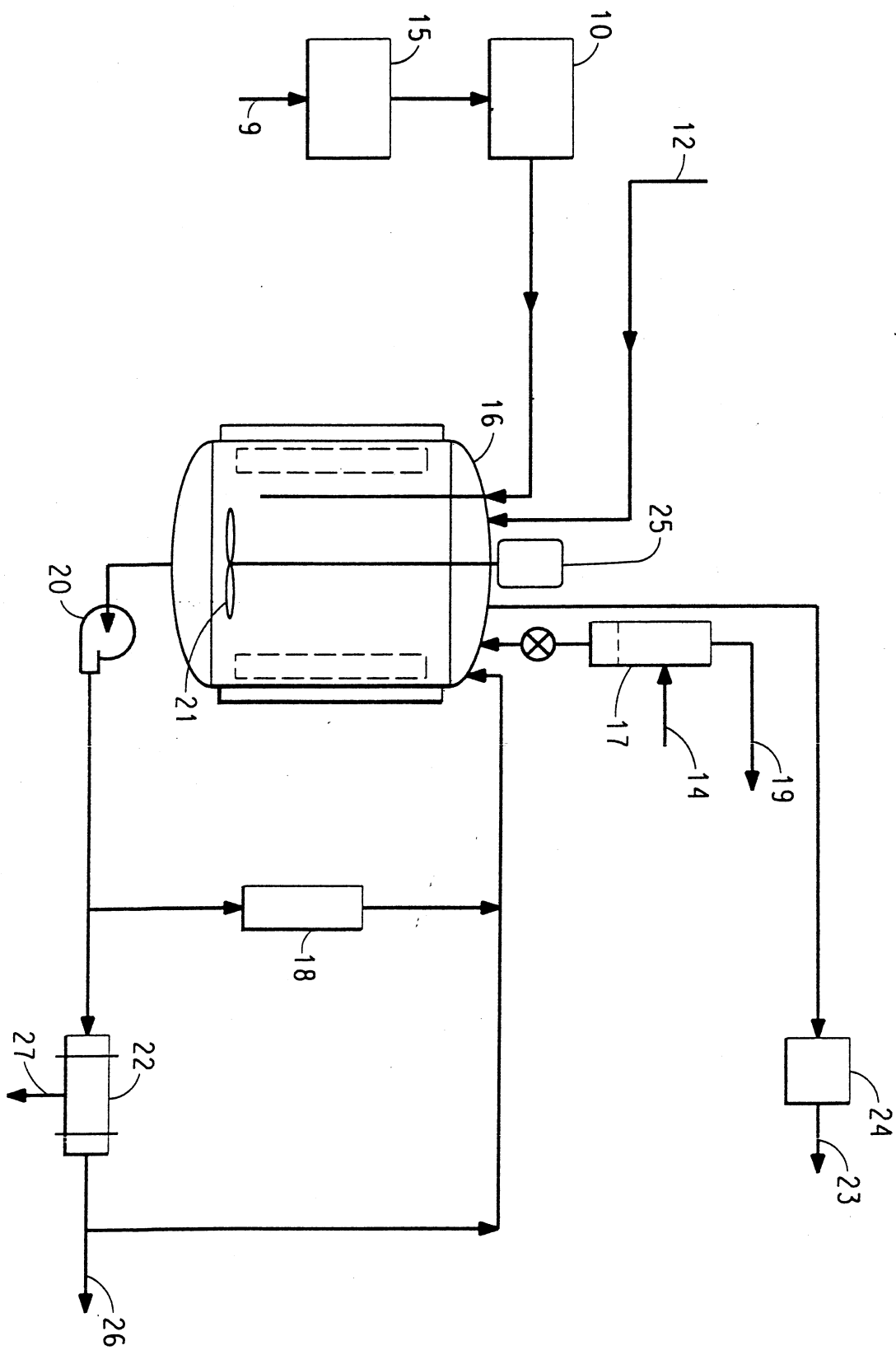


圖 1

293084

公告本

修正
補充
93年3月26日

申請日期	90.6.5
案 號	090113609
類 別	09C 1/56, 09B 67/6

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

中文說明書替換本(93年3月)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	自動分散顏料及其製造和使用方法
	英 文	SELF-DISPERSING PIGMENT AND PROCESS OF MAKING AND USE OF SAME
二、發明人	姓 名	1. 葉安功 AN-GONG YEH 2. 麥可 J. 艾斯曼 MICHAEL J. EISEMAN 3. 羅勃 保羅 海德 ROBERT PAUL HELD 4. 詹姆士 L. 侯曼 JAMES L. HOHMAN 5. 迪蘭 V. 帕泰 DHIREN V. PATEL 6. 雷亞清 YIA-CHING RAY 7. 哈利 約瑟夫 史賓奈利 HARRY JOSEPH SPINELLI 8. 桑德拉 L. 魏特曼 SANDRA L. WITMAN 均美國
	國 籍	
	住、居所	1. 美國賓州布魯梅爾市馬當那路6號 2. 美國賓州史華思摩市馬姬路621號 3. 美國德來懷州紐沃克市道格拉斯D. 艾利路449號 4. 美國德來懷州紐沃克市上峰彎路535號 5. 美國德來懷州赫金森市湯普森路157號 6. 美國紐澤西州帕里沙德公園市羅夫大道211號 7. 美國德來懷州威明頓市大石路4604號 8. 美國德來懷州威明頓市圖斯特路2406號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商杜邦股份有限公司 E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代 表 人 名 姓 名	馬瑞安. 迪. 麥克奈海 MIRIAM D. MECONNAHEY

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國

2000年06月05日 60/209,718 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

寄存日期：

，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明背景

本發明關於自動分散顏料，尤其是關於製造該顏料之方法，及其在噴墨油墨中之應用。

顏料之水性分散液為技藝中已知，且已用於各種應用中，如印刷油墨(尤其是噴墨印刷)；水性漆料及其他汽車、建築物、道路標示等之塗料配方；化妝品；醫藥製劑；等。由於顏料一般不溶於水性載劑中，因此通常需要使用分散劑，如聚合物分散劑或介面活性劑，得到含顏料之載劑之安定分散液。

然而，使用分散劑會使分散液之黏度增加超過未使用分散劑之黏度。黏度增加(對某些應用並非特殊之問題)會造成明顯的缺點。例如，若添加結合劑以改善最終產物之性質，則可能使最後使用之分散液(例如噴墨油墨)超過其黏度限制。因此，分散液本身之黏度會降低最終產物調配之容許度。

自動分散顏料(尤其是自動分散之碳黑顏料)多年來已為技藝中已知。例如，美國專利第2,439,442號中揭示一方法，其中之碳黑顏料係與次氯酸鈉水溶液進行放熱反應，或在氯化鈉溶液中進行電解，或懸浮在氫氧化鈉溶液中，且以氯氣處理，藉以改變膠體性質，使碳黑可輕易且自動的分散在水中。由此等分散液製成之油墨在新聞用紙上為不溶於水。

Donnet等人之 Étude de l'action chimique des oxydants sur le noir de carbone, École Supérieure de Chemie de Mulhouse, No.

五、發明說明(2)

294 (1962) pp. 1727-1735，提供一種氧化劑在碳黑上之效果，以賦予其更具親水性之綜合觀點。所討論之氧化劑包含過錳酸鉀、氯化鈉、氯酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸鈉、硝酸及次氯酸鈉。

美國專利第3,023,118號教示以稀硝酸將碳黑氧化，使其更容易分散之方法。美國專利第3,279,935號敘述碳黑之氣相氧化，尤其是教示其中之碳黑以與過氧化物氣體預混合之含氧氣體處理之氣相氧化法。美國專利第3,347,632號教示藉由使碳黑在次氯酸鈉水溶液中反應，製造親水性碳黑之方法。

最近之趨勢係使用自動分散顏料調配油墨。例如，美國專利第5,554,739號及WO 96 18688教示表面改質碳黑顏料之製造，其中之碳黑係與二偶氮鎘鹽反應。WO 97 47698教示以矽酮處理碳黑，以改善其分散性。WO 96 18694；美國專利第5,713,988號；WO 97 49774；及WO 9806788亦提及含該表面改質碳黑顏料之油墨或在油墨中使用該碳黑顏料。美國專利第5,609,671號；美國專利第5,718,746號；EP 0 802 247及EP 0 819 737中提出以次鹵化物(例如次氯酸鈉)水溶液處理碳黑顏料及其應用。

所有先前技藝之處理方法均具有一缺點或另一缺點。氣相氧化之放熱量相當大，因此對安全造成明顯的危害。氣相及濕潤相法二者產生明顯量之需經純化步驟移除之副產物。為克服此等缺點，EP 0 896 986揭示在水存在下，以臭氣處理碳黑之方法，及由其製造油墨及塗料之方法。以該

五、發明說明 (3)

方法製造之碳黑據稱污染比先前技藝之方法低，且可產生更安定之分散液。然而，此等顏料之品質甚至不足以滿足商業應用之需求，如噴墨印刷。

發明概要

本發明之第一具體例係提供一種製造自動分散顏料之方法，包括之步驟為在水性環境中，以臭氧使顏料氧化，同時使顏料進行至少一種分散混合操作。

本發明另一具體例係提供一種製造自動分散顏料之方法，包括之步驟為在水性介質中，以臭氧使顏料氧化，同時使pH維持在6-8間。

本發明有另一具體例係提供一種製造自動分散顏料之方法，包括之步驟為在水性介質中，以臭氧使顏料氧化，製造酸價低於 $3\mu\text{moles}/\text{M}^2$ 之碳黑顏料。

本發明亦提供合併上述方法特點之上述方法之變體。

本發明尚提供一種以上述方法製備之自動分散顏料。

本發明之另一目的係提供包括以上述方法製備之顏料之水性分散液。

本發明尚提供自動分散顏料在噴墨油墨組合物中之應用。

附圖之簡要敘述

圖1為說明本發明方法之較佳具體例之簡要流程圖。

發明詳細敘述

本發明提供製造自動分散顏料之方法，由該方法製造之自動分散顏料，及其應用。"自動分散"一詞如技藝中一般之了解，且在本文中意指具有共價附著在顏料顆粒表面上

五、發明說明(4)

，使得顏料在沒有任一種其他分散劑存在下，形成安定水性分散液之安定基之顏料。

參考圖1，該簡圖說明本發明之較佳方法。基本上，圖1中所示之具體例中，臭氧產生器10自飼入儲存、蒸發及飼入桶15之壓縮氧氣或空氣9產生臭氧，且將臭氧輸送到預混合槽16中。水及顏料亦經由供水管12及供給顏料管14，經過裝置抽氣罩、柵欄及旋轉閥，且具有與粉塵收集系統19相連之出口之固體去除站17，送到預混合槽16中。顏料水及臭氧導入預混合槽中之順序並不特別重要，只要水在臭氧添加前添加即可。較好，在預混合槽16中攪拌反應物。

攪拌可以使臭氧氣泡在水及顏料混合物中劇烈形成下進行、由磁石攪拌裝置進行、或由其他適當之裝置進行。最佳之具體例中，預混合桶16為高速分散機("HSD")。HSD之實例包含以購自如Hockeymer Co.製造廠之由馬達25驅動之G形或F形推進器21。在操作實例中，係使用由Paul Gardner公司製造之高速分散K-葉片。該預混合槽具有具臭氧消除裝置24之與大氣23相通之排氣孔。

為協助攪拌及增加加工效率，一般較好依產生更多更小氣泡之方式導入臭氧，而不是較少且較大之氣泡。

圖1中所示具體例中，反應物係由預混合槽16，經過泵浦20泵浦入分散混合裝置18中。意外的發現加入以臭氧濕潤氧化顏料之分散混合步驟，與未加入分散混合步驟之相同製程相比，會使循環時間降低，增加產率及降低酸價。

本發明可使用，且較好使用額外裝置進行。例如，需使

五、發明說明 (5)

用純化裝置22純化氧化後之反應混合物，以移除含滲透物27之任一副產物、污物、游離酸、鹽等，及希望使用臭氧去除裝置24，以避免臭氧釋出到大氣中。本發明並未限制使用此等裝置。

所有具體例中，本發明之方法均需在水性環境中以臭氧氧化顏料。因此，製程之開始需將水、臭氧及顏料合在一起。然而，將此三種反應物合在一起之順序並不特別重要，但需了解不使用水以氧化顏料(亦即"乾"氧化)並不在本發明之範圍中。因此，可將顏料及水混合在一起，接著導入臭氧，或者先混合臭氧及水，接著導入顏料。

一般較好是經過供水管12將水加到預混合槽16中，且臭氧較好依氣泡加到預混合槽16中，且啟動泵浦20，開始預混合槽16中臭氧及水之循環，經過分散混合裝置18回到預混合槽16中。臭氧及水經過該迴路循環的同時，將顏料緩慢的導入預混合槽16中。該製程依此方式持續，直到顏料充分氧化且變成自動分散為止。自管線26移出所得之自動分散顏料，且置於儲存容器中。

藉由將顏料緩慢添加於水及臭氧之循環混合物中，使反應混合物之黏度維持在低於將顏料一次添加，或先混合顏料及水再導入臭氧所得之黏度。黏度愈低愈有利，因為維持在低黏度會使製程更有效。再者，低黏度混合物會使泵浦、預混合裝置及分散混合裝置之負荷低於高黏度混合物。因此，可使用較小規模之裝置(不犧牲產出)，且其壽命較長，使製程效率得到總體之改善。另外，當依此方式操

五、發明說明(6)

作時，製程基本上成為與批式製程不同之連續製程。

另一具體例中，本發明之方法提供在水性環境下，以臭氧氧化顏料，同時使pH維持在6-8。經發現當氧化混合物之pH降低時，混合物之黏度會增加。黏度愈低基於上述相同之理由而愈有利。相對中性之pH可藉由在反應混合物中添加鹼維持。適當之鹼包含有機及無機鹼，但需注意不可使用在臭氧存在下會氧化之有機鹼。基於此理由，最佳之鹼為無機鹼，尤其是氫氧化鉀及氫氧化鈉。

又另一具體例中，本發明提供以臭氧濕潤氧化顏料，製造酸價低於 $3 \mu\text{moles}/\text{M}^2$ ，且最好低於約 $1.5 \mu\text{moles}/\text{M}^2$ 之自動分散碳黑顏料。在本發明之前，一般相信自動分散顏料需要相對高的酸價(例如EP 0 896 986中之教示)，以在水中形成安定的分散液。本發明者與該看法相反，發現藉由使臭氧、水及顏料之混合物進行至少一分散混合步驟，可製備具有酸價在約0.7至 $1.40 \mu\text{moles}/\text{M}^2$ 至約 $2.5 \mu\text{moles}/\text{M}^2$ 間之顏料安定分散液。

本發明中，酸價係藉由中和水性分散液中預定重量之顏料所需鹼或胺之體積測定。酸價係以毫莫爾每克(毫莫爾/克)之顏料，或微莫爾每平方米顏料表面積($\mu\text{moles}/\text{M}^2$)表示。

以45wt%(11.7N)KOH中和混合物時，酸價(毫莫爾每克)係以下列方程式計算：

五、發明說明(7)

$$\text{酸價(毫莫爾/克)} = \frac{\text{KOH毫升} \times 11.7\text{N}}{\text{樣品重(克)} \times \text{wt\%顏料}}$$

使用下列方程式，將酸價轉化成微莫爾每平方米：

$$\text{酸價(毫莫爾/平方米)} = \frac{\text{酸價(毫莫爾/克)}}{\text{表面積(平方米/克)}} \times \frac{1000 \text{微莫爾}}{\text{毫莫爾}}$$

當分散液之pH超過7時，一般使用0.025N HCl回滴定，以定量過量之鹼("鹼或胺")：

過量鹼 (毫莫爾/平方米)	=	$\frac{\text{HCl之毫升} \times 0.025\text{N}}{\text{顏料wt\%} \times \text{樣品重(克)} \times \text{表面積(平方米/克)}}$	×	$\frac{1000 \text{微莫爾}}{\text{毫莫爾}}$
------------------	---	--	---	--------------------------------------

分散液之酸價係藉由自總酸價減掉過量之鹼溶劑。酸測量之標準偏差經測定約1.4%。相當意外且與直覺相反的是具有相對低酸價(亦即低於約 $3 \mu\text{moles}/\text{M}^2$)之經處理碳黑顏料比高酸價顏料形成更安定之分散液。然而，該發現係肇因於當研磨過程中以臭氧進行就地表面改質時，因分散混合步驟產生之較少游離酸之顏料上之更均勻官能基分布。使用同時發生之臭氧/分散製程亦可使粒徑分布更均勻，尤其是過大之顆粒會更少。

本製程中所用臭氧產生之方式並沒有限制。一般而言，較好使用市售之臭氧產生裝置。此種裝置產生含1-20重量%臭氧之氣流，其對本發明已足夠。臭氧係使用例如浸漬

五、發明說明(8)

管，在流速每分鐘3至5升下導入預混合槽16之底部。當使用氧氣當作飼入氣體時，臭氧之濃度維持在5.0至6.5wt%，當使用空氣當作飼入氣體時，為2.0至3.5wt%。最好使用氧氣當作臭氧之載體氣體，但亦可使用惰性氣體。最好，使用包括約6wt%臭氧之氧氣流。

除水、臭氧、顏料及鹼外，反應混合物中亦可使用其他添加劑。例如添加過氧化氫顯示可縮短循環時間，且降低需在純化步驟中移除之鹽之形成。另外，若需要亦可將物理吸收分散劑或顏料潤濕劑添加於反應混合物中。物理吸收分散劑與顏料潤濕劑之實例為熟習本技藝者所熟悉，且包含下述之構造聚合物分散劑，市售無規及構造分散劑(例如環氧乙烷衍生之烷基酚)，分散劑族購自BYK Chemic，且分散劑及潤濕劑揭示於Manufacturing Confectioners Publishing Company, Glen Rock, NJ公佈之McCutcheon's乳液及清潔劑中，當然，本發明之優點為未使用此種分散劑，因此若使用，其用量應不是未經臭氧處理之安定分散液所需之量。

本發明之方法一般係用於藉由氧化賦予自動分散之所有類型之顏料。換言之，本製程可用於黑色及有色顏料，尤其是表面上含有芳香系基或含碳-碳雙鍵基之任一種有色顏料。由於有色顏料一般更不易賦予自動分散，因此本發明最適於碳黑顏料，但並非排除有色顏料。

顏料之物理性質及組合物為達到高品質效能噴墨油墨及塗料重要之因素。本發明中，所用顏料種類並未特別限制

五、發明說明 (9)

。針對噴墨油墨之應用，較好使用主要粒徑小於30毫微米之顏料。以BET法測量之表面積會明顯的影響得到自動分散顏料之操作條件。顏料表面積愈高，通常需要更長之循環時間。本發明中使用各種碳黑，包含由Degussa公司製造之FW-18及FW-200。FW-18主要粒徑為15毫微米，且BET表面積為260 M²/g。FW-200主要粒徑為13毫微米，且BET表面積為460 M²/g。亦可使用許多其他之碳黑顏料，如購自Columbian Chemicals公司之Raven 5000, Raven 3500, CD 2038, CD7035, CD6026, CD7004，購自Degussa公司之FW-1, Printex 150T, Color Black S160, Special Black 6及購自Cabot之Vulcan XC72R, Monarch 1000及Monarch 880。

一般可用於本發明之製程中，形成自動分散顏料之有色顏料為藍色顏料，如Sun化學公司之Sunfast藍，紅色顏料如Bayer公司之Indofast Brilliant Scarlet，Sun化學公司之Sunfast品紅，綠色顏料如BASF公司之Heliogen綠，黃色顏料如Sun化學公司之Sunbrite黃，Ciba化學公司之黃色131AK。

如上述，依具體例較好或必要使水、臭氧及顏料之混合物進行至少一分散步驟。大部分之混合或攪拌應用包含液體、液體-固體、或液體-氣體之泵浦及質量流。混合之強度可藉由輸入能量或有效之剪切速率特性化。混合之有效剪切速率通常為50至200 sec⁻¹(James Y. Oldshue, "流體混合技術", p.29, 1983)，分散混合或分散則為200至20,000 sec⁻¹(Temple C. Patton, "漆料流動及顏料分散" p. 356,

五、發明說明 (10)

1979)。據此，此處所用"分散混合"一詞係指可提供至少 200sec^{-1} 剪切速率之混合操作。此種習知之裝置，如介質研磨機、磨耗機、槌磨機、Microfluidizer[®] (Microfluidics公司)、均質機、射出研磨機、流體研磨機、及類似之高能分散裝置均可使用，以利本發明。

分散混合步驟所用裝置之類型部分係依欲氧化顏料之種類及顏料特性而定。通常，與碳黑顏料相比，有色顏料需較高能量之混合，且所謂"酸性"顏料所需之能量則比"中性"顏料低。先前狀態並非指除非選擇適當之混合裝置，否則無法進行製程，而是指若選擇之裝置缺乏足夠之能量，則需超過一次之分散混合步驟。通常，發現製程中可充分的進行使混合物介質研磨且通過許多位在液體壓力至少為 $1000\text{ psi}(70\text{ kg/cm}^2)$ 之液體射出作用室中之噴嘴(亦即如Microfluidizer[®]中所產生般)，且為最佳。

氧化及分散混合步驟後，顏料混合物較好經純化。純化步驟中，自顏料混合物中移除鹽(本文中稱之為"脫鹽")，且使混合物過濾及離心。脫鹽製程較好以超過濾進行。此時，若需要可藉由移除部分水濃縮顏料混合物。純化前，較好停止臭氧流，且對預混合槽16抽氣，以釋出任一未反應之臭氧，當然除非製程係如上面建議之連續製程進行。未反應之臭氧輸送到臭氧去除裝置24中，且抽送至大氣中。

最好顏料在進行分散混合步驟之後緊接著進行純化。換言之，自預混合槽16抽取欲純化之顏料並非較佳，較好係自離開分散混合裝置18之流中抽取。其理由如操作例中證

五、發明說明 (11)

明，為可得到更安定且更可靠之噴墨油墨(如時間之函數般，以墨水匣損壞之數目測量)。

本發明製程中所用顏料之濃度並沒有特殊之標準，且可比製程本身限制使用更多類功能之顏料及更多類製程中所用之裝置。然而，通常最大量之顏料應不超過50wt%。對於製程效率而言，較佳之顏料濃度為5-20wt%，由其是約10wt%。

以本發明之方法製備之自動分散顏料對噴墨油墨尤其適用。據此，其一具體例中，本發明提供此種油墨。一般而言，噴墨油墨包括水性載劑、著色劑及各種添加劑。添加劑係經選擇，以得到所需性質或作用之油墨，例如可能需要符合特殊噴墨印表機所需之油墨，或提供均衡之光安定性、抗污性、黏度、表面張力、光學密度、黏著性或結皮抗性之油墨。

水性載劑介質

水性載劑介質為水或水與至少一種水溶性或水互溶性(統稱之為"水溶性")有機溶劑之混合物。適用混合物之選擇係依特殊應用之需求而定，如所需之表面張力及黏度、油墨之乾燥時間、及印刷油墨之基材種類而定。可選用之代表性水溶性有機溶劑係揭示在美國專利第5,085,698號中，該揭示在此提出供參考。水性載劑介質較佳者為水與多氫醇如二乙二醇之混合物。

若使用水及水溶性溶劑之混合物，則水性載劑介質一般含約30%至約95%之水，其餘(亦即70至5%)則為水溶性溶

五、發明說明 (12)

劑。較好，水性載劑介質為60至95wt%，最好85至95wt%之水。全部油墨組合物之70至99.8wt%為水性載劑介質，最好為90至99wt%。

著色劑

本發明油墨中之著色劑為以上述製程製備之自動分散顏料。若需要，亦可使用其他著色劑，如一般顏料或染料，與本發明之自動分散顏料合併。

所用顏料包括各類有機及無機顏料，單獨使用或併用。顏料顆粒需夠小到足以使油墨自由流經噴墨列印裝置，尤其是在直徑通常在10微米至50微米之射出噴嘴處。粒徑亦會影響顏料之分散安定性，其為油墨壽命之重要因子。微小顆粒之Brownian移動會協助防止顆粒沉降。其亦需要使用小顆粒，使顏色強度最大。所用粒徑之範圍約為0.005微米至約15微米，較好0.005至5微米，且最好為0.01至0.3微米。

油墨可含達到約30wt%之顏料，但對於大部分之噴墨印刷應用為全部油墨組合物之1至15wt%，較好約1至8wt%。

油墨組合物中所含染料之顏色及量大部分可選擇，且主要係依油墨所欲達到之印刷顏色、染料顏色及其濃度而定。低濃度染料無法達到適當之顏色色彩，但高濃度會使列印頭效能不良，或得到無法接受之黑色。通常，若使用染料，其含量油墨組合物之總重量為準，為0.01至20wt%，較好為0.05至8wt%，且最好為1至5wt%。

分散劑

五、發明說明 (13)

若油墨含除本發明之自動分散顏料外之一般顏料，則亦需要使用分散劑，以分散一般之顏料。對噴墨油墨較佳之分散劑為聚合物分散劑，且最佳者為具有保護、蜂巢或分枝結構之聚合物分散劑(所謂的"構造型聚合物")。

噴墨油墨中適用之聚合物分散劑為熟習本技藝者所習知，本文中不需詳細討論。噴墨油墨中最佳之分散劑係揭示於美國專利第4,597,794、美國專利第5,085,698、美國專利第5,272,201號及EP 0 556 649中。所有揭示均在此提出供參考。

添加劑

該油墨可含通常用於噴墨油墨中之其他添加劑。例如，可使用介面活性劑改變表面張力，以及油墨滲入印刷介質中為最大。然而，介面活性劑對於油墨中之顏料安定性有副作用，因此需謹慎的選擇適當之介面活性劑。另外，特殊介面活性劑之選擇與欲列印之介質種類相當有關。對於水性油墨，介面活性劑之含量以油墨之總重為準，為0.01至5 wt%，且較好為0.2至2 wt%。

殺蟲劑如 Dowicides[®] (Dow Chemical, Midland, MI), Nuosept[®] (Huls America, Inc., Piscataway, NJ), Omidines[®] (Olin Corp., Cheshire, CT), Nopcocides[®] (Henkel Corp., Ambler, PA), Troysans[®] (Troy Chemical Corp., Newark, NJ)及苯甲酸鈉均可用於油墨組合物中，以抑制微生物之成長。亦可包含隔離劑如EDTA，以消除重金屬雜質有害之作用。亦可添加其他已知之添加劑如濕潤劑、黏度改良劑等，以

五、發明說明 (14)

改善油墨組合物之各種性質。

使用自動分散顏料優主要優點之一為油墨之黏度極低，因此可添加各種添加劑，得到印刷呈像所需之性質。例如，由專利文獻已知，當某些類之聚合物結合劑添加於噴墨油墨中時，會降低例如當列印之文件劃上辦公用螢光筆時，油墨受污損之傾向；可降低油墨在清洗過程中洗掉之傾向；可增加油墨對疏水性表面之黏著，如辦公室用投影片或乙烯基材；及可用於改善印刷油墨對磨耗之抗性。例如見EP 0 974 607; US 6,040,358; EP 0 851 014; US 5,912,280及US 6,005,023，此等揭示均在此提出供參考。

因此，最好本發明之油墨含一種或多種聚合物結合劑，以得到此種有用之性質。

油墨製備及性質

油墨係藉由將本發明之半分散顏料、水性載劑、任一種額外之著色劑及任一種添加劑混合在一起製備。若使用一般顏料當作額外之著色劑，則需製備顏料與所選用分散劑之分散液。分散液之製備為熟習本技藝者所習知。

通常希望以濃縮之形式製備此等噴墨油墨。濃縮之噴墨油墨在稀釋成噴墨印刷系統中適用之濃度。該技術可自設備中製備更大量之油墨。使用前濃縮液再以含水溶性結合劑添加劑之適當溶劑稀釋成所需濃度。藉由稀釋，可針對特殊之應用，將油墨調整至所需之黏度、顏色、色彩、飽和密度及印刷區域之覆蓋。

其一較佳之自動分散油墨濃縮液包括水及顏料，其中顏

五、發明說明 (15)

料之平均粒徑低於0.2微米，且以津塔(zeta)電位測量之電荷密度低於-50mv。

另一較佳之自動分散顏料濃縮液包括水及顏料，其中顏料之導電性低於0.15 S/m(Seimen/m)，且平衡離子少於0.15莫爾/升。

噴射速度、液滴之分離長度、液滴大小、及流動安定性受油墨之表面張力及黏度之影響極大。適用於噴墨列印系統之噴墨油墨之表面張力應在約20達因/公分至約70達因/公分之間，且更好在30達因/公分至約70達因/公分之間。可接受之黏度不大於20 cp，且較好在約1.0 cp至約10.0 cp之間。油墨具有與廣範圍之噴射條件相容之物理性質，亦即熱噴墨列印裝置之驅動電壓與脈衝寬度，drop-on-demand裝置與連續裝置之壓力元件之驅動頻率，以及噴嘴之形狀及大小。其可配合各種噴墨印表機使用，如連續式、壓電型drop-on-demand式及熱或氣泡型噴射drop-on-demand式。該油墨具有長期極佳之儲存安定性，且不會阻塞噴墨裝置。可快速且精確的將油墨固著在呈像紀錄材料上，如紙張、織物、薄膜、等。列印之油墨影像具有清晰之色調、高密度、極佳之耐水性及耐光性。再者，油墨不會腐蝕與其接觸之噴墨列印裝置之漆料。

操作例

本發明將以下列實例進一步說明(但不限)，其中之份及%均為重量，除非另有說明。除非另有說明，臭氧係使用由PCI-WEDECO製造之臭氧產生器型號GL-1，使用空氣或工

五、發明說明 (16)

業級氧氣當作飼入氣體產生。粒徑係使用 Honeywell 製造之 Microtrac® UPA150 型分析儀測定。黏度係使用 Brookfield Instruments 製造之具有 UL 變壓器之 Brookfield 黏度計測定。光學密度係使用 MacBeth 密度計測定。

實例 1

將 600 克 FW-18 置於具有 4,400 克去離子水之 HSD 槽中。尖端速度維持在 5.5 米/秒，在以臭氧處理前預潤濕顏料 30 分鐘，接著於臭氧處理期間增加至 11 米/秒。臭氧濃度維持在 5.5 至 6.0 wt%，且以 4.5 升/分之流速飼入 HSD 槽中。處理 3 小時後，將氫氧化鈉添加於混合物中，使其 pH 增加至 7。pH 調整後，混合物再循環經過 Microfluidizer® M110F 5 小時。將氫氧化鈉週期性的添加於混合物中，使 pH 維持在 6.5 至 7.5 之間。產物自動分散且在室溫下儲存 6 個月後，沒有任何的顆粒沉降或凝聚。

實例 2

將 600 克 FW-18 及 250 克過氧化氫加入具有 5,150 克去離子水之 HSD 槽中。操作條件與實例 1 中所述相同，但在添加氫氧化鈉使 pH 增至 7 之前進行四小時預處理。調整 pH 後，使混合物通過 Microfluidizer® M110F 四小時，且週期性的調整 pH，使 pH 維持在 6.5 至 7.5 之間。混合物使用薄膜孔隙尺寸評等為 100,000 分子量之 A/G Technology 製造 UFP-100E 匣之超過濾純化。純化製程係藉由以 10 至 15 升/分鐘之流速，將容器中之混合物泵浦到匣中進行。匣之輸入壓力維持在 3 至 5 psig (210.9-351.5 g/cm²)。混合物通過匣後，使混合物循環

五、發明說明 (17)

回到容器中，同時移除滲過薄膜之液體。去離子水週期性的添加於容器中，以補充移除之滲透液，使得過濾產物之量維持與起始物質相同。超過濾洗滌循環定義為移除之滲透液與起始混合物之體積比。該實例中，全部進行五次循環。所得顏料自動分散，且沒有沉降或凝聚。

實例3

將600克FW-18加入含5400克去離子水之HSD槽中。操作條件如實例2，但使用氫氧化鉀中和混合物，且再添加中和劑前進行六小時處理。混合物於Microfluidizer®中處理三小時。混合物以二此洗滌循環之超過濾純化。所得顏料自動分散且安定。

實例4

將600克FW-18加入含4,400克去離子水之HSD槽中。操作條件如實例3，但使混合物在Microfluidizer®中處理5小時。混合物以四次洗滌循環之超過濾純化。

實例5

將650克FW-18加入含4,350克去離子水之HSD槽中。操作條件如實例2，但使混合物在Microfluidizer®中處理6小時。混合物以四次洗滌循環之超過濾進一步純化。

實例6

將400克Degussa之FW-200加入含3,600克去離子水之槽中。操作條件如實例1，但使混合物經超過濾洗滌三次循環。該混合物自動分散且沒有任何沉降或凝聚。

實例7

五、發明說明 (18)

將 200 克 Degussa 製造之碳黑 FW-18 加到具 3,800 克去離子水之圓桶槽中。混合物在尖端速度為 3.5 m/sec 下攪拌，預潤濕顏料。將濃度 6 wt% 之臭氧以 4 升/分鐘之流速加入混合槽中。處理二小時後，尖端速度增加到 6.9 米/秒，以增加混合強度。混合物再經過 Microfluidizer[®] 處理，同時在持續以臭氧處理 5 小時。該混合物為經過超過濾洗滌。

實例 8 (比較用)

將 200 克 Degussa 製造之碳黑 FW-18 加到具 3,800 克去離子水之圓桶槽中。混合物在尖端速度為 3.5 m/sec 下攪拌，預潤濕顏料。將濃度 6 wt% 之臭氧以 4 升/分鐘之流速加入混合槽中。處理二小時後，尖端速度增加到 6.9 米/秒，以增加混合強度。全部處理時間為 5 小時。一天內混合物在容器底部具有實質之顆粒沉降。

實例 9 (比較用)

將 400 克碳黑 FW-18 加到具 3600 克去離子水之實例 8 中所用槽中。將濃度 3 wt% 之臭氧以 5 升/分鐘之流速加入混合槽中。尖端速度維持在 3.5 m/sec 下處理第一小時，接著增加至 6.9 m/sec。全部進行 20 小時處理。該混合物並未發現沉降，然而，混合物於數天後凝聚。

實例 1-9 之加工條件及物理數據列於下表 1 中。數據顯示以具有分散混合或分散步驟之製程製備之顏料，與未經分散混合步驟之製程處理之顏料相比，粒徑明顯的較低，且粒徑分佈明顯的較狹窄。另外，數據顯示以分散混合步驟顏料製備可產生安定、自動分散之顏料，但未經分散混合

五、發明說明 (19)

步驟處鋰之顏料則不安定。數據亦顯示本發明之方法可產生酸價低於約 $3 \mu \text{moles}/\text{M}^2$ 之安定、自動分散之黑色顏料，且相對於先前技藝之潤濕臭氧氧化製程更快、更有效率之方法。

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

	顏料 (重量%)	製程時間(小時)		中和試劑	pH	超過濾 洗滌循環	粒徑(mm)		酸價 (微莫 耳/米平方)	Comments
		HSD	MF 分散				D50	D90		
Ex. 1	12	3	5	NaOH	6.3	0	106	169	0.71	自動分散&穩定
Ex. 2	10.5	4	4	NaOH	6.9	5	86	144	1.28	自動分散&穩定
Ex. 3	10.5	6	3	KOH	7.36	2	90	154	1.4	自動分散&穩定
Ex. 4	10.5	6	5	KOH	6.2	4	92	163	0.99	自動分散&穩定
Ex. 5	12	4	6	NaOH	6.6	4	100	187	1.03	自動分散&穩定
Ex. 6	10	5	6	NaOH	6.8	3	94	139	1.75	自動分散&穩定
Ex. 7	5	2	5	---	2.55	0	90	159	1.12	自動分散&穩定
Ex. 8	5	5	0	---	2.6	0	138	270	0.66	沈降
Ex. 9	10	20	0	---	2.8	0	156	249	4.6	凝聚

表 1

裝 訂 線

五、發明說明 (21)

噴墨油墨配方

本發明之用途係藉由自實例1-5之自動分散顏料製備噴墨油墨。油墨係藉由再攪拌下將下列成分(重量份)混合在一起，形成均勻混合物製備。

實例10(比較用)

比較用油墨係依據美國專利第5,519,085號，使用為處鋰之FW-18顏料及包括聚合度分別為3.6、13.6及10.8之ETEGMA之A嵌段、BzMA之B嵌段及MAA之C嵌段之ABC三嵌段聚合物分散劑如下列般製備：

將291.3克THF加入裝置機械攪拌器、溫度計、N₂輸入、乾燥管輸出、及添加漏斗之3升瓶中。再添加觸媒四丁基銨間-氯苯甲酸酯(0.44毫升之1.0 M乙晴溶液)。注入起始劑1,1-雙(三甲基矽氧基)-2-甲基丙烯(20.46克,0.0882 M)。啟動飼入物I[四丁基銨間-氯苯甲酸酯，0.33毫升之1.0M乙晴及THF溶液，16.92克]，且於185分鐘內添加。在0.0分鐘時啟動飼入物II[三甲基甲矽氧基甲基丙烯酸酯，152.00克，0.962 M]，且於45分鐘內添加。飼入物II完全(超過99%之單體反應)後100分鐘即80分鐘，啟動飼入物III[甲基丙烯酸苄酯，211.63克，1.20 M]，且在30分鐘內添加。飼入物III完全(超過99%單體反應)後四十分鐘，啟動飼入物IV[乙氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯，78.9克，0.321 M]，且於30分鐘內添加。400分鐘時，將73.0克甲醇及111.0克2-吡咯啉酮添加於上述溶液中，且開始蒸餾。蒸餾之第一階段中，移除352.0克之物質。接著再添加340.3克2-吡咯啉酮，且在蒸除

五、發明說明 (22)

另外之81.0克物質。最後，再添加全部86.9克2-吡咯啉酮。最終聚合物之固成分為40.0%。

成分	實例10	實例1-5
水	77.8	79.9
顏料	3.75	3.75
2-吡咯啉酮	9.0	9.0
Liponics® EG-1	5.0	5.0
異丙醇	2.0	2.0
正-丙醇	0.2	0.2
Proxel®(Avecia 之殺蟲劑)	0.125	0.125
ABC三嵌段分散劑	1.875	0

列印試驗

將製備之油墨加到HP51645A型噴墨匣(Hewlett-Packard)中，且使用DeskJet 870C噴墨印表機(Hewlett-Packard)列印在平坦之紙上。油墨之安定性係藉由測量油墨進行冷凍/解凍循環(亦即在-20℃8小時，接著在60℃下4小時)之前及之後之粒徑測定。數據列於下表中。數據顯示本發明之油墨具有較高之光學密度(再添加相同顏料下)、較低之黏度，及至少如添加一般顏料之噴墨油墨般安定。

五、發明說明 (23)

	黏度 cps@25°C	粒徑(毫微米)		表面張力 達因/公分	pH	光學 密度
		D50前	D50後			
實例1	2.34	98.2	94.7	69.7	5.5	1.43
實例2	3.05	73.6	76	69.4	6.74	1.38
實例3	2.98	81.9	84.5	70.2	6.69	1.37
實例4	2.4	88.3	88.2	69.4	6.49	1.45
實例5	2.56	97.3	102.1	70.2	6.5	1.5
實例10	3.0	100	105	54	8.0	1.15

為證明製程中使用分散混合步驟當作最終步驟之優點，油墨係使用自動分散碳黑顏料。其一實例中，使顏料經過Microfluidizer® M110F，接著立即純化。另一實例中，顏料自HSD桶純化。將顏料加到HP51645A噴墨匣(Hewlett-Packard)中，且在噴嘴下移位置下儲存6週。再將墨水匣置於印表機中，且測定未受損噴嘴之數目。針對由HSD桶純化之顏料之受損噴嘴之平均數目與由Microfluidizer®純化樣品之平均4.3比較為15.1。

實例11

將500克Sun化學公司之含49.01% Sunfast blue PB 15:3顏料之水添加於具有4,502克去離子水之HSD槽中。HSD尖端速度維持在3.9 m/sec，預潤濕顏料30分鐘。混合物再以7.5%臭氧處理三小時。將臭氧以1.5升/分鐘之流速飼入槽底。混合物中添加氫氧化鋰，使pH增加至7.2。尖端速度再

五、發明說明 (24)

增加至 8 m/s，且使混合物循環經過 Microfluidizer® M110F 全部 23 小時。將氫氧化鋰週期性的添加於混合物中，使 pH 維持在 7.0 至 8.5 之間。混合物再以超過濾 UFP-500E9A 匣 5 次洗滌循環純化。所得顏料之平均粒徑為 154 毫微米，且酸價為 3.47 為莫爾/平方米。混合物自動分散且在 60°C 至 -20°C 間之一系列熱循環後不會沉降或凝聚。使用標準噴墨油墨載劑，自該分散抑制備油墨，且顏料濃度為 3.5%。使用熱噴墨印表機印出油墨，得到在平坦紙上為 1.05 之相對光學密度。

實例 12

將 200 克 Bayer 公司之 Indofast Brilliant Scarlet R-6335 PR123 添加於具有 3800 克去離子水之 HSD 槽中。HSD 尖端速度維持在 2 m/sec，預潤濕顏料 60 分鐘。混合物再以 8.6% 臭氧處理二小時。將濃度為 8.4 至 9.6% 之臭氧以 4.5 升/分鐘之流速飼入槽底。混合物中添加氫氧化鋰，使 pH 增加至 8.0。混合物再使用 0.5 毫米 YTZ 介質，在 80% 負荷下循環經過 Eiger Minimill M750。研磨機於循環研磨過程中維持在 4000 RPM。進行全部 16 小時之臭氧處理同時研磨。將氫氧化鋰週期性的添加於混合物中，使 pH 維持在 7.0 至 7.5 之間。所得顏料之平均粒徑為 112 毫微米。酸價為 33.3 微莫爾/平方米。再將 74 克水中固成分 15% 之丙烯酸系水溶性聚合物添加於混合物中。具有聚合物之混合物再於 M750 中進行 8 小時，接著以超過濾 5 次洗滌循環純化。得到 97 毫微米之平均粒徑。所得顏料在 60°C 下 3 週後仍安定，沒有任何沉降或凝聚。

五、發明說明 (25)

。使用標準噴墨油墨載劑，自該分散抑制備油墨，且顏料濃度為3.5%。使用熱噴墨印表機印出油墨，得到在平坦紙上為0.74之相對光學密度。

實例13

將694克含50%固成分壓縮餅之Sun化學公司之PR122 Sunfast品紅(428-5024)添加於具有2773克去離子水之HSD槽中。HSD尖端速度維持在5.3 m/sec，在臭氧處理前預潤濕顏料2小時。臭氧處理過程中之尖端速度維持在5.3 m/sec。臭氧之濃度維持在8.0-9.4wt%，且以1.4-1.8升/分鐘之流速飼入HSD槽底。混合物中每小時添加氫氧化鉀，維持pH為6。臭氧處理之第一個8小時中，每小時一次的將20-100%之體積飼入經過Eiger minimill，循環1-5分鐘，接著回到HSD槽中。接著將KOH添加於樣品中，使pH上升至8。樣品再經AG Technology Corp., Needham, MA之可滲透薄膜匣式過濾器過濾，移除過量之鹽。臭氧處理下一7小時中，變成於5-Star Technologies, Cleveland之Controlled Cavitation單元中，OH臭氧化、添加KOH且超過濾降低粒徑。Controlled Cavitation單元中之總駐留時間為150分鐘。得到之最終粒徑為103毫微米，且98%之顆粒小時<204毫微米。該方法之產物持續自動分散，4週後再60℃下加速老化。使用標準噴墨油墨載劑，自該分散抑制備油墨，且顏料濃度為3%。使用熱及加壓噴墨列印頭印出油墨。

圖式元件符號簡單說明

<u>符號</u>	<u>意義</u>
-----------	-----------

五、發明說明 (26)

- 9 壓縮氧氣或空氣
- 10 臭氧產生器
- 12 供水管
- 14 供給顏料管
- 15 槽
- 16 欲混合槽
- 17 固體去除站
- 18 分散混合裝置
- 19 粉塵收集系統
- 20 泵浦
- 21 推進器
- 22 純化裝置
- 23 大氣
- 24 臭氧消除裝置
- 25 馬達
- 26 管線
- 27 滲透物

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 自動分散顏料及其製造和使用方法)

本發明係提供一種在水溶液環境中以臭氧化顏料之方法，其係使臭氧、水及顏料之混合物進行分散混合操作；及/或使混合物之pH維持在6-8之間，因此顏料會自動分散，且較好酸價低於 $3 \mu \text{ moles/M}^2$ 。本發明亦提供本方法之顏料及含自動分散顏料之噴墨油墨。

英文發明摘要 (發明之名稱： SELF-DISPERSING PIGMENT AND
PROCESS OF MAKING AND USE OF
SAME)

A process is provided in which a pigment is oxidated with ozone in an aqueous environment in which the mixture of ozone, water and pigment is subjected to a dispersive mixing operation; and/or the pH of the mixture is maintained in a range of 6-8, whereby the pigment is self-dispersing and preferably has an acid value of less than $3 \mu \text{ moles/M}^2$. Pigments from this process and ink jet inks containing the self-dispersing pigments, are also provided.

六、申請專利範圍

1. 一種製造自動分散顏料之方法，其步驟包括在水性環境中以臭氧使顏料氧化，同時使該顏料進行至少一次提供至少 200 秒^{-1} 之有效剪切速率之分散混合操作。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該分散混合操作包括使臭氧、顏料及水性介質之混合物進行選自由介質研磨及使混合物通過液體壓力至少 1000 psi 之液態噴射作用室中之許多噴嘴所組成之群之操作。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法係在將pH值維持在6至8之間進行。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該顏料係氧化至低於 $3 \mu \text{ moles/M}^2$ 之酸價。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其進一步包括純化該自動分散顏料之步驟。
6. 一種製造自動分散顏料之方法，其步驟包括在水性介質中以臭氧使該顏料氧化，且同時將pH維持在6至8之間。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該顏料係氧化至低於 $3 \mu \text{ moles/M}^2$ 之酸價。
8. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該顏料係在水性介質中以臭氧氧化，同時使該顏料進行至少一次提供至少 200 秒^{-1} 之有效剪切速率之分散混合操作，包括使臭氧、顏料及水性介質之混合物進行選自由介質研磨及使混合物通過液體壓力至少 1000 psi 之液態噴射作用室中之

六、申請專利範圍

許多噴嘴所組成之群之操作。

9. 如申請專利範圍第6項之方法，其進一步包括純化該自動分散顏料之步驟。
10. 一種製造自動分散顏料之方法，其步驟包含在水性介質中以臭氧使顏料氧化至低於 $3 \mu\text{moles}/\text{M}^2$ 之酸價，且純化該自動分散顏料。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該方法係在將pH值維持於6至8之間進行。
12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該顏料係在水性介質中以臭氧氧化，同時使該顏料進行至少一次提供至少 200秒^{-1} 之有效剪切速率之分散混合操作，包括使臭氧、顏料及水性介質之混合物進行選自由介質研磨及使混合物通過液體壓力至少1000 psi之液態噴射作用室中之許多噴嘴所組成之群之操作。
13. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之方法，其中該顏料之含量達到50重量%。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該顏料之含量為5至20重量%之間。
15. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之方法，其中該水性環境包含過氧化氫。
16. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之方法，其中該臭氧包括在載劑氣體中佔1至20重量%之臭氧。
17. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之方法，其中該顏料為碳黑。

六、申請專利範圍

18. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之方法，其中該顏料為有機著色顏料。
19. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之方法，其中該方法進一步包括使臭氧、顏料及水性介質之混合物進行包括在高速分散裝置中攪拌混合物之預混合操作。
20. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之方法，其中該顏料係氧化至低於 $1.5 \mu\text{moles}/\text{M}^2$ 之酸價。
21. 如申請專利範圍第1至12項中任一項之方法，其中該顏料係氧化至介於 $0.7 \mu\text{moles}/\text{M}^2$ 至 $2.5 \mu\text{moles}/\text{M}^2$ 之酸價。
22. 如申請專利範圍第3、6或11項之方法，其中該pH值係藉由添加鹼維持。
23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該鹼係選自由氫氧化鉀及氫氧化鈉所組成之群中。
24. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法係在將pH值維持於6至8之間進行，該顏料係氧化至具有小於 $3 \mu\text{moles}/\text{M}^2$ 之酸價，且該顏料係碳黑，並且進一步包括純化該自動分散顏料之步驟。
25. 一種如申請專利範圍第4、7、10或24項中任一項之方法所獲得之自動分散顏料，其具有小於 $3 \mu\text{moles}/\text{M}^2$ 之酸價。
26. 如申請專利範圍第25項之自動分散顏料，其中該顏料係在無任何額外分散劑存在下形成一穩定水性分散液。
27. 一種如申請專利範圍第20項之方法所獲得之自動分散顏

六、申請專利範圍

料，其具有小於 $1.5 \mu \text{ moles/M}^2$ 之酸價。

28. 一種如申請專利範圍第21項之方法所獲得之自動分散顏料，其具有介於 $0.7 \mu \text{ moles/M}^2$ 至 $2.5 \mu \text{ moles/M}^2$ 之酸價。
29. 一種噴墨油墨組合物，其包括水性載劑及著色劑，其中該著色劑包括如申請專利範圍第25項之方法製備之自動分散顏料。
30. 一種噴墨油墨組合物，其包括水性載劑及著色劑，其中該著色劑包括如申請專利範圍第27項之方法製備之自動分散顏料。
31. 一種噴墨油墨組合物，其包括水性載劑及著色劑，其中該著色劑包括如申請專利範圍第28項之方法製備之自動分散顏料。
32. 一種油墨濃縮液組合物，其包括水性載劑及著色劑，其中該著色劑包括如申請專利範圍第25項之自動分散顏料，其中該顏料之平均粒徑低於0.2微米，且以津塔(zeta)電位測量之電荷密度低於-50mv。
33. 一種噴墨油墨組合物，其包括水性載劑及著色劑，其中該著色劑包括如申請專利範圍第25項之自動分散顏料，其中該顏料之導電性低於 0.15 S/m (seimen/米)，且具有低於0.15莫爾/升之平衡離子。