



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201008639 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：098123269

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 09 日

(51)Int. Cl.：

B01F17/52 (2006.01)

C08F212/36 (2006.01)

C08F220/06 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

C08F220/36 (2006.01)

C09D11/02 (2006.01)

B41J2/01 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/23

英國

0813433.0

(71)申請人：富士軟片影像著色有限公司 (英國) FUJIFILM IMAGING COLORANTS LIMITED
(GB)

英國

(72)發明人：羅茲曼 歐文 羅傑 LOZMAN, OWEN ROGER (GB)；威廉 理查 湯瑪斯
WILLIAMS, RICHARD THOMAS (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

製造顆粒狀固體分散液之方法

PROCESS FOR PREPARING A DISPERSION OF A PARTICULATE SOLID

(57)摘要

本發明係關於一種製造顆粒狀固體分散液之方法，該方法包含：以分散劑及液體介質使顆粒狀固體分散；其中該分散劑為獲自或可獲自包含下列各物之組合物之共聚作用的無規共聚物：i)一或多種單烯系不飽和親水性單體；ii)一或多種單烯系不飽和疏水性單體；iii)一或多種二烯系不飽和單體及/或較高級烯系不飽和單體；及 iv)一或多種鏈轉移劑；其中，該分散步驟係藉由降低該顆粒狀固體之粒度的機械處理予以進行。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201008639 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：098123269

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 09 日

(51)Int. Cl.：

B01F17/52 (2006.01)

C08F212/36 (2006.01)

C08F220/06 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

C08F220/36 (2006.01)

C09D11/02 (2006.01)

B41J2/01 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/23

英國

0813433.0

(71)申請人：富士軟片影像著色有限公司 (英國) FUJIFILM IMAGING COLORANTS LIMITED
(GB)

英國

(72)發明人：羅茲曼 歐文 羅傑 LOZMAN, OWEN ROGER (GB)；威廉 理查 湯瑪斯
WILLIAMS, RICHARD THOMAS (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

製造顆粒狀固體分散液之方法

PROCESS FOR PREPARING A DISPERSION OF A PARTICULATE SOLID

(57)摘要

本發明係關於一種製造顆粒狀固體分散液之方法，該方法包含：以分散劑及液體介質使顆粒狀固體分散；其中該分散劑為獲自或可獲自包含下列各物之組合物之共聚作用的無規共聚物：i)一或多種單烯系不飽和親水性單體；ii)一或多種單烯系不飽和疏水性單體；iii)一或多種二烯系不飽和單體及/或較高級烯系不飽和單體；及iv)一或多種鏈轉移劑；其中，該分散步驟係藉由降低該顆粒狀固體之粒度的機械處理予以進行。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製造顆粒狀固體分散液之方法及如此製造之分散液。本發明亦係關於含有該等分散液之墨水。

【先前技術】

WO 2006/064193描述提供適用於噴墨印刷墨水中之經分散顏料的方法。以衍生自單烯系不飽和單體之無規共聚物分散劑塗覆顏料。此等分散劑具有線性結構。接著，使分散劑在顏料周圍交聯。雖然此方法提供具有適用性質的顏料分散液，但持續需要改進該技術。詳言之，尤其在光面介質上需要提供具有改良之耐久性的印刷圖案(prints)。此外，尤其當印刷至普通紙上時，印刷圖案理想地具有良好光學密度。亦需要尋找促使顏料易於研磨以製造具有亞微米平均粒度之粒子分散液的分散劑。就儲存或使用而言該等分散液亦需要為穩定的。本發明試圖(至少部分地)解決一或多個上述問題。

【發明內容】

根據本發明之第一態樣，提供製造顆粒狀固體分散液之方法，該方法包含：

以分散劑及液體介質使顆粒狀固體分散；

其中，分散劑為無規共聚物，其係獲自或可獲自包含下列各物之組合物的共聚作用：

- i) 一或多種單烯系不飽和親水性單體；
- ii) 一或多種單烯系不飽和疏水性單體；

iii) 一或多種二烯系不飽和單體及/或較高級烯系不飽和單體；及

iv) 一或多種鏈轉移劑；

其中分散步驟係由降低顆粒狀固體之粒度的機械處理實現。

較佳地，該方法另外包含在存在顆粒狀固體及液體介質下使分散劑與交聯劑交聯，從而將顆粒狀固體囊封在經交聯之分散劑內的步驟。

顆粒狀固體較佳為不溶於液體介質中之無機或有機顆粒狀固體，或其混合物。

合適顆粒狀固體的實例包括無機及有機顏料；用於油漆及塑膠材料之增效劑及填充劑；液體介質中之分散染料及水溶性染料，該液體介質並不溶解該等染料；光學增白劑；用於溶劑染浴、墨水及其他溶劑塗覆系統之紡織助劑；顆粒狀陶瓷材料；磁性粒子(例如用於磁記錄介質)；殺生物劑；農業化肥；及藥物。顆粒狀固體較佳為著色劑，更佳為顏料。

顏料較佳為碳黑或有機顏料。

較佳顆粒狀顏料為有機顏料，例如，在 Colour Index(1971)第三版及其後續修訂，及其增刊中在標題為「顏料」之章節下所述之任何種類的顏料。有機顏料之實例為來自下列各物之彼等顏料：偶氮(包括雙偶氮及經縮合偶氮)、硫靛藍、陰丹士林(indanthrone)、異陰丹士林、蔥嵌蔥醌、蔥醌、異二苯并蔥酮、三苯二噁嗪、喹吖啶酮

及酞菁系列，尤其銅酞菁及其核部經鹵化之衍生物；以及酸性染料、鹼性染料及媒染染料之色澱。

雖然通常被認為是無機物，但碳黑在其分散性質方面表現得更像有機顏料，且為合適顆粒狀固體的另一實例。

較佳有機顏料為酞菁(尤其銅酞菁顏料)、偶氮顏料、陰丹士林、蔥嵌蔥醌及喹吡啶酮。

較佳無機顆粒狀固體包括：增效劑及填充劑，例如滑石、高嶺土、矽石、重晶石及白堊；顆粒狀陶瓷材料，例如氧化鋁、二氧化矽、氧化鋯、二氧化鈦、氮化矽、氮化硼、碳化矽、碳化硼、經混合氮化矽鋁及金屬鈦酸鹽；顆粒狀磁性材料，例如磁性過渡金屬(尤其鐵及鉻)氧化物，例如， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 ，及摻雜有鈷之氧化鐵、氧化鈣、鐵酸鹽(尤其鐵酸鋇)；及金屬粒子，尤其金屬鐵、鎳、鈷及其合金；及碳黑。特別較佳無機顆粒狀固體為碳黑。氣黑尤佳。

若使用本發明之方法製造用於墨水(例如，噴墨印刷墨水)之顆粒狀固體分散液，則顏料較佳為青色、洋紅色、黃色或黑色顏料。顆粒狀固體可為單一化學物質或包含兩種或兩種以上化學物質之混合物(例如，包含兩種或兩種以上可能具有相同或不同顏色之不同顏料的混合物)。換言之，本發明之方法中可使用兩種或兩種以上不同的顆粒狀固體。

顏料較佳未經表面處理，以便具有共價鍵結至其表面之分散基。較佳地，在無分散劑幫助下，顏料在液體介質

(尤其水)中不可分散。

較佳地，在任何機械處理之前顆粒狀固體具有1微米或1微米以上(例如1微米至100微米)的體積平均粒度。

液體介質可為非極性，但較佳為極性。「極性」液體介質通常能夠形成中等至較強的鍵，例如，如Crowley等人在Journal of Paint Technology，第38卷，1966之第269頁中的名為「A Three Dimensional Approach to Solubility」的論文中所描述。如上述論文中所定義，極性液體介質通常具有5個或5個以上的氫鍵數。

合適極性液體介質的實例包括醚、二醇、醇、多元醇、醯胺及尤其水。

較佳地，液體介質為水或包含水，此係由於水傾向於產生特別穩定且精細之分散。因此，較佳液體介質為含水的。液體介質較佳地包含1重量%至100重量%、更佳10重量%至100重量%、尤其20重量%至90重量%且更尤其30重量%至80重量%的水。其餘較佳為一或多種極性有機液體。特別較佳極性有機液體為異丙醇、二丙二醇及其混合物。

較佳非極性液體介質包括：未經鹵化之芳族烴(例如，甲苯及二甲苯)；經鹵化之芳族烴(例如，氯苯、二氯苯及氯甲苯)；未經鹵化之脂族烴(例如，含有6個或6個以上碳原子之直鏈及支鏈脂族烴，包括完全飽和及部分飽和)、經鹵化脂族烴(例如，二氯甲烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烷)；天然非極性液體(例如，植物油、向日葵油、亞麻

子油、萜類及脂肪酸甘油酯)；及其組合。

液體介質可包含可為極性或非極性液體之液體的混合物。較佳為液體介質之至少一種組份為極性液體，且更佳為液體介質之所有組份均為極性液體。

當液體介質包含一種以上液體時，該液體介質可呈多相液體形式(例如，液-液乳液)，但較佳呈單相(均質)液體形式。

較佳地，除水以外的極性液體為水可混溶性的。

在一較佳實施例中，液體介質包含水及水可混溶性有機液體。該種液體介質較佳，因為其增強機械處理步驟之有效性且加速顆粒狀固體平均粒度之降低。

液體介質中所包含的較佳水可混溶性有機液體包括C₁₋₆烷醇，較佳為甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、環戊醇及環己醇；直鏈醯胺，較佳為二甲基甲醯胺或二甲基乙醯胺；水可混溶性醚，較佳為四氫呋喃及二噁烷；二醇，較佳為具有2至12個碳原子之二醇，例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇及硫代二甘醇；及寡聚烷二醇及聚烷二醇，較佳為二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇及聚丙二醇；三醇，較佳為甘油及1,2,6-己三醇；二醇之單C₁₋₄烷基醚，較佳為具有2至12個碳原子之二醇的單C₁₋₄烷基醚，尤其為2-甲氧基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)-乙醇、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙醇、2-[2-(2-乙氧基乙氧基)-乙氧基]-乙醇及乙二醇單烯丙基醚；環醯胺，

較佳為2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、己內鹽胺及1,3-二甲基咪唑啉酮。如先前所提及之異丙醇及二丙二醇特別較佳。在此等介質中，二丙二醇經證明在輔助機械處理步驟中尤其有效。

液體介質較佳包含水及一或多種、尤其1至3種水可混溶性有機液體。

當水與水可混溶性有機液體均存在於液體介質中時，二者之重量比較佳為99:1至5:95，更佳為95:5至50:50，尤其為95:5至75:25。

該方法可視情況另外包含將分散劑與非溶劑混合以形成分散劑之沈澱，自非溶劑分離所沈澱之分散劑且向新製溶劑中添加所分離之分散劑的步驟。此另外之步驟較佳在分散劑與顆粒狀固體接觸之前進行。通常，非溶劑為非極性液體(例如，己烷)且溶劑為極性液體(例如，水或水與一或多種水可混溶性有機液體之混合物)。

當分散劑包含離子基團時，此等離子基團較佳呈鹽形式。對於酸性基而言，較佳鹽包括鹼金屬鹽、銨鹽及有機胺鹽。對於陽離子基團而言，較佳鹽包括鹵化物、硝酸鹽及硫酸鹽。較佳地，分散劑不具有陽離子基團。

當分散劑包含酸基(例如，羧基及/或磺基)時，該方法較佳地另外包含(例如)使用鹼金屬鹽(尤其氫氧化鈉或氫氧化鉀)中和該等酸基之步驟。

分散劑較佳具有不超過4.0，更佳為1.0至4.0之計算對數P。計算對數P可藉由WO 2005/061087中第9頁第35行至第

10頁第21行所描述之方法來測定，該文獻係以引用的方式併入本文中。

分散劑較佳具有一或多個酸基。酸基較佳為磺酸、磷酸、膦酸及尤其為羧酸。較佳地，分散劑中存在之唯一酸基為羧酸基。

分散劑較佳每分子具有平均兩個或兩個以上且尤其10個或10個以上羧酸基。

在欲使分散劑與交聯劑交聯時，分散劑較佳每分子具有10個或10個以上羧酸基。

羧酸基可以游離酸(-COOH)形式或更佳以鹽形式存在於分散劑中。鹽可為(例如)鹼金屬離子鹽、銨鹽、經取代銨鹽、四級銨鹽或吡啶鹽。

羧酸基可藉由(例如)使含有至少一個羧酸基之一或多個單烯系不飽和親水性單體共聚合而併入分散劑中。該等單體之實例包括衣康酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、丁烯酸，更佳為甲基丙烯酸、丙烯酸及 β 羧基丙烯酸乙酯。

當存在於分散劑中時，羧酸基可用於與交聯劑中對羧酸基具反應性之基團(例如，環氧基、異氰酸酯、噁唑啉、氮丙啶、碳化二亞胺、N-羥甲基)交聯。此外，任何未反應之羧酸基可有助於對抗絮凝及凝集而使最終之經囊封顆粒狀固體穩定。羧酸基作為極性介質且更尤其水性介質中起穩定作用之基團較為有效。

當羧酸基為使分散在液體介質中之最終經囊封之顆粒狀固體穩定的唯一基團且交聯劑具有環氧基時，較佳使羧酸

基對環氧基莫耳過量，以確保在交聯反應完成之後仍有未反應之羧酸基。在一實施例中，羧酸基莫耳數與環氧基莫耳數之比較佳為10:1至1.1:1，更佳為5:1至1.1:1，且尤佳為3:1至1.1:1。

分散劑可視情況具有其他穩定基。穩定基以及該等基團之量的選擇較大程度上視液體介質之性質而定。穩定基傾向於為親水性(例如，對極性液體介質而言)或疏水性(例如，對非極性液體介質而言)。

然而較佳地，分散劑不具有親水性非離子基團。較佳不存在之親水性非離子基團包括聚伸烷基氧基(尤其聚伸乙基氧基)及羥基。

單烯系不飽和親水性單體可能均具有相同化學式，或其可包含兩種或兩種以上(例如，2至10種)不同的單烯系不飽和親水性單體。

單烯系不飽和親水性單體可具有離子及/或非離子親水性基團。離子基團可為陽離子，但較佳為陰離子。陽離子基團與陰離子基團皆可存在以獲得兩性穩定。較佳陰離子基團為可呈如上文描述之游離酸或鹽形式的酚基、磺酸基、硫酸基、膦酸基、多磷酸基、磷酸基及尤其為羧酸基。較佳陽離子基團為四級銨、苯甲烴銨、胍、雙胍及吡錠。此等基團可呈鹽形式，諸如氫氧化物、硫酸鹽、硝酸鹽、氯化物、溴化物、碘化物及氟化物。合適親水性非離子基團為糖苷、醣、吡咯啉酮、丙烯醯胺、羥基、聚(氧化烯)基、聚(氧化乙烯)或聚(氧化丙烯)基，例如式 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

或 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}_{1-4}$ 烷基之基團，其中 n 為 3 至 200 (較佳 4 至 20)。然而，在分散劑中較佳不存在此等親水性非離子基團。

分散劑可含有(例如)單一親水性非離子基團、遍布於分散劑中之若乾親水性非離子基團或一或多個含有親水性非離子基團之聚合鏈。可使用諸如聚乙醇、多羥基官能性丙烯酸系物及纖維素之聚合鏈併入羥基。可使用諸如聚氧化乙烯之聚合鏈併入氧化乙烯基。

合適親水性單烯系不飽和單體包括親水性非離子及離子(甲基)丙烯酸酯單體。

合適親水性非離子單烯系不飽和單體為含有醣基、糖苷基、醯胺基、吡咯啉酮基及尤其羥基及乙氧基之彼等單體。

親水性非離子單烯系不飽和單體之合適實例包括丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、乙烯基吡咯啉酮、乙氧基化(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯醯胺。

親水性離子單烯系不飽和單體可為陽離子，但較佳為陰離子。

較佳親水性陰離子單烯系不飽和單體為可呈游離酸形式或其鹽之包含羧酸基、磷酸基及/或磺酸基的彼等單體。鹽之類型如上文中所描述。較佳實例為丙烯酸、甲基丙烯酸、 β 羧基丙烯酸乙酯、苯乙烯磺酸、乙烯基苯甲基磺酸、乙烯基磺酸、丙烯醯氧基烷基磺酸(例如，丙烯醯氧基甲基磺酸、丙烯醯氧基乙基磺酸、丙烯醯氧基丙基磺酸

及丙烯醯氧基丁基磺酸)、甲基丙烯醯氧基甲基磺酸、甲基丙烯醯氧基乙基磺酸、甲基丙烯醯氧基丙基磺酸及甲基丙烯醯氧基丁基磺酸)、2-丙烯醯胺基-2-烷基烷磺酸(例如, 2-丙烯醯胺基-2-甲基乙磺酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸, 及2-丙烯醯胺基-2-甲基丁磺酸)、2-甲基丙烯醯胺基-2-烷基烷磺酸(例如, 2-甲基丙烯醯胺基-2-甲基乙磺酸、2-甲基丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸, 及2-甲基丙烯醯胺基-2-甲基丁磺酸)、單(丙烯醯氧基烷基)磷酸鹽(例如, 單(丙烯醯氧基乙基)磷酸鹽及單(3-丙烯醯氧基丙基)磷酸鹽)及單(甲基丙烯醯氧基烷基)磷酸鹽(例如, 單(甲基丙烯醯氧基乙基)磷酸鹽及單(3-甲基丙烯醯氧基丙基)磷酸鹽)。

此等物質中, 甲基丙烯酸尤佳。單烯系不飽和親水性單體較佳包含甲基丙烯酸且更佳為甲基丙烯酸。

特別較佳地, 分散劑不具有親水性非離子基團且唯一親水性離子基團為羧酸或其鹽。

合適親水性陽離子單烯系不飽和單體為包含三級胺基、四級胺基、吡啶基、胍基及雙胍基之彼等單體。

單烯系不飽和疏水性單體可能均具有相同化學式, 或其可包含兩種或兩種以上(例如, 2至10種)不同的單烯系不飽和疏水性單體。

單烯系不飽和疏水性單體通常不含離子基團及非離子親水性基團。較佳實例包括(甲基)丙烯酸酯。較佳地, 一或多種單烯系不飽和疏水性單體包含(甲基)丙烯酸酯。更佳地, 所有一或多種單烯系不飽和疏水性單體為(甲基)丙烯

酸酯。

較佳單烯系不飽和疏水性單體包括(甲基)丙烯酸 C_{1-20} 烴酯、苯乙烯及乙烯基萘。尤佳為(甲基)丙烯酸 C_{1-10} 烴酯，例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯及(甲基)丙烯酸苯甲酯。

二烯系不飽和單體具有兩個烯系不飽和基團。

二烯系不飽和單體及較高級烯系不飽和單體可能均具有相同化學式，或其可包含兩種或兩種以上(例如，2至10種)不同的二烯系不飽和單體及較高級烯系不飽和單體。

如本文使用，當應用於烯系不飽和基團時，詞語「較高級」意謂3個或3個以上烯系不飽和基團。

較佳二烯系不飽和單體及較高級烯系不飽和單體每分子平均具有2至5個烯系不飽和基團。

較佳地，共聚組合物不含有較高級烯系不飽和單體。

二烯系不飽和單體及/或較高級烯系不飽和單體本質上可為寡聚物。

較佳地，無規共聚物不含有來自較高級烯系不飽和單體之共聚作用的重複單元。

二烯系不飽和單體之實例包括(但不限於)二乙烯基苯、雙(4-乙烯基苯基)甲烷、二乙烯基二噁烷、二乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、環己二醇二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、環己烷二甲醇二乙烯基醚、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氮、二乙烯基1,3-二苯基-1,3-二甲基二矽氮、二乙烯基

四乙氧基-1,3-二矽氮、二乙烯基四甲氧基-1,3-二矽氮、二
 乙烯基1,3-二苯基-1,3-二甲基-1,3-二矽氧烷、二乙烯基乙
 炔、N,N-二乙烯苯胺、二乙烯基甲醇、碳酸二乙烯酯、
 1,2-二乙烯基環丁烷、順1,2-二乙烯基環己烷、反1,2-二乙
 烯基環己烷、1,4-二乙烯基環己烷二甲醇二醚、二乙烯基
 二丁基錫、2,5-二乙烯基二噁烷、1,1'-二乙烯基二茂鐵、
 二乙烯基縮甲醛、二乙烯基二醇、1,4-二乙烯基全氟丁
 烷、1,6-二乙烯基全氟己烷、二乙烯基苯基膦、3,9-二乙
 烯基螺二間二噁烷、二乙烯砷、1,4-二乙烯基-1,1,4,4-四
 甲基二矽烷基乙烯、二乙烯基二氯化錫、二乙烯基三乙二
 醇二醚、1,5-雙二乙烯基氧基-3-氧雜戊烷、二乙烯基矽
 烷、二乙烯基二乙氧基矽烷、二乙烯基二甲基矽烷、二乙
 烯基二苯基矽烷、1,1'-雙(2-乙烯氧基乙氧基)-4,4'-亞異丙
 基二酚、二甲基丙烯酸乙二醇酯、雙酚A二甲基丙烯酸
 酯、雙酚A二甲基丙烯酸2-羥乙酯、二甲基丙烯酸1,3-丁二
 醇酯、二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸丁烯二
 醇酯、二甲基丙烯酸2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇酯、二甲基
 丙烯酸2-丁炔-1,4-二基酯、二甲基丙烯酸1,4-環己二醇
 酯、二甲基丙烯酸癸二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、
 二甲基丙烯酸2,3-二羥丙酯、二甲基丙烯酸1,6-二甲基己
 二醇酯、二甲基丙烯酸2,5-二甲基己二醇酯、二甲基丙烯
 酸二丙二醇酯、二胺基甲酸酯二甲基丙烯酸酯、二甲基丙
 烯酸1,12-十二烷二醇酯、二甲基丙烯酸亞乙酯、二甲基丙
 烯酸甘油酯、二甲基丙烯酸1,5-四氫全氟戊酯、六氟雙酚

A二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸己二醇酯、氫化雙酚A二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸甲二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己二醇1,6-二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸異戊四醇酯、二甲基丙烯酸1,5-戊二醇酯、全氟環己基1,4-二甲二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸鄰伸苯酯、二甲基丙烯酸對伸苯酯、二甲基丙烯酸苯乙烯二醇酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇600酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇400酯、二甲基丙烯酸1,2-丙二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二甲基丙烯酸山梨醇酯、二甲基丙烯酸4,4'-磺醯基二酚酯、四溴雙酚A二甲基丙烯酸酯、四氯雙酚A二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、二甲基丙烯酸2,2,3,3-四氯丁二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸三甲基戊二醇酯、胺基甲酸酯二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸鋅、二甲基丙烯酸鋇(IV)、二丙烯酸丁二醇酯、N,N-二丙烯醯基丙烯醯胺、雙酚A二丙烯酸酯、雙酚A二丙烯酸2-羥乙酯、二丙烯酸1,3-丁二醇酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸1,10-癸二醇酯、丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯、乙氧基化雙酚A二丙烯酸酯及乙氧基化雙酚A二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸四乙二醇酯、二甲基丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸二乙基1,3-丙二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基雙酚A二丙烯酸酯、二丙烯酸二丙二醇酯、二丙烯酸乙基1,3-己二醇酯、二丙烯酸伸乙基酯、二丙烯酸亞乙酯、六氟雙酚A二丙烯酸酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸2,5-己二醇

酯、二丙烯酸新戊二醇酯、丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯、二丙烯酸1,9-九亞甲基酯、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己二醇1,6-二丙烯酸酯、二丙烯酸1,5-戊二醇酯、二丙烯酸對伸苯酯、二丙烯酸聚乙二醇400酯、二丙烯酸1,2-丙二醇酯、二丙烯酸丙二醇酯、二丙烯酸山梨醇酯、四溴雙酚A二丙烯酸酯、二丙烯酸聚乙二醇200酯、二丙烯酸2,2,3,3-四氟丁二醇酯、二丙烯酸硫醇二乙二醇酯、二丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、胺基甲酸酯二丙烯酸酯、二丙烯酸鋅、二丙烯酸鹽氧基丙酸二乙二醇酯、雙丙烯酸鹽基吡嗪及順丁烯二酸二烯丙酯。

較佳二烯系不飽和單體為二乙烯基苯及/或二胺基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。

較高級烯系不飽和單體具有3個或3個以上烯系不飽和基團，例如3或4個該等基團。較佳較高級烯系不飽和單體包括三烯系不飽和單體及四烯系不飽和單體。

三烯系不飽和單體之實例包括三丙烯酸縮甲醛、異戊四醇三烯丙酯、三丙烯酸甘油基丙氧酯、三丙烯酸鐵、三丙烯酸異戊四醇酯、三丙烯酸三嗪-2,4,6-三基-1,2-乙烷二基酯、三丙烯酸三羥甲基乙烷酯、三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、乙氧基化三丙烯酸三羥甲基乙烷酯、乙氧基化三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三甲基丙烯酸甘油酯、丙氧基化三丙烯酸甘油酯、三甲基丙烯酸異戊四醇酯、三甲基丙烯酸1,2,5-戊三醇酯、三甲基丙烯酸三乙醇胺酯、三甲基丙烯酸三羥甲基乙烷酯、三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯、參(2-

羥乙基)異氰尿酸酯三甲基丙烯酸酯。

四烯系不飽和單體之實例包括四丙烯酸異戊四醇酯、四丙烯酸鋅(IV)、四甲基丙烯酸異戊四醇酯，及四甲基丙烯酸鋅(IV)。

單體混合物中單烯系不飽和單體(親水性及疏水性)之總量相對於用於製造分散劑之烯系不飽和單體的總重量在50重量%至99.7重量%、較佳70重量%至99重量%、尤其85重量%至98.5重量%之範圍內。

二烯系不飽和單體及較高級烯系不飽和單體量相對於用於製造分散劑之烯系不飽和單體的總重量較佳為0.3重量%至50重量%，較佳為1重量%至30重量%，尤其1.5重量%至15重量%。

較佳地選擇分散劑以與該方法中所使用製造分散液之液體介質以及待用於將使用顆粒狀固體之任何最終所要組合物(例如，墨水)中的液體媒劑相適合。因此，例如當將顆粒狀固體用於水性噴墨印刷墨水時，分散劑較佳地具有顯著比例之親水性基團。類似地，當將顆粒狀固體用於油基(非水性)墨水時，分散劑較佳地具有顯著量的疏水性基團。

較佳地，用於製造分散劑之組合物另外包含引發劑，尤其自由基引發劑。較佳地，引發劑為經熱活化的。

自由基引發劑之實例包括偶氮化合物，諸如2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基)丁腈、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2-(第三丁基偶氮)-2-氰基丙烷，及2,2'-偶氮雙[2-

甲基-N-羥乙基)]-丙醯胺。亦可使用其他可溶性自由基引發劑，其實例包括過氧化合物，諸如過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧化氫，以及過硫酸鈉、過硫酸鉀及過硫酸銨。亦可使用氧化還原引發劑系統，其實例包括諸如過硫酸銨及焦亞硫酸鈉之氧化還原對。一般而言，每100公克烯系不飽和化合物使用0.1公克至15公克自由基引發劑。

引發劑可以組合物中存在之烯系不飽和單體的總量計0.1重量%至15重量%、尤其1重量%至5重量%之量存在於組合物中。當使用更高含量之鏈轉移劑時，同樣增加引發劑之含量有時亦較為有利。

分散劑之酸值(AV)較佳為50 mg KOH/g至320 mg KOH/g，且更佳為50 mg KOH/g至200 mg KOH/g。具有該等酸值之分散劑提供展現出特別高穩定性及良好OD的所得分散液。高穩定性特別適用於在噴墨印刷中使用且更難以使顆粒狀固體分散之所要液體媒劑中。

分散劑之分子量可廣泛變化，數量平均分子量較佳為500至100,000，更佳為1,000至50,000，且尤其為1,000至35,000。分子量較佳藉由三重偵測凝膠滲透層析(「GPC」)來量測。分散劑不必全部溶解於液體介質中。亦即，完全澄清且無散射之溶液並非必需的。分散劑可以界面活性劑狀膠束形式聚集，從而於液體介質中獲得略微混濁之溶液。分散劑可為使得一定比例之分散劑傾向於形成膠體相或膠束相的分散劑。較佳地分散劑在液體介質中產生靜置時並不沈澱或分離的均勻且穩定之分散液。

較佳地分散劑大體上可溶於液體介質(尤其水)中，從而獲得澄清或混濁之溶液。

當分散劑經交聯時，較佳地分散劑在交聯之前被吸附在顆粒狀固體上，以便形成相對穩定之分散液。接著，較佳在存在硼酸鹽化合物下使用交聯劑使此分散液交聯。此預吸附及預穩定不同於凝聚法。在凝聚法中，將聚合物或預聚物(其並非分散劑)與顆粒狀固體、液體介質及交聯劑混合，且所得交聯聚合物僅在交聯期間或交聯之後沈澱在顆粒狀固體上。

交聯劑可屬於任何合適之種類，其限制條件為其能夠使分散劑分子交聯。當分散劑含有羧酸基時，較佳交聯劑包括異氰酸酯、噁唑啉、氮丙啶、碳化二亞胺、三聚氰胺甲醛樹脂及尤其環氧化物交聯劑。交聯劑可具有兩個或兩個以上交聯基團。較佳交聯劑具有2至10個，且尤其2至5個交聯基團。

交聯劑可能含有或可能不含有寡聚分散基團。

寡聚分散基團若存在則較佳為或包含聚環氧烷、更佳聚C₂₋₄環氧烷，且尤其為聚氧化乙烯。聚環氧烷基團提供改良所得經囊封顆粒狀固體之穩定性的空間穩定性。

較佳地，聚環氧烷含有3至200個、更佳5至50個環氧烷單元，且尤其5至20個環氧烷重複單元。

可包括在交聯劑及分散劑中的反應性及可反應基團對分別如國際專利申請案WO 2005/061087第6頁表1中所揭示，該申請案係以引用的方式併入本文中。分散劑較佳具有兩

個或兩個以上羧酸基且交聯劑具有兩個或兩個以上環氧基。

具有2個環氧基及0個寡聚分散基團之較佳交聯劑為乙二醇二縮水甘油醚、間苯二酚二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、氫化雙酚A二縮水甘油醚及聚丁二烯二縮水甘油醚。

具有2個環氧基及一或多個寡聚分散基團之較佳交聯劑為二乙二醇二縮水甘油醚、聚乙二醇二縮水甘油醚、二丙二醇二縮水甘油醚及聚丙二醇二縮水甘油醚。

具有3個或3個以上環氧基及0個寡聚分散基團之較佳交聯劑為山梨醇聚縮水甘油醚、聚甘油聚縮水甘油醚、異戊四醇聚縮水甘油醚、雙甘油聚縮水甘油醚、甘油聚縮水甘油醚及三羥甲基丙烷聚縮水甘油醚。

聚合交聯劑之較佳實例為包含(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯之聚乙烯共聚物。

尤其當液體介質含水時，交聯劑較佳可溶於液體介質中。交聯劑更佳在25°C下具有至少1重量%之水溶解度。

交聯劑可具有一或多個乙二醇基以幫助溶解交聯劑。

該方法中可使用一種或一種以上交聯劑。當使用一種以上交聯劑時，此等交聯劑可具有相同或不同數目的交聯基團。

較佳地交聯劑上存在之唯一交聯基團為環氧基。

鏈轉移劑(CTA)之功能為避免分散劑過早交聯及隨後膠凝，該分散劑過早交聯及隨後之膠凝係由於存在二烯系不

飽和單體及/或較高級烯系不飽和單體而產生。雖然不希望受任何理論束縛或限制，但咸信二烯系不飽和單體及/或較高級烯系不飽和單體之存在在生長無規共聚物時產生無規分枝點，且鏈轉移劑用於限制個別聚合物鏈的分子量而並不特別限制分散劑之總分子量，藉此避免膠凝。

因此，分散劑為分枝分散劑，較佳為多分枝分散劑。

較佳鏈轉移劑包括硫醇，例如，3-巰基丙酸、辛基硫醇、正十二基硫醇、第三-十二基硫醇、正十六基硫醇、正十四基硫醇及第三-十四基硫醇、3-巰基丙酸丁酯；二硫化黃原酸酯，例如二甲基二硫化黃原酸酯、二乙基二硫化黃原酸酯及二異丙基二硫化黃原酸酯；二硫化雙甲硫羰醯胺，例如二硫化四甲基雙甲硫羰醯胺、二硫化四乙基雙甲硫羰醯胺及二硫化四丁基雙甲硫羰醯胺；鹵化烴，例如四氯化碳及溴化乙烯；烴，例如五苯基乙烷；不飽和環烴化合物，諸如丙烯醛、甲基丙烯醛、烯丙醇、硫代羧乙酸2-乙基己酯、異松油烯 (terpinolene)、 α 松油烯 (alpha terpinene)、 γ 松油烯、二萜、 α 甲基苯乙烯二聚體、9,10-二氫蒽、1,4-二氫萘、茚及1,4-環己二烯；不飽和雜環化合物，諸如二苯并呋喃及2,5-二氫呋喃；鈷螯合化合物；及其類似物。此等鏈轉移劑可單獨使用或以至少兩種鏈轉移劑之混雜物使用。

可用作鏈轉移劑之鈷螯合化合物較佳為鈷II或鈷III化合物，更佳為US 5,770,665式I中描述之鈷II化合物，該文獻(包括第1欄第52行至第2欄第16行之定義)以引用的方式併

入本文中。

用於組合物中之鏈轉移劑的最佳量將視所存在之二烯系不飽和單體及/或較高級烯系不飽和單體的量、其具有之烯系不飽和基團數及其反應性而定。可例如藉由首先在不存在任何鏈轉移劑下將組合物聚合，接著使用增加量之鏈轉移劑重複該聚合來實驗性地測定待使用之鏈轉移劑的最佳量。不發生膠凝之點指示待使用之鏈轉移劑的最低量。通常，使用略微高於此最低量之量來確保避免凝膠形成。

在吾人之實驗中，吾人觀察到組合物中存在之每莫耳各二烯系不飽和單體或較高級烯系不飽和單體將使用之鏈轉移劑的莫耳數(M_{CTA})係近似地由以下方程式獲得：

$$M_{CTA}=y(n-1)$$

其中：

n 為二烯系不飽和單體及較高級烯系不飽和單體中烯系不飽和基團的數目；且

y 為0.9至6，更佳為0.9至3，尤其為0.9至2，且最尤其為約1。

因而，考慮到 y 為0.9至2，則對於二烯系不飽和單體而言，每莫耳二烯系不飽和單體可使用0.9莫耳至2莫耳鏈轉移劑。對於三烯系不飽和單體而言，每莫耳三烯系不飽和單體可使用1.8莫耳至4莫耳鏈轉移劑。對於四烯系不飽和單體而言，每莫耳四烯系不飽和單體可使用2.7莫耳至6莫耳鏈轉移劑。對於二烯系不飽和單體與三烯系不飽和單體之混合物而言，將如以上所指示計算各單體所需鏈轉移劑

的量，且在組合物中包括彼量。簡言之，每莫耳二烯系不飽和單體或較高級烯系不飽和單體可使用 $0.9(n-1)$ 莫耳至 $3(n-1)$ 莫耳鏈轉移劑，其中 n 為二烯系不飽和單體或較高級烯系不飽和單體中烯系不飽和基團數。

吾人已發現，此方程式傾向於並不十分適用於將鈷螯合化合物用作 CTA 的情況。該方程式對含硫 CTA 特別有效。當與包含(甲基)丙烯酸酯單體之組合物聯合使用時，該方程式尤其適用於含硫 CTA。

較佳組合物包含：

- a) 20 莫耳%至 40 莫耳%單烯系不飽和親水性單體；
- b) 50 莫耳%至 70 莫耳%單烯系不飽和疏水性單體；
- c) 1 莫耳%至 30 莫耳%、更佳 2 莫耳%至 20 莫耳%二烯系不飽和單體及/或較高級烯系不飽和單體；

其中，莫耳%係以所有單體 a) 至 c) 之總莫耳數計，單體 a) 至 c) 之總莫耳%為 100%；及

- d) 每莫耳二烯系不飽和單體或較高級烯系不飽和單體 $0.9(n-1)$ 至 $3(n-1)$ 莫耳鏈轉移劑，其中 n 為二烯系不飽和單體或較高級烯系不飽和單體中烯系不飽和基團之數目；及

- e) 以組份 a) 至 c) 之重量總和計 0.5 重量%至 3 重量%自由基引發劑。

除組份 a. 至 e. 外，組合物當然可含有其他成份(例如，稀釋劑)。通常，上述組份係溶解或分散在液體介質中，例如組份 a. 至 e. 與液體介質之重量比為 1:1.5 至 1:10、更佳

1:1.5至1:4.0。

顆粒狀固體、液體介質及分散劑可以任何順序或同時混合。

使混合物經受機械處理以降低顆粒狀固體之粒度。合適機械處理的實例包括球磨研磨、珠磨、砂磨 (gravel milling)，或藉由諸如超音波處理、微射流處理 (microfluidizing)(使用 MicrofluidicsTM機)或使用流體動力空化(使用例如 CaviProTM裝置)之更精細技術。

機械處理過程之後顆粒狀分散液之體積平均粒度較佳為 50 nm至300 nm，更佳為 50 nm至250 nm，且尤其為 50 nm至200 nm。體積平均粒度可藉由任何合適方法量測。較佳方法包括雷射散射、光子相關光譜法、盤式離心光沈積量測法(disc centrifuge photosedimentometry)及透射電子顯微術。

在視情況交聯之前，若需要可將分散液過濾或離心以移除任何不良分散或過大的顆粒狀材料。詳言之，該方法較佳包含較佳經由具有小於10微米、更佳小於5微米且尤其小於1微米之孔徑的過濾器來過濾包含分散劑、顆粒狀固體及液體介質之混合物(若進行交聯，則較佳在交聯之前)。

如先前所描述，該分散劑可在存在顆粒狀固體及液體介質下與交聯劑交聯，從而將顆粒狀固體囊封在經交聯之分散劑內。

對於交聯而言低溫較佳，因為其使得液體介質中顆粒狀

固體之絮凝及粒度生長的程度較低。交聯反應較佳在低於100°C，例如10°C至90°C，且更佳30°C至70°C之溫度下進行。

交聯反應(當進行時)之pH值較佳為至少6，例如7至14，更佳為7至12且尤佳為8至11。

在交聯反應開始之前，分散劑中任何酸基均可呈上文中所描述之鹽形式及/或游離酸形式。然而，為了在低於100°C之溫度下更好地實現酸基與例如交聯劑中之環氧基間的反應，較佳地至少一些羧酸基以鹽形式存在。可藉由在交聯之前將pH值(本發明第一態樣之方法中所存在之所有組份的pH值)調節至至少6來獲得鹽形式。

可藉由添加任何合適鹼來完成pH值調節。較佳鹼包括金屬氫氧化物、金屬氧化物、碳酸鹽以及胺、經取代之胺及烷醇胺。尤佳鹼為鹼金屬氫氧化物、氨、三乙胺及三乙醇胺。尤佳鹼金屬氫氧化物為氫氧化鉀。

交聯反應時間在某種程度上視溫度及pH值而定。然而，較佳時間為1至24小時，更佳為1至8小時。

交聯較佳藉由包含將顆粒狀固體、分散劑、交聯劑與液體介質混合的方法來進行。

可藉由任何合適方法(例如震盪、攪拌等)將組份混合。

較佳藉由包含將包含指定比例之以下組份之組合物混合的方法來進行交聯：

a) 30份至99.7份、較佳50份至97份液體介質；

b) 0.1份至50份、較佳1份至30份顆粒狀固體；

c) 0.1份至30份、較佳1份至30份分散劑；

d) 0.001份至30份、較佳0.01份至10份交聯劑；

其中，份數係以重量計，且份數之和 $a)+b)+c)+d)=100$ 。

較佳地，組合物以交聯劑中每莫耳環氧基(若存在)計含有0至4莫耳當量、更佳0至3莫耳當量的硼酸鹽化合物。舉例而言，若組合物含有1莫耳二環氧化物交聯劑，則此將需要8莫耳硼酸鹽化合物以滿足交聯劑中每莫耳環氧基4莫耳當量硼酸鹽化合物的要求。當組合物不含環氧基交聯劑時，則其較佳地不含硼酸鹽化合物。較佳硼酸鹽化合物為硼酸或其鹽。

若在顆粒狀固體之機械處理期間存在交聯劑，則此可在完全降低固體之粒度之前導致分散液進行不合乎需要的預交聯。當在存在分散劑及液體介質下研磨顆粒狀固體時，溫度較佳不高於 40°C ，且尤其不高於 30°C 。

較佳地在用以降低顆粒狀固體之粒度之任何機械處理後向包含顆粒狀固體、分散劑及液體介質之混合物中添加交聯劑。交聯可在添加交聯劑的同時發生，但更佳地至少大部分交聯在完成交聯劑添加之後發生。此促進交聯劑在整個組合物中更加均勻地分散，且產生更均勻之交聯。

為了在向包含顆粒狀固體、分散劑及液體介質之混合物中添加交聯劑的同時抑制交聯，較佳在低於 40°C 且尤其低於 30°C 之溫度下向該混合物中添加交聯劑。

該方法較佳產生具有比添加交聯劑之前的顆粒狀固體之體積平均粒度大至多50%、更佳為至多25%之體積平均粒

度的經囊封顆粒狀固體。

較佳地，經囊封之顆粒狀固體具有50 nm至300 nm、更佳為50 nm至250 nm且尤其50 nm至200 nm之體積平均粒度。按照慣例，具有小於300 nm之體積平均尺寸的顆粒狀固體難以有效地穩定。

具有此尺寸之顆粒狀固體特別適用於墨水，尤其噴墨印刷墨水。

亦有可能使用光學顯微法藉由可視定性評定或藉由定量數位影像俘獲及分析來量測該方法中之凝集及/或絮凝程度。

無規共聚物可獲自供應商(若需要如此)。在此情況下，實際上不需要將本發明第一態樣中所使用之無規共聚物之製備作為一個方法步驟。

或者，可藉由作為本發明第一態樣之方法之部分進行的共聚作用來製備無規共聚物。

在一實施例中，分散劑不含鏈內聚酯基。在另一實施例中，分散劑不含鏈內聚醯胺基。在此等實施例中，分散劑可包含末端酯或醯胺(例如，源於(甲基)丙烯酸酯與醯胺之聚合反應)。然而，不存在該種類之見於聚酯及聚醯胺中的鏈內酯基及醯胺基。在另一實施例中，分散劑不含鏈內聚醚基。

根據本發明之第二態樣，提供藉由本發明第一態樣之方法可獲得或獲得的分散液。

較佳地，(如以上所提及)分散液係藉由或可藉由本發明

第一態樣之方法獲得，該方法另外包含使分散劑與交聯劑在存在顆粒狀固體及液體介質下交聯，藉此將顆粒狀固體囊封在經交聯分散劑內之步驟。

分散液可「以原狀」用作墨水，或更通常地，將分散液與一或多種其他成份混合以便提供具有所要性質的墨水。較佳地，在分散液轉變成墨水之前中和分散劑中之任何酸基。

其他成份包括水、有機溶劑(尤其水可混溶性有機溶劑)、界面活性劑(尤其SurfynolTM界面活性劑)、黏合劑、防腐劑、抗皺劑、抗污染劑、金屬螯合劑、殺生物劑及用於墨水調配物中之其他成份。

合適黏合劑包括天然及合成聚合物。較佳黏合劑包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚胺基甲酸酯、酸醇樹脂、多醣(例如，纖維素)及蛋白質(例如，酪蛋白)。黏合劑較佳以顆粒狀固體及任何分散劑之重量計超過100重量%、更佳200重量%、甚至更佳300重量%且最佳超過400重量%存在於組合物中。

較佳墨水組合物包含：

a) 0.1至50份、更佳1至25份、尤其1至15份藉由本發明

第一態樣之方法可獲得或獲得的分散液；及

b) 50至99.9份、更佳75至99份、尤其85至99份包含水及/

或水可混溶性有機液體的液體媒劑；

其中，所有份數係以重量計，且組份a)及b)合計為100份。

較佳地，墨水適合在噴墨印表機中使用。

在噴墨印刷的情況下，當在25℃之溫度下量測時，墨水較佳具有小於30 mPa.s、更佳小於20 mPa.s且尤其小於10 mPa.s之黏度。

在噴墨印刷的情況下，較佳地當在25℃之溫度下量測時，墨水具有20達因/公分至65達因/公分、更佳25達因/公分至50達因/公分之表面張力。

根據本發明之第三態樣，提供一種在基底上印刷影像的方法，該方法包含較佳藉助於噴墨印表機將墨水(如以上所述)塗覆於基底。

根據本發明之第四態樣，提供一種較佳藉助於噴墨印表機以墨水(如以上所描述)印刷之基底。

較佳基底為紙，例如普通紙或可具有酸性、鹼性或中性特性的經處理之紙，尤其為光面基底。市售紙之實例如國際專利申請案第WO 2007/148035號中第13頁第24行至第37行結尾所描述，其係以引用的方式併入本文中。

根據本發明之第五態樣，提供包含腔室及墨水(如以上所描述)(其中該墨水存在於腔室中)之噴墨印表機墨盒。

本發明之方法提供可用於噴墨印刷墨水以(尤其在普通紙上或光面紙上)提供具有良好耐久性及光學密度之印刷圖案之顏料分散液。

根據本發明之第六態樣，提供如以上所描述之墨水用於在普通紙上進行印刷的用途。較佳地，印刷係為了達成改良之反射光學密度之技術目的而進行。

【實施方式】

藉由以下實例進一步說明本發明，其中除非另有陳述，否則所有份數及百分比均以重量計。

聚合分散劑合成

實例1至實例6及比較實例1

階段(a)-製備分散劑

藉由以下指示之方法由表1中所列出之組份製造分散劑D1至D5及比較分散劑CD1。在比較分散劑CD1中，不存在二烯系不飽和單體或較高級烯系不飽和單體。使用所指示之中和劑由各分散劑製造經中和之分散劑溶液。

表 1

成份		D1	D2	D3	D4	D5	CD 1
單烯系不飽和單體	MAA	20	20	15	15	12	15
	2-EHMA	26.3	26.3	22.2	22.2	17.8	22.2
	MMA	29.9	29.9	26.2	26.2	21	26.2
二烯系不飽和單體及較高級烯系不飽和單體	DVB	2.2	4.3	0	0	0	0
	DUDMA	7.8	15.6	0	0	0	0
	EGDMA	0	0	2.7	5.4	8.7	0
鏈轉移劑	B-3MP	5.4	10.8	2.2	4.5	7.1	0.5
引發劑	Vazo TM 67	0	0	0.7×2	0.7×2	0.6×2	1.4×2
	Triganox TM 21S	0.92×2	1.1×2	0	0	0	0
溶劑(固體含量 w/w)	IPA	0	0	17%	17%	17%	17%
	IPA:DPG(3:2)	20%	20%	0	0	0	0
Mn		19,000	21,300	18,200	15,300	13,500	20,100
Mw		43,000	42,600	38,400	30,300	27,500	35,000
中和劑		KOH	KOH	KOH (於 DPG 中)	KOH (於 DPG 中)	KOH (於 DPG 中)	KOH (於 DPG 中)
最終固體含量 (重量%)		35	35	35	35	35	35

在上表中，MAA為甲基丙烯酸(單烯系不飽和親水性單體)；2-EHMA為甲基丙烯酸2-乙基己酯(單烯系不飽和疏水性單體)；MMA為甲基丙烯酸甲酯(單烯系不飽和疏水性單體)；DVB為二乙烯基苯；DUDMA為二胺基甲酸酯二甲基丙烯酸酯；EGDMA為二甲基丙烯酸乙二醇酯；B-3MP為丁基-3-巰基丙酸酯；VazoTM 67為2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)；TriganoxTM 21S為第三丁基過氧基-2-乙基-己酸酯；且DPG為二丙二醇。DMF為二甲基甲醯胺。IPA為異丙醇。

溶劑(固體含量w/w)係指共聚組合物中固體之重量，例如20%固體意謂固體以20份之量與80份溶劑一起存在。如本文中所使用，詞語「固體」係指在聚合之後形成固體材料的所有組份(亦即，單體及鏈轉移劑)。

分散劑D1係藉由在IPA(231.3 g)與DPG(138.8 g)之混合物中溶解表1中指示之單烯系不飽和單體、二烯系不飽和單體及較高級烯系不飽和單體以及鏈轉移劑以獲得20% w/w溶液而製得，將該溶液裝入反應器中。接著向反應器中添加引發劑，且在85°C下在氮氣氛圍下持續攪拌內含物歷時4小時。接著，添加第二批引發劑，且在85°C下在氮氣下再繼續攪拌4小時。接著，將反應器內含物冷卻至25°C之溫度，傾入旋轉蒸發器燒瓶中，且蒸發以使混合物濃縮至固體含量為約40% w/w。接著，藉由凝膠滲透層析使用DMF溶劑及聚苯乙烯標準物量測數量平均分子量(Mn)及重量平均分子量(Mw)。藉由添加KOH溶液來中和所得

分散劑D1(220.5 g)，且將其以水稀釋至固體含量為35%，從而獲得經中和之D1。

以類似於D1之方式使用表1中指示之成份製造分散劑D2至D5及經中和之D2至D5，但進行以下改變：

在D2中，IPA及DPG之量分別為270 g及162 g；

在D3中，(a)使用345.1 g IPA替代IPA與DPG之混合物；
(b)最終將反應器內含物傾入旋轉蒸發器燒瓶中且蒸發溶劑以濃縮所得分散劑。接著，將分散劑再溶解於最低量的四氫呋喃中，且添加至經冷卻、攪拌之己烷(20體積)中。藉由過濾收集經沈澱之D3，且將其在50°C下於真空中乾燥。藉由凝膠滲透層析使用DMF溶劑及聚苯乙烯標準物量測Mn及Mw；(c)藉由添加DPG(12.0 g)、水(29.3 g)及KOH溶液(45% w/w，2.5 g)中和D3(10.0 g)，接著在60°C下在攪拌下加熱。此舉獲得經中和之D3；

以類似於D3之方式使用表1中指示之成份製造D4及D5及其經中和形式，但分別使用369.9 g IPA及335.6 g IPA。

以類似於D1之方式使用表1中指示之成份製造比較分散劑CD1及其經中和形式，但IPA及DPG之量分別為231.3 g及138.8 g。

階段(b)-製備顏料分散液

使用以下通用方法由經中和之分散劑D1至D5及CD1製造顏料分散液PD1至PD5及比較顏料分散液CPD1：

將碳黑顏料(來自Degussa之Nipex™ 170IQ)(15份)與經中和之分散劑溶液(例如，D1)(60份)及去離子水(25份)混

合。接著，攪拌混合物若干分鐘以形成預分散液。接著，將預分散液放入配備具有扁平尖端(flat tip)之1.25 cm帶抽頭之角(tapped horn)的Branson Digital S450D超音波儀中。將樣本用冰浴冷卻且在60%振幅下分散60分鐘。所得顏料分散液具有如藉由NanotracerTM儀所量測約90 nm之MV平均粒度。

藉由將PD1(40份)、環氧基官能性交聯劑DenacolTM EX321(0.11份)與6.2% wt/wt硼酸於水中之溶液(0.8份)混合在一起來製造PD1之經交聯形式。將該混合物在65°C之溫度下攪拌5小時，接著將其冷卻至25°C。此舉製得經交聯的顏料分散液XLPD1。

墨水1至6及比較墨水1

藉由在滾筒上滾動含有以下成份之密封瓶歷時30分鐘之時段來製造墨水1至6及比較墨水1：去離子水(32.5份)；來自階段(b)之顏料分散液(40份)；及有機溶劑混合物(27.5份)，其包含2-吡咯啉酮(3份)、甘油(14.7份)、1,2-己二醇(4.3份)、乙二醇(5份)及Surfynol^{RTM} 465(0.5份；獲自Air Products)。使用以下方法將墨水1至6及比較墨水1塗覆至HP高級IJ紙：

將100微升墨水準確地滴在紙表面上。接著，使用K控制K桿(第1號，6微米濕膜)使墨水在紙表面上均勻地向下移以在紙上提供墨水條紋。接著，使墨水在紙上乾燥歷時24小時之時段。

墨水	使用之分散液	ROD	改良因數
比較墨水1	CPD1	1.21	0(對照)
墨水1	PD1	1.30	8
墨水2	PD2	1.36	13
墨水3	PD3	1.26	4
墨水4	PD4	1.30	8
墨水5	PD5	1.34	11
墨水6	XLPD1	1.30	8

ROD意謂反射光學密度。

改良因數係如下計算：

$$100\% \times \frac{(\text{所評估之墨水的ROD} - \text{比較墨水1之ROD})}{\text{比較墨水1之ROD}}$$

在下列紙上獲得類似結果：Xerox 4200紙、4CC美術紙及Epson Crispia IJ紙。

含有藉由本發明方法獲得之分散液的墨水在一系列紙基底(包括普通(未經處理)紙基底)之ROD方面顯示出顯著且理想之改良。交聯實施例尤其對含有較高比例之有機溶劑的墨水媒劑而言亦顯示出改良之儲存穩定性。

其他墨水

可製造表I及表II中描述之其他墨水，其中顏料分散液PD1至PD5如以上所定義且墨水添加劑如以下所定義。自第二行起所標數字係指相關成份之份數，且所有份數均以重量計。可將墨水藉由熱、壓電或敏捷噴墨印刷(Memjet ink jet printing)塗覆至紙上。

表I及II中使用下列縮寫：

PG=丙 二 醇

DEG=二 乙 二 醇

NMP=N-甲 基 吡 咯 啉 酮

DMK=二 甲 基 酮

IPA=異 丙 醇

MEOH=甲 醇

2P=2-吡 咯 啉 酮

MIBK=甲 基 異 丁 基 酮

P12=丙 烷 -1,2-二 醇

BDL=丁 烷 -2,3-二 醇

Surf=來 自 Airproducts之 SurfynolTM 465

PHO= Na_2HPO_4

TBT=第 三 丁 醇

TDG=硫 代 二 甘 醇

GLY=甘 油

nBDPG=二 丙 二 醇 之 單 正 丁 基 醚

nBDEG=二 乙 二 醇 之 單 正 丁 基 醚

nBTEG=三 乙 二 醇 之 單 正 丁 基 醚

PD=顏 料 分 散 液

表 I

PD	PD量	水	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	硬脂酸鈉	IPA	MEOH	2P	MIBK	GLY	nBDPG
1	30	50	5		6	3					5		1	
1	30	59.8		5	5		0.2							
2	40	45	3		3	3				5	1			
2	40	51		8								1		
2	40	45.8	5					0.2	4			5		
2	40	41			9		0.5	0.5			9			
3	40	10	4	15	3	3			6	10	5	4		
3	40	30		20					9					1
3	50	25	5	4		5				6		5		
3	50	29.7	3	5	2	10		0.3						
4	50	15		5	4	6			5	4	6	5		
4	50	46								4				
4	40	50	5						5					
4	40	40	2	6	2	5			1		4			
5	40	40		5							15			
5	40	44			11						5			
5	50	30	2			10				2		6		
5	50	39.7				7	0.3		3					
1	40	29	2	20	2	1					3	3		
1	40	51			4						5			
1	40	40											20	
1	40	40												20

表 II

PD	PD量	水	PG	DEG	NMP	Surf	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	PI2	nBDEG	nBTEG
2	30	49.8	15			0.2					5			
2	30	58.8		5						1.2		5		
2	40	44.65	5	5		0.1	4	0.2						1
3	40	49.88		6	4	5				0.12				
3	40	41.7	4	8								6		
3	40	44.8		10		0.3			5	0.2				
4	50	39.7		5	5			0.3						
4	50	20		10	4				1		4	11		
4	40	35	4	10	3				2		6			
4	40	51			6						3			
5	40	35.05		9	7		2			0.95	5		1	
5	40	38	5	11							6			
5	50	36			7						7			
5	50	24.5	5	5	4.1		0.2	0.1	5	0.1	5			
1	40	50		10		1								
1	40	50						10						
1	30	48			5			12			5			
2	30	40	2		8			15			5			
2	40	40						8			12			
2	40	40		10									1	
2	40	40									10		0	10

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：98123269

P01F 17/52 (2006.01)

※申請日：98.7.9

※IPC 分類：C07F 21/36 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07F 22/06 (2006.01)

製造顆粒狀固體分散液之方法

C07F 22/08 (2006.01)

PROCESS FOR PREPARING A DISPERSION OF A PARTICULATE

SOLID

C07F 22/06 (2006.01)

二、中文發明摘要：

(04D) 1/2 (2006.01)

B41J 3/1 (2006.01)

本發明係關於一種製造顆粒狀固體分散液之方法，該方法包含：

以分散劑及液體介質使顆粒狀固體分散；

其中該分散劑為獲自或可獲自包含下列各物之組合物之共聚作用的無規共聚物：

- i) 一或多種單烯系不飽和親水性單體；
- ii) 一或多種單烯系不飽和疏水性單體；
- iii) 一或多種二烯系不飽和單體及/或較高級烯系不飽和單體；及
- iv) 一或多種鏈轉移劑；

其中，該分散步驟係藉由降低該顆粒狀固體之粒度的機械處理予以進行。

三、英文發明摘要：

A process for preparing a dispersion of a particulate solid comprising:

dispersing a particulate solid with a dispersant and a liquid medium,

wherein the dispersant is a random copolymer obtained or obtainable from the copolymerisation of a composition comprising:

- i) one or more monoethylenically unsaturated hydrophilic monomers,
- ii) one or more monoethylenically unsaturated hydrophobic monomers,
- iii) one or more di- and/or higher- ethylenically unsaturated monomers, and
- iv) one or more chain transfer agents;

wherein the dispersion step is effected by a mechanical treatment which reduces the particle size of the particulate solid.

七、申請專利範圍：

1. 一種製造顆粒狀固體分散液之方法，其包含：

以分散劑及液體介質使顆粒狀固體分散；

其中，該分散劑為獲自或可獲自包含下列各物之組合物之共聚作用的無規共聚物：

i) 一或多種單烯系不飽和親水性單體；

ii) 一或多種單烯系不飽和疏水性單體；

iii) 一或多種二烯系不飽和單體及/或較高級烯系不飽和單體；及

iv) 一或多種鏈轉移劑；

其中，該分散步驟係由降低該顆粒狀固體之粒度的機械處理予以進行。

2. 如請求項1之方法，其中該組合物不含具有3個或3個以上烯系不飽和基團的單體。

3. 如請求項1之方法，其中該二烯系不飽和單體包含二乙烯基苯及/或二胺基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。

4. 如請求項1之方法，其中該分散劑具有每公克分散劑50至200毫克KOH之酸值。

5. 如請求項1之方法，其中該分散劑具有1至4之計算Log P。

6. 如請求項1之方法，其中該分散劑不具有親水性非離子基團。

7. 如請求項1之方法，其中該液體介質為含水液體介質。

8. 如請求項1之方法，其另外包含藉由使包含下列各物之

組合物共聚以製造該分散劑之步驟：

- i) 一或多種單烯系不飽和親水性單體；
- ii) 一或多種單烯系不飽和疏水性單體；
- iii) 一或多種二烯系不飽和單體及/或較高級烯系不飽和單體；及
- iv) 一或多種鏈轉移劑。

9. 如請求項1之方法，其中該顆粒狀固體為碳黑或有機顏料。

10. 如請求項1之方法，其中該單烯系不飽和親水性單體包含(甲基)丙烯酸。

11. 如請求項1之方法，其中該單烯系不飽和疏水性單體包含(甲基)丙烯酸之酯。

12. 如請求項1之方法，其中該組合物包含：

- a) 20莫耳%至40莫耳%單烯系不飽和親水性單體；
- b) 50莫耳%至70莫耳%單烯系不飽和疏水性單體；
- c) 2莫耳%至20莫耳%之二烯系不飽和單體及/或較高級烯系不飽和單體；

其中，莫耳%係以所有該等單體a)至c)之總莫耳數計，單體a)至c)之總莫耳%為100%；及

- d) 每莫耳二烯系不飽和單體或較高級烯系不飽和單體0.9(n-1)莫耳至3(n-1)莫耳鏈轉移劑，其中n為該(該等)二烯系不飽和單體或較高級烯系不飽和單體中烯系不飽和基團之數目；及

- e) 以組份a)至c)之重量總和計，0.5重量%至3重量%之自

由基引發劑。

13. 如請求項1之方法，其另外包含在存在該顆粒狀固體及該液體介質下使該分散劑與交聯劑交聯，從而將該顆粒狀固體囊封在該經交聯之分散劑內的步驟。
14. 一種顆粒狀固體之分散液，其係藉由或可藉由如請求項13之方法獲得。
15. 一種適用於噴墨印刷之墨水，其包含如請求項14之顆粒狀固體之分散液。
16. 一種包含一腔室及墨水之噴墨印表機墨盒，其中該墨水存在於該腔室中，且該墨水係如請求項15中所定義。
17. 一種噴墨印表機，其包含一如請求項16之墨盒。
18. 一種如請求項15之墨水之用途，其係用於在普通紙上印刷。

四、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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)