



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I394804B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：098136528

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. : C09B47/00 (2006.01)

C07F19/00 (2006.01)

C09B67/46 (2006.01)

(30)優先權：2008/10/29 美國

12/260,344

(71)申請人：全球 O L E D 科技公司 (美國) GLOBAL OLED TECHNOLOGY LLC (US)

美國

(72)發明人：戴爾 唐諾得 R DIEHL, DONALD R. (US)；羅斯特 湯米 L 二世 ROYSTER, TOMMIE L. JR. (US)；豪特林 安德魯 J HOTELING, ANDREW J. (US)；林可 史蒂芬 G LINK, STEVEN G. (US)

(74)代理人：洪堯順

(56)參考文獻：

EP 0860475A1

EP 1936441A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：3 共 0 頁

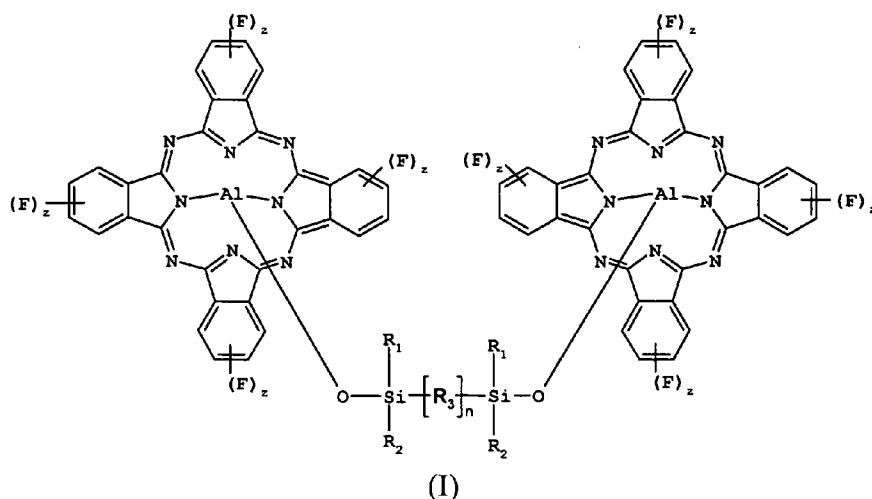
(54)名稱

氟化雙-(酞菁鋁氧基)甲矽烷基顏料

FLUORINATED BIS-(PHthalOCYANYLALUMINOXY)SILYL PIGMENTS

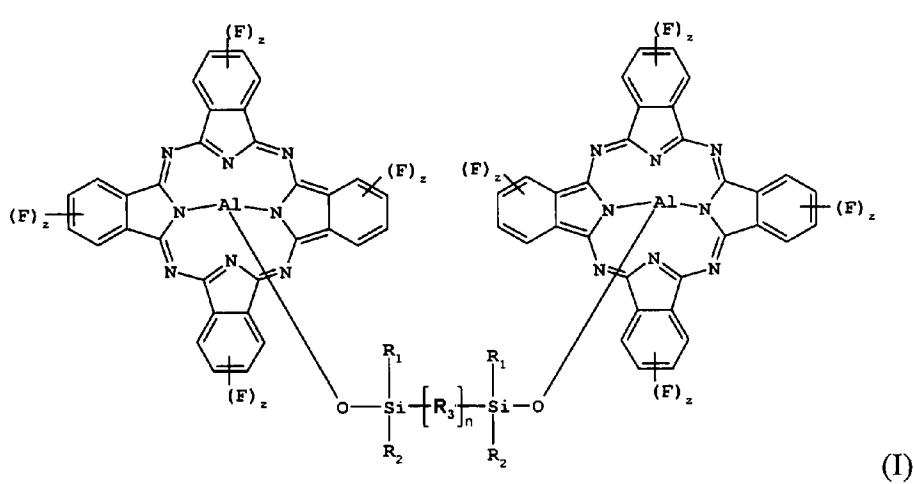
(57)摘要

本發明係關於符合式(I)之氟化雙-(酞菁鋁氧基)甲矽烷基橋連的青色或藍綠色顏料：



其中 R_1 及 R_2 獨立地為經取代或未經取代的具有 8 個或更少碳原子之烷基、烯基、炔基、或環烷基或具有 10 個或更少碳原子的芳基； R_3 係二價連接基，其包括氧、 $R_1 R_2 Si$ 、經取代或未經取代的烷基、烯基、炔基、環烷基或芳基； R_1 、 R_2 及 R_3 可包括環元素； n 為 1 至 4；及 z 為 1 至 4。

Fluorinated bis-(phthalocyanylaluminoxy)silyl bridged cyan or blue-green pigments according to formula (I):



wherein R₁ and R₂ are independently substituted or unsubstituted alkyl, alkenyl, alkynyl, or cycloalkyl groups with eight or less carbon atoms or aryl groups with ten or less carbon atoms; R₃ is a divalent linking group comprising oxygen, R₁ R₂ Si, substituted or unsubstituted alkyl, alkenyl, alkynyl cycloalkyl or aryl groups; R₁ , R₂ , and R₃ may comprise the elements of a cyclic ring; n is 1-4; and z is 1-4.

(無元件符號說明)

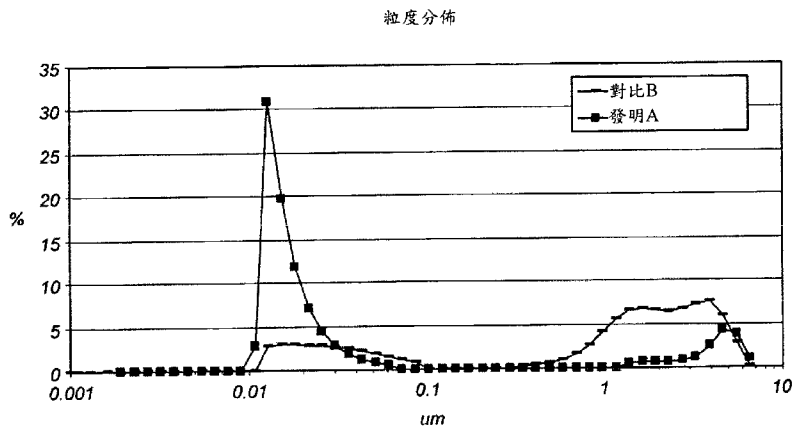


圖 2

公告本

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：98136528

(11B 4%) (2006.01)

※ 申請日：98.10.28

※IPC 分類：

(11F 1%) (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

氟化雙-(酞菁鋁氧基)甲矽烷基顏料

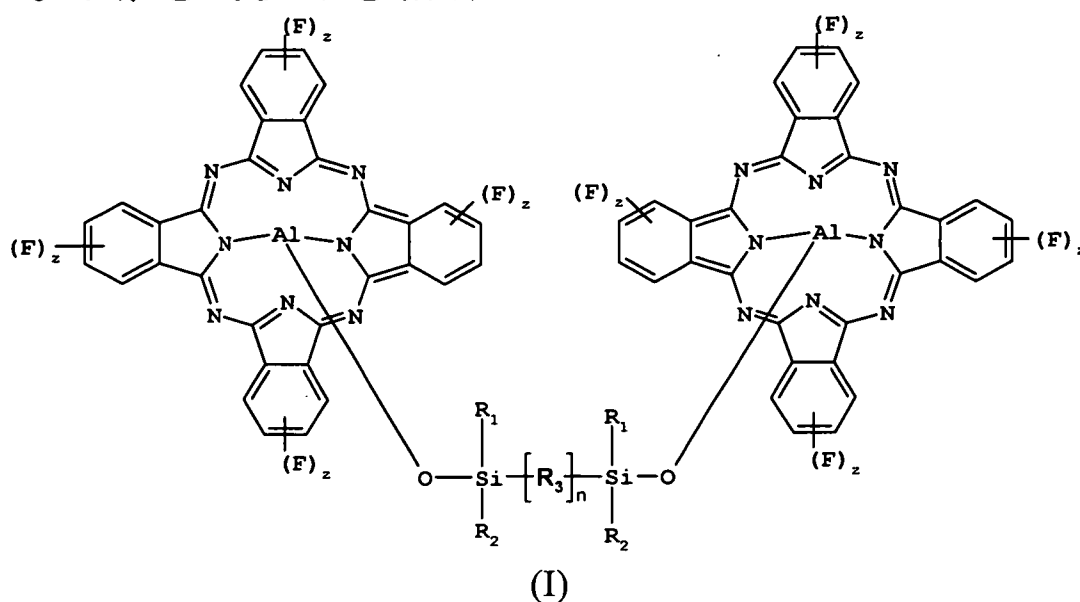
(11B 67/46) (2006.01)

FLUORINATED BIS-(PHTHALOCYANYLALUMINOXY)SILYL
PIGMENTS

(11D 1%) (2006.01)

二、中文發明摘要：

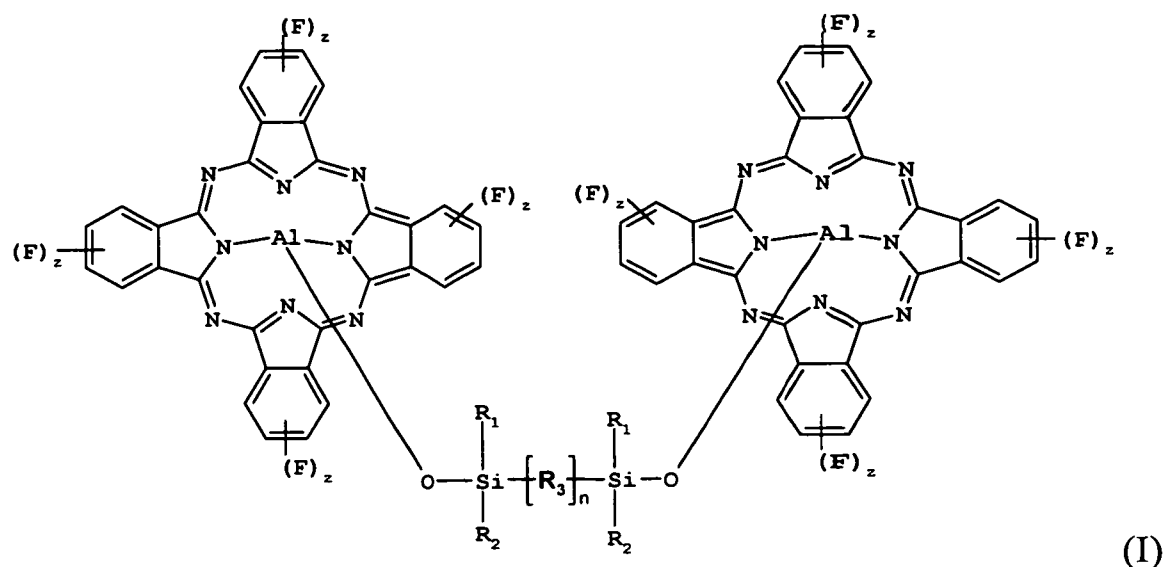
本發明係關於符合式(I)之氟化雙-(酞菁鋁氧基)甲矽烷基橋連的青色或藍綠色顏料：



其中 R_1 及 R_2 獨立地為經取代或未經取代的具有8個或更少碳原子之烷基、烯基、炔基、或環烷基或具有10個或更少碳原子的芳基； R_3 係二價連接基，其包括氧、 R_1R_2Si 、經取代或未經取代的烷基、烯基、炔基、環烷基或芳基； R_1 、 R_2 及 R_3 可包括環元素； n 為1至4；及 z 為1至4。

三、英文發明摘要：

Fluorinated bis-(phthalocyanylaluminoxy)silyl bridged cyan or blue-green pigments according to formula (I):



wherein R_1 and R_2 are independently substituted or unsubstituted alkyl, alkenyl, alkynyl, or cycloalkyl groups with eight or less carbon atoms or aryl groups with ten or less carbon atoms; R_3 is a divalent linking group comprising oxygen, R_1R_2Si , substituted or unsubstituted alkyl, alkenyl, alkynyl cycloalkyl or aryl groups; R_1 , R_2 , and R_3 may comprise the elements of a cyclic ring; n is 1-4; and z is 1-4.

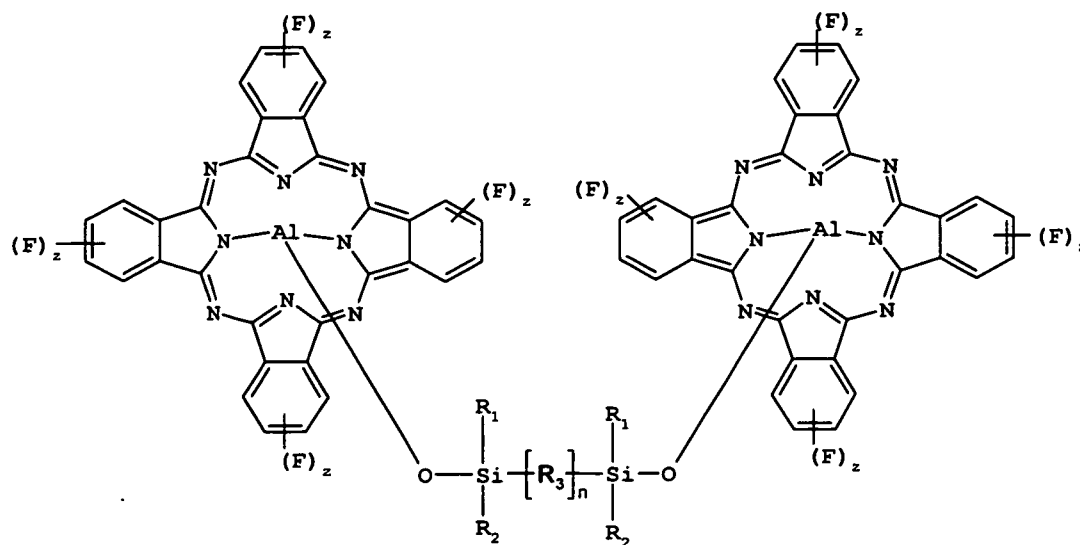
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於雙-(鋁酞菁)錯合物，其中該鋁與含有至少一矽氧基之基團橋連且每一酞菁基各被至少4個氟原子取代。此類型之雙化合物可用為顏料。

【先前技術】

顏料係相對不溶且用於授與色彩之固體物質。包括鋁酞菁之金屬酞菁係一種已熟知的顏料類型且可用於多種應用。例如，金屬酞菁已用於噴墨調配物(包含US 6153000、US 6726755、美國申請案第2006014855號、US 5679139、DE 19735738及US 6152999)、電子攝影術(包含US 4701396)、濾色鏡陣列(包含美國申請案第20080112068號及美國申請案第20080112069號)、光電導成像(包含US 5441837)、光活化劑調配物(包含US 4548610)、光學記錄媒體(包含EP 889097)、電泳顯示器(包含US 7382514及WO 2005047962)、磁泳或電磁泳顯示器(包含美國申請案第20040030125號)及染料敏化太陽能電池(包含美國申請案第2006070651號)。

US 4,311,775揭示與一個或多個矽氧烷基橋連之雙-鋁酞菁成為可用於電圖及光電圖過程的顏料。US 5,817,805揭示一種製備雙(酞菁鋁基)四苯雙矽氧烷之合成方法，其包括該等在酞菁基中可含有鹵基者。US 5773181揭示經氟與烷基取代的金屬酞菁之混合物的製備，其中該金屬可為鋁或銅。

US 4,701,396揭示未橋連的氧鈦氟酞菁。其他揭示氟化氧鈦酞菁之參考資料係US 6,949,139、US 5,614,342及US 20060204885。US 20040030125揭示包括橋連的雙-類型之甲矽烷基酞菁及其中該酞菁基含有低分子量的氟化聚合體部分。

US 20020117080揭示由銅酞菁與鋁酞菁組成之混合物的顏料，其中該等酞菁基已隨機氟化或溴化。

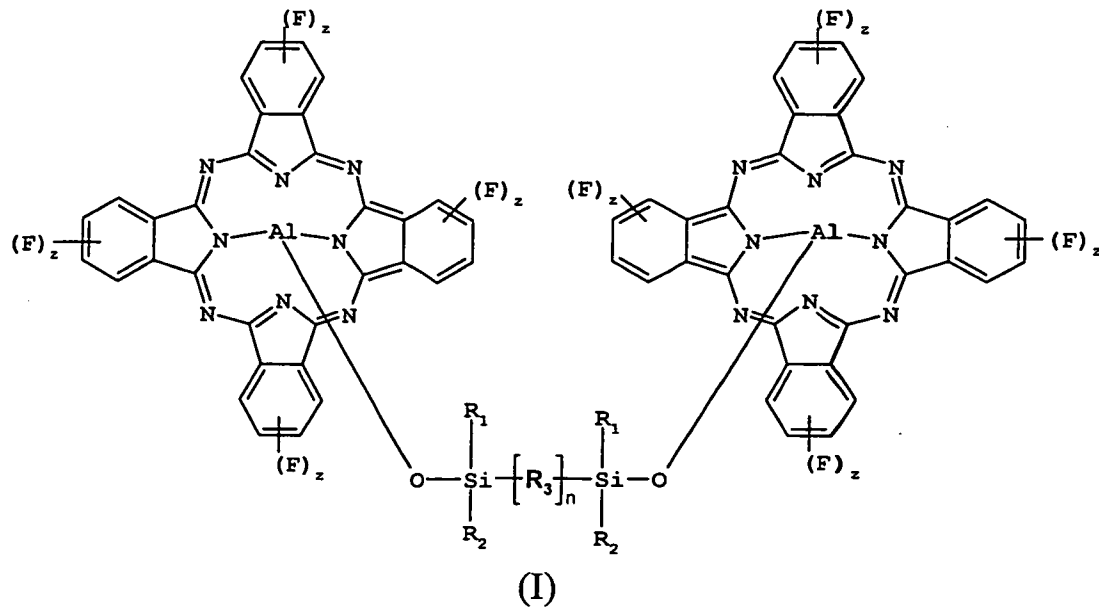
氟化非金屬酞菁或未橋連的金屬酞菁亦已在Jones 等人，Inorg. Chem.，第8卷，2018 (1969)、Keller等人，J. Fluorine Chem.，13, 73(1975)、Peisert等人，J. Appl. Physics, 93(12), 9683 (2003)、US 6,051,702、US 4,892,941、US 2,227,628及WO 2005033110中揭示。製備常用作該酞菁基之前驅物的氟化鄰二腈苯的方法，包含US 4,209,458及WO 1987007267。

儘管所有該等發展，然仍需求找到具有改良性能，特定言之在有機溶液中之分散性，同時保持良好的色調及環境穩定度(包括耐光性及抗臭氧降解性)之青色或藍綠色顏料。此外仍需要提供一種不涉及危險反應物質之製備方法。

【發明內容】

本發明提供符合式(I)之氟化雙-(酞菁鋁基)矽氧烷基顏料，其中至少4個氟原子係直接連接至每一酞菁基：

(0) 2 2 3 修正頁



其中

R_1 及 R_2 獨立地為經取代或未經取代的具有8個或更少碳原子之烷基、烯基、炔基、或環烷基，或具有10個或更少碳原子的芳基；

R_3 係二價連接基，其包括氧、 R_1R_2Si 、經取代或未經取代的烷基、烯基、炔基、環烷基或芳基；

R_1 、 R_2 、及 R_3 可包括環基；

n 為1至4；及

z 為1至4。

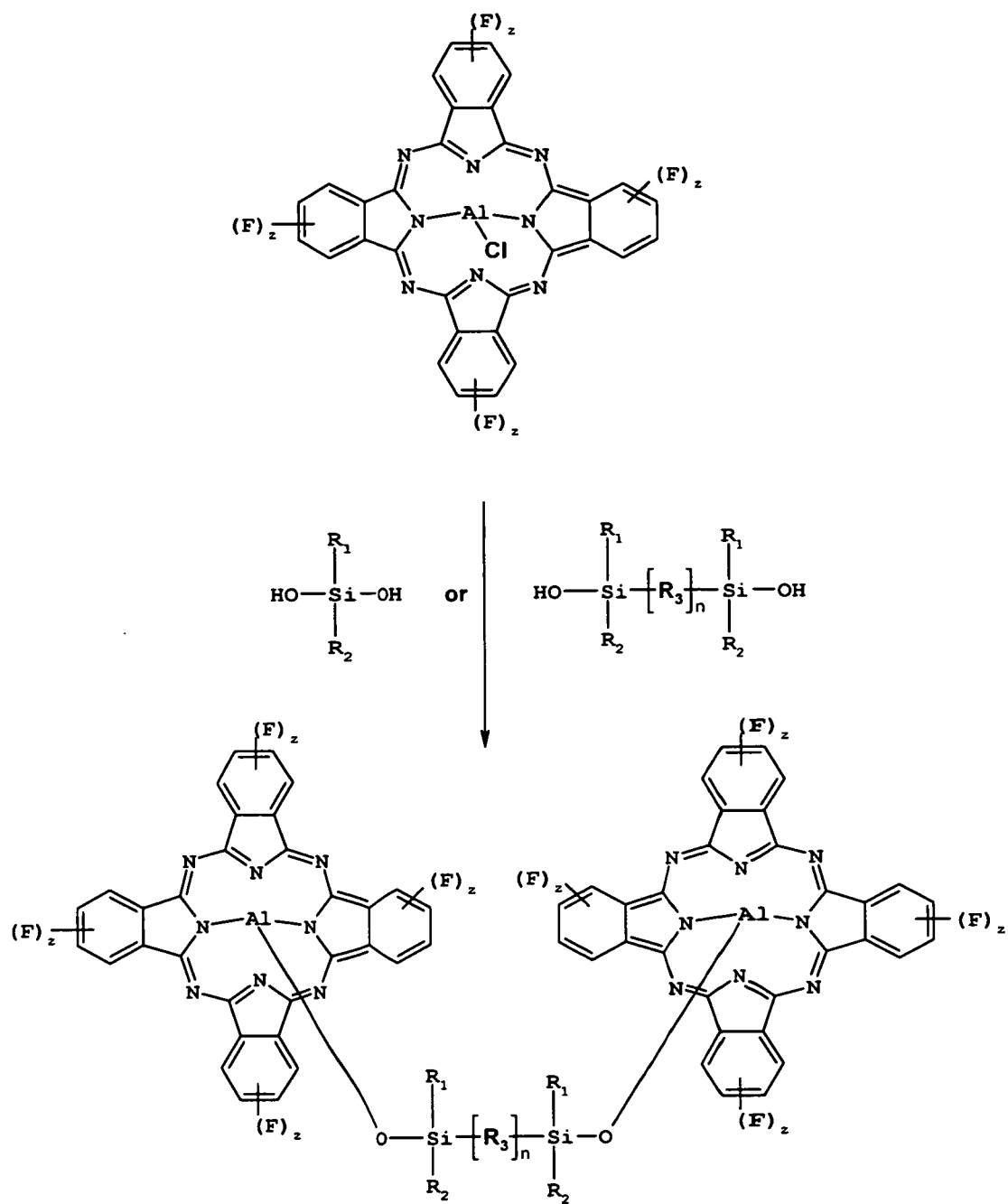
符合式(I)之顏料具優良的青或藍綠色調及環境穩定度(包括耐光性及抗臭氧降解性)且在有機溶劑中具有極佳的分散性。

【實施方式】

大體上，該顏料係符合上述式(I)。氟在式(I)中兩個單獨的酞菁單元之每一個的取代模式可相同或不同。該 R_1 及 R_2 烷基含有8個或更少碳原子且可被取代或未被取代，以及

支鏈或非支鏈。特別適宜的烷基實例係甲基、三氟甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、或環己基。特別適宜的烯基實例包括乙烯基與烯丙基。特別適宜的炔基實例包括乙炔基與炔丙基。特別適宜的環烷基實例包括環戊基與環己基。該 R_1 及 R_2 芳基含有10個或更少碳原子且可被取代或未被取代。特別適宜的芳基實例包括苯基、甲苯基、2,4,6-三甲基苯基、五氟苯基及萘基。 R_1 及 R_2 可相同或不同；例如， R_1 可係烷基，特定言之甲基，而 R_2 可係不同的烷基或芳基。該橋連基 R_3 可含有氧、矽、或碳元素。當該橋連基含有矽元素時，該矽為如上述之 R_1 及 R_2 最適宜的二取代。當該橋連基含有碳元素時，對 R_1 及 R_2 而言最適宜的是如上定義者及可含有8個或更少經取代或未經取代的亞甲基。此外， R_1 、 R_2 、及 R_3 可係視需要連接起來形成環之元素。

一種製備該橋連的顏料之方法係藉由羥基鋁酞菁與二氯矽烷反應。然而，較佳的製備該橋連類型之方法在以下方案1中顯示，其使用氟化酞菁鋁鹵化物與經取代的甲矽烷二醇。該較佳方法之特別優勢係未使用氯矽烷，其係可為易燃液體且可與水劇烈反應產生氯化氫氣體。



方案1

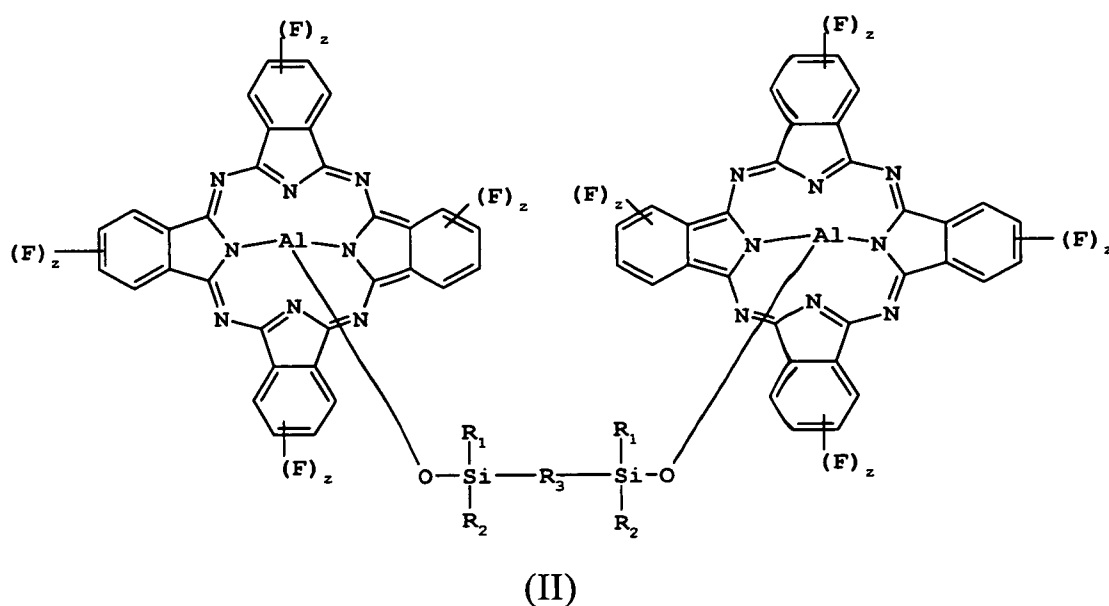
此項技術中已熟知生產鹵鋁酞菁之方法。最適宜的鹵化物係如方案1說明之氯化物。例如，四氟酞菁氯化鋁可由4-氟鄰苯二甲腈製備，鄰苯二甲腈係從幾個包括Pharmabridge, Inc., Doylestown, Pennsylvania, USA之來源購得。適宜的甲矽烷二醇反應物可包括但不限於：二苯基矽烷二醇(Aldrich Chemical Company, Wisconsin, USA)、



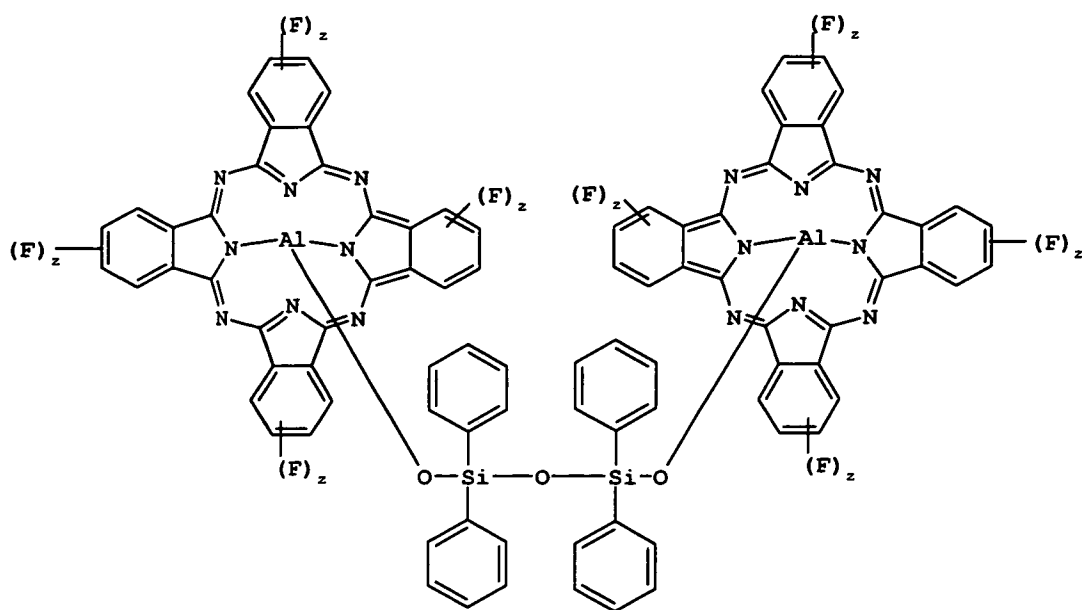
1,4-雙(二甲基羥基甲矽烷基)苯(Aldrich Chemical Company, Wisconsin, USA)、1,1,3,3-四苯基二矽氧烷二醇(American Custom Chemicals, San Diego, California, USA)、4,4'-雙(二甲基羥基甲矽烷基)二苯醚(AK Scientific Inc., Mountain View, California, USA)、1,4-萘雙(二甲基矽烷醇)(Y. Otomo 等人, Polymer (2005), 46(23), 9714-9724)、1,3-二甲基-1,3-二-1-戊炔基-1,3-二矽氧烷二醇(US 2671101)、1,3-雙(二甲基羥基甲矽烷基)金剛烷(Y-M. Pai, 等人, Polymer Preprints (1987), 28(1), 116-117)、(四甲基-p-伸苯基)雙(二甲基矽烷醇)(H.N. Beck, 等人, J. of Chemical and Engineering Data (1963), 8(4), 602-603)、雙[3-(羥基二甲基甲矽烷基)丙基]丙烷二腈(G.G. Cameron, 等人, Polymer International (1994), 35(3), 225-229)、1-甲基-4-苯基-1,4-二矽烷環己烷-1,4-二醇(L.M. Volkova, 等人, Russian Chemical Bulletin (1999) 48(9), 1712-1716)、1,3-二環己烷-1,3-二甲基-1,3-二矽氧烷二醇(FR 73000 (1960))、2,5-二甲基-2,5-二矽烷己烷-2,5-二醇(M. Kumada, 等人, J. Inst. Polytech. Osaka City Univ., (1952), 3, 65-76)、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二矽氧烷二醇(J.A. Cella, 等人, J. of Organometallic Chemistry (1994), 480(1-2), 23-26)、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四-(3,3,3-三氟丙基)-1,7-四矽氧烷二醇(US 2915544)、2,2-二甲基-1,1,3,3-四苯基-1,3-丙矽烷二醇(JP 59161430)、十二苯基-1,6-己矽烷二醇(A.W.P. Jarvie, 等人, J. Org. Chem. (1962) 27, 614-

616)、(2,5-二氯-p-伸苯基)雙(二甲基矽烷醇)(US 3200137)、1,1,3,3-四-間-甲苯基-1,3-二矽氧烷二醇(J. of Organometallic Chemistry (1968) 11(1), 17-25)、3,3'-(1,4-伸苯基)雙[1,1,3,3-四甲基二矽氧烷醇](US 3398175)、1,4-伸苯基雙[乙烯基甲基矽烷醇](US 3803086)、及2,5-二甲基-2,5-二己矽烷-3-炔-2,5-二醇(J. American Chemical Society (1952), 74, 4853-4856)。

更佳的顏料係符合式(II)者，其中 $n=1$ ， R_1 及 R_2 相同， R_3 為氧或芳基及 z 為1至4：

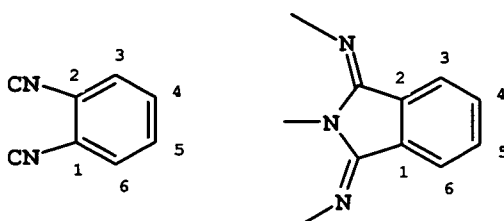


最佳的顏料係符合式(III)者， R_1 及 R_2 均為苯基， R_3 為氧或芳基及 z 為1至4：



(III)

應瞭解，在式(I)至(III)中當 $z=1$ 、 2 或 3 時，可能有異構體，因該酞菁基中共存在四個苯環，每一苯環的氟可能不在相同的相對位置。一種製備經取代的酞菁基之方法係從經取代的鄰苯二甲腈。鄰苯二甲腈及該衍生之酞菁基的隨後部分，其具以下編號體系：



例如，從3,6-二氟酞菁或4,5-二氟花青($z=2$)衍生之顏料相對於酞菁基係對稱且只有一種異構體。然而，從3,5-二氟鄰苯二甲腈衍生之顏料可能不對稱且可出現異構體，因為在酞菁基中四個苯基中每一個各可在3,5或4,6位置被取代。每當 $z=1$ 至 3 時，所有可能的單一異構體及以任意組合之異構體混合物係本發明的一部分。

符合式(I)至(III)之較佳的顏料係其中 $z=2$ 使得每一酞菁

基共具有8個氟原子且整個分子共具有16個氟原子。然而，符合式(I)至(III)之最佳顏料係其中 $z=1$ ，其中每一酞菁基共具有4個氟原子且整個分子共具有8個氟原子。當 $z=1$ 時，分別衍生自3-氟鄰苯二甲腈或4-氟鄰苯二甲腈的較佳取代模式係3-或4-位置。如上所述，所有可能的單一異構體及以任意組合之異構體(就氟的位置而定)混合物係本發明的一部分。

在一實施例中，已發現在雙-(酞菁鋁基)矽氧烷顏料之每一酞菁基上氟添加取代基顯著改善分散性及促進均一奈米微粒之形成。對許多用途而言，極期望顏料形成具有大的表面積及所需均一粒度分佈之極小固體微粒。這使光吸收增至最高限度且光散射減至最低限度。此等組合物普遍稱為奈米微粒分散液或奈米分散液。在此項技術中，已熟知製備奈米分散液之方法及包括 JP 2007321111、JP 2007321110、JP 2007321107、CN 101081942, K. Hayashi 等人, J. Materials Chemistry, 17 (16), 527-530 (2007)、WO 2007088662、美國申請案第20060112856號、CN 1150261、JP 2003241374 及 D.F Hughes 等人, Langmuir, 15 (16), 5227-5231 (1999)。

在此項技術中已使用研磨製備顏料之分散液，例如對濾色鏡裝置而言，普遍生產具有寬幅粒度範圍(至高500 nm)之物質。已發現氟化酞菁顏料微粒易於研磨至窄幅粒度範圍，其中該粒度係顯著小於100 nm，且導致改良的光譜特性。一種生產此類型微粒之方法已在 US 5,738,716 中被

Santilli 等人及在 US5,500,331 中被 Czekai 等人教示。此方法在本文中稱為微介質研磨。本發明物質亦允許用標準的研磨方法生產奈米分散液。從顏料製備奈米分散液之方法通常包括三個步驟：(a)研磨及分散的步驟以形成及分散顏料之小微粒；(b)稀釋或混合的步驟，即用一種載體或其他可包括其他顏料的分散液之附加物稀釋該分散的顏料濃縮物以形成一種塗層-強度顏料分散液；及(c)於基板上形成該塗層-強度顏料分散液之沉積。步驟(a)可進一步詳述如下：(a1)提供顏料混合物，其含有顏料與該顏料之載體，視情況為分散劑；(a2)用研磨介質混合該顏料混合物；(a3)將該混合物引入高速研磨機；(a4)研磨該混合物以獲得顏料分散液，其中該顏料微粒具有所需的粒度；及(a5)從研磨介質中分離該分散液。

在該研磨的步驟中，該顏料通常係與剛性、惰性的研磨介質一起懸浮於載體中(一般與在塗層-強度漿中之載體相同)。將機械能提供給這顏料分散液，在研磨介質與顏料之間的碰撞導致該顏料脫聚集成為其初級微粒。通常添加分散劑或穩定劑或兩者至該顏料分散液，以促進分散該顏料原料之更小的微粒，及保持膠體微粒穩定性(即阻止微粒再聚集及沉降)。

有多種不同類型的物質可用作研磨介質，例如玻璃、陶瓷、金屬、及塑料。在有用的實施例中，該研磨介質可包括微粒，較佳為大體上球形，例如珠粒，其基本上由聚合樹脂或陶瓷微粒(諸如該等由矽酸鋁組成者)組成。

一般適宜用作研磨介質的聚合樹脂係化學上及物理上惰性，實質上不含金屬、溶劑、及單體，且具有足夠的硬度與脆度使其在研磨時能避免破裂或粉碎。珠粒理想地具有10至100微米範圍內之粒度，如Czekai等人所描述。適宜的聚合樹脂包含交聯的聚苯乙烯諸如與二乙烯基苯交聯之聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、聚丙烯酸酯諸如聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚縮醛如Derlin™、氯乙烯聚合物與共聚物、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚(四氟乙烯)如Teflon™、及其他含氟聚合物、高密度聚乙烯、聚丙烯、纖維素醚及酯如醋酸纖維素、聚(甲基丙烯酸羥乙酯)、聚(丙烯酸羥乙酯)、含聚矽氧之聚合物如聚矽氧烷及類似物。該聚合物可係生物可降解的。生物可降解聚合物之實例包括聚丙交酯、聚乙交酯、丙交酯與乙交酯之共聚物、聚酸酐、聚(碳酸亞胺酯)、聚(N-醯基羥基脯胺酸)酯、聚(N-棕櫚醯基羥基脯胺酸)酯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚(原酸酯)、聚(己內酯)、及聚(偶磷氮)。該聚合樹脂可具有0.9至3.0 g/cm³之密度。密度較高的樹脂特別有用，因為該等樹脂傳遞更多的能量以提供更有效的粒度縮減。特別有用的係基於苯乙烯之交聯或非交聯聚合介質。

研磨可在任何適宜的研磨機進行。適宜的研磨機包括噴氣研磨機、滾筒式研磨機、球磨機、立式球磨機、振動式研磨機、行星式研磨機、砂磨機、珠磨機。高速研磨機尤其有用。高速研磨意即研磨裝置能將研磨介質加速至速度大於5米每秒。該研磨機可包含具一個或多個葉輪的旋轉

軸。在此研磨機中，賦予介質的速度約等於該葉輪圓週速度，其與該葉輪每分鐘旋轉數、 π 、及該葉輪直徑的乘積。可例如在具有40 mm直徑之Cowles-型鋸齒葉輪中以9,000 rpm運行時獲得足夠的研磨介質速度。該研磨介質、該顏料、該液體分散液介質及分散劑之有用比例可在寬幅極限內變動且取決於例如選定的特殊材料及該研磨介質之粒度與密度。該過程可以連續或分批模式下進行。

在分批研磨中，用簡單混合製得一有 $<100\text{ }\mu\text{m}$ 聚合樹脂研磨介質、液體、顏料、及分散劑之研磨漿。該研磨漿可以習知高能批量研磨的方法諸如高速立式球磨機、振動式研磨機、球磨機研磨。此研磨漿研磨預定的時間長以允許該活性物質研磨至最小粒度。研磨完成後，該活性物質分散液藉由簡單的過篩或過濾從該研磨介質中分離，使用可阻礙該研磨介質但不阻礙該經研磨顏料的障壁，如孔徑為 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的過濾器。

在連續的介質循環研磨中，有 $<100\text{ }\mu\text{m}$ 聚合樹脂研磨介質、液體、顏料、及分散劑之研磨漿可從容納容器通過習知介質研磨機連續循環，該研磨機具有調整為 $>100\text{ }\mu\text{m}$ 之介質分隔網以允許該介質可自由通過整個循環。研磨完成後，該活性物質分散液藉由簡單的過篩或過濾從該研磨介質中分離。

用上述任一模式，該研磨物之成分的有用的量及比例將依該特定材料廣泛變化。研磨混合物之內容物包括研磨物及研磨介質。該研磨物包括顏料、分散劑及液態載體。於

過濾漿而言，該顏料在該研磨物中一般存在為1至50重量%，不包括該研磨介質。顏料相對於分散劑之重量比為20:1至1:2。該高速研磨機係高速攪動裝置，諸如該等由Morehouse-Cowles或Hockmeyer等人製造者。

在該研磨物中分散劑係另一重要成分。有用的分散劑包括Solsperse 41000 (The Lubrizol Corporation)或其他以Solsperse商標名售賣的組合物、硫酸鹽(如十二烷基硫酸鈉)、磺酸鹽(如N-甲基-N-油鹽基牛磺酸)、丙烯酸系及苯乙烯-丙烯酸系共聚物諸如該等在美國專利第5,085,698與5,172,133號揭示者(如Joncryl 678)、及磺酸化聚酯及苯乙烯類諸如該等在美國專利第4,597,794號揭示者。亦有用的係磷酸化聚酯諸如Disperbyk-111(BYK-Chemie GmbH, Germany)及Disperbyk-161(BYK-Chemie GmbH, Germany)，其含有胺官能基或含有聚醚官能基之分散劑。其他上述提及的與顏料有用性相關的專利亦揭示多種有用的分散劑。

研磨時間可廣泛變化及取決於該顏料、機械結構及留存條件，加上最初及所需最終粒度。對用上文描述之有用的顏料、分散劑、及研磨介質之研磨物而言，研磨時間一般在1至100小時範圍內。該經研磨顏料濃縮物適當地藉由過濾從該研磨介質中分離。

該顏料之載體可為水性載體介質或非水性溶劑。有用的溶劑已由Czekai等人，亦及US 5,145,684、US 5,679,138及EP 498,492揭示。該水性載體介質為水、鹽水溶液、或包括水與至少一種水-混溶的共溶劑之水性溶劑混合物。適

宜的混合物選擇取決於具體應用的要求，如所需的表面張力及黏度、所選定的顏料、該濾色器層的乾燥時間、及該顏料分散液將塗覆之材料的類型。水-混溶的共溶劑之代表實例可選自包括(1)醇類，諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、異丁醇、糠醇、四氫糠醇；(2)酮類或酮醇類，諸如丙酮、甲基乙基酮、及二丙酮醇；(3)醚類，諸如四氫呋喃及二噁烷；(4)酯類，諸如乙酸乙酯、乳酸乙酯、碳酸乙二酯、及碳酸丙二酯；(5)多元醇類，諸如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、四甘醇、聚乙二醇、甘油、2-甲基-2,4-戊二醇、1,2,6-己三醇、及硫甘醇；(6)從仲烷二醇衍生之低碳烷基單-或二-醚，諸如乙二醇單甲基(或乙基)醚、二乙二醇單甲基(或乙基)醚、丙二醇單甲基(或乙基)醚，三乙二醇單甲基(或乙基)醚、及二乙二醇二甲基(或乙基)醚；(7)含氮的環狀化合物，諸如吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮、及1,3-二甲基-2-四氫咪唑酮；及(8)含硫化合物，諸如二甲基亞碲及四亞甲基碲。

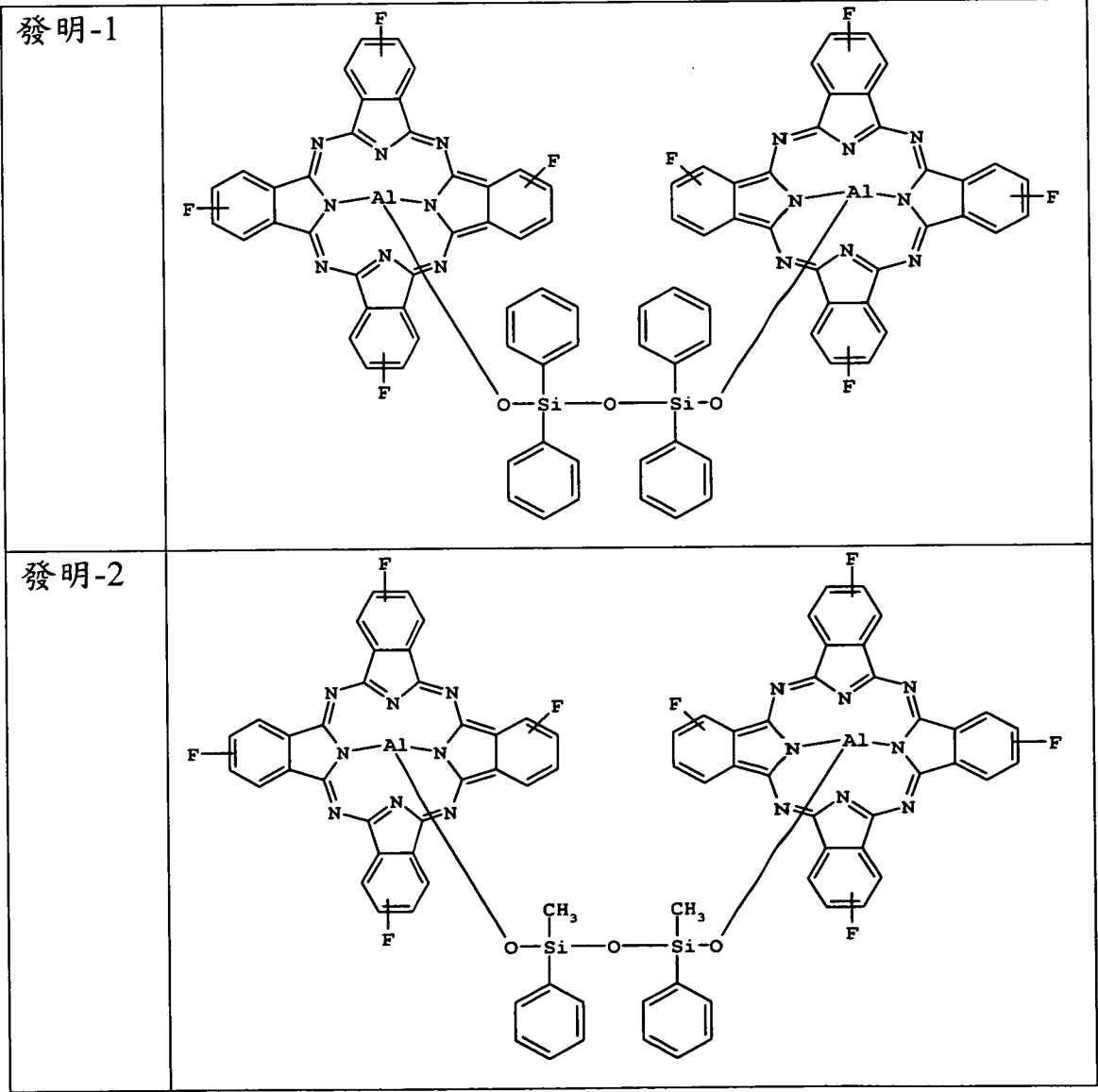
有用的非水性溶劑包括酮類、烴類、醇類、多元醇類、醚類、及酯類。彼等中酮類及酯類較佳。已知可用於本方法之溶劑包括甲苯、己烷、環己酮、乙醇、丁醇、乙二醇、及PGMEA(丙二醇單甲醚醋酸酯)。可使用單一溶劑或溶劑之混合物。特別適宜的溶劑混合物係環己酮與PGMEA。

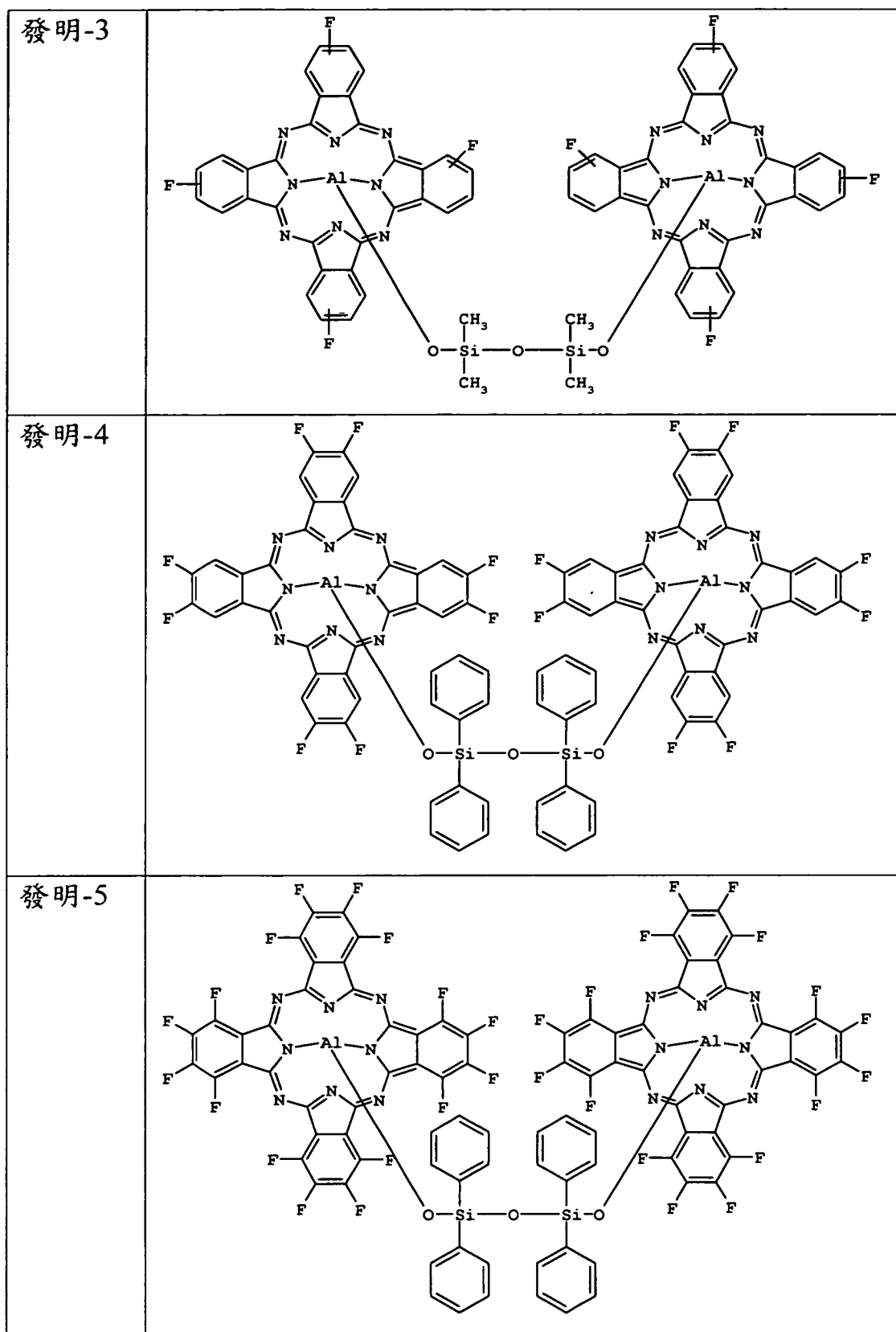
本發明之氟化酞菁顏料出乎意料地可與非水性有機溶劑

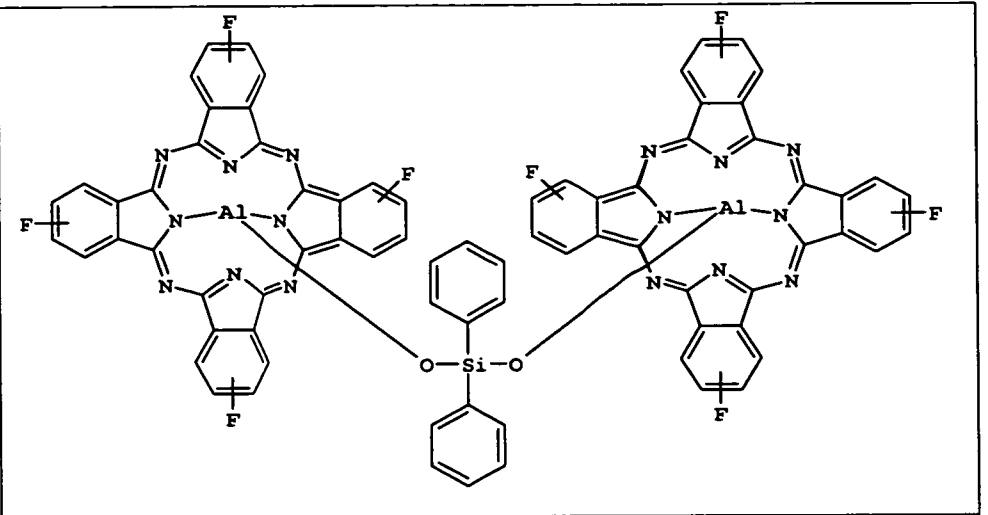
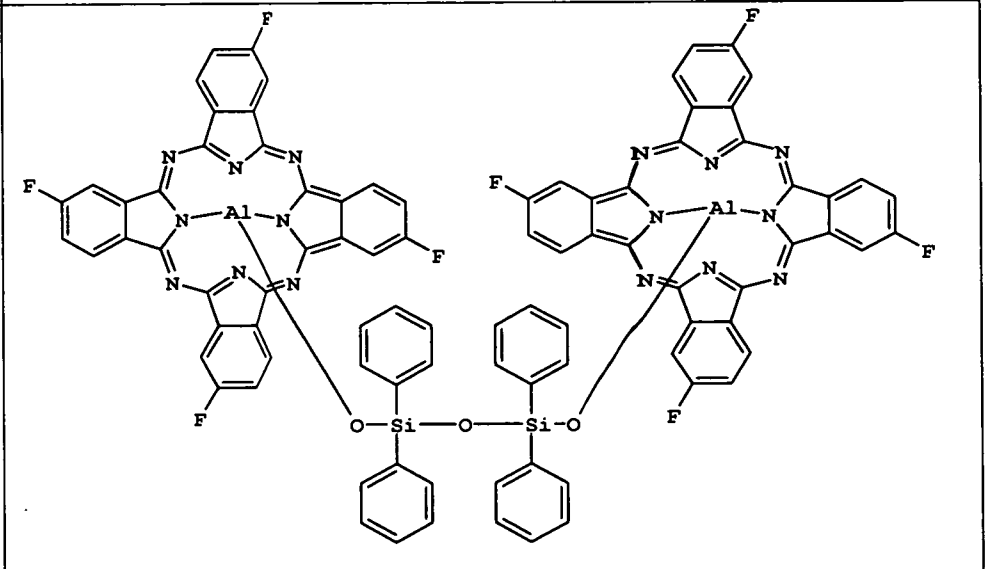
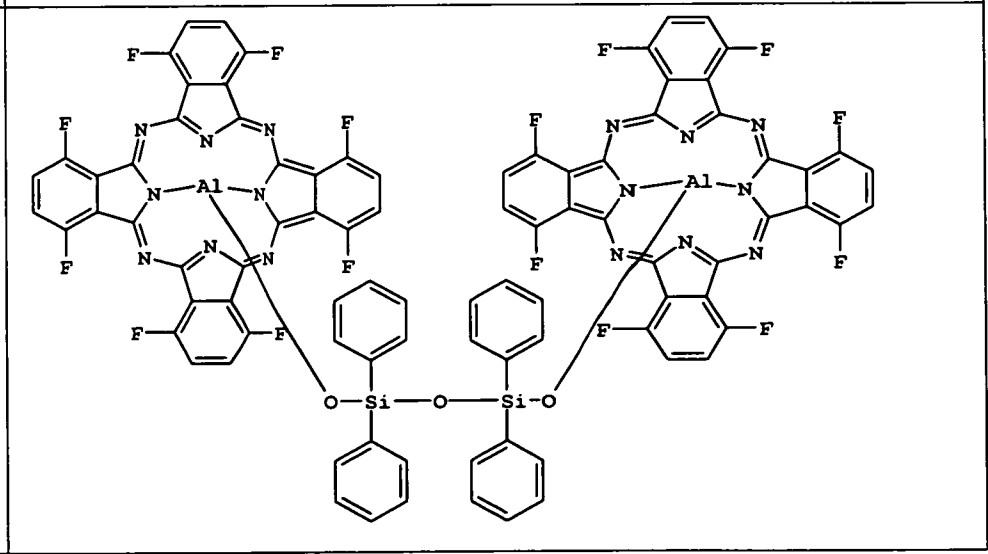
一起使用。在有機介質中，氟化酞菁顏料易於研磨成具有窄幅粒度分佈的小微粒粒度。

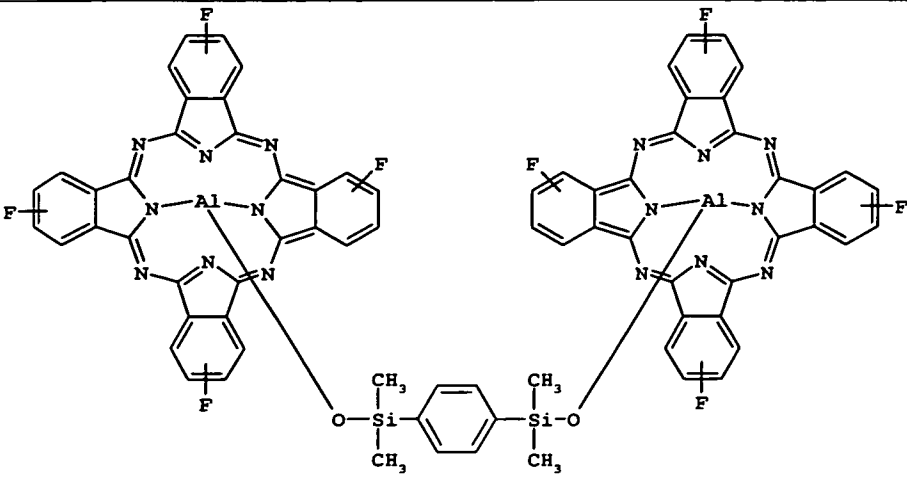
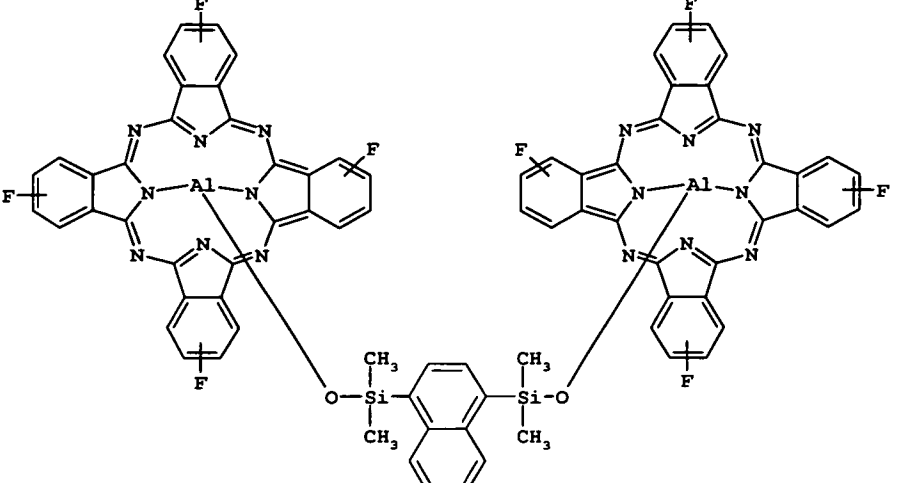
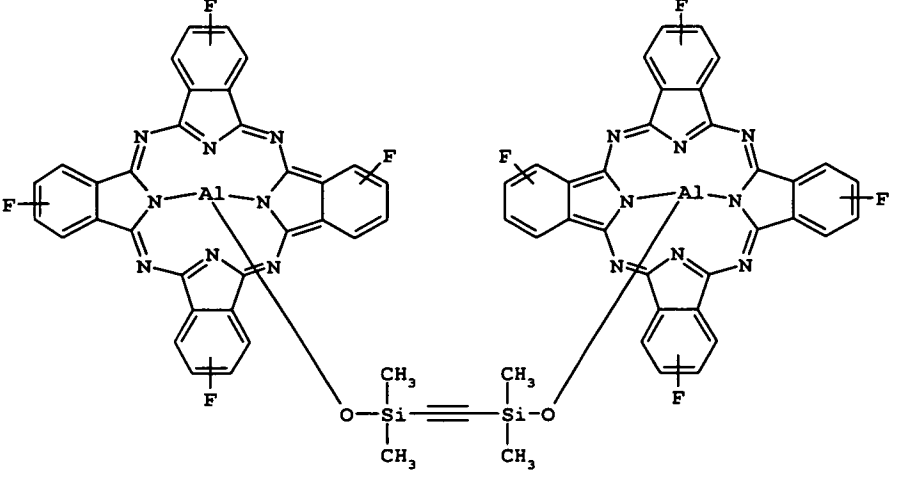
此處理導致在顏料微粒中，該微粒之至少85體積%具有小於2750 nm之粒度。極適宜的是，該微粒之至少80體積%具有小於100 nm及特別是小於68 nm或甚至36 nm之粒度。然而，並非所有情況皆可能，在最低限度下，有效的是顏料微粒之至少95體積%具有小於5000 nm之粒度。

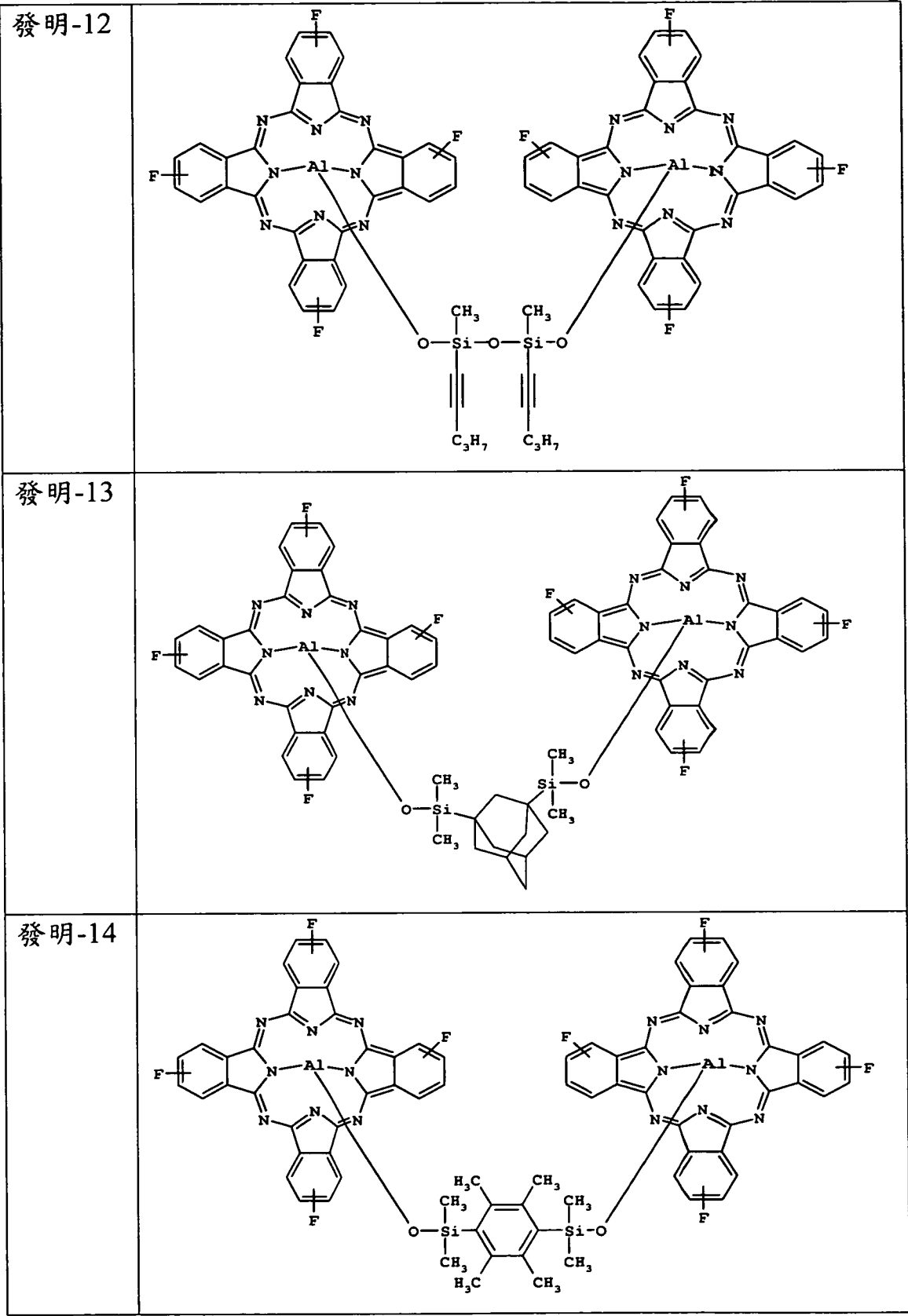
本發明顏料之具體實例包括，但不限於，如下：

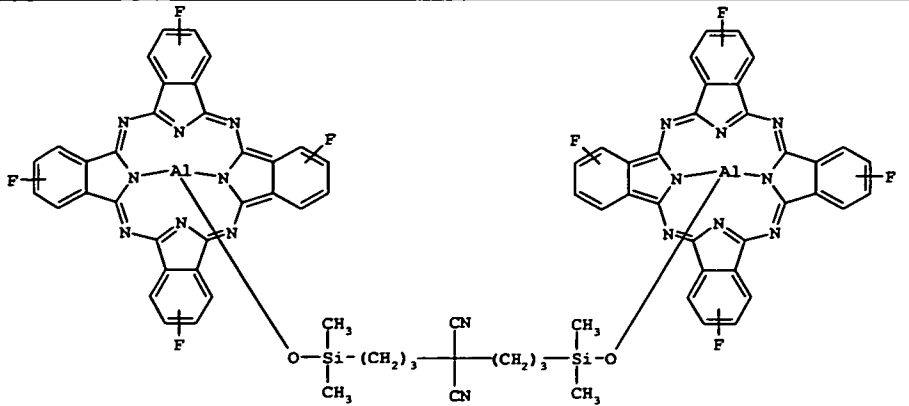
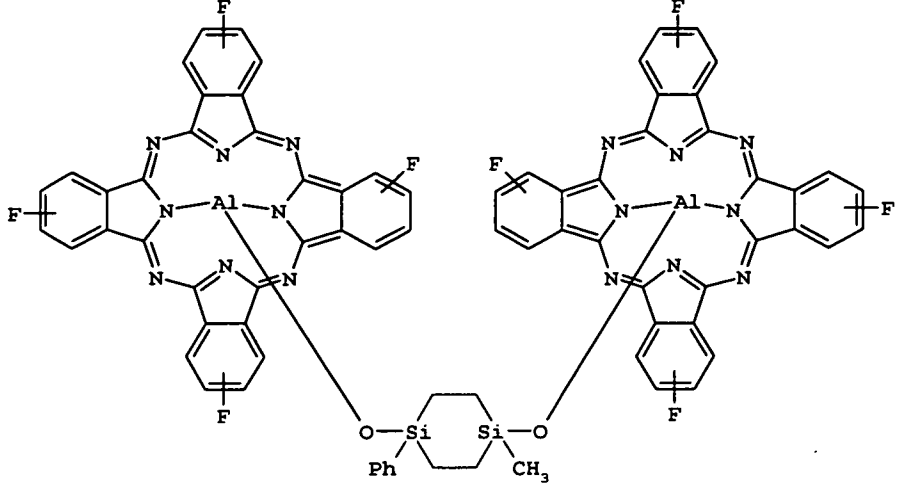
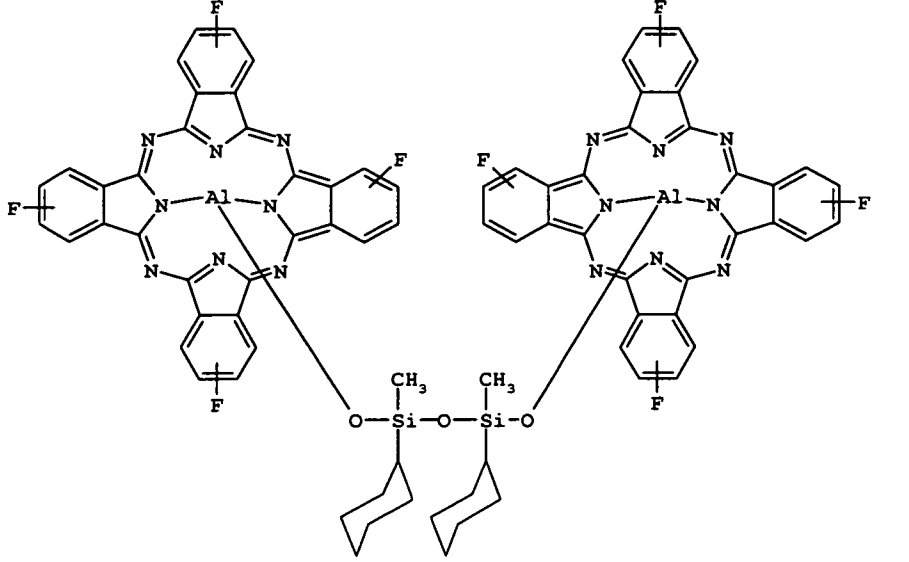


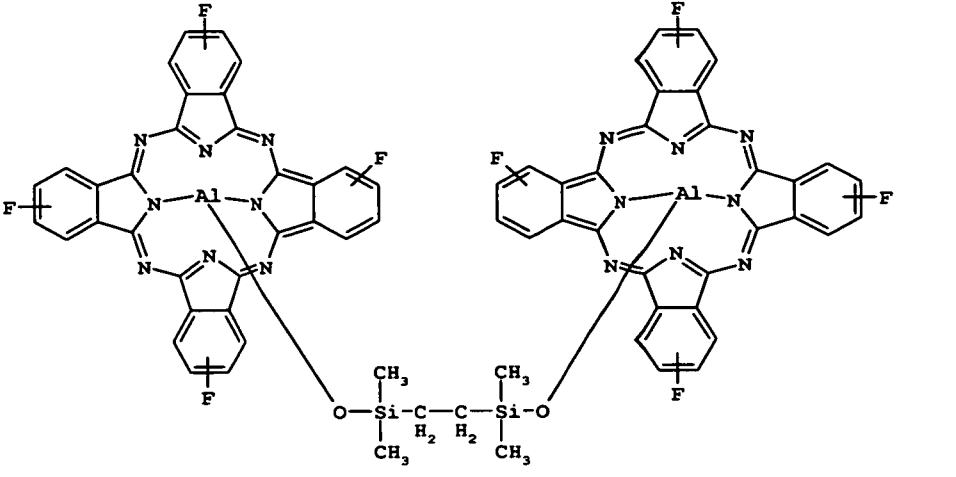
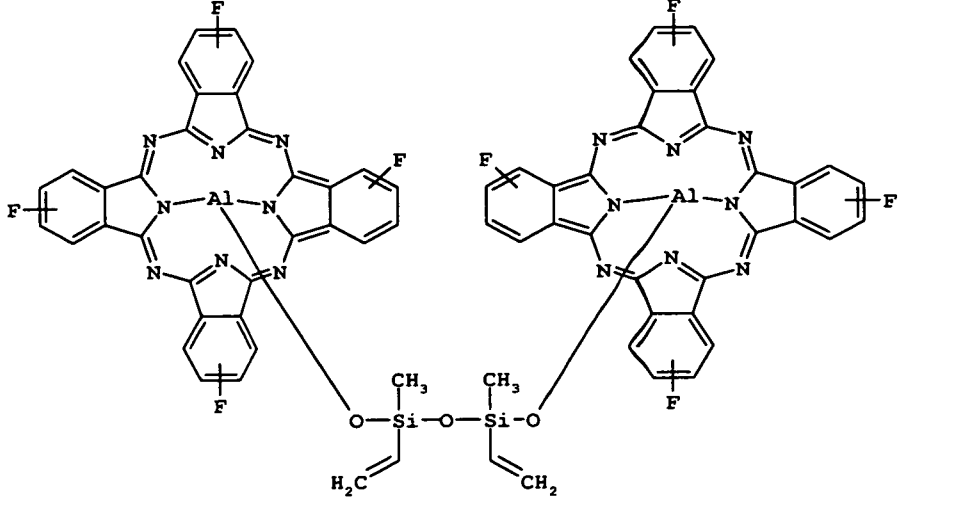
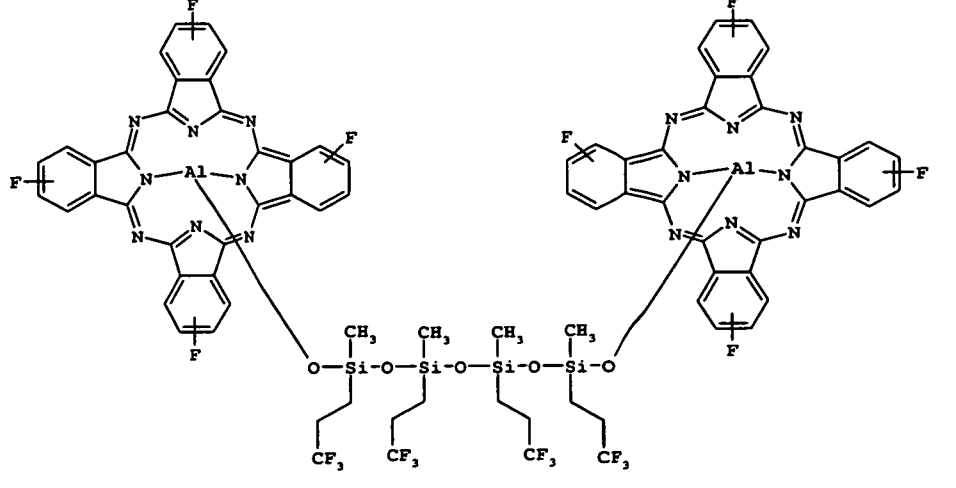


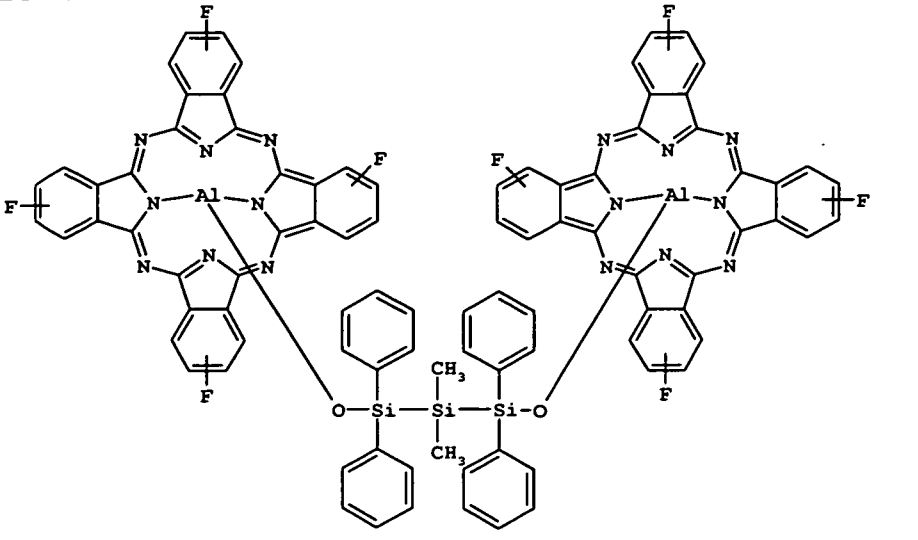
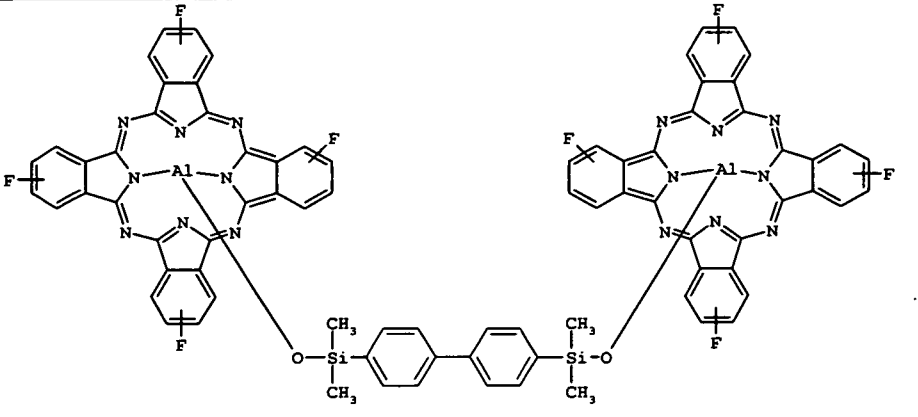
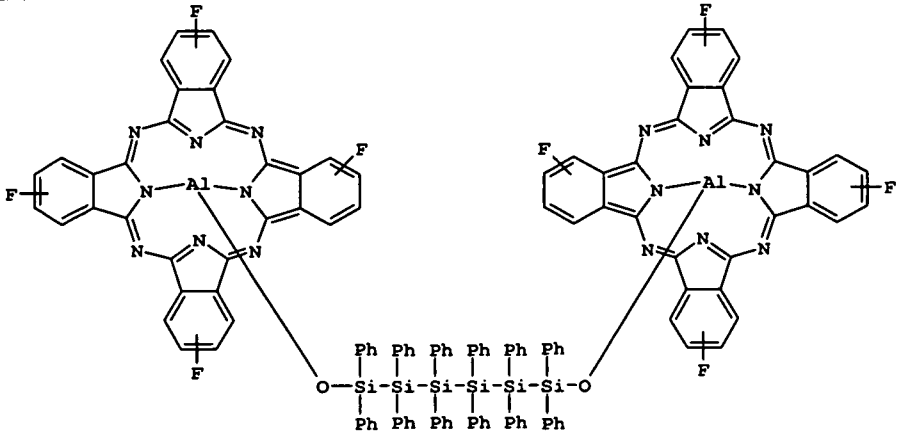
發明-6	
發明-7	
發明-8	

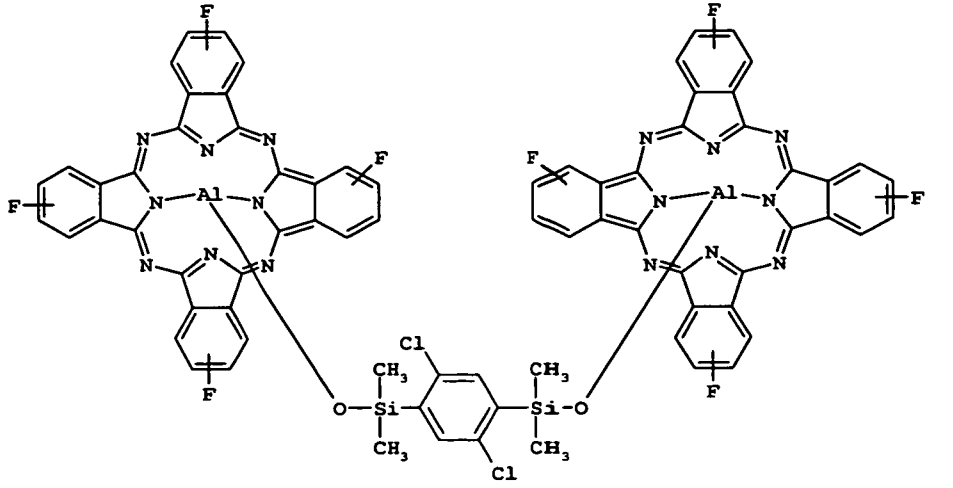
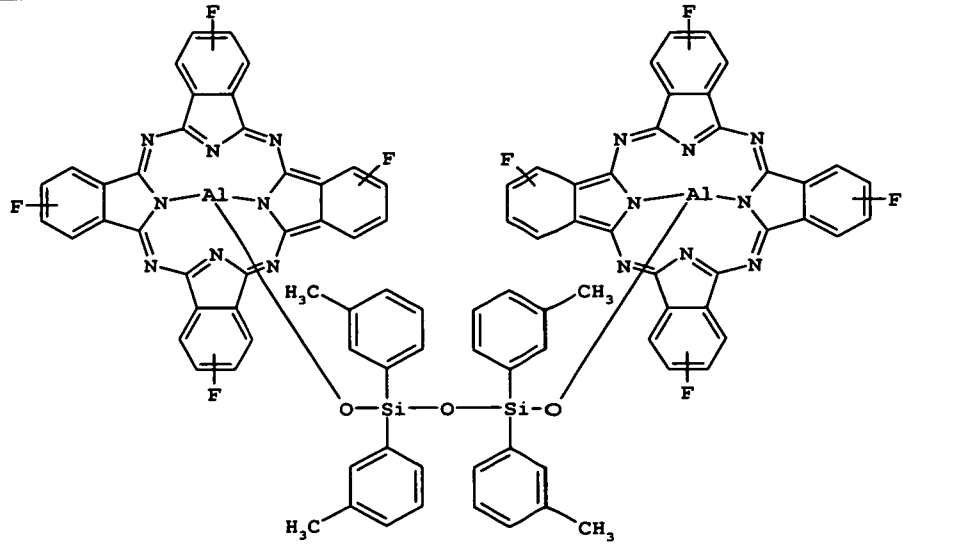
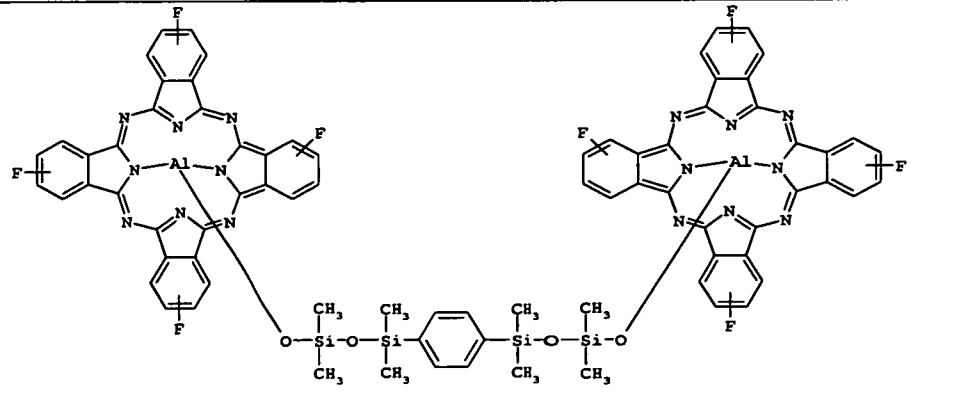
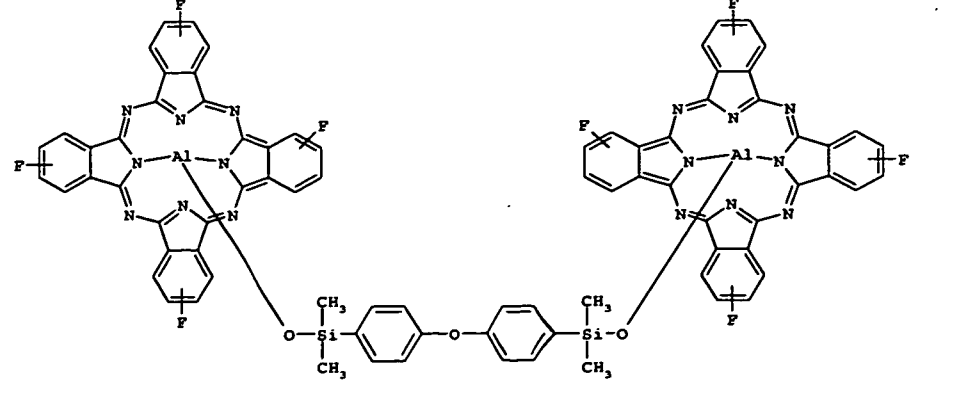
發明-9	
發明-10	
發明-11	

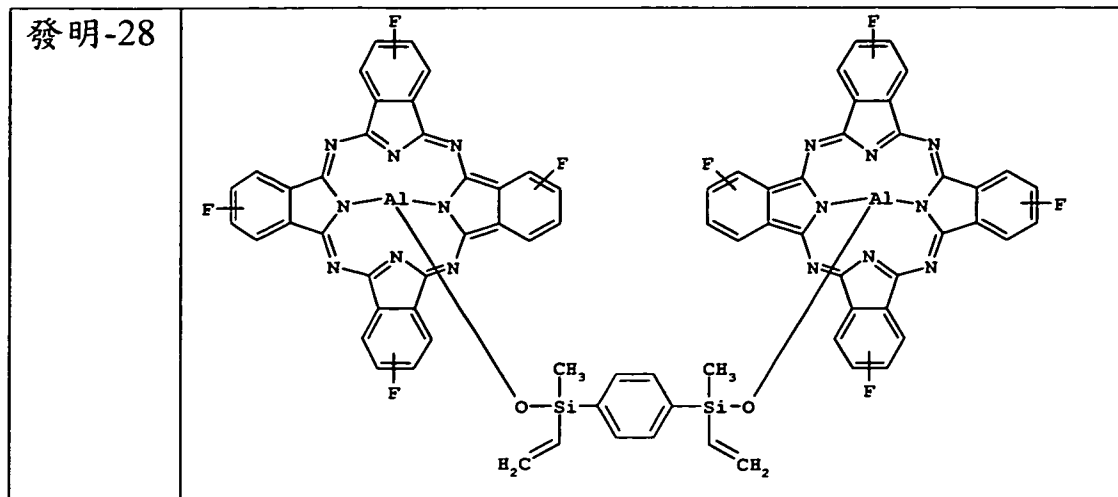


發明-15	 The structure shows two identical phenylanthracene units coordinated to a central aluminum (Al) atom. Each unit consists of a phenyl ring and an anthracene ring, with fluorine (F) substituents on the phenyl rings. The two units are linked through a central spacer consisting of a 3,3'-bis(methyl)propane-1,2-diol moiety: $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{CN})_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$.
發明-16	 The structure shows two identical phenylanthracene units coordinated to a central aluminum (Al) atom. Each unit consists of a phenyl ring and an anthracene ring, with fluorine (F) substituents on the phenyl rings. The two units are linked through a central spacer consisting of a 1,3-bis(methylphenyl)oxane moiety: $\text{O}-\text{Si}(\text{Ph})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Ph})(\text{CH}_3)-\text{O}$.
發明-17	 The structure shows two identical phenylanthracene units coordinated to a central aluminum (Al) atom. Each unit consists of a phenyl ring and an anthracene ring, with fluorine (F) substituents on the phenyl rings. The two units are linked through a central spacer consisting of a 1,3-bis(methylcyclohexyl)oxane moiety: $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$, where the methyl groups are part of cyclohexyl rings.

發明-18	
發明-19	
發明-20	

發明-21	
發明-22	
發明-23	

發明-24	
發明-25	
發明-26	
發明-27	



試驗實例

氯化鋁四酞菁的製備

在一 100 mL 的三頸圓底燒瓶中放入一磁性攪拌棒，用 20 克 1-氯萘、0.12 克 (2 毫莫耳) 尿素、9.13 克 (62.5 毫莫耳) 4-氯鄰苯二甲腈，隨後 2.0 克 (15 毫莫耳) 三氯化鋁，及最後 20 克 1-氯萘清洗該漏斗。該燒瓶配備有溫度計及氮氣入口的冷凝器。該反應用加熱罩加熱伴隨不斷的電磁攪拌。該反應混合物逐漸變深直至在約 210°C 時觀察到些許藍綠色。在 210°C 溫度下，該反應變成放熱反應及在約 255°C 下迅速加熱至回流，伴隨有深藍色形成。該反應在 255°C 下持續 3 個小時。在這時間之後，已形成一種深藍-黑色固體及隨意攪拌該反應液體呈褐色。冷卻該反應至 100°C，隨後加入 60 mL 二甲苯及攪拌該反應 20 分鐘。在該混合物仍溫熱時將其在 Buchner 漏斗上通過 Whatman #54 濾紙過濾，及收集到一藍黑色沉澱。用 50 mL 二甲苯，隨後 100 mL 丙酮清洗該沉澱。該濾液最初呈褐色但逐漸地變成淺藍色。將所收集的固體置於一 250 mL 錐形瓶中，加入 50 mL 5% NaOH 水溶液及迅速用電磁攪拌該混合物 20 分鐘。在一 Buchner 漏

斗上收集該不溶性物質。用 50 mL 丙酮隨後 50 mL 輕汽油清洗所收集之產物，隨後在 Buchner 漏斗上乾燥。將產物放回 250 mL 錐形瓶，並加入 50 mL 5% NH_4OH 水溶液。此固體為完全未潤濕，意即：該固體在該無色液體頂端仍是一種完全乾燥粉末且攪拌未潤濕該固體。在 Buchner 漏斗上收集該乾燥粉末。該濾液完全無色。用 50 mL 蒸餾水、100 mL 丙酮清洗所收集之固體，隨後在 Buchner 上乾燥 20 分鐘。在轉移至一 250 mL 錐形瓶後，加入 100 mL 丙酮。在一電爐上攪拌該混合物至沸騰，保持沸騰 15 分鐘，隨後趁熱通過 Whatman #54 濾紙過濾。該濾液為極其淺的藍色。所得產物在 Buchner 漏斗上乾燥 15 分鐘隨後在 60°C 真空烤箱內乾燥過夜。所收集的中間體氯化鋁四氟酞菁的深藍色粉末之重量為 9.3 克 (14.3 毫莫耳，95.9% 產率)。熔點： $>310^\circ\text{C}$ 。

用二苯基矽烷二醇製備發明-1，雙[四氟酞菁鋁]-1,1,3,3-四苯基-1,3-二矽氧烷

在一 100 mL 單頸圓底燒瓶內依序放入 5.4 克 (8.3 毫莫耳) 氯化鋁四氟酞菁、35 mL 吡啶及 1.9 克 (8.5 毫莫耳) 二苯基矽烷二醇。將一磁攪拌棒加入該燒瓶，其配備有冷凝器及氮氣進口。將該燒瓶置於油浴內預熱至 130°C 。回流下攪拌並加熱該反應過夜。該氯化鋁四氟酞菁看起來部分溶解於熱吡啶中。在攪拌過夜之後，該反應仍呈深藍色且可隨意攪拌。將燒瓶從油浴中移除，冷卻至約 100°C 及在 Buchner 漏斗上用 Whatman #54 濾紙 (當其熱時過濾) 收集不溶的產

物。用 4×50 mL 吡啶清洗所收集之藍色產物直至該清洗液為極其淺的藍色，隨後用 100 mL 丙酮，及 25 mL 輕汽油 P950 清洗。在 Buchner 漏斗上乾燥該產物 1 小時隨後在 60°C 真空烤箱內乾燥 1 小時。深藍色產物的重量為 6.4 克 (3.9 毫莫耳，理論值的 94.3%)。藉由 IR 與 MS 分析顯示在這分離的產物中仍有少量初始物質。將該粗產物置於一 250 mL 錐形瓶中且與 125 mL 二甲基甲醯胺打漿回流 40 分鐘。在 Buchner 漏斗上用 Whatman #54 濾紙收集不溶物質。重複一次該熱的 DMF 漿體淨化。在 Buchner 漏斗上收集該最終產物，用 50 mL 丙酮、及 25 mL 輕汽油 P950 清洗，及隨後在 110°C 真空烤箱內乾燥過夜。所收集的發明-1 的深藍色粉末之重量為 4.9 克 (2.99 毫莫耳，理論值的 72.2%)。藉由氣相色譜質譜分析該最終產物，偵測到 2.2% 之 DMF (0.5 mol DMF/複合體 mol)。

應注意，本發明之氟化酞菁顏料在合成得時可含有溶劑 (一般小於 10 重量%)，其係被物理性夾帶入或在有些情況下係作為溶質分子配位。此等材料包含於本發明中。該等少量溶劑一般不會影響分散液製備或性能。

用二氯二苯基矽烷嘗試製備發明-1，雙[四氟酞菁鋁]-1,1,3,3-四苯基-1,3-二矽氧烷

在一 250 mL 單頸圓底燒瓶內依序放入 70 mL 吡啶、10 mL 蒸餾水、8.4 克 (13 毫莫耳) 氟化鋁四氟酞菁及 3.54 克 (14 毫莫耳) 二氯二苯基矽烷。用磁力攪拌該混合物。將該燒瓶配備一回流冷凝器及氮氣進口，隨後將其置於油浴內回流

加熱5小時。二氯二苯基矽烷之添加係極其放熱的反應。易於攪拌該反應及呈現一種綠相藍色調。回流5小時之後，將燒瓶從油浴中移除且在室溫下攪拌30分鐘至冷卻。在Buchner漏斗上用Whatman #54濾紙收集該深藍色不溶性產物且用2×25 mL蒸餾水清洗。將該潮濕的藍色產物轉移至一500 mL錐形瓶中及加入200 mL丙酮。攪拌並加熱該混合物至回流。保持回流30分鐘之後，冷卻該混合物至室溫且在Buchner漏斗上用Whatman #54濾紙收集該不溶性產物。將該藍色產物空氣乾燥過夜，隨後在60℃真空烤箱內乾燥3小時。所收集之產物的重量為7.8克(藍色粉末)。熔點： $>310^{\circ}\text{C}$ 。藉由紅外光譜(Diamond Anvil)、質譜(MALDI-TOF)、原子發射光譜及原子分析儀之產物特性及分析顯示未能產生所需產物。分離出回收之氯化鋁四氟酞菁且羥基鋁四氟酞菁。

發明-9，1,4-雙[四氟酞菁鋁氧基-1,1,-二甲基甲矽烷基]苯之製備

在一100 mL單頸圓底燒瓶內依序放入4.7克(7.2毫莫耳)氯化鋁四氟酞菁、1.72克(7.6毫莫耳)1,4-雙(羥基二甲基甲矽烷基)苯及35 mL吡啶。將一磁攪拌棒加入該燒瓶，其配備有冷凝器及氮氣進口。將該燒瓶置於油浴內預熱至 130°C 。回流下攪拌並加熱該反應過夜。將燒瓶從油浴中移除及冷卻至約 50°C ，隨後加入約40 mL丙酮且在室溫下攪拌該混合物15分鐘。在Buchner漏斗上收集該不溶性產物及用丙酮清洗。空氣乾燥之鮮豔的青藍色粗產物的重量

為4.6克。將該粗產物置於一250 mL錐形瓶中及用一玻璃攪拌棒壓碎。向燒瓶中加入150 mL丙酮，隨後在電爐上以回流溫度伴隨磁攪拌加熱30分鐘。藉由熱過濾在Buchner漏斗上通過Whatman #54濾紙收集該不溶性產物。在50℃真空烤箱內乾燥該產物5天。所收集之藍色粉末產物發明-9的重量為4.52克(3.1毫莫耳，理論值的86.1%)。該產物藉由質譜(MALDI)特徵分析：理論值： m/z 1446.3；發現： m/z 1446.3。該產物含有少量剩餘未反應的氯化鋁四氟酞菁。

水性墨液調配物及評價

用以下配方製備水性研磨物：

1克顏料(先用Tekmar研磨機乾磨5分鐘)；

7.5克10% N-甲基-N-油鹽基牛磺酸鉀水溶液；

6.5 g蒸餾水；

70 g 0.2 mm直徑的矽酸鋁陶瓷珠粒；隨後

用水冷卻下以2100 rpm磨24小時。

研磨後，該分散液藉由通過粗熱壓結的玻璃漏斗過濾至稱過皮重的Nalgene瓶，而從該研磨介質中分離。記錄分散液之重量。用Microtrac Ultrafine微粒分析儀測量每一分散液之粒度。記錄的數據以體積%及強度方式。該大量的吸光率用於計算添加至該墨液中的分散液數量使得所有樣品打印時有大約相同的密度。

一種典型的墨液調配物包括以下組成及重量%：研磨物(28%)、甘油(7.5%)、乙二醇(4.5%)、甲基丙烯酸苯甲基甲

基丙烯酸酯分散劑(0.9%)、聚胺甲酸酯穩定劑(1.2%)、Surfynol 465 界面活性劑 (Air Products, Allentown, Pennsylvania, USA)(0.75%)、Kordek 工業抗微生物劑 (Rohm and Haas, Philadelphia, Pennsylvania, USA) (0.02%)、三乙醇胺(0.05%)、及水(50%)。用一磁攪拌棒攪拌該墨液幾分鐘。

於測試而言，將 0.5 mL 墨液塗覆於適宜的噴墨打印紙基。該塗層在空氣乾燥 15 分鐘後，進一步在紅外乾燥機上乾燥 40 秒。對照塗層用商用銅酞菁青色墨液製得。(對照-1)及與由對比-1(雙(酞菁鋁基)四苯基二矽氧烷；該氟化發明-1之類似物)製備之墨液取代發明-1作為著色劑。選擇均一塗層區域用作光譜分析及圖像穩定度測試。每一塗層之光譜用 Greytag Spectrolino 分光光度計測定。因該基底的吸收校正光譜數據及隨後正規化至 1.0 密度用作比較。結果顯示於圖 1 中且證明發明-1相對於商用的顏料墨液(對照-1)具有改良且所需的青色調，且類似對比-1，非氟化類似物。

從每一塗層切四個約 0.5 平方英寸之小塊用於臭氧褪色及 HID(高強度日光)褪色測試。在這兩種情況下，皆以從 1.0 密度的百分比損失來計算褪色。該四小塊以及其 Dmin 係在 X-Rite 密度計上讀取，並對數據進行線性回歸線擬合。從此線計算可提供 1.0 密度的墨液覆蓋。在臭氧或高強度日光(HID)暴露後之數據進行擬合得到新的回歸線，計算產生 1.0 密度的墨液覆蓋的密度。密度差異則為從 1.0

褪色的百分比。結果顯示於表 1，證明相較於對比-1，具改良的對臭氧及光的穩定度。

表1. 光及臭氧褪色結果

墨液	1週4 ppm 臭氧	2週4 ppm 臭氧	3週4 ppm 臭氧	4週HID	8週HID
對照-1	5%	7%	9%	2%	1%
對比-1	38%	54%	61%	8%	10%
發明-1	29%	43%	52%	6%	9%

在有機溶劑中之奈米分散液之調配物(調配物1)

發明實例 A：向冷水覆蓋的帶一特別設計隔板的 1 L 不銹鋼容器中，加入 244 g 包括丙二醇單甲醚醋酸酯 (PGMEA) 及環己酮之 1:1(w/w) 的溶劑混合物，以及 11.25 g 分散劑聚合物 Solsperse 41000。隨後，將與垂直的 Caframo 機攪拌器相連之直徑 50 mm 的工具鋼刮板浸沒於該溶劑中。以 500 rpm 操作該攪拌器，同時加入 45 g 發明-1，接著 600 g 0.2 mm Zirstar(矽酸鋁研磨介質)。所得之分散液藉由逐漸增加該混合速率研磨得，其最初以 1600 rpm 18 h，隨後斜率上升至 2800 rpm 超過 6 h，保持以 2800 rpm 18 h 及最終以 3000 rpm 5 h。從該研磨介質分離後，該分散液藉由加壓過濾通過 20 微米的濾器分離。

對比實例 B：該試驗如上述執行，除了發明-1 被相似的未氟化參考物質雙(酞菁鋁基)四苯基二矽氧烷(對比-1)取代且最初 1600 rpm 的混合速率延長至 22 h，同時省略在以 2800 rpm 混合 18 h 之前的 6 h 斜率上升步驟及最終的以 3000 rpm 5 h。

表 2 所 列 為 在 某 一 粒 度 下 對 實 例 A(本 發 明)與 B(對 比)而
言，論 累 積%(論 體 積)之 粒 度 分 佈 之 比 較。圖 2 顯 示 對 以 微
米 計 粒 度 之 體 積%-之 曲 線 圖。

表 2

nm	在各粒徑下之累積 %	
	發明 實例A	對比 實例B
6540	100.0	100.0
5500	99.3	99.9
4620	95.4	97.3
3890	91.1	91.4
3270	88.6	83.8
2750	87.4	76.5
2310	86.6	69.8
1940	85.8	63.4
1640	85.2	56.8
1380	84.6	50.0
1160	0.0	43.4
970	0.0	37.8
820	0.0	33.7
690	0.0	31.0
580	0.0	29.4
490	0.0	28.4
410	0.0	27.7
340	0.0	27.1
290	0.0	0.0
240	0.0	0.0
200	0.0	0.0
170	0.0	0.0
140	0.0	0.0
120	0.0	0.0
100	0.0	0.0
86	0.0	26.8



nm	在各粒徑下之累積 %	
	發明 實例A	對比 實例B
72	0.0	26.0
68	84.0	24.9
51	83.4	23.4
43	82.6	21.5
36	81.4	19.3
30	79.6	16.9
26	76.8	14.3
22	72.4	11.5
18	65.3	8.6
15	53.5	5.7
13	33.8	2.7
11	2.8	0.0
9	0.0	0.0

在有機溶劑中之奈米分散液之調配物(調配物2)

發明實例C由以下方法製備。在冷水覆蓋的帶一特別設計隔板的1 L不銹鋼容器中加入7.5 g分散劑聚合物Disperbyk-111及129 g丙二醇單甲醚醋酸酯與環己酮之1:1(w/w)混合物反應。隨後，將與垂直的Caframo機械攪拌器相連之直徑50 mm的工具鋼刮板浸沒於該溶劑中。以500 rpm運行該攪拌器，同時加入13.5 g發明-1，接著150 g 50微米的聚苯乙烯研磨介質。該分散液藉由逐漸增加該混合速率研磨得，順序如下：1600 rpm 17 h、2200 rpm 3 h、2400 rpm 2 h及2500 rpm 4 h。在用動態光散射粒度分析技術證實奈米微粒形成之後研磨中止。

對比實例D：該試驗如實例C概述執行，除了發明-1被參考物質雙(酞菁鋁基)四苯基二矽氧烷(對比-1)取代及該研

磨過程延長至偵測無奈米微粒形成之後。以 2500 rpm 混合延長至 25 h。

圖 3 顯示對該等實例而言之粒度分佈 (實例 C 與 D 之比較)。該等結果清晰地顯示本發明之顏料具有更小及更均勻的粒度分佈。

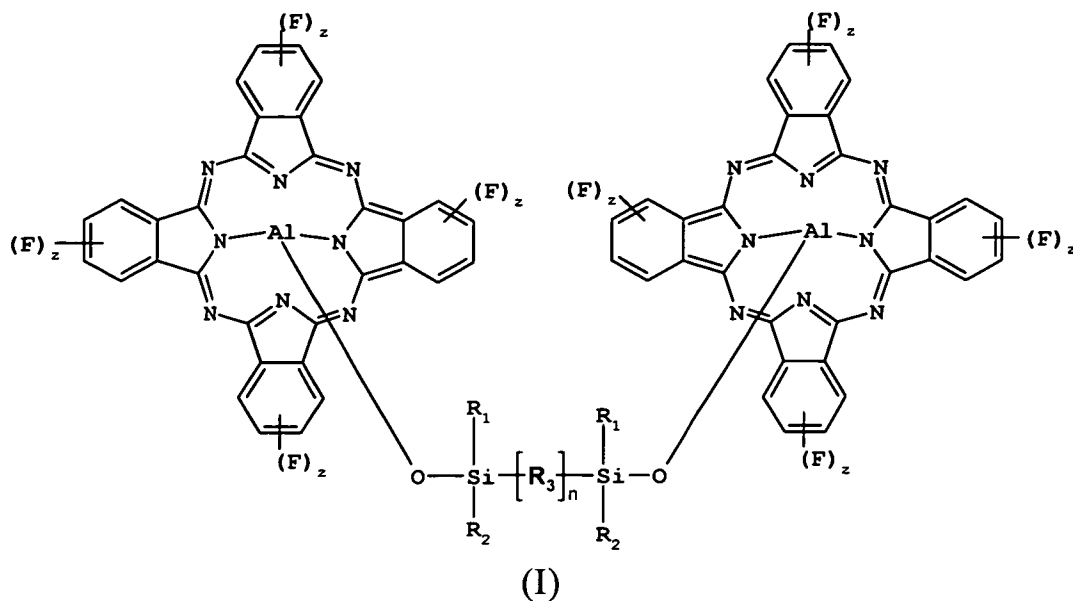
【圖式簡單說明】

圖 1 基於水性墨液之對比及發明顏料塗層時之比較光譜；及

圖 2 及 3 顯示在有機溶劑中形成的對比及發明奈米分散液之粒度分佈。

七、申請專利範圍：

1. 一種符合式(I)之顏料：



其中

R_1 及 R_2 獨立地為經取代或未經取代的具有8個或更少碳原子之烷基、烯基、炔基、或環烷基，或具有10個或更少碳原子的芳基；

R_3 包括氧、 R_1R_2Si 、經取代或未經取代的烷基、烯基、炔基、環烷基或芳基；

R_1 、 R_2 、及 R_3 可包括環基；

n 為1至4；及

z 為1至4。

2. 如請求項1之顏料，其中 $n=1$ ， R_1 及 R_2 係相同的， R_3 為氧或芳基且 z 為1至4。
3. 如請求項2之顏料，其中 R_1 及 R_2 為苯基。
4. 如請求項3之顏料，其中 z 為1。
5. 如請求項3之顏料，其中 z 為4。

6. 如請求項1之顏料，其係藉由甲矽烷二醇與鹵化鋁氟酞菁化合物的反應製得。
7. 如請求項1之顏料，其係分散於水性介質中。
8. 如請求項7之分散液，其含有選自硫酸鹽、磺酸鹽、丙烯酸系及苯乙烯-丙烯酸系共聚物及磺化或磷化聚酯類及苯乙烯類之分散劑。
9. 如請求項1之顏料，其係分散於有機液體中作為微粒。
10. 如請求項9之顏料分散液，其中該等顏料微粒之至少85體積%具有小於2750 nm之粒度。
11. 如請求項9之顏料分散液，其中該等顏料微粒之至少80體積%具有小於100 nm之粒度。
12. 如請求項9之分散液，其中該有機液體係選自酮類、烴類、醇類、多元醇類、醚類及酯類。
13. 如請求項9之分散液，其含有選自下列的分散劑：硫酸鹽、磺酸鹽、丙烯酸系與苯乙烯-丙烯酸系共聚物、磺化聚酯類及苯乙烯類、磷化聚酯類及含有胺基或聚醚官能基之分散劑。
14. 如請求項3之顏料，其係分散於水性介質中。
15. 如請求項3之顏料，其係分散於有機液體中作為微粒。
16. 如請求項15之顏料分散液，其中該等顏料微粒之至少85體積%具有小於2750 nm之粒度。
17. 如請求項15之顏料分散液，其中該等顏料微粒之至少80體積%具有小於100 nm之粒度。

八、圖式：

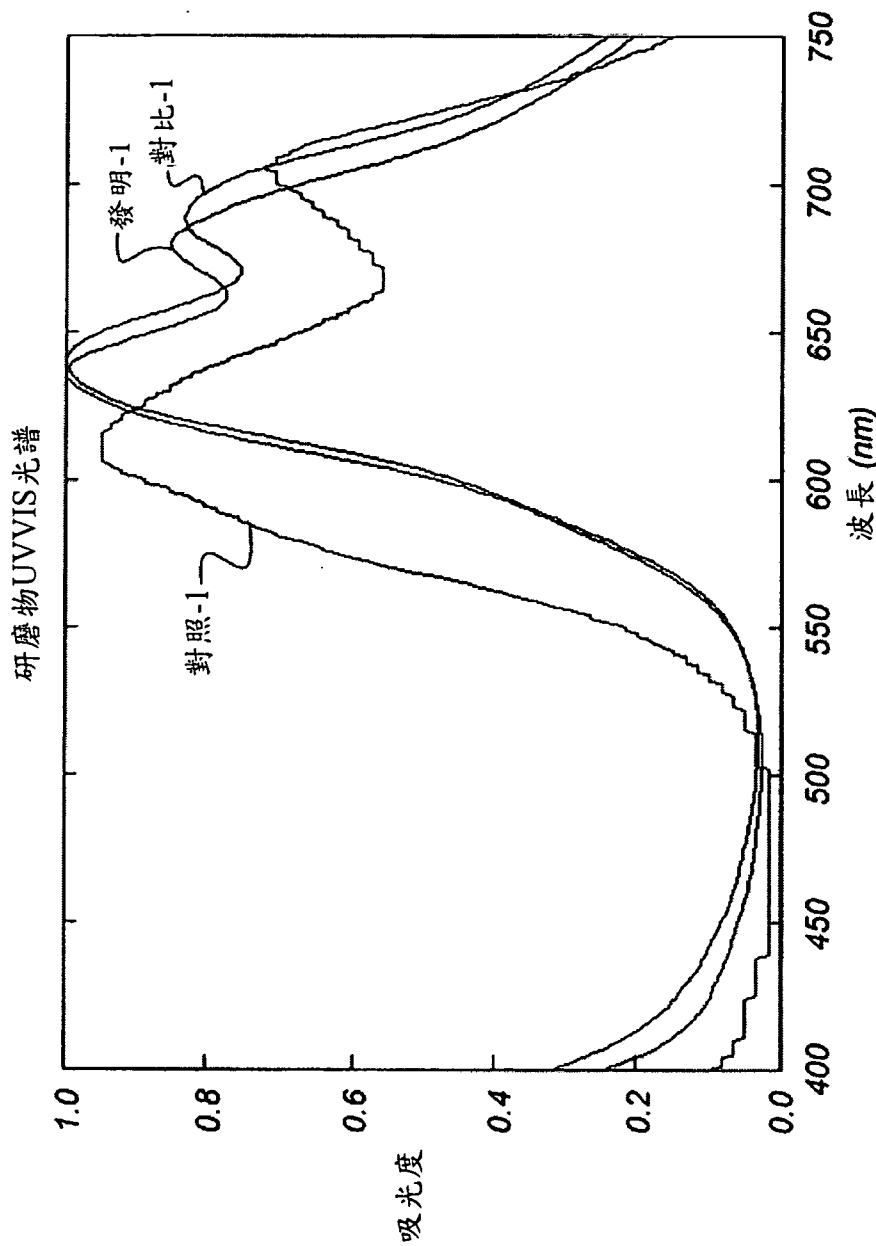


圖 1

粒 度 分 佈

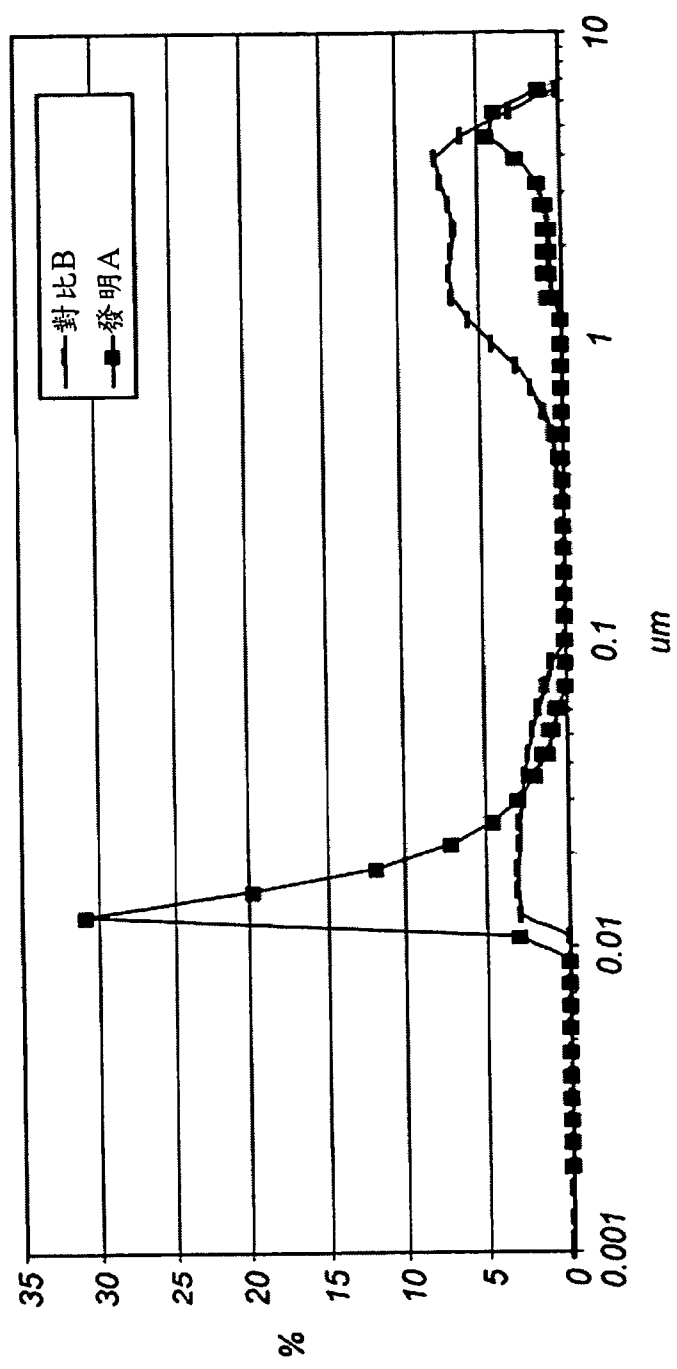


圖 2

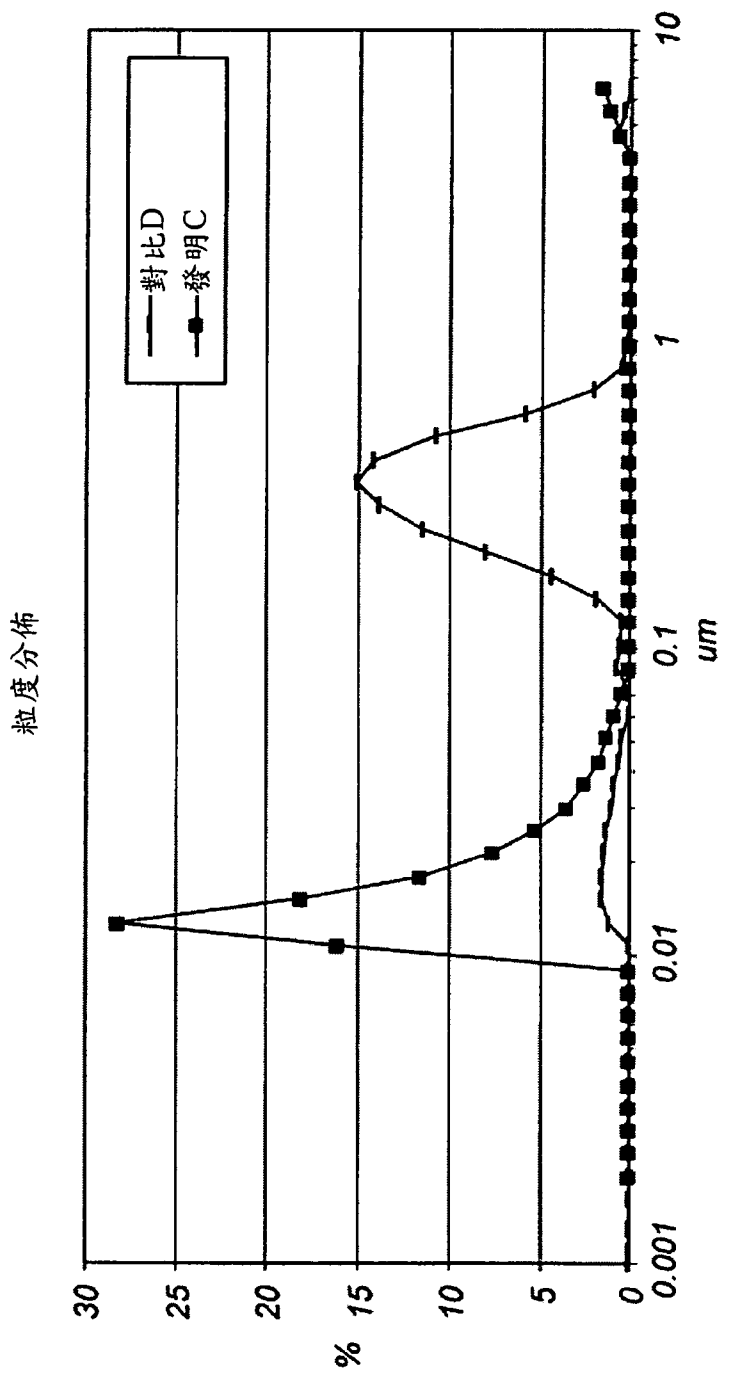


圖 3