

發明專利說明書

公告本

(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：96138386

※ 申請日期：96.10.11

※IPC 分類：C09D 11/00(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

方法，組合物及墨水

PROCESS, COMPOSITION AND INK

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

英商富士軟片影像著色有限公司

FUJIFILM IMAGING COLORANTS LIMITED

代表人：(中文/英文)

約翰 梅爾

MAYALL, JOHN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國曼徹斯特郡布來克利區赫莎剛大樓42號郵政信箱

PO BOX 42, HEXAGON TOWER, BLACKLEY, MANCHESTER M9

8ZS, UNITED KINGDOM

國籍：(中文/英文)

英國 U.K.

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 安卓恩 彼得 比森
BISSON, ADRIAN PETER
2. 查理斯 魯伯特 麥音泰瑞
MCINTYRE, CHARLES RUPERT
3. 蓋瑞 庫斯伯特森
CUTHBERTSON, GARY
4. 理查 約翰 使爾特 艾倫 科德威爾
CORDWELL, RICHARD JOHN STUART ALLAN
5. 湯姆 安那貝
ANNABLE, TOM

國 籍：(中文/英文)

1. 英國 U.K.
2. 英國 U.K.
3. 英國 U.K.
4. 英國 U.K.
5. 英國 U.K.

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. 英國；2006年10月11日；0620089.3

2. 英國；2007年06月07日；0710918.4

☐ 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。

五、中文發明摘要：

一種用於純化組合物之方法，該組合物包含：

- i) 密封顏料，其包含顏料及包含交聯分散劑之密封劑材料；
- ii) 液體介質；及
- iii) 游離分散劑；

該方法包含使用一膜自該組合物移除至少一些游離分散劑，該膜具有該分散劑在交聯前之重量平均分子量之3至30倍的截留分子量，其限制條件為滿足所有條件a)、b)及c)：

- a) 該顏料不為二氧化矽；
- b) 該交聯分散劑不為交聯聚乙烯亞胺；及
- c) 該交聯分散劑不為已與雙乙烯、1,1'-[亞甲基雙(磺醯基)]交聯之分散劑。

六、英文發明摘要：

A process for purifying a composition comprising:

- i) an encapsulated pigment comprising a pigment and an encapsulant material comprising a cross-linked dispersant;
- ii) a liquid medium; and
- iii) free dispersant;

said process comprising removal of at least some free dispersant from the composition using a membrane having a molecular weight cut-off of 3 to 30 times the weight average molecular weight of the dispersant prior to cross-linking, with the proviso that all of conditions a), b) and c) are met:

- a) the pigment is not silicon dioxide;
- b) the cross-linked dispersant is not cross-linked polyethyleneimine; and
- c) the cross-linked dispersant is not a dispersant which has been cross-linked with bis-ethene, 1,1'-[methylene bis(sulfonyl)]

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)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於改良密封顏料分散液穩定性之方法，係關於包含所得顏料分散液之組合物且係關於該等組合物尤其在噴墨印刷領域中之各種用途。

【先前技術】

噴墨印刷(IJP)為一種非衝擊性印刷技術，其中大量墨滴經由列印頭之微型噴嘴快速噴射至基板上以形成影像而不使噴嘴與基板接觸。噴墨印刷墨水通常包含液體介質及可溶性染料或不溶性顏料。

通常，含有可溶性染料之IJP墨水具有比以顏料為主之墨水更好的穩定性。因此，對於以顏料為主之IJP墨水而言，重要的為確保顏料穩定地分散於液體介質中。不良之分散穩定性可在印刷前之墨水儲存期間及/或在噴墨印表機操作期間導致顏料之絮凝及/或沈澱。任何該絮凝或沈澱可產生尺寸過大之粒子，該等粒子傾向於阻塞噴墨印表機之精細噴嘴。在此情況下，印圖可開始展示諸如遺漏線之不良缺陷，此係因為啟動(firing)變得不一致或不穩定。不良分散穩定性亦可導致墨水黏度在儲存或印刷期間上升。該黏度上升可(例如)對液滴體積具有不利影響。在此情況下，若噴射較小液滴，則印圖可展示不良光學密度。

在一些情況下，噴嘴阻塞或黏度上升之效應可導致不能印刷具有合理品質之影像，且在嚴重情況下，其可能為不可逆的且使墨水及噴墨列印頭無效。當列印頭與印表機為

一體式，而並非匣式時，不可逆阻塞列印頭之成本可為極高的。在印刷期間維持印刷品質之程度常常稱為"可操作性"，良好可操作性意謂在延長使用時期內維持印刷品質。

一種改良顏料在液體介質中之穩定性的方法為將顏料密封於交聯分散劑中。該方法之實例係描述於EP 1,123,358、WO 2005/056700及WO 2005/061087中。

US 2005/0075416、US2005/0176877、US 2004/0229974及US 2003/0195274揭示以密封顏料為主之墨水，其可藉由諸如超濾之技術來純化。純化陳述於US 2005/0075416中以改良該墨水之黏度及印刷密度。然而，該等文獻無一者揭示所使用之超濾器或所採用之條件。

PCT專利公開案WO 2006/076636描述在生理學條件下穩定之密封粒子。

對用於熱噴墨印表機之墨水而言，需要將熱敏電阻之污染量降至最低以便在更長時期內維持印刷品質。

又，需要高的印圖光學密度。

【發明內容】

吾人已發現，藉由謹慎選擇膜關於分散劑分子量之截留分子量，達成大幅改良之純化速率及在一些實施例中達成純化效率。亦即，可更快速地移除游離分散劑且在一些實施例中達成比此項技術中先前已知之更低的殘餘含量。因此，本發明提供可經其達成上述優點之一或多者的更為有效之方法。

根據本發明之第一態樣，提供一種用於純化組合物之方法，該組合物包含：

- i) 密封顏料，其包含顏料及包含交聯分散劑之密封劑材料；
- ii) 液體介質；及
- iii) 游離分散劑；

該方法包含使用一膜自組合物移除至少一些游離分散劑，該膜具有分散劑在交聯前之重量平均分子量之3至30倍的截留分子量。

如本文中所使用之術語"可交聯分散劑"意謂交聯之前的分散劑。亦即，在變為交聯之前的分散劑。

適當時且除非另外說明，否則詞語"一種"意謂"至少一種"。因此，舉例而言，"一種"密封顏料意謂"至少一種"密封顏料且"一種"交聯分散劑意謂"至少一種"交聯分散劑。

較佳地，膜之截留分子量(MWC)為可交聯分散劑之重量平均分子量的3至25倍，更佳為5至20倍且尤其為7至20倍。在一些實施例中，膜之MWC較佳為可交聯分散劑之重量平均分子量的5至30倍，更佳為7至30倍且尤其為10至30倍。若膜之MWC過高，則吾人已發現以下問題，即顏料可遮蔽膜(亦即，阻塞膜孔)且藉此阻止或抑制組合物之成功純化。又，若相對於可交聯分散劑之重量平均分子量而言MWC過低，則吾人已發現由於交聯而分子量增長但仍為游離分散劑之一些分散劑可遮蔽膜或可不穿過膜。因此，藉由極為謹慎地選擇該等參數，吾人已發現純化方法

得以改良。

使用膜移除游離分散劑較佳藉由包含使組合物與膜接觸以便將密封顏料保留於膜之一側且使游離分散劑通過膜之方法來進行。在該實施例中，游離分散劑通過膜而變為可丟棄之滲透物，且密封顏料作為保留物而保留。若需要，則保留物可在方法期間用另一液體介質稀釋以避免保留物變得過黏。

較佳地，膜為具有規定MWC之微濾器、超濾器或奈米濾器。

膜較佳具有50,000至1,000,000道爾頓(dalton)，更佳100,000至700,000道爾頓且尤其200,000至400,000道爾頓之MWC，其限制條件為MWC與可交聯分散劑之重量平均分子量具有上述關係。在一些實施例中，膜具有100,000至1,000,000，更佳200,000至1,000,000且尤其300,000至1,000,000之MWC。

MWC值常常由膜之製造商來規定。MWC值可藉由使用具有已知分子量之化合物經實驗測定。具有已知分子量之該等化合物可為蛋白質、醣類或更佳為聚丙烯酸聚合物。較佳地，該等化合物具有基本上為單分散性之分子量分布。換言之，該等化合物可由單一分子量值充分表徵。在一較佳方法中，任何膜之MWC值均可藉由嘗試使含有具有不同分子量之聚丙烯酸聚合物的水溶液通過膜來經實驗測定。膜之MWC值對應於藉由膜保留至少90重量%之聚丙烯酸的最低分子量。或者，美國材料測試學會(American

Society for Testing and Material, ASTM) 方法 E1343-90 (2001) 可用以測定膜之MWC值。一些膜製造商引用孔徑而非MWC值。孔徑與MWC值之間的相互關係複雜且尤其受膜自身性質之影響。作為粗略指導，孔徑與MWC值之間的關係概括於表A中。

表 A

MWC(近似值)	孔徑/微米
10000	0.005
20000	0.01
100000	0.05
200000	0.1
500000	0.3

然而，吾人更樂於使用上文所述之方法經實驗測定MWC值。

較佳地，膜具有不大於1,000,000之MWC且孔徑不大於0.5微米，更佳不大於0.3微米且尤其不大於0.2微米。吾人已發現，此限制極大地有助於防止或抑制顏料遮蔽膜。

較佳地，除與可交聯分散劑之重量平均分子量的上述關係以外，膜具有經選擇以便使至少90重量%，更佳至少95重量%，尤其至少99重量%且最尤其至少99.5重量%之密封顏料由膜保留之MWC。以此方式，更少之密封顏料經由膜而損失，藉此達成更高之純化密封顏料的產率。

較佳膜可自諸如 Alfa-Laval/DSS、Sartorius、Whatman、GE Osmonics及ITT Sanitaire之供應商購得。

膜可呈任何合適形式，例如呈管狀或平板狀形式。

較佳地，膜為或包含陶瓷、聚酯、含氟聚合物、聚醯胺或更佳地，聚醚砜層或聚砜層。

本發明或申請專利範圍不需要製備密封顏料之方法。

較佳地，密封顏料係藉由在顏料存在下使可交聯分散劑交聯而獲得，更佳地，藉由在顏料及液體介質存在下使可交聯分散劑交聯而獲得。較佳地，顏料與可交聯分散劑均勻地分散於液體介質中。在交聯期間，分散劑殼可圍繞顏料而形成。

在一實施例中，製備密封顏料之方法形成根據本發明第一態樣之方法的部分。

較佳地，密封材料為交聯的以便其實質上不溶於任何溶劑。較佳地，密封劑材料在四氫呋喃中具有小於10重量%，更佳小於5重量%之溶解度。較佳地，密封劑材料不為線性聚合物。較佳地，密封劑材料為具有過高以致不能量測之分子量的交聯聚合物。舉例而言，其經交聯至凝膠滲透層析(Gel Permeation Chromatography)不可確定分子量之程度。

較佳地，密封顏料具有10 nm至1000 nm，更佳20 nm至300 nm且尤其50 nm至200 nm之d90體積平均粒徑。

組合物中之游離分散劑通常為用以形成密封劑材料之分散劑及/或得自用以形成密封劑材料之分散劑。視所使用之條件及試劑而定，據信交聯形成線性或分枝結構或甚至形成微凝膠結構。一些游離分散劑可為未交聯的，此係因為(例如)並非所有分散劑均已與交聯劑反應。

雖然不希望受限於任何一種理論，但用交聯劑處理未交聯分散劑來密封顏料可產生所要之密封顏料連同不需要之游離分散劑，該游離分散劑包含未反應、未交聯之分散劑及已交聯至各種程度而實際上未密封任何顏料之分散劑。吾人已發現，謹慎選擇膜之MWC對於在密封顏料後有效移除游離分散劑而言為重要的。

較佳地，密封顏料係均勻地分散於液體介質中。

顏料(亦即，密封顏料之顏料部分)可包含且較佳為無機或有機顏料或包含兩種或多種該等顏料之混合物。顏料實質上不溶於液體介質，較佳在液體介質中具有小於1重量%之溶解度。

顏料係較佳選自國際顏色指數(Colour Index International)中所列舉之彼等顏料。

較佳有機顏料包括偶氮(包括雙偶氮及濃偶氮)、硫靛、陰丹士林(indanthrone)、異陰丹士林、蔥締蔥酮(anthanthrone)、蔥醌、異二苯并蔥酮、三苯二噁嗪、喹吡啶酮及酞菁顏料，尤其為銅酞菁顏料及其核鹵化衍生物。較佳有機顏料為酞菁(尤其為銅酞菁顏料)、偶氮顏料、陰丹士林、蔥締蔥酮及喹吡啶酮顏料。

較佳無機顏料包括炭黑、二氧化鈦、氧化鋁、二氧化矽、氧化鉻、氧化鐵、氧化鈷及硫化鐵。

在一實施例中，顏料不為二氧化矽。

顏料較佳為青色、黃色、洋紅色或黑色。

較佳地，顏料在密封之前具有10 nm至1000 nm，更佳20

nm至300 nm且尤其50 nm至200 nm之d90體積平均粒徑。量測粒徑之較佳方法係藉由雷射散射。用於量測平均粒徑之合適設備可購自諸如Malvern及Coulter之供應商。

液體介質可為非極性的，但較佳為極性的。

合適極性液體介質之實例包括醚、二醇、醇、多元醇、醯胺、水及其混合物。

較佳地，液體介質為水或包含水，此係因為其常常產生尤其穩定及精細密封之顏料。較佳地，液體介質包含1至100重量%，更佳70至100重量%，尤其90至100重量%之水。液體介質之剩餘物較佳包含一或多種較佳選自水可混溶有機液體之極性有機液體。

更佳地，液體介質中之唯一液體為水。

液體介質可呈多相液體形式(例如液體-液體乳液)，但較佳呈單相(均質)液體形式。

較佳水可混溶有機液體包括C₁₋₆烷醇類，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；直鏈醯胺類，較佳為二甲基甲醯胺及二甲基乙醯胺；水可混溶醚類，較佳為四氫呋喃及二噁烷；二醇類，較佳為具有2至12個碳原子之二醇類，例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇及硫代二甘醇；寡烷二醇類及聚烷二醇類，較佳為二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇及聚丙二醇；三醇類，較佳為甘油及1,2,6-己三醇；二醇之單C₁₋₄烷基醚類，較佳為具有2至12個碳原子之二醇之單C₁₋₄烷基醚類，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醚；環醯胺類，較佳為2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、己內醯胺及1,3-二甲基咪唑啉酮；及包含上述兩種或多種之混合物。

在一實施例中，液體介質包含水及2種或多種，尤其2至8種水可混溶有機液體。

當水與水可混溶有機液體均存在於液體介質中時，兩者之重量比較佳為99:1至5:95，更佳為95:5至50:50，尤其為95:5至75:25。

包含交聯分散劑之密封劑材料可藉由在顏料存在下使可交聯分散劑交聯而形成。該交聯分散劑較佳係由自身可交聯之分散劑獲得，或更佳係由具有可與交聯劑交聯之基團的分散劑獲得。舉例而言，自身可交聯分散劑可含有可使分散劑之分子與分散劑之其他分子交聯而無需額外交聯劑之基團或基團組合。該等分散劑可藉助於(例如)加熱而自身交聯。

更佳地，交聯分散劑係自具有可交聯基團之可交聯分散劑與交聯劑之反應而獲得。該等可交聯基團之實例係揭示於EP 1,123,358第5頁之表1中及WO 2005/061087第6頁之表1中。較佳地，可交聯基團係選自羥基、-C(O)- (尤其為酮、醛及 β -二酮酯)且更佳為羧酸基團。

在上文提及之兩種交聯方法中之任一者中，可交聯分散

劑較佳每個分子具有至少2個可交聯或自身可交聯之基團。

較佳地，交聯分散劑並非已與雙乙烯、1,1'-[亞甲基雙(磺醯基)]交聯之分散劑。

最初在吾人之研究中，吾人發現，尤其當與吾人能夠自類似組合物移除低分子量反應性界面活性劑之容易性相比，藉由膜純化來移除游離分散劑為驚人地困難。吾人推測其原因可為，因為當可交聯分散劑之分子量高時，選擇具有適當MWC，亦未經較小顏料粒子及/或更高分子量交聯游離分散劑遮蔽(阻塞)之膜甚至變得更難。然而，發現藉由選擇MWC與分散劑在交聯前之重量平均分子量之間具有上述關係的膜，使游離分散劑更容易移除。

可交聯分散劑可為單體的，但較佳本質上為聚合的。較佳地，可交聯分散劑具有1,000至100,000，更佳5,000至100,000，尤其5,000至70,000且最尤其10,000至50,000之重量平均分子量。較佳地，重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析(GPC)來量測。較佳地，用於GPC之分子量標準物為聚苯乙烯標準物。用於GPC中之溶劑較佳為四氫呋喃(THF)或二甲基甲醯胺(DMF)。

可交聯分散劑較佳為或包含聚胺基甲酸酯、聚酯或更佳為聚乙烯聚合物。較佳地，可交聯分散劑為或包含(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯或(甲基)丙烯酸酯-共-苯乙烯聚合物。

較佳地，可交聯分散劑在曝露於自由基時不聚合，更佳地，可交聯分散劑不含有不飽和基團(例如烯基及/或炔

基)。

可交聯分散劑可為均聚物，但較佳為共聚物。可交聯分散劑較佳為藉由使至少一種含有一或多個親水性基團(尤其為 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OH}$ 或聚氧化伸乙基)之單體與至少一種不含該等親水性基團之單體聚合而獲得之共聚物。在分散劑具有酸基(例如 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$)時，該等基團可呈游離酸形式或更佳呈鹽形式。較佳之鹽形式為具有金屬離子(尤其為鹼金屬離子)、銨及經取代銨離子之彼等鹽形式。

可交聯分散劑較佳為交替或無規聚合物(例如具有統計學上短之嵌段或區段)或嵌段或接枝聚合物(例如具有較長之嵌段或區段)。可交聯分散劑可為分枝或星形聚合物，但較佳為線性聚合物。可交聯分散劑可為具有兩個或兩個以上區段之聚合物，但較佳地，其為不具有區段之聚合物。

可交聯分散劑可具有陽離子性基團，但其較佳具有陰離子性基團及/或非離子性基團。在一實施例中，可交聯分散劑不含陽離子性基團，在一實施例中，可交聯分散劑不含胺基。在一實施例中，可交聯分散劑不為聚乙烯亞胺。

較佳地，分散劑包含陰離子性基團，尤其為選自 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 及 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 基團及其混合物之彼等陰離子性基團。

最佳地，分散劑包含 $-\text{CO}_2\text{H}$ 基團。

當可交聯分散劑包含非離子性基團時，該等基團較佳

為-OH及/或聚氧化伸乙基基團。

較佳地，可交聯分散劑係如PCT專利申請案WO 2006/064193中所述。

當使用時，交聯劑具有能夠與可交聯分散劑反應之交聯基團。由交聯劑所攜帶之交聯基團及與分散劑上之可相容可交聯基團之合適配對的實例揭示於EP 1,123,358第5頁之表1中及WO 2005/061087第6頁之表1中，其係以引用的方式併入本文中。

交聯基團與可交聯基團之較佳配對係如表1中所指示：

表 1

可交聯分散劑中之可交聯基團	交聯劑中之交聯基團
羧酸	環氧基
羥基	異氰酸酯
酮、醛及 β -二酮	胺、亞胺、肼及醯肼

較佳地，交聯劑不含乙烯基，尤其不為乙烯基磺醯基。
較佳地，交聯劑不為雙乙烯、1,1'-[亞甲基雙(磺醯基)]。

交聯劑可不溶於或部分可溶於液體介質中，但較佳地，其實質上可溶於液體介質中。就實質上可溶而言，其意謂小量(例如小於交聯劑之1重量%)可不溶於液體介質中。

交聯劑較佳每個分子具有兩個或兩個以上(較佳2、3或4個)交聯基團。較佳交聯劑包括二胺、三胺及四胺，異氰酸酯及環氧化物。

交聯劑較佳不為分散劑。亦即，交聯劑不能充分地用於將顏料分散於液體介質中。

在一較佳實施例中，可交聯分散劑具有5,000至100,000之重量平均分子量且密封於其中之顏料具有50至200 nm之d90體積平均粒徑。

在一更佳實施例中，可交聯分散劑具有5,000至70,000之重量平均分子量，密封於其中之顏料具有50至200 nm之d90體積平均粒徑且膜之MWC為分散劑在交聯前之重量平均分子量的5至20倍。

較佳地，在根據本發明之第一態樣之方法中，滿足至少一個或更佳所有以下條件a)、b)及c)：

- a) 顏料不為二氧化矽；
- b) 交聯分散劑不為交聯聚乙烯亞胺；及
- c) 交聯分散劑不為已與雙乙烯、1,1'-[亞甲基雙(磺醯基)]交聯之分散劑。

較佳地，密封顏料已藉由包含將顏料、可交聯分散劑、交聯劑及液體介質混合之方法而獲得。視情況，而非必要，該形成密封顏料之步驟為根據本發明之第一態樣之方法的部分。

在該密封方法中，顏料與液體介質之重量比較佳選擇為1:100至1:2.5，更佳為1:100至1:3，尤其為1:100至1:5。較佳地，用於密封方法中之可交聯分散劑與液體介質之重量比為1:1,000至1:2.5，更佳為1:100至1:3.3，尤其為1:100至1:5。

通常，用於密封方法中之交聯劑與液體介質之重量比為1:10,000至1:10，更佳為1:2,000至1:20。

較佳進行密封方法以便交聯劑以某一濃度存在於液體介質中，以使得交聯劑中之交聯基團與可交聯分散劑中之可交聯基團的莫耳比率為2:1至1:20，更佳為1:1至1:10且尤其為0.6:1至1:10。

因此，密封顏料較佳已藉由包含混合以下組份之方法而製備：

- a) 液體介質；
- b) 重量比為1:100至1:3，更佳為1:100至1:5之顏料；
- c) 重量比為1:100至1:3.3，更佳為1:100至1:5之可交聯分散劑；及
- d) 重量比為1:10,000至1:10，更佳為1:2000至1:20之交聯劑；

其中所有重量比均係相對於液體介質之重量。

可藉由例如機械攪動、攪拌等之任何合適方法來進行顏料、可交聯分散劑、交聯劑及液體介質之混合以製備交聯顏料。

用於混合之低溫為較佳的，因為其導致密封顏料在液體介質中之較低絮凝及粒徑生長程度。較佳地，混合係在100°C以下，更佳80°C以下，尤其60°C以下，更尤其40°C以下之溫度下進行。溫度下限係藉由液體介質之凝固點及交聯之所要速率來確定，但較佳之下限為0°C。

混合時間在某種程度上視溫度、交聯劑與可交聯分散劑之反應性及催化劑之存在或不存在而定。然而，較佳時間為1至24小時，更佳為1至8小時。若需要，則可添加催化

劑以加速反應。

根據本發明之第一態樣之純化方法較佳在0至100℃，更佳0至50℃且尤其10至30℃之溫度下進行。較佳地，尤其當游離分散劑為陰離子性時，如在根據本發明之第一態樣之方法中所定義之組合物具有7至13之pH，更佳為7至11之pH。

若需要，則本發明之方法另外包含在藉由本發明之方法移除至少一些游離分散劑之前，藉由不同於本發明之方法的方法預純化組合物之步驟。舉例而言，該預純化步驟可包含用不含分散劑之液體介質濾洗密封顏料，接著將經洗滌之密封顏料與液體介質混合。

較佳藉由在MWC與分散劑之重量平均分子量之間具有規定關係之膜來移除大部分或所有游離分散劑。

藉由本發明之方法製備之純化組合物可用於製備噴墨印刷墨水。在一些實施例中，當自熱噴墨印表機印刷時，該噴墨印刷墨水證明更少之污染問題。污染為熱噴墨列印頭中之熱敏電阻經墨水中之雜質塗佈或污染之過程。污染傾向於損害噴墨印表機之印刷品質，且其可適當地阻止噴嘴啟動或完全阻止噴嘴啟動。因此，污染問題可導致最終印圖中之遺漏線或遺漏帶，其隨印圖數量而發展且惡化。

藉由本發明之方法製備之純化組合物可用於製備墨水。在一些實施例中，該等墨水顯示獲改良之穩定性，尤其為對顏料之絮凝及沈澱之改良穩定性。當存在時，該改良之穩定性可在高溫下，在墨水中存在鹽及/或存在有機水可

混溶共溶劑之情況下，藉由針對儲存之墨水穩定性的差異來偵測。在一些實施例中，該等墨水提供具有改良光學密度之印圖。當存在時，光學密度之改善傾向於在無格紙上更為顯著。

根據本發明之第二態樣，提供一種包含液體介質、密封顏料及以所有不同於密封顏料之組份的重量計小於5,000 ppm，更佳小於1000 ppm，尤其小於500 ppm及最尤其小於100 ppm重量之游離分散劑的純化組合物。

用於量測剩餘游離分散劑相對於所有不同於密封顏料之組份之量的較佳方法依次包含以下步驟i)至iii)：

- i) 將可藉由根據本發明之第一態樣之方法獲得的純化組合物之樣本超離心，且進而自密封顏料分離含有任何剩餘游離分散劑之液體介質；
- ii) 自步驟i)中製備之超離心樣本僅移除含有游離分散劑之液體介質；
- iii) 量測在步驟ii)中移除之液體介質中之游離分散劑的量。

步驟i) 較佳使用高速空氣離心機來進行。

步驟ii) 較佳藉由將含有游離分散劑而無密封顏料之液體介質傾析或吸出來進行。

步驟iii) 較佳藉由使用折射率偵測器之凝膠滲透層析(GPC)來進行。

較佳地，根據本發明之第二態樣之組合物係藉由根據本發明之第一態樣之方法而獲得。

監測組合物純度之便利方法為量測滲透物中之游離分散劑的量，且繼續本發明之方法直至滲透物具有小於上述量之游離分散劑。用於量測滲透物中之游離分散劑之量的合適方法包括高效液相層析法、傳導率及重量測定法。游離分散劑之量可大致藉由製備校正曲線來確定，該校正曲線相對於諸如傳導率之上述特性繪製分散劑在交聯前之量（以ppm計）。

迄今為止，吾人已發現游離分散劑之低含量，諸如當具有高分子量（如上文所述）之可交聯分散劑已用於密封顏料時尤其難以達成之該等低含量。

在進行本發明之方法後存在於組合物中之游離分散劑的量在某種程度上視膜與組合物之間的接觸時間而定。一般而言，較長之接觸時間導致更多游離分散劑被移除。

方法視情況另外包含將不含分散劑之液體介質添加至組合物中以置換作為滲透物穿過膜而損失之液體介質的步驟。在該實施例中，較佳使用不含分散劑之液體介質，以至少5倍，更佳至少10倍且尤其至少20倍體積之組合物洗滌密封顏料。

較佳地，不含分散劑之液體介質為水，尤其為純水。水可藉由（例如）蒸餾、去離子劑樹脂、逆滲透或其類似方法來純化。

根據本發明之第一態樣之方法亦可包含自組合物移除一些或所有液體介質之步驟。一些液體介質可便利地藉由在純化方法期間不置換作為滲透物而損失之液體介質的所有

或部分而自組合物移除。該實施例具有提供用於更經濟輸送之濃縮物及"乾燥"組合物的優點。

根據本發明之第三態樣，提供一種用於製備墨水之方法，其包含將一或多種墨水添加劑與根據本發明之第二態樣之組合物或藉由根據本發明之第一態樣之方法所獲得之組合物混合的步驟。

較佳之墨水添加劑為水可混溶有機液體、界面活性劑、抗污染藥劑、消泡劑、黏度改質劑、殺生物劑、腐蝕抑制劑、抗皺劑、緩衝液、染料及/或黏合劑。

較佳地，該等墨水添加劑包含至少一種水可混溶有機溶劑，更佳包含至少一種水可混溶有機溶劑及至少一種界面活性劑。

尤其當游離分散劑之量極低時，含有藉由根據本發明之第三態樣之方法製得之密封顏料的墨水常常具有良好之光學密度。

根據本發明之第四態樣，提供一種包含根據本發明之第二態樣之組合物或包含藉由根據本發明之第一態樣之方法所獲得之組合物的墨水。

較佳地，當在25°C之溫度下量測時，墨水具有小於50 mPa.s，更佳小於30 mPa.s且尤其小於10 mPa.s之黏度。

較佳地，黏度係藉由使用錐形及板狀幾何形狀之Bohlin流變儀來量測。較佳地，黏度係在10 rpm之旋轉速度下量測。較佳地，墨水之黏度實質上為牛頓性的(Newtownian)。

較佳地，墨水已經離心或經由過濾器過濾以自其移除可

另外阻塞用於噴墨列印頭之精細噴嘴的微粒物質。合適過濾器具有小於10微米，更佳小於5微米且尤其小於或等於1微米之平均孔徑。較佳地，墨水已經由具有10至0.5微米，更佳5至0.5微米且尤其2至0.5微米之平均孔徑的過濾器過濾。

根據本發明之第五態樣，提供一種用於在基板上印刷影像之方法，其包含將根據本發明之第四態樣之墨水塗覆於基板上。較佳地，印刷係藉助於噴墨印表機。

根據本發明之第六態樣，提供一種經根據本發明之第四態樣之墨水印刷之基板。

根據本發明之第七態樣，提供一種包含一腔室及墨水之匣盒，其中墨水位於腔室中且墨水係根據本發明之第四態樣。

根據本發明之第八態樣，提供一種包含一匣盒之印表機，其中印表機匣盒係根據本發明之第七態樣。較佳地，印表機為噴墨印表機。

【實施方式】

實例

本發明現將藉由以下非限制性實例來說明，其中除非另外規定，否則所有份數均係以重量計。

製備可交聯分散劑(1)

單體進料組合物係藉由混合甲基丙烯酸(236份)、甲基丙烯酸甲酯(413份)、甲基丙烯酸2-乙基己酯(350份)及異丙醇(375份)來製備。引發劑進料組合物係藉由混合2,2'-偶

氮雙(2-甲基丁腈)(22.05份)及異丙醇(187.5份)來製備。

在反應器容器中，將異丙醇(187.5份)加熱至80℃，連續攪拌且用氮氣氣氛淨化。將單體進料及引發劑進料組合物緩慢進料至反應器容器中，同時攪拌內含物，將溫度維持在80℃下且維持氮氣氣氛。歷經2小時將單體進料及引發劑進料均進料至反應器中。將反應器容器內含物於80℃下再維持4個小時，之後冷卻至25℃。隨後，藉由在減壓下旋轉蒸發自反應器容器內含物分離分散劑。此分散劑指定為分散劑(1)，分散劑(1)為丙烯酸共聚物，如藉由GPC所量測，其具有17,119之數量平均分子量，30,048之重量平均分子量及1.75之多分散性。

分散劑(1)

將分散劑(1)(150份)溶解於水(470份)中且用氫氧化鉀水溶液中和以得到pH 8.7之水溶液，將其指定為分散劑溶液(1)。

研磨-基質(1)

將Sunfast Cyan™顏料(260份)與分散劑溶液(1)(117份)及水(221份)混合。Sunfast Cyan™為商品級C.I.顏料藍15:4。將混合物在Mini-Zeta研磨機中研磨3小時之時期。其產生指定為研磨-基質(1)之研磨-基質，其包含具有101 nm之d90體積平均粒徑，76 nm之d50體積平均粒徑，9.7之pH及15重量%之顏料含量的經研磨顏料。

組合物(1)

在約25℃之溫度下，將於水(1份)中之聚乙二醇二縮水甘油醚(交聯劑)(由Aldrich供應之1.89份)緩慢添加至研磨-基

質(1)(150份)中，隨後在40至50℃之溫度下將所得混合物加熱且攪拌6小時。混合物在交聯反應期間之pH為約10。將所得密封顏料分散液指定為組合物(1)。

移除至少一些游離分散劑

使用配備有具有300,000道爾頓之截留分子量之聚醚砜膜的Whatman Ultram Miniflex™膜單元將包含密封顏料、液體介質及游離分散劑之組合物(1)超濾。該MWC相應於分散劑在交聯前之重量平均分子量(30,048)的大致10倍。在超濾方法中使用10體積之去離子水。其產生指定為PEPD(1)之純化密封顏料組合物，其具有比組合物(1)少得多之游離分散劑。

墨水

描述於表I及II中之墨水可製備為含有藉由本發明所純化之密封顏料。行中引用之數字係指相關組份之份數且所有份數均係以重量計。第一行指示以固體密封顏料之量計之PEPD(1)的重量份數。墨水可藉由熱或壓電噴墨印刷塗覆於紙上。

以下縮寫用於表I及II中：

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
CET	=	溴化十六烷基銨
PHO	=	Na_2HPO_4
TBT	=	第三丁醇
TDG	=	硫代二甘醇

表 I

PEPD(1)含量	水	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	硬脂酸鈉	IPA	MEOH	2P	MIBK
2.0	80	5		6	4					5	
3.0	90		5	5		0.2			5	1	
10.0	85	3		3							
2.1	91		8								1
3.1	86	5					0.2	4			5
1.1	81			9		0.5				9	
2.5	60	4	15	3	3			6	10	5	4
5	65		20					10			
2.4	75	5	4		5				6		5
4.1	80	3	5	2	10		0.3				
3.2	65		5	4	6			5	4	6	5
5.1	96								4		
10.8	90	5						5			
10.0	80	2	6	2	5			1		4	
1.8	80		5							15	
2.6	84			11						5	
3.3	80	2			10				2		6
12.0	90				7	0.3		3			
5.4	69	2	20	2	1					3	3
6.0	91			4						5	

表 II

PEPD(1)含量	水	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	P12
3.0	80	15			0.2					5	
9.0	90		5						1.2		5
1.5	85	5	5		0.15	5.0	0.2				
2.5	90		6	4					0.12		
3.1	82	4	8		0.3						6
0.9	85		10					5	0.2		
8.0	90		5	5		0.3					
4.0	70		10	4				1		4	11
2.2	75	4	10	3				2		6	
10.0	91			6						3	
9.0	76		9	7		3.0			0.95	5	
5.0	78	5	11							6	
5.4	86			7						7	
2.1	70	5	5	5	0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
2.0	90		10								
2	88						10				
5	78			5			12			5	
8	70	2		8			15			5	
10	80						8			12	
10	80		10								

十、申請專利範圍：

1. 一種用於純化組合物之方法，該組合物包含：

- i) 密封顏料，其包含顏料及包含交聯分散劑之密封劑材料；
- ii) 液體介質；及
- iii) 游離分散劑；

該方法包含使用一膜自該組合物移除至少一些游離分散劑，該膜具有該分散劑在交聯前之重量平均分子量之 3 至 30 倍的截留分子量，其限制條件為滿足條件 a)、b) 及 c) 中至少一個：

- a) 該顏料不為二氧化矽；
- b) 該交聯分散劑不為交聯聚乙烯亞胺；及
- c) 該交聯分散劑不為已與雙乙烯、1,1'-[亞甲基雙(磺醯基)]交聯之分散劑；及

該分散劑在交聯之前為聚合的，且具有 5,000 至 100,000 之重量平均分子量。

- 2. 如請求項 1 之方法，其中該顏料不為二氧化矽。
- 3. 如請求項 1 或 2 之方法，其中該膜具有該分散劑在交聯前之該重量平均分子量的 5 至 20 倍之截留分子量。
- 4. 如請求項 1 之方法，其中該膜具有不大於 1,000,000 之截留分子量及不大於 0.3 微米之孔徑。
- 5. 如請求項 1 之方法，其中該分散劑在交聯之前不含胺基。
- 6. 如請求項 1 之方法，其中該密封顏料具有 50 nm 至 200 nm

[S]

之d90體積平均粒徑。

7. 如請求項1之方法，其中該膜具有50,000至1,000,000之截留分子量。
8. 如請求項1之方法，其中該分散劑在交聯之前具有5,000至70,000之重量平均分子量。
9. 如請求項1之方法，其中使用該膜移除大部分或所有該游離分散劑。
10. 如請求項1之方法，其中該膜為聚醚砜或聚砜材料，或包含聚醚砜或聚砜材料。
11. 如請求項1之方法，其中該分散劑在交聯之前當曝露於自由基時不聚合。
12. 如請求項1之方法，其另外包含自該組合物移除一些或所有該液體介質之步驟。
13. 如請求項1之方法，其另外包含在藉由如前述請求項中任一項之方法自該組合物移除至少一些該游離分散劑之前，藉由不同於如前述請求項中任一項之方法的方法預純化該組合物之步驟。
14. 一種用於製備墨水之方法，其包含將一或多種墨水添加劑與藉由如請求項1之方法所獲得之組合物混合之步驟。
15. 如請求項14之方法，其中該一或多種墨水添加劑係選自水可混溶有機液體、界面活性劑、抗污染藥劑、消泡劑、黏度改質劑、殺生物劑、腐蝕抑制劑、抗皺劑、緩衝液、染料及/或黏合劑。

