



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101855302 A

(43) 申请公布日 2010.10.06

(21) 申请号 200880112925.8

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22) 申请日 2008.08.22

代理人 程大军

(30) 优先权数据

60/957,596 2007.08.23 US

(51) Int. Cl.

C09C 1/56 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C09C 3/08 (2006.01)

2010.04.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/074086 2008.08.22

(87) PCT申请的公布数据

W02009/026552 EN 2009.02.26

(71) 申请人 森馨颜色公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 P·K·苏吉斯 J·P·凯恩

D·A·韦莱特 M·乌尔里希 V·兴

M·伯格莫利内

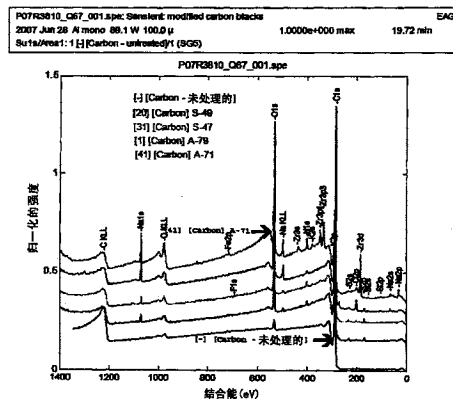
权利要求书 4 页 说明书 50 页 附图 14 页

(54) 发明名称

自分散颜料及制造和使用该自分散颜料的方法

(57) 摘要

一种改性颜料的方法,该方法包括使具有 X-[Y]_n反应基的化合物与第二化合物 N-S-ZM 反应,以形成取代的活性中间体 [Y]_a-X-(N-S-ZM)_b。使颜料与取代的活性中间体 [Y]_a-X-(N-S-ZM)_b 反应,以连接所述取代的活性中间体至所述颜料的表面,以形成表面改性的颜料。X 可以是磺酰基、磷酰基、或 1,3,5-三嗪基,Y 可以是卤素离去基团,N 可以是碱性亲核基团,S 可以是有机基团,ZM 可以是可电离的端基。还有,n 是 1-3 的整数,b 是 1-3 的整数,且 a = n-b。当 n 大于或等于 b 且如果 b 是 2 或 3 时,每个 N-S-ZM 可以相同或不同。



1. 一种改性颜料的方法,该方法包括:

使氰尿酸氯与约 3 当量的第二化合物或第二化合物的混合物反应,置换所有的活性氯,以形成取代的三嗪;以及

使取代的三嗪与颜料的表面反应,以形成表面改性的颜料。

2. 权利要求 1 的方法,其还包括采用自由基引发剂使取代的三嗪与所述颜料的表面反应,以形成表面改性的颜料。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述自由基引发剂包括过硫酸盐。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述第二化合物的混合物可以包括一种、两种或三种不同的第二化合物。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述方法在约 25°C - 约 90°C 的温度下进行。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述第二化合物或第二化合物的混合物包括以下物质的至少一种:氨基苯甲酸、氨基苯磺酸、氨基苯酚、氨基磺酸、多乙氧基化的氨基酸、磺胺酸钠、磺胺酸、对氨基苯甲酸钠、对氨基苯酚、4-氨基苯甲酸乙酯、4-氨基苯甲酸四甲铵、4-氨基苯酚钠、牛磺酸、油酸(氨基)、氨基油酸钠、有机聚合物基体、线性聚乙氧基聚合胺、线性丙氧基聚合胺、二氨基芳族化合物、聚乙烯亚胺、聚胍、季铵化合物、或它们的组合。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述颜料包括以下的至少一种:炭黑、颜料红 122、颜料紫 19、颜料紫 23、颜料红 202、颜料红 188、颜料黄 155、颜料黄 97、颜料绿 7、颜料蓝 15:3、颜料蓝 15:4、和颜料黄 74,及它们的组合。

8. 权利要求 1 的方法,其还包括在使颜料与取代的三嗪反应之前、之间或之后研磨所述颜料至小于约 100nm。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述表面改性的颜料包括约 0.01-约 1.0 毫摩尔的 S/克颜料,和约 0.01-约 2.0 毫摩尔的活性氢/克颜料。

10. 一种改性颜料的方法,该方法包括:

使具有 $X-[Y]_n$ 反应基的活性化合物与第二化合物 $N-S-ZM$ 反应,以形成取代的活性中间体 $[Y]_a-X-(N-S-ZM)_b$;和

使颜料与取代的活性中间体 $[Y]_a-X-(N-S-ZM)_b$ 反应,以结合该取代的活性中间体至所述颜料的表面,以形成表面改性的颜料;

其中 X 是磺酰基、磷酰基、或 1,3,5-三嗪基;

Y 是卤素离去基团;

N 是亲核基团;

S 是有机基团;

ZM 是可电离的端基;

n 是 1-3 的整数;

b 是 1-3 的整数;且

$a = n - b$;

其中 n 等于或大于 b;且

其中如果 b 是 2 或 3,则各个 N-S-ZM 可以相同或不同。

11. 权利要求 10 的方法,其中 b 是 2 或 3,且各个 N-S-ZM 不同。

12. 权利要求 10 的方法,其中所述颜料是粉末或湿饼形式的,并且在与取代的中间体

反应之前用研磨助剂研磨。

13. 权利要求 10 的方法,其中 Y 包括氟、氯、溴或碘的至少一种。

14. 权利要求 10 的方法,其中 N 包括胺基、亚胺基、吡啶基或硫醇基的至少一种。

15. 权利要求 10 的方法,其中 S 包括取代或未取代的烷基、芳基及分子量为约 300- 约 8000 的聚合物链的至少一种。

16. 权利要求 10 的方法,其中 Z 包括羧基、磺酰基、苯酚基或磷酸基的至少一种,M 包括盐形式的质子或阳离子的至少一种。

17. 权利要求 10 的方法,其中所述第二化合物 N-S-ZM 包括聚合物、胺、氨基酸、醇、硫醇及它们的组合的至少一种。

18. 权利要求 17 的方法,其中所述第二化合物 N-S-ZM 包括以下物质的至少一种:氨基苯甲酸、氨基苯磺酸、氨基苯酚、氨基磺酸、多乙氧基化的氨基酸、磺胺酸钠、磺胺酸、对氨基苯甲酸钠、对氨基苯酚、4-氨基苯甲酸乙酯、牛磺酸、油酸(氨基)、4-氨基苯甲酸四甲铵、4-氨基苯酚钠、氨基油酸钠、有机聚合物基体、及它们的组合。

19. 权利要求 18 的方法,其中所述有机聚合物基体包括以下的至少一种:分子量为约 300- 约 3000 的直链烷基和支链乙氧基及丙氧基链的聚合物、线性聚乙氧基聚合胺、线性丙氧基聚合胺、苯乙烯丙烯酸共聚物、聚乙烯亚胺、及它们的组合。

20. 权利要求 10 的方法,其中 Z 包括铵、三甲铵或三丁铵的至少一种,M 包括卤化物或带负电离子的至少一种。

21. 权利要求 20 的方法,其中所述第二化合物 N-S-ZM 包括二氨基芳族化合物、聚乙烯亚胺、聚胍、季铵化合物、或它们的组合的至少一种。

22. 权利要求 10 的方法,其中所述颜料包括以下至少一种:炭黑、颜料红 122、颜料紫 19、颜料紫 23、颜料红 202、颜料红 188、颜料黄 155、颜料黄 97、颜料绿 7、颜料蓝 15:3、颜料蓝 15:4、颜料黄 74、及它们的组合。

23. 权利要求 10 的方法,其还包括在使颜料与取代的活性中间体反应之前、期间或之后研磨所述颜料至小于约 100nm。

24. 权利要求 10 的方法,其中取代的活性中间体 $[Y]_a-X-(N-S-ZM)_b$ 与平衡电荷的抗衡离子相连,该方法还包括用碱金属、碱土金属、 $NR_1R_2R_3H^+$ 、及它们的组合中的至少一种至少部分取代所述抗衡离子,其中 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地是 H 或者取代或未取代的 C_1-C_5 的烷基。

25. 权利要求 24 的方法,其中所述抗衡离子至少部分地由至少一种 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、单乙醇铵、四乙铵、三乙醇铵、四甲铵、四丁铵、及它们的组合取代。

26. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的颜料包含约 0.01- 约 1.0 毫摩尔的 S/ 克颜料,和约 0.01- 约 2.0 毫摩尔的活性氢 / 克颜料。

27. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的颜料包含约 0.06- 约 0.7 毫摩尔的 S/ 克颜料,和约 0.07- 约 1.6 毫摩尔的活性氢 / 克颜料。

28. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的颜料包含颜料蓝 15,其包含约 0.168- 约 0.430 毫摩尔的 S/ 克颜料,和约 0.07- 约 0.313 毫摩尔的活性氢 / 克颜料。

29. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的颜料包含颜料红 122,其包含约 0.062- 约 0.187 毫摩尔的 S/ 克颜料,和约 0.077- 约 0.394 毫摩尔的活性氢 / 克颜料。

30. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的颜料包含颜料黄 74,其包含约 0.131- 约

0.178 毫摩尔的 S/ 克颜料,和约 0.192- 约 0.290 毫摩尔的活性氢 / 克颜料。

31. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的颜料包含炭黑,其包含约 0.103- 约 0.702 毫摩尔的 S/ 克颜料,和约 0.203- 约 1.579 毫摩尔的活性氢 / 克颜料。

32. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的颜料含量为约 100- 约 6500ppm 的钠,和量为约 30- 约 1200ppm 的钾。

33. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的颜料含量为约 50ppm- 约 2600ppm 的硫。

34. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的颜料是表面改性的炭黑,其包含具有连接至其上的以下成分的炭黑:

几乎等同地以约 0.7-2.7 原子%分布的 NH/N-C = N 基;

原子比为约 6.8-20.9% 的氧,其中至少约 51-62% 的氧以 C = O、COONa 或 SO_x 基存在,剩余的以 C-O 基存在,其中 SO_x 是氧化形式的 S;

COONa/SO₃Na,量为约 0.7-2.6 原子%;并且

其中存在于表面改性的炭黑上的至少 90% 的 S 是氧化的 S(SO_x)。

35. 权利要求 34 的方法,其中 SO_x 包括砷、硫酸盐或磺酸的至少一种。

36. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的颜料是表面改性的颜料兰 15,其包含含量为至少约 2.5 原子%的表面氧。

37. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的颜料是表面改性的颜料红 122,其包含含量为至少约 8.3- 约 9.8 原子%的表面氧,其中总氧的约 24% - 约 32% 以 C-O 键存在。

38. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的颜料是表面改性的颜料黄 74,其包含含量为至少约 21.6- 约 29.3 原子%的表面氧,其中约 42% - 约 48% 以 C = O、COONa/CSO₃Na 存在。

39. 权利要求 10 的方法,其还包括将所述表面改性的颜料加入颜料的水分散体中。

40. 权利要求 10 的方法,其还包括将表面改性的颜料加入以下物质的至少一种之中:木材着色料、涂料、喷墨墨水、滤色片、或织物印刷墨水、或它们的组合。

41. 权利要求 10 的方法,其中所述 X-[Y]_n 反应基是氰尿酸氯,第二化合物 N-S-ZM 是以下物质的至少一种:4-氨基苯甲酸、磺胺酸、4-氨基苯酚、牛磺酸、油酸(氨基)、线性聚乙氧基聚合胺、丙氧基聚合胺,或它们的组合。

42. 权利要求 11 的方法,其中所述 X-[Y]_n 反应基是氰尿酸氯,第二化合物是 4-氨基苯甲酸和聚合胺。

43. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的颜料是自分散的颜料。

44. 一种改性颜料的方法,该方法包括:

将反应基连接至颜料的表面;以及

随后用具有可电离端基的有机基体替换所述反应基,

其中所述颜料选自以下组中:颜料红 122、颜料紫 19、颜料紫 23、颜料红 202、颜料红 188、颜料黄 155、颜料黄 97、颜料绿 7、颜料蓝 15:3、颜料蓝 15:4 和颜料黄 74。

45. 一种改性颜料的方法,该方法包括:

将反应基 X-Y 连接至颜料的表面;以及

随后用有机基体 N-S-ZM 替换 Y,以形成具有连接的 X-N-S-ZM 的表面改性的颜料;

其中 X 是磺酰基、磷酰基、或 1,3,5- 三嗪基；

Y 是氟、氯、溴或碘；

N 是胺基、亚胺基、吡啶基或硫醇基；

S 是取代或未取代的烷基、芳基或分子量约 300- 约 8000 的聚合物链；

Z 是羧基、磺酰基、酚基、磷酰基、铵基、三甲铵基或三丁铵基；并且

M 是卤化物、带负电的离子、盐形式的质子或盐形式的阳离子。

46. 权利要求 45 的方法, 其中 X 是磺酰基。

47. 权利要求 46 的方法, 其中所述反应基 X-Y 通过用氯磺化试剂进行氯磺化而连接至所述颜料的表面, 该氯磺化试剂包含氯磺酸、亚硫酸氯、或它们的组合。

48. 权利要求 47 的方法, 其中所述颜料与氯磺化试剂的比例为至少约 4 : 1(wt/wt)。

49. 权利要求 47 的方法, 其中所述颜料与氯磺化试剂的比例为约 1 : 20- 约 1 : 1(wt/wt)。

50. 权利要求 47 的方法, 其中所述氯磺化试剂是氯磺酸和亚硫酸氯的混合物, 其比例为约 3 : 1- 约 6 : 1(wt/wt)。

51. 权利要求 47 的方法, 其中所述氯磺化在温度为约 25°C - 约 160°C 下进行。

52. 权利要求的方法 46, 其还包括：

改性大部分的颜料表面, 以形成液体凝胶；和

随后用过量的未处理颜料和水研磨所述液体凝胶, 以形成稳定的颜料的水分散体。

53. 权利要求的方法 52, 其中所述改性大部分的颜料表面包括在温度为至少约 90°C 下使颜料氯磺化至少约 1 小时, 以形成颜料磺酰氯。

自分散颜料及制造和使用该自分散颜料的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求享有基于 35U. S. C. § 119(e) 的于 2007 年 8 月 23 日提交的美国临时专利申请第 60/957, 596 号的优先权。该申请的全部内容通过引用结合在此。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种制备自分散颜料的方法。更具体而言,本发明涉及颜料的表面改性。颜料表面通过共价键合的改性在工业上被称为自分散颜料。表面改性可以在含水的环境中进行,并可以是生态环境友好的。本发明还涉及包含表面改性颜料的终端用途的应用,其非限制性地包括涂料、油漆、纸张、粘合剂、胶乳、调色剂、织物、纤维、塑料和墨水。终端用途的具体实例非限制性地包括用于纸张、织物、纤维、金属装饰品和塑料、木材着色料、书写工具和滤色片的印刷墨水。本发明还涉及墨水,例如喷墨墨水。

背景技术

[0004] 当就墨水、涂料、油漆、纸张、粘合剂、胶乳、调色剂、织物、纤维、木材着色料、滤色片及塑料而言时,颜料相对于水溶性染料可提供好几种优点。颜料比水溶性染料具有至少一种更高的以下性能:耐光性、耐水性、光密度和边缘清晰度。但是不幸的是,颜料也非常容易在储存期间沉淀,因此,从一开始这就限制了其在诸如喷墨墨水的高要求应用中的用途。可研磨颜料颗粒至亚微米水平的介质研磨机(media mill)的出现结合用于胶体稳定的化学添加剂促进了颜料分散体在喷墨墨水配制品中的发展。但是,化学添加剂会增加分散体的粘度,以至于其使得难以将该墨水从喷墨打印头的小孔中喷出。而且,化学添加剂会显著增加以上所列材料的制备成本,因此其在经济上也是不利的。化学添加剂或分散剂也可能不粘结至所述颜料的表面,因此稳定性可能会受损。对于改进的墨水组合物、尤其是用于喷墨打印机中的墨水组合物的需求仍然存在,该墨水组合物应克服了至少部分与目前采用的染料基体系和采用化学添加剂的颜料体系有关的典型问题。同样还存在有对该颜料的改进材料的需求,其应克服了至少部分与目前采用的染料基体系和采用化学添加剂的颜料体系有关的典型问题。

发明内容

[0005] 在一个方面,本发明可以提供一种改性颜料的方法,该方法包括使氰尿酸氯与约 3 当量的第二化合物或第二化合物的混合物反应,置换所有的活性氯,以形成取代的三嗪。该取代的三嗪可与颜料的表面反应,以形成表面改性的颜料。

[0006] 在另一个方面,本发明可以提供一种改性颜料的方法,该方法包括使具有 $X-[Y]_n$ 反应基的活性化合物与第二化合物 $N-S-ZM$ 反应,以形成取代的活性中间体 $[Y]_a-X-(N-S-ZM)_b$ 。该方法还包括使颜料与取代的活性中间体 $[Y]_a-X-(N-S-ZM)_b$ 反应,将取代的活性中间体结合至所述颜料的表面上,以形成表面改性的颜料。X 可以磺酰基、磷酰基、或 1,3,5-三嗪基。Y 可以是卤素离去基团,N 可以是亲核基团,S 可以是有机基团,ZM 可以是

可电离的端基。还有, n 可以是 1-3 的整数, b 可以是 1-3 的整数, 且 $a = n - b$ 。当 n 等于或大于 b 且如果 b 是 2 或 3 时, 每个 N-S-ZM 可以相同或不同。

[0007] 在又另一个方面, 本发明可以提供一种改性颜料的方法, 该方法包括结合反应基至颜料的表面。随后所述反应基可以用具有可电离端基的有机基体 (organic substrate) 置换。该颜料可以选自以下组中: 颜料红 122、颜料紫 19、颜料紫 23、颜料红 202、颜料红 188、颜料黄 155、颜料黄 97、颜料绿 7、颜料蓝 15:3、颜料蓝 15:4 和颜料黄 74。

[0008] 在其它的方面, 本发明可以提供一种改性颜料的方法, 该方法包括结合反应基 X-Y 至颜料的表面。随后, Y 可以用有机基体 N-S-ZM 置换, 以形成具有结合的 X-N-S-ZM 的表面改性的颜料。X 可以磺酰基、磷酰基、或 1,3,5-三嗪基。Y 可以氟、氯、溴或碘。N 可以是胺基、亚胺基、吡啶基或硫醇基。S 可以是取代或未取代的烷基、芳基, 或分子量为约 300- 约 8000 的聚合物链。Z 可以是羧基、磺酰基、酚基、磷酰基、铵基、三甲铵基或三丁铵基。M 可以是卤化物、带负电的离子、盐形式的质子、或盐形式的阳离子。

[0009] 本发明的其它方面通过以下的详细描述和附图将变得更加清楚。

附图说明

[0010] 图 1 所示为未处理的炭黑样品和实施例 1、20、31 和 41 的炭黑样品的低分辨率 X-射线光电子谱 (XPS)。

[0011] 图 2 所示为未处理的炭黑样品和实施例 1、20、31 和 41 的炭黑样品的高分辨率 N1s XPS 光谱。

[0012] 图 3 所示为未处理的炭黑样品和实施例 1、20、31 和 41 的炭黑样品的高分辨率 O1s XPS 光谱。

[0013] 图 4 所示为未处理的炭黑样品和实施例 1、20、31 和 41 的炭黑样品的高分辨率 S2p XPS 光谱。

[0014] 图 5 所示为未处理的颜料蓝 15 样品和实施例 7、9、11、16 和 42 的颜料蓝 15 样品的低分辨率 XPS 光谱。

[0015] 图 6 所示为未处理的颜料蓝 15 样品和实施例 7、9、11、16 和 42 的颜料蓝 15 样品的高分辨率 O1s XPS 光谱。

[0016] 图 7 所示为未处理的颜料蓝 15 样品和实施例 7、9、11、16 和 42 的颜料蓝 15 样品的高分辨率的 Na1s XPS 光谱。

[0017] 图 8 所示为未处理的颜料红第 122 号样品和实施例 14、21、37 和 45 的颜料红第 122 号样品的低分辨率 XPS 光谱。

[0018] 图 9 所示为未处理的颜料红第 122 号样品和实施例 14、21、37 和 45 的颜料红第 122 号样品的高分辨率 O1s XPS 光谱。

[0019] 图 10 所示为未处理的颜料红第 122 号样品和实施例 14、21、37 和 45 的颜料红第 122 号样品的高分辨率 Na1s XPS 光谱。

[0020] 图 11 所示为未处理的颜料红第 122 号样品和实施例 14、21、37 和 45 的颜料红第 122 号样品的高分辨率 S2p XPS 光谱。

[0021] 图 12 所示为未处理的颜料黄第 74 号样品和实施例 15、29 和 46 的颜料黄第 74 号样品的低分辨率 XPS 光谱。

[0022] 图 13 所示为未处理的颜料黄第 74 号样品和实施例 15、29 和 46 的颜料黄第 74 号样品的高分辨率 C1s XPS 光谱。

[0023] 图 14 所示为未处理的颜料黄第 74 号样品和实施例 15、29 和 46 的颜料黄第 74 号样品的高分辨率 O1s XPS 光谱。

具体实施方式

[0024] 在详细解释本发明的任何实施方案之前,应该理解本发明的应用领域不限于在以下说明书中所阐述组分的构建和安排的细节。本发明能够具有其它的实施方案,并且能够以各种方式实践或进行。同样应该理解,说明书中所用的措词和术语都是出于描述的目的,其不应被认为是限定性的。“包括”、“包含”或“具有”及其各种变例意指涵括其后所列事项以及其它事项的等同变例。

[0025] 同样应该理解,说明书中记载的任何数值范围包括从较低数值到较高数值的所有数值。例如,如果陈述的浓度范围是 1% -50%,则其意指在该说明书中明白地列举了诸如 2% -40%、10% -30% 或 1% -3% 等数值。这些都仅仅是具体希望的实例,在最小值和最大值之间并包括最小值和最大值的所有数值的可能组合都应被认为是在本申请中明白地阐述了的。

[0026] 在一个实施方案中,本发明提供了一种改性颜料的方法。该方法可以包括通过活性分子的中间作用来连接有机基团与带电荷(负电或正电)的端基,以制备表面稳定的改性颜料。不受限于理论,相信所述稳定是通过相似带电基团的均匀分布实现的,该带电基团通过排斥力共价地结合在亚微米级颜料颗粒上。

[0027] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种改性颜料的方法。该方法可以包括形成活性磺酰氯中间体的氯磺化步骤,随后该中间体与如上所述的合适的有机分子反应。在一个方面,可以增加氯磺化度,以生成液体凝胶或胶束状成分,当与未处理的颜料研磨时,该液体凝胶或胶束状成分可以形成稳定的分散体。

[0028] 在又一个实施方案中,本发明提供了一种包含自分散颜料的分散体,该自分散颜料是通过颜料与活性中间体的反应而形成的,如上所述,该活性中间体已经结合至合适的有机分子。对在含水环境中稳定的活性中间体的选择是本发明的另一个方面。

[0029] 在另外的实施方案中,本发明提供了一种改性颜料的方法,该方法包括结合反应基至颜料的表面,随后用具有可电离端基的有机基体置换所述反应基。

[0030] 在其它的实施方案中,本发明提供了一种包括自分散颜料的分散体,该颜料包含约 0.01-约 1.0 毫摩尔的 S/克颜料和约 0.01-约 2.0 毫摩尔的活性氢/克颜料,以及水。在另外的实施方案中,本发明提供了一种包括自分散颜料的分散体,该颜料包含约 0.06-约 0.7 毫摩尔的 S/克颜料和约 0.07-约 1.6 毫摩尔的活性氢/克颜料,以及水。

[0031] 制备自分散颜料的方法

[0032] 本发明的一个方面涉及制备稳定的自分散颜料的方法。

[0033] 本说明书中所用的术语“颜料”是指在溶剂介质中不溶性的被用来为基材着色的物质,基材例如素色纸或涂布纸、薄膜和其它类型的接受介质。颜料可以是黑色的以及其它颜色的。

[0034] 本说明书中所用的术语“自分散”颜料意思是指这样的颜料,其具有共价结合至其

表面的稳定的基团,以至于该颜料在不存在任何额外的分散剂的情况下可形成稳定的水分散体。

[0035] 本说明书中所用的术语“稳定”意思是指在陈化时,所述分散体发生的变化最小,如当在环境温度下储存至少约 3 个月至 6 个月至 2 年时,仅少于 10% 的测量关键性能(例如至少一种平均粒度、粘度、表面张力和 pH)的变化所证明的。加速测试方法包括在约 70°C 下至少约一周的热稳定性测试,或 70°C 下至少约四周的热稳定性测试。

[0036] 在第一实施方案中,制备自分散颜料的方法通常包括:(1)使颜料(P)与具有 X-Y 反应基的活性化合物和含卤素的试剂反应,以结合反应基 X-Y 至所述颜料(P)的表面,由此形成颜料活性中间体(P)X-Y;(2)使颜料活性中间体(P)X-Y 与第二化合物 N-S-ZM 反应,以形成自分散的颜料(P)-X-S-ZM(“取代步骤”)。该实施方案的一个实例可以非限制性地包括改性颜料的方法,其包括结合反应基 X-Y 至颜料的表面;随后用有机基体 N-S-ZM 置换 Y,以形成具有结合的 X-N-S-ZM 的表面改性的颜料。

[0037] 在第二实施方案中,制备自分散颜料(P)-X-S-ZM 可以包括:(1)使具有 X-Y 反应基的活性化合物与第二化合物 N-S-ZM 反应,以形成取代的活性中间体 X-S-ZM(“取代步骤”);和(2)采用第二置换反应,使颜料(P)与取代的活性中间体 X-S-ZM 反应,结合取代的活性中间体 X-S-ZM 至所述颜料的表面,以形成自分散的颜料(P)-X-S-ZM。该实施方案的一个实例可以非限制性地包括改性颜料的方法,其包括使具有 X-[Y]_n 反应基的活性化合物与第二化合物 N-S-ZM 反应,以形成取代的活性中间体 [Y]_a-X-(N-S-ZM)_b;以及使颜料与取代的活性中间体 [Y]_a-X-(N-S-ZM)_b 反应,以结合取代的活性中间体至所述颜料的表面,形成表面改性的颜料;其中 n 是 1-3 的整数;b 是 1-3 的整数;且 a = n-b;其中当 n 等于或大于 b,且其中如果 b 是 2 或 3 时,各个 N-S-ZM 可以相同或不同。在一个实施方案中,如果 b 是 2 或 3,则每个 N-S-ZM 可以不同。

[0038] 在第三实施方案中,制备自分散颜料(P)-X-S-ZM 的方法可以包括:(1)使具有 X-Y 反应基的活性化合物与第二化合物 N-S-ZM 反应,以形成第一取代的活性中间体 X-S-ZM(“取代步骤”);(2)使具有 X-Y 反应基的活性化合物与和步骤(1)不同的第二化合物 N2-S2-Z2M2 反应,以形成第二取代的活性中间体 X-S2-Z2M2(“取代步骤”);(3)使颜料(P)与取代的活性中间体 X-S-ZM 和 X-S2-Z2M2 反应,以结合取代的活性中间体,形成自分散的颜料 Z2M2-S2-X-(P)-X-S-ZM。任选 S-ZM 和 S2-Z2M2 可以相同,且所有的反应基都可以被取代。最终与颜料表面的结合可以是自由基促进的歧化反应的一种。

[0039] 在第四实施方案中,制备自分散颜料(P)-X-S-ZM 的方法可以包括:(1)使用研磨助剂研磨并分散颜料,以形成颜料的水分散体;(2)使具有 X-Y 反应基的活性化合物与第二化合物 N-S-ZM 反应,以形成第一取代的活性中间体 X-S-ZM(“取代步骤”);(3)使具有 X-Y 反应基的活性化合物与和步骤(2)不同的第二化合物 N2-S2-Z2M2 反应,以形成第二取代的活性中间体 X-S2-Z2M2(“取代步骤”);(4)采用自由基引发的反应,使借助于研磨助剂预先研磨的颜料(P)与取代的活性中间体 X-S-ZM 和 X-S2-Z2M2 反应,以结合取代的活性中间体 X-S-ZM 和 X-S2-Z2M2 至所述颜料的表面,形成自分散颜料 Z2M2-S2-X-(P)(R)-X-S-ZM;和(5)纯化自分散颜料,以除去包括所述研磨助剂的杂质。任选地 S-ZM 和 S2-Z2M2 可以是相同的。

[0040] 在这些实施方案的每一个之中,所述活性化合物可以具有 X-Y 反应基,其中 X 可以

非限制性地包括羰基、磺酰基、磷酰基、氰尿酸基、和 NH，Y 可以非限制性地包括酰基卤离去基团，其包括但不限于氟化物、氯化物、溴化物和碘化物。在一个合适的实施方案中，X 可以是磺酰基、磷酰基、或氰尿酸基（1,3,5-三嗪基）。酰基卤形成试剂包括卤素。这类试剂的实例包括但不限于氯磺酸、亚硫酸氯、磷酰基氯、及它们的组合。其它卤素可以取代这些化合物中的氯。所述活性化合物在水介质（aqueous media）中在低温下可以是短暂稳定的。

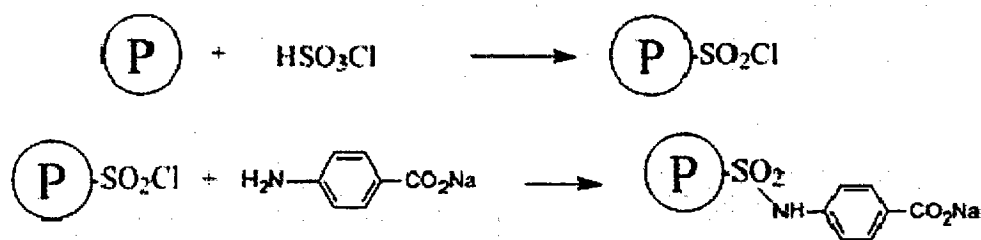
[0041] 在取代步骤期间，X-Y 反应基的至少一个离去基团 Y 被第二化合物 N-S-ZM 取代，其中 N 是亲核基团如胺基、亚胺基、吡啶基或硫醇基，S 可以非限制性地包括有机基团，例如取代或未取代的烷基、芳基和具有约 1- 大于 100 个碳或分子量为约 300- 约 8000 的聚合物链，在通过负电荷的稳定下，ZM 是酸性的末端基团（tail group），其中 Z 可以非限制性地是羧基、磺酰基、酚基和磷酰基，M 可以是盐形式的质子或阳离子。所述取代可以赋予所述颜料的表面以电荷和体积。取代步骤可以在水介质中进行。酸性末端官能团的选择取决于最终的应用，而在碱性头部的官能团必须具有足够的亲核性，以置换离去基团 Y。第二化合物可以包括聚合物、胺、氨基酸、醇、硫醇及它们的组合。第二化合物 N₂-S₂-Z₂M₂、N-S-ZM 的实例非限制性地包括氨基苯甲酸、氨基苯磺酸、氨基苯酚、氨基磺酸、多乙氧基化的氨基酸、磺胺酸钠、磺胺酸、对氨基苯甲酸钠、对氨基苯酚、4-氨基苯甲酸乙酯、牛磺酸、油酸（氨基）、氨基油酸钠、4-氨基苯甲酸四甲铵，和 4-氨基苯酚钠。其它的第二化合物包括有机聚合物基体。有机聚合物基体非限制性地包括线性烷基和支化的乙氧基和丙氧基的链式聚合物，已知其分子量为 300-3000MW，并可以以商标名称“Surfonamines”商购自 Huntsman Chemicals；以及线性聚乙氧基聚合胺、线性丙氧基聚合胺、可以以商品名“Joncryls”购自 Johnson Polymers 的苯乙烯-丙烯酸共聚物，以及以商品名“Epomines”表示的聚乙烯亚胺。

[0042] 在通过正电荷稳定的情况下，ZM 可以是带正电的季铵型末端基团，其中 Z 可以非限制性地是铵、三甲铵和三丁铵，M 可以是卤化物或任何带负电的离子。第二化合物 N-S-ZM 和 N₂-S₂-Z₂M₂ 的实例非限制性地包括简单的二氨基芳族化合物或阳离子聚合物，其包括聚乙烯亚胺、聚胍、季铵化合物等。

[0043] 最终的自分散颜料可以由第一和第二实施方案的式 (P)-X-S-ZM 表示。在某些情形下，可以有重度的 -S-ZM 结合至包含不同第二化合物的颜料。对于第三实施方案，最终的自分散颜料可以由式 Z₂M₂-S₂-X-(P)-X-S-ZM 表示。最后，使用“2”来改动 N、Z、M 和 S 的意思是表示 N₂、Z₂、M₂ 和 S₂ 可以相同或不同于 N、Z、M 和 S。N₂、Z₂、M₂ 和 S₂ 可以与 N、Z、M 和 S 所阐述的选自相同的选项。

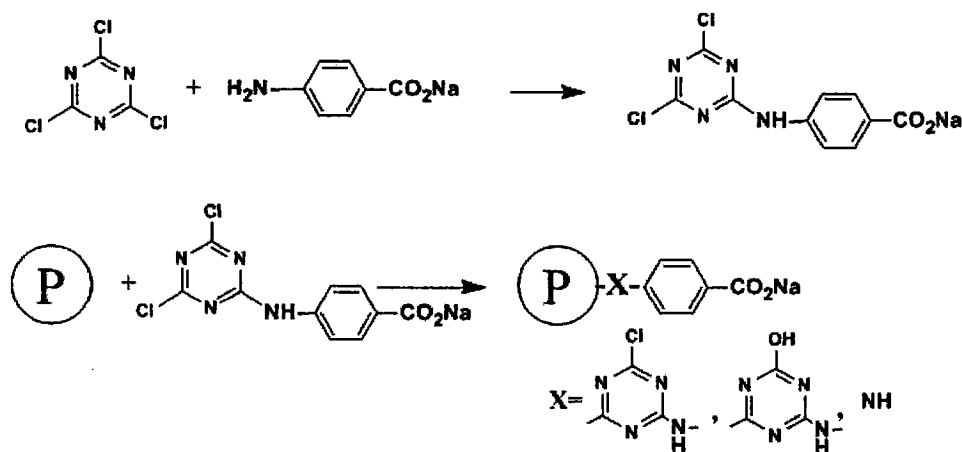
[0044] 为了促进说明本发明，以下提供了第一实施方案的具体实例，其中 P 表示颜料。

[0045]



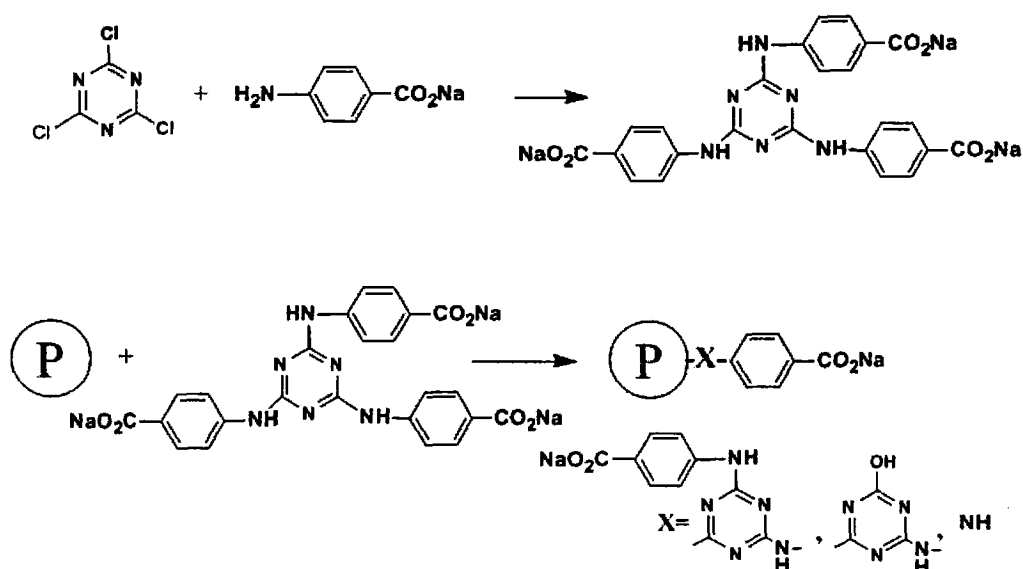
[0046] 为了促进说明本发明,以下提供了第二实施方案的具体实例,其中 P 表示颜料。

[0047]



[0048] 为了促进说明本发明,以下提供了第三实施方案的具体实例,其中 P 表示颜料。

[0049]



[0050] 以下将更详细地描述本发明的实施方案。总的来说,制备自分散颜料从选择颜料的来源开始。

[0051] 颜料

[0052] 根据本发明可表面改性的颜料可以非限制性地包括偶氮颜料、酞菁颜料、蒽醌颜料、喹吡啶酮颜料、硫靛颜料、三苯甲烷色淀颜料、以及噁嗪色淀颜料。具体而言,具有黄颜色的那些包括例如 C. I. 颜料黄 1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、16、17、65、74、83、97、138、150、151 和 155。具有红颜色的那些包括例如 C. I. 颜料红 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、21、22、23、31、32、37、38、41、48、49、50、51、52、57、58、60、64、83、88、89、90、112、114、122、123、166、188、202, C. I. 颜料紫 19 和 23。具有蓝颜色的那些包括例如 C. I. 颜料蓝 1、2、15、15:3、15:4、16、25 和 75。具有绿颜色的那些包括例如 C. I. 颜料绿 7 和 36。具有黑颜色的那些包括例如 C. I. 颜料黑 1 和 7。可商购的着色颜料包括例如颜料红 122 和颜料紫 19,可商购自 Lansco Colors, Montvale, NJ,或 BASF Color, Charlotte, NC,或 Clariant Colors, Charlotte, NC,或 Sun Chemical, Cincinnati, OH; 颜料蓝 15:1 (可商购自 Fanwood Chemical, Fanwood, NJ), 颜料蓝 15:3, 颜料 15:4; 颜料黄 74 和颜料黄 97 (可

商购自 BASF Color, Charlotte, NC 或 Clariant Colors, Charlotte, NC 或 Sun Chemical, Cincinnati, OH)。

[0053] 适宜的颜料还包括炭黑。炭黑是衍生自天然气和烃的热分解或不完全燃烧的碳颗粒的总称,所述烃例如基于煤焦油的芳香油、矿物质油、煤焦油蒸馏物、以及乙炔。目前市场上可以获取超过 100 个单独级别的炭黑,其每一种都具有其自身显著的特征和性能。任何的酸性炭黑、中性炭黑和碱性炭黑都可以有利地用于本发明公开的处理中。这些包括槽法炭黑、气黑、灯黑、热裂炭黑、乙炔黑和炉黑。更具体而言,适宜的炭黑包括槽法炭黑。所用炭黑的质量对分散体的关键性能有影响,例如平均粒度、不透明性、色彩明暗、稳定性等。可商购的炭黑的实例包括但不限于可购自 Cabot 的那些 (Elftex 8、Black Pearls[®] 490、Black Pearls[®] 120、Monarch[®] 120、Monarch[®] 700、Monarch[®] 880、Monarch[®] 1000、Monarch[®] 1100、Monarch[®] 1300、Monarch[®] 1400、Mogul[®] L、Regal[®] 99R、Regal[®] 250R、Regal[®] 300R、Regal[®] 330R、Regal[®] 400R、Regal[®] 500R、Regal[®] 660R)、购自 Degussa 的那些 (NIPex[®] 150IQ、NIPex[®] 150、Printex[®] 55、Printex[®] 80、Printex[®] 90、Printex[®] A、Printex[®] G、Printex[®] U、Printex[®] V、Printex[®] 140U、Printex[®] 140V、Purex[®] LS 35、Corax[®] HP160、热裂炭黑 N 990、NIPex[®] 160IQ、NIPex[®] 90、特种炭黑 4、特种炭黑 4A、特种炭黑 5、特种炭黑 6、特种炭黑 100、特种炭黑 250、有色炭黑 FW1、有色炭黑 FW2、有色炭黑 FW2V、有色炭黑 FW18、有色炭黑 FW200、有色炭黑 S150、有色炭黑 S160 和有色炭黑 S170)、购自 Columbian 的那些 (Raven[®] 780、Raven[®] 5000UII、Raven[®] 1255、Raven[®] 2500U、Raven[®] 3600U、Raven[®] 3500、Raven[®] 7000、Raven[®] 1220 和 Raven[®] 1225)、以及购自 Mitsubishi Kagaku K. K. 的那些 (MA8、MA11、MA77、MA100、MA220、MA230、MA600、MCF88、#10B、#20B、#30、#33、#40、#44、#45、#45L、#50、#55、#95、#260、#900、970#、#1000、#2200B、#2300、#2350、#2400B、#2650、#2700、#4000B 和 CF9)。

[0054] 颜料可以各种粒径得到。通常较小的粒径与较大的表面积有关,而较大的表面积可以容纳较高浓度的亲水表面基团,这最终又会增强炭黑在水基介质中的分散。因此,粒径可以影响表面改性颜料的分散性。例如在本发明中,炭黑的平均初级粒径可以小于约 50nm,特别是小于约 30nm,特别是小于约 20nm,更特别是小于约 10nm。炭黑颗粒的聚集体可以小于约 200nm,特别是小于约 150nm,更特别是小于约 100nm。炭黑颗粒的表面积可以大于约 100m²/g,特别是大于约 150m²/g,更特别是大于约 200m²/g。在表面改性之前或在其间,可以使用任何多种本领域技术人员已知的技术将具有大尺寸的颜料颗粒粉碎至需要的尺寸。这样的技术可以包括但不限于球磨机、磨碎机、流体喷射混合机、叶轮式研磨机、胶磨机和砂磨机(例如商业上以以下商品名销售的:‘Super Mill’、‘Agitator Mill’、‘Dyna-mill’或 ‘Beads Mill’)。研磨介质可以包括但不限于玻璃珠、氧化锆珠和不锈钢珠。研磨介质可以包括约 0.1mm-约 3mm、更特别是约 0.01mm-约 5mm 尺寸的颗粒。如果炭黑容易粉碎的话,则可以用旋转式均质机或超声波均质机来减小粒径。在一个实施方案中,表面改性的炭黑颜料是由商购品级的如下炭黑颜料制得的,其由初级粒径小于约 30nm、聚集体不超过约 200nm、表面积大于约 100m²/g 的炭黑构成。

[0055] 在自分散颜料生成之前,所述颜料可以用或可以不用氧化剂氧化,氧化剂例如硝酸、臭氧、过氧化氢、过硫酸盐、次卤酸盐或它们的组合。在 1948 年 4 月 13 日授权的

U. S. 2, 439, 442 以及 1967 年 10 月 17 日授权的 U. S. 3, 347, 632 中教导采用次氯酸钠来水性氧化炭黑, 其每一个的内容都通过引用结合在此。在颜料氧化后, 接下来采用本发明所述的方法, 将式 X-S-ZM 的化合物结合到所述颜料的表面, 以补足新近引入的表面电荷基团。

[0056] 在某些情形下, 在自分散颜料生成之前, 可以将所述颜料润湿并研磨至纳米级尺寸的颗粒, 再使用研磨助剂分散。借助于研磨助剂, 研磨前所述颜料可以是粉状或湿饼形式的。研磨可以在与取代的中间体反应之前、期间或在反应之后进行。在结合反应结束后, 研磨助剂可以使用所属领域技术人员已知的纯化方法除去, 形成主要含改性颜料和水的分散体。研磨助剂的实例包括但不限于 Triton X-100 (可商购自 Ashland Inc., Dublin, OH)、Igepal CA-630 (可商购自 Rhodia, Cranbury, NJ), 以及 Surfynol CT 121、131 和 141 (可商购自 Air Products, Allentown, PA)。

[0057] 在第一实施方案的一个实例中, 通过采用例如氯磺酸的氯磺化, 将包含磺酰氯的活性化合物连接至颜料例如炭黑。酸的浓度、反应温度和反应持续时间的组合确定了有多少磺酰基能够结合到所述颜料的表面。在一个实施方案中, 氯磺化用五倍于炭黑重量的量的氯磺酸进行。

[0058] 氯磺化也可以用氯磺酸和亚硫酸氯的混合物进行, 以防止原位水解。亚硫酸氯可以以的量可以宽泛地变化, 以控制水解度或甚至完全防止其进行。在一个实施方案中, 氯磺化采用 348g 氯磺酸和 30g 亚硫酸氯进行。

[0059] 颜料与酸的比例 (基于重量) 大致上确定为操作效率的函数, 其包括混合、转移的容易程度以及成本。颜料的氯磺化可以在不存在添加的溶剂下通过使用过量的氯磺酸实现。最小的酸与颜料之比为约 5, 其非常适于提供贯穿反应中的良好混合。大量的过剩, 例如约 20 的比例不会导致明显的好处, 相反会增加材料和处理的成本。在一个实施方案中, 氯磺酸的用量约 5 倍过量 (w/w)。在另一个实施方案, 颜料与氯磺化试剂的比例至少约 4 : 1 (w/w)。在又一个实施方案, 颜料与氯磺化试剂的比例约 1 : 20- 约 1 : 1 (w/w)。在其它的实施方案中, 氯磺化试剂可以是氯磺酸和亚硫酸氯以比例约 3 : 1- 约 6 : 1 (w/w) 的混合物。

[0060] 颜料的氯磺化可以在升温下进行多达约 2 天的时间。氯磺化期间的反应温度可以至少约 140°C, 特别是至少约 130°C, 且更特别是至少约 120°C。此外, 氯磺化期间的反应温度可以小于或等于约 60°C, 特别是小于或等于约 90°C, 且更特别是小于或等于约 120°C。这包括这样的实施方案: 其中氯磺化期间的反应温度约 120°C - 约 130°C, 且更特别是不超过约 140°C。在另一个实施方案中, 氯磺化期间的反应温度约 25°C - 约 160°C。通常, 为了实现在所述颜料的表面上有满意的磺酰基浓度, 更高的温度需要的反应时间较短。例如, 在反应温度为 140°C 下所希望的氯磺化可以进行约 6 小时, 而同样的氯磺化度在 80°C 下预期将会进行多于 72 小时。在某些实施方案中, 反应时间可以至少约 2 小时, 在其它情况下至少约 6 小时, 而在其它情况下至少约 24 小时。在其它实施方案中, 反应时间可以小于或等于约 48 小时, 在其它情况下为小于或等于约 24 小时, 且还在其它情况下为小于或等于约 6 小时。这包括了这样的实施方案, 其中反应时间约 1 小时 - 约 48 小时。反应容器的内容物在氯磺化期间要进行搅拌, 以确保充分的混合。

[0061] 在氯磺化后, 反应混合物可以在水中骤冷。在某些实施方案中, 反应混合物可以在骤冷前冷却至温度低于约 20°C, 在其它情况下在骤冷前冷却至温度低于约 60°C, 且另在其

它情况下在骤冷前被冷却至温度低于约 90°C。这包括了这样的实施方案：其中反应混合物在骤冷前被冷却至温度约 20°C - 约 90°C。加入反应混合物中的水可以处于或低于约 10°C 的温度，采用例如冰、冷却装置或它们的组合。在一个实施方案中，骤冷温度保持在约 0°C - 约 5°C，以保存活性磺酰氯中间体。被称为湿饼的氯磺化产品可以通过过滤与水分离，并被洗涤至不含剩余反应物和水溶性产物。其可以用 < 5°C 的水洗涤。

[0062] 颜料活性中间体随后用至少一种包括有机基团的第二化合物取代，以防止水解而变回酸。在一个实施方案中，颜料活性中间体可以立刻用于与第二化合物的反应。举例来说，具有活性磺酰氯基团的炭黑可以立即与含有氨基和酸性端基的有机化合物反应。该包括有机基团的第二化合物可以根据需要的颜料终端应用进行选择。

[0063] 颜料活性中间体可以与第二化合物在酸性 pH (约 2- 约 5) 的范围内反应。该酸性 pH 范围可以增加活性化合物的稳定性，并降低不期望的的反应的程度，例如水解反应和自缩合反应。活性化合物优先与碱如伯胺反应，即使当氨基酚被用作有机基团时。通过适当的选择反应条件例如 pH、温度和稀释，该反应可以主要针对氨基末端，这些是所属领域技术人员所熟知的。例如，pH 可以约 2- 约 5，温度可以是约 0°C - 约 5°C。在另一个实施方案中，在使颜料活性中间体与第二化合物反应时，颜料的粒径可以通过在珠磨机中进行反应来减小。由于第二化合物的腐蚀性，可以选择具有耐强酸性和强碱性的适当的构建材料，以防止金属浸出到产品中。

[0064] 颜料活性中间体和第二化合物之间反应可以在搅拌下进行约 2 小时 - 约 4 小时。在一个实施方案中，所述反应可以通过加热混合物至约 60°C - 约 90°C 的高温下来强制结束。

[0065] 第一实施方案的另一实例可以非限制性地包括一种改性具有某种表面的颜料的方法，该方法可以包括结合反应基 X-Y 至颜料表面；随后用有机基团 N-S-ZM 替换 Y，以形成具有结合的 X-N-S-ZM 的表面改性的颜料；其中 X 是磺酰基、磷酰基或 1,3,5- 三嗪基；Y 是卤素离去基团；N 是碱性亲核基团；S 是有机基团；且 ZM 是可电离的端基。多数的颜料表面可以改性形成液体凝胶。该液体凝胶可以随后用过量的未处理颜料和水研磨，以形成稳定的颜料水分散体。改性大多数颜料表面的一个实例非限制性地包括在温度为至少约 90°C 下氯磺化颜料至少约 1 个小时，以形成氯磺化颜料、或颜料磺酰氯。

[0066] 在第二实施方案的一个实例中，包含氰尿酸基的活性化合物被包含有机基团的第二化合物取代。然后将取代的活性中间体 -X-S-ZM 通过使用氰尿酸氯连接至颜料，例如炭黑。pH、反应温度和持续时间的组合可确定有多少基团能够结合到所述颜料的表面上。在一个实施方案中，反应在 2g 氰尿酸氯 /120g 碳下进行。在另一个实施方案，反应用 15g 氰尿酸氯 /40g 碳进行。

[0067] 在某些实施方案中，生成了包含有机基团的第二化合物、氰尿酸氯、水、冰和碱的浆液。包含有机基团的第二化合物可以根据需要的颜料终端应用进行选择。

[0068] 在第三实施方案的实例中，包含氰尿酸基的活性化合物被第二化合物取代，第二化合物包括两个有机基团，所述有机基团可相同或不同。该两个取代的活性中间体 X-S-ZM 和 X-S2-Z2M2 随后通过使用氰尿酸氯而连接至颜料，例如炭黑。pH、反应温度和持续时间的组合可决定有多少基团能够结合到所述颜料的表面上。该过程可以顺序地进行，首先与包含有机基团的第二化合物、氰尿酸氯、水、冰和碱的浆液反应。不同的包含有机基团的第二

化合物、氰尿酸氯、水、冰和碱的浆液可被用来完成所述顺序。

[0069] 氰尿酸基氯与第二化合物的比例通常由化学计量决定，而浓度则控制为允许有良好的混合。氰尿酸氯和第二化合物之间的反应可以在混合下进行约 2 小时 - 约 4 小时。

[0070] 在第四实施方案的实例中，通过操控在与颜料反应前的化学计量和温度（较高的约 90°C 的温度），所有氰尿酸基氯中的活性氯被第二化合物或第二化合物的混合物替换（三个等同物替换所有的三个氯）。该反应形成取代的三嗪，该取代的三嗪可以结合至所述颜料的表面。第二化合物的混合物可以包括一种、两种或三种不同的第二化合物。在这种情形下，自由基引发剂例如过硫酸盐部分可以被用来歧化和促进结合过程。在某些实施方案中，反应可以在温度为约 25°C - 约 90°C 下进行。在另一个实施方案中，可以在颜料与取代的三嗪反应之前、期间或之后，将颜料研磨至小于约 100nm。

[0071] 使颜料与该“试剂”混合，以产生分散体。在具有不同的第二化合物的两种浆液的实施方案中，颜料与浆液顺序混合。分散体的温度可以保持在约 0°C - 约 15°C 下约 1 小时 - 约 2 小时的时间。活性化合物（如取代的三嗪）分散体与颜料的混合物随后被加热至升高的温度下至多约 2 天。可以加入自由基引发剂例如过硫酸钾，以促进反应。反应温度可以至少约 40°C，特别是至少约 50°C，且更特别是至少约 60°C。此外，反应温度可以小于或等于约 90°C，特别是小于或等于约 80°C，且更特别是小于或等于约 60°C。这包括了这样的实施方案，其中反应温度是约 50°C - 约 60°C，更特别是不超过 90°C。通常，高于 50°C 的温度是需要的，可用于使自由基引发剂有效。这包括了这样的实施方案，其中反应时间是约 16 小时 - 约 24 小时。对反应容器的内容物在反应期间进行搅拌，以确保充分的混合。改性颜料可以进行过滤，以除掉剩余的反应物和杂质。

[0072] 在一个实施方案中，活性化合物（例如氰尿酸氯）与第二化合物在酸性 pH（约 2- 约 5）范围内反应。酸性的 pH 范围可以增加活性化合物的稳定性，并降低不希望的反应的程度，如水解和自缩合。活性化合物优选与碱如伯胺反应，甚至在氨基酚被用作有机基团时。通过适宜地选择反应条件例如 pH、温度和稀释，可以使反应主要针对氨基末端，这是所属领域技术人员熟知的。例如 pH 可以是约 2-5，温度可以是约 0°C - 约 5°C。

[0073] 任选地，在使颜料与 -X-S-ZM 基团反应时，颜料的粒径可以通过在珠磨机中进行反应来减小。由于第二化合物的腐蚀性，可以选择具有耐强酸和强碱性的适当的构建材料，以防止金属浸出到产品中。

[0074] 颜料与包括酸衍生物的活性化合物或第二基团的反应可以产生酸性表面基团，该基团可以降低反应混合物的 pH。pH 的下降可能会导致改性颜料的分散体或活性化合物与第二化合物的浆液在取代期间的去稳定化，并且也可以导致粘度增加。因此，可以按照需要在用碱性试剂取代之前和期间调节 pH。反应混合物在取代期间的 pH 可以大于或等于约 7，特别是大于或等于约 8，更特别是大于或等于约 9。pH 可以通过本领域中的任何已知方法调节，包括例如加入碱。合适的碱可以包括但不限于碱金属氢氧化物，和不含钙的碱金属氢氧化物（例如 NaOH、KOH、LiOH、NH₄OH），碱金属碳酸盐和碳酸氢盐（如 NaHCO₃、KHCO₃），以及有机碱（如二甲基乙醇胺和三乙醇胺）。特别地，合适的 pH 调节剂包括不含钙的氢氧化钠。

[0075] 表面改性的颜料

[0076] 在以上描述的反应结束后，可以将自分散颜料与反应混合物以干粉末形式分离。所得改性颜料可以通过使用任何数量所属领域技术人员已知的技术来纯化，以除去未反应

的原料、副产物盐和其它反应杂质。纯化技术可以包括但不限于过滤、离心分离或这两者的组合。改性颜料也可以例如通过蒸发来分离,或可以通过过滤和干燥来回收,采用所属领域技术人员已知的技术来进行。

[0077] 或者,自分散颜料可以以浓的颜料水分散体交付。本发明的自分散颜料分散体可以纯化,以除去有机或无机杂质及其它共存在于分散体中的源于制造过程的不希望的游离物种。纯化技术可以包括但不限于水洗涤、反渗透和超滤。在某些实施方案中,溶解的杂质可以通过超滤除去,直到调节到含 10% 固体的进料样品中氯化物和硫酸盐的含量低于约 150ppm,特别是低于约 100ppm,更特别是低于约 25ppm。如果需要,分散体的 pH 可以在纯化前进行调节。可以加入足量的酸或碱,以调节分散体的 pH 至少约 7,特别是至少约 8,更特别是至少约 9。这包括了这样的实施方案,其中分散体的 pH 是约 7-约 9。如果需要,分散体可以通过除去一些水来浓缩。在某些实施方案中,分散体浓缩至至少含约 8% 的固体,在其它情况下至至少含约 14% 的固体,且还在其它情况下至至少含约 20% 的固体。这包括了这样的实施方案,其中分散体被浓缩至含约 8% - 约 16% 的固体。在其它实施方案中,所述分散体被浓缩至至少含约 10% 的固体,在其它情况下至至少含约 18% 的固体,且还在其它情况下至至少含约 20% 的固体。这包括了这样的实施方案,其中所述分散体被浓缩至含约 14% - 约 8% 的固体。

[0078] 生物杀灭剂也可以加入分散体中,以抑制微生物的生长。适宜的生物杀灭剂的实例包括但不限于苯甲酸钠、五氯苯酚钠、2-吡硫 1-钠、山梨酸钠、脱氢乙酸钠、苯并异噻唑啉酮、1,2-二苯并噻唑啉-3-酮、甲基异噻唑啉酮以及氯代甲基异噻唑啉酮。可商购的生物杀灭剂包括 **Proxel[®] CRL**、**Proxel[®] BDN**、**Proxel[®] GXL**、**Proxel[®] XL-2** 和 **Proxel[®] TN** (可商购自 Arch Chemicals, Smyrna, GA), 以及 **XBINX[®]** (可商购自 PMCSpecialties Group, Inc., Cincinnati, Ohio)。典型地,例如 0.05-5%,特别是 0.1-1%,更特别是 0.2-0.4% 重量的少量生物杀灭剂可用于分散体中。这包括 0.3 重量% 的生物杀灭剂。

[0079] 可以加入给分散体带来流动性和稳定性的试剂。这种试剂的实例可以在 1991 年 10 月 22 授权的 U. S. 5, 059, 248、1997 年 1 月 7 日授权的 U. S. 5, 591, 455 以及 1997 年 1 月 21 日授权的 U. S. 5, 595, 592 中找到,其每一个都通过引用结合在此。实例包括但不限于直链脂族取代的甘氨酸化合物及其盐。本说明书中所用的术语“直链脂族取代的甘氨酸”是指这样的甘氨酸化合物,其中甘氨酸的氨基已经被直链脂族基团取代。可用于本发明实践中的这种试剂的示例乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、羟基乙二胺三乙酸、二羟基乙基甘氨酸、亚氨基二乙酸和乙醇二甘氨酸,以及它们的碱金属(如钠)盐、碱土金属(如钙)盐和铵盐。所属领域技术人员已知的其它相似的直链脂族取代的甘氨酸化合物及其盐也可以使用。在某些实施方案中,使用前述乙二胺四乙酸的盐的原因在于其可获取性、成本效益和非毒性。在某些实施方案中,这些试剂可以构成分散体组合中颜料的大致 0.5-3.5 重量%,优选约 1.5-2.5 重量%。

[0080] 根据需要的分散体的最终用途,分散体可以通过过滤器芯过滤。在某些实施方案中,过滤器芯的标称孔径为小于或等于约 5 微米,特别是小于或等于约 1 微米,特别是小于或等于约 0.5 微米,且更特别是小于或等于约 0.2 微米。

[0081] 除粉末和分散体外,自分散颜料也可以以水湿性滤饼的形式分离。在滤饼形式下,自分散颜料不会团聚至干燥形式下的程度,因此该自分散颜料不需要例如在墨水制备中所

用的一样多的解团聚。

[0082] 如果需要,与由于结合 / 取代过程导致的表面改性基团有关的平衡电荷的抗衡离子可以借助于使用适合的碱或盐形式而被至少部分取代或改变,或使用已知的粒子交换技术如超滤、反渗透,与其它适宜的阳离子交换或取代,从而转换为作为中间体等的酸形式。抗衡离子的实例包括但不限于碱金属离子(如 Na^+ 、 K^+ 和 Li^+)、 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{H}^+$ 及它们的组合,其中 R_1 、 R_2 和 R_3 可以独立地是 H 或 C_1 - C_5 烷基,其可以是未取代的,或取代的(如四乙铵离子(TEA)、四甲铵离子(TMA)、乙醇铵离子、三乙醇铵离子、四丁铵离子等取代)。

[0083] 改性颜料的性质

[0084] 相比于具有结合的磺酸或羧酸基团的颜料颗粒所预期的,该自分散颜料可以具有以下性能的至少一种:长效、高温稳定性、更高的耐水性和轮廓色牢固性(highlighter fastness),且粒径分布适用于高速喷射应用。

[0085] 自分散颜料可以具有以下性能。改性颜料中的固含量可以是约 8-16%。

[0086] 改性颜料的分散体的 pH 可以是约 5-约 10。

[0087] 改性颜料的分散体粘度可以是约 1-约 10cp,特别是约 1.3-约 7.6cp。

[0088] 改性颜料的分散体的表面张力可以是约 39-约 72 达因 / 厘米。

[0089] 改性颜料的分散体中的 Na 和 K 的量可以是新近结合的阴离子基体(Na/K 形成时的磺胺酸或 4-氨基苯酚或 4-氨基苯甲酸)的量度。所述 Na 的量可以是约 100-约 6500ppm,所述 K 的量可以是约 30-约 1200ppm。

[0090] 改性颜料的分散体中的 S 含量的增加可以是由于引入了磺酰基和 / 或结合了磺化的基体,例如,非限制性地磺胺酸。改性颜料中的 S 的量可以是约 50ppm-约 2600ppm。在一个实施方案中,就 4-氨基苯甲酸和 4-氨基苯酚的结合而言,改性颜料中的 S 的量可以是约 50ppm。在另一个实施方案,当磺胺酸通过磺键与颜料结合时,改性颜料中的 S 的量可以是约 1700ppm。

[0091] 改性颜料的应用

[0092] 本发明的自分散颜料可以用于众多最终用途的应用中、这些用途包括但不限于涂料、油漆、纸张、粘合剂、胶乳、调色剂、织物、纤维、塑料和墨水。具体的实例包括但不限于用于纸张、织物、纤维、金属装饰品和塑料的印刷油墨,木材着色料,书写工具及滤色片。本发明方法制备的自分散颜料特别适合用于印刷应用和木材着色料。在一个实例中,加入了本发明颜料的喷墨墨水可以用于喷墨照片打印机中的高质量印刷品。

[0093] 本发明的一个方面涉及使用以上所述自分散颜料的喷墨墨水配制品。含有这种颜料的喷墨配制品可以具有至少一种以下功能:1) 提供均匀、无洇渗(bleed-free)的在印刷介质上具有高分辨率和高密度的图像;2) 不会导致喷嘴堵塞,这种情况是墨水在喷嘴末端时经常会发生的;3) 在纸张上干燥快;4) 具有良好的光牢度和防水性;5) 证明有良好的长期储存稳定性;和 6) 证明具有不依赖于纸张的印刷特性。

[0094] 本发明的墨水组合物可以通过将以上的改性颜料与含水介质(aqueous vehicle)和任何适宜的添加剂结合来制备。改性颜料在墨水组合物中的量(基于重量)为至少约 0.1%,特别是至少约 10%,更特别是至少约 20%。而且,改性颜料在墨水组合物中的量(基于重量)为小于或等于约 12%,特别是小于或等于约 8%,更特别是小于或等于约 5%。这包括了这样的实施方案,其中改性颜料在墨水组合物中的量(基于重量)为约 2%-约 12%。

[0095] 含水介质可以包括水或水与一种或多种水溶性有机溶剂。水溶性有机溶剂可以与水组合,以构成所述含水介质。水溶性有机溶剂可以包括醇;多元醇如乙二醇;酮和酮醇类,例如丙酮和二丙酮醇;醚,例如四氢呋喃和二噁烷;多元醇的低级烷基醚,例如乙二醇单甲醚(或单乙醚);含氮溶剂,例如吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮;含硫溶剂,例如硫代乙二醇(thiodiethanol);糖类及其衍生物,例如葡萄糖;甘油的环氧乙烷加合物、以及二甘油的环氧乙烷加合物。水溶性有机溶剂可以单独使用或组合使用。如果使用水和水溶性有机溶剂的混合物,则水溶性有机溶剂(基于重量)在墨水组合物中的量为至少约5%,特别是至少约15%,更特别是至少约25%。此外,水溶性有机溶剂(基于重量)在墨水组合物中的量为小于或等于约50%,特别是小于或等于约30%,且更特别是小于或等于约15%。这包括了这样的实施方案,其中水溶性有机溶剂(基于重量)在墨水组合物中的量是约5% - 约30%。墨水组合物中水的量至少约40%,特别是至少约50%,更特别是至少约60%。而且,墨水组合物中水的量(基于重量)为小于或等于约90%,特别是小于或等于约80%,更特别是小于或等于约70%。这包括了这样的实施方案,其中墨水组合物中水的量(基于重量)为约40% - 约80%。

[0096] 可以加入添加剂到含水介质中,以赋予其任何数量的需要的性质,例如为了适应特殊喷墨打印机的墨水的要求,或为了提供光稳定性、耐沾污性(smear resistance)、粘度、表面张力、涂层渗透性、光密度、粘合性、轮廓色耐受性(highlighter resistance)或耐结皮性(crust resistance)。举例来说,可以加入渗透剂以减少润湿、改进印刷介质的润湿,以及另外改进印刷图像的全面性能。渗透剂的实例可以包括但不限于具有1-4个碳原子的烷基醇,例如乙醇;二醇醚,例如乙二醇单甲醚;二醇,例如1,2-烷基二醇;甲酰胺、乙酰胺、二甲基亚砷、山梨糖醇和环丁砷。渗透剂可以单独使用或组合使用。渗透剂(基于重量)在墨水组合物中的量为0% - 约60%,特别是约2% - 约40%,且更特别是约5% - 约20%。这包括了这样的实施方案,其中渗透剂(基于重量)在墨水组合物中的存在量为约10% - 约15%。

[0097] 表面活性剂可以加入到含水介质中,以降低墨水组合物的表面张力。该表面活性剂可以是阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂和/或阳离子表面活性剂。适宜的表面活性剂可以包括以下所列的以及在U. S. 5, 116, 409(1992年5月26日授权)、U. S. 5, 861, 447(1999年1月19日授权)和U. S. 6, 849, 111(2005年2月1日授权)中,其每一个都通过引用结合在此。

[0098] 表面活性剂可以各种著名的商品名商购,举例来说,如**PLURONIC**[®]系列(BASF Corporation, Parsippany, N. J.), **TETRONIC**[®]系列(BASF Corporation, Parsippany, N. J.), **ARQUAD**[®]系列(Akzo Chemical Inc., Chicago, Ill.), **TRITON**[®]系列(Union Carbide Corp., Danbury, Conn.), **SURFONIC**[®]系列(Texaco Chemical Company, Houston, Tex.), **ETHOQUAD**[®]系列(Akzo Chemical Inc., Chicago, Ill.), **ARMEEN**[®]系列(Akzo Chemical Inc., Chicago, Ill.), **ICONOL**[®]系列(BASF Corporation, Parsippany, N. J.), **SURFYNOL**[®]系列(Air Products and Chemicals, Inc. Allentown, Pa.), 和**ETHOMEEN**[®]系列(Akzo Chemical Inc., Chicago, Ill.)。

[0099] 表面活性剂可以单独或组合使用。表面活性剂(基于重量)在墨水组合物中量可

以是 0% - 约 10%，特别是约 0.1% - 约 10%，更特别是约 0.3% - 约 5%。这包括了这样的实施方案，其中表面活性剂（基于重量）在墨水组合物中的量可以是约 0.1% - 约 8%。

[0100] 一种或多种保湿剂可以加入含水介质中，以防止喷墨喷嘴在等待期间由于干透而导致的堵塞。保湿剂可以选自具有高吸湿性和水溶性的那些。保湿剂的实例包括但不限于多元醇，例如甘油；内酰胺，如 2-吡咯烷酮；脲化合物，例如脲、1,3-二甲基咪唑烷酮；糖类如山梨糖醇、1,4-环己烷二甲醇、1-甲基-2-哌啶酮、N-乙基乙酰胺、3-氨基-1,2-丙二醇、碳酸亚乙酯、丁内酯 (butyrolactone) 和 Liponic EG-1。对保湿剂的用量没有特别的限制，但是通常所述保湿剂（基于重量）在墨水组合物中的量可以是 0% - 约 30%，特别是约 1% - 约 15%，且更特别是约 5% - 约 10%。

[0101] 聚合物可以加入到墨水组合物中，以改进印刷介质上图像的耐水性、摩擦和轮廓色牢固度。合适的聚合物可以包括但不限于聚乙烯醇、聚酯、聚酯三聚氰胺、苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、苯乙烯-马来酸-丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-马来酸半酯共聚物、乙烯基萘-丙烯酸共聚物、乙烯基萘-马来酸共聚物、及它们的盐。聚合物（基于重量）在墨水组合物中的量可以是 0% - 约 5%，特别是约 0.1% - 约 3%，且更特别是约 0.2% - 约 2.5%。这包括了这样的实施方案，其中聚合物（基于重量）在墨水组合物中的量可以是约 0.1% - 约 3.0%。

[0102] 本发明的墨水组合物可以使用任意数量的 pH 调节剂而缓冲至希望的 pH。合适的 pH 调节剂可以包括碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐和碳酸氢盐、三乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、矿物质酸、盐酸和硫酸。pH 调节剂可以单独使用或组合使用。pH 调节剂（基于重量）在墨水组合物中的量可以是 0% - 约 3.0%，特别是约 0.1% - 约 2.0%，且更特别是约 0.5% - 约 1.5%。这包括了这样的实施方案，其中 pH 调节剂（基于重量）在墨水组合物中的量是约 0.2% - 约 2.5%。

[0103] 防腐剂如生物杀灭剂和杀真菌剂也可以加入墨水组合物中。合适的防腐剂的实例包括苯甲酸钠、五氯苯酚钠、2-吡硫-1-钠、山梨酸钠、脱氢乙酸钠、苯并异噻唑啉酮、1,2-二苯并噻唑啉-3-酮、甲基异噻唑啉酮和氯甲基异噻唑啉酮。可商购的生物杀灭剂包括 UCARCIDE[®] 250 (可商购自 Union Carbide Company)、Proxel[®] CRL、Proxel[®] BDN、Proxel[®] GXL、Proxel[®] XL-2、Proxel[®] TN (可商购自 Arch Chemicals, Smyrna, GA)、Dowicides[®] (Dow Chemical, Midland, Mich.)、Nuosept[®] (Huls America, Inc., Piscataway, N. J.)、Omidines[®] (Olin Corp., Cheshire, Conn.)、Nopcocides[®] (Henkel Corp., Ambler, Pa.)、Troysans[®] (Troy Chemical Corp., Newark, N. J.) 和 XBINX[®] (PMC Specialties Group, Inc., Cincinnati, Ohio)。防腐剂可以单独使用或组合使用。防腐剂（基于重量）在墨水组合物中的量可以是 0% - 约 1.5%，特别是约 0.05% - 约 1.0%，且更特别是约 0.1% - 约 0.3%。这包括了这样的实施方案，其中防腐剂（基于重量）在墨水组合物中的量可以是约 0.05% - 约 0.5%。

[0104] 墨水组合物可以包含一种或多种粘度改进剂。粘度改进剂可以包括松香化合物、藻朊酸化合物、聚乙烯醇、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、甲基纤维素、聚丙烯酸的盐、聚乙烯吡咯烷酮、阿拉伯树胶和淀粉。粘度改进剂（基于重量）在墨水组合物中

的量可以是 0% - 约 10%，特别是约 0.5% - 约 8%，且更特别是约 1% - 约 5%。这包括了这样的实施方案，其中粘度改进剂（基于重量）在墨水组合物中的量可以是约 1% - 约 7%。

[0105] 可以加入含水介质中的其它添加剂还可以包括抗氧化剂、紫外光吸收剂、螯合剂、导电性调节剂、粘度改进剂、氧吸收剂、anti-kogationagent、抗变形剂、抗润渗剂、消泡剂和缓冲剂。除本发明的颜料分散体以外，本发明的墨水组合物可以包含一种或多种着色剂。

[0106] 本发明的墨水组合物特别适合用于喷墨打印用墨水组合物，其中所述墨水组合物的液滴从印刷装置喷射出来并沉淀在基材上，从而产生图像。合适的印刷设备包括包括但不限于：Continuous Ink Jet (CIJ), Drop-on-Demand Valve (DoD Valve), Drop-on-Demand Piezo-Electric (DoDPiezo) 和 Thermal Ink Jet (TIJ)。相似地，任何合适的基材都可以采用，包括素色纸、铜版纸、涂布纸、透明材料、织物材料、塑料、聚合物膜和无机基材。但是，本领域技术人员应该理解的是，以上墨水组合物也可以用于其它应用中，其包括但不限于通用书写器具应用和邮票应用

[0107] 本发明的墨水组合物可以单独使用，或与彩色底层一起产生黑色的图像，或其它墨水组合物组合使用，以产生彩色图像。在某些实施方案中，本发明的墨水组合物与其它一种或多种墨水组合物组合使用，例如与蓝墨水、洋红墨水和 / 或黄墨水组合使用。在其它实施方案中，用蓝墨水、红墨水和黄墨水进行套印，以形成黑色的图像，该印刷与本发明的黑墨水印刷组合使用。

[0108] 木材着色料

[0109] 本发明的另一个方面涉及使用上述自分散颜料的水性配制品，作为木材着色料和涂料。含这种颜料木材着色料配制品可以表现出至少一种的以下性能：1) 良好的木质吸收和粘合性；2) 良好的透明性；和 3) 优异的耐水性和耐光性。

[0110] 耐水性通过测量木材着色料在浸渍区域相对于对照例的测量 DE^* 值之差来确定。较低的 DE^* 数值可以表示较高的耐水性。如果 DE^* 较小，则其可以意味着由于降解或损失造成的颜色变化最小直至没有颜色变化。例如，较低的 DE^* 数值可以表示较高的耐水性，如从羧基改性的颜料分散体可以看出的。改性颜料的分散体的 DE^* 数值可以是约 0- 约 3。一个具体实例是用 4- 氨基苯甲酸改性的颜料。在另一实例中，羧基改性的颜料蓝 15 和颜料黄 74 的分散体具有较低的 DE^* 数值，分别为约 0.19 和 0.43。 ΔE 是两种颜色之间的差值。L、a 和 b 是基于球形颜色的测量值。+L = 白色，-L = 黑色，+a = 红色，-a = 绿色，+b = 黄色，-b = 蓝色。C 是色度（饱和），H = 色调。读数使用分光光度计测量。其中 $\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$ 。

[0111] 涂料

[0112] 含有这种颜料的涂料配制品可以表现出至少一种以下性能：1) 对基材例如金属、纸张、玻璃、塑料和木材的良好粘合性；2) 容易涂敷和干燥；3) 良好的耐候性、耐水性和耐光性；4) 良好的光泽保持性；和 5) 良好的化学品耐受性和耐絮凝性。

[0113] 相对于耐水性，涂料的耐强酸和强碱性测量为对比对照试样的斑点的 DE^* 数值差。改性颜料分散体的 DE^* 数值可以是约 0- 约 3。在一个实例中，含改性炭黑的涂料具有对耐酸性而言的较低的 DE^* 数值约 0.08。在另一实例中，含改性颜料蓝 15 的涂料具有对于耐强碱性而言较低的 DE^* 数值约 1.56。

[0114] 滤色片

[0115] 本发明的另一方面涉及使用以上所述的自分散颜料在滤色片中的含水配制品。滤色片用于显示图像的领域,其包括但不限于桌面监视器 / 便携式电脑的屏幕、LCD TV 屏幕、便携式电话显示面板、数码相机屏幕和 GPS 面板。含有本发明颜料的滤色片配制品可以表现出至少一种以下性能:1) 与玻璃和塑料膜基材的良好粘合性;2) 优良的透明性;3) 容易涂敷和干燥;和4) 良好的耐热性和耐光性。

[0116] 对具体滤色片的透射值进行测量以确定其用途。该滤色片可以在较窄的波段上具有最大的透射率,以提供大部分的用途。

[0117] 在一个实施方案中,炭黑可以不具有透射带,洋红颜料分散体可以具有在约 520-约 560nm 范围内最小的透射,而黄颜料分散体则可以具有在约 400-约 480nm 范围内最小的透射,青颜料分散体则可以具有在约 600-约 680nm 范围内最小的透射。

[0118] 织物印刷

[0119] 本发明的另一个方面涉及使用以上所述自分散颜料在织物印刷应用中的含水配制品。含有本发明颜料的织物印刷配制品可以表现出至少一种以下性能:1) 对织物制品例如棉、尼龙、聚酯、羊毛、聚丙烯酸或它们的共混物的良好粘合性;2) 容易涂敷和干燥;3) 良好的耐水性和耐光性;和4) 良好的洗涤牢固性。

[0120] 染色织物的洗涤和水牢固性质可以通过对照样 / 洗涤织物的 DE* 数值之差来确定。

[0121] 改性颜料的分散体的 DE* 数值可以是约 0-约 3。在一个实例中,改性炭黑可以具有较低的 DE* 数值,约 0.23。在另一实例中,改性颜料黄 74 可以具有较高的 DE* 数值,约 6.72。

[0122] 实施例

[0123] 在以下实施例中提供本发明的示例性实施方案。所述实施例用于举例说明本发明,并有助于本领域技术人员制备和使用它们。所述实施例不用于限制本发明的范围,除非另有说明。

[0124] 实施例 1

[0125] 颜料分散体(在氯磺酸和亚硫酸氯中进行氯磺化、接下来结合小分子的实施例)

[0126] 将初级粒径为 20nm、B. E. T 表面积为 160m²/g、可商购自 Degussa(Burr Ridge, IL) 的气相炭黑(65g)用 332g 实验室级氯磺酸在 120-4°C 下氯磺化 20 小时。将反应混合物冷却至 56°C,再滴加 68.5g 亚硫酸氯。在所有的亚硫酸氯加入后,将反应本体加热回至 103-5°C,并保持在该温度下 4 小时。然后将反应混合物冷却至 RT,并在水和冰中骤冷,控制骤冷温度低于 -5°C。沉淀的产物经过滤分离,并用冰冷水(< 5°C)洗涤掉溶解的物质。然后,产物饼(253g)与在含 15.5g 浓盐酸(37%)的 140g DI 水中的 4-氨基苯甲酸乙酯(实验室级,购自 Aldrich, 21.7g)溶液在 25°C 下反应。在 2000rpm 下混合 30 分钟后,再将其在 Hockmeyer 介质研磨机(可商购自 Hockmeyer Equipment Corp., Elizabeth City, North Carolina)中在 5000rpm 下、使用 0.4mm 的 YTZ 介质(可商购自 Quackenbush Co., Inc., Crystal Lake, Illinois)研磨,使温度上升至 10°C,并通过加入 20%的乙酸钠溶液使 pH 变为 4.7。继续研磨另外 5 小时。在进入研磨 1 小时后,通过加入不含钙的氢氧化钠(23g)使 pH 升高至 12.6。将反应混合物从研磨机中取出,并加热至 85°C 2 小时,以水解甲酯。通过超滤除去溶解的杂质,直到原料样品中的氯化物和硫酸盐含量低于 50ppm。然后将产物浓

缩至 18% 的固体, 并与 (0.3%, wt/wt) Proxel GXL (可商购自 ArchChemicals, Smyrna, GA) 混合。最后, 产物通过 0.7 微米的 GF 过滤器过滤。

[0127] 实施例 2-9

[0128] 实施例 2-9 按照如实施例 1 中所述的相同方法制备。

[0129] 表 1. 通过活性磺酰氯中间体的结合的实例

[0130]

实施例 [#]	颜料		HClSO ₃ (g)	SOCl ₂ (g)	结合基团	
	类型	(g)				(g)
2	Carbon ¹	40	169	59	4-ABA	7.5
3	Carbon ¹	40	150	27	SA	9.6
4	Carbon ¹	80	431	0	4-ABA	21.5
5	Carbon ¹	91.5	452	90	4-AP	20
6	PB15 ²	40	225	0	4-ABA	14
7	PB15 ³	40	205	0	SA	20
8	PB15 ⁴	40	187	0	SA	20
9	PB15 ³	40	160	0	4-ABA	14

[0131] ¹ Degussa (Burr Ridge, IL)

[0132] ² PB 15:4, 购自 CIBA (Newport, DE)

[0133] ³ PB 15:3, 购自 BASF (Mount Olive, NJ), 在用 0.7 微米的 TCLP 过滤前, 通过在 10,000rpm 下离心 5min 来分离大颗粒。

[0134] ⁴ PB 15:3, 购自 Clariant Colors (Charlotte, NC)

[0135] 表 1 续

[0136]

实施例 [#]	步骤 1		步骤 2		研磨		步骤 3	
	°C	h	°C	h	°C	h	°C	h
2	110-30	20	80	2	-	-	90	0.5
3	110-25	22	82	2	-	-	90	<0.1
4	117-8	19	-	-	4-24	2	60	3
5	124-30	21	78	2	4-24	10	-	-
6	90	0.1	-	-	12-33	5	65	1
7	90	1	-	-	16-68	8	-	-
8	90	1.5	-	-	19-48	3	-	-
9	90	0.1	-	-	4-49	3	65	16

[0137] 在所有实施例中,出于简便的目的而使用缩写。“H”表示小时,“AP”表示氨基苯酚,“SA”表示磺胺酸,“4ABA”表示 4-氨基苯甲酸。

[0138] 实施例 10

[0139] 颜料分散体(通过结合的不同盐形成的实例-四甲铵盐的实例)

[0140] 将初级粒径为 20nm、B. E. T 表面积为 160m²/g、可商购自 Degussa 的气相炭黑 (66g) 用 348g 实验室级氯磺酸在 120-7°C 下氯磺化 19 小时。将反应混合物冷却至 74°C,再滴加 30.0g 亚硫酸氯。在所有的亚硫酸氯加入后,将反应本体加热回至 134°C,并保持在该温度下 1 小时。然后冷却反应混合物至 RT,并在水和冰中骤冷,控制骤冷温度低于 -5°C。沉淀的产物经过滤来分离,并用冰冷水 (< 5°C) 洗涤掉溶解的物质。将产物饼 (326g) 再混合到冰冷 DI 水中,以得到 pH = 1.5 的浆液。开始时用四甲基氢氧化铵溶液 (25%) 使 pH 升高至 4.5。进一步在 25°C 下用 4-氨基苯甲酸 (实验室级,购自 Aldrich, 18g) 在 90g DI 水中的溶液使 pH 升高至 6.5,该溶液含有 40.3g 四甲基氢氧化铵溶液 (25%) 和 8g Surfynol CT-141 (可商购自 Air Products & Chemicals, Inc., Allentown, PA)。然后简单地与另外的四甲基氢氧化铵溶液 (25%) 混合,至最终 pH 为 9.6。混合物冷却至 4°C,再将其在 Hockmeyer 介质研磨机 (可商购自 Hockmeyer Equipment Corp., Elizabeth City, North Carolina) 中在 4800rpm 下使用 0.4mm 的 YTZ 介质 (可商购自 Quackenbush Co., Inc., Crystal Lake, Illinois) 研磨,使温度上升至 37°C,并通过加入四甲基氢氧化铵溶液控制 pH 至高于 8.8,研磨继续共计 4 小时。将反应混合物从研磨机中取出,并加热至 60-76°C 15 小时。加入另外的四甲基氢氧化铵,以升高 pH 至 9.2。将溶解的杂质通过超滤除去,直到原料样品中的氯化物和硫酸盐含量低于 50ppm。然后将产物浓缩至 17% 的固体,并与 (0.3%, wt/wt) Proxel GXL (可商购自 ArchChemicals, Smyrna, GA) 混合。最后,部分产品 (112g) 通过 0.7 微米的 GF 过滤器过滤。

[0141] 实施例 11

[0142] 颜料分散体 (PB15 在氯磺酸中氯磺化的实例;结合磺胺酸以及分散 PB15)。

[0143] 将可商购自 Newchemic (Montvale, NJ) 的颜料蓝 15:1 (60g) 用 320g 实验室级氯

磺酸在 110-118°C 下氯磺化 1 小时。将反应混合物冷却至 25°C, 并在水和冰中骤冷, 控制骤冷温度低于 0°C。沉淀的产物经过滤进行分离, 并在 pH < 4 下用冰冷水 (< 5°C) 洗涤掉溶解的物质。在良好的搅拌下 (1100rpm), 将产物饼 (365g) 再加入至磺胺酸 (20g, 可商购自 NationFord Chemical, Fort Mill, SC)、不含 Ca 的氢氧化钠颗粒 (6.4g) 和碳酸氢钠 (21.7g) 在 DI 水 (200g) 中的溶液中。通过另外的 37g 碳酸氢钠和 21g 碳酸钠, 控制 pH 高于 8.0。然后将混合物在 Hockmeyer 介质研磨机 (可商购自 Hockmeyer Equipment Corp., Elizabeth City, North Carolina) 中在 4000rpm 下使用 0.2mm 的 YTZ 介质 (可商购自 Quackenbush Co., Inc., Crystal Lake, Illinois) 研磨。使温度升高至 80°C, 并研磨混合物 3 个小时。将反应混合物从研磨机中取出, 并加热至 83°C。将溶解的杂质通过超滤除去, 直到原料样品中的氯化物和硫酸盐含量低于 50ppm。将产物浓缩至约 5% 的固体, 得到 1446g 液体。将部分 (220g) 液体产物用来分散 40g 颜料蓝 15:3 (可商购自 Clariant Colors, Charlotte, NC), 并在 7000rpm 下研磨 3 小时。通过滴加不含钙的氢氧化钠溶液 (1.4g, 25%), 不断地调节 pH 至高于 8。将产物从研磨机中取出, 加热至 86°C, 并再次将溶解的杂质通过超滤除去, 直到原料样品中的氯化物和硫酸盐的含量低于 50ppm。将产物浓缩至约 12% 的固体, 并与 (0.3%, wt/wt) Proxel GXL (可商购自 Arch Chemicals, Smyrna, GA) 混合。较大的颗粒通过离心法在 3,200rpm 下用 15 分钟去除, 所得产物 (210g) 通过 0.7 微米的 GF 过滤器过滤。

[0144] 实施例 12

[0145] 颜料分散体 (氰尿酸基加成和 4-氨基苯甲酸钠结合的实例)

[0146] 将 4-氨基苯甲酸 (40g) 在 DI 水 (600g)、不含钙的氢氧化钠 (14g) 和碳酸氢钠 (52g) 中的溶液加入氰尿酸氯 (52g, 可商购自 Lonza Walkersville, Inc., Walkersville, Maryland)、冰 (880g) 和 DI 水 (200g) 的搅拌化合物中。随着反应混合物变为乳状白色分散体, pH 爬升至 3.1。

[0147] 采用 U. S. 3, 347, 632 中描述的现有技术用次氯酸钠氧化炭黑的方法, 将商购的初级粒径 20nm、B. E. T 表面积 160m²/g 的气相法炭黑 (Degussa) 氧化。将炭黑浆液 (908g, 11% 时) 缓慢加入以上所述的乳状白色分散体中, 同时保持温度在 1-6°C。一小时后, 将反应混合物加热至 19°C, 通过加入不含钙的氢氧化钠 (2g) 和碳酸氢钠 (10g) [步骤 1], 将 pH 维持在 7.3。在加入过硫酸钾 (63.6g, 实验室级, 可商购自 Fisher Scientific) 后, 将反应混合物加热至 57-70°C 20 小时 [步骤 2]。在稀释至 3L 之后, 借助于不含钙的氢氧化钠 (32.3g), pH 从 5.3 上升至 10.3。通过超滤除去溶解的杂质, 直到原料样品中的氯化物和硫酸盐含量低于 50ppm。将产物浓缩至 11% 的固体, 并与 (0.3%, wt/wt) Proxel GXL (可商购自 Arch Chemicals, Smyrna, GA) 混合。最终, 产物 (832g) 通过 0.7 微米的 GF 过滤器过滤。

[0148] 实施例 13-21

[0149] 实施例 13-21 按照如实施例 12 中所述的相同方法制备。脚注 5 的额外步骤在实施例 13 中是独一无二的。

[0150] 表 2. 通过氰尿酸加合物、结合小分子至颜料的实例

[0151]

实施例 [#]	颜料		C ₃ N ₃ Cl ₃ (g)	NaHCO ₃ (g)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	结合基团	
	类型	(g)					(g)
13	Carbon ⁵	120	52	60	50	4-ABA	35
14	PR122 ⁶	80	10	30.6	30	SA	20.4
15	PY74 ⁷	80	10	30.6	30	SA	20.4
16	PB15 ³	50	10.5	20.4	12.1	SA	10
17	PB15 ³	50	14	19.4	8.5	SA	28
18	PB15 ⁸	50	15	12.9	34.6	SA	28
19	PB15 ⁸	75	14.25	58.6	26.5	SA	26.8
20	Carbon ¹	40	5	25.4	15	SA	10.3
21	PR122 ⁹	80	10	30.6	30	SA	20.4

[0152] ⁵ Degussa, 初级粒径为 13nm, B. E. T 表面积为 320m²/g。在稀释至 3.6L 后用 50% 的氢氧化钠 (20.3g) 使 pH 从 5.7 升高 9.0。该浆液在热状态下过滤 (90℃, 通过 300 微米的袋式过滤器)。将 30g 过硫酸钾加入已预冷至室温的所述碳浆液中。将 4-氨基苯甲酸 (15g) 在去离子水 (DI 水) (300g)、不含钙的氢氧化钠 (5g) 及氰尿酸氯 (15.3g, 可商购自 LonzaWalkersville, Inc.) 和碳酸氢钠 (20g) 中的溶液添加至该搅拌的混合物中。泡沫通过加入几滴 Surfynol CT-121 (可商购自 Air Products & Chemicals, Inc., Allentown, PA) 来加以控制。pH 用 50% 氢氧化钠溶液 (5.4g) 调节至 7.7, 并采用高剪切混合机混合额外 15 分钟。使温度升高至高于 50℃, 并保持 20 小时。通过超滤除去溶解的杂质, 直到原料样品中的氯化物和硫酸盐含量低于 50ppm。然后将产物浓缩至 11% 的固体, 并与 (0.3%, wt/wt) Proxel GXL (可商购自 Arch Chemicals, Smyrna, GA) 混合。最终, 产物 (736g) 通过 1.0 微米的 Whatman POLYCAP 36AS 过滤器胶囊过滤。

[0153] ⁶ PR 122, 购自 CIBA (Newport, DE)

[0154] ⁷ PY 74, 购自 SUN (Parsippany, NJ)

[0155] ⁸ PB 15:3, 购自 CIBA

[0156] ⁹ PR 122, 购自 SUN

[0157] 表 2 续.

[0158]

实施例 [#]	步骤 1		步骤 2		研磨	
	°C	H	°C	h	°C	h
13	62	1	65	15	-	-
14	39	0.2	80	6	75-80	5.5
15	40	0.2	80	5	80	5
16	24	0.2	50	20	26-50	5.5
17	24	0.2	90	1	40-70	4
18	50	0.5	50	1	50-85	5
19	40	0.5	40	0.5	35-75	7.5
20	24	0.2	-	-	24-71	5.5
21	39	0.2	80	6	75-80	5.5

[0159] 实施例 22

[0160] 颜料分散体（氰尿酸基加成和 4-氨基苯甲酸钠和烷基聚合胺结合的实例，聚合胺的 MW 大致为 300）。

[0161] 将 4-氨基苯甲酸 (7.4g) 在 DI 水 (200g)、不含钙的氢氧化钠 (2.3g) 和碳酸氢钠 (30g) 中的溶液加入氰尿酸氯 (10g, 可商购自 Lonza Walkersville, Inc., Walkersville, Maryland)、冰 (130g) 和 DI 水 (40g) 的搅拌化合物中。随着反应混合物变成为乳状白色分散体, pH 爬升至 5.5。

[0162] 将 Surfamine B 30 (8.6g, 可商购自 Huntsman Chemicals, Austin, TX) 在含浓盐酸 (3.75g) 的 DI 水 (60g) 的溶液在 pH 为 1.5 下加入氰尿酸氯 (5g, 可商购自 Lonza Walkersville, Inc.)、冰 (100g) 和 DI 水 (30g) 的搅拌混合物中。随着反应混合物变为乳状白色分散体, pH 爬升至 2.1。在保持温度较低 (5.7°C) 的同时, 借助于 20g 碳酸氢钠, 使 pH 逐渐升高至 7.1。

[0163] 将用硫酸和次氯酸钠磺酸化和氧化炭黑而形成的自分散炭黑的分散体 (**Sensijet**[®] Black SDP 2000, 500g at 14%, 可商购自 Sensient Colors Inc, St. Louis, MO) 在冰盒中预冷。向该冷的炭黑分散体中加入以上所述的冷的乳状白色分散体, 同时保持温度在 6-13.7°C。一小时后, 在良好的混合下加入以上制备的 (10.7°C) 4-氨基苯甲酸与氰尿酸氯的加合物。使反应混合物升温至 18.8°C (pH 为 7.4), 然后加入 34g 过硫酸钾。在该步骤之后, 立刻将反应混合物加热至 51-57°C 20 小时 [步骤 1]。在稀释至 2L 后, 借助于不含钙的氢氧化钠 (22g), 使 pH 从 7.2 升高 10.9。通过超滤除去溶解的杂质, 直到原料样品中的氯化物和硫酸盐含量低于 50ppm。将产物浓缩至 14.4% 的固体, 并与 (0.3%, wt/wt) Proxel GXL (可商购自 ArchChemicals, Smyrna, GA) 混合。最后, 产物 (538g) 通过 0.7 微米的 GF 过滤器过滤。

[0164] 实施例 23-25

[0165] 实施例 23-25 按照以上如实施例 22 中所述的相同方法制备。

[0166] 表 3. 通过氰尿酸基中间体的线性丙氧基聚合物的结合

[0167]

实施例 [#]	颜料		C ₃ N ₃ Cl ₃ (g)	NaHCO ₃ (g)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	结合基团		步骤 1	
	类型	(g)				(g)	(g)	° C	h
23	Carbon ¹⁰	500	10 5	60	22	4-ABA L100	7.4 13	58	16
24	Carbon ¹¹	500	13 2	20	40	4-ABA L300	13 13	58- 60	60
25	Carbon ¹¹	500	12 3	20	32	4-ABA B60	8.9 10	58- 62	16

[0168] ¹⁰ Sensijet® Black SDP 2000, 可购自 Sensient Colors Inc, St. Louis, MO

[0169] ¹¹ Sensijet® Black SDP 1000, 可购自 Sensient Colors Inc, St. Louis, MO

[0170] 实施例 26

[0171] 颜料分散体 (氰尿酸基与磺胺酸的三加合物的制备实例, 及其在颜料表面改性中的用途)。

[0172] 将磺胺酸 (114g) 在 DI 水 (310g)、不含钙的氢氧化钠 (32g) 和碳酸氢钠 (55g) 的 pH = 8.5 的溶液加入氰尿酸氯 (40.2g, 可商购自 Lonza Walkersville, Inc., Walkersville, Maryland)、冰 (570g) 和 DI 水 (480g) 的搅拌混合物中, 在三阶段中分别控制温度 < 0°C、< 3°C 和 < 10°C。在添加后, pH = 7.1, 在 4.5 小时内将反应混合物加热至 90°C, 得到 1000g 清澈的液体。

[0173] 将初级粒径 16nm、CTAB 表面积为 255m²/g 的炭黑¹² (40g, 可商购自 Cabot Corporation, Billerica, MA) 缓慢加入以上描述的试剂 (使用 10.55g 的磺胺酸当量) 和 250g DI 水的搅拌混合物中。将该混合物用 Hockmeyer 介质研磨机 (可商购自 Hockmeyer Equipment Corp., Elizabeth City, NC)、0.2mm 的 YTZ 介质 (可商购自 Quackenbush Co., Inc., Crystal Lake, IL) 研磨。将 15g 过硫酸钾和碳酸氢钠在 DI 水中的溶液加入研磨机中, 研磨继续共计 5 小时。通过超滤除去溶解的杂质, 直到原料样品中的氯化物和硫酸盐每一种的含量低于 50ppm。然后将产物浓缩至 11.6% 的固体, 并与 0.3%, wt/wt 的 Proxel GXL (可商购自 Arch Chemicals, Smyrna, GA) 混合。最后, 产物通过 0.7 微米的 GF 过滤器过滤。

[0174] 实施例 27-38

[0175] 实施例 27-38 按照如实施例 26 中所述的相同方法制备。

[0176] 表 4. 通过三磺胺酸 - 氰脲酸加合物结合小分子至颜料的实例

[0177]

实施例 [#]	颜料		三加合物 (g)	NaHCO ₃ (g)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	磺胺酸当量 (g)	研磨	
	类型	(g)					°C	h
27	PB15:3 ⁴	40	197.5	11.2	6.38	11.4	65	5
28	PY74 ⁷	40	130	9.9	8	5.3	75	8
29	PY74 ⁷	40	195	12.4	10.5	7.5	75	6
30	PY74 ⁷	40	260	14.8	14	10.6	70	6
31	Carbon ¹	40	159.4	14.3	9.2	12.6	74	4
32	Carbon ¹	40	244.4	25.1	24.9	15.5	69	6
33	Carbon ¹³	40	333.2	28.4	33	21.1	75	2.5
34	PB15:3 ⁴	40	573	54	42.3	33.1	95	7
35	PB15:3 ³	40	205	7.01	13.3	14.1	60	5.5
36	Carbon ¹	40	86.5	4.8	15.4	9.8	45	2
37	PR122 ⁶	40	332	39.1	30	20	55	3
38	PR122 ⁶	40	200	13.8	11	8.1	55	2

[0178] ¹² Cabot (Leominster, MA) **Monarch**[®] 880

[0179] ¹³ Cabot (Leominster, MA) **Monarch**[®] 700

[0180] 实施例 39

[0181] 颜料分散体 (氰尿酸基与 4- 氨基苯甲酸的三加合物的制备实例, 及其在颜料表面改性中的用途)。

[0182] 将 4- 氨基苯甲酸 (90.1g) 在 DI 水 (300g)、不含钙的氢氧化钠 (30g) 和碳酸氢钠 (55g) 的 pH = 7.2 的溶液加入氰尿酸氯 (40.2g, 可商购自 LonzaWalkersville, Inc., Walkersville, Maryland)、冰 (550g) 和 DI 水 (500g) 的搅拌混合物中, 在三阶段中分别控制温度 < 0°C、< 3°C 和 < 10°C。在添加后, pH = 7.1, 在 3 小时内将反应混合物加热至 92°C, 得到了 901g 清澈的液体。

[0183] 将初级粒径 20nm、B. E. T. 表面积 160m²/g 的炭黑 (40g, 可商购自 Degussa, Burr Ridge, IL) 缓慢加入以上描述的试剂 (使用 10.22g 的 4- 氨基苯甲酸当量) 和 250g DI 水的搅拌混合物中。将该混合物用 Hockmeyer 介质研磨机 (可商购自 Hockmeyer Equipment Corp., Elizabeth City, NC)、0.2mm 的 YTZ 介质 (可商购自 Quackenbush Co., Inc., Crystal Lake, IL) 研磨。将 8.5g 过硫酸钾和碳酸氢钠在 DI 水中的溶液加入研磨机中, 研磨继续共计 6 小时。通过超滤除去溶解的杂质, 直到原料样品中的氯化物和硫酸盐每一种的含量低于 50ppm。将产物浓缩至 10.3% 的固体, 并与 0.3%, wt/wt 的 Proxel GXL (可商购自 Arch Chemicals, Smyrna, GA) 混合。最后, 产物通过 0.7 微米的 GF 过滤器过滤。

[0184] 实施例 40-47

[0185] 实施例 40-47 按照如以上实施例 39 中所述的相同方法制备。

[0186] 表 5. 通过三 4-ABA- 氰尿酸加合物结合小分子至颜料的实例。

[0187]

实施例 [#]	颜料		三加合物 (g)	NaHCO ₃ (g)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	4-ABA 当量	研磨	
	Type	(g)					°C	h
40	PB15 ⁴	40	309.2	16.3	25.5	19.82	83	6
41	Carbon ¹	40	188.4	24.28	19.7	10	65	6
42	PB15 ⁴	40	175.2	13	7.3	10	70	7
43	PB15 ⁴	60	283.3	29.5	27.8	15.06	80	4
44	Carbon ¹	40	188.4	12.1	19.7	10	42	2
45	PR122 ⁶	40	305	42.2	30	20	55	5
46	PY74 ⁷	60	90	13.6	11	6	55	4
47	PR122 ⁶	40	95	13.8	11	6.33	55	2.5

[0188] 实施例 48

[0189] 得自以上实施例的改性颜料的物理性质在下表中给出。

[0190] 表 6. 颜料分散体的分析结果

[0191]

实施例 [#]	颜料	固体	pH	Cl	SO ₄	粘度	电导率	表面张力
	类型	(%)		ppm	ppm	cp	μS	达因/ 厘米
1	Carbon ¹	17.9	9.9	15	45	-	-	-
2	Carbon ¹	9.1	7.1	33	9	-	-	-
3	Carbon ¹	12.9	8.2	29	24	-	-	-
4	Carbon ¹	14.0	9.7	10	32	3.05	668	71
5	Carbon ¹	7.8	8.5	12	14	-	-	-
6	PB15 ²	7.5	8.5	6	4	1.62	1000	71
7	PB15 ³	8.2	8.8	3	4	1.82	521	67.2
8	PB15 ⁴	8.1	8.5	8	10	1.88	1400	66.3
9	PB15 ³	9.8	8.0	1	2	1.92	1037	70.1
10	Carbon ¹	17.4	8.0	10	45	7.5	-	-
11	PB15 ³	11.3	8.8	1	1	1.78	1610	64.5
12	Carbon ¹	11.2	-	5	8	-	-	-
13	Carbon ⁵	9.6	7.9	10	53	1.94	-	61.5
14	PR122 ⁶	10.4	8.3	7	8	2.02	610	69.5
15	PY74 ⁷	9.6	7.8	10	34	1.7	770	68
16	PB15 ³	10.8	8.48	3	29	2.90	638	69.8
17	PB15 ³	5.69	8.79	4	6	1.34	1466	73.7
18	PB15 ²	9.4	8.7	2	16	1.45	375	70.3
19	PB15 ²	12.5	8.1	19	36	7.55	667	70.2
20	Carbon ¹	9.5	8.6	7	130	1.91	1190	70.2
21	PR122 ⁹	10.73	7.5	29	2	1.79	490	69.8
22	Carbon ¹	14.4	9.4	14	35	2.6	1346	47.2

[0192]

23	Carbon ¹	18.9	9.2	9	77	3.34	1670	39.8
24	Carbon ¹	13.1	9.4	5	7	2.66	1596	58.1
25	Carbon ¹	12.3	7.3	8	47	2.7	1624	50.1
26	Carbon ¹²	11.6	7.4	4	4	2.16	1180	70.3
27	PB15 ²	7.4	8.2	2	12	1.38	375	69.4
28	PY74 ⁷	6.3	8.5	15	37	1.42	1390	65.2
29	PY74 ⁷	9.5	7.9	1	8	1.61	1045	68.6
30	PY74 ⁷	9.9	8.2	5	3	1.62	1340	70.4
31	Carbon ¹	9.31	7.27	3	69	2.02	900	70.5
32	Carbon ¹	11.4	8.7	12	45	2.39	2530	69.2
33	Carbon ¹³	10.2	8.07	3	8	1.77	2630	69.0
34	PB15 ⁴	7.65	8.3	2	6	1.5	1220	69.4
35	PB15 ²	7.71	8.7	4	9	1.39	1256	71.4
36	Carbon ¹	10.61	7.8	18	19	2.23	1130	70.7
37	PR122 ⁶	11.88	7.9	1	88	2.12	1120	70.9
38	PR122 ⁶	9.9	8.0	1	20	2.01	515	70.6
39	Carbon ¹	10.3	8.8	1	18	3.53	1485	70.2
40	PB15 ⁴	7.9	8.3	3	25	1.49	1340	69.7
41	Carbon ¹	12.1	9	5	93	2.35	2520	69.4
42	PB15 ⁴	8.04	7.5	13	12	1.41	622	56.1
43	PB15 ⁴	8.01	8.16	17	12	1.46	568	69.5
44	Carbon ¹	9.8	7.8	15	15	1.81	1815	69.6
45	PR122 ⁶	8.0	7.8	14	107	1.77	560	71.4
46	PY74 ⁷	9.7	8.2	2	3	1.84	601	70.8
47	PR122 ⁶	9.8	7.7	1	5	2.11	430	68.5

[0193] 表6 续

[0194]

实施例 [#]	颜料	Na	K	S	重金属 ¹⁴
	类型	ppm	ppm	ppm	Ppm
1	Carbon ¹	6500	-	-	34.7
2	Carbon ¹	-	-	-	-
3	Carbon ¹	-	-	-	-
4	Carbon ¹	3443	-	-	38.2
5	Carbon ¹	1451	-	-	176.7
6	PB15 ²	457	25	688	39.7
7	PB15 ³	384	1.6	767	33.8
8	PB15 ⁴	921	6.7	1632	18
9	PB15 ³	649	3.2	1133	37.5
10	Carbon ¹	148	-	-	13.3
11	PB15 ³	807	11.4	-	169.2
12	Carbon ¹	2562	-	-	45
13	Carbon ⁵	426	-	-	94
14	PR122 ⁶	316	108	337	109
15	PY74 ⁷	291	230	371	83
16	PB15 ³	164	25.1	359	9.5
17	PB15 ³	34.9	7.4	53.8	27
18	PB15 ²	109	4.7	219	112
19	PB15 ²	125	49	406	75
20	Carbon ¹	539	558	1223	12.6
21	PR122 ⁹	147	73	242	63
22	Carbon ¹	4042	-	-	34
23	Carbon ¹	4110	-	-	20.2
24	Carbon ¹	3743	-	-	44
25	Carbon ¹	2185	-	-	79.6
26	Carbon ¹²	678	786	2230	52.6

[0195]

27	PB15 ²	142	26.5	198	35.8
28	PY74 ⁷	443	290	592	53
29	PY74 ⁷	436	331	632	62
30	PY74 ⁷	1180	786	708	48.5
31	Carbon ¹	355	422	1076	27.3
32	Carbon ¹	1141	1101	2262	44.5
33	Carbon ¹³	892	944	2599	24.6
34	PB15 ⁴	306	143	594	41
35	PB15 ²	266	103	555	10.1
36	Carbon ¹	353	406	1564	33.1
37	PR122 ⁶	1718	675	684	15
38	PR122 ⁶	240	107	394	56
39	Carbon ¹	778	440	372	60
40	PB15 ⁴	377	280	260	116.7
41	Carbon ¹	346	365	505	77.2
42	PB15 ⁴	165	56	219	18.4
43	PB15 ⁴	236	66	235	18.9
44	Carbon ¹	571	560	389	17.3
45	PR122 ⁶	125	84	126	30
46	PY74 ⁷	308	233	457	92
47	PR122 ⁶	181	73	164	78

[0196] ¹⁴ 在原料中以杂质存在的和 / 或在研磨中形成的 Ca、Mg 和 Fe 之和。

[0197] 实施例 49

[0198] X 射线光电子谱 (XPS) 分析

[0199] 收集 XPS 数据, 并分析黑样品 1-5 (表 7)、青样品 (6-11)、洋红样品 (12-16) 和黄样品 (17-21)。对干燥的纯化的“Tris”试剂也进行分析, 以确定结合至颜料表面的基团的性质。

[0200] 表 7. 颜料样品的 XPS

[0201]

试样	实施例	来源
1	[-] 炭黑	气相炭黑, 可商购自 Degussa, Akron, OH.
2	[20] [Carbon]S-49	源自实施例 #20 的分散体, SA 结合
3	[31] [Carbon]S-47	源自实施例 #31 的分散体, SA 结合
4	[1] [Carbon]A-79	源自实施例 #1 的分散体, 氯磺化和 4-ABA 结合
5	[41] [Carbon]A-71	源自实施例 #41 的分散体, 4ABA 结合
6	[-]PB15- 未处理的	喷墨级颜料蓝 15:3, 购自 BASF
7	[11] [PB 15]A-2B	源自实施例 #11 的分散体, 氯磺化, SA 结合
8	[9] [PB15]AS-7B	源自实施例 #9 的分散体, 氯磺化, 4-ABA 结合
9	[7] [PB 15]S-35	源自实施例 #7 的分散体, SA 结合
10	[42] [PB15]A-59	源自实施例 #42 的分散体, 4ABA 结合
11	[16] [PB15]S-82	源自实施例 #16 的分散体, SA 结合
12	[-] [PR122- 未处理的]	喷墨级颜料红 122, 购自 CIBA
13	[14] [PR122]S-77	源自实施例 #14 的分散体, SA 结合
14	[21] [PR122]S-80	源自实施例 #21 的分散体, SA 结合
15	[37] [PR122]S-17	源自实施例 #37 的分散体, SA 结合
16	[45] [PR122]A-20	源自实施例 #45 的分散体, 4-ABA 结合

试样	实施例	来源
17	[-][PY 74- 未处理的]	喷墨级颜料黄 74, 购自 SUN
18	[15][PY 74]S-03	源自实施例 #15 的分散体, SA 结合
19	[29][PY 74]S-32	源自实施例 #29 的分散体, SA 结合
20	[46][PY 74]A-38	源自实施例 #46 的分散体, 4ABA 结合

[0202] XPS数据的获取借助于EAG Labs (位于Chanhasen, MN)、使用聚焦的单色的Al K_α辐照的探测射束得到。x-射线产生光电子, 对其进行能量分析和计数, 以揭示样品表面的原子组成和化学组成。光电子的逃逸深度限制了分析的深度至外部~ 50 Å。提供的数据包括低分辨率的考察扫描, 其给出了全光谱的0-1400eV的结合能。还包括在内的数据是源自选择元素的高分辨率光谱, 其提供了化学状态的信息。通过积分光电子峰的面积和应用经验敏感因子, 所述光谱被用来得到表面组成。XPS数据在图 1-14 中给出。

[0203] 表 8. 分析条件 .

[0204]

仪器	Physical Electronics 5802 Multitechnique, Quantum 2000 Scanning XPS
X-射线源:	单色 Al K _α 1486.6eV
分析区域:	1.5mm x 0.6mm-5802, 1.2mm x 0.2mm-Quantum 2000
离去角:	45°
电荷校正:	C-C, C-H 在设定至 284.8eV 的 C1 光谱中
电荷中和:	低能电子和离子泛滥 (flood)

[0205] 炭黑样品的多表

[0206] 下表归一化为 100% 的检测元素。XPS 不检测 H 或 He。对其它元素检测极限通常在 0.05% -1.0% 之间。短划线“-”表示的是未检测到的元素。对实施例 [1][Carbon]A-79 的高 S (0.6) 表示的是通过氯磺化而引入的表面 SO₂ 键。SA 结合的实施例 [20] 和 [31] 中的高 S 含量是由于 SA 结合而导致表面上存在的 SO₃Na 基团。未处理的碳和源自实施例 [41] 的与 4-ABA 结合的碳具有低含量的 S, 如所预期的。除了未处理的碳, 全部样品中存在的 N 和 Na 的含量是对带电荷基团的度量, 其以氨基苯甲酸或苯磺酸基团存在, 相应为钠盐。

[0207] 表 9-1. 炭黑样品的 XPS 表面浓度 (原子%)

[0208]

实施例	C	N	O	Na	S	Cl
[-][Carbon- 未处理的]	97.5	-	2.4	-	0.11	0.03
[20][Carbon]S-49	90.1	1.4	6.8	0.8	0.7	0.2
[31][Carbon]S-47	88.6	1.5	7.9	0.7	0.9	0.2
[1][Carbon]A-79	80.8	0.7	13.4	2.6	0.6	1.6
[41][Carbon]A-71	70.3	2.7	20.9	2.2	0.2	-

[0209] 表 9-2. 炭黑样品的碳化学构成 (总 C%)

[0210]

实施例	C-C, H	C-O/C-N	C=O	COONa/CSO ₃ Na	芳族振动
[-][Carbon- 未处理的]	86	3	0.7	0.2	10
[20][Carbon]S-49	90	3	0.5	1.4	6
[31][Carbon]S-47	89	3	1.3	1.4	6
[1][Carbon]A-79	86	6	0.9	4	3
[41][Carbon]A-71	88	4	-	6	2

[0211] 表 9-3. 炭黑样品的氮化学构成 (总 N%)

[0212]

实施例	N-C = N	NH	NO ₃
[20][Carbon]S-49	54	46	-
[31][Carbon]S-47	53	47	-
[1][Carbon]A-79	47	53	-
[41][Carbon]A-71	46	54	-

[0213] 表 9-4. 炭黑样品的氧化学 (总 O%)

[0214]

实施例	C = 0, COONa, Sox	C-0
[-][Carbon- 未处理的]	32	68
[20][Carbon]S-49	62	38
[31][Carbon]S-47	61	39
[1][Carbon]A-79	51	49
[41][Carbon]A-71	60	25

[0215] 表 9-5. 炭黑样品的硫化学构成 (总 S%)

[0216]

实施例	硫化物	SOx
[-][Carbon- 未处理的]	69	31
[20][Carbon]S-49	8	92
[31][Carbon]S-47	7	93
[1][Carbon]A-79	8	92
[41][Carbon]A-71	-	100

[0217] 在所有的处理过的样品中,未处理的碳中以硫化物存在的 S 大部分被氧化为硫酸盐 / 砒,并被添加至表面电荷基团。

[0218] PB 15 样品的表

[0219] 表 10-1. PB 15 样品的 XPS 表面浓度 (原子%)

[0220]

实施例	C	N	O	Na	S	Cl	Cu
[-][PB 15- 未处理的]	78.7	17.3	1.6	0.1	0.09	-	2.3
[11][PB 15]A-2B	73.2	14.1	6.5	0.8	0.7	-	1.6
[9][PB 15]AS-7B	75.6	16.4	4.5	0.7	0.6	0.05	2.2
[7][PB 15]S-35	78.4	15.9	2.9	0.4	0.4	0.12	2.0
[42][PB 15]A-59	78.0	16.2	2.9	0.3	0.2	-	2.4

实施例	C	N	O	Na	S	Cl	Cu
[16][PB 15]S-82	73.2	17.4	5.2	-	0.3	-	4.0

[0221] 表 10-2. PB 15 样品的碳化学构成 (总 C%)

[0222]

实施例	C-C, H	N-C = N*	CN-Cu ?	COONa/CSO3Na	芳族振动
[-][PB 15- 未处理的]	67	22	4.7	1.1	5
[11][PB 15]A-2B	73	21	2.7	1.1	2
[9][PB 15]AS-7B	68	23	3.7	1.5	4
[7][PB 15]S-35	72	20	2.6	0.8	4
[42][PB 15]A-59	70	22	3.5	0.7	4
[16][PB 15]S-82	68	23	4.5	0.9	4

[0223] *C-O 键也可以对此频带有所贡献.

[0224] 表 10-3. PB 15 样品的氮化学构成 (总 N%)

[0225]

实施例	N-C = N	CN-Cu	芳族振动
[-][PB 15- 未处理的]	79	9	12
[11][PB 15]A-2B	76	8	15
[9][PB 15]AS-7B	76	9	15
[7][PB 15]S-35	78	7	15
[42][PB 15]A-59	81	8	11
[16][PB 15]S-82	77	9	14

[0226] 表 10-4. PB 15 样品的氧化学构成 (总 O%)

[0227]

实施例	金属氧化物	C = O, COONa, SOx	C-O
[-][PB 15- 未处理的]	-	69	31

实施例	金属氧化物	C = O, COONa, SO _x	C-O
[11][PB 15]A-2B	10	75	15
[9][PB 15]AS-7B	-	62	38
[7][PB 15]S-35	-	65	35
[42][PB 15]A-59	-	57	43
[16][PB 15]S-82	-	92	8

[0228] PR 122 样品的表

[0229] 表 11-1. PR 122 样品的 XPS 表面浓度 (原子%)

[0230]

实施例	C	N	O	Na	S	Cl
[-][PR 122- 未处理的]	85.3	7.9	6.8	-	-	-
[14][PR 122]S-77	83.4	7.9	8.3	0.2	0.2	0.03
[21][PR 122]S-80	83.1	7.9	8.4	0.2	0.3	0.04
[37][PR 122]S-17	81.8	7.7	9.8	0.3	0.3	-
[45][PR 122]A-20	83.1	7.6	8.8	0.15	0.05	0.03

[0231] 表 11-2. PR 122 样品的碳化学构成 (总 C%)

[0232]

实施例	C-C, H	C ₂ NH ^{**}	C=O	COONa/CSO ₃ Na	芳族振动
[-][PR 122- 未处理的]	70	21	2.6	1.4	5
[14][PR 122]S-77	66	21	5.8	1.8	6
[21][PR 122]S-80	68	20	5.6	2.0	5
[37][PR 122]S-17	68	21	4.3	2.0	5
[45][PR 122]A-20	66	22	3.5	2.1	6

[0233] *C-O 键也可以对此频带有所贡献。

[0234] $^{13}\text{C}_2\text{NH}$ 表示在以下基团中键合的 C 原子

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{N}-\text{C}- \end{array}$$

[0235] 表 11-3. PR 122 样品的氧化学构成 (总 0%)

[0236]

实施例	C = O, COONa, SO _x	C-O	芳族振动
[-] [PR 122- 未处理的]	79	12	9
[14] [PR 122]S-77	67	24	9
[21] [PR 122]S-80	67	24	10
[37] [PR 122]S-17	62	28	11
[45] [PR 122]A-20	60	32	8

[0237] PY 74 样品的表

[0238] 表 12-1. PY 74 样品的 XPS 表面浓度 (原子%)

[0239]

实施例	C	N	O	Na	S
[-] [PY 74- 未处理的]	64.6	13.8	20.8	0.3	0.3
[15] [PY 74]S-03	52.6	10.6	29.3	0.6	0.6
[29] [PY 74]S-32	63.2	13.8	21.6	0.4	0.4
[46] [PY 74]A-38	56.4	11.2	27.1	0.5	0.3

[0240] 表 12-2. PY 74 样品的碳化学构成 (总 C%).

[0241]

实施例	C-C, H	C-NH*	C-O	C=O	COONa/CSO ₃ Na	芳族振动
[-] [PY 74- 未处理的]	45	17	21	11	1.8	4
[15] [PY 74]S-03	44	20	18	12	2.8	4
[29] [PY 74]S-32	44	19	21	11	2.1	3

实施例	C-C, H	C-NH*	C-O	C=O	COONa/CSO ₃ Na	芳族 振动
[46] [PY 74]A-38	45	19	18	11	2.5	4

[0242] *C-O 键也可以对此频带有所贡献

[0243] 表 12-3. PY 74 样品的氮化学构成 (总 N%)

[0244]

实施例	C-N	NO ₂	NO ₃
[-] [PY 74- 未处理的]	71	9	20
[15] [PY 74]S-03	73	9	18
[29] [PY 74]S-32	70	11	19
[46] [PY 74]A-38	72	9	19

[0245] 表 12-4. PY 74 样品的氧化学构成 (总 O%)

[0246]

实施例	C=O, COONa, SO _x	C-O, NO _x
[-] [PY 74- 未处理的]	41	59
[15] [PY 74]S-03	48	52
[29] [PY 74]S-32	42	58
[46] [PY 74]A-38	45	55

[0247] 以上 XPS 结果显示,所公开的表面改性得到了具有增加的表面氮的改性炭黑,量为约 0.7-2.7 原子%,其以 NH/N-C=N 基团几乎均匀地分布。

[0248] XPS 结果显示,所公开的表面改性得到了具有增加的表面氧的改性炭黑,原子比为 6.8-20.9%,其中 > 51-62% 的氧以 C=O、COONa 或 SO_x 基团存在,剩余的 (49-38%) 是 C-O 基团。相反,未处理的炭黑中的表面氧仅约 2.4%,并且 32% 以 C=O、COONa 或 SO_x 基团存在,剩余的 (68%) 是 C-O 基团。SO_x 可以是氧化形式的 S,且可以非限制性地包括砷、硫酸盐或磺酸。

[0249] XPS 结果显示,所公开的表面改性得到了具有增加的表面钠的改性炭黑,其以 COONa/SO₃Na 存在,量为约 0.7-2.6 原子%。

[0250] XPS 结果显示,所公开的表面改性得到的改性炭黑,其中至少 90% 的 S 以氧化的 S(SO_x) 存在。

[0251] 未处理的炭黑和源自实施例 1、20、31 和 41 的炭黑的 XPS 结果见图 1-4 所示。

[0252] 该 XPS 结果显示,所公开的表面改性得到了改性的颜料蓝 15,其具有显著更高的表面含氧量 (> 2.5% 原子比),相比之下,未处理的颜料中要低 1.6%。未处理的颜料蓝 15 和源自实施例 7、9、11、16 和 42 的颜料蓝 15 的 XPS 结果见图 5-7 所示。

[0253] 该 XPS 结果显示,所公开的表面改性得到了改性的颜料红 122,其表面氧的原子比为 8.3-9.8%,其中总 O 的 24-32% 以 C-O 键存在,相比之下,未处理的颜料中仅有 12% 的 C-O 存在。未处理的颜料红 122 和源自实施例 14、21、37 和 45 的颜料红 122 的 XPS 结果见图 8-11 所示。

[0254] XPS 显示,所公开的表面改性得到了改性的颜料黄 74,其表面氧的原子比为 21.6-29.3%,其中 42-48% 以 C=O、COONa/CSO₃Na 存在。相比之下,未处理的颜料中仅约 20.8%,其中 41% 是以 C=O、COONa/CSO₃Na 基团存在。未处理的颜料黄 74 和源自实施例 15、29 和 46 的颜料黄 74 的 XPS 结果见图 12-14 所示。

[0255] 实施例 50

[0256] 表 13. 元素分析 (C、H、N&S 的%)

[0257]

样品 [Ex#] [颜料类型]	C	H	N	S
1[-] [PB 15 ⁴ - 未处理的]	66.78	3.09	18.42	0.25
2[7] [PB 15 ³]S-35	62.54	2.81	18.46	1.12
3[9] [PB 15 ³]AS-7B	62.47	2.97	18.00	1.38
4[11] [PB 15 ³]A-2B	61.67	3.02	17.26	1.17
5[16] [PB 15 ³]S-82	62.05	2.76	18.39	0.85
6[42] [PB 15 ⁴]A-59	65.95	3.15	18.82	0.54
7[-] [PR122 ⁶ - 未处理的]	74.55	4.92	8.36	0.16
8[14] [PR 122 ³]S-77	74.86	4.61	7.90	0.44
9[21] [PR 122 ³]S-80	74.93	4.70	8.00	0.36
10[37] [PR 122 ³]S-17	74.20	4.88	8.04	0.60
11[45] [PR122 ³]A-20	75.74	4.54	8.09	0.20
12[-] [PY 74 ⁷ - 未处理的]	52.98	4.47	13.53	0.31

样品 [Ex#] [颜料类型]	C	H	N	S
13[15] [PY 74 ⁷]S-03	52.40	4.77	13.48	0.42
14[29] [PY 74 ⁷]S-32	52.75	4.63	13.49	0.57
15[46] [PY 74 ⁷]A-38	52.56	4.66	13.40	0.53
16[-] [Carbon ¹ - 未处理的]	91.35	1.15	0.10	0.32
17[1] [Carbon ¹]A-79	72.93	1.08	0.54	2.25
18[20] [Carbon ¹]S-49	85.25	0.88	0.91	1.13
19[31] [Carbon ¹]S-47	86.53	0.88	0.88	1.04
20[41] [Carbon ¹]A-71	80.87	1.36	1.61	0.33

[0258] ¹⁵ 钠和钾是以 @100%的固体计算,其源自原分散体的 ICP 金属分析

[0259] 表 13 续元素分析 (C、H、N&S 的%)。

[0260]

样品 [Ex#] [颜料类型]	[S]mmol/g	Na ¹⁵	K ¹⁵	[H]mmol/g
1[-] [PB 15 ⁴ - 未处理的]	0.078	-	-	-
2[7] [PB 15 ³]S-35	0.349	0.47	0	0.204
3[9] [PB 15 ³]AS-7B	0.430	0.66	0	0.287
4[11] [PB 15 ³]A-2B	0.365	0.72	0	0.313
5[16] [PB 15 ³]S-82	0.265	0.15	0.02	0.070
6[42] [PB 15 ⁴]A-59	0.168	0.2	0.07	0.105
7[-] [PR122 ⁶ - 未处理的]	0.050	-	-	-
8[14] [PR 122 ³]S-77	0.137	0.32	0.10	0.168
9[21] [PR 122 ³]S-80	0.112	0.14	0.07	0.077
10[37] [PR 122 ³]S-17	0.187	0.57	0.58	0.394

样品 [Ex#] [颜料类型]	[S]mmol/g	Na ¹⁵	K ¹⁵	[H]mmol/g
11[45][PR 122 ³]A-20	0.062	0.11	0.16	0.086
12[-][PY 74 ⁷ - 未处理的]	0.097	-	-	-
13[15][PY 74 ⁷]S-03	0.131	0.30	0.24	0.192
14[29][PY 74 ⁷]S-32	0.178	0.46	0.35	0.290
15[46][PY 74 ⁷]A-38	0.165	0.24	0.47	0.225
16[-][Carbon ¹ - 未处理的]	0.100	-	-	-
17[1][Carbon ¹]A-79	0.702	3.63	0	1.579
18[20][Carbon ¹]S-49	0.352	0.57	0.59	0.399
19[31][Carbon ¹]S-47	0.324	0.38	0.45	0.280
20[41][Carbon ¹]A-71	0.103	0.29	0.3	0.203

[0261] ¹⁵ 钠和钾是以 @100% 的固体计算,其源自原分散体的 ICP 金属分析

[0262] 元素分析结果显示,公开的表面改性得到了改性的颜料蓝 15,其具有 0.168-0.430 毫摩尔的 S/ 克颜料,和 0.070-0.313 毫摩尔的活性氢 / 克颜料。

[0263] 元素分析结果显示,所公开的表面改性得到了改性的颜料红 122,其具有 0.062-0.187 毫摩尔的 S/ 克颜料,和 0.077-0.394 毫摩尔的活性氢 / 克颜料。

[0264] 元素分析结果显示,所公开的表面改性得到了改性的颜料黄 74,其具有 0.131-0.178 毫摩尔的 S/ 克颜料,和 0.192-0.290 毫摩尔的活性氢 / 克颜料。

[0265] 元素分析结果显示,所公开的表面改性得到了改性的炭黑,其具有 0.103-0.702 毫摩尔的 S/ 克颜料,和 0.203-1.579 毫摩尔的活性氢 / 克颜料。

[0266] 实施例 51

[0267] 粒径和稳定性测量

[0268] 通过稀释一滴样品至 15ml 去离子水中并将其中加载到 1cm 的一次性试管中,制备含 8-15% 固体的样品,避免气泡。然后用 Malvern ZetasizerNano 系列的 ZEN3600 型仪器用来测量样品的平均粒度。

[0269] 表 14. 颜料分散体的粒径测量结果和稳定性数据

[0270]

实施例[#]	颜料	粘度			粒径			pH	
	类型	开始	1周	3周	开始	1周	3周	开始	最后
7	PB15 ³	1.82	2.06	2.02	203	206	198	8.8	7.9
11	PB15 ³	1.78	1.78	1.81	157	156	156	8.0	8.0
15	PY74 ⁷	1.7	1.7	1.6	173	153	155	7.8	7.3
24	Carbon ¹	2.66	2.67	3.22	110	115	113	9.4	9.1
25	Carbon ¹	2.7	3.27	3.60	125	134	129	7.3	7.2
27	PB15 ²	1.38	1.37	1.36	207	202	196	8.2	7.9
28	PY74 ⁷	1.42	1.45	1.52	178	167	170	8.5	7.3
29	PY74 ⁷	1.61	1.59	1.57	169	149	155	7.9	7.5
30	PY74 ⁷	1.62	1.55	1.70	175	172	170	8.2	7.2
42	PB15 ⁴	1.41	1.46	1.42	206	196	193	7.5	7.0
43	PB15 ⁴	1.46	1.50	1.58	190	181	186	8.2	7.7
46	PY74 ⁷	1.84	1.69	1.78	185	178	176	8.2	7.6

[0271] 实施例 52-55

[0272] 打印性能 - 采用 Epson C88+ 打印机的打印测试

[0273] 共计制备三组墨水。第一组 (SA3) 由以下墨水制备: 如下详细描述, 所述墨水通过磺胺酸 (SA) 结合的分散体制得。第二和第三墨水组 (BA3 和 BA) 墨水采用 4-氨基苯甲酸 (4-ABA) 结合的颜料制备。使用 Epson C88+ 的 B251A 型打印机, 其已知为使用彩色颜料组, 用四种不同的常用复印纸打印测试页。打印的纸张由 Rochester, NY. 的 Rochester Institute of Technology 的 Center for Integrated Manufacturing 进行分析。结果见表 17 和 20-22 中所示。

[0274] 实施例 52

[0275] 以下墨水基底根据以下所描述的步骤制备, 并用于制作具有黑色分散体的最终的墨水。

[0276] 表 15. 墨水基底 I 的配方

[0277]

组分	重量%
去离子水	9.6
2-吡咯烷酮水共混物	10.0
1,5-戊二醇	5.0

组分	重量%
PEG 600Carb. 聚乙二醇	4.0
Nipacide BIT 20	0.3
Surfynol 104E 溶液	0.1
1,2- 己二醇	1.0

[0278] 首先,将 9.6 重量%的水加入干净的容器中。然后将混合装置置入容器中,以搅动水并在其它组分加入时提供混合。通过使用磁搅拌装置实现混合。接下来,将 10 重量%的 2-吡咯烷酮、5 重量%的 1,5-戊二醇、4 重量%的 PEG 600 和 1 重量%的 1,2-己二醇加入容器中。使这些组分溶解。然后将 0.1 重量%的 Surfynol 104E 溶液和 0.3 重量%的 Nipacide BIT20 加入,并使其溶解。

[0279] 实施例 53

[0280] 以下墨水基底根据以下所描述的步骤制备。

[0281] 表 16. 墨水 A-C.

[0282]

	墨水 A	墨水 B	墨水 C
颜料分散体,源自	实施例 #33 (g)	实施例 #41 (g)	实施例 #39 (g)
去离子水	39.12	43.97	39.40
分散体	30.88	26.03	30.60
墨水基底	30.00	30.00	30.00
Surfynol 465	0.54	0.55	0.55
Surfynol 440	0.38	0.36	0.36

[0283] 根据表 16,通过加入基于颜料分散体计算重量%的 DI 水至容器中来准备第二容器。然后将磁搅拌装置置入容器中。接下来,将墨水基底及其后的 Surfynol 表面活性剂 (Air Products & Chemicals, Inc., Allentown, PA) 缓慢加入到该第二容器中的颜料分散体中。分散体在该过程中被混合。在所有的稀释剂加入后,混合墨水约 1 小时,或直到其完全变为均匀。在混合后,该墨水使用 1 微米的玻璃过滤器 (可商购自 Whatman, Kent, England) 过滤。

[0284] 以下鉴定黑墨水的印刷性能特征。

[0285] 图像质量采用 ImageXpert Full Motion System 测量。光密度采用 X-rite 939 光密度计测量。臭氧暴露使用 RIT 常规臭氧室测量, Sutherland 摩擦测试采用 Sutherland 摩擦设备测量。RIT 提供有由墨水组和介质鉴定的印刷页。轮廓色 A 是 Sanford Yellow Major **Accent**[®], 轮廓色 B 是 Avery Dennison Fluorescent Yellow **Hi-Liter**[®]。

[0286] 表 17. 印刷性能特性

[0287] 具有 SA 结合的墨水 A 和具有 4ABA 结合的墨水 B&C

[0288]

	HP MP- ColorLok			Xero 4200		
	墨水 A	墨水 B	墨水 C	墨水 A	墨水 B	墨水 C
光密度	1.039	1.073	1.076	1.032	1.038	0.969
耐摩擦性(OD 差)	0.07	0.06	0.04	0.04	0.02	0.03
轮廓色 A 耐受性(OD 差)	0.046	0.043	0.02	0.014	0.008	0.019
轮廓色 B 耐受性(OD 差)	0.039	0.069	0.027	0.019	0.008	0.017
耐水性(OD 差)	0	0	0.003	0.003	0.002	0.001
臭氧褪色	0.616	0.587	0.780	0.678	0.633	0.918
线宽度	0.006	0.006	0.009	0.014	0.006	0.012
边缘清晰度	0.012	0.011	0.015	0.016	0.015	0.016
斑点(Mottle)	1.925	2.171	1.84	1.596	1.508	1.686
黑黄洇渗-水平	0.013	0.012	0.016	0.017	0.016	0.016
黑黄洇渗-垂直	0.016	0.014	0.020	0.016	0.014	0.016

[0289] 表 17 续印刷性能特征

[0290] 具有 SA 结合的墨水 A 和具有 4ABA 结合的墨水 B&C

[0291]

	Office Depot 104			Hammerill GW		
	墨水 A	墨水 B	墨水 C ^s	墨水 A	墨水 B	墨水 C
光密度	1.012	1.04	1.259	0.941	0.966	0.95
耐摩擦性(OD差)	0.02	0.01	-	0.06	0.05	0.03
轮廓色 A 耐受性(OD差)	0.011	0.021	0	0.04	0.049	0.018
轮廓色 B 耐受性(OD差)	0.02	0.032	0.003	0.064	0.047	0.036
耐水性(OD差)	0	0	0	0.002	0	0.001
臭氧褪色	0.699	0.737	0.885	0.909	0.674	0.826
线宽度	0.007	0.008	0.008	0.013	0.005	0.019
边缘清晰度	0.014	0.013	0.003	0.019	0.017	0.018
斑点	2.287	1.98	0.918	3.75	3.018	2.737
黑黄洇渗-水平	0.016	0.014	0.004	0.020	0.018	0.018
黑黄洇渗-垂直	0.014	0.015	0.009	0.016	0.016	0.019

[0292] \$Epson 照片纸,用来代替用于墨水组 3 的 Office Depot 104

[0293] 实施例 54

[0294] 以下墨水基底根据以下所描述的步骤制备,并用于与彩色分散体制备最终的墨水。

[0295] 表 18. 墨水基底 II 配方

[0296]

组分	重量%
水	12.3
甘油	14
PEG 600	2
丁基卡必醇	3
TEA	0.1
Cobratec	0.3
Xbinx 19G	0.3
乙醇	2

组分	重量%
丁醇	1

[0297] 首先,将 12.3 重量%的水加入清洁的容器中。然后将混合装置置入容器内,以搅动水并在其它组分加入时提供混合。通过使用磁搅拌装置实现混合。接下来将 14 重量%的甘油、2 重量%的 PEG 600、3 重量%的丁基卡必醇、2 重量%的乙醇和 1 重量%的丁醇加入该容器中。使这些组分溶解。然后加入 0.1 重量%的三乙醇胺,并使其溶解。最后,加入 0.3 重量%的 Cobratec 溶液和 0.3 重量%的 Xbinx 19G,并使其溶解。

[0298] 实施例 55

[0299] 以下墨水基底根据以下所描述的步骤制备。

[0300] 表 19. 墨水 D-L

[0301]

	墨水 D	墨水 E	墨水 F	墨水 G
颜料分散体,源自	实施例 #27	实施例 #37	实施例 #30	实施例 #42
去离子水 (g)	10.54	31.08	24.29	14.88
分散体 (g)	54.46	33.92	40.71	50.12
墨水基底 (g)	35.00	35.00	35.00	35.00
Surfynol 465 (g)	0.515	0.60	0.55	0.55
Surfynol 440 (g)	0.40	0.38	0.375	0.40

[0302] 表 19 续墨水 D-L.

[0303]

	墨水 H	墨水 I	墨水 J	墨水 K	墨水 L
颜料分散体, 源自:	实施例 #45	实施例 #46	实施例 #11	实施例 #47	实施例 #46
去离子水 (g)	14.62	28.45	28.00	29.20	29.00
分散体 (g)	50.38	41.55	37.00	35.80	36.00
墨水基底 (g)	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00

	墨水 H	墨水 I	墨水 J	墨水 K	墨水 L
Surfynol 465 (g)	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
Surfynol 440 (g)	0.36	0.36	0.40	0.36	0.36

[0304] 根据表 19, 通过加入基于颜料分散体计算重量%的 DI 水至容器中来准备第二容器。然后将磁搅拌装置置入容器中。接下来, 将墨水基底及其后的 Surfynol 表面活性剂 (Air Products & Chemicals, Inc., Allentown, PA) 缓慢加入到该第二容器中的颜料分散体中。分散体在该过程中被混合。在加入了所有的稀释剂后, 混合墨水约 1 小时, 或直到其完全变均匀。在混合后, 使用 1 微米的玻璃过滤器 (可商购自 Whatman, Kent, England) 过滤该墨水。

[0305] 彩色墨水的打印性能特征鉴定如下。

[0306] 表 20. 墨水组 1, 用 SA 结合的颜料分散体制备

[0307]

	HP MP-ColorLok			Xerox 4200		
	墨水 D	墨水 E	墨水 F	墨水 D	墨水 E	墨水 F
光密度	0.786	0.854	0.606	0.846	0.865	0.646
耐摩擦性 (OD 差)	0.03	0.02	0.04	0.06	0.01	0.04
轮廓色 A 耐受性(OD 差)	0.026	0.015	-	0.006	0	-
轮廓色 B 耐受性(OD 差)	0.023	0.016	-	0.015	0.014	-
耐水性 (OD 差)	0	0	0	0.002	0.001	0.002
臭氧褪色	3.058	0.766	0.492	4.44	0.875	0.647
斑点	1.618	1.818	1.608	1.913	2.193	1.921

[0308] 表 20 续墨水组 1, 用 SA 结合的颜料分散体制备

[0309]

	Office Depot 104			Hammerill GW		
	墨水 D	墨水 E	墨水 F	墨水 D	墨水 E	墨水 F
光密度	0.858	0.872	0.658	0.82	0.807	0.631
耐摩擦性 (OD 差)	0.03	0	0.01	0.04	0.02	0.06
轮廓色 A 耐受性(OD 差)	0.022	0.009	-	0.043	0.031	-
轮廓色 B 耐受性(OD 差)	0.024	0.02	-	0.039	0.054	-
耐水性 (OD 差)	0	0	0	0.002	0.001	0.002
臭氧褪色	4.658	1.143	0.552	4.01	0.902	0.44
斑点	1.954	2.17	1.731	2.031	2.797	2.018

[0310] 表 21. 墨水组 2, 用 4ABA 结合的颜料分散体制备

[0311]

	HP MP- ColorLok			Xerox 4200		
	墨水 G	墨水 H	墨水 I	墨水 G	墨水 H	墨水 I
光密度	0.779	0.849	0.592	0.822	0.865	0.675
耐摩擦性 (OD 差)	0.06	0.02	0.03	0.06	0.01	0.04
轮廓色 A 耐受性(OD 差)	0.026	0.034	-	0.018	0	-
轮廓色 B 耐受性(OD 差)	0.044	0.033	-	0.018	0	-
耐水性 (OD 差)	0	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003
臭氧褪色	2.345	0.789	0.351	3.204	1.194	0.606
斑点	1.807	1.821	1.863	2.123	2.078	2.052

[0312] 表 21 续墨水组 2, 用 4ABA 结合的颜料分散体制备

[0313]

	Office Depot 104			Hammerill GW		
	墨水 G	墨水 H	墨水 I	墨水 G	墨水 H	墨水 I
光密度	0.837	0.877	0.674	0.8	0.808	0.649
耐摩擦性 (OD 差)	0.04	0	0.02	0.07	0.01	0.04
轮廓色 A 耐受性(OD 差)	0.03	0.022	-	0.045	0.034	-
轮廓色 B 耐受性(OD 差)	0.031	0.03	-	0.032	0.028	-
耐水性 (OD 差)	0.003	0.001	0.001	0	0	0
臭氧褪色	3.302	1.249	0.55	2.912	1.021	0.474
斑点	2.315	1.989	1.873	2.002	2.42	1.825

[0314] 表 22. 墨水组 3, 用 4ABA 结合的颜料分散体制备
[0315]

	HP Multi-Purpose ColorLok			Xerox 4200		
	墨水 J	墨水 K	墨水 L	墨水 J	墨水 K	墨水 L
光密度	0.829	0.89	0.674	0.809	0.828	0.652
耐摩擦性 (OD 差)	0.02	0.01	0.055	0.02	0	0.045
轮廓色 A 耐受性(OD 差)	0.014	0.017	-	0.02	0.02	-
轮廓色 B 耐受性(OD 差)	0.023	0.02	-	0.017	0.02	-
耐水性(OD 差)	0.003	0.004	0.004	0.004	0.001	0.003
臭氧褪色	2.246	0.725	0.341	2.242	0.777	0.388
斑点	1.7	1.679	2.024	1.689	1.993	1.986

[0316] 表 22 续墨水组 3, 用 4ABA 结合的颜料分散体制备
[0317]

	Epson Photo Paper			Hammerill Great White		
	墨水 J	墨水 K	墨水 L	墨水 J	墨水 K	墨水 L
光密度	0.775	0.879	0.845	0.806	0.823	0.67
耐摩擦性 (OD 差)	-	-	-	0.02	0.01	0.045
轮廓色 A 耐受性(OD 差)	0	0	-	0.012	0.02	-
轮廓色 B 耐受性(OD 差)	0.004	0.011	-	0.04	0.029	-
耐水性 (OD 差)	0	0.001	0	0.003	0.003	0.003
臭氧褪色	1.739	1.298	0.481	2.07	0.538	0.323
斑点	1.093	1.244	1.087	1.697	2.388	2.206

[0318] 实施例 56

[0319] 木材着色料的应用性能

[0320] 以下木材着色料使用负载有树脂溶液的 6% 的干颜料进行制备和测试, 所述树脂溶液由 18% 的 Joncryl 95 (可商购自 Johnson Polymers, Sturtevant, WI) 及剩余的去离子水构成。使用线缠绕棒 #7 (可商购自 Paul N. Gardner Company, Pompano Beach, FL), 用 1" x 4" 的条状物在 Leneta Form3NT-3 上进行下拉式 (drawdown) 的耐水性比较。每个条状物的一半被浸渍在去离子水中 1 分钟。使所述条状物在环境温度下干燥一分钟。用分光光度计读取色差 (DE*)。较低的 DE* 表示较好的耐水性。

[0321] 表 23. 木材着色料比较.

[0322]

实施例 [#]	颜料 类型	结合类型	浸渍面积/对照样					
			DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
32	Carbon ¹	SA	2.99	1.08	2.67	2.83	0.58	4.15
41	Carbon ¹	4-ABA	1.23	0.34	0.38	0.50	0.02	1.33
37	PR122 ⁶	SA	3.03	1.96	2.06	1.60	2.34	4.15
47	PR122 ⁶	4-ABA	2.24	2.22	1.32	1.93	1.73	3.42
30	PY74 ⁷	SA	0.55	1.60	1.96	1.94	1.63	2.59
46	PY74 ⁷	4-ABA	0.25	0.26	0.22	0.22	0.27	0.43
27	PB15 ²	SA	1.38	1.55	0.50	0.31	1.60	2.14
43	PB15 ⁴	4-ABA	0.18	0.02	0.05	0.04	0.04	0.19

[0323] 实施例 57

[0324] 涂料性能

[0325] 以下涂料配制品（多色调 Masstone）使用负载有树脂溶液的 6% 的干颜料进行制备和测试，该树脂溶液由 25% 的丙烯酸介质（可商购自 Valspar, Wheeling, IL）及剩余的去离子水构成。下拉 (Drawdown) 在 Leneta Form 2A 上使用 6.0mil 的线缠绕棒准备。化学品耐受性通过在多色调下拉式上沾污 10 滴 10% 的盐酸和 10 滴 10% 的氢氧化钠溶液分开测量。化学品耐受度通过沾污区 / 对照区的 DE* 值来测量。

[0326] 表 24. 涂料耐强酸性 (10% 的盐酸)

[0327]

实施例 [#]	颜料 类型	结合类型	沾污区/对照区					
			DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
32	Carbon ¹	SA	0.15	0.12	0.20	0.16	0.17	0.28
41	Carbon ¹	4-ABA	0.03	0.02	0.07	0.07	0.00	0.08
37	PR122 ⁶	SA	1.55	4.01	3.09	4.16	2.89	5.30
47	PR122 ⁶	4-ABA	1.27	3.87	2.85	4.33	2.09	4.97
30	PY74 ⁷	SA	0.03	0.45	0.06	0.00	0.46	0.46
46	PY74 ⁷	4-ABA	0.19	0.32	0.18	0.22	0.30	0.41
27	PB15 ²	SA	0.12	0.34	1.07	1.10	0.21	1.13
43	PB15 ⁴	4-ABA	0.44	0.32	0.79	0.57	0.64	0.96

[0328] 表 25. 涂料耐强碱性 (10% 的氢氧化钠)

[0329]

实施例 [#]	颜料 类型	结合类型	沾污区/对照区					
			DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
32	Carbon ¹	SA	8.79	0.03	0.27	0.26	0.09	8.80
41	Carbon ¹	4-ABA	1.93	0.05	0.91	0.90	0.15	2.14
37	PR122 ⁶	SA	1.42	2.56	0.69	2.61	0.46	3.00
47	PR122 ⁶	4-ABA	0.40	1.78	0.36	1.82	0.03	1.86
30	PY74 ⁷	SA	6.70	0.19	2.57	2.53	0.52	7.18
46	PY74 ⁷	4-ABA	3.17	0.77	4.51	4.57	0.19	5.56
27	PB15 ²	SA	2.05	1.65	3.49	3.86	0.17	4.37
43	PB15 ⁴	4-ABA	1.23	0.79	0.54	0.83	0.47	1.56

[0330] 实施例 58

[0331] 滤色片的应用性能

[0332] 以下滤色片配制品以 6% 干颜料制备和测试, 颜料负载用去离子水调节至全部的 75%, 然后与以下介质混合 (25%), 该介质由 30% 的 Valspar 丙烯酸介质、30% 的 Joncryl 1972 (可购自 Johnson Polymers, Sturtevant, WI) 和 40% 的 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (丙二醇单甲醚) 构成。在透明的烯烴聚合物基体上的滤色片涂层的透射值使用线缠绕棒 #7 (Paul N. Gardner Company, Pompano Beach, FL) 在环境温度下干燥后测量。

[0333] 表 26. 滤色片涂层的透射值

[0334]

实施 例 [#]	颜料 类型	结合 类型	% 透射率 (nm)							
			400	440	480	520	560	600	640	680
32	Carbon ¹	SA	2.75	3.95	5.17	6.50	7.91	9.37	10.81	12.26
41	Carbon ¹	4-ABA	2.49	3.71	4.91	6.25	7.66	9.12	10.58	12.03
37	PR122 ⁶	SA	59.89	63.21	54.43	36.01	25.60	71.86	84.46	86.50
47	PR122 ⁶	4-ABA	63.88	65.57	56.12	37.07	25.94	73.45	85.20	86.80
30	PY74 ⁷	SA	11.00	5.94	13.44	66.63	78.37	82.56	85.02	86.60
46	PY74 ⁷	4-ABA	11.42	6.27	14.49	68.85	79.40	83.45	85.94	87.33
27	PB15 ²	SA	48.25	74.75	83.15	76.29	32.96	10.93	9.07	13.68
43	PB15 ⁴	4-ABA	47.47	74.75	83.04	74.98	29.92	9.57	8.05	12.12

[0335] 实施例 59

[0336] 织物印刷应用性能

[0337] 以下的印刷糊使用 6% 的干颜料进行制备和测试, 其负载有 DeltaCeramcoat Textile Medium¹⁶ (33%)、Valspar 丙烯酸介质 (5%) 及剩余的去离子水。该印刷糊在白

色棉织物上的下拉采用 6.0mil 的线缠绕棒准备。在环境温度下干燥后,印刷品在烘箱中在 140℃ 下热固定 10 分钟。将织物切割成 1”x4”的条状物,每个条状物的一半 (1”x2”) 浸渍在沸腾的去离子水中 5 分钟。其后,将暴露的条状物在冷自来水中洗涤 1 分钟,并任其在环境温度下干燥。通过测量对照样与处理织物之间的总色差 (DE*), 评价耐洗性和耐水性。

[0338] 表 27. 耐洗性和耐水性评价

[0339]

实施例 [#]	颜料 类型	结合类型	洗涤的织物/对照样					
			DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
32	Carbon ¹	SA	0.23	0.03	0.11	0.09	0.06	0.25
41	Carbon ¹	4-ABA	0.22	0.05	0.04	0.00	0.06	0.23
37	PR122 ⁶	SA	0.10	0.78	0.23	0.71	0.29	0.78
47	PR122 ⁶	4-ABA	0.15	0.02	0.50	0.06	0.49	0.52
30	PY74 ⁷	SA	3.50	0.22	5.73	5.72	0.41	6.72
46	PY74 ⁷	4-ABA	1.52	0.44	2.19	2.13	0.67	2.70
27	PB15 ²	SA	0.93	0.35	0.74	0.66	0.49	1.24
43	PB15 ⁴	4-ABA	0.03	0.11	0.57	0.53	0.26	0.59

[0340] ¹⁶ 对于两个 PB 15 颜料分散体而言,量被调节至 23% 的 DCTM 和 2% 的 VAV。

P07R3810_Q67_001.spe: Sensient modified carbon blacks EAG
2007 Jun 28 Al mono 89.1 W 100.0 μ 1.0000e+000 max 19.72 min
Su1s/Area1: 1 [-] [Carbon - untreated]/1 (SG5)

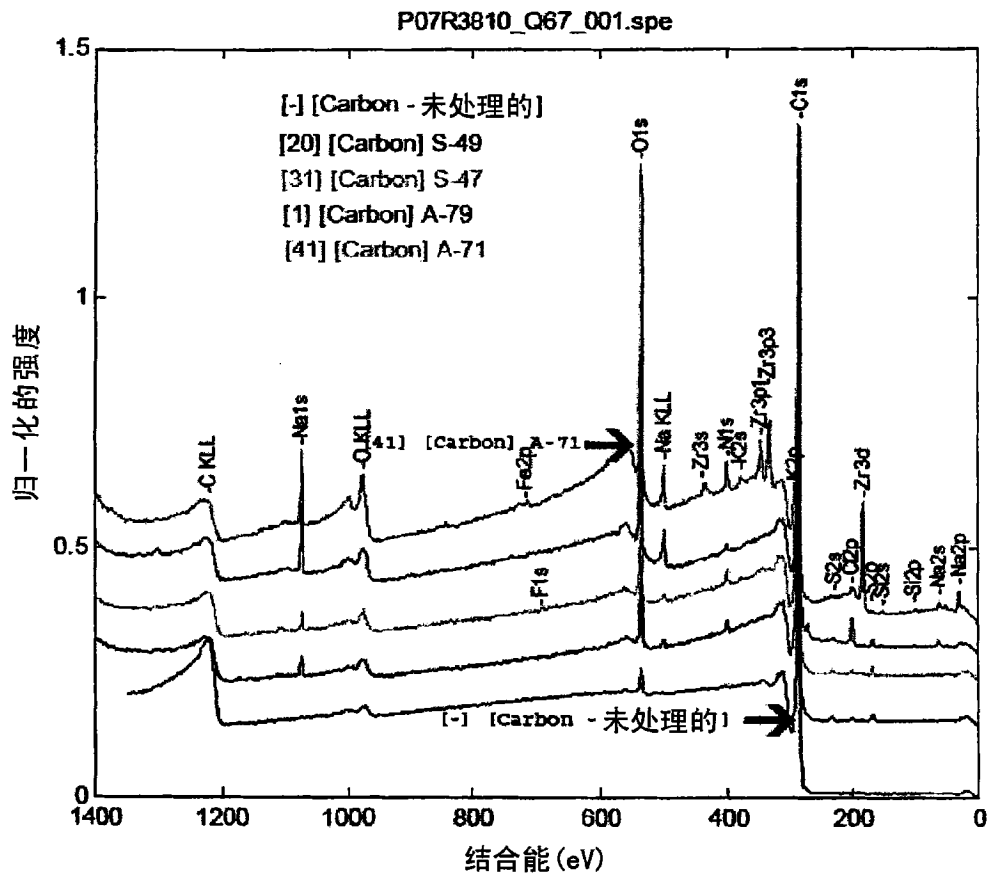


图 1

P08U5049212.spe: [20] [Carbon] S-49 EAG
08 Jun 27 Al mono 350.0 W 0.0 45.0°23.50 eV 1.0000e+000 max 5.28 min
N1s/Full/1 (SG7 Shift)

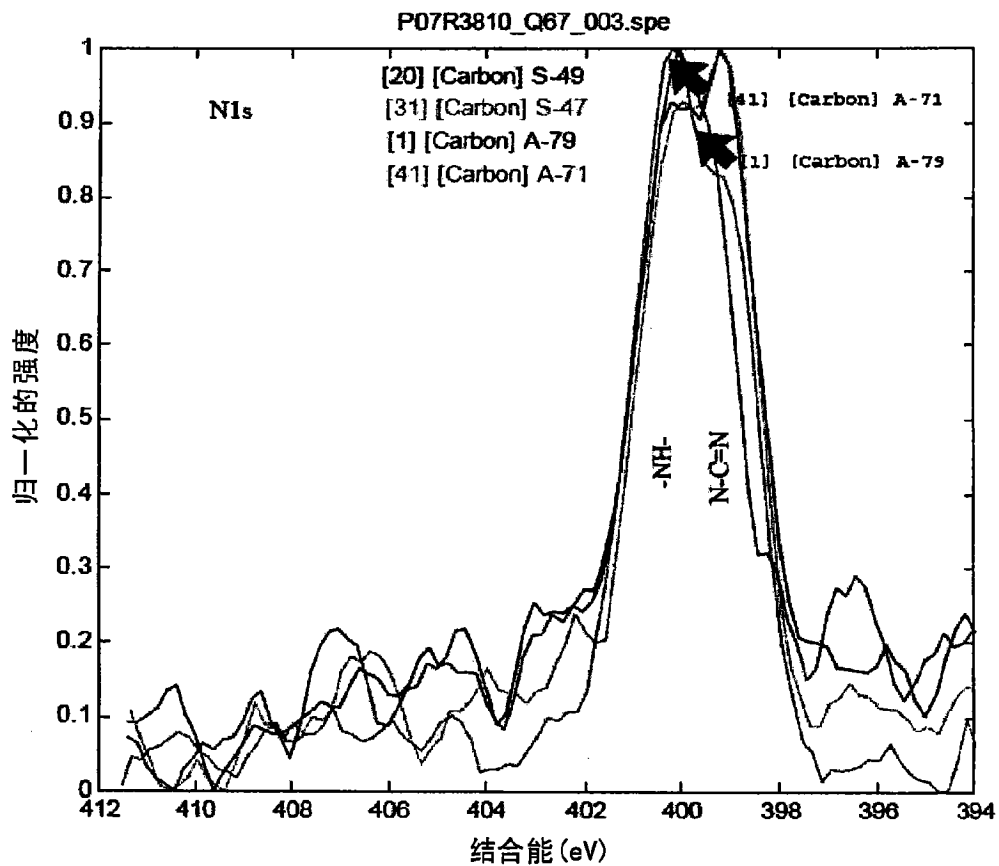


图 2

P07R3810_Q67_003.spe: Sensient modified carbon blacks
2007 Jun 28 Al mono 89.1 W 100.0 μ 45.0° 29.35 eV 1.0000e+000 max 5.22 min
O1s/Area1: [-] [Carbon - untreated]/1 (SG7 Shift)

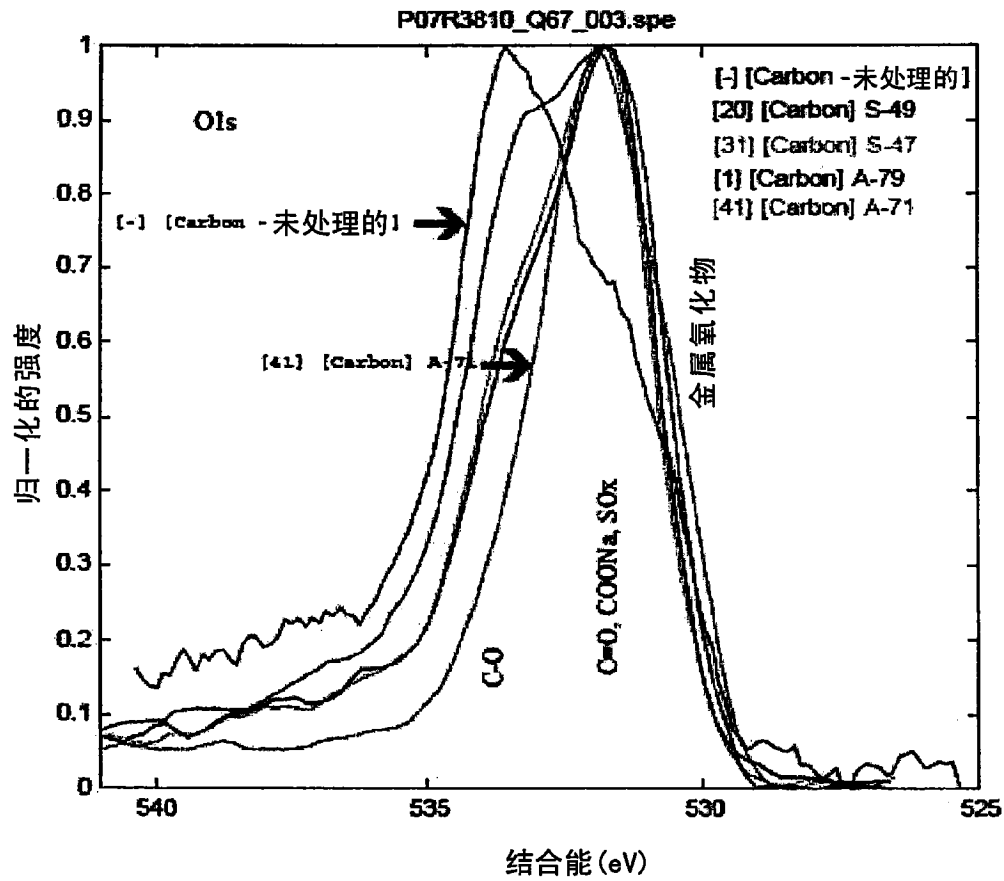


图 3

P07R3810_Q67_003.spe: Sensient modified carbon blacks EAG
2007 Jun 28 Al mono 89.1 W 100.0 μ45.0°29.35 eV 1.0000e+000 max 13.91 min
S2p/Area1: [-] [Carbon - untreated]/1 (SG7 Shift)

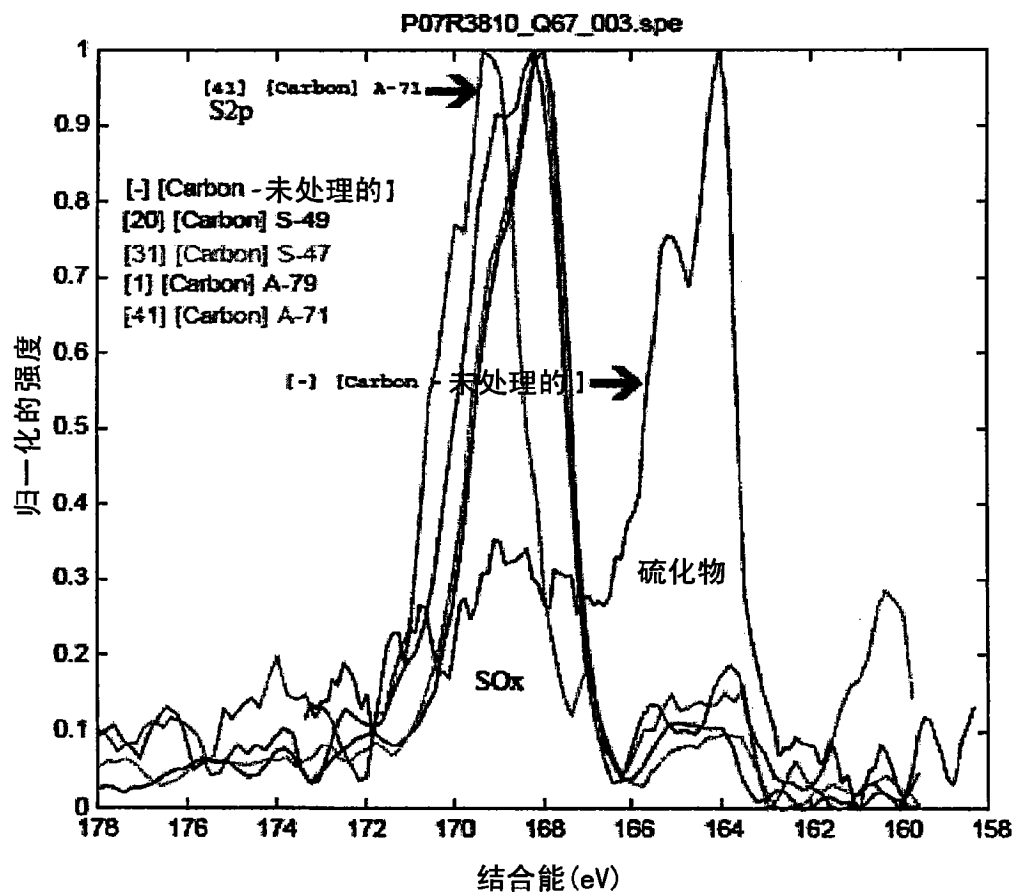


图 4

P08U5049301.spe: [16] [PB 15] S-82 EAG
08 Jun 30 Al mono 350.0 W 0.0 45.0° 1.7701e+000 max 9.92 min
Sur1/Full/1 (SG5)

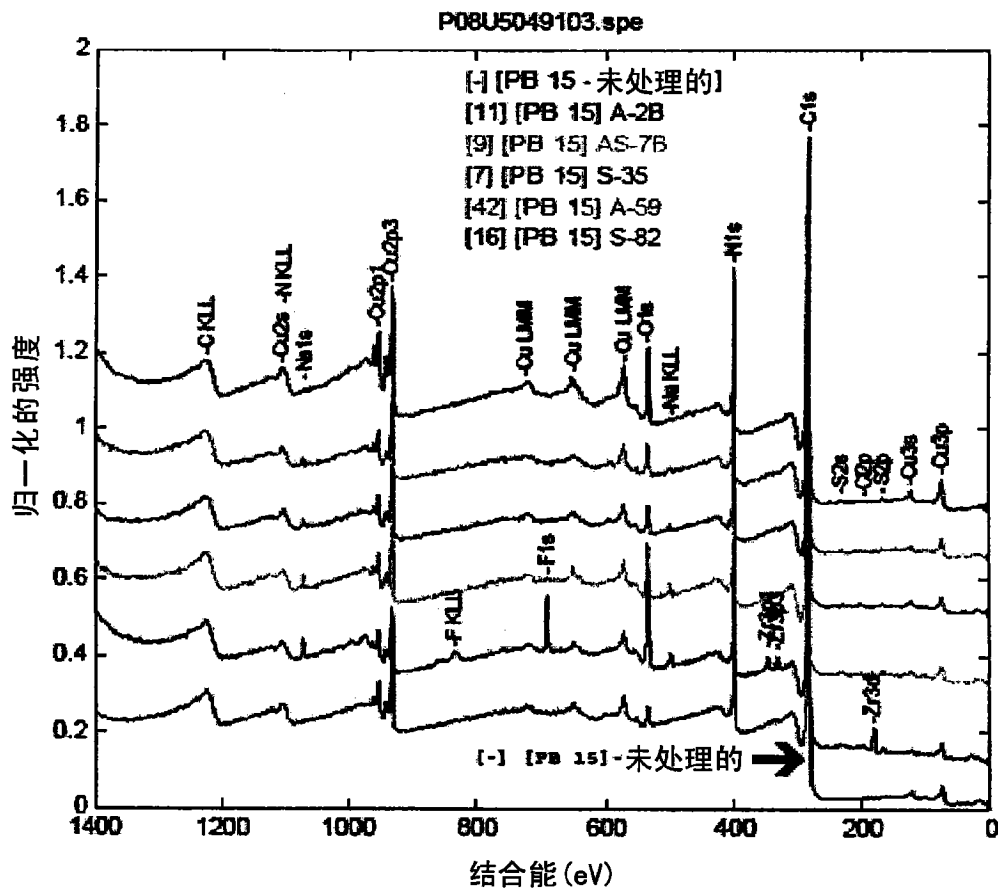


图 5

P08U5049104.spe: [-] [PB 15 - untreated] EAG
08 Jul 25 Al mono 350.0 W 0.0 45.0° 23.50 eV 1.0000e+000 max 3.42 min
O1s/Full/1 (SG7 Shift)

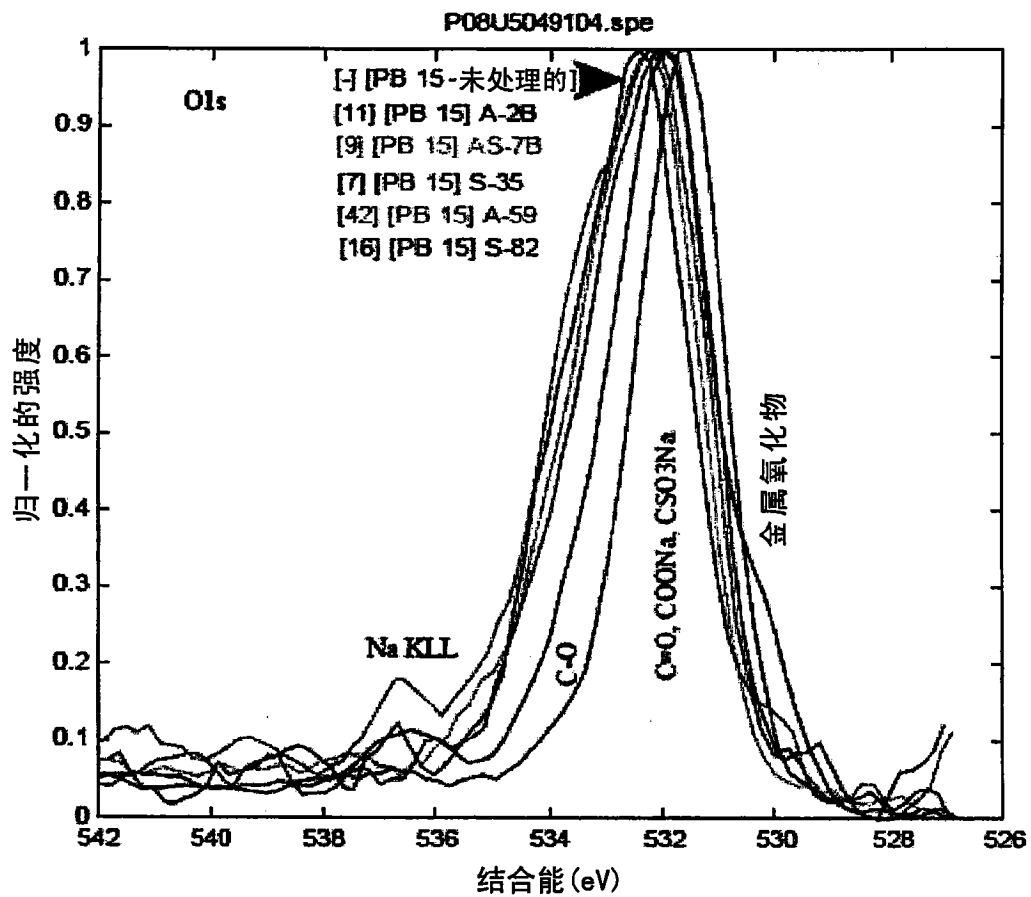


图 6

P08U5049302.spe: [10] [PB 15] S-82 EAG
08 Jun 30 Al mono 350.0 W 0.0 45.0° 23.50 eV 1.2997e+000 max 4.74 min
Na1s/Full/1 (SG7 Shift)

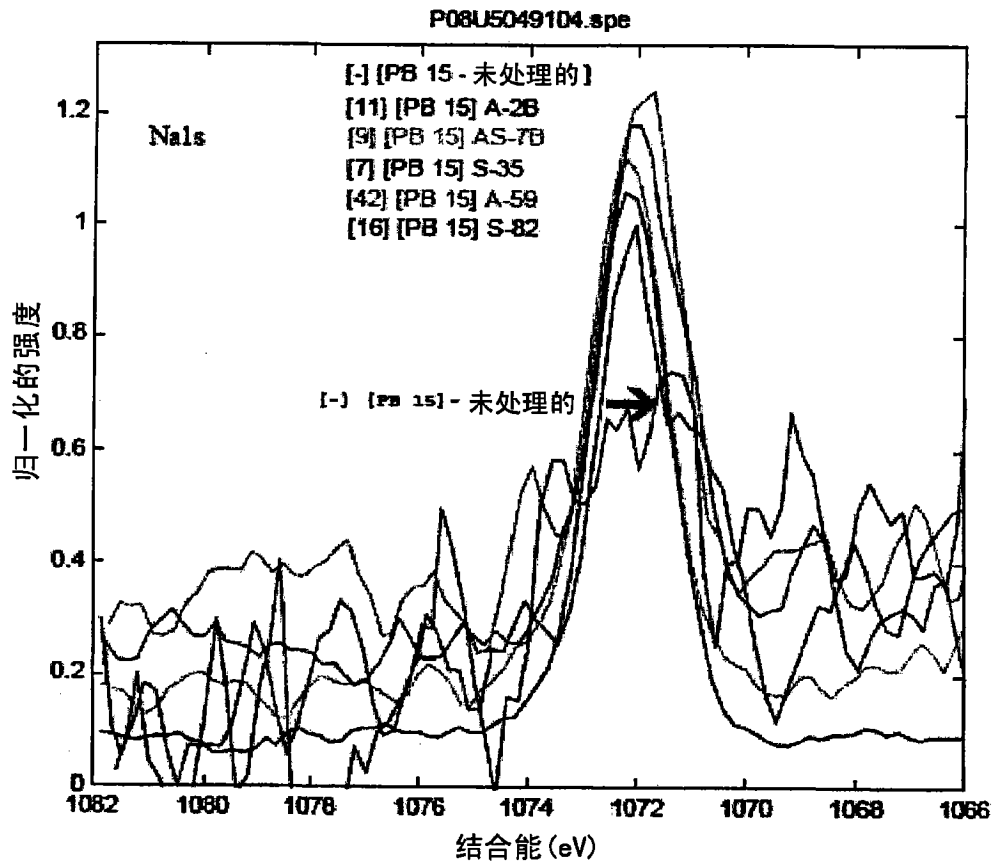


图 7

P08U5049111.spe: [-] [PR 122 - untreated] EAG
08 Jun 26 Al mono 350.0 W 0.0 45.0*187.85 eV 1.0000e+000 max 9.92 min
Sur1/Full/1 (SG5 Shift)

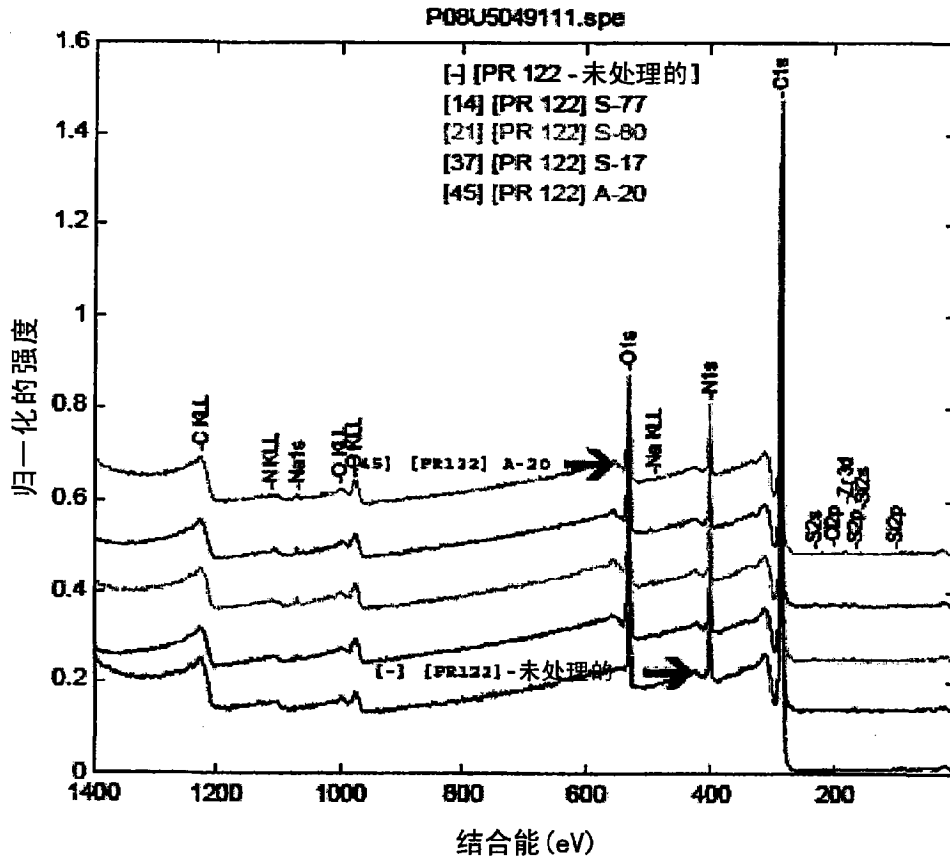


图 8

P08U5049112.spe: [-] [PB 122 - untreated] EAG
 08 Jun 26 Al mono 350.0 W 0.0 45.0° 3.7810e+003 max 3.85 min
 O1s/Full/1 (SG7 Sh#)

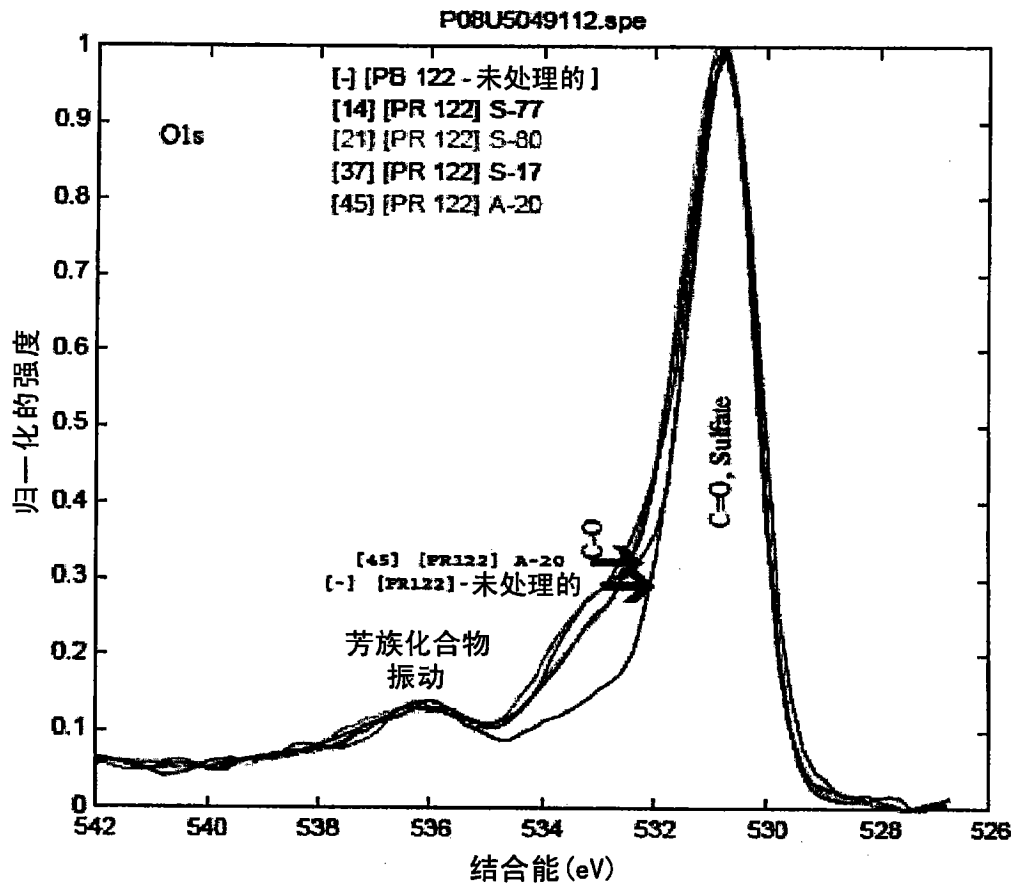


图 9

P08U0052122.spe: [14] [PR 122] S-77 EAG
08 Apr 30 Al mono 350.0 W 0.0 45.0°23.50 eV 1.0000e+000 max 5.07 min
Na1s/Full/1 (SG7 Shift)

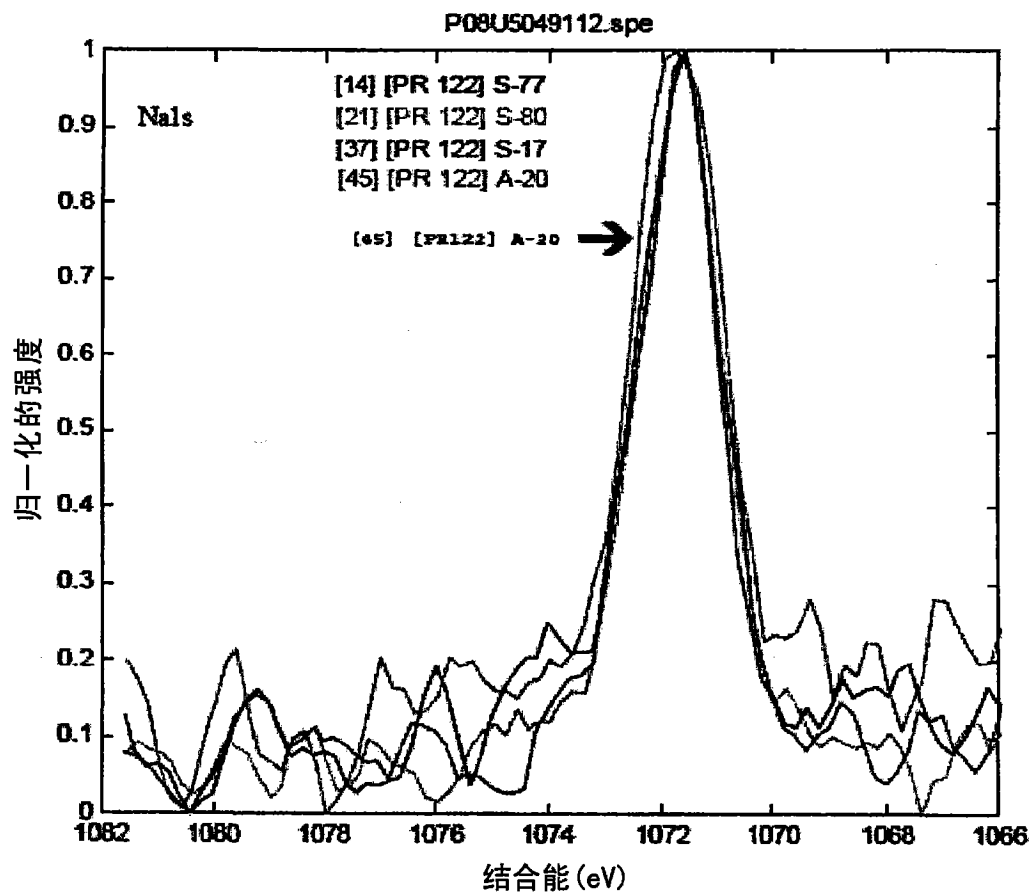


图 10

P08U0052122.spe: [14] [PR 122] S-77 EAG
08 Apr 30 Al mono 350.0 W 0.0 45.0° 23.50 eV 1.0000e+000 max 10.35 min
S2p/Full/1 (SG7 Shft)

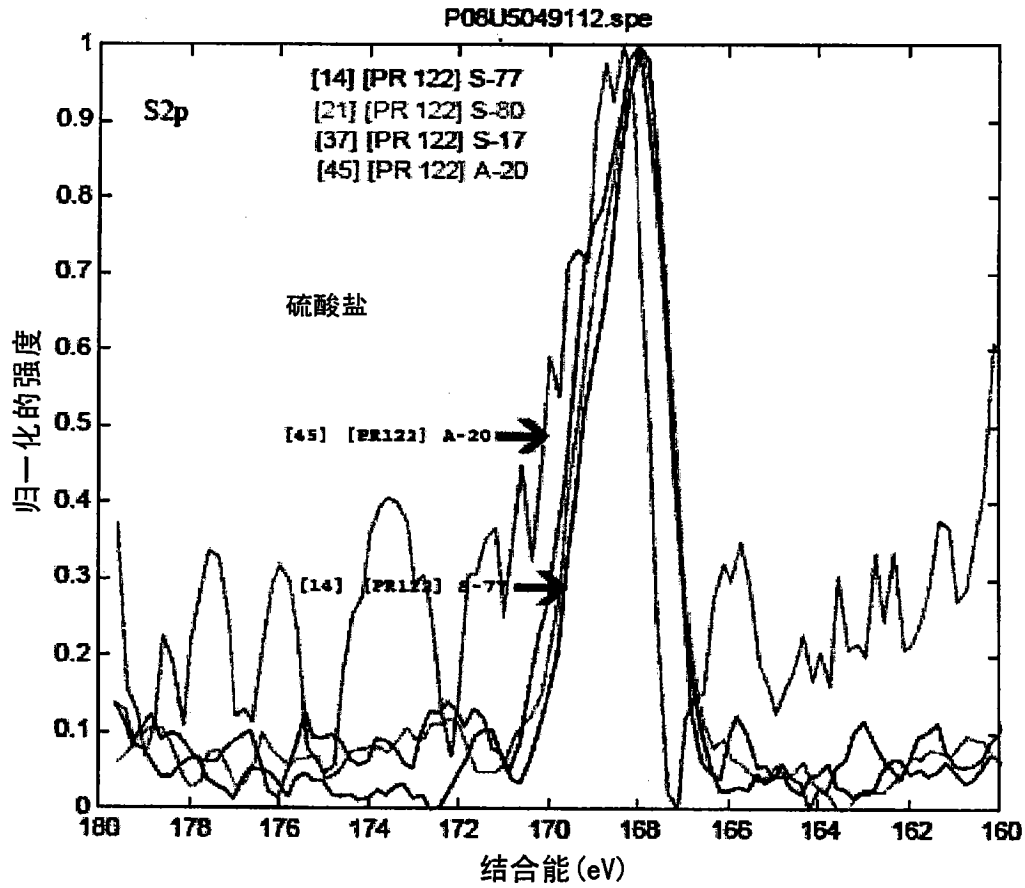


图 11

P08U5049131.spe: [-] [PY 74 - untreated] EAG
08 Jun 26 Al mono 350.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV 1.0000e+000 max 9.92 min
Sur1/Full/1 (SG5 Shft)

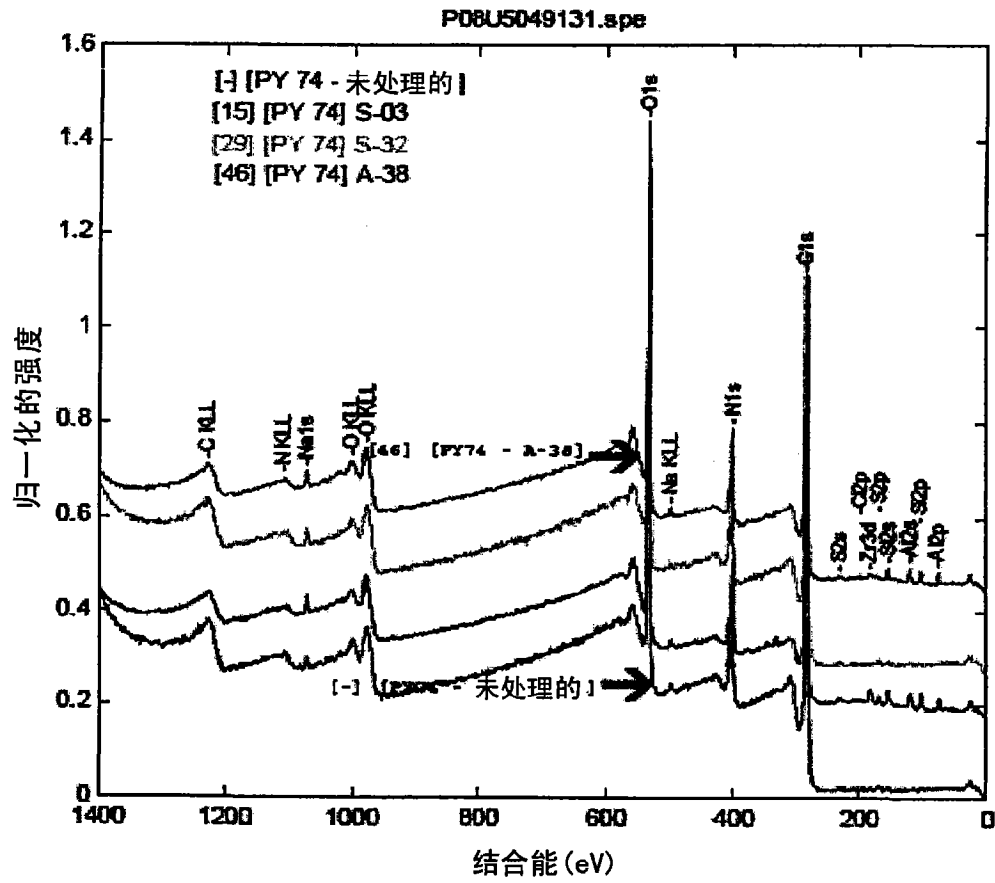


图 12

P08U5049132.spe: [-] [PY 74 - untreated] EAG
08 Jun 26 Al mono 350.0 W 0.0 45.0° 6.5517e+003 max 1.49 min
C1s/Full/1 (SG7 Shift)

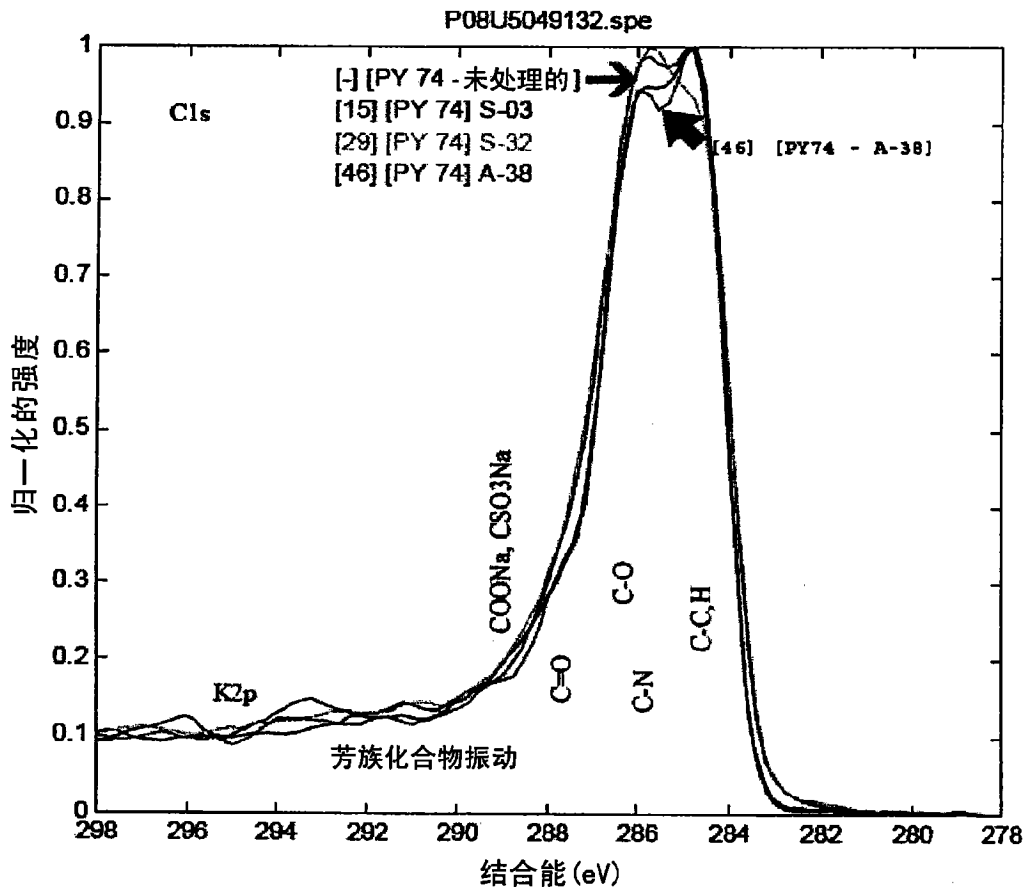


图 13

P08U5049132.spe: [-] [PY 74 - untreated] EAG
08 Jun 26 Al mono 350.0 W 0.0 45.0° 23.50 eV 1.0000e+000 max 1.18 min
O1s/Full/1 (SG7 Shift)

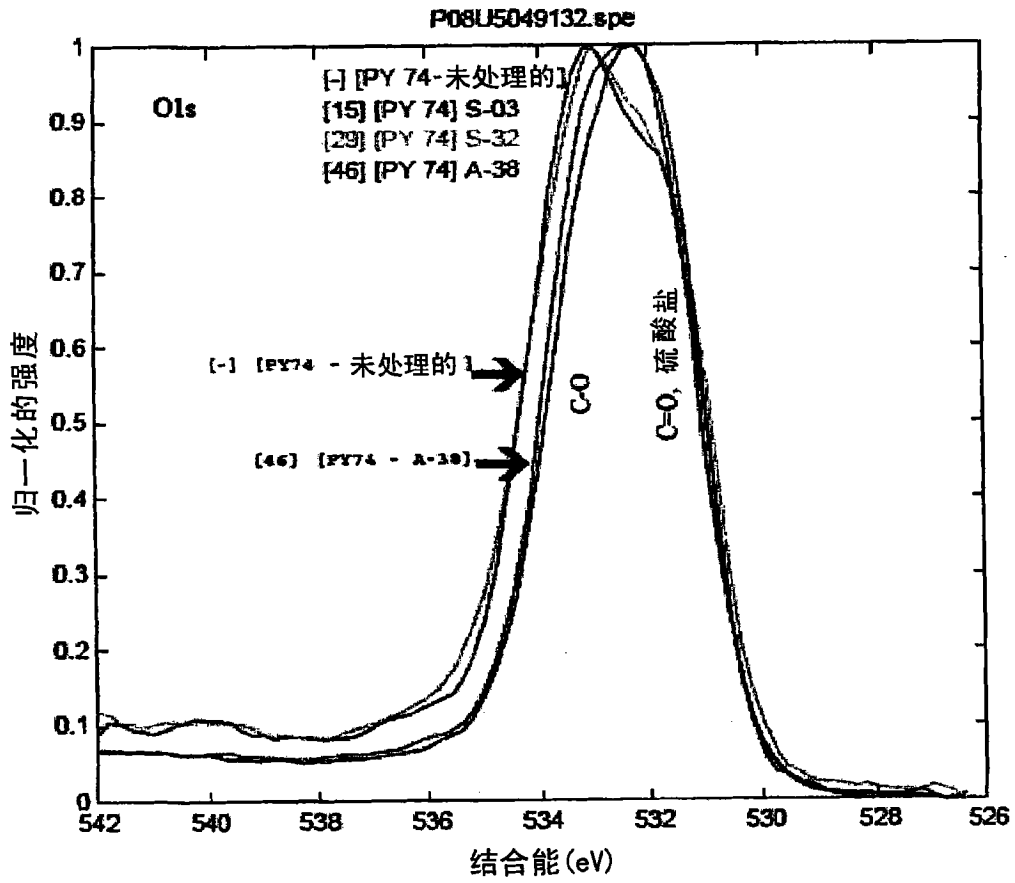


图 14