

# 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：P311551P

※申請日期：P3-5-31

※IPC 分類：B41M5/00

## 壹、發明名稱：(中文/英文)

用於噴墨影像之改良效能的化學改質塗層

CHEMICALLY-MODIFIED COATINGS FOR ENHANCED PERFORMANCE OF INK-JET IMAGES

## 貳、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

惠普研發公司 / HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L.P.

代表人：(中文/英文)

凱利 蓋伊 J. / KELLEY, GUY J.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德州休士頓市 S. H. 249 20555 號

20555 S. H. 249, HOUSTON, TEXAS 77070, USA

國籍：(中文/英文)

美國/USA

## 參、發明人：(共4人)

姓名：(中文/英文)

1. 維森特 肯特 D. / VINCENT, KENT D.

2. 格那帕希亞濱 希瓦帕基亞 / GANAPATHIAPPAN, SIVAPACKIA

3. 張曉安 / ZHANG, SEAN XIAO-AN

4. 威克拉馬納亞基 帕利沙 / WICKRAMANAYAKE, PALITHA

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國加州庫伯町諾·索拉街 20863 號

20863 Sola Street, Cupertino CA 95014, USA

2. 美國加州洛亞圖斯·東波特拉街 161 號

161 East Portola Avenue, Los Altos CA 94022, USA

3. 美國加州陽光谷·巨冷杉街 689 號#2

689 Grand Fir Avenue, #2, Sunnyvale, CA 94086, USA

4. 美國克俄勒岡州柯瓦里斯·西北卡洛威道 826 號

826 NW Calloway Drive, Corvallis OR 97330, USA

**國 籍：**(中文/英文)

1. 3. 美國/ USA

2. 印度/ IN

4. 斯里蘭卡/ LK

**肆、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. 美國；2003,07,30；10/632,005

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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。

## 玖、發明說明：

本發明係美國專利申請案第10/096,981號案(2002年3月12日申請，發明名稱”促進噴墨影像之耐濕牢度及耐褪色牢度效能之化學鍵結之多孔性塗層”)之部份繼續案。

### 5 【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明一般係有關於噴墨影像。更特別地，本發明係有關於用於促進噴墨印刷品質及持久性之噴墨印刷媒體、系統及方法。

### 10 【先前技術】

發明背景

影像褪色(包含因光及週圍空氣之褪色)已被認為係噴墨印刷技藝中欲被克服之重大問題。一種對此問題之習知解決方式已使影像褪色添加劑包含於用以產生影像之噴墨墨水。但是，此方式使噴墨墨水複雜，且導致非所欲之結果。例如，包含此等添加劑一般降低含有此等經改良之噴墨墨水之噴墨筆之信賴度。此外，安定劑添加劑及染料易分離，污損安定劑安定染料之能力。

另一習知解決方式包括使添加劑包含於媒體塗覆材料(諸如，用於塗覆紙張者)內或其上。塗層典型上包含亞微米尺寸之陶瓷顏料顆粒，諸如，矽石或氧化鋁，其係被保持於聚合物黏合劑(諸如，聚乙烯基醇)內。雖然並非必要，但顏料對黏合劑之重量比例可為約15:1之等級，以使顏料內之間隙奈米孔洞被打開以吸收水。當墨水觸及塗層表面，

墨水載劑係經由彎液面力而被快速吸入間隙空間內，將濕氣自表面拉出而進入媒體內。染料典型上被吸附於陶瓷顏料或黏合劑表面上，以使印刷顏色密度及影像品質達最佳。但是，吸附染料之多孔性表面具有前述之差的光氧化顏色安定性及耐濕性之缺點。依著色劑而定，此降解作用會藉由與陶瓷顏料之著色劑接觸而進一步加速。因此，於噴墨產業，重大期望係發現一種用於多孔性媒體應用之耐光性噴墨墨水印刷方式。

### 【發明內容】

#### 10 發明概要

依據本發明，一種促進印於噴墨媒體上之噴墨影像之影像持久性之方法被提供。此方法包含步驟：(a)以選自固色劑基、安定劑基及其等之混合物所組成族群之改質基改質陶瓷顏色之表面；(b)以陶瓷顏料塗覆媒體基材而形成經塗覆之媒體基材；及(c)以影像形式使噴墨噴墨噴墨至經塗覆之媒體基材上，其中，噴墨墨水內之組成物係與改質基進行交互作用，藉此，提供促進之影像持久性。

於另一實施例，一種用於製備持久性噴墨墨水影像之系統包含(a)一媒體基材，其具有塗覆於其上之多孔性塗層，該多孔性塗層包含經改質之陶瓷顏料；及(b)一噴墨墨水，其包含一用於當使噴墨墨水印於多孔性塗層上時與經改質之陶瓷顏料之改質基進行交互作用而建構之組成物。

於另一實施例，一種多孔性經塗覆之媒體片材可包含(a)一媒體基材，其上已經塗覆，(b)一多孔性塗層，其包含

一含有固色劑基及一安定劑基之經改質之陶瓷顏料，每一者係共價附接至陶瓷顏料。

## 【實施方式】

詳細說明

5 於本發明被揭露及描述前，需瞭解本發明並不限於此間揭露之特殊處理步驟及/或材料，因此等處理步驟及材料可於某些實施例中改變。亦需瞭解此間所用之用辭係僅用於描述特殊實施例之目的。此等用辭非欲被用以作限制之用，因為本發明之範圍係欲僅以所附申請專利範圍及其等  
10 化物所限制。

需注意於此說明書及所附申請專利範圍中使用時，除非內容中明確作相反指示外，單數型式”一”及”該”係包含複數事物。

“影像持久性”係指與影像持續一段時間之能力有關之  
15 噴墨印刷影像之特性。影像持久性之特性包含影像褪色、耐水牢性、耐濕牢性、耐光牢性、耐污跡、空氣污染所誘發之褪色、耐刮損及耐擦拭，及抑制微生物生長。

“媒體基材”或”基材”包含可被用於噴墨印刷技藝之任何基材，包含紙張、頂部投影機之塑料、經塗覆之紙張、  
20 織物、藝術用紙(例如，水彩紙)等。

“陶瓷顏料”包含微米尺寸至奈米尺寸之集料無機顆粒，諸如，矽石及氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯，或可包含有機金屬材料。陶瓷顏料亦可包含陶瓷顆粒之氣凝膠。

於本發明內容中之“改質基”包含固色劑基或安定劑

基。

於本發明內容中之“安定劑基”包含自由基驟冷劑、抗氧化劑、氧臭劑，及光子能量吸收劑。適於本發明之安定劑基具有安定化官能性部份及用於化學附接或繫接至顏料表面之鍵結部份。安定化官能性部份可用以使噴墨墨水之染料長期安定。

“固色劑基”包含具有對於存在於噴墨墨水中之組成物(諸如，染料組成物)呈相反之電荷之組成物。典型上，因大部份染料係經由附接之陰離子性基(例如，典型上係自磺酸鹽及羧酸鹽基)而變成水分散或安定，因此陽離子性固色劑係較佳。但是，若陽離子性染料存在時，則陰離子性固色劑可被使用。適於本發明之固色劑基具有電荷部份及用於化學附接或擊接至顏料表面之鍵結部份。

“間隔物基”一辭係指中間物基或擊接劑，諸如，矽烷、矽氧烷或其它已知之偶合劑，其可被用以使固色劑基及/或安定劑基附接至陶瓷顏料。間隔物基並非必需，因為適當建構之陶瓷顏料及改質基可彼此直接附接。若間隔物基存在時，如此項技藝一般已知般，此基可包含於陶瓷顏料與活性改質基間提供空間之有機鏈。此一有機鏈被認為改質基之一部份，或間隔物基之一部份並不重要，如於某些情況般，其任一或二者特性可被認為係真的。

已發現當含有此等染料之噴墨墨水被印於多孔性媒體上時，某些種類之組成物對染料安定性具正面影響。此等種類之組成物，或改質基，可對噴墨墨水具有安定作用或

固色作用。種類包含酚及經取代之酚；一級、二級及三級之芳族及脂族之胺；聚胺；醇、多元醇、糖及其等之衍生物；羥基胺、胼，及胺氧化物；醯胺、尿素，及聚醯胺；胺基酸；羥基酸；硫基氰化物；及於環中具有氮及/或硫作為雜原子之雜環化合物。此等雜環化合物之例子包含吡咯、噻吩、咪唑、噻唑、吡唑、吡咯啉、吡咯烷、吡啶、嘧啶、嘌呤、喹諾啉、異喹諾啉、呋唑，及其等之衍生物。雖然小量濃度(1.5%)之此等化合物顯著地促進鑄膜內以噴墨產生之影像之染料安定性，但當直接被包含於噴墨墨水內時或僅與媒體塗層混合時提供很少之影響。此被認為係因為此等化合物及染料於印刷時會色譜解離，同樣地，此等化合物不能以所欲方式與媒體塗層締結。

本發明藉由使此等化合物作為改質基附接至陶瓷顏料表面上(否則染料於印刷時會被吸附)而克服前述化合物及染料締結問題。經改質之陶瓷表面亦用以使陶瓷表面鎮壓藉由染料與陶瓷金屬氧化物締結而誘發之光催化褪色。

如所述般，附接至陶瓷表面之改質基可作為墨水-或染料-之安定劑，作為墨水-或染料-之固色劑，或二者。附接之固色劑可經由印刷染料快速固定於顏料表面上而促進印刷光學密度及印刷品質，亦經由固色劑基與染料對兆離子間產生之離子性鍵結而促進耐水牢性及滲濕控制。附接之安定劑基可賦予自由基驟冷劑、抗氧化劑、抗臭氣劑，及/或光子能量吸收劑之性質。另外，多數個改質基可被附接至共同之顏料表面上，其間，至少一者係墨水-或染料-之固

色劑，且至少一者係墨水-或染料-之安定劑。

用於噴墨多孔性媒體塗層之陶瓷顏料係已知，且最普遍係包含微米-至奈米尺寸之矽石、氧化鋁、氧化鈦或氧化鋯之集料。陶瓷顏料可另外包含有機金屬，或可包含陶瓷  
5 顆粒集料。雖然非陶瓷之顆粒亦可藉由安定劑基或固色劑基改質，陶瓷顏料一般係具有高表面能量、潮濕性及多孔性之所欲性質，其提供噴墨應用之最佳吸水及染料吸收性。為了本發明之目的，陶瓷顏料較佳係具有表面基，諸如，於矽石情況係矽醇基(其包含-OH基)，或於氧化鋁情況  
10 之羥基，其能使所欲之安定劑基及/或固色劑基之化學性接枝至陶瓷表面。此等表面基之濃度係藉由顆粒製造方法控制。適於本發明之陶瓷顏料之例子包含Degussa(例如，Aerosis)及Cabot(Cabosils)公司製造之矽石。

關於固色劑基附接至陶瓷顏料，固色劑基組成物可被  
15 建構成具有對於可存在於噴墨墨水中之染料組成物而言係相反之電荷。典型上，因為大部份染料係經由附接之陰離子基而分散或溶於水，例如，典型上係自磺酸鹽及羧酸鹽基，陽離子性之異色劑較佳被使用。胺及鹼土金屬鹽可被使用，且胺及聚胺鹽係與本發明使用之較佳鹽。一級、二  
20 級及三級之胺鹽與四級銨鹽亦係與本發明使用之令人滿意之陽離子性固色劑基。若陽離子性染料被使用，則陰離子性之固色劑可經由有機酸之鹽類(諸如，羧酸鹽及磺酸鹽)輕易獲得。如所述般，適於本發明之固色劑基具有電荷部份及用於化學性附接或繫接至顏料表面之鍵結部份。

特別有關於安定劑基附接至用於媒體塗層之陶瓷顏料，於統安定化之普通噴墨染料中有效之數種類之含安定劑之官能基已被認明。於每一情況，被發現之安定劑官能性包含一或多個具有非共享電子對之原子，諸如，氮、氧或硫。磷、硒及碘原子同樣地顯示安定劑官能性。但是，含有此等原子之化合物典型上具有毒性或顏色問題，其對於噴墨墨水應用係無益。例如，碘化合物易具有棕色顏色，其與紙白媒體中包含物係不相容。雖然本發明之一般教示包含後者原子之安定劑基，但其等並不是較佳。但是，於此等型式之安定劑基對於特殊應用具功能性之程度而言，諸如，對於經著色紙張上之印刷等，其等係被包含。更佳地，數種具有各種不同官能基之含有氮-、氧-及硫-之安定劑基於此被提供。此等安定劑基可包含酚及經取代之酚、胺、醇、多元醇、糖及其衍生物、羥基胺、胺氧化物及含硫之無機鹽、醯胺、聚醯胺及尿素、於環內具有氮及/或硫雜原子之雜環物、有機酸(諸如，抗壞血酸)等。

關於酚及經取代之酚，此種類不受限地包含烷基化之單酚、烷基硫基甲基酚、氫醌及烷基化之氫醌、生育酚、酚酯、酚酸，及其衍生物。於此種類中特別有效之安定劑基係4-羥基苯甲酸之酯。一般，酚安定化功能似乎於電子於與羥基呈對位處取回時增加。

特別關於含胺官能基之安定劑基，此種類包含一級、二級及三級之脂族及芳族之胺，與聚胺。一般，胺安定劑基功效易隨親核性而增加。位阻胺係特別有效之光安定

劑，因為胺不會因自由基驟冷而耗損。二-第三丁基胺係此一位阻二級胺安定劑基之例子。聚乙二亞胺係聚胺安定劑基之例子。

醇、酚、糖，及其衍生物提供可存在於本發明安定劑基內之其它官能基。聚乙烯基醇及糖(諸如，右族糖)於光安定化染料中係特別有效。

含氮-及/或含硫之雜環基亦可有效作為安定劑基之組份。安定劑基之種類不受限地包含吡咯、噻吩、咪唑、噻唑、吡唑、吡咯烷、吡咯啉、哌啉、吡啉、嘧啉、嘌呤、喹啉、異喹啉、三嗪、呋唑，及其等之衍生物。於此種類內之特別有效之光安定劑基係環狀位阻胺，諸如，2,2,6,6-四甲基哌啉、3,5-二胺基-1,2,4-三唑等。環狀位阻胺提供含有多數個雜環氮及一級胺之有效雜環安定劑。蜜胺及氰尿酸氯化物之某些反應產物亦係有效之染料安定化基。

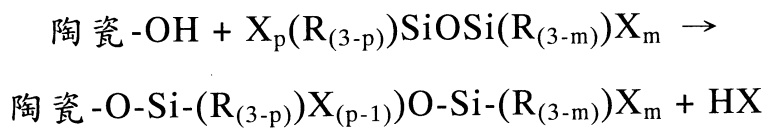
如上所述，其它具有各種不同部份之安定劑基亦為有效。此等基包含羥基胺、胺氧化物及含硫之無機鹽、醯胺、聚醯胺、尿素，及有機酸(諸，抗壞血酸)。尿素係特別有效之安定劑基。

本發明之範圍包含此等及其它具有已知光安定劑官能基之安定劑基。美國專利第5,772,921號案(其在此被併入以供參考之用)包含列示之已知光安定劑，其例示可被使用之基種類。熟習此項技藝者可輕易瞭解許多化合物含有此等光安定劑官能基，再者，許多此等化合物含有額外之鍵結基，或可被改質而具有此等額外鍵結能力。例如，2,2,6,6-

四甲基-4-哌啶醇(Aldrich)包含極有效之2,2,6,6-四甲基哌啶光安定劑官能基及二級醇鍵結基。當依據本發明使固色劑基及/或安定劑基鍵結至陶瓷顏料時，矽烷及矽氧烷提供特別適於共價鍵結之偶合手段。例示之反應被提供，其於下述之化學式1及2個別使用矽烷及矽氧烷：



### 化學式1



10

### 化學式2

其中，陶瓷-OH係具有表面矽醇或羥基之陶瓷顏料(諸如，矽石、氧化鋁、氧化鈦或氧化鋇)，X係可水解基，例如，鹵基、烷氧基；n係1、2或3；p係1或2；m係1或2；且R係不可水解之基，其中，至少一R需含有或對固色劑基或安定劑基具反應性。雖然於方程式中未被顯示出，R基典型上可於矽烷或矽氧烷附接至陶瓷顏料表面之前或之後形成，且可選擇性(且最普遍)地經由可水解之X基之一之水解而鍵結至矽烷或矽氧烷內。因此，用於此一反應之起始矽烷或矽氧烷可包含其間n係4，p係3，且m係3之組成物。於最具商業性之實施例中，可水解之X基可為鹵素(例如，氯)，或烷氧基(例如，甲氧基或乙氧基)。X基典型上可藉由質子性反應物(諸如，醇、羧酸，或胺)水解。此等質子性反應物可提供用於使安定劑基及/或固色劑基附接至矽烷或矽氧烷間隔物或偶合物之較佳鍵結基。廣範圍之矽烷及矽氧烷係

可購得地提供，例如，Dow Corning，其係極適於本發明。代表性之矽烷係二乙氧基二甲基矽烷(Aldrich)。乙氧基X之一可被偶合至顏料矽醇表面，而另一乙氧基被水解而附接R基，例如，X基係以R基取代。代表性之矽氧烷偶合劑係二  
5 氯四甲基矽氧烷(Aldrich)。四氫化矽(Dow Corning Z-1228)係起始矽烷之一例子(其中，n係4)，其可被用於使數個安定劑基及/或固色劑基經由共同矽烷基偶合至顏料表面。

依據此間所揭露之特別實施例，矽石可被改質及塗覆於基材上，或已被塗覆至基材上之矽石可藉由使矽石與一  
10 或多種有機矽烷或矽氧烷反應而被化學改質。矽石之改質反應係以已知化學為基準，且此等步驟被揭示於數參考文獻，包含：(1) K.K Unger, "多孔性矽石"(Porous Silica), Journal of Chromatography Library，第16冊，第91-95頁(1979)；及(2)高效能之液態色譜分析術，進階及前景-第2  
15 冊，Csaba, Howarth編輯，第134-139頁(1980)。

於一實施例，用於改質反應之有機矽烷試劑之通式係 $\text{SiR}_4$ ，其中，至少一R基係鹵素，較佳係Cl；或烷氧基，較佳係 $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ ，且最佳係 $\text{C}_1$ ；鹵基或烷氧基R係與矽石表面上之矽醇基反應之基。此等剩餘R基之三者(或更少)中，至少  
20 一R基需為"活性"基，其係更詳細地描述於下，且任何剩餘之R基係小烷基，較佳係 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_3$ ，且最佳係 $\text{C}_1$ 。活性R基賦予經改質之矽石表面所欲性質。

活性R基之例子可不受限地包含：(1)線性或分枝之最高達 $\text{C}_{22}$ 之烷基，且線性情況係以化學式 $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$

表示，其中，n係最高達20之整數；(2)以(a)氰基，(b)胺基，(c)羧基，(d)磺酸鹽，(e)鹵素，(f)環氧基，(g)糠基，(h)吡啶基，及(i)咪唑啉衍生物取代之最高達C<sub>8</sub>之烷基；(3)最高達8個碳原子之環烷基、環烯基及環氧環烷基，及其烷基衍生物；(4)苯基及苯氧基及其烷基衍生物；(5)(4)之以(a)胺基，(b)羧基，(c)磺酸鹽，及(d)鹵素取代之對兆物；(6)四級胺基；及(7)單-乙二亞胺及聚乙二亞胺基。

(1)之例子包含乙基、丙基及丁基。(2)之例子包含(a)氰基乙基、氰基丙基，及氰基丁基；(b)胺基乙基、胺基丙基、胺基丁基，及混合物，諸如，胺基乙基胺基丙基，及胺基乙基胺基丁基；(f)5,6-環氧己基；(g)糠基甲基；(h)乙基吡啶；及(i)4,5-二氫咪唑3-丙基。(3)之例子包含環己烷基、環己烯基、環己烯基乙基、環戊二烯基，及3,4-環氧環己基乙基。(4)之例子包含3-苯氧基丙基及苯氧基苯基。(5)之例子包含(a)N-苯基胺基丙基及間-胺基苯氧基丙基，(b)羧基苯基，(c)苯基磺酸鹽，及(d)氯苯基。(6)之例子包含N-丙基N,N,N-三甲基銨氯化物，及(2)N-丙基N,N,N-三丁基銨氯化物。

為舉例其間矽石係所用之陶瓷顏料之特殊例子，矽石改質可依據下列一般描述實行。矽石係於高溫之真空中乾燥以移除吸附之濕氣。然後，經乾燥之矽石被冷卻至室溫。矽石改質反應於其間進行之溶劑係以適當乾燥劑乾燥。可被使用之一般溶劑包含甲苯、二氯甲烷、異丙醇，及甲醇。矽石被混入乾燥溶劑內，例如，可藉由音波作用或高能混

合而分散於溶劑內。所用溶劑含量需被選擇以使矽烷試劑之濃度(添加時)一般不超過總溶劑之約10%。

容納矽石/溶劑混合物之容器可以乾燥氮氣沖刷，然後，矽烷試劑被引入反應容器內。添加之試劑含量係依矽石表面積及矽石之表面矽醇濃度而定。當選擇反應條件時，需考量其反應性。例如，烷氧基矽烷係比鹵基矽烷對兆物較不具反應性。因此，反應時間及溫度可於考量所用試劑後調整。此等條件之決定係於熟習此項技藝者之能力內。典型上，於氮氣下之約6小時或更久之迴流係必需的。若於室溫(而非高溫)實行，較長反應時間可能需要。基本上，且如所知般，烷氧基或鹵素基與SiOH基反應而形成Si-O-C鍵。

反應完全後，產物材料可被過濾且以過量溶劑清洗，然後乾燥。此一般程序可被實行以製造於依據此間教示使用之塗覆組成物。此反應亦可於未使用過量試劑下實行，因此，去除藉由清洗而移除過量試劑之必要性。甲醇係較佳溶劑；其小量可保留於產物內，因為其與一般於其後塗覆步驟中使用之水互容。

舉例而言，於經改質之矽石之製造中，約40克之欲被改質之矽石於約110°C之真空中乾燥隔夜以移除吸附之濕氣。然後，經乾燥之矽石被冷卻至室溫。其次，約500毫升之甲醇於硫酸鈣上乾燥。然後，經乾燥之矽石被混入經乾燥之甲醇內，且矽石藉由音波作用分散於甲醇內。乾燥之氮氣係以緩慢速率通至反應容器內，以去除周圍濕氣。矽

烷試劑其次被引至反應容器內；反應混合物於周圍溫度時攪拌或被迴流。

用於本發明之矽烷試劑含量係依矽石表面積、矽石之表面矽醇濃度，及試劑之官能性而定。用以完成雙官能性  
5 矽烷試劑(即，含有二個烷氧基或鹵素基)之反應所需之矽烷試劑含量(以克計)係以如下所示，其係以前段落中之例子為基準計，

$$40 \text{ 克} \times S \text{ 公尺}^2/\text{克} \times M \text{ 克/莫耳} \times 8 \text{ 微莫耳/公尺}^2 \times 10^6/2$$

10

其中，40克之矽石被改質，S=矽石表面積(公尺<sup>2</sup>/克)，M=矽石試劑之分子量(克/莫耳)，且矽石之表面矽醇濃度係8微莫耳/公尺<sup>2</sup>。因子2係來自一個雙官能性試劑分子係與二個矽醇基反應之假設。產物被過濾。若過量試劑被使用，其  
15 係藉由乾燥甲醇清洗而移除。無論如何，產物其後被乾燥。

所揭露實施例之經改質矽石及印刷媒體及方法之結合解決習知技藝之挑戰，因為矽石表面之對影像褪色之任何催化活性係藉由矽石之化學改質而被去除。此改良塗層之影像褪色及耐濕牢性之性質。換言之，對影像之著色劑分  
20 子提供較友善之化學環境。矽烷改質劑與墨水中之染料分子經由凡得瓦力產生交互作用，藉此，改良影像之耐濕氣牢度。於某些情況，改質劑之未經附接端載負一官能基(於某些情況係與著色劑分子具相反電荷)，其係與染料(著色劑)分子接合，藉此，與染料分子產生額外之交互作用，造成

影像之耐濕氣及耐水之牢性之進一步改良。

雖然上述有關於矽石之例子被提供，但其它陶瓷顏料及表面偶合反應於本發明之內容中亦可能。例如，氰尿酸氯化物係與醇(諸如，氧化鋁表面羥基或矽石表面矽醇)具高度反應性。使用此等反應性氯化物之一與矽石顏料表面偶合，二剩餘之反應性氯化物基可被用以附接安定劑基、固色劑基，或二者之混合物。氰尿酸氯化物提供可接受之偶合劑，因為每一氯具有選擇性之反應性，產生可預期之均一反應產物。經由異氰酸酯、酸氯化物及有機酸之偶合反應亦被提供。

陶瓷顏料已於習知技藝中作為用於無機多孔性媒體之塗覆組成物之一部份。但是，此等塗層一般需要添加黏合劑組成物，其係用以使組成物黏合在一起。進一步瞭解一般使用之黏合劑含量可藉由改質氧化鋁顆粒表面而重大地降低。可用於使陶瓷顏料黏合在一起作為塗覆組成物之典型黏合劑係聚乙烯基醇，即使其它乳化聚合物可被使用。藉由以一或更多種改質劑改質陶瓷顏料表面，可使用較少之黏合劑。相信此間所述之經改質之陶瓷顏料係藉由使此等材料附接至陶瓷顏料表面而使添加之黏合劑狀之材料之功效達最佳，藉此，降低包含過量或大量黏合劑之需求。使用較少黏合劑為所欲之一理由係因為塗層中太多黏合物存在於被印刷時會減少影像品質，因為太多之黏合劑會塗覆原本存在於陶瓷顏料之多孔性表面上之孔洞。再者，塗層中之太多黏合劑存在會增加塗層材料之黏度，因而使塗

覆方法更具挑戰性。再者，以任何上述實施例，因其係係陶瓷顏料表面進行化學改質，相對較均一分佈之鍵結層可被形成。因此，經化學改質之塗層不會阻塞原始陶瓷顆粒之微孔，且開的孔洞結構大部份被維持。

5 此間揭露之經改質之陶瓷顏料可藉由使用此項技藝已知之數種方法之任一者塗覆於媒體基材上。例如，空氣刀塗覆器、開軋塗覆器、手術刀、Meyer桿、滾軋、逆軋、凹槽輥塗覆器、分刷塗敷器、噴灑器等之使用可被實施。

舉例而言，第1圖提供以固色劑基22及安定劑基20改質  
10 之陶瓷顏料之示意代表物10。特別地，於此實施例之陶瓷顏料顆粒係具有表面矽醇基14之矽石12，即使亦可為具有表面羥基之氧化鋁或某些其它陶瓷顏料。四氯化矽16亦被顯示，且可與矽石12之矽醇基14反應。四氯化矽可具有通式 $\text{SiR}_4$ ，其中，R可水解基係氯，且n係4。於其它實施例，  
15 除氯外之其它鹵素與如上所述之烷氧基亦可被使用。矽醇基14與四氫化矽16之反應產物形成附接至具有三個剩餘可水解氯化物基之矽石12之矽烷基18，藉此，提供三個其間1至3個改質基可被附接之位置。於所示實施例，剩餘三個氯化物基之二個與2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇光安定劑經由其  
20 羥基鍵結基反應。另外，剩餘三個氯化物基之一與5-胺基-1-戊醇氯化氫22經由其羥基鍵結基而反應。形成之包含與矽石繫接之二個安定劑基及一個固定劑基之組成物24被顯示。於此實施例，氫氯酸係共價偶合方法之副產物。雖然安定劑基及固色劑基係經由共同之矽烷間隔物基結合至陶

瓷顏料，但此並非必需。

於上述實施例，經表面改質之砂石其後可被併於黏合劑內且塗覆於媒體基材(諸如，紙張)上。若含陰離子性染料之噴墨墨水被印刷於形成之經塗覆媒體表面上時，陰離子性染料可靜電性地吸引及離子性結合至結合至砂石12表面之陽離子固色劑22。此附接作用亦可促進固著之染料與相鄰偶合之光安定劑20之緊密締結。除第1圖所示者外，每一改質劑另可直接或經由不同之矽烷或矽氧烷間隔物基接合至共同之陶瓷顏料，其係個別如第2或3圖所示。

10 特別地，關於第2圖，經化學改質之陶瓷顏料30被顯示。陶瓷顏料顆粒32(諸如，氧化鋁顆粒)被顯示係以固色劑基34及安定劑基36而化學改質。無間隔物基存在。相反地，於第3圖，另一種化學改質之陶瓷顏料40被顯示。陶瓷顏料顆粒42(諸如，有機金屬顆粒)被顯示係藉由固色劑基46及安定劑基48而化學改質。於此實施例，間隔物基44(諸如，矽烷、矽氧烷，或其混合物)被顯示係存在。另外，一改質基型式可接直附接至陶瓷顏料，且另一改質劑型式可經由間隔物基而附接至陶瓷顏料。

### 實施例

20 下列實施例係例示現今所知之本發明較佳具體例。因此，此等實施例不應被認為本發明之限制，而僅係教示如何以現今實驗資料為基準施行本發明之最佳所知組成物。因此，代表示之數種組成物及其製造方法在此被揭露。

#### 實施例1

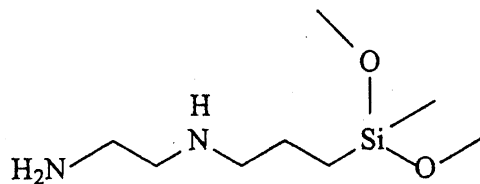
一系列可購得之經改質之矽石(可自 Waters, MA, USA 獲得, (其間, 活性基係胺基丙基、氰基丙基, 或十八烷基), 其包含相對應之未經改質之對兆物, 用於高效能液態色譜分析術)係使用聚乙烯基醇作為黏合劑且使用手塗覆於照相基材上。藉由適當混合此等主要顏色而形成之深藍色、黃色、紫紅色及紅色之線係以40密耳之起始寬度印刷。乾燥後, 印刷樣品於35°C之溫度及80%之相對濕度平衡4天。線寬度被測量。下表顯示因曝置於高溫及濕度而產生之線寬度增加。此增加係耐濕牢度之測量; 增加愈高, 則滲濕效能愈差。觀察到經改質之矽石係比未經改質對兆物更佳地實施。

第1表: 未經改質及改質之矽石之耐濕牢性比較

	未經改質	胺基丙基	氰基丙基	十八烷基
深藍色	2.8	0.7	1.1	1.3
黃色	16.1	3.8	6.1	5.3
紫紅色	8.6	1.9	4.8	2.3
紅色	17.4	3.7	7	3.5
綠色	8.3	1.2	3.2	1.2
藍色	21.7	3.1	8.3	5.5

### 實施例2

Degussa Huls, Waterford, NY出售之用於噴墨應用之矽石(Sipernat 310)係以下示試劑改質:



N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷

反應係於乾燥甲醇內且於乾燥氮氣下進行6小時。過量

試劑被用於此反應；因此，未反應之試劑以乾燥甲醇萃取出。產物被乾燥，且元素分析顯示其含有9%之碳含量，確認反應確實成功地完成。使用聚乙烯基醇作為黏合劑使產物塗覆於照相基材上。其影像褪色(耐光牢性及耐空氣牢性)與未經改質之對兆物相比較。對於實驗用之以紫紅色染料為主之墨水(紫紅色一般具有最差之影像褪色)，經改質之矽石具有28年之加速耐光牢性；於相同測試，未經改質之對兆物具有11年之耐光牢性。同樣地，於加速空氣褪色測試，相較於未經改質者，經改質之矽石顯示2至3倍之改良。

#### 10 實施例3-葡萄糖光安定劑以矽氧烷與偶合矽石顏料偶合

0.73克之Aerosil 380矽石顏料於150°C之真空下乾燥3.5小時，冷卻至室溫，且於燒瓶中以氮氣沖刷以除掉濕氣。約25毫升之二氯甲烷溶劑被添加至含有矽石之燒瓶，攪拌形成淤漿，且以氮氣清理10分鐘。於此溶液，0.2毫升之二氯四甲基矽氧烷(Aldrich)被添加，其後添加0.1毫升之三乙基胺。然後，溶液於室溫持續攪拌2.5小時。形成之溶液被離心處理10分鐘，且沈澱物以二氯甲烷清洗兩次。經清洗之沈澱物與20毫升二氯甲烷溶劑混合，其後添加0.4克之D-葡萄糖(Aldrich)及0.5毫升之三乙基胺，並於室溫攪拌  
15  
20 隔夜。葡萄糖上之一級醇被作為鍵結基。

#### 實施例4-葡萄糖光安定劑以矽烷與矽石顏料偶合

約20克之20.4%之Cabot O21矽石之固體水溶液與120毫克之二乙氧基二甲基矽烷(Aldrich)及120毫克之D-葡萄糖(Aldrich)混合。反應混合物於75°C持續攪拌2.5小時。

實施例5-二(2)個二胺基三唑光安定劑以氰尿酸氯化物與矽石顏料偶合

1.83克含量之Aerosil 90矽石於150°C乾燥3.5小時，冷卻至室溫，且於燒瓶內以氮氣沖刷以除掉濕氣。約32毫升之二氯甲烷溶劑被添加至含有矽石之燒瓶，攪拌形成淤漿，且以氮氣清除10分鐘。於此溶液，0.23克之氰尿酸氯化物(Aldrich)及0.25毫升之三乙基胺被添加並於室溫持續攪拌21小時。形成之溶液被離心處理10分鐘，且沈澱物以二氯甲烷清洗三次，然後再次以四氫呋喃清洗。形成之固體被添加至其間添加0.5克之二胺基三唑光安定劑及0.5克之碳酸鉀之35毫升的水。此混合物於75°C持續攪拌5小時，冷卻並以水充分清洗。二胺基三唑上之一級胺被作為鍵結基。

實施例6-三(3)個胺鹽固色劑以矽烷與矽石顏料偶合

約2.0克之Aerosil矽石於150°C乾燥3.5小時，冷卻至室溫，且於燒瓶內以氮氣清理以除掉濕氣。約32毫升之二氯甲烷溶劑被添加至含有矽石之燒瓶，攪拌形成淤漿，且以氮氣清理10分鐘。於此溶液，0.5克之四氯化矽(Aldrich)被添加，且於室溫持續攪拌16小時。形成之淤漿被離心處理10分鐘，且沈澱物以30毫升二氯甲烷清洗兩次。此時，與矽石反應之矽烷具有三個未反應之氯矽烷基。以矽烷處理之矽石與於25毫升二氯甲烷內之1.0克5-胺基-1-戊醇氯化氫(藉由以氫氯酸中和5-胺基-1-戊醇而製得)混合。反應混合物於50°C攪拌6小時，冷卻至室溫，且以25毫升二氯甲烷清

## 伍、中文發明摘要：

以陶瓷顏料為主之經化學改質之多孔性塗層可用以促進噴墨影像印刷之影像持久性。特別地，一種多孔性經塗覆之媒體基材(其包含一媒體基材，其具有塗覆於其上之多孔性塗層，其包含一含有固色劑配位基及/或安定劑配位基(每一者係共價附接至陶瓷顏料)之經配位基改質之陶瓷顏料)被揭露。另外，用於製造持久性噴墨影像之方法及系統亦被提供。

## 陸、英文發明摘要：

Ceramic pigment-based, chemically-modified porous coatings can be used for enhancing image permanence of ink-jet image printing. Specifically, a porous coated media sheet, comprising a media substrate, having a porous coating thereon comprising a ligand-modified ceramic pigment (10) including a fixer ligand (46) and/or a stabilizer ligand (48), each covalently attached to the ceramic pigment (12) is disclosed. Additionally, a method and a system for preparing permanent ink-jet images is also provided.

**拾、申請專利範圍：**

1.一種促進印刷於噴墨媒體上之噴墨影像之影像持久性之方法，包含：

5 (a)以選自固色劑配位基、安定劑配位基及其等之混合物所組成族群之一配位基改質一陶瓷顏料之表面；

(b)以該陶瓷顏料塗覆一媒體基材而形成一經塗覆之媒體基材；以影像形式使噴墨墨水噴墨於該經塗覆之媒體基材上，其中，該噴墨墨水之組成物與至少一配位基進行交互作用，藉此，提供促進之影像持久性。

10 2.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該陶瓷顏料係選自矽石、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋅，及有機金屬材料所組成之族群。

3.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該陶瓷顏料係以至少二不同配位基改質。

15 4.如申請專利範圍第3項之方法，其中，該數個配位基包含至少一固色劑配位基及至少一安定劑配位基。

5.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該塗覆步驟係於該改質步驟後發生。

20 6.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該改質步驟係於該塗覆步驟後發生。

7.如申請專利範圍第1項之方法，其中，該配位基係經由一矽烷基或一矽氧烷基附接至該陶瓷顏料。

8.一種用於依據申請專利範圍第1項之方法製造持久性噴墨墨水影像之系統，包含：

(a)該經塗覆之媒體基材，其包含藉由該配位基改質之該陶瓷顏料；

(b)一噴墨墨水，其包含當使該噴墨墨水印刷於該經塗覆之媒體基材上時用於與該經塗覆之媒體基材進行交互作用而建構之組成物。

9.如申請專利範圍第8項之系統，其中，該組成物係一陰離子性染料，且該經塗覆之媒體基材包含一共價附接至該陶瓷顏料之陽離子性固色劑配位基。

10.如申請專利範圍第9項之系統，其中，該經塗覆之媒體基材進一步包含一共價附接至該陶瓷顏料之安定劑配位基。

11.如申請專利範圍第10項之系統，其中，該固色劑配位基及該安定劑配位基係經由矽烷或矽氧烷間隔物基共同附接至該陶瓷顏料。

12.一種與申請專利範圍第1項之方法使用之多孔性經塗覆之媒體片材，包含：

(a)該媒體基材，其已於其上塗覆

(b)一多孔性塗層，其包含共價附接該配位基形成包含該固色劑配位基及該安定劑配位基之經配位基改質之陶瓷顏料之該陶瓷顏料。

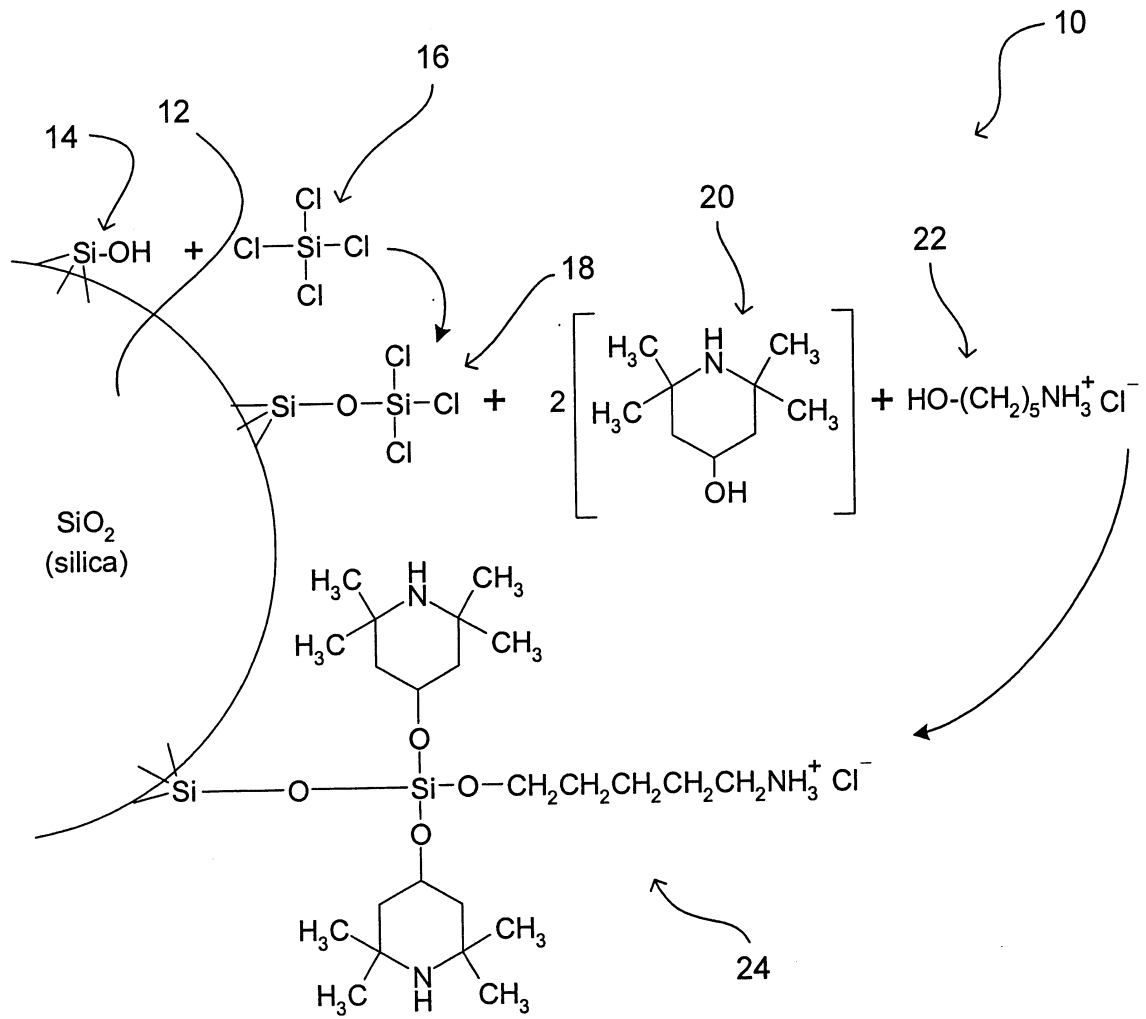
13.如申請專利範圍第12項之多孔性媒體片材，其中，該固色劑配位基及該安定劑配位基每一者係經由矽烷或矽氧烷間隔物基附接至該陶瓷顏料。

14.如申請專利範圍第13項之多孔性媒體片材，其中，該固

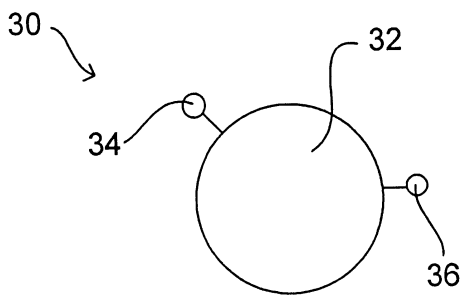
色劑配位基及安定劑配位基每一者係經由相同之矽烷或矽氧烷間隔物基附接至該陶瓷顏料。

15.如申請專利範圍第12項之多孔性媒體片材，其中，該固色劑配位基係選自一級胺、二級胺、三級胺、聚胺、四級  
5 銨、鹼土金屬、羧酸鹽及磺酸鹽所組成之族群。

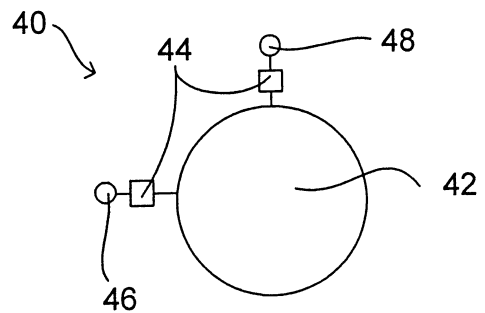
16.如申請專利範圍第12項之多孔性媒體片材，其中，該安定劑配位基係選自酚、經取代之酚、胺、醇、多元醇、糖、糖衍生物、羥基胺、胺氧化物、含硫之無機鹽、醯胺、聚醯胺、尿素、含硫之雜環物、含氮之雜環物、含硫及氮之  
10 雜環物、抗壞血酸及其等之混合物所組成之族群。



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第( 1 )圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 10... ..經改質之陶瓷顏料之示意代表物
- 12... ..矽石
- 14... ..矽醇基
- 16... ..四氯化矽
- 18... ..矽烷基
- 20... ..安定劑基
- 22... ..固色劑基
- 24... ..組成物

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

洗兩次。

實施例7-二(2)個胺鹽固色劑及一(1)個二胺基三唑光安定劑  
以矽烷與矽石顏料偶合

約2.0克之Aerosil矽石顏料於150°C乾燥3.5小時，冷卻  
5 至室溫，且於燒瓶內以氮氣沖刷以除掉濕氣。約32毫升之  
二氯甲烷溶劑被添加至含有矽石之燒瓶，攪拌形成淤漿，  
且以氮氣氫理10分鐘。於此溶液，0.50克之四氯化矽(Aldrich)  
被添加且於室溫持續攪拌16小時。形成之淤漿被離心處理  
10分鐘，且沈澱物以30毫升二氯甲烷清洗兩次。此時，與  
10 矽石反應之矽烷具有三個未反應之氯矽烷基。以矽烷處理  
之矽石與於25毫升二氯甲烷內之1.0克5-胺基-1-戊醇氯化  
氫(以氫氯酸中和5-胺基-1-戊醇而製得)及1.0克二胺基三唑  
混合。反應混合物於50°C攪拌6小時，冷卻至室溫，且以25  
毫升一氯甲烷清洗兩次。

15 雖然本發明以參考某些較佳具體例而描述，但熟習此  
項技藝者會瞭解各種不同之改質、改變、省略及取代可於  
未偏離本發明精神下為之。因此，本發明僅欲以所附申請  
專利範圍之範圍而限制。

### 【圖式簡單說明】

20 第1圖於本發明之一實施例中提供以固色劑基及安定  
劑基改質之陶瓷顏料之示意代表物；

第2圖於本發明之另一實施例中顯示經化學改質之陶  
瓷顏料，其中一陶瓷顏料顆粒被顯示係以一固色劑基及一  
安定劑基化學改質；及

第3圖於本發明之又另一實施例中顯示另一種化學改質之陶瓷顏料，其中一陶瓷顏料顆粒被顯示係以一固色劑基及一安定劑基化學改質。

**【圖式之主要元件代表符號表】**

- 10.....經改質之陶瓷顏料之示意代表物
- 12.....矽石
- 14.....矽醇基
- 16.....四氯化矽
- 18.....矽烷基
- 20.....安定劑基
- 22.....固色劑基
- 24.....組成物