

公告本
-----

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97107P42

B01J13/14, (2006.01)

※ 申請日期： 97.3.6

※IPC 分類：B01F17/00 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

製備經包囊之顆粒狀固體之方法

PROCESS FOR PREPARING AN ENCAPSULATED PARTICULATE  
SOLID

## 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 1 人)

姓 名：(中文/英文)

查理斯 魯伯特 麥音泰瑞

MCINTYRE, CHARLES RUPERT

國 籍：(中文/英文)

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；2007年03月07日；0704335.9

2.

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：

本發明係關於一種使用環氧官能交聯劑及羧酸官能分散劑製備經包囊之顆粒狀固體之方法，其特徵在於係在硼酸鹽化合物存在下進行交聯。舉例而言，所得固體適用於噴墨印刷墨水，其中可獲得高光學密度印刷品。

## 六、英文發明摘要：

A process for preparing an encapsulated particulate solid using an epoxy functional cross-linking agent and a carboxylic acid functional dispersant characterised in that the crosslinking is performed in the presence of a borate compound. The resultant solids are useful in, for example, ink jet printing inks where high optical density prints may be obtained.

**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】

本發明係關於一種製備分散於液體介質中之經包囊之顆粒狀固體之方法，係關於經分離之經包囊之顆粒狀固體，且係關該等固體於墨水，尤其噴墨印刷墨水中之用途。

### 【先前技術】

許多墨水、研磨漿、油漆及其類似物需要有效分散劑以使顆粒狀固體均勻分散於液體媒劑中。液體媒劑可在高極性(例如水)至高非極性液體(例如甲苯)範圍內變化。已知分散劑傾向於僅與一定極性範圍內之液體媒劑一起有效發揮作用。超出該等極性，顆粒狀固體通常絮凝。因此，已研發一系列分散劑用於不同極性之液體介質。尤其難於製備可在包含水及實質量之有機溶劑之液體介質中成功穩定顆粒狀固體之分散劑。

習知分散劑藉由物理相互作用吸附於顆粒狀固體之表面上。許多習知分散劑具有可能因較強烈吸附材料而易於自顆粒狀固體表面移位且此可導致分散液不穩定及絮凝之缺點。

與習知分散劑有關之問題可藉由在交聯分散劑內包囊顆粒狀固體來部分解決。用交聯分散劑包囊顆粒狀固體之方法通常在液體介質中進行。將可交聯分散劑與分散於液體介質中之顆粒狀固體混合，分散劑隨後吸附於顆粒狀固體表面上且分散劑隨後可利用交聯劑經由其可交聯基團交聯以致該分散劑"固定"於顆粒狀固體上。該方法描述於以

WO 2006064193 公開之吾人國際專利申請案中。

儘管 WO 2006064193 中所述之方法提供極佳結果，但仍存在對提高該技術之不斷需要。現已發現在交聯步驟期間存在硼酸化合物可產生該等改良。

### 【發明內容】

根據本發明之第一態樣，提供一種製備分散於液體介質中之經包囊之顆粒狀固體之方法，其包含在顆粒狀固體及液體介質存在下使分散劑與交聯劑交聯，藉此使顆粒狀固體包囊於交聯分散劑內，其中：

- a) 分散劑具有至少一個羧酸基團；
- b) 交聯劑具有至少兩個環氧基；及
- c) 交聯係在硼酸化合物存在下進行。

迄今為止，硼酸化合物已用於許多與本發明無關之用途。舉例而言，有時將硼酸溶解於醇中且被戲火者及火舞者用以獲得亮綠火焰。

亦已將硼酸用於處理酵母菌及真菌感染(諸如念珠菌病)及用以預防香港腳。亦已將硼酸用作用於殺死蟑螂、白蟻、火蟻、跳蚤及其他昆蟲之殺蟲劑。

顆粒狀固體可包含且較佳為不溶於液體介質之無機或有機顆粒狀固體材料或其混合物。

合適顆粒狀固體之實例為無機及有機顏料；用於油漆及塑膠材料之增量劑及填充劑；不溶解該等染料之液體介質中之分散性染料及水溶性染料；光學增亮劑；用於溶劑染浴、墨水及其他溶劑施用系統之紡織助劑；顆粒狀陶瓷材

料；磁性顆粒(例如，用於磁性記錄媒體)；殺生物劑；農用化學品及藥物。

顆粒狀固體較佳為著色劑，更佳為顏料。

較佳顆粒狀顏料為有機顏料，例如 Third Edition of the Colour Index(1971)及其後續修訂本及增補中在標題為 "Pigments" 之章內所述之任何類別之顏料。有機顏料之實例為偶氮(包括雙偶氮及縮合偶氮)、硫靛藍、靛蔥醌、異靛蔥醌、蔥嵌蔥醌、蔥醌、異聯苯并蔥酮、三苯二噁嗪、喹吡啶酮及酞菁系列之有機顏料，尤其是銅酞菁及其核鹵化衍生物，以及酸性、鹼性及媒染染料之色澱。儘管通常認為碳黑係無機的，但碳黑之分散特性表現得更類似有機顏料且為合適顆粒狀固體之另一實例。較佳有機顏料為酞菁(尤其銅酞菁顏料)、偶氮顏料、靛蔥醌、蔥嵌蔥醌、喹吡啶酮及碳黑顏料。

較佳無機顆粒狀固體包括：增量劑及填充劑，例如滑石、高嶺土、二氧化矽、重晶石及白堊；顆粒狀陶瓷材料，例如氧化鋁、二氧化矽、氧化鋯、二氧化鈦、氮化矽、氮化硼、碳化矽、碳化硼、混合氮化矽-鋁及金屬鈦酸鹽；顆粒狀磁性材料，例如過渡金屬之磁性氧化物，尤其鐵及鉻之磁性氧化物(例如  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及摻雜鈷之氧化鐵)、氧化鈣、鐵氧體(尤其銀鐵氧體)；及金屬顆粒，尤其金屬鐵、鎳、鈷及其合金。

在本發明之方法用以製造用於墨水(例如噴墨印刷墨水)中之經包囊之顆粒狀固體分散液的情況下，顏料較佳為青

色、洋紅色、黃色或黑色顏料。顆粒狀固體可為單一化學物質或包含兩種或兩種以上化學物質之混合物(例如包含兩種或兩種以上不同顏料之混合物)。換言之，可將兩種或兩種以上不同顆粒狀固體用於本發明之方法中。

液體介質可為非極性的但較佳為極性的。例如 *Journal of Paint Technology*，第38卷，1966，第269頁中Crowley等人之標題為 "A Three Dimensional Approach to Solubility" 之論文中所述，"極性"液體介質一般能夠形成中等至強鍵結。極性液體介質一般如上述論文中所定義具有5個或5個以上之氫鍵數。

合適極性液體介質之實例包括醚、二醇、醇、多元醇、醯胺及尤其水。

較佳地，液體介質為或包含水，因為此傾向於產生尤其穩定及精細之經包囊之顆粒狀固體。液體介質較佳包含1至100重量%，更佳10至100重量%，尤其20至90重量%且更尤其30到80重量%之水。剩餘物較佳為一或多種極性有機液體。

較佳非極性液體介質包括非鹵化芳族烴(例如甲苯及二甲苯)；鹵化芳族烴(例如氯苯、二氯苯及氯甲苯)；非鹵化脂族烴(例如，含有6個或6個以上碳原子之直鏈及支鏈脂族烴，其包括完全及部分飽和脂族烴)；鹵化脂族烴(例如二氯甲烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烷)；天然非極性液體(例如植物油、向日葵油、亞麻仁油、萜類及脂肪酸甘油酯)；及其組合。



液體介質可包含液體混合物，該液體可為極性或非極性液體。較佳為液體介質之至少一種組份為極性液體且更佳為液體介質之所有組份為極性液體。

當液體介質包含一種以上液體時，該液體介質可為多相液體(例如液-液乳液)形式但較佳為單相(均質)液體形式。

較佳地，非水極性液體可與水混溶。

在一較佳實施例中，液體介質包含水及可與水混溶之有機液體。該液體介質因其有助於溶解及/或分散廣泛範圍之交聯劑而較佳。

摻入液體介質中之較佳可與水混溶之有機液體包括C<sub>1-6</sub>烷醇，較佳甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、環戊醇及環己醇；直鏈醯胺，較佳二甲基甲醯胺或二甲基乙醯胺；可與水混溶之醚，較佳四氫呋喃及二噁烷；二醇，較佳具有2至12個碳原子之二醇，例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇及硫代二甘醇，及寡聚烷二醇及聚烷二醇，較佳二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇及聚丙二醇；三醇，較佳甘油及1,2,6-己三醇；二醇之單C<sub>1-4</sub>烷基醚，較佳具有2至12個碳原子之二醇之單C<sub>1-4</sub>烷基醚，尤其2-甲氧基乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(2-乙氧基乙氧基)-乙醇、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙醇、2-[2-(2-乙氧基乙氧基)-乙氧基]-乙醇及乙二醇單烯丙基醚；環醯胺，較佳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。

液體介質較佳包含水及兩種或兩種以上，尤其2至8種可與水混溶之有機液體。

尤其較佳可與水混溶之有機液體為環醯胺，尤其2-吡咯啉酮、N-甲基-吡咯啉酮及N-乙基-吡咯啉酮；二醇，尤其1,5-戊二醇、乙二醇、硫代二甘醇、二乙二醇及三乙二醇；及二醇之單C<sub>1-4</sub>烷基醚及C<sub>1-4</sub>烷基醚，更佳具有2至12個碳原子之二醇之單C<sub>1-4</sub>烷基醚，尤其2-甲氧基-2-乙氧基-2-乙氧基乙醇；及甘油。

當水與可與水混溶之有機液體均存在於液體介質中時，水與可與水混溶之有機液體之重量比較佳為99:1至5:95，更佳95:5至50:50，尤其95:5至75:25。

液體介質較佳不與交聯劑或分散劑反應。因此，液體介質較佳大體上不含具有胺、亞胺、硫醇、羧酸或環氧基之組份。

分散劑較佳每分子具有兩個或兩個以上且尤其10個或10個以上羧酸基團。

當交聯劑具有兩個環氧基時，分散劑較佳具有10個或10個以上羧酸基團。

羧酸基團可以游離酸(-COOH)形式或以鹽形式存在於分散劑中。鹽可為(例如)，金屬離子、銨、經取代之銨、四級銨或吡啶鹽。

較佳地，分散劑包含且更佳為聚合物。較佳地，分散劑包含且更佳為聚胺基甲酸酯、聚酯或更佳聚乙烯分散劑。分散劑可為可物理摻合或化學鍵結在一起(例如接枝)之聚

合物之組合。

較佳藉助於共聚合含有至少一個羧酸基團之單體而將羧酸基團併入聚合分散劑中。較佳聚乙烯分散劑包含至少一種來自衣康酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、丁烯酸，更佳甲基丙烯酸、丙烯酸及丙烯酸 $\beta$ 羧基乙酯之單體殘基。

在聚胺基甲酸酯之情況下，併入羧酸基團之較佳方法為共聚合具有受阻羧酸基團之二醇。該二醇之較佳實例為二羥甲基丙酸。

具有至少一個羧酸基團之聚酯可藉由使二醇單體與過量之二羧酸單體反應來製備。亦可藉由使具有受阻羧酸基團之二醇(如上所述)與二羧酸單體共聚合來併入羧酸基團。

分散劑中之羧酸基團之功能主要是與交聯劑中之環氧基交聯。此外，任何未反應之羧酸基團可有助於穩定最終經包囊之顆粒狀固體以防絮凝及凝集。在極性及更尤其水性介質中羧酸基團可有效作為穩定基團。

在羧酸基團為唯一用以穩定分散於液體介質中之最終經包囊之顆粒狀固體之基團的情況下，較佳具有對於環氧基莫耳過量之羧所基團以確保交聯反應已完成之後未反應之羧酸基團剩餘。在一實施例中，羧酸基團之莫耳數與環氧基之莫耳數之比較佳為10:1至1.1:1，更佳5:1至1.1:1且尤其較佳3:1至1.1:1。

分散劑可視情況具有其他穩定基團。穩定基團以及該等基團之量的選擇很大程度上視液體介質之性質而定。穩定基團傾向於性質上為親水性的(例如用於極性介質)或性質

上為疏水性的(例如用於非極性介質)。

較佳聚合分散劑係衍生自親水性與疏水性單體。

親水性單體為包含可為離子或非離子基團之親水性基團的彼等單體。離子基團可為陽離子的但較佳為陰離子的。陽離子與陰離子基團均可存在於分散劑中以得到兩性穩定。較佳陰離子基團為苯氧基、磺酸基團、硫酸基團、膦酸基團、多磷酸基團及磷酸基團，如上文所述其可為游離酸或鹽形式。較佳陽離子基團為四級銨、苯甲煙銨、胍、雙胍及吡錠。此等可為諸如氫氧化物、硫酸鹽、硝酸鹽、氯化物、溴化物、碘化物及氟化物之鹽形式。較佳非離子基團為糖苷、醣、吡咯啉酮、丙烯醯胺且尤其為羥基及聚(環氧烷)基團，更佳為聚(環氧乙烷)或聚(環氧丙烷)基團，尤其式 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 或 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}_{1-4}$ 烷基之基團，其中 $n$ 為3至200(較佳4至20)。分散劑可含有遍布分散劑之單一非離子基團，數種非離子基團或一或多種含有非離子基團之聚合鏈。可使用諸如聚乙醇醇、聚羥基官能丙烯酸樹脂及纖維素之聚合鏈併入羥基。可使用諸如聚環氧乙烷之聚合鏈併入伸乙氧基。

疏水性單體為包含疏水性基團之彼等單體。

較佳疏水性基團主要為包含少於3個且更佳無親水性基團之煙、碳氟化合物、聚 $\text{C}_{3-4}$ 伸烷氧基及烷基矽氧烷。疏水性基團較佳為 $\text{C}_3\text{-C}_{50}$ 鏈或環氧丙烷，其可側接於疏水性單體或處於疏水性單體鏈中。

在聚合分散劑之狀況下，其可為均聚物，但更佳為共聚

物。

聚合分散劑較佳包含無規聚合物(具有統計學短嵌段或區段)但可包含嵌段或接枝聚合物(具有較長嵌段或區段)。聚合分散劑亦可包含交替聚合物。聚合分散劑可為支鏈或星形的，但較佳為直鏈的。聚合分散劑可具有兩種或兩種以上區段(例如嵌段及接枝共聚物)，但較佳為無規的。

在聚合分散劑具有兩種或兩種以上區段之實施例中，較佳為相對於彼此至少一種區段為疏水性的且至少一種區段為親水性的。製備親水性及疏水性區段之較佳方法為分別共聚合親水性及疏水性單體。在分散劑具有至少一種親水性區段及至少一種疏水性區段之情況下，羧酸基團可位於疏水性區段中，親水性區段中或兩者中。

可藉由任何合適方法來製備聚乙烯分散劑。製備聚乙烯分散劑之較佳方法為自由基聚合乙烯系單體，尤其(甲基)丙烯酸酯及含有芳基之乙烯系單體，諸如乙烯基萘且尤其苯乙烯類單體。合適自由基聚合方法包括(但不限於)懸浮液聚合、溶液聚合、分散液聚合及較佳乳液聚合。較佳地，在包含水之液體組合物中進行乙烯系聚合。

較佳聚乙烯分散劑包含來自一或多種(甲基)丙烯酸酯單體之殘基。

聚乙烯分散劑較佳為共聚物。

含有親水性單體與疏水性單體之殘基之共聚聚乙烯分散劑較佳大體上不含區段。可藉由(例如)自由基共聚合方法製備共聚聚乙烯分散劑，其中區段長度通常在統計學上極短或

實際上不存在。通常將該等稱為"無規"聚合。具有區段之共聚乙烯分散劑可藉由諸如活性聚合及尤其基團轉移聚合、原子轉移聚合、大分子單體聚合、接枝聚合及陰離子或陽離子聚合之聚合方法來製備。

合適親水性乙烯系單體包括非離子及離子乙烯系單體。

較佳非離子乙烯系單體為含有醚、糖苷、醯胺、吡咯啉酮及尤其羥基及乙氧基之乙烯系單體。

非離子乙烯系單體之較佳實例包括羥基丙烯酸乙酯、羥基甲基丙烯酸乙酯、乙烯吡咯啉酮、乙氧基化(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯醯胺。

合適離子乙烯系單體可為陽離子的但較佳為陰離子的。

較佳陰離子乙烯系單體為包含可為游離酸形式或其鹽形式之磷酸基團及/或磺酸基團之乙烯系單體。鹽之類型係如上文所述。較佳實例為苯乙烯磺酸、乙烯基苯甲基磺酸、乙烯基磺酸、丙烯醯氧基烷基磺酸(例如，丙烯醯氧基甲基磺酸、丙烯醯氧基乙基磺酸，丙烯醯氧基丙基磺酸及丙烯醯氧基丁基磺酸)、甲基丙烯醯氧基甲基磺酸、甲基丙烯醯氧基乙基磺酸、甲基丙烯醯氧基丙基磺酸及甲基丙烯醯氧基丁基磺酸、2-丙烯醯胺基-2-烷基磺酸(例如，2-丙烯醯胺基-2-甲基乙磺酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸及2-丙烯醯胺基-甲基丁磺酸)、2-甲基丙烯醯胺基-2-烷基磺酸(例如，2-甲基丙烯醯胺基-2-甲基乙磺酸、2-甲基丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸及2-甲基丙烯醯胺基-2-甲基丁磺酸)、單-(丙烯醯氧基烷基)磷酸酯(例如，單(丙烯醯

氧基乙基)磷酸酯及單(3-丙烯醯氧基丙基)磷酸酯)及單(甲基丙烯醯氧基烷基)磷酸酯(例如,單(甲基丙烯醯氧基乙基)磷酸酯及單(3-甲基丙烯醯氧基丙基)磷酸酯)。

較佳陽離子乙烯系單體為包含四級胺、吡啶、胍及雙胍基團之乙烯系單體。

較佳疏水性乙烯系單體不具有親水性基團。較佳疏水性乙烯系單體包括C<sub>1-20</sub>烴基(甲基)丙烯酸酯、丁二烯、苯乙烯及乙烯基萘。尤其較佳為C<sub>4-20</sub>烴基(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸月桂酯及丙烯酸硬脂醯基酯。尤其較佳疏水性乙烯系單體為甲基丙烯酸2-乙基己酯。此等疏水性乙烯系單體中之烴基可為支鏈的,但較佳為直鏈的。

聚酯通常係藉由酯化二羧酸與二醇來製備。替代羧酸,可使用酸氯化物、酸酐或酸之烷基(通常甲基或乙基)酯。可使用少量單官能單體及/或三官能或更高官能度之單體。可使用羧酸及/或醇之混合物。製備聚酯之另一途徑為熟知之環內酯(諸如己內酯)開環。可使己內酯聚合以得到可用於聚酯或聚胺基甲酸酯合成之二醇。

用於製備聚酯之較佳疏水性單體為含有C<sub>1-50</sub>伸烴基,更佳C<sub>4-50</sub>伸烴基及尤其C<sub>6-20</sub>伸烴基殘基之酯、酸、酸氯化物、酐、環內酯及醇。此等伸烴基殘基較佳包含伸烷基、伸環烷基、伸芳基、伸芳烷基及/或伸烷芳基。疏水性單體除聚酯聚合所需要之彼等基團外較佳不含有親水性基

團。其他較佳疏水性單體包括含有C<sub>3-4</sub>伸烷氧基(尤其伸丙氧基)、碳氟化合物及矽氧烷之疏水性單體。疏水性胺基甲酸酯、聚碳酸酯及聚乙烯可經製備具有羧酸基團或羥基以使其可併入聚酯中。

用於製備聚酯之較佳親水性單體含有未反應之羥基及/或酸基團，或伸乙氧基。尤其較佳為聚伸乙氧基二醇。

適用於製備聚酯之親水性單體可包含磺酸基團與羥基及/或羧酸基團，例如具有離子化磺酸酯基團之芳族二羧酸。尤其較佳為鈉代-5-磺基間苯二甲酸(SSIPA)。具有兩個或兩個以上易於經歷酯縮合反應之基團且具有一或多個磺酸基團之其他適用單體為具有至少一個磺酸基團之二羥基芳基單體。

引入親水性殘基之另一方法為併入有含有經保護親水性基團(諸如矽烷基化羥基)之聚酯單體，該基團在聚合之後脫除保護基。保護/脫除保護基之優點為可分別控制分子量及剩餘酸/羥基官能基。

聚胺基甲酸酯較佳藉由使二異氰酸酯與二醇縮合來製備。可使用少量單官能單體及/或三官能或更高官能度之單體。可使用異氰酸酯及/或醇之混合物。

用於製備聚胺基甲酸酯之較佳疏水性單體包括包含C<sub>1-50</sub>伸烴基，更佳C<sub>4-50</sub>伸烴基及尤其C<sub>6-20</sub>伸烴基殘基之異氰酸酯及醇。伸烴基殘基可包含伸烷基、伸環烷基、伸芳基、伸芳烷基及/或伸烷芳基殘基。疏水性單體除胺基甲酸酯聚合所需要之彼等基團外較佳不含有親水性基團。用於製



備聚胺基甲酸酯之其他較佳疏水性單體含有矽氧烷及碳氟化合物基團。疏水性聚碳酸酯、聚酯及聚乙烯可經製備具有異氰酸酯基團或羥基製備以使其可併入聚胺基甲酸酯中。

合適疏水性異氰酸酯之實例包括二異氰酸乙二酯、1,6-二異氰酸己二酯、異佛爾酮二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、1,4-二異氰酸苯二酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯及其氫化衍生物、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯及其氫化衍生物及1,5-二異氰酸萘二酯。可使用聚異氰酸酯之混合物，尤其甲苯二異氰酸酯之異構混合物或二苯基甲烷二異氰酸酯(或其氫化衍生物)之異構混合物，以及藉由引入胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、尿素、縮二脲、碳化二醯亞胺、脲酮亞胺或異三聚氰酸酯殘基改質之有機聚異氰酸酯。

較佳疏水性醇含有C<sub>3-4</sub>伸烷氧基(尤其伸丙氧基)、碳氟化合物、矽氧烷、聚碳酸酯及C<sub>1-20</sub>烴基聚(甲基)丙烯酸酯殘基。

用於製備聚胺基甲酸酯之疏水性二醇之較佳實例包括己二醇、環己二醇、伸丙氧基二醇、來自聚己內酯之二醇、來自聚戊內酯之二醇、聚C<sub>1-20</sub>烷基(甲基)丙烯酸酯二醇、矽氧烷二醇、碳氟化合物二醇及烷氧基化雙酚A二醇。

用於製備聚胺基甲酸酯之較佳親水性單體含有伸乙氧基、磺酸、磷酸或四級銨基團。含有磺酸基團之單體之較佳實例為雙(2-羥基乙基)-5-鈉代磺基間苯二甲酸酯。含有

四級銨基團之該等單體之較佳實例為四級銨鹽二醇，例如二甲醇二乙基溴化銨。酸性及/或四級銨基團可為如上文所述之鹽形式。含有伸乙氧基之較佳聚胺基甲酸酯單體為聚環氧乙烷二醇及尤其如EP 317,258中(其教示併入本文中)所述之聚氧伸烷基胺。

可藉由使用比異氰酸酯基團過量之羥基，將親水性殘基引入聚胺基甲酸酯中，以使聚合後所得親水性聚胺基甲酸酯含有未反應之羥基。此外，亦可使用含有經保護之親水性基團(諸如矽烷基化羥基)之單體。該等經保護基團可在聚合之後脫除保護基。

較佳為配合製備經包囊之顆粒狀固體之方法中所用之液體介質以及使用該經包囊之顆粒狀固體之任何最終目標組合物(例如墨水)中所用之液體媒劑來選擇分散劑。因此，例如，當經包囊之顆粒狀固體用於水性噴墨印刷墨水中時，分散劑較佳具有顯著親水性特徵。類似地，當經包囊之顆粒狀固體用於油基(非水性)油漆或墨水中時，分散劑較佳具有顯著疏水性特徵。

在一實施例中，在小於100°C之溫度及至少6之pH值下進行羧酸基團與環氧基之間的交聯反應。

在交聯劑具有一或多個寡聚分散基團之實施例中，分散劑可具有任何酸值，但其限制條件為其仍保留分散劑特徵且其限制條件為分散劑具有足夠之羧酸基團可與交聯劑有效交聯。

在交聯劑具有一或多個寡聚分散基團之實施例中，分散

劑較佳具有至少 125 mg KOH/g 之酸值。

在所有實施例中，分散劑之酸值 (AV) 較佳為 130 至 320 mg KOH/g 且更佳 135 至 250 mg KOH/g。已發現具有該等酸值之分散劑提供展示改良穩定性之所得經包囊之顆粒狀固體。在更難於分散顆粒狀固體及交聯劑具有少量及尤其不具有寡聚分散基團之情況下，此改良穩定性尤其適用於噴墨印刷中所用之要求較高的液體媒劑。

分散劑較佳具有 500 至 100,000，更佳 1,000 至 50,000 及其 1,000 至 35,000 之數量平均分子量。分子量較佳藉由凝膠滲透層析法 ("GPC") 量測。

分散劑並非必須完全可溶於液體介質中。亦即不必要為完全澄清及非散射性溶液。分散劑可以界面活性劑樣微胞形式凝集，從而得到於液體介質中之略微混濁之溶液。分散劑可為使得一定比例之分散劑傾向於形成膠體或微胞相。較佳為分散劑產生在靜置時不沈澱或分離之於液體介質中之均勻且穩定之分散液。

較佳為分散劑大體上可溶於液體介質而產生澄清或混濁之溶液。

較佳無規聚合分散劑傾向於得到澄清組合物，同時具有兩種或兩種以上區段之次佳聚合分散劑傾向於產生上述液體介質中之混濁組合物。

在本發明之一較佳實施例中，分散劑在交聯之前吸附於顆粒狀固體上以致形成相對穩定之分散液。隨後在硼酸化合物存在下使用交聯劑使此分散液交聯。本發明之此預吸

附及預穩定尤其不同於凝聚方法，藉由凝聚方法使聚合物或預聚物(非分散劑)與顆粒狀固體、液體介質及交聯劑混合，且僅在交聯進行期間或在交聯進行之後所得交聯聚合物沈澱於顆粒狀固體上。

在分散劑具有至少 125 mg KOH/g 之酸值之實施例中，交聯劑可不具有寡聚分散基團，但交聯劑較佳具有一或多個寡聚分散基團。

如本文所用之術語寡聚物不限於任何上限分子量或關於重複單位數目之任何上限。

具有一或多個寡聚分散基團之交聯劑增加所得經包囊之顆粒狀固體之穩定性。在更難於分散顆粒狀固體及/或分散劑具有小於 125 mg KOH/g 之酸值之情況下，此增加之穩定性尤其適用於噴墨印刷中所用之要求較高的液體媒劑。

寡聚分散基團較佳為或包含聚環氧烷，更佳聚 C<sub>2-4</sub> 環氧烷且尤其聚環氧乙烷。聚環氧烷基團提供改良所得經包囊之顆粒狀固體穩定性之硬脂酸穩定作用。

聚環氧烷較佳含有 3 至 200 個，更佳 5 至 50 個環氧烷且尤其 5 至 20 個環氧烷重複單位。

在所有實施例中，具有至少兩個環氧基之較佳交聯劑為表氯醇衍生物。

較佳交聯劑具有兩個環氧基。

具有兩個環氧基及零個寡聚分散基團之較佳交聯劑為乙二醇二縮水甘油醚、間苯二酚二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、氫化雙酚 A 二縮

水甘油醚及聚丁二烯二縮水甘油醚。

具有兩個環氧基及一或多個寡聚分散基團之較佳交聯劑為二乙二醇二縮水甘油醚、聚乙二醇二縮水甘油醚、二丙二醇二縮水甘油醚及聚丙二醇二縮水甘油醚。

具有三個或三個以上環氧基及零個寡聚分散基團之較佳交聯劑為山梨糖醇聚縮水甘油醚、聚甘油聚縮水甘油醚、異戊四醇聚縮水甘油醚、雙甘油聚縮水甘油醚、甘油聚縮水甘油醚及三羥甲基丙烷聚縮水甘油醚。

當分散劑僅包含一個羧酸基團時，交聯劑較佳為包含至少10個環氧基及視情況一或多個寡聚分散基團之聚合物。聚合交聯劑之較佳實例為包含(甲基)丙烯酸縮水甘油酯之聚乙烯共聚物。

較佳地，交聯劑可溶於液體介質中，尤其當液體介質為水性介質時。更佳地，交聯劑在水中之溶解度使得在25°C之溫度下含有1重量%交聯劑之水與交聯劑之混合物呈溶液形式。

已發現大體上不溶於液體介質之交聯劑傾向於引起顆粒狀固體凝結或凝聚。

交聯劑較佳具有一或多個乙二醇基團以有助於增溶交聯劑。

可使用一或多種交聯劑交聯分散劑中之羧酸基團。

當使用一種以上交聯劑時，此等可能具有相同或不同數目之環氧基。

較佳為存在於交聯劑中之僅有交聯基團為環氧基。

因此，在一實施例中，本發明提供一種製備分散於液體介質中之經包囊之顆粒狀固體之方法，其包含在顆粒狀固體及液體介質存在下使分散劑與交聯劑交聯，藉此使顆粒狀固體包囊於交聯分散劑內，其中：

- a) 分散劑具有至少一個羧酸基團；
- b) 交聯劑具有至少兩個環氧基及一或多個乙二醇基團；及
- c) 羧酸與環氧基之間的交聯反應係在小於 $100^{\circ}\text{C}$ 之溫度及至少6之pH值下在硼酸化合物存在下進行。

在另一實施例中，交聯劑具有一或多個寡聚分散基團且分散劑具有至少 $125\text{ mg KOH/g}$ 之酸值。已發現交聯劑中之寡聚分散基團與具有至少 $125\text{ mg KOH/g}$ 之酸值之分散劑之組合作用提供經包囊之顆粒狀固體在液體媒劑中之極佳穩定性。

已知羧酸基團與環氧基之間的反應可用作交聯方法。然而，該等反應傾向於在路易斯酸(Lewis acid)存在下及/或在低pH值(小於5)及在約 $150^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行。令人驚奇的是已發現當在至少6之pH值下使用硼酸化合物實現環氧基/羧酸交聯反應時，反應尤其良好地進行。

用於交聯之較低溫度為較佳，因為此產生顆粒狀固體於液體介質中較低程度之絮凝及粒度生長。較佳地，交聯反應在 $10^{\circ}\text{C}$ 至 $90^{\circ}\text{C}$ 且更佳 $30^{\circ}\text{C}$ 至 $70^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行。

用於交聯反應之pH值較佳為7至14，更佳7至12且尤其較佳8至11。

硼酸化合物較佳包含硼酸、偏硼酸、四硼酸或焦硼酸或其混合物或其鹽。

硼酸化合物之較佳鹽為銨鹽、經取代之銨鹽及鹼金屬鹽，尤其與氨、鈉、鋰、鉀之鹽或其混鹽。然而，較佳地硼酸化合物為或大體上為游離酸形式。尤其較佳為硼酸。

通常硼酸鹽包括結晶水且此等包括於本發明之範疇內。舉例而言，焦硼酸二鈉通常具有10個結晶水且可以 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 形式購得。

在交聯反應起始之前，分散劑中之羧酸基團可如上文所述為鹽及/或游離酸形式。然而，為在 $100^\circ\text{C}$ 以下之溫度下更好地實現羧酸基團與環氧基之間的反應，已發現重要的為至少一些羧酸基團係以鹽形式存在。鹽形式可藉由在交聯之前調節(本發明之第一態樣之方法中所存在之所有組份之)pH值至至少為6來獲得。

可藉由添加任何合適鹼進行pH值調節。較佳鹼包括金屬氫氧化物、金屬氧化物、金屬碳酸鹽以及胺、經取代之胺及烷醇胺。尤其較佳之鹼為鹼金屬氫氧化物、氨、三乙基胺及三乙醇胺。尤其較佳之鹼金屬氫氧化物為氫氧化鉀。

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

較佳地，藉由包含混合顆粒狀固體、分散劑、交聯劑及液體介質之方法來進行交聯。

可藉由任何合適方法(例如振盪、攪拌等)混合組份。

較佳地，藉由包含混合包含指定比例之以下組份之組合

物之方法來進行交聯：

- a) 30至99.7份，較佳50至97份液體介質；
- b) 0.1至50份，較佳1至30份顆粒狀固體；
- c) 0.1至30份，較佳1至30份分散劑；
- d) 0.001至30份，較佳0.01至10份交聯劑；
- e) 該交聯劑中每莫耳環氧基使用0.5至5莫耳當量硼酸化合物；

其中份數係以重量計且各份之和 $a)+b)+c)+d)+e)=100$ 。

組合物較佳含有每莫耳交聯劑中之環氧基0.75至4莫耳當量，更佳0.9至3莫耳當量之硼酸化合物。舉例而言，若組合物含有1莫耳二環氧化物，則此需要1至10莫耳硼酸化合物以滿足交聯劑中每莫耳環氧基使用0.5至5莫耳當量之硼酸化合物之要求。類似地，若組合物含有0.2莫耳三環氧化物，則此需要0.45至2.4莫耳硼酸化合物以滿足每莫耳交聯劑中之環氧基0.75至4莫耳當量之硼酸化合物之要求。

可以任何順序或同時混合顆粒狀固體、液體介質及分散劑。可使混合物經歷機械處理以將顆粒狀固體之粒度減小至所要尺寸，例如藉由球磨、珠磨、砂磨或藉由更精細之技術，諸如超音波處理、微流體化(使用Microfluidics™機器)或使用流體動力空化(例如使用CaviPro™裝置)直至形成分散液。可獨立地或以與液體介質及/或分散劑之混雜物處理顆粒狀固體來減小其粒度。隨後可添加剩餘組份以提供適用於本發明之混合物。



若需要，可在交聯之前過濾或離心混合物以移除任何不良分散或過大之顆粒狀材料。詳言之，該方法較佳包含在交聯之前較佳經由具有微孔尺寸小於10微米，更佳小於5微米且尤其小於1微米之過濾器過濾包含分散劑、顆粒狀固體及液體介質之混合物。

若在機械處理顆粒狀固體期間存在交聯劑，則此可能在已充分減小固體粒度之前導致分散液之不當預交聯。當在分散劑及液體介質存在下研磨顆粒狀固體時，溫度較佳不大於40°C且尤其不大於30°C。

較佳在用以減小顆粒狀固體粒度之任何機械處理之後將交聯劑添加至包含顆粒狀固體、分散劑及液體介質之混合物中。在添加交聯劑的同時可能發生交聯，但更佳為至少大部分交聯係在添加交聯劑完成之後發生。此有利於更均勻地分散交聯劑遍布組合物且產生更均勻之交聯。

為抑制在將交聯劑添加至包含顆粒狀固體、分散劑及液體介質之混合物中時的交聯，較佳在40°C以下且尤其30°C以下之溫度下將交聯劑添加至該混合物中。

該方法較佳產生具有大於添加交聯劑之前顆粒狀固體之Z-平均粒度至多50%之Z-平均粒度的經包囊之顆粒狀固體。

較佳地，經包囊之顆粒狀固體具有小於500 nm，更佳10至500 nm且尤其10至300 nm之Z-平均粒度。通常，具有小於500 nm之Z-平均尺寸之顆粒狀固體難以有效穩定。此尺寸之顆粒狀固體尤其適用於油漆及墨水，尤其噴墨印刷墨

水。

Z平均粒度可藉由任何已知方法來量測，但較佳方法為藉由可自Malvern™或Coulter™購得之光子相關光譜裝置。

本發明之方法能夠在適中溫度下且在具有良好毒理學概況之交聯劑存在下進行。該方法提供降低程度之凝集及/或絮凝及顆粒狀固體粒度之最低生長。此方法因此尤其適用於小粒度具有重要性之應用中。舉例而言，在噴墨印刷中，大顆粒係不當的，因為其可能阻塞列印頭中所用之微小噴嘴。本發明之方法尤其適用於提供用於印刷品需要良好光學密度之噴墨印刷之經包囊之顆粒狀固體。由於某種目前不能解釋的原因，藉由當前之方法所製備之分散液可用於多種不同基材上之墨水中以得到深顏色印刷品。此外，能夠使用低溫使得能夠包囊及分散溫度敏感性顆粒狀固體(例如藥物及農用化學品)。

在包囊製程期間可能形成之任何少量凝集及絮凝材料較佳藉由過濾及稱重留在過濾器上之乾燥絮凝及凝集材料來量測。較佳將具有1微米微孔尺寸之過濾器用於此量測。亦較佳在加熱及起始交聯反應之前預過濾本發明之第一態樣之方法中所用之組份。此外，此過濾器較佳具有1微米之微孔尺寸。在此方法中僅量測由交聯反應所產生之凝集及絮凝材料，而非亦量測來源於(例如)顆粒狀固體之不充分機械分散之材料。

亦可藉由目視定性評定或藉由定量數位影像抓取及分析使用光學顯微法來量測包囊反應期間之凝集及/或絮凝程

度。

根據本發明之第二態樣，提供一種可藉由或藉由本發明之第一態樣之方法獲得之分散於液體介質中之經包囊之顆粒狀固體。

所得經包囊之顆粒狀固體本身係顆粒狀的。亦即本發明並非係關於在乾燥中發生或將組份凝膠於穩定固體或半固體中之任何形式之交聯。

較佳為大體上所有經包囊之顆粒狀固體顆粒包含包囊於交聯分散劑中之單一固體顆粒。

若需要，該方法可另外包含自液體介質中分離經包囊之顆粒狀固體之步驟。此較佳藉由(例如)蒸發液體介質，或次佳藉由使經包囊之顆粒狀固體沈澱或絮凝之後過濾來達成。

較佳蒸發方法包括冷凍乾燥、噴霧乾燥及攪拌乾燥。較佳沈澱及絮凝方法包括添加金屬鹽及離心。

根據本發明之第三態樣，提供一種經包囊之顆粒狀固體，其可藉由或係藉由自本發明之第二態樣之分散於液體介質中之經包囊之顆粒狀固體分離該經包囊之顆粒狀固體之方法來獲得。

藉由本發明之第一態樣之方法製備之經包囊之顆粒狀固體適用於提供包含液體媒劑及經包囊之顆粒狀固體之組合物。術語"液體媒劑"係指存在於最終使用調配物(例如墨水、油漆或其類似物)中之液體。

較佳地，經包囊之顆粒狀固體係分散於液體媒劑中。更

佳地，該分散液大體上均勻。

因此，根據本發明之第四態樣，提供一種包含液體媒劑及藉由或可藉由本發明之第一態樣之方法獲得之經包囊之顆粒狀固體之組合物。

該等組合物可藉由將一或多種液體添加至該方法之產物中及/或藉由濃縮物該方法之產物及/或藉由分離該方法之產物及將經分離之經包囊之顆粒狀固體與液體媒劑混合來製備。較佳地，藉由將一或多種所要液體媒劑組份添加至由本發明之第一態樣之方法所得之分散於液體介質中之經包囊之顆粒狀固體中來製備該組合物。此不分離經包囊之顆粒狀固體("乾燥"狀態)之後種方法傾向於產生較小粒度之經包囊之顆粒狀固體及液體媒劑。

以上組合物較佳為墨水，其中顆粒狀固體為著色劑且更佳為顏料。

液體媒劑與製備經包囊之顆粒狀固體之方法中所用之液體介質可相同或不同。亦即在某些情況下，可將本發明之方法之產物直接用於最終應用(諸如墨水)中而不需要以任何方式改變液體組份。

通常需要液體媒劑包含高比例之水且在本發明之第一態樣之方法已進行之後添加製造所要組合物(例如墨水)所需要之其他液體。

在噴墨印刷組合物之狀況下，液體媒劑較佳包含水及有機液體，有機液體較佳為可與水混溶之有機液體。較佳可與水混溶之有機液體係如上文所述。水與可與水混溶之有

機液體之較佳比率係如上文所述。

較佳組合物包含：

- a) 0.1至50份，更佳1至25份可藉由或藉由本發明之第一態樣之方法獲得之經包囊之顆粒狀固體；
- b) 50至99.9份，更佳99至75份包含水及/或可與水混溶之有機液體之液體媒劑；

其中所有份數均係以重量計且組份a)及b)總計100份。

本發明之組合物尤其適於用於或用作噴墨印刷墨水，尤其其中顆粒狀固體為顏料。

在噴墨印刷之狀況下，本發明之第四態樣之組合物較佳具有在25°C之溫度下量測時小於30 mPa.s，更佳小於20 mPa.s且尤其小於10 mPa.s之黏度。

在噴墨印刷之情況下，本發明之第四態樣之組合物較佳具有在25°C之溫度下量測時20至65達因/公分，更佳25至50達因/公分之表面張力。

本發明之噴墨印刷組合物亦可包含適於用於噴墨印刷墨水中之額外組份，例如黏度改質劑、pH值緩衝液(例如1:9檸檬酸/檸檬酸鈉)、防腐劑、殺生物劑、染料及/或防污染添加劑。

根據本發明之第五態樣，提供一種在基材上印刷影像之方法，其包含將本發明之第四態樣之組合物較佳藉助於噴墨印表機施用於基材上。

根據本發明之第六態樣，提供一種較佳藉助於噴墨印表機由本發明之第四態樣之組合物印刷之紙張、塑膠膠片或

紡織材料。較佳紙張為可具有酸性、鹼性或中性特徵之纖維紙或經處理紙。可購得紙張之實例包括：專業照片紙 (PR101)、超光亮照片紙 (PP101)、光澤照片紙 (GP401)、半光面紙 (SG101)、無光澤照片紙 (MP101) (所有均可自 Canon 購得)；高品質光澤照片紙、高品質半光照片紙、ColorLife™、照片紙、光面相紙、雙面無光澤面紙、重磅無光澤面紙、照片品質噴墨紙、亮白噴墨紙、高品質纖維紙 (所有均可自 Seiko Epson Corp 購得)；HP 多功能印刷紙、HP 普通噴墨紙、HP 普通半光照片紙、HP 辦公用紙、HP 照片紙、HP 高品質高光膠片、HP 高品質紙、HP 高品質照片紙、HP 高品質超光亮照片紙、HP 印刷紙、HP 高級噴墨紙 (所有均可自 Hewlett Packard Inc. 購得)；普通光澤照片紙、高品質光澤照片紙 (均可自 Lexmark Inc. 購得)；無光澤面紙、特級相紙、高品質相紙、相紙、普通相紙 (可自 Kodak Inc. 購得)。塑膠膠片可為不透明或透明。適於用作高架式投影機幻燈片之透明塑膠膠片包括 (例如) 聚酯 (尤其聚對苯二甲酸乙二酯)、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚苯乙烯、聚醚砜、二乙酸纖維素及三乙酸纖維素膠片。

根據本發明之第七態樣，其提供一種包含盒子及本發明之第四態樣之組合物之噴墨印表機墨水匣，其中該組合物係存在於盒子中。

可藉由或藉由本發明之方法獲得之經包囊之顆粒狀固體亦可用於包含經包囊之顆粒狀固體、液體媒劑及黏合劑之表面塗料及油漆中。顆粒狀固體較佳為著色劑、增量劑或

填充劑。如同墨水，油漆可使用經分離之經包囊之顆粒狀固體來製備，但更佳使用由本發明之第一態樣之方法所得之分散於液體介質中之經包囊之顆粒狀固體。

因此，根據本發明之第八態樣，提供一種包含可藉由或已藉由本發明之第一態樣之方法獲得之經包囊之顆粒狀著色劑、增量劑或填充劑、黏合劑及液體媒劑之組合物。黏合劑為在液體介質蒸發掉及/或吸收至基材中之後能夠使組合物黏結之聚合材料。

合適黏合劑包括天然及合成聚合物。較佳黏合劑包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚胺基甲酸酯、醇酸樹脂、多醣(例如纖維素)及蛋白質(例如酪蛋白)。組合物中之黏合劑含量較佳為占經包囊之顆粒狀固體重量之超級100%，更佳為200%，甚至更佳為300%且最佳為超過400%。

### 【實施方式】

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

#### 分散劑(1)之製備

單體饋料組合物之製法係合甲基丙烯酸(172份)、甲基丙烯酸甲酯(478份)、甲基丙烯酸2-乙基己酯(350份)及異丙醇(375份)。引發劑饋料組合物之製法係混合2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)(22.05份)及異丙醇(187.5份)。

在反應容器中將異丙醇(187.5份)加熱至80°C，不斷攪拌且用氮蒙氣淨化。將單體饋料及引發劑饋料組合物緩慢饋

入反應容器中同時攪拌內含物，維持溫度在80°C下且維持氮蒙氣。經2小時，將單體饋料與引發劑饋料同時饋入反應器中。反應容器內含物先在80°C下再維持4小時後，才冷卻至25°C。隨後在減壓下藉由旋轉蒸發將所得分散劑自反應容器內含物中分離。將此命名為分散劑(1)。如由GPC所量測，分散劑(1)為具有11,865之數量平均分子量、112 mg KOH/g之酸值、29,225之重量平均分子量及2.5之多分散性的丙烯酸系共聚物。

### 分散劑(2)至(4)之製備

#### 步驟(i)

單體饋料組合物(2)至(4)係藉由混合表1各列中之組份來製備：

表 1

單體饋料組合物	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸2-乙基己酯	異丙醇
(2)	478	172	350	375
(3)	478	172	350	375
(4)	478	172	350	375

#### 步驟(ii)

引發劑饋料組合物(2)至(4)係藉由混合表2各列中之組份來製備：

表 2

引發劑饋料組合物	2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)	異丙醇
(2)	93.71	187.5
(3)	37.48	187.5
(4)	22.05	187.5



**步驟 (iii)**

聚合以製備分散劑(2)至(4)。

除使用步驟(i)中製備之單體饋料組合物(2)至(4)及步驟(ii)中製備之引發劑饋料組合物(2)至(4)替代製備分散劑(1)所用之彼等材料外以與分散劑(1)完全相同之方式製備及分離分散劑(2)至(4)。

如由GPC所確定之分散劑(2)至(4)之分子量係如表3中所列：

表 3

分散劑	重量平均分子量	數量平均分子量	酸值(mg KOH/g)
(2)	10,452	5,422	112
(3)	19,803	11,111	112
(4)	28,992	15,422	112

**分散劑溶液(1)至(4)**

將分散劑(1)至(4)(150份)分別溶解於水(470份)中且用氫氧化鉀水溶液中和以得到具有pH值約9之水溶液。此產生含有約24重量%之分散劑之分散劑溶液(1)至(4)。

**研磨漿(1)**

將顆粒狀固體(C.I.顏料藍 15:3, 60份, 例如 Clariant)與分散劑溶液(1)(340份)混合。將混合物在Blackley研磨機中研磨3小時時段。此產生命名為研磨漿(1)之研磨漿, 其包含Z-平均粒度170 nm之顆粒狀固體、8.7之pH值及15重量%之顏料含量。

**研磨漿(2)至(8)**

將顆粒狀固體(C.I.顏料藍 15:3 或 碳黑)與如表 4 中所述之分散劑溶液(2)至(4)之一混合。隨後用水將此混合物補足至 400 份。將混合物在垂直 Blackley 珠磨機中研磨數小時。

表 4

研磨漿	分散劑	顏色	顏料	顏料量 (份)	純分散 劑量 (份)	研磨 時間 (小時)	Z-平均 粒度 (nm)
(2)	(2)	青色	C.I.顏料藍 15:3	40	34	4	101
(3)	(3)	青色	C.I.顏料藍 15:3	40	22	4	104
(4)	(4)	青色	C.I.顏料藍 15:3	40	28	4	118
(5)	(4)	黑色	M700	40	22	5	153
(6)	(4)	黑色	N160IQ	40	22	5	133
(7)	(4)	黑色	N160IQ	40	22	5	133
(8)	(4)	黑色	M700	40	22	5	153

C.I.顏料藍 15:3 為銅酞菁基顏料。

M700 為可自 Cabot Corp 購得之碳黑 Monarch™ 700。

N160IQ 為自 Degussa 購得之碳黑 Nipex™ 160IQ。

表 4 中所示之分散劑之量為純分散劑而非分散劑溶液之量。因此，例如，1 份純分散劑相當於 5 份含有 20 重量% 分散劑之分散劑溶液。

在研磨之後，量測最終 Z-平均粒度。結果列於表 4 之最後一行中。

#### 實例 1-經包囊之顆粒狀固體分散液(1)

可在約 25°C 之溫度下緩慢添加硼酸(0.06 份)，隨後將具有約 526 之數量平均分子量之聚乙二醇二縮水甘油醚(亦即

交聯劑)(0.229份，由Aldrich供應，目錄編號47,569-6)至研磨漿(1)(50份)中，隨後在40至50°C之溫度下將混合物加熱且攪拌6小時。在交聯反應期間混合物之pH值為9.5。

### 實例2至8-經包囊之顆粒狀固體分散液(2)至(8)

可除替代研磨漿(1)使用表5中所示之研磨漿且在交聯反應期間所用之聚乙二醇二縮水甘油醚之量及pH值係如表5中所述外以與經包囊之顆粒狀固體分散液(1)完全相同之方式製備經包囊之顆粒狀固體分散液(2)至(8)：

表5

研磨漿	經包囊之顆粒狀固體分散液	聚乙二醇二縮水甘油醚量(份)	硼酸(份)
(2)	(2)	2.515	0.6
(3)	(3)	1.627	0.4
(4)	(4)	1.726	0.45
(5)	(5)	1.627	0.42
(6)	(6)	1.627	0.41
(7)	(7)	1.899	0.46
(8)	(8)	1.356	0.68

### 實例9至15-噴墨印刷墨水之製備

可藉由將經包囊之顆粒狀固體分散液(2)至(8)(含有3份純顆粒狀固體)與丁基賽路蘇™(10份)、丁基卡必醇™(16份)、吡咯啉酮(5份)、界面活性劑(1份)及足量水混合以得到總共100份而將其轉化為表6中所示之噴墨印刷墨水(2)至(8)。

表 6

實例	噴墨印刷墨水	來源於研磨漿
9	墨水(2)	(2)
10	墨水(3)	(3)
11	墨水(4)	(4)
12	墨水(5)	(5)
13	墨水(6)	(6)
14	墨水(7)	(7)
15	墨水(8)	(8)

## 實例 16 及 17

分別具有 154 及 112 之 AV 之分散劑(9)及(10)之製備

單體饋料組合物係藉由混合甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸 2-乙基己酯(2EHMA)及異丙醇來製備。引發劑饋料組合物係藉由混合 2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)(AZBN)及異丙醇(187.5 份)來製備。單體及引發劑之重量份係列於表 7 中：

表 7

分散劑	MMA (份)	MAA (份)	2EHMA (份)	AZBN (份)	Mw	Mn	AV
分散劑(9)	478	236.5	350	22.05	30048	17119	154
分散劑(10)	413.5	172	350	22.05	30105	16005	112

在反應容器中將異丙醇(187.5 份)加熱至 80°C，不斷攪拌且用氮蒙氣淨化。將單體饋料及引發劑饋料組合物緩慢饋

入反應容器中同時攪拌內含物，維持溫度在80°C下且維持氮蒙氣。經2小時將單體饋料與引發劑饋料饋入反應器中。在冷卻至25°C之前將反應容器內含物在80°C下再維持4小時。隨後在減壓下藉由旋轉蒸發將分散劑自反應容器內含物中分離。表7中給出所得分散劑之Mw及Mn及酸值。

#### **分散劑溶液(9)(AV 154)**

將分散劑(9)(150份)溶解於水中且用氫氧化鉀水溶液中中和以得到命名為分散劑溶液(9)之pH值為10.1之水溶液。聚合物含量為30.6%。

#### **分散劑溶液(10)(AV 112)**

將分散劑(10)(150份)溶解於水中且用氫氧化鉀水溶液中中和以得到命名為分散劑溶液(10)之pH值為10.9之水溶液。聚合物含量為21.2%。

#### **顏料分散液(9)**

將顏料藍15:4水性糊狀物(例如Sun Chemicals, 260份)與分散劑溶液(9)(147份)及水(192份)混合。將混合物在Mini-Zeta珠磨機中研磨3小時時段。分散液具有100 nm之粒度(d90)。分散液具有15重量%之顏料含量。

#### **顏料分散液(10)**

將顏料藍15:4水性糊狀物(例如Sun Chemicals, 260份)與分散劑溶液(10)(212份)及水(127份)混合。將混合物在Mini-Zeta珠磨機中研磨3小時時段。分散液具有115 nm之粒度(d90)。分散液具有15重量%之顏料含量。

### 經包囊之顆粒狀固體分散液(9)及(10)

可在約25°C之溫度下將硼酸(0.9份)，隨後將聚乙二醇二縮水甘油醚(交聯劑，0.35份)緩慢添加至顏料分散液(9)及(10)之各者(70份)中。隨後在50°C之溫度下將混合物加熱且攪拌6小時以分別得到經包囊之顆粒狀固體分散液(9)及(10)。

### 噴墨印刷墨水(9)及(10)

可將經包囊之顆粒狀固體分散液(9)及(10)製成如表8中所述之墨水(9)及(10)：

表 8

成份	墨水(9) (份)	墨水(10) (份)
2-吡咯啉酮	5	5
丁基賽路蘇™	10	10
丁基卡必醇™	16	16
界面活性劑	1	1
經包囊之顆粒狀固體分散液(9)	20	0
經包囊之顆粒狀固體分散液(10)	0	20
水	48	48
總量	100	100

### 實例18及比較實例1(無硼酸化合物)

#### 分散劑(11)之製備

單體饋料組合物係藉由混合甲基丙烯酸(236.5份)、甲基

丙烯酸甲酯(413.5份)、甲基丙烯酸2-乙基己酯(350份)及二丙二醇(318.2份)來製備。引發劑饋料組合物係藉由混合過氧-2-乙基己酸第三丁酯(22份)及二丙二醇(220份)來製備。鏈轉移饋料組合物係藉由混合3-巰基丙酸丁酯(8.01份)及二丙二醇(50份)來製備。

在反應容器中將二丙二醇(959.7份)加熱至85°C，不斷攪拌且用氮蒙氣淨化。將單體饋料、引發劑饋料及鏈轉移饋料組合物緩慢饋入反應容器中同時攪拌內含物，維持溫度在85°C下且維持氮蒙氣。經4小時將單體饋料組合物添加至反應器中。經5小時將引發劑饋料及鏈轉移饋料組合物饋入反應器中。在冷卻至約70°C之前將反應容器內含物在85°C下再維持1小時。

將氫氧化鉀水溶液45%(w/w)(274份)添加至去離子水(329.9份)中。經20分鐘時段將此添加至反應器中。量測所得混合物之pH值且根據需要添加氫氧化鉀水溶液(45% w/w)以達成pH值為9。

隨後自反應容器中分離所得分散劑。將此命名為分散劑(11)。

如由GPC所量測，分散劑(11)為具有45000之數量平均分子量、154 mg KOH/g之酸值、80000之重量平均分子量及1.8之多分散性的丙烯酸系共聚物。

#### 研磨漿(11)及(12)

使用具有"K形桿"頭部之Kenwood廚師專業鈦混合器將顏料紅122粉末(3.3份，例如Dainichiseika)、分散劑

(11)(2.86份)及去離子水(5.5份)混合以得到黏性混合物。隨後使用 Silverson L4R 轉子-定子混合器將混合物進一步均質化，之後經由 Netzsch Labstar 珠磨機加工至 192 nm 之平均 d(0.9) 粒度(如 Malvern Mastersizer M2000 粒度分析儀所量測)。

將所得混合物自研磨機中回收且藉由添加去離子水稀釋至顏料濃度為 9.2%。將分散液均勻分為兩個半份。一半份命名為研磨漿(11)且另一半份命名為研磨漿(12)。

在存在及不存在硼酸化合物之情況下交聯

#### (A)在硼酸化合物存在下交聯

將於水(57.4份)中之硼酸(2.4份，例如 Sigma-Aldrich)及氫氧化鉀(1.8份，於 2.2 份水中)添加至研磨漿(11)(2000份)中。將所得混合物在恆溫控制之 Grant W28 水浴內在 5 公升玻璃容器中加熱至 70°C，且使用具有塗佈 PTFE 之 4 葉片之 IKA Labortechnik RW20 頂置式攪拌器攪拌。添加於水(30.6份)中之 PEGDGE 交聯劑(10.2份，聚乙二醇二縮水甘油醚，例如 Nagase ChemteX)且在 70°C 下將混合物攪拌 12 小時。在冷卻之後，藉由添加去離子水將顏料濃度調節至 9.1%。所得產物稱為經包囊之顆粒狀固體分散液(11)。

#### (B)在無硼酸化合物存在下交聯

除省略硼酸外使用研磨漿(12)重複以上(A)之方法。所得產物稱為比較經包囊之顆粒狀固體分散液。

如表 9 中所示製備墨水：



表 9

成份	墨水(11) (份)	比較墨水 (份)
1,2-己二醇	4	4
甘油	15	15
2-吡咯啉酮	3	3
乙二醇	5	5
Surfynol™ 465	0.5	0.5
經包囊之顆粒狀固體分散液(11)	60.5	
比較經包囊之顆粒狀固體分散液		60.5
水	12	12
總量	100	100

(Surfynol™ 為 Air Products 之商標)。

#### 墨水(11)及比較墨水之印刷測試

向空噴墨印表機墨水匣中填充表9中所述之墨水且將其自EPSON D88噴墨印表機噴射於表10中所示之基材上。使用Gretag Macbeth Spectrolino光密度計量測各印刷品之光學密度(ROD)且結果顯示於表10中。較高ROD表明較深較濃之顏色。

表 10

基材	墨水11 (ROD)	比較墨水 (ROD)
SEC Crispia Photo	1.94	1.77
Sappi Aero Gloss	1.72	1.55
Xerox 4200紙	1.01	0.98
Xerox 4024紙	0.99	0.95
Office Planner紙	1.08	1.03
HP多功能印刷紙	1.18	1.11

表 10 顯示與不使用硼酸化合物製備之比較墨水相比來源於使用硼酸化合物之方法之墨水(11)產生具有較高 OD 之印刷品。

## 十、申請專利範圍：

1. 一種製備分散於液體介質中之經包囊之顆粒狀固體之方法，其包括在顆粒狀固體及液體介質存在下，使分散劑與交聯劑交聯，藉此使該顆粒狀固體包囊於該交聯分散劑內，其中：
  - a) 該分散劑具有至少一個羧酸基團；
  - b) 該交聯劑具有至少兩個環氧基；及
  - c) 該交聯係在硼酸化合物存在下進行。
2. 如請求項1之方法，其中該硼酸化合物為硼酸。
3. 如請求項1或2之方法，其中該分散劑具有至少125 mg KOH/g之酸值。
4. 如請求項1或2之方法，其中該交聯劑具有一或多個聚環氧乙烷分散基團。
5. 如請求項1之方法，其中該等羧酸基團與環氧基之間的該交聯反應係在小於100°C之溫度及至少6之pH值下進行。
6. 如請求項1或5之方法，其中進行該交聯法之過程包括混合包含以下組份之組合物：
  - a) 30至99.7份之該液體介質；
  - b) 0.1至50份之該顆粒狀固體；
  - c) 0.1至30份之該分散劑；
  - d) 0.001至30份之該交聯劑；及
  - e) 該交聯劑中每莫耳環氧基使用0.5至5莫耳當量之硼酸化合物；

其中份數係以重量計且各份數之和  $a)+b)+c)+d)+e)$   
 $=100$ 。

7. 一種分散於液體介質中之經包囊之顆粒狀固體，其係藉由如請求項1或2之方法獲得。
8. 一種分散於液體介質中之經包囊之顆粒狀固體，其係藉由如請求項6之方法獲得。
9. 一種在25°C之溫度下量測之黏度小於30 mPa.s之組合物，其包含液體媒劑及藉由如請求項1之方法獲得之經包囊之顆粒狀固體。
10. 一種將影像印刷於基材上之方法，其包含藉助於噴墨印表機將如請求項9之組合物施用於該基材上。
11. 一種噴墨印表機墨水匣，其包含一個盒子及一種組合物，其中該組合物係存在於該盒子中且該組合物係如請求項9。