



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105593317 B

(45)授权公告日 2017.09.19

(21)申请号 201480053935.4

(22)申请日 2014.09.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105593317 A

(43)申请公布日 2016.05.18

(30)优先权数据

2013-205346 2013.09.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/073672 2014.09.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/045832 JA 2015.04.02

(73)专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 下原宪英

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张楠 陈建全

(51)Int.Cl.

C09D 17/00(2006.01)

B41J 2/01(2006.01)

B41M 5/00(2006.01)

C09D 11/322(2006.01)

C09D 11/326(2006.01)

(56)对比文件

JP H04159611 A,1992.06.02,

JP H07179801 A,1995.07.18,

JP 2000345092 A,2000.12.12,

EP 2233537 A1,2010.09.29,

EP 2233536 A1,2010.09.29,

JP 2012077139 A,2012.04.19,

CN 102498143 A,2012.06.13,

JP 2012201730 A,2012.10.22,

JP 2012201874 A,2012.10.22,

审查员 李椰

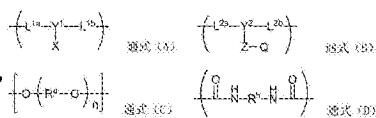
(54)发明名称

颜料分散组合物、喷墨记录方法及化合物的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种颜料分散组合物、喷墨记录方法及化合物的制造方法。本发明的颜料分散组合物含有：颜料；聚合性化合物；具有通式(A)所表示的结构单元、通式(B)所表示的结构单元、源自数均分子量为300以上且小于5,000的聚环氧烷的通式(C)所表示的结构单元、及通式(D)所表示的结构单元，且质量比[(B)/(C)]为20/80～

60/40的化合物，

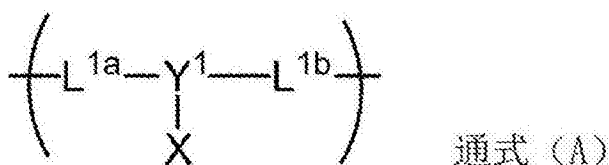


1. 一种颜料分散组合物,其含有:

颜料;

聚合性化合物;

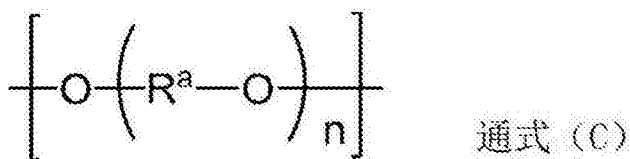
化合物,其具有下述通式(A)所表示的结构单元、下述通式(B)所表示的结构单元、源自数均分子量为300以上且小于5,000的聚环氧烷的下述通式(C)所表示的结构单元、下述通式(D)所表示的结构单元、及下述通式(E)所表示的结构单元,且所述通式(B)所表示的结构单元与所述通式(C)所表示的结构单元的质量比[(B)/(C)]为20/80~60/40,其中,相对于所有结构单元的总质量,所述通式(A)表示的结构单元的比例为2质量%~20质量%,所述通式(B)表示的结构单元的比例为10质量%~50质量%,所述通式(C)表示的结构单元的比例为10质量%~50质量%,所述通式(D)表示的结构单元的比例为10质量%~50质量%,所述通式(E)表示的结构单元的比例为2质量%~20质量%,而且,重均分子量(Mw)为10,000~200,000,



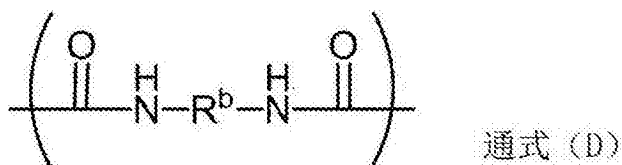
式中, L^{1a} 及 L^{1b} 各自独立地表示-O-或-NR-,R表示氢原子或碳原子数1~4的烷基;X表示叔氨基或羧基; Y^1 表示可具有取代基、醚键、硫醚键、酯键或酰胺键的、从烷基、芳基中除去3个氢原子而得到的基团,



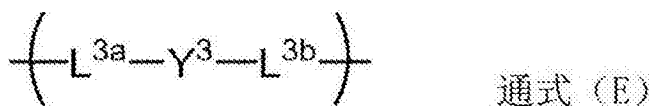
式中, L^{2a} 及 L^{2b} 各自独立地表示-O-或-NH-;Q表示源自玻璃化转变温度为50℃以上的聚(甲基)丙烯酸酯的基团; Y^2 表示可具有取代基、醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键或脲键的、从烷基、芳基中除去3个氢原子而得到的基团,Z表示与 Y^2 及Q键合的2价连接基团,



式中, R^a 表示碳原子数2~4的直链或分支的亚烷基,n为环氧烷的平均加成摩尔数且表示6~115的数,



式中, R^b 表示碳原子数6~15的亚烷基、亚芳基、亚芳基和亚芳基键合而得到的2价连接基团、或碳原子数6~15的亚烷基和亚芳基键合而得到的2价连接基团,



式中, L^{3a} 及 L^{3b} 各自独立地表示 -O- 或 -NR-, R 表示氢原子或碳原子数 1~4 的烷基; Y^3 表示与 L^{3a} 及 L^{3b} 键合的 2 价的多环芳香族烃基。

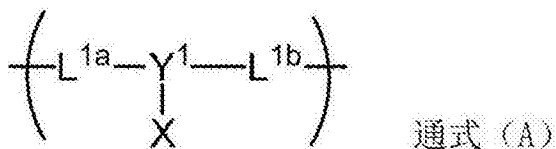
2. 根据权利要求 1 所述的颜料分散组合物, 其中,
相对于颜料分散组合物的所有质量, 含有 3 质量% 以下的有机溶剂。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的颜料分散组合物, 其中,
所述聚合性化合物中的单官能单体的含有率为 80 质量%~100 质量%。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的颜料分散组合物,
所述颜料分散组合物还含有聚合引发剂。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的颜料分散组合物,
所述颜料分散组合物用作油墨。
6. 根据权利要求 5 所述的颜料分散组合物, 其中,
25℃ 下的粘度为 3mPa · s~50mPa · s。
7. 根据权利要求 6 所述的颜料分散组合物,
所述颜料分散组合物用作喷墨记录用油墨。
8. 一种喷墨记录方法, 其使用权利要求 5 至 7 中任一项所述的颜料分散组合物。
9. 一种化合物的制造方法, 其包含:

在数均分子量为 300 以上且小于 5,000 的具有下述通式 (C) 所表示的结构单元的聚环氧烷中合成具有下述通式 (B) 所表示的结构单元的聚(甲基)丙烯酸酯来得到聚(甲基)丙烯酸酯的聚环氧烷溶液的工序; 及

将所述工序中所得到的聚(甲基)丙烯酸酯的聚环氧烷溶液、具有下述通式 (A) 所表示的结构单元的化合物、具有下述通式 (D) 所表示的结构单元的化合物、及自由基聚合性化合物混合并进行反应的工序,

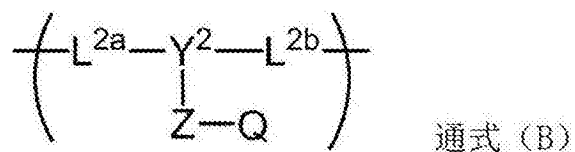
所述具有通式 (B) 所表示的结构单元的聚(甲基)丙烯酸酯与所述具有通式 (C) 所表示的结构单元的聚环氧烷的质量比 [(B) / (C)] 为 20/80~60/40, 且所述具有通式 (A) 所表示的结构单元的化合物、所述具有通式 (B) 所表示的结构单元的聚(甲基)丙烯酸酯、所述具有通式 (C) 所表示的结构单元的聚环氧烷、及下述通式 (E) 所表示的结构单元的合计摩尔数除以所述具有通式 (D) 所表示的结构单元的化合物的摩尔数的值为 1.0~1.25,

对于所制造的所述化合物, 相对于所有结构单元的总质量, 所述通式 (A) 表示的结构单元的比例为 2 质量%~20 质量%, 所述通式 (B) 表示的结构单元的比例为 10 质量%~50 质量%, 所述通式 (C) 表示的结构单元的比例为 10 质量%~50 质量%, 所述通式 (D) 表示的结构单元的比例为 10 质量%~50 质量%, 所述通式 (E) 表示的结构单元的比例为 2 质量%~20 质量%, 而且, 重均分子量 (Mw) 为 10,000~200,000,

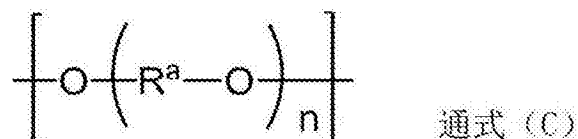


式中, L^{1a} 及 L^{1b} 各自独立地表示 -O- 或 -NR-, R 表示氢原子或碳原子数 1~4 的烷基; X 表示

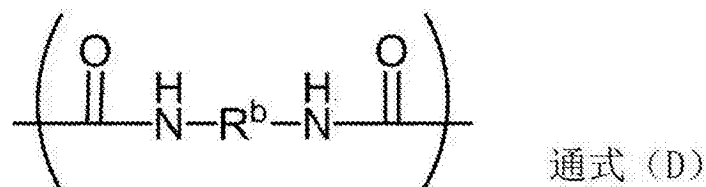
叔氨基或羧基;Y¹表示可具有取代基、醚键、硫醚键、酯键或酰胺键的、从烷基、芳基中除去3个氢原子而得到的基团,



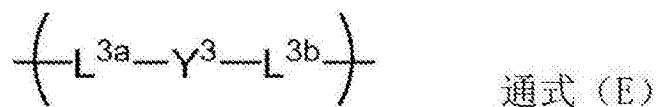
式中,L^{2a}及L^{2b}各自独立地表示-O-或-NH-;Q表示源自玻璃化转变温度为50℃以上的聚(甲基)丙烯酸酯的基团;Y²表示可具有取代基、醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键或脲键的、从烷基、芳基中除去3个氢原子而得到的基团,Z表示与Y²及Q键合的2价连接基团,



式中,R^a表示碳原子数2~4的直链或分支的亚烷基,n为环氧烷的平均加成摩尔数且表示6~115的数,



式中,R^b表示碳原子数6~15的亚烷基、亚芳基、亚芳基和亚芳基键合而得到的2价连接基团、或亚烷基和亚芳基键合而得到的2价连接基团,



式中,L^{3a}及L^{3b}各自独立地表示-O-或-NR-,R表示氢原子或碳原子数1~4的烷基;Y³表示与L^{3a}及L^{3b}键合的2价的多环芳香族烃基。

颜料分散组合物、喷墨记录方法及化合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种颜料分散组合物、喷墨记录方法及化合物的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,作为根据图像数据信号在记录介质上形成图像的图像记录方法,喷墨记录方法备受瞩目。喷墨记录方法具有噪音较少且能够通过喷射非常微小的液滴来以较低的运行成本记录高清晰度的图像的优点。

[0003] 根据喷墨记录方法,不仅可以在普通纸上打印,还能够在塑料片、金属板等非吸液性记录介质上打印,打印时为了实现高速化及高画质化,期望缩短干燥和固化所需时间。因此,作为喷墨方式之一,有将能够通过活性能量射线的照射在短时间内固化的油墨用作喷墨记录用油墨的记录方式。根据该方式,通过在打印后立即照射活性能量射线而使油墨液滴固化,由此能够形成清晰的图像。为了形成显色性优异的高清图像及稳定地喷出油墨,对这种固化性的喷墨记录用油墨要求较高的颜料分散性及其经时稳定性。

[0004] 为了对油墨赋予鲜明的色调和较高的着色力,颜料的微细化是必须的。尤其,在喷墨记录用油墨中,喷出的油墨液滴对图像的清晰度带来较大影响,因此必须使喷出液滴的量变少且使用比由油墨形成的油墨固化膜的膜厚微细的粒子。但是,若如此为了得到较高的着色力而使颜料粒子更加微细化,则微粒难以分散,容易产生凝聚体。并且,还产生因分散剂的过度添加而导致油墨的粘度上升的问题。颜料凝聚体的产生及油墨的粘度上升都会对油墨喷出性带来坏影响,因此不优选将产生了颜料的凝聚及增稠等的油墨用于喷墨记录用途。

[0005] 并且,活性能量射线固化型的喷墨记录用油墨(以下,简称为“固化型油墨”)中,形成清晰的图像的固化性及固化后的膜物性也是重要因素。固化型油墨中,通过活性能量射线的照射迅速进行固化,由此确保图像的清晰性,因此阻碍固化的颜料分散剂及含有作为非固化性成分的溶剂的颜料分散剂会使固化性下降,成为渗色及生产率下降的原因,因此不优选。

[0006] 尤其,在含有作为非固化性成分的溶剂的固化型油墨中,产生由增塑效果引起的固化灵敏度下降、由溶剂成分的挥发引起的保存过程中的浓度变化、喷出不良、将打印物(在记录介质上打印而得到的物体)重叠保存时一打印物的打印面与其他打印物的非打印面粘接而导致该粘接面的打印面及非打印面污损的所谓的粘连等现象。因此,优选使用尽量不含有有机溶剂的颜料分散剂。

[0007] 从这种观点考虑,要求使用能够使微细化的颜料良好地分散且分散稳定性优异的尽量不含有有机溶剂的颜料分散剂的固化型油墨,关于颜料分散剂,提出了各种方案。

[0008] 例如,已知有通过使具有羟基和颜料吸附性的部分结构的化合物、选自脂肪族聚酯、聚(甲基)丙烯酸酯及聚醚且具有羟基或伯氨基的聚合物、及2官能以上的异氰酸酯化合物在聚合性化合物中进行反应而得到的颜色分散剂(例如,参考专利文献1),通过在丙烯酸单体等聚合性化合物中进行聚氨酯的合成来减少颜料分散剂中的有机溶剂的含量。

[0009] 并且,已知有由主链和侧链构成的印刷油墨用颜料分散剂,所述主链由具有选自氨基、亚氨基及1价或2价芳香族烃基中的一种以上的聚氨酯树脂和/或聚脲树脂构成,所述侧链由包含聚醚骨架和/或聚酯骨架的接枝聚合物构成(例如,参考专利文献2),通过经由馏去有机溶剂的工序来减少颜料分散剂中的有机溶剂的含量。

[0010] 以往技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2009-233486号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2008-13725号公报

[0014] 发明的概要

[0015] 发明要解决的技术课题

[0016] 然而,专利文献1中所记载的颜料分散剂中,由于在一部分制造过程中使用有机溶剂,因此有改良的余地。并且,专利文献2中所记载的颜料分散剂中,由于需要经由馏去有机溶剂的工序,因此从制造适应性的观点考虑不能说优选。

[0017] 另一方面,当前市售中的无溶剂类颜料分散剂中,石蜡之类的玻璃化转变温度(Tg)比较低的聚合物较多。成为颜料分散剂的聚合物的Tg越低,使用于固化型油墨时越容易产生粘连现象。为了提高耐粘连性,可以考虑提高成为颜料分散剂的聚合物的Tg,但很多情况下难以使Tg较高的聚合物在无溶剂条件下聚合。

[0018] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其课题在于实现以下目的。即,

[0019] 本发明的目的在于提供一种形成有耐粘连性及粘附性优异的固化膜的颜料分散组合物及喷墨记录方法。

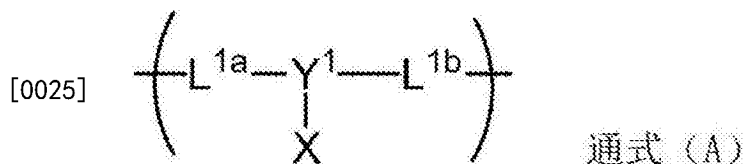
[0020] 而且,本发明的目的在于提供一种化合物的制造方法,所述制造方法在无溶剂的条件下(不使用有机溶剂)制造能够使作为颜料分散组合物的着色成分的颜料良好且稳定地分散的化合物。

[0021] 用于解决技术课题的手段

[0022] 用于解决上述课题的具体方法如下。

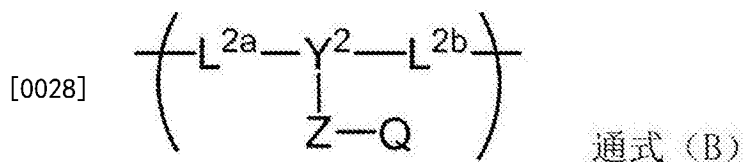
[0023] <1>一种颜料分散组合物,其含有:颜料;聚合性化合物;具有下述通式(A)所表示的结构单元、下述通式(B)所表示的结构单元、源自数均分子量为300以上且小于5,000的聚环氧烷的下述通式(C)所表示的结构单元、及下述通式(D)所表示的结构单元,且通式(B)所表示的结构单元与上述通式(C)所表示的结构单元的质量比[(B)/(C)]为20/80~60/40的化合物。

[0024] [化学式1]



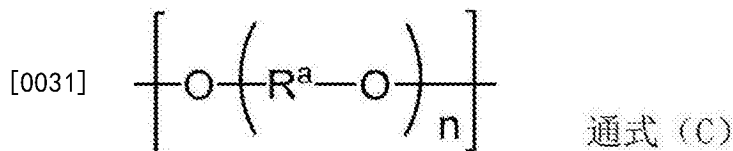
[0026] 式中, L^{1a} 及 L^{1b} 各自独立地表示-O-或-NR-,R表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。X表示叔氨基或羧基。 Y^1 表示3价连接基团。

[0027] [化学式2]



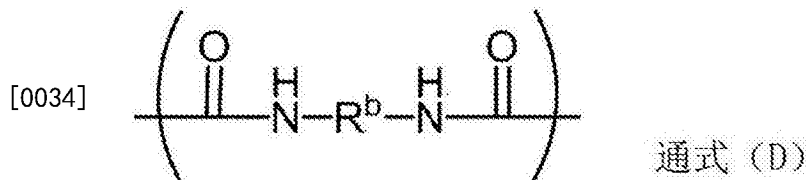
[0029] 式中, L^{2a} 及 L^{2b} 各自独立地表示 -O- 或 -NH-。Q 表示源自玻璃化转变温度为 50℃ 以上的聚(甲基)丙烯酸酯的基团。 Y^2 表示 3 价连接基团, Z 表示与 Y^2 及 Q 键合的 2 价连接基团。

[0030] [化学式 3]



[0032] 式中, R^a 表示碳原子数 2~4 的直链或分支的亚烷基, n 为环氧烷的平均加成摩尔数且表示 6~115 的数。

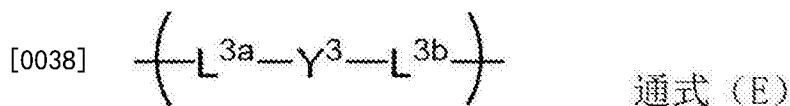
[0033] [化学式 4]



[0035] 式中, R^b 表示碳原子数 6~15 的亚烷基、亚芳基、亚芳基和亚芳基键合而得到的 2 价连接基团、或碳原子数 6~15 的亚烷基和亚芳基键合而得到的 2 价连接基团。

[0036] <2> 根据 <1> 所述的颜料分散组合物, 其中, 化合物还具有下述通式 (E) 所表示的结构单元。

[0037] [化学式 5]



[0039] 式中, L^{3a} 及 L^{3b} 各自独立地表示 -O- 或 -NR-, R 表示氢原子或碳原子数 1~4 的烷基。 Y^3 表示与 L^{3a} 及 L^{3b} 键合的 2 价的多环芳香族烃基。

[0040] <3> 根据 <1> 或 <2> 所述的颜料分散组合物, 其中, 通式 (A) 所表示的结构单元的比例相对于化合物的所有结构单元的总质量为 2 质量%~20 质量%。

[0041] <4> 根据 <1> 至 <3> 中任一项所述的颜料分散组合物, 其中, 相对于颜料分散组合物的所有质量, 含有 3 质量% 以下的有机溶剂。

[0042] <5> 根据 <1> 至 <4> 中任一项所述的颜料分散组合物, 其中, 聚合性化合物中的单官能单体的含有率为 80 质量%~100 质量%。

[0043] <6> 根据 <1> 至 <5> 中任一项所述的颜料分散组合物, 所述颜料分散组合物还含有聚合引发剂。

[0044] <7> 根据 <1> 至 <6> 中任一项所述的颜料分散组合物, 所述颜料分散组合物用作油墨。

[0045] <8> 根据 <7> 所述的颜料分散组合物, 其中, 25℃ 下的粘度为 3mPa · s ~ 50mPa · s。

[0046] <9>根据<8>所述的颜料分散组合物,所述颜料分散组合物用作喷墨记录用油墨。

[0047] <10>一种喷墨记录方法,其使用<7>至<9>中任一项所述的颜料分散组合物。

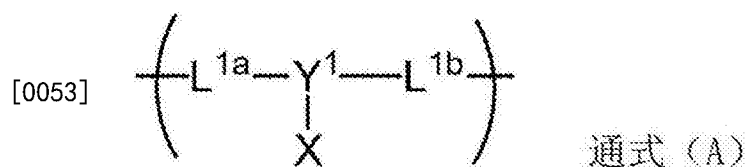
[0048] <11>一种化合物的制造方法,其包含:

[0049] 在数均分子量为300以上且小于5,000的具有下述通式(C)所表示的结构单元的聚环氧烷中合成具有下述通式(B)所表示的结构单元的聚(甲基)丙烯酸酯来得到聚(甲基)丙烯酸酯的聚环氧烷溶液的工序;及

[0050] 将上述工序中所得到的聚(甲基)丙烯酸酯的聚环氧烷溶液、具有下述通式(A)所表示的结构单元的化合物、具有下述通式(D)所表示的结构单元的化合物及自由基聚合性化合物混合并进行反应的工序,

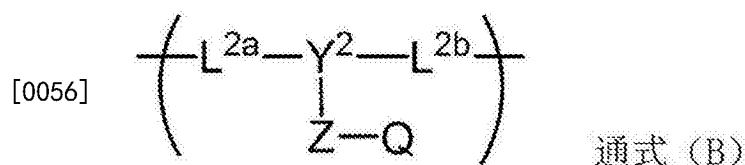
[0051] 具有通式(B)所表示的结构单元的聚(甲基)丙烯酸酯与上述具有通式(C)所表示的结构单元的聚环氧烷的质量比[(B)/(C)]为20/80~60/40,且具有通式(A)所表示的结构单元的化合物、具有通式(B)所表示的结构单元的聚(甲基)丙烯酸酯及上述具有通式(C)所表示的结构单元的聚环氧烷的合计摩尔数除以具有通式(D)所表示的结构单元的化合物的摩尔数的值为1.0~1.25。

[0052] [化学式6]



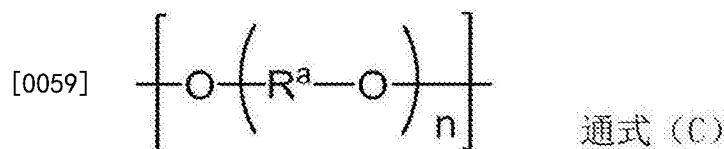
[0054] 式中, L^{1a} 及 L^{1b} 各自独立地表示-O-或-NR-,R表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。X表示叔氨基或羧基。 Y^1 表示3价连接基团。

[0055] [化学式7]



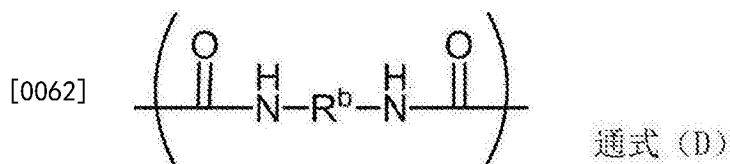
[0057] 式中, L^{2a} 及 L^{2b} 各自独立地表示-O-或-NH-。Q表示源自玻璃化转变温度为50℃以上的聚(甲基)丙烯酸酯的基团。 Y^2 表示3价连接基团,Z表示与 Y^2 及Q键合的2价连接基团。

[0058] [化学式8]



[0060] 式中, R^a 表示碳原子数2~4的直链或分支的亚烷基,n为环氧烷的平均加成摩尔数且表示6~115的数。

[0061] [化学式9]



[0063] 式中, R^b 表示碳原子数 6~15 的亚烷基、亚芳基、亚芳基和亚芳基键合而得到的 2 价连接基团、或亚烷基和亚芳基键合而得到的 2 价连接基团。

[0064] 另外, 本说明书中, 在取代基(原子团)的标记中, 只要没有特别指出, 则未标有取代及未取代的标记以包含未取代的取代基(原子团)以及进一步具有取代基的取代基(原子团)的含义进行使用。例如, 当记载为“烷基”时, 烷基以包含未取代的烷基及进一步具有取代基的烷基的含义进行使用。其他取代基(原子团)也相同。

[0065] 本说明书中, “(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯这两者或其中任意一者, “(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸这两者或其中任意一者。

[0066] 本说明书中, 用“~”表示的数值范围是指将“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值而包含的范围。

[0067] 本说明书中, 当提及组合物中的各成分的量时, 在组合物中存在多种相当于各成分的物质, 只要没有特别指出, 则指组合物中所存在的多种物质的合计量。

[0068] 本说明书中, “粘附性”是指对于记录介质的粘附性。

[0069] 本说明书中, “喷出性”(或“喷出稳定性”)是指从喷墨喷嘴的油墨组合物的喷出性(或喷出稳定性)。

[0070] 本说明书中, “工序”一词不仅包含独立工序, 即使在无法与其他工序明确区别的情况下, 只要可以实现该工序的所期望的目的, 则包含于本术语中。

[0071] 发明效果

[0072] 根据本发明, 提供一种形成耐粘连性及粘附性优异的固化膜的颜料分散组合物及喷墨记录方法。

[0073] 并且, 根据本发明, 提供一种化合物的制造方法, 所述制造方法在无溶剂条件下(不使用有机溶剂)制造能够使作为颜料分散组合物的着色成分的颜料良好且稳定地分散的化合物。

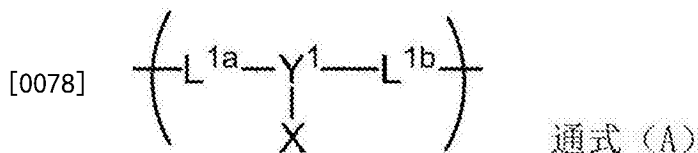
具体实施方式

[0074] 以下, 对本发明的具体实施方式进行详细说明, 但本发明并不受以下实施方式的任何限定, 在本发明目的范围内可以适当施加变更来实施。

[0075] (颜料分散组合物)

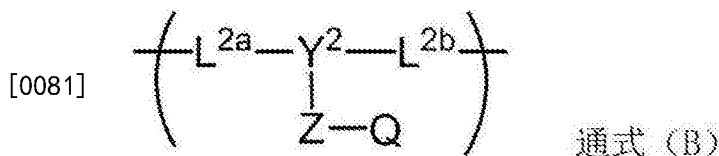
[0076] 本发明的颜料分散组合物含有: 颜料; 聚合性化合物; 具有下述通式 (A) 所表示的结构单元(以下, 适当称为“结构单元 (A)”)、下述通式 (B) 所表示的结构单元(以下, 适当称为“结构单元 (B)”)、源自数均分子量为 300 以上且小于 5,000 的聚环氧烷的下述通式 (C) 所表示的结构单元(以下, 适当称为“结构单元 (C)”)及下述通式 (D) 所表示的结构单元(以下, 适当称为“结构单元 (D)”), 且结构单元 (B) 与结构单元 (C) 的质量比 [(B) / (C)] 为 20/80~60/40 的化合物。

[0077] [化学式 10]



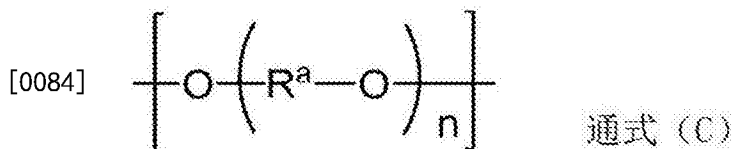
[0079] 通式 (A) 中, L^{1a} 及 L^{1b} 各自独立地表示 -O- 或 -NR-, R 表示氢原子或碳原子数 1~4 的烷基。X 表示叔氨基或羧基。 Y^1 表示 3 价连接基团。

[0080] [化学式 11]



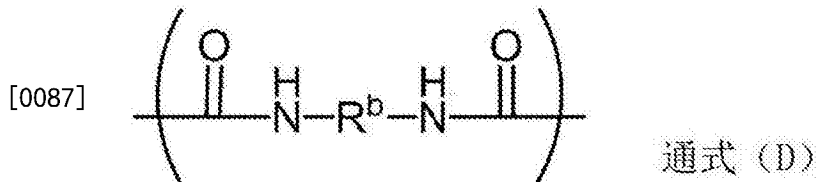
[0082] 通式 (B) 中, L^{2a} 及 L^{2b} 各自独立地表示 -O- 或 -NH-。Q 表示源自玻璃化转变温度为 50℃ 以上的聚(甲基)丙烯酸酯的基团。 Y^2 表示 3 价连接基团, Z 表示与 Y^2 及 Q 键合的 2 价连接基团。

[0083] [化学式 12]



[0085] 通式 (C) 中, R^a 表示碳原子数 2~4 的直链或分支的亚烷基, n 为环氧烷的平均加成摩尔数且表示 6~115 的数。

[0086] [化学式 13]



[0088] 通式 (D) 中, R^b 表示碳原子数 6~15 的亚烷基、亚芳基、亚芳基和亚芳基键合而得到的 2 价连接基团、或碳原子数 6~15 的亚烷基和亚芳基键合而得到的 2 价连接基团。

[0089] 根据本发明的颜料分散组合物, 能够形成耐粘连性及粘附性优异的固化膜。并且, 当将本发明的颜料分散组合物用作油墨时, 能够记录耐粘连性及粘附性优异的图像。

[0090] 本发明的颜料分散组合物含有具有结构单元 (A)、结构单元 (B)、结构单元 (C) 及结构单元 (D) 且结构单元 (B) 与结构单元 (C) 的质量比在特定范围内的化合物 (以下, 适当称为“特定聚合物”) 作为颜料的分散剂, 并且含有聚合性化合物作为颜料等的分散介质。

[0091] 本发明的颜料分散组合物中, 由于特定聚合物具有玻璃化转变温度 (以下, 适当称为“ T_g ”) 为 50℃ 以上的结构单元 (B), 因此认为耐粘连性优异。

[0092] 并且, 特定聚合物所具有的高 T_g 的结构单元 (B) 成为油墨与记录介质界面的介质, 有助于界面附近的膜强度, 且低 T_g 的结构单元 (C) 有助于应力松弛性, 由此, 认为将本发明的颜料分散组合物用作油墨时, 记录介质与固化膜 (油墨时为图像) 的粘附性得到提高。

[0093] 另外, 认为特定聚合物通过包含具有吸附基团的结构单元 (A), 从而作为分散剂发挥功能, 并且, 通过以特定比例具有结构单元 (B) 作为接枝链, 从而分散稳定性优异。

[0094] <特定聚合物>

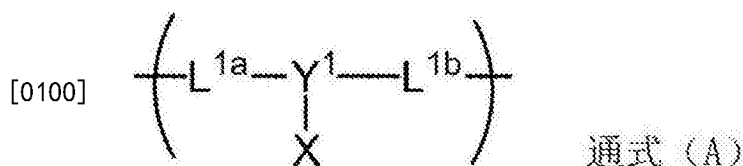
[0095] 本发明的颜料分散组合物含有具有通式 (A) 所表示的结构单元(结构单元 (A))、通式 (B) 所表示的结构单元(结构单元 (B))、源自数均分子量为300以上且小于5,000的聚环氧烷的通式 (C) 所表示的结构单元(结构单元 (C))、及通式 (D) 所表示的结构单元(结构单元 (D))、且结构单元 (B) 与结构单元 (C) 的质量比 [(B) / (C)] 为20/80~60/40的化合物(特定聚合物)。

[0096] 根据特定聚合物,能够使颜料良好且稳定地分散。并且,特定聚合物有助于使用本发明的颜料分散组合物来形成的固化膜的耐粘连性及粘附性。

[0097] 以下,对特定聚合物所具有的各结构单元进行说明。

[0098] (结构单元 (A))

[0099] [化学式14]



[0101] 通式 (A) 中, L^{1a} 及 L^{1b} 各自独立地表示 -O- 或 -NR-, 从原料获得性的观点考虑, 优选为 -O-。-NR- 中的 R 表示氢原子或碳原子数 1~4 的烷基, 从聚合反应的反应性的观点考虑, 优选为氢原子。

[0102] X 表示叔氨基或羧基。X 的优选基团根据颜料的表面状态而不同, 一般, 颜料的表面为酸性时优选使用叔氨基, 颜料的表面为碱性时优选使用羧基。

[0103] Y^1 表示 3 价连接基团。作为 Y^1 所表示的 3 价连接基团, 例如可以举出可具有取代基、或醚键、硫醚键、酯键或酰胺键的、从烷基、芳基中除去 3 个氢原子而得到的基团等, 从反应性及原料获得性的观点考虑, 优选从未取代的或被烷基取代的烷基中除去 3 个氢原子而得到的基团。

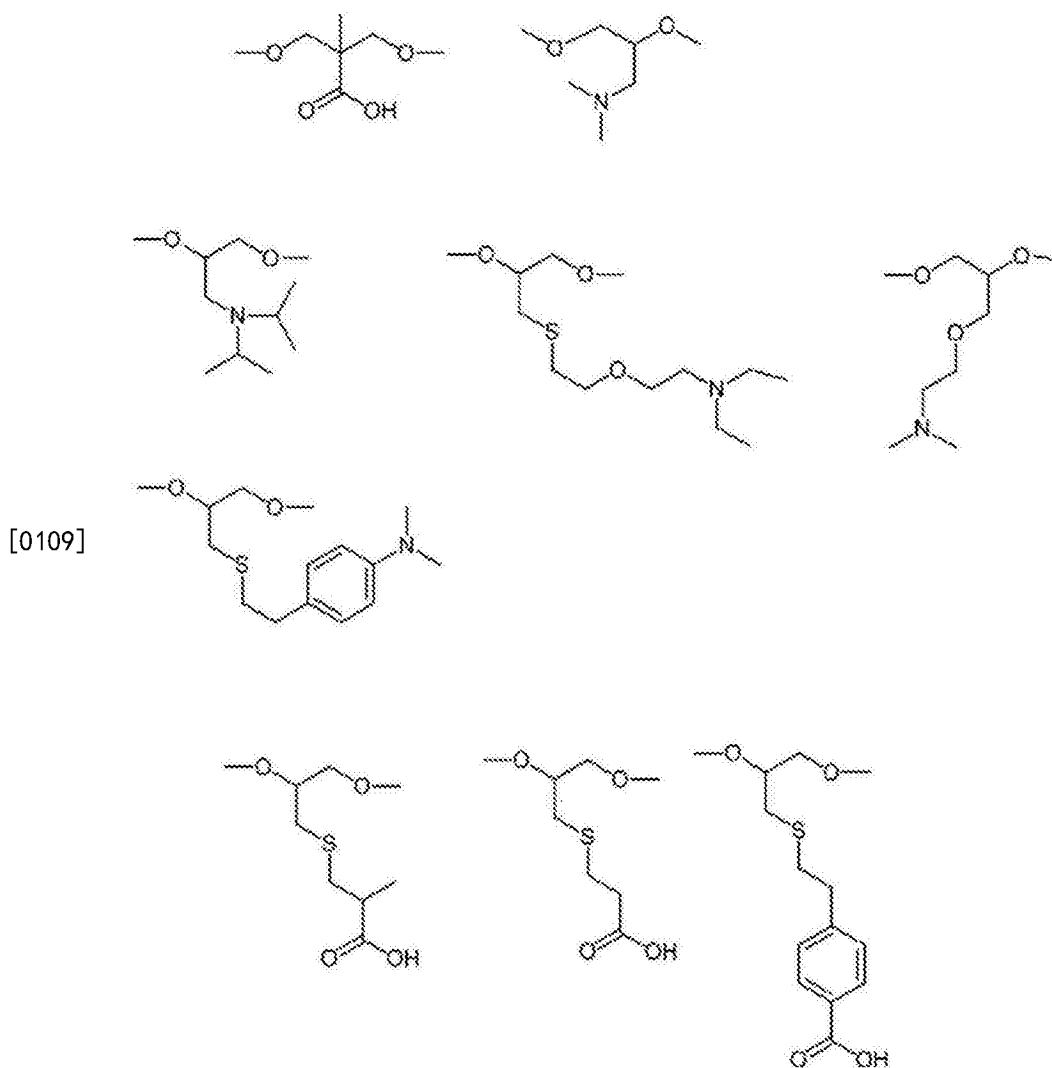
[0104] 并且, Y^1 优选为 $-L^{1c}-Y^{1a}(-L^{1e}-*)-L^{1d}-$ 所表示的 3 价连接基团。

[0105] L^{1c} 、 L^{1d} 及 L^{1e} 各自独立地表示单键、碳原子数 1~6 的亚烷基或碳原子数 6~10 的亚苯基, 在链中可以具有醚键、硫醚键、酯键或酰胺键。 Y^{1a} 表示氢原子、被碳原子数 1~6 的烷基或碳原子数 1~6 的烷氧基中的任意一个取代的碳原子。* 表示与 X 的键合部位。

[0106] 特定聚合物包含具有对于颜料而言成为吸附基团的叔氨基或羧基的结构单元 (A), 因此认为作为颜料的分散稳定性优异的分散剂发挥功能。

[0107] 以下示出结构单元 (A) 的具体例。但是, 并不限定于这些。

[0108] [化学式15]

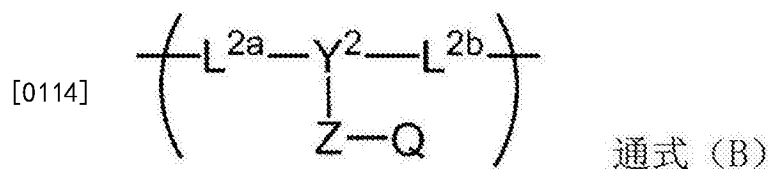


[0110] 结构单元(A)的比例相对于特定聚合物的所有结构单元的总质量优选为2质量%~20质量%，更优选为2质量%~15质量%，进一步优选为5质量%~15质量%。

[0111] 若结构单元(A)的比例在上述范围内，则对于颜料的吸附性变得更加良好，因此颜料的分散性及分散稳定性更加优异。

[0112] (结构单元(B))

[0113] [化学式16]



[0115] 通式(B)中， L^{2a} 及 L^{2b} 各自独立地表示-O-或-NH-，优选为-O-。

[0116] Q表示源自玻璃化转变温度为50℃以上的聚(甲基)丙烯酸酯的基团。

[0117] 在此，“源自聚(甲基)丙烯酸酯的基团”是指从构成聚(甲基)丙烯酸酯的分子中除去一个氢原子而得到的残基。

[0118] 构成Q的聚(甲基)丙烯酸酯的玻璃化转变温度为50℃以上，优选为60℃以上，更优选为60℃以上且150℃以下，进一步优选为60℃以上且120℃以下。

[0119] 特定聚合物包含具有源自玻璃化转变温度为50℃以上的聚(甲基)丙烯酸酯的基

团的结构单元(B),因此认为本发明的颜料分散组合物的耐粘连性优异。若Q所表示的源自聚(甲基)丙烯酸酯的基团的玻璃化转变温度小于50℃,则耐粘连性下降。

[0120] 另外,玻璃化转变温度适用通过实测而得到的测定T_g。上述玻璃化转变温度(测定T_g)是使用Seiko Instruments Inc.制的差示扫描量热计(DSC) EXSTAR6000在通常的测定条件下测定的值。

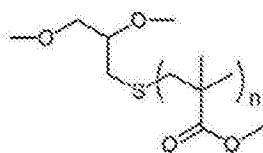
[0121] Y²表示3价连接基团。作为Y²所表示的3价连接基团,例如可以举出可具有取代基、或醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键或脲键的、从烷基、芳基中除去3个氢原子而得到的基团等,从反应性及原料获得性的观点考虑,优选从未取代的或被烷基取代的烷基中除去3个氢原子而得到的基团。

[0122] 并且,Y²优选为-L^{2c}-Y^{2a}(-L^{2e}*)-L^{2d}-所表示的3价连接基团。L^{2c}、L^{2d}及L^{2e}各自独立地表示单键、碳原子数1~6的亚烷基或碳原子数6~10的亚苯基,在链中可以具有醚键、硫醚键、酯键或酰胺键。Y^{2a}表示氢原子、被碳原子数1~6的烷基或碳原子数1~6的烷氧基中的任意一个取代的碳原子。*表示与Z的键合部位。

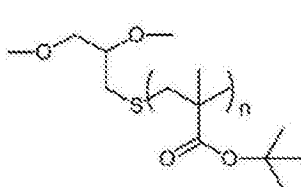
[0123] Z表示单键、或与Y²及Q键合的2价连接基团。作为Z所表示的2价连接基团,例如可以举出-S-等。

[0124] 以下示出结构单元(B)的具体例。但并不限定于这些。

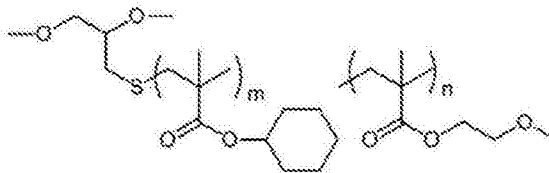
[0125] [化学式17]



PMMA-OH2 (Mn=10,000)

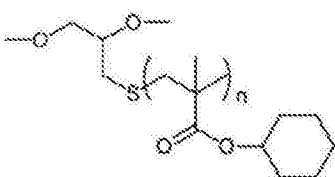


PtBMA-OH2 (Mn=5,000)

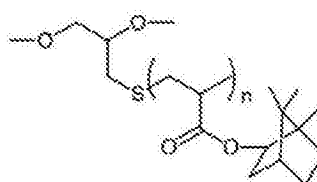


PMMA/PBMA-OH2 (Mn=6,000) m/n=50/50 (mass%)

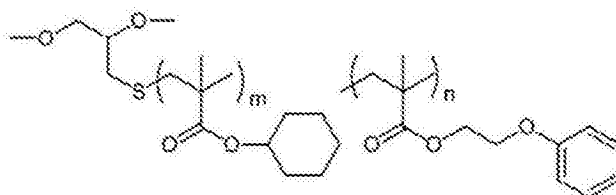
[0126]



PCyHMA-OH2 (Mn=6,000)



PIBOA-OH2 (Mn=8,000)



PCyHMA/PEMA-OH2 (Mn=7,000) m/n=80/20 (mass%)

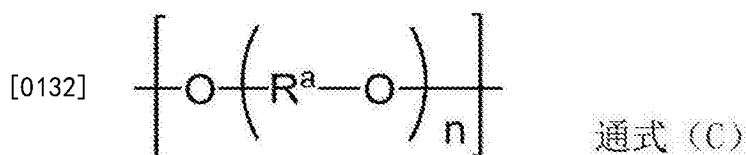
[0127] 结构单元(B)的比例相对于特定聚合物的所有结构单元的总质量优选为10质量%~50质量%,更优选为10质量%~40质量%,进一步优选为10质量%~35质量%。

[0128] 若结构单元(B)的比例在上述范围内,则与介质的亲和性变高,因此颜料的分散性及分散稳定性更加优异。

[0129] (结构单元(C))

[0130] 结构单元(C)是源自数均分子量为300以上且小于5,000的聚环氧烷的 下述通式(C)所表示的结构单元。

[0131] [化学式18]



[0133] 通式(C)中,R^a表示碳原子数2~4的直链或分支的亚烷基,优选为碳原子数2~3的亚烷基,更优选为碳原子数3的亚烷基,进而从与自由基聚合性化合物的亲和性的观点考虑,进一步优选为碳原子数3的直链的亚烷基。

[0134] n为环氧烷的平均加成摩尔数且表示6~115的数,从(B)成分的溶解性和粘度特性

的观点考虑,优选为6~50,更优选为6~30。

[0135] 通式(C)所表示的结构单元为源自数均分子量(Mn)为300以上且小于5,000的聚环氧烷的结构单元,优选为源自数均分子量为300以上且小于2000的聚环氧烷的结构单元。

[0136] 特定聚合物具有源自数均分子量为300以上且小于5,000的聚环氧烷的通式(C)所表示的结构单元即结构单元(C),因此由本发明的颜料分散组合物形成的固化膜的膜物性优异。

[0137] 上述数均分子量是利用凝胶渗透色谱(GPC)测定的值。具体而言,使用高速GPC(凝胶渗透色谱)HPLC LC-10AD(Shimadzu Corporation制),使用SHOWA DENKO K.K.制的Shodex GPC-KF-804作为柱,并将四氢呋喃(THF)作为洗脱液,柱温度设为40℃,以0.8mL/秒的流量进行测定。并且,数均分子量通过与标准聚苯乙烯的比较来进行计算。

[0138] 以下示出结构单元(C)的具体例。但并不限于这些。

[0139] [化学式19]



PPG400 (Mn=400)

[0141] 结构单元(C)的比例相对于特定聚合物的所有结构单元的总质量优选为10质量%~50质量%,更优选为15质量%~50质量%,进一步优选为20质量%~50质量%。

[0142] 若结构单元(C)的比例在上述范围内,则与(B)成分之比成为适当范围,因此实际上能够在无溶剂条件下进行制造。

[0143] 特定聚合物中的结构单元(B)与结构单元(C)的质量比[(B)/(C)]为20/80~60/40,优选为30/70~60/40。

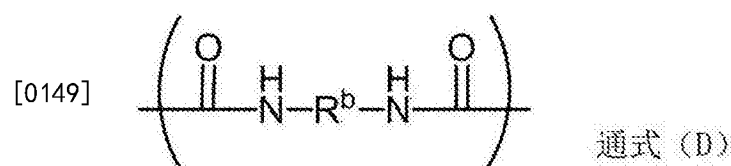
[0144] 若特定聚合物中的结构单元(B)与结构单元(C)的质量比在上述范围内,则实际上能够在无溶剂条件下制造颜料分散剂。并且,当将本发明的颜料分散组合物用作油墨时,记录介质与固化膜(油墨时为图像)的粘附性得到提高。

[0145] 特定聚合物中,玻璃化转变温度较高的结构单元(B)成为油墨与记录介质界面的介质,有助于界面附近的膜强度。另一方面,玻璃化转变温度较低的结构单元(C)有助于应力松弛性。认为记录介质与固化膜(油墨时为图像)的粘附性通过结构单元(B)与结构单元(C)的平衡得以实现。

[0146] 并且,若结构单元(B)的比率为上述范围的下限值以上,则颜料的分散稳定性通过特定聚合物而得到提高。

[0147] (结构单元(D))

[0148] [化学式20]



[0150] 通式(D)中,R^b表示碳原子数6~15的亚烷基、亚芳基、亚芳基和亚芳基键合而得到的2价连接基团、或碳原子数6~15的亚烷基和亚芳基键合而得到的2价连接基团。

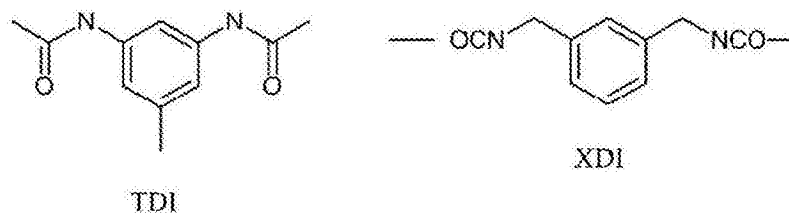
[0151] R^b 所表示的碳原子数6~15的亚烷基可以是直链状,也可以是支链状,也可以包含脂环结构。优选为碳原子数6~14的亚烷基。

[0152] 作为 R^b 所表示的亚芳基,优选碳原子数6~15的亚芳基,例如可以举出未取代的或被烷基等取代基取代的亚苯基等。

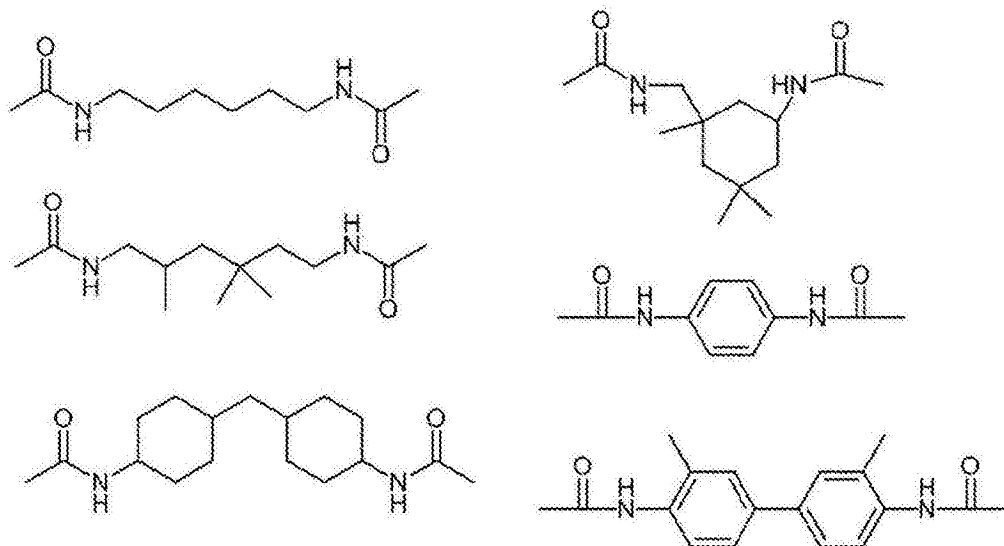
[0153] 从对介质的亲和性的观点考虑, R^b 优选为分支的亚烷基或包含脂环结构的亚烷基。

[0154] 以下示出结构单元(D)的具体例。但并不限于这些。

[0155] [化学式21]



[0156]

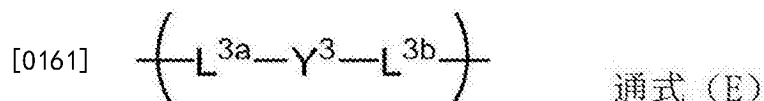


[0157] 结构单元(D)的比例相对于特定聚合物的所有结构单元的总质量优选为10质量%~50质量%,更优选为10质量%~40质量%,进一步优选为15质量%~40质量%。

[0158] (结构单元(E))

[0159] 特定聚合物优选还具有通式(E)所表示的结构单元(以下,适当称为“结构单元(E)”)。

[0160] [化学式22]



[0162] 通式(E)中, L^{3a} 及 L^{3b} 各自独立地表示-O-或-NR-,优选为-O-。-NR-中的R表示氢原子或碳原子数1~4的烷基,从制造适应性的观点考虑,优选为氢原子。

[0163] Y^3 表示与 L^{3a} 及 L^{3b} 键合的2价的多环芳香族烃基。

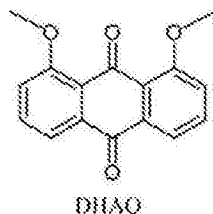
[0164] 作为 Y^3 所表示的2价的多环芳香族烃基,例如优选从萘、蒽、芘、吡啶酮、喹吡啶酮、蒽醌、吡啶、咪唑、苯并噻唑、吩噻嗪等中除去两个氢原子而得到的基团,它们可以具有取代基。在这些之中,优选从萘、蒽或蒽醌中除去两个氢原子而得到的基团,更优选从蒽醌中除

去两个氢原子而得到的基团。

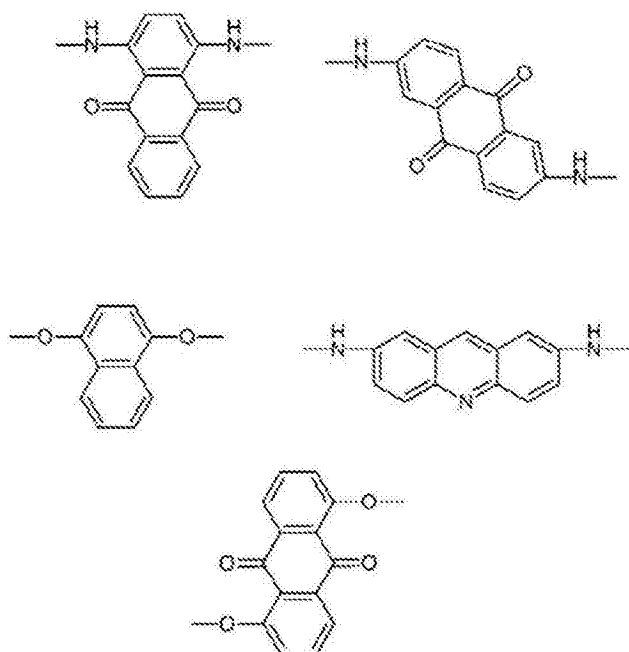
[0165] 特定聚合物还具有源自多环芳香族化合物的结构单元(E),由此对于颜料的吸附性变得更加良好,因此颜料的分散性及分散稳定性更加优异。

[0166] 以下示出结构单元(E)的具体例。但并不限于这些。

[0167] [化学式23]



[0168]



[0169] 结构单元(E)的比例相对于特定聚合物的所有结构单元的总质量优选为2质量%~20质量%,更优选为2质量%~15质量%,进一步优选为2质量%~10质量%。

[0170] 若结构单元(E)的比例在上述范围内,则能够兼顾制造适应性和对颜料的吸附性。

[0171] (特定聚合物的制造方法)

[0172] 特定聚合物例如能够通过使用具有结构单元(A)的化合物、具有结构单元(B)的聚(甲基)丙烯酸酯、具有结构单元(C)的聚环氧烷、具有结构单元(D)的化合物、及优选具有结构单元(E)的化合物并根据需要在公知的聚合催化剂的存在下加热混合来进行制造。

[0173] 并且,特定聚合物能够通过后述的本发明的“化合物的制造方法”来适当地进行制造。

[0174] 特定聚合物的重均分子量(Mw)优选为10,000~200,000,更优选为15,000~150,000,进一步优选为20,000~100,000。若特定聚合物的重均分子量在上述范围内,则颜料的分散稳定性变得良好,并且特定聚合物的粘度变得适当。

[0175] 上述重均分子量是利用凝胶渗透色谱(GPC)测定的值。具体而言,使用高速GPC(凝胶渗透色谱)HPLC LC-10AD(Shimadzu Corporation制),使用SHOWA DENKO K.K.制的

Shodex GPC-KF-804作为柱,并将四氢呋喃(THF)作为洗脱液,将柱温度设为40℃,以0.8mL/秒的流量进行测定。并且,重均分子量通过与标准聚苯乙烯的比较来进行计算。

[0176] 从颜料的稳定性和粘度的观点考虑,本发明的颜料分散组合物中的特定聚合物的含量相对于颜料分散组合物的所有质量优选为0.5质量%~40质量%,更优选为0.5质量%~20质量%,进一步优选为0.5质量%~10质量%。

[0177] <聚合性化合物>

[0178] 本发明的颜料分散组合物含有至少一种聚合性化合物。

[0179] 在此,“聚合性化合物”是指具有聚合性基团的化合物。

[0180] 本发明的颜料分散组合物中,当用作油墨时,从使图像相对于记录介质的粘附性变得优异的观点考虑,使用聚合性化合物作为颜料等诸成分的分散介质。若颜料分散组合物中含有有机溶剂,则该有机溶剂成为固化性下降、固化皮膜的增塑化、粘连等的原因。因此,优选尽量去除成为非固化性成分的有机溶剂。

[0181] 本发明的颜料分散组合物中,聚合性化合物作为颜料等诸成分的分散介质发挥功能,因此不需要有机溶剂。因此,根据本发明的颜料分散组合物,无需使有机溶剂挥发,并且在维持颜料等诸成分的分散的状态下,能够直接用作固化性组合物。

[0182] 作为聚合性化合物并没有特别限定,只要不与异氰酸酯基进行反应,则可以使用自由基聚合性化合物、阳离子聚合性化合物、阴离子聚合性化合物等各种聚合性化合物。以调整反应速度、油墨物性、固化膜物性、颜料的分散稳定性等为目的,可以使用一种或混合使用多种聚合性化合物。并且,聚合性化合物可以是单官能化合物,也可以是多官能化合物。

[0183] 本发明的颜料分散组合物中,作为聚合性化合物,可以使用通过由光自由基引发剂产生的引发种产生聚合反应的各种公知的自由基聚合性单体。

[0184] 作为自由基聚合性单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酰胺类、乙烯基醚类、芳香族乙烯基类等。

[0185] 作为用作自由基聚合性单体的(甲基)丙烯酸酯类,例如可以举出单官能(甲基)丙烯酸酯、双官能的(甲基)丙烯酸酯、三官能的(甲基)丙烯酸酯、四官能的(甲基)丙烯酸酯、五官能的(甲基)丙烯酸酯、六官能的(甲基)丙烯酸酯等。

[0186] 作为单官能(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸叔辛酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸异硬脂基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸4-正丁基环己酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、2-乙基己基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-氯乙酯、(甲基)丙烯酸4-溴丁酯、(甲基)丙烯酸氰基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基甲酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸烷氧基甲酯、(甲基)丙烯酸烷氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(2-丁氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-四氟乙酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,2H,2H-全氟癸酯、(甲基)丙烯酸4-丁基苯酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸2,4,5-四甲基苯酯、(甲基)丙烯酸4-氯苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基甲酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油氧基丁酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油氧基丙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠

酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸三甲基甲硅烷基丙酯、聚环氧乙烷单甲醚(甲基)丙烯酸酯、低聚环氧乙烷单甲醚(甲基)丙烯酸酯、聚环氧乙烷单烷基醚(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷单烷基醚(甲基)丙烯酸酯、低聚环氧丙烷单烷基醚(甲基)丙烯酸酯、丁氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、E0改性苯酚(甲基)丙烯酸酯、E0改性甲酚(甲基)丙烯酸酯、E0改性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、P0改性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、E0改性-(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁基甲)酯、苯氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0187] 作为双官能的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,4-二甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁基乙基丙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化环己烷甲醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、低聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-2-丁基-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、E0改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、双酚F聚乙氧基二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、低聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-2-丁基丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬烷二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0188] 作为三官能的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的环氧烷改性三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三((甲基)丙烯酰氧基丙基)醚、异氰脲酸环氧烷改性三(甲基)丙烯酸酯、丙酸二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯等。

[0189] 作为四官能的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇四(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、丙酸二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。

[0190] 作为五官能的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出山梨糖醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。

[0191] 作为六官能的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇六(甲基)丙烯酸酯、磷腈的环氧烷改性六(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0192] 作为用作自由基聚合性单体的(甲基)丙烯酰胺类,例如可以举出(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基吗啉等。

[0193] 作为用作自由基聚合性单体的芳香族乙烯基类,例如可以举出苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯、溴苯乙烯、乙烯基苯甲酸甲酯、3-甲基苯乙烯、

4-甲基苯乙烯、3-乙基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、3-丙基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、3-丁基苯乙烯、4-丁基苯乙烯、3-己基苯乙烯、4-己基苯乙烯、3-辛基苯乙烯、4-辛基苯乙烯、3-(2-乙基己基)苯乙烯、4-(2-乙基己基)苯乙烯、烯丙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、辛基苯乙烯、4-叔丁氧基羰基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-叔丁氧基苯乙烯等。

[0194] 作为用作自由基聚合性单体的单官能乙烯基醚化合物,例如可以举出甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、正壬基乙烯基醚、月桂基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、环己基甲基乙烯基醚、4-甲基环己基甲基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、二环戊烯基乙烯基醚、2-二环戊烯氧基乙基乙烯基醚、甲氧基乙基乙烯基醚、乙氧基乙基乙烯基醚、丁氧基乙基乙烯基醚、甲氧基乙氧基乙基乙烯基醚、乙氧基乙氧基乙基乙烯基醚、甲氧基聚乙二醇乙烯基醚、四氢糠基乙烯基醚、氯乙基乙烯基醚、氯丁基乙烯基醚、氯乙氧基乙基乙烯基醚、苯基乙基乙烯基醚、苯氧基聚乙二醇乙烯基醚等。

[0195] 作为用作自由基聚合性单体的多官能乙烯基醚化合物,例如可以举出乙二醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、聚乙二醇二乙烯基醚、丙二醇二乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、双酚A环氧烷二乙烯基醚、双酚F环氧烷二乙烯基醚等二乙烯基醚类;三羟甲基乙烷三乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、二三羟甲基丙烷四乙烯基醚、甘油三乙烯基醚、季戊四醇四乙烯基醚、二季戊四醇五乙烯基醚、二季戊四醇六乙烯基醚、环氧乙烷加成三羟甲基丙烷三乙烯基醚、环氧丙烷加成三羟甲基丙烷三乙烯基醚、环氧乙烷加成二三羟甲基丙烷四乙烯基醚、环氧丙烷加成二三羟甲基丙烷四乙烯基醚、环氧乙烷加成季戊四醇四乙烯基醚、环氧丙烷加成季戊四醇四乙烯基醚、环氧乙烷加成二季戊四醇六乙烯基醚、环氧丙烷加成二季戊四醇六乙烯基醚等多官能乙烯基醚类等。

[0196] 上述多官能乙烯基醚化合物中,从固化性、与记录介质的粘附性、所形成的图像的表面硬度等的观点考虑,优选二乙烯基醚化合物或三乙烯基醚化合物,更优选二乙烯基醚化合物。上述乙烯基醚化合物还具有阳离子聚合性,因此还可以优选用作后述的阳离子聚合性单体。

[0197] 并且,作为自由基聚合性单体,例如可以举出乙烯酯类(乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等)、烯丙酯类(乙酸烯丙酯等)、含卤素的单体(偏二氯乙烯、氯乙烯等)、乙烯基氰(甲基)丙烯腈等)、烯炔类(乙烯、丙烯等)等。

[0198] 作为本发明的颜料分散组合物中的聚合性化合物,从固化性及保存稳定性的观点考虑,上述之中优选(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酰胺类及乙烯基醚类。并且,从固化速度及用作油墨时的粘度的观点考虑,优选同时使用上述(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酰胺类及乙烯基醚类。

[0199] 本发明的颜料分散组合物中,作为用作聚合性化合物的阳离子聚合性单体,例如可以举出日本特开平6-9714号公报、日本特开2001-31892号公报、日本特开2001-40068号公报、日本特开2001-55507号公报、日本特开2001-310938号公报、日本特开2001-310937号公报、日本特开2001-220526号公报等中所记载的环氧基化合物、乙烯基醚化合物、氧杂环丁烷化合物等。作为阳离子聚合性单体,从异氰酸酯或吸附性官能团的存在下的稳定性的观点考虑,这些之中优选使用与羟基或吸附性官能团非反应性的乙烯基醚化合物及氧杂环丁烷化合物。作为乙烯基醚化合物,可以使用上述中与作为自由基聚合性单体而记载的化

合物相同的乙烯基醚化合物。

[0200] 用作阳离子聚合性单体的氧杂环丁烷化合物是指具有氧杂环丁烷环的化合物,可以任意选择使用日本特开2001-220526号公报、日本特开2001-310937号公报及日本特开2003-341217号公报中所记载的公知的氧杂环丁烷化合物。具有氧杂环丁烷环的化合物优选为在其结构内具有1~4个氧杂环丁烷环的化合物。通过使用这种化合物,容易将本发明的颜料分散组合物(尤其,用作油墨时)的粘度维持在操作性良好的范围内。并且,当将本发明的颜料分散组合物用作油墨时,固化后的油墨能够在与记录介质之间得到较高的粘附性。

[0201] 作为用作阳离子聚合性单体的单官能氧杂环丁烷,例如可以举出3-(甲基)烯丙氧基甲基-3-乙基氧杂环丁烷、(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基苯、4-氟-(1-(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基)苯、4-甲氧基-(1-(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基)苯、(1-(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)乙基)苯基醚、异丁氧基甲基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、异冰片基氧基乙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、异冰片基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、2-乙基己基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、乙基二甘醇(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二环戊二烯(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二环戊烯氧基乙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二环戊烯基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、四氢糠基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、四溴苯基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、2-四溴苯氧基乙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、三溴苯基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、2-三溴苯氧基乙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、丁氧基乙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、五氯苯基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、五溴苯基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、冰片基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚等。

[0202] 作为用作阳离子聚合性单体的多官能氧杂环丁烷,例如可以举出3,7-双(3-氧杂环丁基)-5-氧杂-壬烷、3,3'-(1,3-(2-甲烯基)丙烷二基双(氧亚甲基))双-(3-乙基氧杂环丁烷)、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯、1,2-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]乙烷、1,3-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]丙烷、乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二环戊烯基双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、三甘醇双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、四乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、三环癸烷二基二亚甲基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、三羟甲基丙烷三(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、1,4-双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)丁烷、1,6-双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)己烷、季戊四醇三(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、聚乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二季戊四醇六(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二季戊四醇五(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、己内酯改性二季戊四醇六(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、己内酯改性二季戊四醇五(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二三羟甲基丙烷四(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、E0改性双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、P0改性双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、E0改性氢化双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、P0改性氢化双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、E0改性双酚F(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、双{[1-乙基(3-氧杂环丁基)]甲基}醚等。

[0203] 关于如上所述的具有氧杂环丁烷环的化合物,在日本特开2003-341217号公报的

[0021]～[0084]段落中有详细记载,其中所记载的化合物也可以优选用于本发明中。

[0204] 作为阳离子聚合性单体的氧杂环丁烷化合物,从颜料分散组合物(尤其,用作油墨时)的粘度及粘合性的观点考虑,上述之中优选使用具有1～2个氧杂环丁烷环的化合物。

[0205] 从提高使本发明的颜料分散组合物固化时的固化膜的柔软性的观点考虑,聚合性化合物中的单官能单体的含有率优选为80质量%～100质量%,更优选为90质量%～100质量%。

[0206] 本发明的颜料分散组合物中的聚合性化合物的含量优选为50质量%～95质量%,从固化性的观点考虑,优选为70质量%～95质量%,更优选为80质量%～95质量%。

[0207] <颜料>

[0208] 本发明的颜料分散组合物含有至少一种颜料。

[0209] 粒径较小的颜料粒子通过上述特定聚合物的作用而均匀且稳定地分散于颜料分散组合物中的结果,能够形成显色性优异的清晰的图像。

[0210] 本发明的颜料分散组合物含有颜料作为着色剂,因此将本发明的颜料分散组合物用作油墨时所得到的图像的耐候性优异。

[0211] 颜料并没有特别限定,根据目的可以适当选择使用公知的各种颜料,也可以使用一般市售的所有有机颜料及无机颜料、以及将树脂粒子用染料染色而得到的颜料。而且,只要不损害本发明的效果,则也可以使用市售的颜料分散体 或表面处理的颜料,例如使颜料分散于作为分散介质的不溶性树脂等中而得到的物质、将树脂在颜料表面接枝化而得到的物质。作为这种颜料,例如可以举出伊藤征司郎编“颜料辞典”(2000年刊)、W.Herbst, K.Hunger“Industrial Organic Pigments”、日本特开2002-12607号公报、日本特开2002-188025号公报、日本特开2003-26978号公报、日本特开2003-342503号公报中所记载的颜料。

[0212] 作为有机颜料及无机颜料,例如,作为呈黄色的颜料例如可以举出C.I.颜料黄1(耐晒黄G等)、C.I.颜料黄74等单偶氮颜料、C.I.颜料黄12(双偶氮黄等)、C.I.颜料黄17、C.I.颜料黄97、C.I.颜料黄3、C.I.颜料黄16、C.I.颜料黄83、C.I.颜料黄155、C.I.颜料黄219等双偶氮颜料、C.I.颜料黄100(柠檬黄色淀等)等偶氮色淀颜料、C.I.颜料黄95(缩合偶氮黄等)、C.I.颜料黄93、C.I.颜料黄94、C.I.颜料黄128、C.I.颜料黄166等缩合偶氮颜料、C.I.颜料黄115(喹啉黄色淀等)等酸性染料色淀颜料、C.I.颜料黄18(硫代黄素色淀等)等碱性染料色淀颜料、黄烷土酮黄(Y-24)等蒽醌类颜料、异吲哚啉酮黄3RLT(Y-110)等异吲哚啉酮颜料、喹酞酮黄(Y-138)等喹酞酮颜料、异吲哚啉黄(Y-139)等异吲哚啉颜料、C.I.颜料黄153(镍亚硝基黄等)等亚硝基颜料、C.I.颜料黄117(铜偶氮甲碱黄等)等金属络合物盐偶氮甲碱颜料、C.I.颜料黄120(苯并咪唑酮黄)、C.I.颜料黄151、C.I.颜料黄175、C.I.颜料黄180、C.I.颜料黄181、C.I.颜料黄194等Acetron颜料等。

[0213] 作为呈红色或品红色的颜料,例如可以举出C.I.颜料红3(甲苯胺红等)等单偶氮类颜料、C.I.颜料红1、C.I.颜料红4、C.I.颜料红6等B-萘酚颜料、C.I.颜料红38(吡唑啉酮红B等)等双偶氮颜料、C.I.颜料红53:1(色淀红C等)、C.I.颜料红57:1(亮胭脂红6B等)、C.I.颜料红52:1、C.I.颜料红48(B-氧基萘甲酸色淀(B-oxy naphthoic acid lake)等)等偶氮色淀颜料、C.I.颜料红144(缩合偶氮红等)、C.I.颜料红166、C.I.颜料红220、C.I.颜料红214、C.I.颜料红221、C.I.颜料红242等缩合偶氮颜料、C.I.颜料红174(焰红B色淀等)、

C.I. 颜料红172 (赤藓红色淀等) 等酸性染料色淀颜料、C.I. 颜料红81 (罗丹明6G' 色淀等) 等碱性染料色淀颜料、C.I. 颜料红177 (二蒽醌基红等) 等蒽醌类颜料、C.I. 颜料红88 (硫靛枣红等) 等硫 靛红颜料、C.I. 颜料红194 (紫环酮红等) 等紫环酮颜料、C.I. 颜料红149 (花猩红等)、C.I. 颜料红179、C.I. 颜料红178、C.I. 颜料红190、C.I. 颜料红224、C.I. 颜料红123等花 颜料、C.I. 颜料紫19 (未取代喹吖啶酮)、C.I. 颜料红122 (喹吖啶酮品红等)、C.I. 颜料红262、C.I. 颜料红207、C.I. 颜料红209等喹吖啶酮颜料、C.I. 颜料红180 (异吲哚啉酮红2BLT等) 等异吲哚啉酮颜料、C.I. 颜料红83 (茜草色淀等) 等茜素色淀颜料、C.I. 颜料红171、C.I. 颜料红175、C.I. 颜料红176、C.I. 颜料红185、C.I. 颜料红208等naphtholone颜料、C.I. 颜料红247等萘酚AS类色淀颜料、C.I. 颜料红2、C.I. 颜料红5、C.I. 颜料红21、C.I. 颜料红170、C.I. 颜料红187、C.I. 颜料红256、C.I. 颜料红268、C.I. 颜料红269等萘酚AS颜料、C.I. 颜料红254、C.I. 颜料红255、C.I. 颜料红264、C.I. 颜料红27等二酮基吡咯并吡咯颜料等。

[0214] 作为呈蓝色或青色的颜料,例如可以举出C.I. 颜料蓝25 (联茴香胺蓝等) 等双偶氮类颜料、C.I. 颜料蓝15、C.I. 颜料蓝15:1、C.I. 颜料蓝15:2、C.I. 颜料蓝15:3、C.I. 颜料蓝15:4、C.I. 颜料蓝15:6、C.I. 颜料蓝16 (酞菁蓝等) 等酞菁颜料、C.I. 颜料蓝24 (孔雀蓝色淀等) 等酸性染料色淀颜料、C.I. 颜料蓝1 (维多利亚纯蓝B0色淀等) 等碱性染料色淀颜料、C.I. 颜料蓝60 (阴丹士林蓝等) 等蒽醌类颜料、C.I. 颜料蓝18 (碱性蓝V-5:1) 等碱性蓝颜料等。

[0215] 作为呈绿色的颜料,例如可以举出C.I. 颜料绿7 (酞菁绿)、C.I. 颜料绿36 (酞菁绿) 等酞菁颜料、C.I. 颜料绿8 (亚硝基绿)、C.I. 颜料绿10等偶氮金属络合物颜料等。

[0216] 作为呈橙色的颜料,例如可以举出C.I. 颜料橙66 (异吲哚啉橙) 等异吲哚啉类颜料、C.I. 颜料橙51 (二氯皮蒽酮橙) 等蒽醌类颜料、C.I. 颜料橙2、C.I. 颜料橙3、C.I. 颜料橙5等B-萘酚颜料、C.I. 颜料橙4、C.I. 颜料橙22、C.I. 颜料橙24、C.I. 颜料橙38、C.I. 颜料橙74等萘酚AS颜料、C.I. 颜料橙61等异吲哚啉酮颜料、C.I. 颜料橙43等紫环酮颜料、C.I. 颜料橙15、C.I. 颜料橙16等双偶氮颜料、C.I. 颜料橙48、C.I. 颜料橙49等喹吖啶酮颜料、C.I. 颜料橙36、C.I. 颜料橙62、C.I. 颜料橙60、C.I. 颜料橙64、C.I. 颜料橙72等Acetron颜料、C.I. 颜料橙13、C.I. 颜料橙34等吡唑啉酮颜料等。作为呈 棕色的颜料,例如可以举出C.I. 颜料棕25、C.I. 颜料棕32等naphtholone颜料等。

[0217] 作为呈黑色的颜料,例如可以举出碳黑、钛黑、C.I. 颜料黑1 (苯胺黑) 等吲嗪 (indazine) 颜料、C.I. 颜料黑31、C.I. 颜料黑32等花颜料等。

[0218] 作为白色颜料,例如可以利用碱性碳酸铅 ($2\text{PbCO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、所谓的锌钡白)、氧化锌 (ZnO 、所谓的锌白)、氧化钛 (TiO_2 、所谓的钛白)、钛酸锶 (SrTiO_3 、所谓的钛锶白) 等。用于白色颜料的无机粒子可以是单体,也可以是与例如硅、铝、锆、钛等的氧化物、有机金属化合物、有机化合物等的复合粒子。

[0219] 与其他白色颜料相比,氧化钛的比重较小,折射率较大,化学及物理上也较稳定,因此作为颜料的隐蔽力及着色力较大,而且,针对酸及碱、其他环境的耐久性也优异。因此,作为白色颜料,优选利用氧化钛。根据需要,当然也可以使用其他白色颜料 (也可以是上述中列举的白色颜料以外的白色颜料)。

[0220] 颜料的分散中例如可以使用球磨机、砂磨机、磨碎机、辊磨机、喷磨机、均质机、油漆搅拌器、捏合机、搅拌器、亨舍尔混合机、胶体磨、超声波均质机、珠磨机、湿式喷磨机等分

散装置。

[0221] 当进行颜料的分散时,添加上述特定聚合物。并且,当添加颜料时,根据需要也可以使用与各种颜料相对应的增效剂作为分散助剂。相对于颜料100质量份,优选添加1质量份~50质量份的分散助剂。

[0222] 白色以外的油墨中所使用的颜料的平均粒径越小显色性越优异,因此优选为0.01 μm ~0.4 μm 左右,更优选为0.02 μm ~0.3 μm 左右。设定颜料、作为颜料分散剂发挥功能的上述特定聚合物、作为分散介质发挥功能的上述聚合性化合物的选定、分散条件、过滤条件等,以使颜料分散组合物中的颜料的粒径优选成为3 μm 以下,更优选成为1 μm 以下。

[0223] 从赋予充分的隐蔽性的观点考虑,白色油墨中所使用的颜料的平均粒径优选为0.05 μm ~1.0 μm 左右,更优选为0.1 μm ~0.4 μm 左右。与其他颜色的油墨同样地,设定颜料、作为颜料分散剂发挥功能的上述特定聚合物、作为分散介质发挥功能的上述聚合性化合物的选定、分散条件、过滤条件等,以使颜料分散组合物中的颜料的粒径优选成为3 μm 以下,更优选成为1 μm 以下。

[0224] 通过这种粒径管理,喷头喷嘴的堵塞得到抑制,能够维持油墨的保存稳定性、油墨的透明性及油墨的固化灵敏度。

[0225] 本发明的颜料分散组合物含有分散性及稳定性优异的上述特定聚合物,因此即使在使用微粒颜料的情况下,也可以均匀且稳定地分散。

[0226] 颜料分散组合物中的颜料的粒径能够利用公知的测定方法进行测定。具体而言,能够通过离心沉降光透射法、X射线透射法、激光衍射/散射法、动态光散射法等进行测定。另外,上述颜料的粒径是指通过动态光散射法测定的值。

[0227] 本发明的颜料分散组合物中的颜料与特定聚合物的质量比(颜料/特定聚合物)优选为100/5~100/100,更优选为100/10~100/50,进一步优选为100/10~100/40。若颜料分散组合物中的颜料与特定聚合物的质量比在上述范围内,则颜料粒子的分散性变得良好。并且,固化时显示良好的着色。

[0228] 就本发明的颜料分散组合物中的颜料的含量而言,颜料为有机颜料时以固体成分换算优选为1质量%~20质量%,更优选为1.5质量%~10质量%。

[0229] 并且,颜料为无机颜料时,颜料分散组合物中的颜料的含量以固体成分换算优选为1质量%~30质量%,更优选为2质量%~25质量%。

[0230] <聚合引发剂>

[0231] 本发明的颜料分散组合物优选还含有聚合引发剂中的至少一种。通过含有聚合引发剂,能够提高颜料分散组合物的固化灵敏度。

[0232] 还含有聚合引发剂的本发明的颜料分散组合物通过加热或活性能量射线的照射进行固化。在此,活性能量射线是指能够通过其照射来赋予在颜料分散组合物中可产生引发种的能量的活性能量放射线,例如可以举出 α 射线、 γ 射线、X射线、紫外线、可见光线、电子束等。

[0233] 作为聚合引发剂,优选为自由基聚合或阳离子聚合的聚合引发剂,更优选为光聚合引发剂。

[0234] 光聚合引发剂是经光的作用、或与增感染料的电子激励状态的相互作用而产生化学变化来生成选自自由基、酸及碱中的至少一种的化合物。

[0235] 光聚合引发剂可以适当选择使用对所照射的活性光线、例如波长为200nm~400nm的紫外线、远紫外线、g射线、h射线、i射线、KrF准分子激光束、ArF准分子激光束、电子束、X射线、分子线、离子束等具有灵敏度的光聚合引发剂。

[0236] 本发明的颜料分散组合物中,从固化灵敏度及装置获得性的观点考虑,向光聚合引发剂照射的活性光线优选紫外线及电子束,更优选紫外线。

[0237] 作为紫外线的光源,例如使用汞灯、金属卤化物灯、发光二极管(LED)、半导体激光、荧光灯等。在这些之中,作为本发明的油墨组合物中的紫外线的光源,优选汞灯、金属卤化物灯及发光二极管,更优选在300nm~400nm具有发光波长。

[0238] 作为光聚合引发剂,可以无限制地使用本领域技术人员之间公知的光聚合引发剂,例如可以使用多记载于Bruce M.Monroe等人著、Chemical Revue,93,435(1993)、R.S.Davidson著、Journal of Photochemistry and biology A:Chemistry,73.81(1993)、J.P.Faussier“Photoinitiated Polymerization-Theory and Applications”:RapraReview vol.9,Report,Rapra Technology(1998)、M.Tsunooka et al.,Prog.Polym.Sci.,21,1(1996)中的光聚合引发剂。并且,可以使用有机电子学材料研究会编、“成像用有机材料”、bunshin-publishing(1993年)、187~192页参考中所记载的化学放大型光致抗蚀剂及光阳离子聚合中所利用的化合物。进而,也可以使用F.D.Saeva,Topics in Current Chemistry,156,59(1990)、G.G.Maslak,Topics in Current Chemistry,168,1(1993)、H.B.Shuster et al,JACS,112,6329(1990)、I.D.F.Eaton et al,JACS,102,3298(1980)等中所记载的、经过与增感染料的电子激励状态的相互作用而氧化性地或还原性地产生键裂的化合物组。

[0239] 作为光聚合引发剂,优选(i)芳香族酮类、(ii)芳香族鎓盐化合物、(iii)有机过氧化物、(iv)六芳基双咪唑化合物、(v)酮肟酯化合物、(vi)硼酸盐化合物、(vii)吡嗪鎓化合物、(viii)茂金属化合物、(ix)活性酯化合物、(x)具有碳卤键的化合物等,例如可以举出日本特开2010-13630号公报的[0147]~[0225]段落中所记载的光聚合引发剂。在这些之中,作为本发明的颜料分散组合物中的光聚合引发剂,从稳定性、固化灵敏度及获得性的观点考虑,优选(i)芳香族酮类,在(i)芳香族酮类中,优选二苯甲酮化合物、 α -氨基苯乙酮化合物、酰基氧化膦化合物及 α -羟基苯乙酮化合物。并且,作为可作为市售品而获得的化合物可以举出以下化合物,这些也可以优选使用。

[0240] 作为二苯甲酮化合物,例如可以举出二苯甲酮、米蚩酮、ESACURE T2T(Fratelli Lamberti公司制)、KAYACURE BMS(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)等。

[0241] 作为 α -氨基苯乙酮化合物,例如可以举出IRGACURE369、IRGACURE 379、IRGACURE 907(均为BASF公司制)等。

[0242] 作为酰基氧化膦化合物,例如可以举出IRGACURE 819、DAROCUR TPO、LUCIRIN TPO、LUCIRIN TPO-L(均为BASF公司制)、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基苯基氧化膦等。

[0243] 作为 α -羟基苯乙酮化合物,例如可以举出IRGACURE 184、IRGACURE 127、IRGACURE 2959、DAROCUR 1173、DAROCUR 1116、DAROCUR 953(均为BASF公司制)等。

[0244] 聚合引发剂可以单独使用一种或者组合使用两种以上。并且,颜料分散组合物中的聚合引发剂的含量相对于颜料分散组合物的所有质量优选为0.1质量%~20质量%,更

优选为0.5质量%~15质量%，进一步优选为1质量%~10质量%。

[0245] <有机溶剂>

[0246] 本发明的颜料分散组合物中，只要在不损害本发明效果的范围内，则可以含有极微量的有机溶剂，但优选为实际上不含有机溶剂的无溶剂的颜料分散组合物。具体而言，相对于颜料分散组合物的所有质量，有机溶剂的含量优选为3质量%以下，更优选为2质量%以下，进一步优选为1质量%以下，最优选不含有机溶剂。

[0247] 在此，“有机溶剂”是指不具有烯属不饱和键等自由基聚合性基团的有机溶剂。

[0248] 本发明的颜料分散组合物中，聚合性化合物作为颜料等诸成分的分散介质发挥功能，因此即使实际上不含有机溶剂，也能够使颜料等诸成分分散。

[0249] 若有机溶剂的含量在上述范围内，则使用本发明的颜料分散组合物来形成固化膜时，不易产生粘连现象、固化不良、固化膜的物性的经时变化等。

[0250] <其他添加剂>

[0251] 本发明的颜料分散组合物中，除颜料、聚合性化合物及特定聚合物的必须成分以外，根据需要可以含有聚合引发剂以外的以下的各种添加剂。

[0252] (阻聚剂)

[0253] 本发明的颜料分散组合物可以含有阻聚剂。

[0254] 当将颜料分散组合物用作喷墨记录用油墨时，优选将颜料分散组合物通过喷墨记录装置加热至40℃~80℃而使其低粘度化之后喷出。因此，通常在上述温度范围内喷出，但为了防止被加热时不希望的热聚合所引起的喷头堵塞，优选颜料分散组合物不添加阻聚剂。

[0255] 作为阻聚剂，例如可以举出氢醌、苯醌、对甲氧基苯酚、四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPOL)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基(TEMPO-OH)、铝-铜铁络合物(铜铁灵A1)等。

[0256] 当本发明的颜料分散组合物含有阻聚剂时，颜料分散组合物中的阻聚剂的含量相对于颜料分散组合物的所有质量优选为0.01质量%~1.0质量%，更优选为0.01质量%~0.5质量%。

[0257] (增感染料)

[0258] 本发明的颜料分散组合物可以以提高光聚合引发剂的灵敏度为目的而含有增感染料。作为增感染料，优选属于以下化合物类且在350nm~450nm的波长区域具有吸收。

[0259] 作为增感染料，可以举出多核芳香族类(例如，茈、茈、苯并菲、蒽等)、咕吨类(例如，荧光素、曙红、赤藓红、罗丹明B、玫瑰红等)、花青类(例如，硫杂羰花青(triacarboyanine)、氧杂羰花青(oxacarboyanine)等)、部花青类(例如，部花青、羰部花青(carbomerocyanine)等)、噻嗪类(例如，硫堇、亚甲基蓝、甲苯胺蓝等)、吡啶类(例如，吡啶橙、氯黄素、吡啶黄素等)、蒽醌类(例如，蒽醌等)、方酸菁(squarylium)类(例如，方酸菁等)、香豆素类(例如，7-二乙基氨基-4-甲基香豆素等)等。

[0260] 例如，可以优选使用日本特开2009-233486号公报的[0110]~[0116]段落中所记载的增感染料。

[0261] (共增感剂)

[0262] 本发明的颜料分散组合物中可以含有具有进一步提高固化灵敏度的作用及抑制

由酸引起的聚合阻碍的作用等的公知的化合物作为共增感剂。

[0263] 作为共增感剂,可以举出胺类,例如M.R.Sander等著“Journal of Polymer Society”第10卷3173页(1972)、日本特公昭44-20189号公报、日本特开昭51-82102号公报、日本特开昭52-134692号公报、日本特开昭59-138205号公报、日本特开昭60-84305号公报、日本特开昭62-18537号公报、日本特开昭64-33104号公报、Research Disclosure 33825号等中所记载的化合物等,更具体而言,可以举出三乙醇胺、对二甲基氨基苯甲酸乙酯、对甲酰基二甲基苯胺、对甲硫基二甲基苯胺等。

[0264] 作为其他共增感剂,可以举出硫醇类及硫醚类,例如日本特开昭53-702号公报、日本特公昭55-500806号公报、日本特开平5-142772号公报中所记载的硫醇化合物、日本特开昭56-75643号公报等中所记载的二硫醚化合物等,更具体而言,可以举出2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基-4(3H)-喹唑啉、 β -巯基萘等。

[0265] 并且,作为其他共增感剂,例如可以举出氨基酸化合物(例如,N-苯基甘氨酸等)、日本特公昭48-42965号公报中所记载的有机金属化合物(例如,三丁基乙酸锡等)、日本特公昭55-34414号公报中所记载的供氢体、日本特开平6-308727号公报中所记载的硫化合物(例如,三噻烷等)、日本特开平6-250387号公报中所记载的磷化合物(例如,亚磷酸二乙酯等)等。

[0266] (紫外线吸收剂)

[0267] 本发明的颜料分散组合物中,从提高所得到的图像的耐候性及防止退色的观点考虑,可以在不损害本发明效果的范围内使用紫外线吸收剂。

[0268] 作为紫外线吸收剂,例如可以举出日本特开昭58-185677号公报、日本特开昭61-190537号公报、日本特开平2-782号公报、日本特开平5-197075号公报、日本特开平9-34057号公报等中所记载的苯并三唑类化合物、日本特开昭46-2784号公报、日本特开平5-194483号公报、美国专利第3214463号说明书等中所记载的二苯甲酮类化合物、日本特公昭48-30492号公报、日本特公昭56-21141号公报、日本特开平10-88106号公报等中所记载的肉桂酸类化合物、日本特开平4-298503号公报、日本特开平8-53427号公报、日本特开平8-239368号公报、日本特开平10-182621号公报、日本特表平8-501291号公报等中所记载的三嗪类化合物、研究公开No.24239号中所记载的化合物、芪类、苯并噁唑类化合物所代表的吸收紫外线而发出荧光的化合物、即所谓的荧光增白剂等。

[0269] (抗氧化剂)

[0270] 本发明的颜料分散组合物中,从提高油墨组合物的稳定性的观点考虑,可以在不损害本发明效果的范围内使用抗氧化剂。

[0271] 作为抗氧化剂,可以举出欧州专利申请公开第223739号说明书、欧州专利申请公开第309401号说明书、欧州专利申请公开第309402号说明书、欧州专利申请公开第310551号说明书、欧州专利申请公开第310552号说明书、欧州专利申请公开第459416号说明书、德国公开专利第3435443号公报、日本特开昭54-48535号公报、日本特开昭62-262047号公报、日本特开昭63-113536号公报、日本特开昭63-163351号公报、日本特开平2-262654号公报、日本特开平2-71262号公报、日本特开平3-121449号公报、日本特开平5-61166号公报、日本特开平5-119449号公报、美国专利第4814262号说明书、美国专利第4980275号说明书等中所记载的抗氧化剂。

[0272] 除这些以外,本发明的颜料分散组合物中,作为添加剂,可以使用各种有机类及金属络合物类防褪色剂。并且,本发明的颜料分散组合物中,可以以控制喷出物性为目的而使用硫氰酸钾、硝酸锂、硫氰酸铵、二甲胺盐酸盐等导电性盐类,以调整膜物性为目的而使用丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚碳酸酯树脂、聚乙烯醇缩甲醛树脂、虫胶、乙烯基类树脂、丙烯酸类树脂、橡胶类树脂、蜡类、其他天然树脂等各种高分子化合物。并且,本发明的颜料分散组合物中,可以以调整液物性为目的而使用非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、有机氟化合物等。

[0273] 并且,本发明的颜料分散组合物中,除上述添加剂以外,根据需要可以使用例如流平添加剂、消光剂、用于调整膜物性的蜡类、用于改善对聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等记录介质的粘附性的不阻碍聚合的增粘剂等。

[0274] <颜料分散组合物的物性>

[0275] (粘度)

[0276] 本发明的颜料分散组合物的粘度能够通过构成颜料分散组合物的成分的组成比来进行调整。

[0277] 另外,在分散颜料的工序中,从提高分散效率的观点考虑,25℃(室温)下的颜料分散组合物的粘度优选为 $20\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 3000\text{mPa}\cdot\text{s}$,更优选为 $20\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 2000\text{mPa}\cdot\text{s}$,进一步优选为 $50\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0278] 当将本发明的颜料分散组合物用作喷墨记录用油墨时,考虑喷出稳定性,喷出时的温度下的颜料分散组合物的粘度优选为 $2\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 30\text{mPa}\cdot\text{s}$,更优选为 $2\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0279] 另外,当用作喷墨记录用油墨时,25℃(室温)下的颜料分散组合物的粘度优选为 $2\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 200\text{mPa}\cdot\text{s}$,更优选为 $2\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 100\text{mPa}\cdot\text{s}$,进一步优选为 $2\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 50\text{mPa}\cdot\text{s}$,尤其优选为 $3\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。通过将室温下的颜料分散组合物的粘度设定为较高,即使在使用多孔记录介质的情况下,也能够防止向记录介质中的油墨渗透,能够减少未固化单体且减少臭味,进而能够抑制油墨液滴着落时的墨点洇渗,其结果画质得到改善。若25℃下的颜料分散组合物的粘度大于 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$,则可能在颜料分散组合物的传送方面产生问题。并且,若25℃下的油墨组合物的粘度小于 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$,则可能会产生雾气。

[0280] 上述粘度是指使用E型粘度计(TOKI SANGYO CO.,LTD制)测定的值。

[0281] (表面张力)

[0282] 当将本发明的颜料分散组合物用作喷墨记录用油墨时,颜料分散组合物的表面张力优选为 $20\text{mN/m}\sim 40\text{mN/m}$,更优选为 $23\text{mN/m}\sim 35\text{mN/m}$ 。当记录于聚烯烃、PET、涂布纸、非涂布纸等各种记录介质时,从洇渗及渗透的观点考虑,颜料分散组合物的表面张力优选为 20mN/m 以上,从润湿性的观点考虑,优选为 35mN/m 以下。

[0283] 上述表面张力是指使用Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z(Kyowa Interface Science Co.,LTD.制)通过平板法(plate method)在25℃的温度条件下测定的值。

[0284] (喷墨记录方法)

[0285] 本发明的喷墨记录方法使用本发明的颜料分散组合物。

[0286] 本发明的喷墨记录方法包含在记录介质上通过喷墨法赋予本发明的颜料分散组

合物的油墨赋予工序,当颜料分散组合物含有聚合引发剂时,优选还包含对所赋予的颜料分散组合物照射活性能量射线而使颜料分散组合物固化的固化工序。

[0287] 本发明的喷墨记录方法中,从实现更高的喷出稳定性的观点考虑,优选将颜料分散组合物加热至40~80℃而将颜料分散组合物的粘度设为3mPa·s~30mPa·s之后喷出。

[0288] 一般,非水性油墨组合物的粘度高于水性油墨,因此由打印时的温度变动引起的粘度变动幅度较大。颜料分散组合物的粘度变动直接对液滴尺寸、液滴喷出速度带来较大影响,由此引起画质劣化。因此,打印时的颜料分散组合物的温度需要尽量保持为恒定。颜料分散组合物的温度的控制幅度优选设为设定温度±5℃,更优选设为设定温度±2℃,进一步优选设为设定温度±1℃。

[0289] 喷墨记录方法中所使用的喷墨记录装置的特征之一在于具备将颜料分散组合物的温度稳定化的机构,关于设为恒定温度的部位,从油墨罐(存在中间罐时为中间罐)至喷嘴喷出面为止的配管系统、部件全部成为对象。

[0290] 作为温度控制的方法并没有特别制约,例如优选在各配管部位设置多个温度传感器,根据颜料分散组合物的流量及环境温度进行加热来控制。并且,所加热的喷头单元优选进行隔热或绝热,以免装置主体受到来自外部气体温度的影响。为了缩短加热所需的打印机启动时间或者为了减少热能损失,优选与其他部位绝热,并且减小加热单元整体的热容量。

[0291] 本发明的颜料分散组合物通过含有光聚合引发剂作为聚合引发剂而成为活性光线固化型的颜料分散组合物。

[0292] 以下,对本发明的颜料分散组合物为活性光线固化型的颜料分散组合物时的活性光线的照射条件进行叙述。

[0293] 关于基本的照射方法,公开于日本特开昭60-132767号公报中。具体而言,在喷头单元的两侧设置光源,以往返方式将喷头和光源进行扫描。照射在油墨着落后隔一定时间进行。另外,通过不伴有驱动的其他光源完成固化。作为照射方法,可以举出使用光纤的方法及将准直的光(UV光)照射到镜面而向记录部照射反射光的方法。本发明中,可以使用这些照射方法。

[0294] 并且,当使用本发明的颜料分散组合物时,将颜料分散组合物升温至恒定温度,并且将从着落至照射为止的时间优选设为0.01秒~0.5秒,更优选设为0.01秒~0.3秒,进一步优选设为0.01秒~0.15秒。通过如此将从着落至照射为止的时间控制成极短时间,能够防止着落的颜料分散组合物在固化前洇渗。

[0295] 并且,对于多孔记录介质,也能够将颜料分散组合物渗透至光源无法照射到的深部之前进行曝光,因此能够抑制未反应单体的残留,其结果能够减少臭味。

[0296] 若使用本发明的颜料分散组合物进行如上所述的喷墨记录方法,则对于表面的润湿性不同的各种记录介质,也能够将着落的颜料分散组合物的墨点直径保持为恒定,因此画质得到提高。另外,为了得到彩色图像,优选从明度较低的颜色开始依次重叠。若重叠明度较低的颜料分散组合物,则所照射的活性光线难以到达下部的颜料分散组合物,容易产生固化灵敏度的阻碍、残余单体的增加、臭味的产生及粘附性的下降。并且,曝光也可以在喷出所有颜色之后统括进行,但从促进固化的观点考虑优选按每1颜色进行曝光。

[0297] 本发明的喷墨记录方法中所使用的喷墨记录装置并没有特别限定,可以使用市售

的喷墨记录装置。

[0298] 根据上述优选的喷出条件,对本发明的颜料分散组合物重复进行升温 and 降温,但根据本发明的颜料分散组合物,通过上述特定聚合物的作为颜料分散剂的功能,即使在这种环境下保存的情况下,也可以抑制颜料的分散性下降,经长期得到优异的显色性,并且还可以抑制由颜料的凝聚引起的喷出性下降。

[0299] (记录介质)

[0300] 作为能够适用本发明的颜料分散组合物的记录介质并没有特别限定,可以使用一般的非涂布纸、涂布纸等纸类、所谓的软包装中所使用的各种非吸收性树脂材料、将该各种非吸收性树脂材料成型为薄膜状而得到的树脂薄膜等。作为树脂薄膜,例如可以举出聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜、双轴拉伸聚苯乙烯 (OPS) 薄膜、双轴拉伸聚丙烯 (OPP) 薄膜、双轴拉伸聚酰胺 (ONY) 薄膜、聚氯乙烯 (PVC) 薄膜、聚乙烯 (PE) 薄膜、三乙酰纤维素 (TAC) 薄膜等。此外,作为能够用作记录介质材料的塑料,可以举出聚碳酸酯、丙烯酸树脂、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物 (ABS)、聚缩醛、聚乙烯醇 (PVA)、橡胶类等。并且,金属类及玻璃类也可以用作记录介质。

[0301] (图像记录物)

[0302] 使用本发明的颜料分散组合物来记录的图像由于耐粘连性及对于记录介质的粘附性优异,因此具有这种图像的图像记录物能够适用于广泛领域中。

[0303] (化合物的制造方法)

[0304] 本发明的化合物(以下,适当称为“特定聚合物”。)的制造方法包含:在数均分子量为300以上且小于5,000的具有下述通式(C)所表示的结构单元的聚环氧烷中合成具有下述通式(B)所表示的结构单元的聚(甲基)丙烯酸酯来得到聚(甲基)丙烯酸酯的聚环氧烷溶液的工序(以下,适当称为“工序I”。);及将上述工序中所得到的聚(甲基)丙烯酸酯的聚环氧烷溶液、具有下述通式(A)所表示的结构单元的化合物、具有下述通式(D)所表示的结构单元的化合物、及自由基聚合性化合物混合并进行反应的工序(以下,适当称为“工序II”。),具有通式(B)所表示的结构单元的聚(甲基)丙烯酸酯与上述具有通式(C)所表示的结构单元的聚环氧烷的质量比[(B)/(C)]设为20/80~60/40,并且具有通式(A)所表示的结构单元的化合物、具有通式(B)所表示的结构单元的聚(甲基)丙烯酸酯及上述具有通式(C)所表示的结构单元的聚环氧烷的合计摩尔数除以具有通式(D)所表示的结构单元的化合物的摩尔数的商设为1.0~1.25。

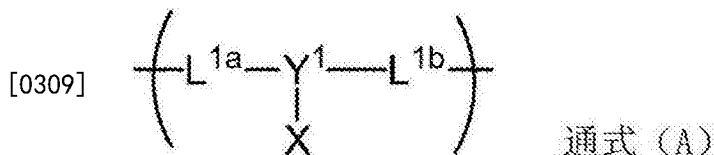
[0305] 如本发明的颜料分散组合物的固化性组合物中,有机溶剂成为固化性下降、固化膜的增塑化、粘连等的原因,因此优选尽量不含成为非固化性成分的有机溶剂。在无溶剂条件下难以合成耐粘连性优异且玻璃化转变温度较高的聚氨酯,并且,若在有机溶剂中进行合成,则需要另行设置有机溶剂的升温馏去、减压馏去等工序。

[0306] 根据本发明的制造方法,能够使作为颜料分散组合物的着色成分的颜料良好且稳定地分散,并且能够在无溶剂条件下(不使用有机溶剂)制造能够形成耐粘连性及粘附性优异的固化膜的化合物。

[0307] 以下,适当将“具有通式(A)所表示的结构单元的化合物”标记为“具有结构单元(A)的化合物”,将“具有通式(B)所表示的结构单元的聚(甲基)丙烯酸酯”标记为“具有结构单元(B)的聚(甲基)丙烯酸酯”,将“数均分子量为300以上且小于5,000的具有通式(C)所表

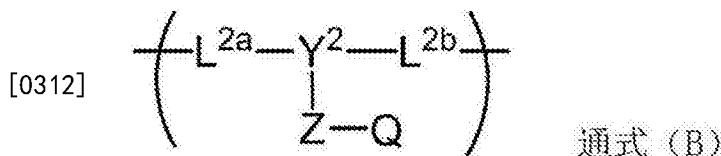
示的结构单元的聚环氧烷”标记为“具有结构单元 (C) 的聚环氧烷”,将“具有通式 (D) 所表示的结构单元的化合物”标记为“具有结构单元 (D) 的化合物”。

[0308] [化学式24]



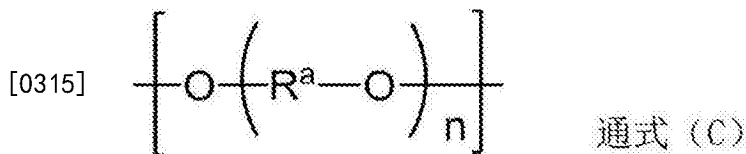
[0310] 通式 (A) 中, L^{1a} 及 L^{1b} 各自独立地表示 -O- 或 -NR-, R 表示氢原子或碳原子数 1~4 的烷基。X 表示叔氨基或羧基。Y¹ 表示 3 价连接基团。

[0311] [化学式25]



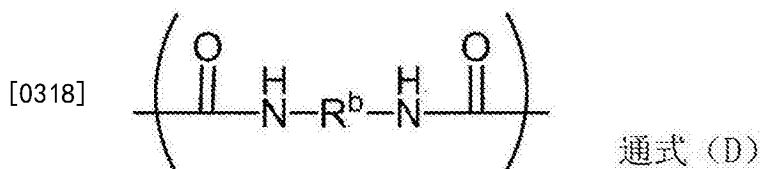
[0313] 通式 (B) 中, L^{2a} 及 L^{2b} 各自独立地表示 -O- 或 -NH-, Q 表示源自玻璃化转变温度为 50℃ 以上的聚(甲基)丙烯酸酯的基团。Y² 表示 3 价连接基团, Z 表示与 Y² 及 Q 键合的 2 价连接基团。

[0314] [化学式26]



[0316] 通式 (C) 中, R^a 表示碳原子数 2~4 的直链或分支的亚烷基, n 为环氧烷的平均加成摩尔数且表示 6~115 的数。

[0317] [化学式27]



[0319] 通式 (D) 中, R^b 表示碳原子数 6~15 的亚烷基、亚芳基、亚芳基和亚芳基键合而得到的 2 价连接基团、或亚烷基和亚芳基键合而得到的 2 价连接基团。

[0320] 另外,关于通式 (A)、(B)、(C) 及 (D) 的说明,由于含义与上述相同,因此省略。

[0321] 本发明的特定聚合物的制造方法包含:工序 I,在具有结构单元 (C) 的聚环氧烷中合成具有结构单元 (B) 的聚(甲基)丙烯酸酯来得到聚(甲基)丙烯酸酯的聚环氧烷溶液;及工序 II,将上述工序中所得到的聚(甲基)丙烯酸酯的聚环氧烷溶液、具有结构单元 (A) 的化合物、具有结构单元 (D) 的化合物、及自由基聚合性化合物混合并进行反应。

[0322] 以下,对工序 I 及工序 II 进行说明。

[0323] [工序 I]

[0324] 工序 I 是在具有结构单元 (C) 的聚环氧烷中合成具有结构单元 (B) 的聚(甲基)丙烯酸酯来得到聚(甲基)丙烯酸酯的聚环氧烷溶液的工序。

[0325] 本发明的特定聚合物的制造方法中,具有结构单元(C)的聚环氧烷即数均分子量为300以上且小于5,000的具有通式(C)所表示的结构单元的聚环氧烷作为良好地溶解玻璃化转变温度为50℃以上的具有结构单元(B)的聚(甲基)丙烯酸酯的溶剂发挥功能。由此,在工序I中,即使不含有有机溶剂,也能够通过聚合来得到比较高T_g的具有结构单元(B)的聚(甲基)丙烯酸酯。

[0326] 并且,具有结构单元(C)的聚环氧烷被导入到具有结构单元(B)的特定聚合物中,因此即使在将通过本发明的制造方法得到的特定聚合物用作分散剂来形成固化膜的情况下,也不易产生固化性的下降、固化膜的增塑化、粘连等。

[0327] 作为具有结构单元(B)的聚(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出末端具有两个羟基的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA-OH₂)、末端具有两个羟基的聚(甲基)丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯(PMMA/PBMA-OH₂)、末端具有两个羟基的聚(甲基)丙烯酸叔丁酯(PtBMA-OH₂)、末端具有两个羟基的聚甲基丙烯酸环己酯(PCyHMA-OH₂),末端具有两个羟基的聚(甲基)丙烯酸环己酯/甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯(PCyHMA/PEMA-OH₂)等。在这些之中,从介质亲和性的观点考虑,优选PMMA-OH₂。

[0328] 作为具有结构单元(C)的聚环氧烷,例如可以举出二醇型的聚丙二醇(PPG400,数均分子量:400)、二醇型的聚乙二醇、二醇型的聚乙二醇聚丙二醇共聚物等。这些之中,从介质亲和性及操作的观点考虑,优选PPG400等聚丙二醇。

[0329] 具有结构单元(B)的聚(甲基)丙烯酸酯与具有结构单元(C)的聚环氧烷的质量比[(B)/(C)]为20/80~60/40,优选为30/70~60/40。

[0330] 若具有结构单元(B)的聚(甲基)丙烯酸酯与具有结构单元(C)的聚环氧烷的质量比在上述范围内,则能够使具有结构单元(B)的聚(甲基)丙烯酸酯在具有结构单元(C)的聚环氧烷中聚合。

[0331] 若具有结构单元(B)的聚(甲基)丙烯酸酯的比率为上述范围的上限值以下,则抑制粘度的上升,能够进行搅拌。因此,不需要进行添加溶剂等稀释,且不需要为了制造特定聚合物而去除溶剂的工序,因此优选。

[0332] 若具有结构单元(B)的聚(甲基)丙烯酸酯的比率为上述范围的下限值以上,则能够进行聚合反应。并且,颜料的分散稳定性通过所得到的特定聚合物而得到提高。

[0333] “具有结构单元(B)的聚(甲基)丙烯酸酯”的“具有结构单元(C)的聚环氧烷”溶液(聚(甲基)丙烯酸酯的聚环氧烷溶液)例如能够通过硫代丙三醇等具有两个羟基的链转移剂存在下,在具有结构单元(C)的聚环氧烷中将对应的(甲基)丙烯酸酯化合物使用公知的自由基聚合引发剂进行聚合来合成。此时,可以一次性加入(甲基)丙烯酸酯和聚环氧烷、链转移剂及聚合引发剂,也可以在少量的聚环氧烷中通过滴加等缓慢加入(甲基)丙烯酸酯、链转移剂及聚合引发剂。从生成的聚合物的组成变得均匀且提高制造稳定性的角度来看,优选滴加(甲基)丙烯酸酯和链转移剂的方法。

[0334] (工序II)

[0335] 工序II是将上述工序中所得到的聚(甲基)丙烯酸酯的聚环氧烷溶液、具有结构单元(A)的化合物、具有结构单元(D)的化合物、及自由基聚合性化合物混合并进行反应的工序。

[0336] 关于利用本发明的制造方法来制造的特定聚合物,在工序I中使用具有结构单元

(C)的聚环氧烷作为反应溶剂,在工序II中使用自由基聚合化合物作为反应溶剂,因此即使不经由去除非固化性有机溶剂的特殊工序,也能够制造不含非固化性有机溶剂的特定聚合物。因此,将利用本发明的制造方法来制造的特定聚合物用作分散剂的颜料分散组合物的基于活性能量射线的照射的灵敏度较高。因此,当将该颜料分散组合物用作喷墨记录用油墨时,即使将印刷物重叠而保存,也能够抑制一印刷物的打印面与其他印刷物的打印面粘接、或者一印刷物的打印面与其他印刷物的非打印面粘接的所谓的粘连现象。

[0337] 作为自由基聚合性化合物,例如可以使用通过由光自由基引发剂产生的引发种产生聚合反应的各种公知的自由基聚合性单体。

[0338] 作为自由基聚合性单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酰胺类、乙烯基醚类、芳香族乙烯基类等。

[0339] 作为用作自由基聚合性单体的(甲基)丙烯酸酯类,例如可以举出单官能(甲基)丙烯酸酯、双官能的(甲基)丙烯酸酯、三官能的(甲基)丙烯酸酯、四官能的(甲基)丙烯酸酯、五官能的(甲基)丙烯酸酯、六官能的(甲基)丙烯酸酯等。但是,这些单体不能含有羟基、伯氨基或仲氨基等异氰酸酯反应性官能团。

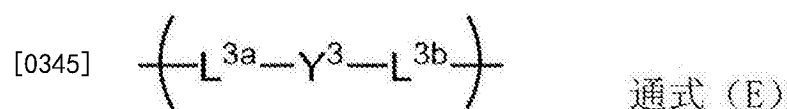
[0340] 具体而言,可以举出N-乙烯基己内酰胺(NVC)、丙烯酸异冰片酯(IBOA)、丙烯酸2-苯氧基乙酯(PEA)、乙氧基二甘醇丙烯酸酯(EOEOEA)、二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯等。

[0341] 作为具有结构单元(A)的化合物,例如可以举出3-二甲基氨基-1,2-丙二醇、2,2-双(羟基甲基)丙酸等、赋予上述结构单元(A)的具体例所示的结构单元的化合物。在这些之中,优选3-二甲基氨基-1,2-丙二醇。

[0342] 作为具有结构单元(D)的化合物,例如可以举出有机聚异氰酸酯。作为有机聚异氰酸酯,可以使用以往公知的任何有机聚异氰酸酯,可以举出芳香族二异氰酸酯,例如2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯(XDI)等。还优选这些二异氰酸酯的预聚物型、脲酸酯型、脲型碳化二亚胺型改性体等。也可以混合使用两种以上这些异氰酸酯化合物或改性体。

[0343] 另外,在工序II中,可以使具有下述通式(E)所表示的结构单元的化合物(以下,适当称为“具有结构单元(E)的多环芳香族化合物”。)与具有结构单元(A)的化合物和具有结构单元(D)的化合物一同在自由基聚合性化合物中进行反应。

[0344] [化学式28]



[0346] 通式(E)中, L^{3a} 及 L^{3b} 各自独立地表示-O-或-NR-,R表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。 Y^3 表示与 L^{3a} 及 L^{3b} 键合的2价的多环芳香族烃基。

[0347] 另外,关于通式(E)的说明,由于含义与上述相同,因此省略。

[0348] 作为具有结构单元(E)的多环芳香族化合物,例如可以举出赋予上述结构单元(E)的具体例所示的结构单元的化合物。在这些之中,从对颜料的吸附性的观点考虑,优选1,9-二羟基蒽醌。

[0349] 本发明的制造方法中,具有结构单元(A)的化合物、具有结构单元(B)的聚(甲基)

丙烯酸酯及具有结构单元(C)的聚环氧烷的合计摩尔数除以具有结构单元(D)的化合物的摩尔数的值为1.0~1.25,优选为1.05~1.25,更优选为1.07~1.21。

[0350] 另外,当使用具有结构单元(E)的多环芳香族化合物时,具有结构单元(A)的化合物、具有结构单元(B)的聚(甲基)丙烯酸酯、具有结构单元(C)的聚环氧烷及具有结构单元(E)的多环芳香族化合物的合计摩尔数除以具有结构单元(D)的化合物的摩尔数的值优选为1.0~1.25,更优选为1.05~1.21。

[0351] 在工序I及工序II中,可以使用聚合引发剂、阻聚剂、聚合催化剂等各种添加剂。关于聚合引发剂、阻聚剂等的内容,由于含义与上述相同,因此在此省略。

[0352] 实施例

[0353] 以下,通过实施例对本发明进行进一步具体的说明,但本发明只要不超出其宗旨,则并不限定于以下实施例。

[0354] 本实施例中,将本发明中的“具有通式(A)所表示的结构单元的化合物”标记为“化合物A”,将“具有通式(B)所表示的结构单元的聚(甲基)丙烯酸酯”标记为“化合物B”,将“数均分子量为300以上且小于5,000的具有通式(C)所表示的结构单元的聚环氧烷”标记为“化合物C”,将“具有通式(D)所表示的结构单元的化合物”标记为“化合物D”。

[0355] 聚合物(特定聚合物及比较聚合物)的分子量表示重均分子量(Mw),通过GPC(Shimadzu Corporation制,HPLC LC-10AD)进行测定。并且,该GPC测定是使用SHOWA DENKO K.K.制的Shodex GPC-KF-804作为柱,并将四氢呋喃(THF)作为洗脱液,将柱温度设为40℃,以0.8mL/秒的流量进行测定的。并且,重均分子量通过与标准聚苯乙烯的比较来进行计算。

[0356] <聚合物的合成>

[0357] -合成例1-

[0358] 向具备PTFE制的搅拌叶片的200mL三口烧瓶中放入PPG400(聚丙二醇二醇型,分子量:400,Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制)8.0g,一边进行搅拌一边加热至80℃之后,在氮气流下经2小时滴加20.0g的PPG400、甲基丙烯酸甲酯(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制)29.7g、3-巯基-1,3-丙二醇(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制)0.32g及2,2'-偶氮双(2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺)(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制)0.025g的混合液。以该状态反应1小时之后,每隔2小时添加2次2,2'-偶氮双(2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺)(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制)0.025g(合计添加量:0.05g)。而且,在90℃下加热2小时,从而得到PMMA-OH2(末端具有两个羟基的聚甲基丙烯酸甲酯,数均分子量:10,000)的PPG溶液。

[0359] 另外,PMMA-OH2的数均分子量通过GPC进行测定。GPC的测定条件设为与聚合物的重均分子量中的测定条件相同。向所得到的PMMA-OH2的PPG溶液加入3-二甲基氨基-1,2-丙二醇(DMAPD,Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)10g、丙烯酸2-苯氧基乙酯(PEA,Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)229.8g、2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基0.1g及NEOSTANN U-600(商品名,铋类催化剂,NITTO KASEI CO.,LTD.制)0.1g,并在75℃下加热30分钟。其后,加入甲苯二异氰酸酯(TDI,异构体混合物,Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)32.0g,并搅拌6小时,从而得到特定聚合物1的30质量%PEA溶液。

[0360] -合成例2-

[0361] 特定聚合物2~8、比较聚合物1~3及6通过将特定聚合物1的合成中的试剂改变为

表1中所记载的试剂,并且适当地调整3-巯基-1,3-丙二醇及2,2'-偶氮双(2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺)的量和反应时间来合成。

[0362] -合成例3-

[0363] 关于比较聚合物4及5,在与合成例1相同的方法中,由于在化合物B的合成中聚合物溶液已固化,因此在甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸正丁酯的聚合时添加甲乙酮50g之后进行合成。若作为有机溶剂的甲乙酮混入,则固化性下降,因此进行使用化合物D的聚氨酯化的工序之后,使用旋转式蒸发器去除甲乙酮来使用。

[0364] 将所得到的特定聚合物1~8及比较聚合物1~6的组成总结示于下述表1。

[0365]

[表 1]

	(a)		(b)		(c)		(d)		(e)		Mn
	单体名称	使用量 (g)	名称	T _g (°C)	使用量 (g)	名称	使用量 (g)	名称	使用量 (g)	(b)/(c) 质量比	(d)/(e) mol比
特定聚合物 1	DMAPO	10	PBMA-CH2	102	26	PP5400	26	-	-	1.07	1.17
特定聚合物 2	DMAPO	11.3	PBMA-CH2	102	33.9	PP5400	22.9	-	-	1.46	1.17
特定聚合物 3	DMAPO	4.5	PBMA-CH2	102	18.2	PP5400	45.3	-	-	0.40	1.19
特定聚合物 4	DMAPO	10	PBMA-CH2	102	26	PP5400	25	1,9-二羟基辛酸	5	1.04	1.15
特定聚合物 5	DMAPO	5.8	PBMA/PBMA-CH2	54	33.3	PP5400	33.3	-	-	1.03	1.13
特定聚合物 6	DMAPO	4.2	PBMA-CH2	102	33.3	PP5400	21.9	-	-	1.03	1.21
特定聚合物 7	DMAPO	10	PBMA-CH2	102	36	PP5400	26	-	-	1.07	1.07
特定聚合物 8	DMAPO	11.3	PBMA-CH2	102	34.3	PP5400	32.2	-	-	1.07	1.15
比较聚合物 1	-	-	PBMA-CH2	102	33.4	PP5400	33.4	-	-	1.00	1.13
比较聚合物 2	DMAPO	4.8	PBA-CH2	-53	33.3	PP5400	33.3	-	-	1.00	1.13
比较聚合物 3	DMAPO	9.3	PBMA-CH2	102	9.3	PP5400	42.1	-	-	0.22	1.13
比较聚合物 4	DMAPO	5	PBMA-CH2	102	36	PP5400	23	-	-	2.00	1.13
比较聚合物 5	DMAPO	4.8	PBMA-CH2	18	45.7	PP5400	27.4	-	-	1.67	1.11
比较聚合物 6	DMAPO	6.8	PBMA/PBMA-CH2	54	43.3	PP530000	40.3	-	-	1.03	1.11

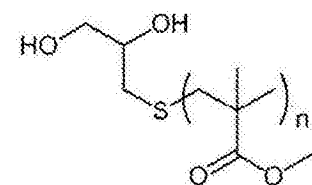
[0366] 另外,表1中,“BHMPA”表示“2,2-双(羟基甲基)丙酸”。

[0367] 并且,表1中,“PEG4000”为“聚乙二醇(Mn:4000,Wako Pure Chemical

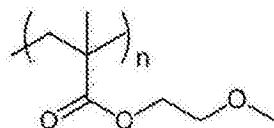
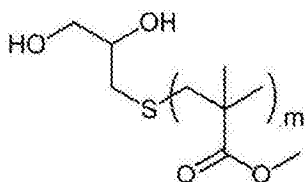
Industries,Ltd.制)”,“PEG20000”为聚乙二醇(Mn:20000,Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制)。

[0368] 表1中的“PMMA-OH2”、“PBMA/PMMA-OH2”、“PBA-OH2”及“PBMA-OH2”为下述式所表示的化合物。并且,“XDI”为TAKENATE XDI(亚二甲苯基二异氰酸酯;Mitsui Chemicals,Inc.制)。

[0369] [化学式29]

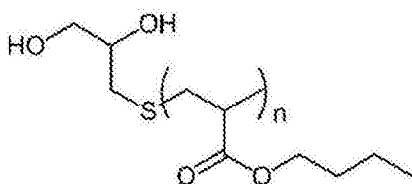


PMMA-OH2 (Mn=10,000)

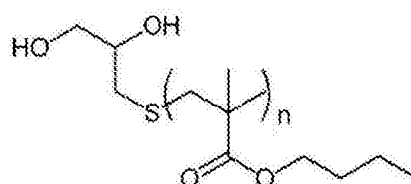


[0370]

PMMA/PBMA-OH2 (Mn=6,000) m/n=50/50 (mass%)



PBA-OH2 (Mn=7,000)



PBMA-OH2 (Mn=5,500)

[0371] <黄色研磨基料(研磨基料1~7及研磨基料9~15)的制备>

[0372] -合成例4-

[0373] 将黄色颜料(NOVOPERM YELLOW H2G (PY120),Clariant公司制)20质量份、丙烯酸苯氧基乙酯(PEA)46.7质量份及33.3质量份的特定聚合物1搅拌混合来得到预混合物。将所得到的预混合物放入分散机(Motor Mill M50,IGER CORPORATION制),使用直径0.65mm的氧化锆珠,以圆周速度7m/s分散2小时,从而得到研磨基料1。

[0374] 并且,按照表2的研磨基料与聚合物的组合,通过同样的操作来得到研磨基料2~5及9~15。

[0375] 使用13.3质量份的丙烯酸苯氧基乙酯及86.7质量份的特定聚合物6,除此以外,通过与上述相同的操作来得到研磨基料6。

[0376] 使用60质量份的丙烯酸苯氧基乙酯及20质量份的特定聚合物6,除此以外,通过与上述相同的操作来得到研磨基料7。

[0377] <白色研磨基料(研磨基料8)的制备>

[0378] -合成例5-

[0379] 将白色颜料〔CR-60-2(氧化钛颜料,ISHIHARA SANGYO KAISHA.LTD.制)〕50质量份、丙烯酸苯氧基乙酯16.7质量份及33.3质量份的特定聚合物7搅拌混合来得到预混合物。将所得到的预混合物放入分散机(Motor Mill M50,IGER CORPORATION制),使用直径0.65mm的氧化锆珠,以圆周速度7m/s分散1小时,从而得到研磨基料8。

[0380] 将特定聚合物8改变为比较聚合物1,除此以外,以同样的方式得到研磨基料16。

[0381] <喷墨用油墨的制备>

[0382] 〔实施例1~10及比较例1~7〕

[0383] 以表2所示的组成(表中的数值单位:质量%)将聚合性化合物、聚合引发剂及阻聚剂加入研磨基料中并进行混合之后,用薄膜过滤器加压过滤所得到的混合物,从而得到实施例1~10及比较例1~7的喷墨用油墨。

[0384] 另外,油墨的制备中所使用的各成分的略称、化学名、制造厂商等如下。

[0385] (聚合性化合物)

[0386] NVC:N-乙烯基己内酰胺(BASF公司制)

[0387] IBOA:丙烯酸异冰片酯(商品名:IBXA,OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.制)

[0388] PEA:丙烯酸2-苯氧基乙酯(商品名:SR339,Sartomer公司制)

[0389] EOE0EA:乙氧基二甘醇丙烯酸酯(商品名:Light Acrylate EC-A,KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制)

[0390] DPGDA:二丙二醇二丙烯酸酯(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)

[0391] TMPTA:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)

[0392] (聚合引发剂)

[0393] IRGACURE369:(Ciba Specialty Chemicals Inc.制)

[0394] IRGACURE819:(Ciba Specialty Chemicals Inc.制)

[0395] (阻聚剂)

[0396] TEMPO-OH:4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)

[0397] <喷墨用油墨的评价>

[0398] 对于所得到的喷墨用油墨,按照下述评价方法进行评价。将其结果示于表2。

[0399] 1.粘度

[0400] 使用E型粘度计(TOKI SANGYO CO.,LTD制)测定各喷墨用油墨在25℃下的粘度。其结果,确认到所有喷墨用油墨的粘度小于30mPa·s,可进行喷出。

[0401] 2.保存稳定性

[0402] 根据粘度来评价将各喷墨用油墨在25℃下保存2个月后及在60℃下保存2周后的分散状态。以下示出评价基准。

[0403] 另外,粘度以与上述同样的方式进行测定。

[0404] 实用上可容许的是分类为评价A及B。

[0405] -评价基准-

[0406] A:粘度的增加小于5%,为喷出稳定性没有问题的水平。

[0407] B:粘度的增加为5%以上且小于10%,为喷出稳定性没有问题的水平。

[0408] C:粘度的增加为10%以上且小于20%,为喷出稳定性下降的水平。

[0409] D:粘度的增加为20%以上,为喷出稳定性显著下降的水平。

[0410] 3.耐粘连性

[0411] 使用压电型喷墨喷头(CA3Head,TOSHIBA TEC CORPORATION制,打印密度:300dpi,打滴频率:4kHz,喷嘴数量:64),在氯乙烯薄膜上以固化膜(图像部)成为12 μ m厚度的方式,将各喷墨用油墨进行实心打印之后,使用Deep UV灯(USHIO INC.制,SP-7),以照射能量成为300mJ/cm²的条件进行曝光,从而得到打印样品(印相物)。

[0412] 以所得到的两张印相物中的具有固化膜的一侧的面相对向的方式(以打印面与打印面相对向的方式)重合印相物彼此。而且,使用与印相物相同尺寸的铁板,进一步在30℃下以1kg/cm²的压力加压1小时。其后,肉眼观察剥下两张涂膜面时的状态,按照下述评价基准进行评价。

[0413] 实用上可容许的分类为评价A及B。

[0414] -评价基准-

[0415] A:涂膜上未产生剥落,剥下时未产生声音。

[0416] B:涂膜上未产生剥落,剥下时产生声音。

[0417] C:涂膜上未产生剥落,但涂膜上观察到若干的转印。

[0418] D:涂膜上产生剥落。

[0419] 4.粘附性

[0420] 作为与聚对苯二甲酸乙二酯制基材的粘附性评价方法,进行十字划格试验(JIS K5600-5-6,2004年)。按照在上述3.耐粘连性的评价试验中进行的喷墨记录方法,描绘图像部的平均膜厚为12 μ m的实心图像。其后,对各个印刷物实施十字划格试验。另外,关于评价,按照JIS K5600-5-6(2004年)分类为0~5的6个阶段,通过下述基准进行评价。其中,分类0是指切割的边缘完全光滑,哪个格子的网眼都未产生剥离。

[0421] 实用上可容许的分类为评价A及B。

[0422] -评价基准-

[0423] A:基于JIS K5600-5-6的评价为分类0或1。

[0424] B:基于JIS K5600-5-6的评价为分类2或3。

[0425] C:基于JIS K5600-5-6的评价为分类4或5。

[0426] 5.喷出稳定性

[0427] 将各喷墨用油墨在25℃下保存2周之后,使用在上述3.耐粘连性的评价试验中所使用的喷墨记录装置,记录在记录介质上,肉眼观察在25℃下连续打印3小时时有无墨点遗漏及油墨的飞散,按照下述评价基准进行评价。

[0428] 实用上可容许的分类为评价A及B。

[0429] -评价基准-

[0430] A:未发生墨点遗漏或油墨的飞散。

[0431] B:发生1至4次墨点遗漏或油墨的飞散。

[0432] C:发生5次以上墨点遗漏或油墨的飞散。

[0433] [表2]

[0434]

		实施 例1	实施 例2	实施 例3	实施 例4	实施 例5	实施 例6	实施 例7	实施 例8	实施 例9	实施 例10	比较 例1	比较 例2	比较 例3	比较 例4	比较 例5	比较 例6	比较 例7
聚合性化合物	NVC	20	20	20	20	20	20	20	20	10	20	20	20	20	20	20	20	10
	TBOA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	PEA	30	30	30	30	30	30	30	30	13.8	30	30	30	30	30	30	30	13.8
	E0E0EA	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8		4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	
	DPGDA	15	15	15	15	15	15	11	15	30	15	15	15	15	15	15	15	30
	TMPTA							2										
光聚合引发剂	IRGACURE369	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	IRGACURE819	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
研磨基料	研磨基料1	10						12										
	研磨基料2		10															
	研磨基料3			10														
	研磨基料4				10													
	研磨基料5					10												
	研磨基料6						10											
	研磨基料7								10									
	研磨基料8									26								
	研磨基料9										10							
	研磨基料10											10						
	研磨基料11												10					
	研磨基料12													10				
	研磨基料13														10			
	研磨基料14															10		
	研磨基料15																10	
	研磨基料16																	26
颜料	(研磨基料中Y颜料量)	2	2	2	2	2	2	2.4	2		2	2	2	2	2	2	2	
	(研磨基料中W颜料量)									13								13
聚合物	(特定聚合物1)	1						1.2										
	(特定聚合物2)		1						0.6									
	(特定聚合物3)			1														
	(特定聚合物4)				1													
	(特定聚合物5)					1												
	(特定聚合物6)						2											
	(特定聚合物7)									2.6								
	(特定聚合物8)										1							
	(比较聚合物1)											1						2.6
	(比较聚合物2)												1					
	(比较聚合物3)													1				
	(比较聚合物4)														1			
	(比较聚合物5)															1		
	(比较聚合物6)																1	
单体	(研磨基料中PEA)	7	7	7	7	7	6	8.4	7.4	10.4	8	7	7	7	7	7	8	10.4
阻聚剂	TEMPO-OH	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
评价项目	耐粘连性	A	B	A	A	A	B	A	B	A	B	C	C	C	A	A	C	C
	粘附性	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	C	C	B	C	C	C	C
	保存稳定性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	C	A	B	B	A	B	C
	喷出稳定性	A	A	B	A	A	B	B	A	A	A	C	A	A	B	C	A	C
	基于制造的提纯工序的有无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	有	有	无	无

[0435] 如表2所示,实施例的喷墨记录用油墨中,其耐粘连性及粘附性均得到优异的效果。并且,实施例的喷墨记录用油墨的保存稳定性及喷出稳定性也优异。

[0436] 相对于此,不含特定聚合物的比较例的喷墨记录用油墨的耐粘连性及粘附性中的至少一者较差。