



(21) 申請案號：098132640 (22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 28 日  
 (51) Int. Cl. : C09D175/04 (2006.01) C09D17/00 (2006.01)  
 C09B67/46 (2006.01) C09D11/02 (2014.01)  
 (30) 優先權：2008/09/29 日本 2008-250206  
 (71) 申請人：迪愛生股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)  
 日本  
 (72) 發明人：糸谷一男 ITOYA, KAZUO (JP)；木下宏司 KINOSHITA, HIROSHI (JP)  
 (74) 代理人：何金塗  
 (56) 參考文獻：  
 JP 2005-515289A  
 審查人員：謝欣秀  
 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 0 頁

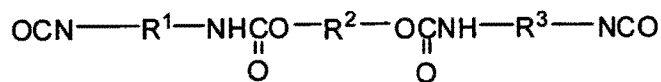
## (54) 名稱

顏料分散液及噴墨記錄用水性印墨

PIGMENT DISPERSION AND WATER-BASED PIGMENTED JET INKS

## (57) 摘要

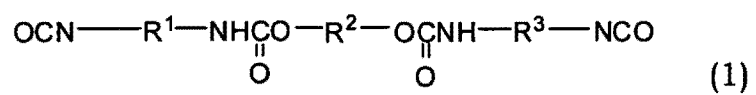
本發明係關於一種顏料分散液、及噴墨記錄用水性印墨。該顏料分散液係以水、水性聚合物、及顏料為必要成分之顏料分散液，前述水性聚合物係：將在 1 分子中具有 1 或 2 個羧基之二醇化合物(A)與二異氰酸酯化合物(B)反應而成的以一般式(1)所表示之化合物作為主成分，而且使以(數學式 1)所算出之反應指數在 0.95~1.10 的範圍內之反應生成物、與二醇化合物(C)反應，或使前述反應生成物與二醇化合物(C)和二異氰酸酯化合物(D)反應而成的含羧基之聚胺基甲酸酯。



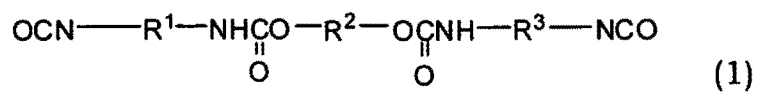
(1)

反應指數=(異氰酸基的反應率)×(二異氰酸酯化合物(B)的莫耳數/二醇化合物(A)的莫耳數)  
 (數學式 1)

The present invention relates to a pigment dispersant, and an aqueous ink for ink jet recording. The said pigment dispersant comprises water, aqueous polymer, and pigment as the essential components. The said aqueous polymer is a carboxyl-containing polyurethane obtained by reacting a reactive product with diol compound (C), or reacting the said reactive product and diol compound (C) with diisocyanate compound (D); in which the said reactive product comprises a compound represented by formula (1) obtained by reacting diol compound (A) having 1 or 2 carboxyl group in one molecular with diisocyanate compound (B) as the essential component, and the reactive index calculated from (mathematic formula 1) is in the range of 0.95-1.10.



(mathematic formula 1) Reactive index=(reactive rate of isocyanate) × (number of mole of diisocyanate compound (B) / number of mole of diol compound (A))



公告本
-----

# 發明專利說明書

PD1095736(7)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

98132640

※申請日：

98.9.28

※IPC 分類：

C09D 175/04 (2006.01)

B11C (2006.01)

C09D 11/06 (2006.01)

C09D 11/02 (2014.01)

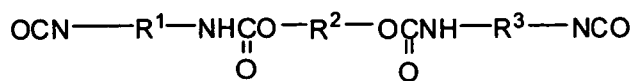
一、發明名稱：(中文/英文)

顏料分散液及噴墨記錄用水性印墨

PIGMENT DISPERSION AND WATER-BASED PIGMENTED JET INKS

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於一種顏料分散液、及噴墨記錄用水性印墨。該顏料分散液係以水、水性聚合物、及顏料為必要成分之顏料分散液，前述水性聚合物係：將在1分子中具有1或2個羧基之二醇化合物(A)與二異氰酸酯化合物(B)反應而成的以一般式(1)所表示之化合物作為主成分，而且使以(數學式1)所算出之反應指數在0.95~1.10的範圍內之反應生成物、與二醇化合物(C)反應，或使前述反應生成物與二醇化合物(C)和二異氰酸酯化合物(D)反應而成的含羧基之聚胺基甲酸酯。



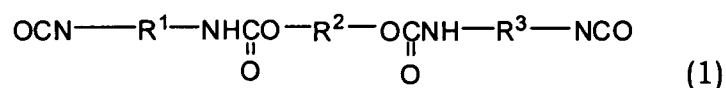
(1)

反應指數 = (異氰酸基的反應率) × (二異氰酸酯化合物(B)的莫耳數 / 二醇化合物(A)的莫耳數)

(數學式 1)

### 三、英文發明摘要：

The present invention relates to a pigment dispersant, and an aqueous ink for ink jet recording. The said pigment dispersant comprises water, aqueous polymer, and pigment as the essential components. The said aqueous polymer is a carboxyl-containing polyurethane obtained by reacting a reactive product with diol compound (C), or reacting the said reactive product and diol compound (C) with diisocyanate compound (D); in which the said reactive product comprises a compound represented by formula (1) obtained by reacting diol compound (A) having 1 or 2 carboxyl group in one molecular with diisocyanate compound (B) as the essential component, and the reactive index calculated from (mathematic formula 1) is in the range of 0.95-1.10.



(mathematic formula 1)

Reactive index=(reactive rate of isocyanate) × (number of mole of diisocyanate compound (B) / number of mole of diol compound (A))

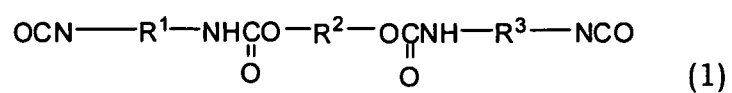
## 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

## 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於使用顏料作為色材之噴墨記錄用水性印墨。

### 【先前技術】

以往以來，噴墨記錄用水性印墨係使用色材方面採用染料之染料印墨。染料印墨係具有保存安定性優異、不易堵塞噴墨印表機的噴嘴，而且所得之印刷物具有光澤方面優異之各種優點。然而，由於耐候性的不良而指出了印刷物無法長時間的保存等或耐水性、耐光性方面變差等的來自染料的缺點，近年來，使用耐候性、耐水性、耐光性方面優異之顏料的噴墨記錄用水性印墨(以下，簡稱為水性顏料印墨)的開發係不斷的發展著。

水性顏料印墨通常係將顏料粒子均勻分散於水等的水性溶媒中而成的顏料分散液，於記錄後，在記錄介質上形成含有顏料粒子之印墨塗膜。由水性顏料印墨之記錄物的畫質係大大地受到該印墨塗膜中顏料粒子本身的發色與光澤所左右，在使用如光澤紙般的被記錄面經過平滑加工之記錄介質的情形中，由於因印墨塗膜中的顏料粒子所引起的光的不規則反射，而有所謂記錄部分的發色性與光澤性受損的問題。又，有所謂的對於記錄介質之定影性為不充分，且所形成的圖像也缺乏耐擦性的問題。

又，噴墨印刷係與通常的印刷不同，從印表機噴頭使印墨滴吐出以進行印字(typing)。於該吐出方式有壓電方

式與感熱方式，特別是感熱方式係由於配置於印表機噴頭之發熱電阻元件的加熱器使得噴嘴內的印墨沸騰而濺起印墨滴，因為噴嘴內部急遽的溫度變化，而在加熱器部分引起所謂的焦墨 (Kogation) 現象，且在長時間的印字中會產生液體變得不吐出的問題。因此，所使用的印墨方面也要求吐出安定性。

現在，為了使對於記錄介質的定影性與光澤提昇而檢討含有樹脂成分之水系顏料印墨，作為某程度滿足該物性之物，已知有添加水性聚胺基甲酸酯之噴墨記錄用水性印墨。具體而言，已知有含有作為界面活性劑所知的炔屬二醇 (acetylene glycol) 型疏水性二醇、與含羧基之二醇作為原料而成之聚胺基甲酸酯的噴墨用記錄液 (例如參照專利文獻 1)、或含有胺基甲酸酯變性聚酯樹脂之噴墨記錄用印墨組成物 (例如參照專利文獻 2)、含有自己分散性顏料與聚胺基甲酸酯分散體之噴墨記錄用印墨組成物 (例如參照專利文獻 3)。

然而，記載於專利文獻 1 的噴墨用記錄液係特別是在使用光澤紙作為記錄介質時，會有所謂印字物的光澤性與耐刷性等變差的問題。又，記載於專利文獻 2 的噴墨記錄用印墨組成物係吐出安定性差，所得之印字物的擦過性不好，記載於專利文獻 3 的噴墨記錄用印墨組成物則有吐出安定性變差的問題。

專利文獻 1 特開平 06-279718 號公報

專利文獻 2 特開 2004-300393 號公報

專利文獻 3 特表 2005-515289 號公報

### 【發明內容】

發明所欲解決之課題

本發明所欲解決之課題係提供一種噴墨記錄用水性印墨，其係即使在感熱方式的噴墨印表機中長時間的印字，亦可安定吐出印墨滴，而且能得到耐候性、特別是耐擦性優異的印字圖像之噴墨記錄用水性印墨。

用於解決課題之手段

本發明人等係藉由使用設計成將羧基均勻導入聚胺基甲酸酯之高分子鏈中的式樣的含羧基之聚胺基甲酸酯，而發現可解決上述課題。

以往的含羧基之聚胺基甲酸酯係對於羧基的導入方面沒有任何的 control，大部分都是將羧基無規地導入聚胺基甲酸酯鏈中者。

專利文獻 1 中雖然記載有嵌段型胺基甲酸酯寡聚物，但是沒有特別歸定以控制寡聚物鏈段為目的之羧基的位置。又，專利文獻 3 中雖然記載有經由合成含有含羧基之二醇的含羧基之二醇與二異氰酸酯化合物的加成物而成的水性聚胺基甲酸酯分散體，但是對於加成物的合成方法則沒有任何的記載。

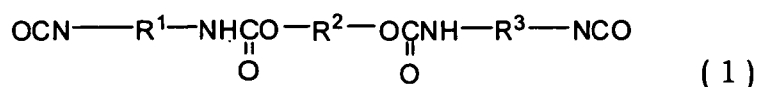
本發明人等已查明像這樣無規地導入之羧基會對於吐出性造成非常大的影響。

無規聚合的情形中，於聚合時多數產生之分子鏈中的羧基導入量變的不均一。特別是在為了降低控制所得聚胺

基甲酸酯的分子量而進行聚合設計時，理論上爲了減低每一分子鏈的羧基導入量本身，會有產生羧基沒有導入之分子鏈的情形。亦即，即使預先預測水性的程度來決定原料單體的進料量，但是由於所得聚胺基甲酸酯一部分的分子鏈成爲非水溶性，所以會部分地降低溶解性。又，於聚合時交聯反應異氰酸酯基與羧基的一部分而在水中生成不要的凝膠成分，由於超過預期地增大了分子量，又經交聯的羧基沒有作爲水分散安定基的功能，所以對於進料量之水溶性係爲降低。本發明人等發現了此等的現象，及藉此也大大地降低印墨吐出安定性與印刷適性。

### 【實施方式】

也就是說，本發明係提供一種以水、水性聚合物、及顏料爲必要成分之顏料分散液，前述水性聚合物係爲：將在1分子中具有1或2個羧基之二醇化合物(A)與二異氰酸酯化合物(B)反應而成的以一般式(1)所表示之化合物作爲主成分，而且使以(數學式1)所算出之反應指數在0.95~1.10的範圍內之反應生成物、與二醇化合物(C)反應，或使前述反應生成物與二醇化合物(C)和二異氰酸酯化合物(D)反應而成的含羧基之聚胺基甲酸酯。



(一般式(1)中， $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^3$ 表示除了二異氰酸酯化合物(B)的異氰酸基以外的部分構造， $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^3$ 係可相同、亦可不同， $\text{R}^2$ 表示除了前述在1分子中具有1或2個羧基之二醇化合

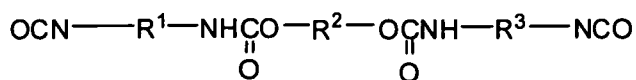
物 (A) 的羥基以外的部分構造)

反應指數 = (異氰酸基的反應率) × (二異氰酸酯化合物 (B) 的莫耳數 / 二醇化合物 (A) 的莫耳數)

(數學式 1)

又本發明係提供一種使用前述記載的顏料分散液而形成的噴墨記錄用水性印墨。

另外，本發明係提供一種使用於以水、水性聚合物、及顏料為必要成分之顏料分散液的水性聚合物之製造方法，其係使在 1 分子中具有 1 或 2 個羧基之二醇化合物 (A) 與二異氰酸酯化合物 (B) 反應，且在以 (數學式 1) 所算出之反應指數為 0.95~1.10 的範圍內之時間點停止反應，製造以一般式 (1) 所表示之化合物為主成分之反應生成物，然後使前述反應生成物與二醇化合物 (C) 反應、或使前述反應生成物與二醇化合物 (C) 和二異氰酸酯化合物 (D) 反應而成的水性聚合物之製造方法。



(1)

(一般式 (1) 中， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^3$  表示除了二異氰酸酯化合物 (B) 的異氰酸基以外的部分構造， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^3$  係可相同、亦可不同， $\text{R}^2$  表示除了前述在 1 分子中具有 1 或 2 個羧基之二醇化合物 (A) 的羥基以外的部分構造)

反應指數 = (異氰酸基的反應率) × (二異氰酸酯化合物 (B) 的莫耳數 / 二醇化合物 (A) 的莫耳數)

(數學式 1)

## 發明的效果

根據本發明，可得到一種噴墨記錄用水性印墨，其係即使在感熱方式的噴墨印表機中長時間的印字，亦可安定吐出印墨滴，可形成沒有條紋不均與印墨滲色的圖像，而且可得到耐候性、特別是耐擦性優異之印字圖像的噴墨記錄用水性印墨。

特別是當前述含羧基之聚胺基甲酸酯的質量平均分子量在10,000~50,000的範圍時，在感熱方式的吐出性方面特別優異。

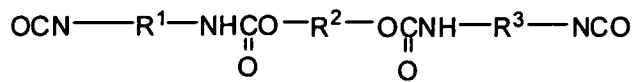
再者，前述含羧基之聚胺基甲酸酯的酸價為20~70mg KOH/g時，在吐出安定性方面為優異。

所使用的前述二醇化合物(A)為二羥甲基丙酸、或二羥甲基丁酸時，大致上可照進料量導入羧基而為佳。

## 實施發明之最佳形態

(顏料分散液水性聚合物(含羧基之聚胺基甲酸酯))

在本發明所使用的水性聚合物係將在1分子中具有1或2個羧基之二醇化合物(A)與二異氰酸酯化合物(B)反應而成的以一般式(1)所表示之化合物作為主成分，而且使以(數學式1)所算出之反應指數在0.95~1.10的範圍內之反應生成物、與二醇化合物(C)反應，或使前述反應生成物與二醇化合物(C)和二異氰酸酯化合物(D)反應而成的含羧基之聚胺基甲酸酯。



(1)

反應指數 = (異氰酸基的反應率) × (二異氰酸酯化合物 (B) 的莫耳數 / 二醇化合物 (A) 的莫耳數)

(數學式 1)

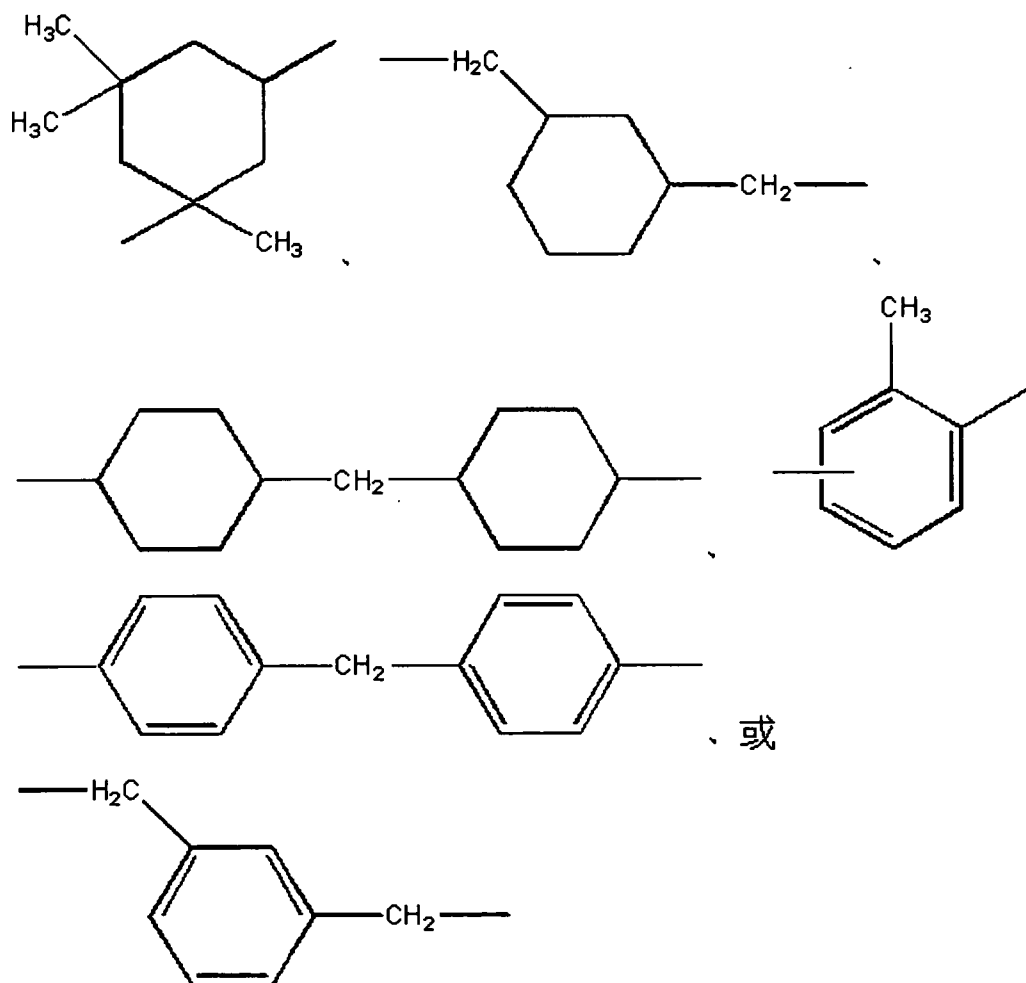
在一般式 (1) 中， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^3$  表示除了後述之二異氰酸酯化合物 (B) 的異氰酸基以外之部分構造， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^3$  係可相同、亦可不同， $\text{R}^2$  表示除了後述的在 1 分子中具有 1 或 2 個羧基之二醇化合物 (A) 的羥基以外之部分構造。

作為在本發明所使用的在 1 分子中具有 1 或 2 個羧基之二醇化合物 (A) 係可舉出例如：經由多元醇與多碱酐 (basic anhydride) 的反應而得到的酯、2,2-二羥甲基乳酸、2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸、2,2-二羥甲基戊酸等的二羥基鏈烷酸等。較佳的化合物係可舉例如 2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸。其中，二羥甲基丙酸、或二羥甲基丁酸係容易取得而為較佳。

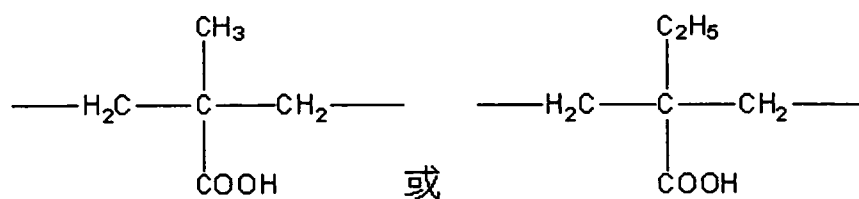
作為在本發明所使用的二異氰酸酯化合物 (B) 係可舉出例如六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯等的脂肪族二異氰酸酯化合物、異佛酮二異氰酸酯、加氫苯二甲基二異氰酸酯、4,4-環己基甲烷二異氰酸酯等的脂環族二異氰酸酯化合物、苯二甲基二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯等的芳香脂肪族二異氰酸酯化合物、甲苯二異氰酸酯、苯基甲烷二異氰酸酯等的芳香族二異氰酸酯化合物。

其中，在難以引起印字圖像的耐光變色之點方面，較佳為脂肪族二異氰酸酯化合物或脂環族二異氰酸酯化合物。

在前述一般式(1)中， $R^1$ 及 $R^3$ 較佳為下述式所表示之部分構造。



又，在前述一般式(1)中， $R^2$ 較佳為下述式所表示之部分構造。



在本發明中所謂以(數學式1)表示之反應指數，係指二異氰酸酯化合物(B)的異氰酸基以1:1的莫耳比率與二醇化合物(A)的羥基反應而成之生成物成爲1的指數。亦即，反應指數低於0.95時，未反應的二異氰酸酯化合物(B)與二醇化合物(A)會殘存很多，由於規定要與在下一個步驟所添加之二醇化合物在同一個系統內進行反應，所以無法均勻地將羧基導入至聚胺基甲酸酯內。另一方面，反應指數超過1.10時，異氰酸基與羧基的交聯反應會先進行，而大大地降低了用以形成交聯構造的水溶性。

在得到使前述二醇化合物(A)與前述二異氰酸酯化合物(B)反應而成的以前述一般式(1)所表示之化合物作爲主成分、而且以(數學式1)所表示之反應指數在0.95~1.10的範圍內的反應生成物(以下，簡稱爲反應生成物(1))上，例如將前述二醇化合物(A)與前述二異氰酸酯化合物(B)進料至不具有活性氫的溶媒中，並將反應溶液保持在60~80°C使其反應。作爲這裡較佳的溶媒係有乙二醇化合物的二烷基醚類、二酯類、N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、酮類、二噁烷、乙酸酯類、鹵化芳香族化合物等。

反應中，監控反應溶液的羥基價或異氰酸基的定量值，且在達到一定反應率之時間點、亦即在以(數學式1)所表示之反應指數成爲0.95~1.10的範圍內之時間點停止反應，以得到反應生成物(1)。作爲停止反應的方法，由於後面必須再使異氰酸基與二醇化合物進行反應，所以較佳係降低至異氰酸酯實質上大致不會反應的溫度、例如降低至

30°C 以下爲止的反應溫度之方法。

這裡異氰酸基的定量值可根據 ISO14896(異氰酸酯基含有率的試驗方法)中記載之方法而求得，異氰酸基的反應率係可由用反應前的異氰酸基的定量值除反應生成物的異氰酸基的定量值所得之值而算出。具體而言，係用下述式而求得。

異氰酸基反應率 =  $1 - (\text{反應生成物的異氰酸基的定量值}) / (\text{反應前的異氰酸基的定量值})$

就前述異氰酸基與羧基的交聯反應而言，亦可從二異氰酸酯化合物(B)與二醇化合物(A)的反應前後之酸價變化而推測。

具體而言，前述二醇化合物(A)與前述二異氰酸酯化合物(B)的莫耳比係較佳在至少 1:1.7~1:2.2 的範圍內，特佳爲 1:2。莫耳比低於 1.7 時，一般式(1)所表示之化合物的含量變少，反應生成物(1)中的單異氰酸酯成分變多，羧基被導入至聚胺基甲酸酯末端的比率增高，而有水溶性降低之情形。再者，莫耳比超過 2.2 時，二異氰酸酯化合物(B)變得過剩，而使得異氰酸基與羧基的交聯反應變得容易進行。

前述反應生成物(1)中所含有的前述一般式(1)所表示之化合物的含量以固體含量比計，較佳爲至少 80% 以上，特佳爲 90% 以上。前述反應生成物(1)中所含有的前述一般式(1)所表示之化合物的含量低於 80% 之情形，亦即表示單異氰酸酯成分很多，羧基被導入至聚胺基甲酸酯末端的比

率增高，而有水溶性降低之情形。

前述反應生成物(1)在長時間放置時，會進行異氰酸基與羧基的交聯反應，而形成了交聯聚合物。因此，較佳係迅速地使下一個步驟、亦即前述反應生成物(1)與二醇化合物(C)反應、或使前述反應生成物與二醇化合物(C)和二異氰酸酯化合物(D)反應。

基於設計成羧基被均勻地導入聚胺基甲酸酯的高分子鏈中的樣式為目的，與前述反應生成物(1)反應之二醇化合物(C)不含羧基係為所期望的。除此之外，沒有特別地限制，可根據所期望之印墨的印刷適性來適宜選擇。例如，特別是在要求耐擦性的情形，對所使用之水性聚合物賦予一定的柔軟性為佳，較佳為聚醚多元醇、聚酯多元醇。另外，為了使在本發明所使用的含羧基之聚胺基甲酸酯中的胺基甲酸酯鍵有增硬所得印字物中的塗膜硬度的傾向，以減少1分子中的胺基甲酸酯鍵量為目的，使用高分子量的二醇化合物為佳。然而，由於有過多的高分子時會影響了印墨吐出性，所以二醇化合物(C)的分子量換算成數量平均分子量，係較佳在400~3000的範圍，更佳係500~2500的分子量。(此外，在本發明中的數量平均分子量係利用凝膠滲透色譜法而測定，並以聚苯乙烯換算之值來表示。以下，只要沒有特別地限定的話，略記為Mn)。

作為此等的二醇化合物(C)的例子係可舉例如聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚羥基聚碳酸酯、聚羥基聚縮醛、聚羥基聚丙烯酸酯、聚羥基聚酯醯胺及聚羥基聚硫醚。其中

，尤以聚酯多元醇、聚醚多元醇及聚羥基聚碳酸酯為佳。此等的二醇化合物係可僅使1種反應、亦可混合數種而反應。

此外，除了前述高分子的二醇化合物之外，以調整在印字物中的塗膜硬度等為目的，亦可適當併用低分子量的二醇化合物為佳。舉例而言，可舉出乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇等。

又，作為二異氰酸酯化合物(D)係可適當使用使用於前述二異氰酸酯化合物(B)之二異氰酸酯化合物。

又，在本發明可按照需要使用鏈伸長劑，作為此時的鏈伸長劑係可使用例如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己烷二醇、1,9-壬烷二醇、1,4-雙( $\beta$ -羥基乙氧基)苯、1,4-環己烷二醇、苯二甲基二醇等的二醇類、乙二胺、丙二胺、苯二甲基二胺、異佛酮二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、甲苯二胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷等的二胺類的1種或2種以上。

使前述反應生成物(1)與二醇化合物(C)反應、或使前述反應生成物與二醇化合物(C)和二異氰酸酯化合物(D)反應方面，可用眾所周知的方法使其進行反應。

在使前述反應生成物(1)與二醇化合物(C)反應的情形中，可藉由將前述反應生成物(1)與二醇化合物(C)在溶媒中混合攪拌使其反應。

又，在使前述反應生成物(1)與二醇化合物(C)和二異

氰酸酯化合物(D)反應之情形中，亦可在溶媒中一邊混合攪拌前述反應生成物(1)與二醇化合物(C)、一邊使其反應之後，添加二異氰酸酯化合物(D)，亦可在溶媒中混合攪拌二醇化合物(C)與二異氰酸酯化合物(D)的混合物和前述反應生成物(1)而使其反應。又基於提高分子量等的目的，亦可進一步再次添加二醇化合物(C)。

具體的反應係例如在不具有前述活性氫之溶劑中，於60~110°C的條件下使其反應10~20小時。此時，亦可使用二丁基錫二月桂酸酯等的眾所周知的胺基甲酸酯化觸媒。然後藉由使用水與鹼性物質將所得含羧基之聚胺基甲酸酯與有機溶劑的混合物，緩慢地從油相轉相成水相之後進行脫溶劑，而可形成含羧基之聚胺基甲酸酯的水性聚合物。

作為轉相之際所使用的鹼性物質係可舉出例如氨、乙胺、三甲基胺、三乙胺、三異丙基胺、三丁基胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、單乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、咪啉、N-甲基咪啉、2-胺基-2-乙基-1-丙醇等的有機胺類、鋰、鉀、鈉等的鹼金屬、氫氧化鈉、氫氧化鉀的無機鹼類等。鹼性物質的使用量係可按照含羧基之聚胺基甲酸酯的物性來適宜設定，雖然鹼性物質的使用量沒有特別地限制，但通常係使用中和聚胺基甲酸酯的酸價為70~130%用的必要量的鹼性物質。

如此所得的含羧基之聚胺基甲酸酯係酸價在20~70mgKOH/g，則所調製的噴墨記錄用水性印墨的吐出安定性良好，耐擦性等的印字物品質也變得良好而為佳。

又，前述含羧基之聚胺基甲酸酯的質量平均分子量較佳係10,000~50,000，更佳係20,000~50,000。(此外，在本發明中的質量平均分子量係按照凝膠滲透色譜法來測定，並以聚苯乙烯換算之值來表示。以下，沒有特別限制的話，簡稱為Mw)Mw低於10,000時，變得缺乏顏料對被記錄介質的定影性，同時恐有降低印字圖像的耐擦性之虞。另一方面，Mw超過50,000時，所調製的噴墨記錄用水性印墨的黏度變高，恐有降低吐出安定性之虞。

將由本發明所使用的含羧基之聚胺基甲酸酯所調製的水性聚合物形成水性分散體。水性分散體的粒徑較佳為低於50nm。該粒徑為50nm以上時，水性分散體的分散安定性變得不充分，且在進行長時間的印墨吐出之際，有時含羧基之聚胺基甲酸酯從印墨析出而產生焦墨。

這裡的粒徑測定係可用眾所周知慣用的離心沈降方式、雷射繞射方式(光散射方式)、ESA方式、毛細管方式、電子顯微鏡方式等來進行。較佳的話係可藉由利用動態光散射法之MICROTRACK UPA來測定。

本發明的顏料分散液中所配合之前述含羧基之聚胺基甲酸酯量係根據顏料配合比率而有所不同，惟相對於顏料100質量份，較佳為20~200質量份，更佳為30~70質量份。特別是作為噴墨記錄用水性印墨使用之情形，前述含羧基之聚胺基甲酸酯的配合量很少時，會降低耐擦性等的印字物品質，配合量過多的情形則有時會降低印墨吐出安定性。

## (顏料)

前述水性聚合物亦具有不會對顏料的種類造成影響，且顯示出良好的顏料分散性、吐出安定性的特徵。作為使用於調製顏料分散液的顏料，係可舉出硫酸鋇、硫酸鉛、氧化鈦、黃色鉛、氧化鐵紅、氧化鉻、碳黑等的無機顏料、蔥醌系顏料、茛系顏料、二重氮系顏料、酞花青系顏料、異吡啉系顏料、二噁吡系顏料、喹吡啉酮系顏料、紫環酮系顏料、苯并咪唑酮系顏料等。此等係可單獨或混合使用。

作為黑色顏料係較佳為使用耐光性優異、隱蔽力高的爐黑、燈黑、乙炔黑、槽法碳黑等的碳黑、鈦黑等。

再者，在顏色的三原色的以藍綠色、洋紅色、及黃色為代表性的有機顏料之中，以下係例示在本發明中適合使用的顏料。

作為藍綠色的顏料係可舉出例如 C.I.顏料藍 1、C.I.顏料藍 2、C.I.顏料藍 3、C.I.顏料藍 15、C.I.顏料藍 15:1、C.I.顏料藍 15:3、C.I.顏料藍 15:4、C.I.顏料藍 16、C.I.顏料藍 22、C.I.顏料藍 60等。

作為洋紅色的顏料係可舉出例如 C.I.顏料紅 5、C.I.顏料紅 7、C.I.顏料紅 12、C.I.顏料紅 48、C.I.顏料紅 48:1、C.I.顏料紅 57、C.I.顏料紅 112、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 123、C.I.顏料紅 146、C.I.顏料紅 168、C.I.顏料紅 184、C.I.顏料紅 202、C.I.顏料紫 19等。

黃色的顏料係可舉出例如 C.I.顏料黃 1、C.I.顏料黃 2

、C.I.顏料黃 3、C.I.顏料黃 12、C.I.顏料黃 13、C.I.顏料黃 14、C.I.顏料黃 16、C.I.顏料黃 17、C.I.顏料黃 73、C.I.顏料黃 74、C.I.顏料黃 75、C.I.顏料黃 83、C.I.顏料黃 93、C.I.顏料黃 95、C.I.顏料黃 97、C.I.顏料黃 98、C.I.顏料黃 109、C.I.顏料黃 114、C.I.顏料黃 128、C.I.顏料黃 129、C.I.顏料黃 138、C.I.顏料黃 151、C.I.顏料黃 154、C.I.顏料黃 155等。

前述顏料的粒徑較佳係一次粒徑在1~500nm的範圍內者，更佳係在20~200nm的範圍。又，於介質中分散之後的顏料粒徑較佳係在10~300nm的範圍，更佳者係在50~150nm的範圍。顏料的一次粒徑的測定係可利用電子顯微鏡、或由氣體或溶質之吸附法、空氣流通法、X射線小角散射法等來進行。分散後的顏料粒徑的測定係可利用眾所周知慣用的離心沈降方式、雷射繞射方式(光散射方式)、ESA方式、毛細管方式、電子顯微鏡方式等來進行。

(水)

在本發明所使用的水係除了單獨使用水以外，亦可由水和與水具有相溶性之水溶性有機溶劑所構成的混合溶媒。作為水溶性有機溶劑係可舉出例如丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮等的酮類；甲醇、乙醇、2-丙醇、2-甲基-1-丙醇、1-丁醇、2-甲氧基乙醇等的醇類；四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等的醚類；二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮等的醯胺類，較佳係使用以選自於由碳數為3~6的酮及碳數為1~5的醇所構成群組之化合物。

(其他成分顏料分散用樹脂)

在本發明所使用的含羧基之聚胺基甲酸酯由於具有分散顏料的性能，所以可以單獨作為顏料分散性樹脂使用，亦可併用作為通用的顏料分散劑使用之樹脂(以下簡稱為顏料分散用樹脂)。或者，也可以作為展色劑目的而使用。併用的情形中，使用的含羧基之聚胺基甲酸酯與顏料分散用樹脂的添加順序上沒有特別地限制，可視其目的做適宜變更。例如，用含羧基之聚胺基甲酸酯分散顏料之本發明的顏料分散液，係可直接用溶劑稀釋而作為印墨來使用，也可以在用通用的顏料分散用樹脂分散之顏料分散體中，之後再添加本發明所使用的含羧基之聚胺基甲酸酯，亦可作為本發明的顏料分散液。

通用的顏料分散用樹脂係以適合於調製顏料分散體的水性樹脂為佳，較佳之例係可舉出例如聚乙烯醇類、聚乙烯吡咯啉酮類、丙烯酸-丙烯酸酯共聚物等的丙烯酸系樹脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸酯共聚物等的苯乙烯-丙烯酸樹脂、苯乙烯-馬來酸共聚物、苯乙烯-馬來酸酐共聚物、乙烯基萘-丙烯酸共聚物、及該水性樹脂的鹽。

形成前述共聚物的鹽用的化合物係可舉例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰等的氫氧化鹼金屬類、及二乙胺、氨、乙胺、三乙胺、丙胺、異丙胺、二丙胺、丁胺、異丁

胺、三乙醇胺、二乙醇胺、胺基甲基丙醇、咪啉等。形成此等鹽用的化合物的使用量係較佳為前述共聚物的中和當量以上。

此等的水性樹脂在使用之際可單獨或混合二種以上使用。此外，這裡所使用的水性樹脂係無規共聚物、嵌段共聚物等其形態上沒有特別地限制。

特別是在調整噴墨記錄用水性印墨之情形，為了抑制在加熱器部分的焦墨、得到吐出安定性優異之水性印墨，前述顏料分散用樹脂的  $M_w$  較佳在 6,000~20,000 的範圍。 $M_w$  為 6,000 以下時，水性印墨本身的分散安定性恐有降低之虞，另一方面當超過 20,000 時，水性印墨的黏度變高，而且有降低分散安定性的傾向。再者，對於加熱器部分的焦墨現象變得太強烈，恐有成為從感熱方式噴墨印表機的噴嘴先端引起印墨液滴的不吐出的原因之虞。

前述顏料分散用樹脂的配合量係相對於顏料 100 質量份，較佳為 1~100 質量份，更佳為 2~70 質量份。此外，前述顏料分散用樹脂的酸價係較佳為 50~300 mgKOH/g。

特別是在調整噴墨記錄用水性印墨之情形，從分散安定性等為更佳之點而言，使用苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物的鹽為佳，在事先用苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物的鹽將顏料分散於水中而成的水性分散液中，添加、調整前述含羧基之聚胺基甲酸酯時，能夠得到印墨吐出性方面特別優異，而且耐擦性優異的印字圖像。

得到本發明的顏料分散液之方法係沒有特別地限制，

可以用眾所周知的方法來進行。例如，將用前述含羧基之聚胺基甲酸酯將顏料分散於水或含水之水性溶媒中的本發明顏料分散液，亦可直接用溶劑稀釋而作為印墨使用，在用通用的顏料分散用樹脂所分散之顏料分散體中，也可之後再添加本發明所使用的含羧基之聚胺基甲酸酯，亦可視其需要用溶劑進行濃度調整以作為本發明的顏料分散液。

使顏料分散用的攪拌·分散裝置係可使用例如超音波均化器、高壓均化器、塗料攪拌器、球磨機、輥磨機、混砂機、砂磨機、精煉機、高速變速攪拌機、SC研磨機、奈米微粒化裝置(Nanomizer)等眾所周知慣用的各種分散機。

#### (噴墨記錄用水性印墨)

本發明的噴墨記錄用水性印墨係用前述水或含水之水性溶媒稀釋本發明的顏料分散液，於其中按照需要添加乾燥抑止劑、浸透劑、或其他的添加劑來進行調製。

乾燥抑止劑係賦予在噴墨印表機噴頭之印墨噴射噴嘴的抑制噴墨記錄用水性印墨的乾燥之效果。通常係使用具有水的沸點以上之沸點的水溶性有機溶劑。

可作為乾燥抑止劑使用的水溶性有機溶劑係可舉例如乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、甘油等的多元醇類、N-甲基-2-吡咯啉酮、2-吡咯啉酮等的吡咯啉酮類、醯胺類、二甲基亞砷、咪唑啉酮等。乾燥抑止劑的使用量在溶媒為水的情形中，相對於水100份係以1~150份的範圍使用為佳。

浸透劑係由於可使從噴墨印表機噴頭的印墨噴射噴嘴

被噴射而附著於記錄介質之噴墨記錄用水性印墨，更快速地浸透於該記錄介質而使用的。藉由使用浸透劑，可使水性溶媒快速地浸透記錄介質，且可得到圖像滲色少的記錄物。

使用於本發明的浸透劑係可舉例如乙二醇、1,2,6-己烷三醇、硫二甘醇、己二醇、二甘醇等的多元醇類、戊二醇、己二醇等的二醇類、月桂酸丙二醇等的乙二醇醚類、二甘醇乙基醚、三乙二醇單乙基醚等的多元醇之低級烷基醚類乙醇、異丙醇等的低級醇、二甘醇-N-丁基醚等的乙二醇醚、丙二醇衍生物等的水溶性有機溶媒等。此等係可單獨或混合2種以上使用。混合2種以上使用，則有可得到更好的浸透性之情形。

本發明的噴墨記錄用水性印墨若以調整印墨的表面張力等的物性為目的的話，亦可添加若干量的界面活性劑。作為界面活性劑係沒有特別地限制，可從烷基苯磺酸鹽、高級脂肪酸鹽等的陰離子界面活性劑、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯等的非離子界面活性劑、此外陽離子界面活性劑、兩性界面活性劑等眾所周知慣用的界面活性劑中適宜選擇。此等的界面活性劑係可單獨使用，又亦可混合二種以上使用。

其他的添加劑係可舉例如防腐劑、防黴劑、或噴嘴堵塞防止用的螯合劑等。

當在噴墨記錄用水性印墨中存在有粗大粒子時，由於會成為堵塞噴墨印表機的印墨噴射噴嘴的原因，所以在分

散處理後利用離心分離或過濾等去除粗大粒子為佳。

如此所得之本發明的噴墨記錄用水性印墨係印墨的保存安定性優異、從噴墨印表機噴頭的印墨噴射噴嘴的吐出性優異，使用該印墨而形成於記錄介質上之印墨被膜係濃度、光澤高，而且耐擦性優良。

#### 實施例

以下，以實施例詳細說明本發明，惟此等實施例係具體說明本發明，實施的態樣並不因此而受到限制。

又，在合成例、實施例及比較例中，「份」及「%」係均為質量換算。

#### <異氰酸酯基的定量>

將0.1g的試料液添加於0.01規定二-n-丁胺的二甲基甲醯胺溶液40ml中使其溶解之後，於0.01規定鹽酸的甲醇溶液中使用溴酚藍作為指示劑進行中和滴定來定量。

#### <酸價的定量>

用甲基乙基酮10g稀釋0.1g的試料液，並添加至甲苯與甲醇的混合溶媒(甲苯:甲醇=7:3)溶液40ml中使其溶解之後，於0.1規定氫氧化鉀的甲醇溶液中使用酚酞作為指示劑進行中和滴定來定量。

#### (噴墨記錄用水性印墨中的顏料粒徑判定)

在試料印墨中添加水稀釋成1000倍之後，使用粒度分析計(Leeds and Northrup公司製「MICROTRACK UPA150」)，測定分散於試料印墨中的顏料粒徑。

#### <合成例1>(反應生成物(1-1)的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之4口燒瓶中，進料482g的甲基乙基酮(以下簡稱爲MEK)、134g的二羥甲基丙酸(以下簡稱爲DMPA)、348g的甲苯二異氰酸酯，並在氮氣環境下70℃中使其反應1.5小時，以得到反應生成物(1-1)。反應生成物(1-1)的異氰酸基定量值爲8.73，反應指數爲0.998。

<合成例2>(反應生成物(1-2)的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之4口燒瓶中，進料660g的MEK、134g的DMPA、524g的4,4-環己基甲烷二異氰酸酯(以下簡稱爲H2MDI)，並在氮氣環境下70℃中使其反應1.5小時，以得到反應生成物(1-2)。反應生成物(1-2)的反應生成物(1-3)的異氰酸基定量值爲6.53，反應指數爲0.980。

<合成例3>(反應生成物(1-3)的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之4口燒瓶中，進料592g的MEK、147g的DMPA、444g的IPDI，並在氮氣環境下70℃中使其反應2小時，以得到反應生成物(1-3)。反應生成物(1-3)的異氰酸基定量值爲6.53，反應指數爲0.977。

<合成例4>(反應生成物(1-4)的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之4口燒瓶中，進料592g的MEK、147g的DMPA、444g的IPDI，並在氮氣環境下70℃中使其反應2.5小時，以得到反應生成物(1-4)。反應生成物(1-4)的異氰酸基定量值爲5.82，反

應指數為 1.068。

<合成例 5>(反應生成物(1-5)的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 622g 的 MEK、134g 的 DMPA、488g 的 IPDI，並在氮氣環境下 70℃ 中使其反應 2 小時，以得到反應生成物(1-5)。反應生成物(1-5)的異氰酸基定量值為 8.17，反應指數為 0.990。

<比較合成例 1>反應生成物(比 1-1)的合成

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 290g 的 MEK、67g 的 DMPA、222g 的 IPDI，並在氮氣環境下 70℃ 中使其反應 1 小時，以得到反應生成物(比 1-1)。反應生成物(比 1-1)的異氰酸基定量值為 4.49，反應指數為 0.760。

<比較合成例 2>反應生成物(比 1-2)的合成

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 290g 的 MEK、67g 的 DMPA、222g 的 IPDI，並在氮氣環境下 70℃ 中使其反應 6 小時，以得到反應生成物(比 1-2)。反應生成物(比 1-2)的異氰酸基定量值為 3.11，反應指數為 1.140。

前述反應生成物(1-1)~(1-5)及(比 1-1)~(比 1-2)的物性值係表示於表 1。

表 1

反應生成物	反應前的異氰酸基定量值	反應後的異氰酸基定量值	異氰酸基反應率	NCO/OH※	反應指數
1-1	17.43	8.73	0.499	2.00	0.998
1-2	12.75	6.50	0.490	2.00	0.980
1-3	14.20	6.53	0.540	1.81	0.977
1-4	14.20	5.82	0.590	1.81	1.068
1-5	18.00	8.17	0.450	2.20	0.990
比1-1	7.24	4.49	0.380	2.00	0.760
比1-2	7.24	3.11	0.570	2.00	1.140

※表示二異氰酸酯化合物(B)的莫耳數/二醇化合物(A)的莫耳數。

<合成例 6>(含羧基之聚胺基甲酸酯 A 的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 243g 的合成例 1 中所得之反應生成物 (1-1) 與 243g 的 Mn650 之聚(氧四亞甲基)二醇 (OH 基當量 173)、0.001g 的二丁基錫二月桂酸酯 (以下簡稱爲 DBTDL)、243g 的 MEK，並在氮氣環境下 80℃ 中使其反應 16 小時之後，加入 5g 的甲醇停止反應，以得到酸價 38、以聚苯乙烯換算之質量平均分子量爲 12,000 的含羧基之聚胺基甲酸酯 A 的 MEK 溶液。將所得之溶液用與進料量的 DMPA 同莫耳量的氫氧化鈉加以中和，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除 MEK 之後，加水以形成質量換算固體含量爲 20% 的水溶液。水溶液係無色透明，粒徑爲低於 50nm。

<合成例 7>(含羧基之聚胺基甲酸酯 B 的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒

瓶中，進料 330g 的合成例 2 所得之反應生成物 (1-2) 與 260g 的 Mn1000 的聚(氧四亞甲基)二醇 (OH 基當量 112)、0.001g 的 DBTDL、260g 的 MEK 260g，並在氮氣環境下 80°C 中使其反應 16 小時之後，加入 5g 的甲醇停止反應，以得到酸價 33、Mw50,000 的含羧基之聚胺基甲酸酯 B。將所得之樹脂溶液用與進料量的 DMPA 同莫耳量的氫氧化鈉進行中和，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除 MEK 之後，加水以形成質量換算固體含量為 20% 的水溶液。水溶液係無色透明，粒徑為低於 50nm。

<合成例 8>(含羧基之聚胺基甲酸酯 C 的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 296g 的合成例 3 所得之反應生成物 (1-3) 與 225g 的 Mn1000 的聚(氧四亞甲基)二醇 (OH 基當量 112)、0.001g 的 DBTDL、230g 的 MEK，並在氮氣環境下 80°C 中使其反應 16 小時之後，加入 5g 的甲醇停止反應，以得到酸價 41、Mw30,000 的含羧基之聚胺基甲酸酯 C。將所得之樹脂溶液用與進料量的 DMPA 同莫耳量的氫氧化鈉進行中和，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除 MEK 之後，加水以形成質量換算固體含量為 20% 的水溶液。水溶液係無色透明，粒徑為低於 50nm。

<合成例 9>(含羧基之聚胺基甲酸酯 D 的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 296g 的合成例 4 所得之反應生成物 (1-4) 與 225g 的 Mn1000 的聚(氧四亞甲基)二醇 (OH 基當量 112)、0.001g

的 DBTDL、230g 的 MEK，並在氮氣環境下 80℃ 中使其反應 16 小時之後，加入 5g 的甲醇停止反應，以得到酸價 41、Mw30,000 的含羧基之聚胺基甲酸酯 D。將所得之樹脂溶液用與進料量的 DMPA 同莫耳量的氫氧化鈉進行中和，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除 MEK 之後，加水以形成質量換算固體含量為 20% 的水溶液。水溶液係無色透明，粒徑為低於 50nm。

<合成例 10>(含羧基之聚胺基甲酸酯 E 的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 330g 的合成例 2 所得之反應生成物 (1-2) 與 169g 的 Mn650 的聚酯多元醇 (OH 基當量 173)、0.001g 的 DBTDL、170g 的 MEK，並在氮氣環境下 80℃ 中進行反應 20 小時之後，加入 5g 的甲醇停止反應，以得到酸價 42、Mw60,000 的含羧基之聚胺基甲酸酯 E。將所得之樹脂溶液用與進料量的 DMPA 同莫耳量的氫氧化鈉進行中和，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除 MEK 之後，加水以形成質量換算固體含量為 20% 的水溶液。水溶液係無色透明，粒徑為低於 50nm。

<合成例 11>(含羧基之聚胺基甲酸酯 F 的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 243g 的合成例 1 所得之反應生成物 (1-1) 與 270g 的 Mn650 的聚(氧四亞甲基)二醇 (OH 基當量 173)、0.001g 的 DBTDL、270g 的 MEK，並在氮氣環境下 80℃ 中進行反應 10 小時之後，加入 5g 的甲醇停止反應，以得到酸價

36、Mw9,000 的含羧基之聚胺基甲酸酯 F。將所得之樹脂溶液用與進料量的 DMPA 同莫耳量的氫氧化鈉進行中和，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除 MEK 之後，加水以形成質量換算固體含量為 20% 的水溶液。水溶液係無色透明，粒徑為低於 50nm。

<合成例 12>(含羧基之聚胺基甲酸酯 G 的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 243g 的合成例 1 所得之反應生成物 (1-1) 與 667g 的 Mn2000 的聚(氧四亞甲基)二醇(OH 基當量 56)、12.3g 的 IPDI、0.001g 的 DBTDL、680g 的 MEK、並在氮氣環境下 80℃ 中使其反應 16 小時之後，加入 5g 的甲醇停止反應，以得到酸價 17、Mw38,000 的含羧基之聚胺基甲酸酯 G。將所得之樹脂溶液用與進料量的 DMPA 同莫耳量的氫氧化鈉進行中和，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除 MEK 之後，加水以形成質量換算固體含量為 20% 的水溶液。水溶液係螢光色的透明溶液，粒徑為 80nm。

<合成例 13>(含羧基之聚胺基甲酸酯 H 的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 268g 的合成例 3 所得之反應生成物 (1-3) 與 45g 的 Mn400 的聚丙二醇(OH 基當量 281)、7.2g 的乙二醇、0.001g 的 DBTDL、320g 的 MEK，並在氮氣環境下 80℃ 中使其反應 16 小時之後，加入 5g 的甲醇停止反應，以得到酸價 75、Mw30,000 的含羧基之聚胺基甲酸酯 H。將所得之樹脂溶液用與進料量的 DMPA 同莫耳量的氫氧化鈉進行中和

，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除 MEK 之後，加水以形成質量換算固體含量為 20% 的水溶液。水溶液係無色透明，粒徑為低於 50nm。

<合成例 14> (含羧基之聚胺基甲酸酯 I 的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 293g 的合成例 5 所得之反應生成物 (1-5) 與 450g 的 Mn2000 的聚(氧四亞甲基)二醇 (OH 基當量 56)、0.001g 的 DBTDL、450g 的 MEK，並在氮氣環境下 80℃ 中使其反應 16 小時之後，加入 5g 的甲醇停止反應，以得到酸價 28、Mw40,000 的含羧基之聚胺基甲酸酯 I。將所得之樹脂溶液用與進料量的 DMPA 同莫耳量的氫氧化鈉進行中和，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除 MEK 之後，加水以形成質量換算固體含量為 20% 的水溶液。水溶液係無色透明，粒徑為低於 50nm。

<比較合成例 3> (含羧基之聚胺基甲酸酯 H-J 的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 266g 的 IPDI、67g 的 DMPA 與 325g 的 Mn650 的聚酯多元醇 (OH 基當量 173)、0.001g 的 DBTDL、646g 的 MEK，並在氮氣環境下 80℃ 中進行反應 10 小時之後，加入作為鏈伸長劑之二胺 15g 來停止反應，以得到酸價 45、Mw80,000 的含羧基之聚胺基甲酸酯 H-J。將所得之樹脂溶液用與進料量的 DMPA 同莫耳量的氫氧化鈉進行中和，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除 MEK 之後，加水以形成質量換算固體含量為 20% 的水溶液。水溶液係乳白

色，粒徑為 200nm。

<比較合成例 4>(含羧基之聚胺基甲酸酯 H-K 的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 105g 的 IPDI、67g 的 DMPA 與 172g 的 MEK，並在氮氣環境下 70℃ 中進行反應 4 小時，以得到胺基甲酸酯寡聚物 I1。在 4 口燒瓶中進料 117g 的 IPDI、357g 的 Mn650 的聚(氧四亞甲基)二醇(OH基當量 173)、0.001g 的 DBTDL、474g 的 MEK，並在氮氣環境下 80℃ 中進行反應 6 小時，以得到胺基甲酸酯寡聚物 I2。在前述胺基甲酸酯寡聚物 I2 溶液 948g 中、進料 344g 的胺基甲酸酯寡聚物 I1，並在氮氣環境下 80℃ 中進行反應 10 小時之後，加入 5g 的甲醇停止反應，以得到酸價 45、Mw12,000 的含羧基之聚胺基甲酸酯 H-K。將所得之樹脂溶液用與進料量的 DMPA 同莫耳量的氫氧化鈉進行中和，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除 MEK 之後，加水以形成質量換算固體含量為 20% 的水溶液。水溶液係乳白色，粒徑為 100nm。

<比較合成例 5>(含羧基之聚胺基甲酸酯 H-L 的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之 4 口燒瓶中，進料 222g 的 IPDI、330g 的 Mn650 的聚(氧四亞甲基)二醇(OH基當量 173)、0.001g 的 DBTDL，並在氮氣環境下 100℃ 中進行反應 2 小時。接著，進料 67g 的 DMPA 與 620g 的 MEK，並在氮氣環境下 80℃ 中使其反應 16 小時之後，加入 5g 的甲醇停止反應，以得到酸價 45、Mw50,000 的含羧基之聚胺基甲酸酯 H-L。將所得之樹脂溶液用與進料量的

DMPA同莫耳量的氫氧化鈉進行中和，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除MEK之後，加水以形成質量換算固體含量為20%的水溶液。水溶液係乳白色，粒徑為150nm。

<比較合成例6>(含羧基之聚胺基甲酸酯H-M的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之4口燒瓶中，進料579g的比較合成例1所得之反應生成物(比1-1)、357g的Mn650的聚(氧四亞甲基)二醇(OH基當量173)、0.001g的DBTDL、357g的MEK，並在氮氣環境下80℃中使其反應16小時之後，加入5g的甲醇停止反應，以得到酸價45、Mw32,000的含羧基之聚胺基甲酸酯H-M。將所得之樹脂溶液用與進料量的DMPA同莫耳量的氫氧化鈉進行中和，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除MEK之後，加水以形成質量換算固體含量為20%的水溶液。水溶液係乳白色，粒徑為150nm。

<比較合成例7>(含羧基之聚胺基甲酸酯H-N的合成)

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管、冷卻管之4口燒瓶中，進料579g的比較合成例2所得之反應生成物(比1-2)、357g的Mn650的聚(氧四亞甲基)二醇(OH基當量173)、0.001g的DBTDL、357g的MEK，並在氮氣環境下80℃中使其反應16小時之後，加入5g的甲醇停止反應，以得到酸價41、Mw42,000的含羧基之聚胺基甲酸酯H-N。將所得之樹脂溶液用與進料量的DMPA同莫耳量的氫氧化鈉進行中和，加水進行轉相乳化，且在藉由減壓脫溶劑去除MEK

之後，加水以形成質量換算固體含量為20%的水溶液。水溶液係乳白色，粒徑為200nm。

<實施例1>

(水性顏料分散體(a)的調整)

將甲基丙烯酸苄酯-甲基丙烯酸共聚物的固體含量50%的甲基乙基酮溶液(酸價100、質量平均分子量20,000)6份、5%氫氧化鉀水溶液6.0份、酞花青系顏料「Fastogen(註冊商標)Blue TGR」(DIC(股)公司製)10份、水23.8份進料至250mL的塑膠瓶中並使其混合。(這裡各自的進料量係銅酞花青系顏料為10份，樹脂係相對於顏料而言，以不揮發分計為30質量%比率的量，5%氫氧化鉀水溶液係使樹脂的酸價被100%中和的量，水係使混合液的不揮發分成為30%的必要量)

利用塗料調節器(使用直徑0.5mm的氧化鋁珠粒)分散該混合液2小時。分散終了後，將除去氧化鋁珠粒所得之液體用蒸發器餾去甲基乙基酮之後，用離心分離處理(8200G、30分鐘)去除粗大粒子後，加入純水且調整不揮發分，以得到不揮發分20%的水性顏料分散體(a)。所得之顏料分散體的粒徑為110nm。

使用該水性顏料分散體(a)、與在合成例6所得之含羧基之聚胺基甲酸酯A的水溶液，按照下述組成進行，並用孔徑6 $\mu$ m的過濾器進行過濾，以調製顏料濃度4%的感熱方式噴墨記錄用水性印墨(a-A)。

水性顏料分散體 (a)	13.0份
含羧基之聚胺基甲酸酯水溶液 A	3.8份
三乙二醇單丁基醚	4.0份
2-吡咯烷酮	4.0份
甘油	1.5份
Sarfinol 440(Air Products公司製)	0.3份
水	23.4份

<實施例 2~9>

除了取代在實施例 1 中所配合之含羧基之聚胺基甲酸酯水溶液 A、改使用同量的合成例 7~14 中所得之含羧基之聚胺基甲酸酯水溶液 B~I 以外，進行與實施例 1 同樣的操作，以調製噴墨記錄用水性印墨 (a-B)~(a-I)。

<實施例 10>

(水性顏料分散體 (b) 的調整)

將甲基丙烯酸苄酯-甲基丙烯酸共聚物的固體含量 50% 的甲基乙基酮溶液 (酸價 100、質量平均分子量 20,000) 10 份、5% 氫氧化鉀水溶液 10.0 份、喹吡啶酮系顏料「Fastogen(註冊商標) Super Magenta RG」(DIC(股)公司製) 10 份、水 20.0 份進料至 250mL 的塑膠瓶中並使其混合。(這裡各自的進料量係銅酞花青系顏料為 10 份，樹脂係相對於顏料而言、以不揮發分計為 50 質量%比率的量，5% 氫氧化鉀水溶液係使樹脂的酸價被 100% 中和的量，水係使混合液的不揮發分成為 30% 的必要量)

利用塗料調節器 (使用直徑 0.5mm 的氧化鋯珠粒) 分散

該混合液 2 小時。分散終了後，將除去氧化鋯珠粒所得之液體用蒸發器餾去甲基乙基酮之後，用離心分離處理 (8200 G、30 分鐘) 去除粗大粒子後，加入純水且調整不揮發分，以得到不揮發分 20% 的水性顏料分散體 (b)。所得之顏料分散體的粒徑為 120 nm。

使用該水性顏料分散體 (b)、與在合成例 6 中所得之含羧基之聚胺基甲酸酯 A 的水溶液，按照下述組成進行，並用孔徑 6  $\mu$  m 的過濾器進行過濾，以調製顏料濃度 6% 的感熱方式噴墨記錄用水性印墨 (b-A)。

水性顏料分散體 (b)	22.5 份
含羧基之聚胺基甲酸酯水溶液 A	3.8 份
三乙二醇單丁基醚	4.0 份
2-吡咯烷酮	4.0 份
甘油	1.5 份
Sarfinol 440 (Air Products 公司製)	0.3 份
水	13.9 份

#### < 實施例 11~12 >

除了取代在實施例 10 中所配合之含羧基之聚胺基甲酸酯水溶液 A、改使用同量的合成例 7~8 中所得之含羧基之聚胺基甲酸酯水溶液 B~C 以外，進行與實施例 1 同樣的操作，以調製噴墨記錄用水性印墨 (b-B)~(b-C)。

#### < 實施例 13 >

(水性顏料分散體 (c) 的調整)

將含羧基之聚胺基甲酸酯 A 的 MEK 溶液 10 份、5% 氫氧

化鉀水溶液 4.0 份、酞花青系顏料「Fastogen(註冊商標)Blue TGR」(DIC(股)公司製)10 份、水 26.8 份進料至 250mL 的塑膠瓶中並使其混合。(這裡各自的進料量係銅酞花青系顏料為 10 份，樹脂係相對於顏料而言、以不揮發分計為 50 質量%比率的量，5%氫氧化鉀水溶液係使樹脂的酸價被 100%中和的量，水係使混合液的不揮發分成為 30%的必要量)

利用塗料調節器(使用直徑 0.5mm 的氧化鋯珠粒)分散該混合液 2 小時。分散終了後，將除去氧化鋯珠粒所得之液體用蒸發器餾去甲基乙基酮之後，用離心分離處理(8200 G、30 分鐘)去除粗大粒子後，加入純水且調整不揮發分，以得到不揮發分 20% 的水性顏料分散體(c)。所得之顏料分散體的粒徑為 110nm。

使用該水性顏料分散體(c)，按照下述組成進行，並用孔徑 6  $\mu$  m 的過濾器進行過濾，以調製感熱方式噴墨記錄用水性印墨(c)。

水性顏料分散體(c)	13.0 份
三乙二醇單丁基醚	4.0 份
2-吡咯烷酮	4.0 份
甘油	1.5 份
Sarfinol 440(Air Products 公司製)	0.3 份
水	27.2 份

## &lt;實施例 14&gt;

除了取代在合成例 6 中所得之含羧基之聚胺基甲酸酯 A 的 MEK 溶液、改使用同量的合成例 8 中所得之含羧基之聚胺基甲酸酯 C 的 MEK 溶液以外，進行與實施例 13 同樣的操作，以得到水性顏料分散體 d。所得之顏料分散體的粒徑為 120nm。使用該水性顏料分散體 d，進行與實施例 13 同樣的配合，以調製噴墨記錄用水性印墨 (d)。

## &lt;比較例 1~5&gt;

除了取代實施例 1 中所配合之含羧基之聚胺基甲酸酯水溶液 A、改使用同量的比較合成例 3~7 中所得之含羧基之聚胺基甲酸酯水溶液 H-J~H-N 以外，進行與實施例 1 同樣的操作，以調製噴墨記錄用水性印墨 (a-H-J)~(a-H-N)。

## &lt;性能試驗及評價基準&gt;

(噴墨記錄試驗(印字濃度、光澤值))

使用搭載磁泡噴墨(註冊商標)記錄頭(BC-30E、CANON 股份有限公司製)之感熱式的噴墨印表機 BJ F300 型(CANON 股份有限公司製以下評價機 A)、或感熱式的噴墨印表機 DJ 970CXi 型(日本 Hewlett Packard 股份有限公司製以下評價機 B)，在記錄介質上用試料印墨進行描繪，並進行吐出安定性試驗、印字濃度試驗、光澤值試驗、及耐擦性試驗。

作為記錄介質而言，可使用作為普通紙的 Canon(股)製「Canon PB Paper」、或 Xerox 公司製「Xerox4024」，可使用作為噴墨專用紙的 Seiko Epson(股)製「照相用紙光

澤」。

(吐出安定性)

在普通紙上進行  $\beta$  圖像的連續印字，所連續印字之印字物的印字張數越多的話(能夠在不吐出等的圖像上不產生紊亂地進行印字的張數)則判斷吐出安定性越良好，並根據以下3階段的基準來判定。

○ 印字物的印字張數300張以上

△ 印字物的印字張數100張以上、低於300張

× 印字物的印字張數低於100張

(印字濃度)

在噴墨專用紙上印刷  $\beta$  圖像，使用印字濃度測定機「GRETAG(註冊商標) D196 GRETAG MACBETH公司製」，針對單一試樣的5個點測定著色圖像濃度，並將平均彼等之平均值作為印字濃度。數值越大的話，表示印字濃度越良好，並依照以下3階段的基準來判定。

○ 印字濃度2.5以上。

△ 印字濃度2.0以上、低於2.5。

× 印字濃度低於2.0。

(圖像的光澤值測定)

在專用紙上印刷  $\beta$  圖像，使用做為光澤值測定機之「霧度光澤計 BYK Gardner公司製」，並以測定角度20度測定著色圖像的光澤。針對單一試樣的3個點進行測定，並將平均彼等之平均值作為光澤值。數值越大的話，表示光澤越良好，並依照以下4階段的基準來判定。

- ◎ 光澤值 40 以上
- 光澤值 30 以上。
- △ 光澤值 20 以上、低於 30。
- × 光澤值低於 10。

(耐擦性)

在噴墨專用紙上印刷  $\beta$  圖像，使用學振型耐摩擦試驗機，放上普通紙作為紙並用負荷 200g 摩擦 5 次。試驗試驗前後印字物的光澤值，光澤值的變化率越少的話，表示耐擦性越良好，並依照以下 4 階段的基準來判定。

- ◎ 光澤變化率低於 5%。
- 光澤變化率 5% 以上、低於 10%。
- △ 光澤變化率 10% 以上、低於 15%。
- × 光澤變化率 15% 以上。

(噴墨記錄用印墨的保存安定性)

測定噴墨記錄用印墨於 70°C 保存 7 天之際的黏度，對於初期黏度之變化率低於 5% 者當作 ○，5% 以上低於 10% 者當作 △，10% 以上者當作 ×。此外，黏度測定係使用 RE-550 形黏度計(東機產業公司製)來進行。

整理本發明的水性顏料分散體、及噴墨記錄用水性印墨的性能試驗結果且表示於表中。

表 2

	水性 印墨名	反應生 成物名	含有羧基之 聚胺基甲酸酯			吐出性		耐 擦性	濃 度	光 澤	保 存 安 定 性
			反應生 成物的 反應指 數	水溶 液性 狀	酸 價	評 價 機A	評 價 機B				
實施例1	(a-A)	(1-1)	0.998	透明	38	○	○	○	○	◎	○
實施例2	(a-B)	(1-2)	0.980	透明	33	○	○	◎	○	◎	○
實施例3	(a-C)	(1-3)	0.977	透明	41	○	○	◎	○	◎	○
實施例4	(a-D)	(1-4)	1.068	透明	41	○	○	◎	○	◎	○
實施例5	(a-E)	(1-2)	0.980	透明	42	△	△	◎	○	○	○
實施例6	(a-F)	(1-1)	0.998	透明	36	○	○	△	○	○	△
實施例7	(a-G)	(1-1)	0.998	透明	17	△	△	○	△	○	△
實施例8	(a-H)	(1-3)	0.977	透明	75	○	○	△	○	○	○
實施例9	(a-I)	(1-5)	0.990	透明	28	○	○	◎	○	◎	○
實施例10	(b-A)	(1-1)	0.998	透明	38	○	○	○	○	◎	○
實施例11	(b-B)	(1-2)	0.980	透明	33	○	○	◎	○	◎	○
實施例12	(b-C)	(1-3)	0.977	透明	41	○	○	◎	○	◎	○
實施例13	(c)	(1-1)	0.998	透明	38	○	○	○	○	◎	○
實施例14	(d)	(1-3)	0.977	透明	41	○	○	◎	○	◎	○
比較例1	(a-H-J)			乳白 色	45	×	×	△	△	△	△
比較例2	(a-H-K)			乳白 色	45	△	△	×	△	×	△
比較例3	(a-H-L)			乳白 色	45	×	×	○	○	△	×
比較例4	(a-H-M)		0.760	乳白 色	45	×	×	△	○	△	×
比較例5	(a-H-N)		1.140	乳白 色	41	×	×	△	△	△	×

根據表 2 所示之結果，可知使用本發明的含羧基之聚胺基甲酸酯之噴墨記錄用水性印墨係保存安定性、吐出安定性優異，所得之噴墨印刷物係具有光澤更優異、更高的著

色圖像濃度，且具有高耐刷性。特別是含羧基之聚胺基甲酸酯的分子量在10000至50000的範圍、且酸價為20至70的範圍之實施例1~4、9~12，吐出安定性為300張以上，光澤值為40以上，顯示出非常優異的數值。

實施例5係分子量提高至60000，所以雖然耐擦性優異、但吐出性稍稍降低。又實施例6係分子量低至8000，所以雖然吐出性良好、但耐擦性稍稍變差。實施例7係由於酸價較低，所以粒徑稍稍增大至80nm且吐出性稍稍降低了。又實施例8由於酸價很高，所以耐擦性方面稍微變差。

相對於此，比較例1、比較例2、比較例3係均為在含羧基之聚胺基甲酸酯中不含有反應生成物(1)的例子，其係吐出安定性與耐擦性均為下降了。比較例4為反應指數低的例子，又比較例5雖然是反應指數高的例子，但其係在吐出安定性方面變得非常差。

#### 【圖式簡單說明】

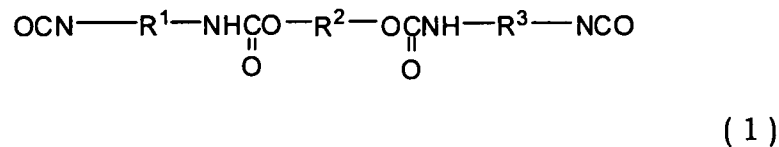
無。

#### 【主要元件符號說明】

無。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種顏料分散液，其係以水、水性聚合物、及顏料為必要成分之顏料分散液，其特徵係前述水性聚合物為將在1分子中具有1或2個羧基之二醇化合物(A)與二異氰酸酯化合物(B)反應而成的以一般式(1)所表示之化合物作為主成分，而且使以(數學式1)所算出之反應指數在0.95~1.10的範圍內之反應生成物、與二醇化合物(C)反應，或使前述反應生成物與二醇化合物(C)和二異氰酸酯化合物(D)反應而成的含羧基之聚胺基甲酸酯，



(一般式(1)中，R<sup>1</sup>及R<sup>3</sup>表示除了二異氰酸酯化合物(B)的異氰酸基以外的部分構造，R<sup>1</sup>及R<sup>3</sup>係可相同、亦可不同，R<sup>2</sup>表示除了前述在1分子中具有1或2個羧基之二醇化合物(A)的羥基以外的部分構造)

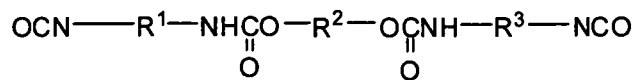
反應指數 = (異氰酸基的反應率) × (二異氰酸酯化合物(B)的莫耳數 / 二醇化合物(A)的莫耳數)

(數學式1)。

2. 如申請專利範圍第1項之顏料分散液，其中前述含羧基之聚胺基甲酸酯的質量平均分子量在10,000~50,000的範圍。
3. 如申請專利範圍第1或2項之顏料分散液，其中前述含羧基之聚胺基甲酸酯的酸價為20~70mgKOH/g。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之顏料分散液，其中

前述二醇化合物 (A) 為二羥甲基丙酸或二羥甲基丁酸。

5. 一種噴墨記錄用水性印墨，其係使用如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之顏料分散液而形成。
6. 一種水性聚合物之製造方法，其係使用於以水、水性聚合物、及顏料為必要成分之顏料分散液的水性聚合物之製造方法，其特徵係使在 1 分子中具有 1 或 2 個羧基之二醇化合物 (A) 與二異氰酸酯化合物 (B) 反應，且在以 (數學式 1) 所算出之反應指數為 0.95~1.10 的範圍內之時間點停止反應，製造以一般式 (1) 所表示之化合物為主成分之反應生成物，然後使前述反應生成物與二醇化合物 (C) 反應、或使前述反應生成物與二醇化合物 (C) 和二異氰酸酯化合物 (D) 反應，



(1)

(一般式 (1) 中， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^3$  表示除了二異氰酸酯化合物 (B) 的異氰酸基以外的部分構造， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^3$  係可相同、亦可不同， $\text{R}^2$  表示除了前述在 1 分子中具有 1 或 2 個羧基之二醇化合物 (A) 的羥基以外的部分構造)

反應指數 = (異氰酸基的反應率) × (二異氰酸酯化合物 (B) 的莫耳數 / 二醇化合物 (A) 的莫耳數)

(數學式 1)。