



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107148454 B

(45)授权公告日 2020.08.07

(21)申请号 201580059906.3

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(22)申请日 2015.10.23

利商标事务所 11038

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 邹智弘

申请公布号 CN 107148454 A

(51)Int.Cl.

C09B 67/10(2006.01)

(43)申请公布日 2017.09.08

C09B 67/22(2006.01)

(30)优先权数据

C09D 11/037(2014.01)

2014-224569 2014.11.04 JP

(56)对比文件

CN 101037545 A, 2007.09.19

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

US 2009198045 A1, 2009.08.06

2017.05.04

US 2006191441 A1, 2006.08.31

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 101864192 A, 2010.10.20

PCT/EP2015/074628 2015.10.23

CN 1662610 A, 2005.08.31

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 102482521 A, 2012.05.30

W02016/071125 EN 2016.05.12

CN 102471604 A, 2012.05.23

(73)专利权人 科莱恩塑料和涂料有限公司

审查员 姚丹丹

地址 瑞士穆滕茨

(72)发明人 原田大辅 T・千纳

权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

C.I.颜料黄155及其制备方法,包含所述颜
料的颜料组合物和着色剂组合物,及其作为着色
剂的用途

(57)摘要

待解决的问题在于提供偶氮颜料C.I.颜料
黄155和其制备方法,所述偶氮颜料C.I.颜料黄
155由于对于粘结剂树脂的高亲和性而在图像定
影性等方面优异,且使得容易处理有机溶剂中的
颜料分散体。本发明提供具有包括端点的10%-2%
的颜料粉末的甲醇润湿性(MW值)的C.I.颜料黄
155。

1. 用于制备颜料黄155的方法,其包括以下的步骤:
 - 1) 在水溶液中通过重氮化合物的偶联反应来合成偶氮颜料;和
 - 2) 使用异丁醇使所述偶氮颜料经受整理处理,其中整理处理步骤在比异丁醇的沸点高0-100℃的温度进行2小时以下。

C.I. 颜料黄155及其制备方法,包含所述颜料的颜料组合物和着色剂组合物,及其作为着色剂的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及C.I. 颜料黄155,其具有合适的疏水性,并且在着色剂的制备过程中的处理性和图像定影性方面优异。

背景技术

[0002] 通过使用印刷油墨、涂料、调色剂、喷墨油墨等的减色过程来形成或显示图像的方法通常通过组合三原色黄色(Y)、品红色(M)和青色(C)来进行。用于这样的三原色的着色剂的每种颜料需要具有以下特征:

[0003] 1)由色相、色度、亮度等指示的高显色性能;

[0004] 2)优异的制造性;和

[0005] 3)打印纸上的图像品质和耐用性。

[0006] 首先,对于显色性能,当彩色显示器上表现的图像被打印在彩色打印机上时,由于打印机油墨的颜色再现范围(YMC色彩空间)比彩色显示器的颜色再现范围(RGB色彩空间)更窄,所以图像倾向于不那么清晰。其原因之一是颜料的低亮度或色度,并且已经广泛地进行了改进颜料的亮度或色度的尝试。

[0007] 其次,对于制造性,颜料需要满足用于制备油墨或调色剂的各种物理化学特性。例如,必要的是,颜料分散体应该具有合适的粘度。此外,在通过专利文献1中公开的乳液聚合方法制备调色剂的情况下,需要合适的表面特性,使得单体可以吸附在颜料表面上。

[0008] 第三,对于打印纸的品质,除了彩色成像性能之外,还需要耐光性,为了获得物理强度(例如摩擦强度)而对树脂粘结剂的强亲和性等。

[0009] 为了应对这些需要,迄今为止已经对每种色相的颜料进行了改进。例如,对于黄色颜料,已经开发了许多偶氮颜料,因为制备它们存在很宽的选项,因此它们的显色性质如色相的控制相对容易,并且进一步的制造性等也良好。尤其,已经开发了在其分子中携带多个偶氮基团的各种偶氮颜料,因为除了强的着色力之外,这样的偶氮颜料相应地具有高分子量,导致增强的聚集性质,并且还对耐光性等是优选的。对于这样的颜料,由于吸收光谱宽度可以变窄并且清晰度可以容易地改进,所以已经开发了许多具有其中分子内偶氮基团存在于对称位置的分子结构的颜料。例如,专利文献2中描述了C.I. 颜料黄155。

[0010] 见于C.I. 颜料黄155中的分子结构对于赋予高显色性能是优选的,但从制造性或图像强度的观点出发并不总是优选的。例如,当上述在对称位置处具有两个偶氮基团的偶氮颜料C.I. 颜料黄155分散在溶剂中时,即使不存在粘结剂,其粘度也变得非常高。因此,当通过向颜料的含水分散体中加入单体来尝试乳液聚合时,难以均匀搅拌。结果是,难以获得具有均匀性能的调色剂。

[0011] 由于即使在如上所述的无树脂体系中粘度高,为了制备例如喷墨油墨、用于滤色器的抗蚀剂等的目的而添加粘结剂树脂时,粘度也进一步提高。这样的高粘度的颜料分散体使合适的分散(颜料粒度及其分布的调整)复杂化,且需要大的分散装置、长时间的分散

程序等,在使用颜料的产品的制造上造成沉重的负担。对于另外的问题,颜料分散体粘度过高可能会导致喷墨头难以排墨;或者在分散性差的情况下,可能残留粗的颜料颗粒,导致喷墨喷嘴的图像品质差或堵塞。

[0012] 在此背景下,为了降低颜料分散体的粘度,已经进行了各种方法如改变溶剂类型或降低颜料浓度。但是,目前情况并不完全令人满意。

[0013] 如上所述,对于C.I.颜料黄155具有优异的显色性能,强烈需要降低其分散体的粘度。如果可以制备导致其分散体的低粘度的C.I.颜料黄155,该颜料可以代替用于电子照相调色剂或喷墨油墨的常规颜料,并且可以低成本获得更多彩色的彩色图像。此外,如果常规工艺油墨中的C、M、Y和K油墨中的C油墨可以用具有高色度的C油墨替代,则预期许多应用例如用于高色度第二色,如使用这种油墨的绿色的着色剂。

[0014] 相关领域文献列表

[0015] 专利文献

[0016] [专利文献1] JP2006309035A

[0017] [专利文献2] JP3917764B

发明内容

[0018] 本发明待解决的问题

[0019] 本发明的第一个目的是调节C.I.颜料黄155分散体的粘度至适当范围内,从而改进着色剂制备过程中的操作性和处理性,同时提高着色剂品质的均匀性和再现性。此外,当在导致本发明的过程中评价使用根据本发明制备的颜料获得的图像时,获得的结果表明在某些情况下图像的强度相对较低。因此,本发明的另一个目的是提供可以防止图像强度的这种降低的颜料。根据下面的描述,本发明的其它目的对于本领域技术人员是显而易见的。

[0020] 解决问题的手段

[0021] 鉴于上述情况,本发明人进行了深入的研究以解决常规技术的缺点,并因此得到以下给出的用于实现本发明目的的指导。

[0022] (1)首先,认为颜料分散体的高粘度是由颜料和树脂之间的相互作用引起的。然而,没有树脂的颜料分散体仍然表现出高粘度。因此,推测颜料颗粒之间和/或颜料与溶剂分子之间存在大的相互作用。

[0023] (2)为了找到其原因,在电子显微镜下观察晶形的结果,发现了非常小且长的细针状晶体。

[0024] (3)据预测,一方面,基于所述针状形状,晶体颗粒将彼此强烈相互作用;另一方面,基于大的表面积,晶体将与溶剂强烈相互作用。推测这些因素之一或两者都增加了分散体的粘度。

[0025] (4)因此,对于降低颜料颗粒之间和颜料与溶剂之间的这些相互作用的方法进行了各种研究。具体策略是:改变颜料颗粒的针状形状以降低其长宽比;增加颜料粒度;并改变颜料的表面性质,以减少颗粒之间或颗粒与溶剂之间的相互作用。

[0026] (5)根据上述指导方针,主要进行了关于偶氮偶联反应后的步骤的各种研究。结果是,通过在制备颜料之后使用高沸点溶剂进行整理处理,成功地获得了满足上述需要的颜料。

[0027] (6) 作为分析其原因的结果,发现整理不仅改变了颜料晶体的形状,而且促进了它们的生长,导致晶体尺寸的增加。

[0028] (7) 推测晶体形状的这种改变和颗粒的生长降低了颗粒之间的接触并降低了颜料与溶剂之间的相互作用。

[0029] (8) 当将由此制备的颜料与树脂和溶剂混合时,能够确认分散体的结果,低液体粘度的实现以及处理性等的改进。

[0030] (9) 当将如此获得的着色剂分散体施加到打印纸上并干燥该纸并评价所得到的膜时,发现打印纸上的着色剂膜的与定影性(其对应于印刷中的像素)相关的摩擦强度偶尔相对较低,这取决于颜料的整理条件。推测低摩擦强度的主要因素是涂膜对纸的粘附性降低,颜料颗粒对树脂的粘附性降低。

[0031] (10) 因此,由于通过显微镜观察等研究低图像强度,认为颜料对树脂的粘附性是主要负责的。由于树脂是高疏水性的,因此颜料对树脂的粘附性的变化推测是由于颜料表面的疏水性降低,颜料表面的亲水性增加或表面积的变化。

[0032] (11) 因此,作为探寻用于量化颜料颗粒的表面特性的手段的结果,发现通过下文所述的甲醇润湿性法测量的值(MW值)作为用于确定本发明颜料的表面特性并控制颜料的性能的有利手段。发现通过将MW值调整到合适的范围内,不仅可以控制颜料分散体的粘度,还可以控制图像的摩擦强度。

[0033] (12) 具体地发现:通过调整颜料的整理条件使得MW值等于或低于特定值,可以降低颜料分散体粘度;此外,通过将MW值设定至等于或高于特定值,可以获得具有改进的摩擦强度的颜料涂膜。

[0034] 基于上述指导原则,本发明人已经探寻了制备颜料黄155的方法的条件等,其有效降低颜料分散体的粘度并且可以进一步提高印刷纸上的图像强度,其中特别关注偶氮颜料的整理条件。

[0035] 因此,本发明涉及:

[0036] 1. 颜料黄155,其具有10%以下的范围内的粉末的甲醇润湿性(MW值)。

[0037] 2. 上述1所述的颜料黄155,其中粉末的甲醇润湿性(MW值)在2%以上的范围内。

[0038] 3. 上述1或2所述的颜料黄155,其中通过TEM测量的一次粒度为50nm-300nm,和长宽比为1-10。

[0039] 4. 上述1-3任一项所述的颜料黄155,其中通过TEM测量的一次粒度为50-250nm,和颜料的长宽比为1-7。

[0040] 5. 上述1-4任一项所述的颜料黄155,其中残留有机溶剂含量为小于500ppm。

[0041] 6. 上述5所述的颜料黄155,其中残留有机溶剂含量为小于100ppm。

[0042] 7. 上述5或6所述的颜料黄155,其中有机溶剂为具有95℃以上的沸点的有机溶剂。

[0043] 8. 上述5-7任一项所述的颜料黄155,其中有机溶剂为具有3个或更多个碳原子的直链、支链或环状,饱和或不饱和的一元醇或多元醇溶剂。

[0044] 9. 上述8所述的颜料黄155,其中醇溶剂为选自1-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、1-戊醇、2-戊醇、2-己醇、1-庚醇、2-庚醇、乙二醇和甘油的一种或多种溶剂。

[0045] 10. 上述5-9任一项所述的颜料黄155,其中有机溶剂为颜料制备过程中使用的整理溶剂。

[0046] 11. 颜料组合物, 其包含上述1-10任一项所述的颜料黄155, 和另外的着色颜料和/或黄色荧光染料。

[0047] 12. 上述11所述的颜料组合物, 其中另外的着色颜料为选自C.I. 颜料黄74、C.I. 颜料黄120、C.I. 颜料黄151、C.I. 颜料黄180、C.I. 颜料黄185、C.I. 颜料黄194、C.I. 颜料黄198、C.I. 颜料黄213、C.I. 颜料黄214和C.I. 颜料黄217的一种或多种颜料, 和黄色荧光染料为选自溶剂黄33、溶剂黄98、溶剂黄131、溶剂黄135和溶剂黄160:1的一种或多种染料。

[0048] 13. 着色剂组合物, 其包含至少上述1-10任一项所述的颜料黄155、聚合物和蜡。

[0049] 14. 着色剂组合物, 其包含至少上述11或12所述的颜料组合物、聚合物和蜡。

[0050] 15. 用于制备上述1-10任一项所述的颜料黄155的方法, 其包括以下的步骤:

[0051] 1) 在水溶液中通过重氮化合物的偶联反应来合成偶氮颜料; 和

[0052] 2) 使用具有95°C以上的沸点的醇溶剂使偶氮染料经受整理处理。

[0053] 16. 用于制备上述11或12所述的颜料组合物的方法, 其包括以下的步骤:

[0054] 1) 在水溶液中通过重氮化合物的偶联反应来合成偶氮颜料; 和

[0055] 2) 使用具有95°C以上的沸点的醇溶剂使偶氮染料经受整理处理, 其中

[0056] 在整理之前或之后添加另外的颜料和/或荧光染料。

[0057] 17. 上述15或16所述的方法, 其中具有95°C以上的沸点的醇溶剂为选自具有3-8个碳原子的直链、支链或环状, 饱和或不饱和的一元醇或多元醇的一种或多种溶剂。

[0058] 18. 上述15-17任一项所述的方法, 其中整理处理步骤通过在比有机溶剂的沸点高0-100°C的温度使合成的偶氮颜料与有机溶剂接触, 优选使所述偶氮颜料与有机溶剂混合10分钟以上来进行。

[0059] 19. 上述1-10任一项所述的颜料黄155作为着色剂或在成像中的用途。

[0060] 20. 上述11或12所述的偶氮颜料组合物作为着色剂或在成像中的用途。

[0061] 发明的有益效果

[0062] 根据本发明, 可以通过将颜料的甲醇润湿性值(MW值)设定至等于或低于特定值而降低颜料分散体的粘度。此外, 可以通过将MW值设定至等于或高于特定值, 改进着色材料的耐摩擦性。结果是, 可以提供在制备着色材料的过程中的制造性方面优异且在图像的物理强度方面优异的着色材料。含有该颜料的着色剂不仅可用于包括印刷油墨、调色剂、喷墨油墨等的各种成像应用, 而且可用于其它应用如涂料。

附图说明

[0063] 图1是显示实施例2的颜料的形态的电子显微镜(TEM)照片($\times 11,000$)。

[0064] 图2是显示对比实施例1的颜料(未经整理处理)的形态的电子显微镜(TEM)照片($\times 11,000$)。非常细的针状晶体与不均匀分散的具有大粒度的颜料颗粒共存。

具体实施方式

[0065] 本发明的偶氮颜料是在其分子中的对称位置处含有两个或更多个偶氮基团的偶氮颜料, 其中通过后文所述的甲醇润湿性法测定的值(MW值)为10以下, 更优选为2以上。

[0066] 可用于本发明的偶氮颜料的实例包括C.I. 颜料黄155。

[0067] 如在上述专利文献1中的C.I. 颜料黄155(PY-155)(在苯二胺的两侧具有偶氮基

团)那样,用于成像的优异的偶氮颜料包括在它们的分子的对称位置处具有两个或更多个偶氮基团的那些。与酞菁颜料等相比,这些偶氮颜料的形状长且细。这种长的细分子在结晶时倾向于呈现针形,这引起了表面积的增加。这样的颜料的颗粒表面取决于晶体结构等而变化。因此,当大的极性基团例如存在于分子中时,其疏水性可能受到晶体结构的影响。

[0068] 伴随着分散体的颜料浓度升高,在具有长的细分子结构的颜料颗粒之间发生更频繁的接触。此外,由于大的表面积,分散体的粘度倾向于通过与溶剂的相互作用或颗粒之间的相互作用而增加。结果是,颜料分散体的粘度增加,导致在使用所述分散体的着色剂制备工艺步骤期间的处理能力显著降低,并且难以大规模生产并导致更高的成本。

[0069] 如上所述的颜料分散体的粘度的增加可以通过使用根据本发明的具有调整为10%以下的甲醇润湿性值(MW值)的偶氮颜料来解决。超过10%的MW值不是优选的,因为如下文所述的实施例和对比实施例所示,由此增加的颜料分散体的粘度,即使长时间进行分散操作,也难以均匀地分散颜料,倾向于导致残留大的颜料颗粒,并且导致性能的降低,例如在划痕试验中图像强度的降低。

[0070] 优选本申请的偶氮颜料的MW值应该为2%以上。当MW值较小时,划痕试验中的图像强度倾向于降低,如下文所述的实施例所示。当MW小于2%时,强度急剧下降。

[0071] 考虑到分散体的粘度降低和图像强度的改进方面的性能,MW的优选范围为3%至7%。

[0072] 根据本发明的颜料的甲醇润湿性(MW值)的测定方法包括,如下文所述的测定方法所述,在使颜料颗粒漂浮其上的水中加入甲醇,提高颜料对水的亲和性从而使颜料颗粒沉降,并测量该甲醇的添加量。由于疏水性大的颜料对水的亲和力小,所以该颜料不能充分地用水润湿,从而使得其颗粒由于水的表面张力而浮在水面上。向其中加入甲醇,由于水的亲水性降低和表面张力的降低,提高了颜料对水的亲和力。当甲醇的添加量超过特定值时,基于表面张力的浮力变得小于重力,从而使得颜料颗粒沉降。测量直到疏水颜料颗粒沉降的甲醇的该添加量(每100ml水中添加的甲醇的体积),并且所得值以%为单位表示。该值对应于甲醇润湿性值。

[0073] 作为本发明的目的之一的颜料分散体的粘度的降低通过以下来实现:通过整理处理,将通过已知适用于调色剂的常规方法制备的颜料的MW值设定至等于或低于具体值,特别是设定至10%以下。

[0074] 在制备偶氮颜料中的整理是为了进一步改进通过偶联反应合成的颜料的色相、耐光性等所进行的最终处理步骤。该处理通过根据各个颜料和目的的方法进行。

[0075] 在C.I.颜料黄155的情况下,迄今为止已经实践了两种方法,即第一种方法,所述方法包括在偶氮偶联反应后用水进行洗涤和干燥并直接使用得到的颜料而没有特别整理,以及第二种方法,所述方法包括用具有高沸点和高极性的溶剂例如DMF处理如此获得的颜料。

[0076] 考虑到颜料分散体的粘度在很大程度上受到粒度或形状的影响,本发明的研究集中在作为调节粒度或形状的手段的整理处理来进行。具体地说,已经检查了许多类型的溶剂用于整理溶剂,并且已经探寻了例如加热温度和时间的条件。结果已发现,优选使用沸点为95°C以上的醇溶剂,而不是以往已知的普通溶剂。虽然其原因尚不清楚,但是推测可能还要求溶剂具有在亲水性和疏水性之间的良好的平衡以使颜料表面亲水化。

[0077] 本发明的整理溶剂优选为沸点为95°C以上的醇。更具体地，尤其是，具有3至8个碳原子，优选4至7个碳原子的直链、支链或环状，饱和或不饱和的一元或多元醇，例如1-丙醇，1-丁醇，2-丁醇，异丁醇，1-戊醇，2-戊醇，2-己醇，1-庚醇，2-庚醇，乙二醇和甘油可以单独使用，也可以以两种或更多种的混合物的形式使用。其中，特别优选支链饱和的一元醇，特别是异丁醇(沸点=108°C)。此外，这些醇中的任何一种可以与另外的溶剂，例如酮溶剂或醚溶剂混合。

[0078] 如下文所述的实施例所示，通过将已经受颜料化过程的颜料黄155和整理溶剂置于容器中和之后进行加热来进行本发明的整理处理。对于该处理，优选将10重量份至100重量份的整理溶剂加入10重量份的颜料黄155中。少于10重量份的整理溶剂可能不能获得足够和均匀的整理处理。超过100重量份的整理溶剂不是优选的，因为颗粒晶体的生长太快，使得难以控制粒度。

[0079] 整理处理期间的加热温度可以设定至等于或高于整理溶剂的沸点，从而缩短整理处理的时间。加热温度通常在比整理溶剂的沸点高0-100°C的温度范围内，更优选比整理溶剂的沸点高10至80°C的温度范围内。当与沸点的温度差小时，整理需要更长的时间。与沸点超过100°C的温度差不是优选的，因为倾向于发生副反应如颜料的分解，另外还需要耐压容器等。

[0080] 本发明的整理处理的时间段取决于加热温度而在很大程度变化，通常为10分钟以上，优选为20分钟至15小时，特别是20分钟至5小时。较短的时间趋于使整理不均匀。虽然没有特别的上限，但是超过15小时的时间不优选，因为制备成本增加。

[0081] 可以通过例如上文所述的专利文献中描述的常规方法进行偶氮颜料的制备，以获得在根据本发明规定的范围内的甲醇润湿性，随后进行整理处理作为最终处理。或者，可以例如通过处理例如在偶氮合成之后的不溶解或颜料化的阶段的盐析来调节甲醇润湿性而不是整理处理。

[0082] 经受上述整理处理的颜料经受必要的处理，例如用水洗涤，干燥，研磨等，然后在随后的步骤中经受任何使用。

[0083] 本发明的C.I.颜料黄155的一次颜料粒度、BET表面积和长宽比取决于整理条件而变化。虽然相关程度不是很高，但是总的来说，随着MW值降低到小于12%，出现较大的一次粒度、较低的表面积和较大的长宽比。一次粒度优选为50nm至300nm，特别优选为50至250nm。BET表面积优选为25至100g/m²。长宽比优选在1至10的范围内，特别优选在2至7的范围内。

[0084] 为了将一次粒度调整为小于50nm，需要长时间的分散操作，此外，所得到的分散体例如倾向于高粘度或胶凝。当BET表面积小于25g/m²时，过大的粒度倾向于引起着色力的降低等。另一方面，超过100g/m²的BET表面积不优选，因为分散体的粘度增加。此外，对于长宽比，如上述针状晶体中的，超过10的长宽比倾向于使粘度急剧增加，分散性差，导致着色力降低，图像品质降低等。长宽比的下限在理论上是1，但是即使长宽比降低到2以下，也不能观察到性能的显著降低。

[0085] 本发明的C.I.颜料黄155的性能可受颜料中残留溶剂的浓度的影响。有机溶剂可保留在颜料中，源于用于合成颜料的溶剂，整理溶剂等。如下文所述的对比实施例所示，在划痕试验中高残留溶剂浓度可降低图像强度。残留溶剂浓度的优选范围最大为500ppm，特

别优选最大为100ppm,特别优选最大为50ppm。超过500ppm的残留溶剂浓度倾向于引起副作用如图像强度降低。虽然没有特别的下限,但是下限可以是例如0.5ppm,因为干燥需要长时间,并且在成本方面是不优选的。

[0086] 对于本发明的颜料,可以根据预期的应用在适当的情况下加入两种或更多种着色材料。这样的着色材料用于例如改变本发明的黄色颜料的色度、亮度或色相角的目的。上述C.I.颜料黄155可以与另外的颜料或染料组合使用。

[0087] 各种颜料可能与本发明的颜料黄155组合。对于用作例如与颜料黄155组合使用的黄色相,另外的黄色颜料Y2的实例包括C.I.颜料黄74,C.I.颜料黄120,C.I.颜料黄151,C.I.颜料黄180,C.I.颜料黄185,C.I.颜料黄194,C.I.颜料黄198,C.I.颜料黄213,C.I.颜料黄214和C.I.颜料黄217。

[0088] 与颜料黄155组合使用的配色颜料(partner pigment)不限于黄色颜料。为了通过与蓝色颜料的组合呈现绿色,颜料黄155可以与选自青色颜料,例如酞菁蓝颜料C.I.颜料蓝15:3,颜料蓝15:1,颜料蓝15:2,颜料蓝15:4和颜料蓝15:6的至少一种颜料组合使用。

[0089] 颜料黄155和与其组合的配色颜料之间的组成比很大程度上取决于感兴趣的色相或预期应用而变化。例如,相对于100重量份的颜料黄155,另外的颜料可以在1重量份至200重量份的范围内使用。当另外的颜料的比例小于1重量份时,不能期望由组合带来的足够效果。另一方面,以超过200重量份的比例的另外的颜料倾向于引起与颜料黄155的色相的大的偏差,或者其特征如高色度的损失。

[0090] 与本发明的颜料一起使用的另外的着色材料优选为荧光染料。荧光染料,特别是黄色荧光染料能够产生黄色至绿色荧光,因此可显著提高着色剂的色度。此外,黄色荧光染料优先用于改进黄色颜料的色度,还用于将其色相转移至蓝黄色。其细节在本发明人的日本专利申请第2014-157613中进行描述。

[0091] 当仅使用荧光染料和树脂形成涂膜时,优选的是,在如日本专利申请第2014-157613中所述的反射光谱测定(下文描述)中,荧光染料提供涂膜的在490至550nm的范围内的最大波长,并且其90%以上的最大反射率。在不存在荧光染料的情况下,与上述相同波长区域中的最大反射率为约20至80%。90%以上的该反射率与含荧光染料的体系的反射率的差异使得人的视觉察觉到高色度和蓝色。

[0092] 对于黄色荧光染料,优选的是,上述的反射光谱特性在上述波长范围内应该为130%以下。超过130%的反射率不是优选的,因为光源的不同色温等之间的人的视觉察觉的色相差异大。

[0093] 本发明中使用的黄色荧光染料合适地选自苝,荧光素,苯并噻唑,苯并咪唑,苯并噁唑,红荧烯,茋化合物,联苯,吡唑啉,香豆素,萘二甲酰亚胺,噁唑啉,和吡喃染料等。这样的染料大多数分类为脂溶性染料,分散染料,水溶性染料等。从它们中合适地选择并使用黄色荧光染料。

[0094] 在本发明中,例如,脂溶性染料如C.I.溶剂黄33、98、131、135或160:1,分散染料如C.I.分散黄82或水溶性染料如C.I.碱性黄40特别优先用作黄色荧光染料。

[0095] 在本发明中,相对于100重量份的颜料黄155颜料,荧光染料可以以0.05至30重量份的量使用。以小于该范围的量使用的荧光染料对于改进色度而言效果较差。另一方面,以大于该范围的量使用的荧光染料引起严重的副作用如不同光源之间的大的色相差。

[0096] 根据本发明的荧光染料和颜料黄155颜料的更优选组合物相对于100重量份的黄色颜料为0.1至20重量份,更优选相对于100重量份的颜料黄155颜料为0.1至10重量份。从在它们的色温不同的光源下降低色相差 ΔE 的观点来看,优选这些范围。

[0097] 本发明的颜料主要用作用于成像等的着色剂组合物中的成分。取决于预期的应用,着色剂组合物的制备方法很大程度上变化。在例如电子照相干调色剂的情况下,将颜料与溶剂和粘结剂树脂混合,并将混合物干燥和然后研磨。在喷墨油墨的情况下,通过向其中加入水或有机溶剂、树脂和必需的添加剂来分散颜料。

[0098] 与本发明的颜料组合使用的树脂没有特别限制。对于成像,通常优选使用疏水性树脂来提高图像的机械强度、耐水性等。这样的树脂可以适合地选自各种树脂如聚酯,丙烯酸系树脂,聚烯烃,苯乙烯,橡胶,聚酰胺和聚氨酯。其中,特别优选聚酯,丙烯酸系树脂,苯乙烯-丙烯酸系或聚氨酯树脂。

[0099] 与本发明的颜料组合使用的树脂不限于上述的热塑性树脂。例如,可以根据预期的应用使用通过光或热三维交联的可固化树脂,例如多官能丙烯酸系树脂或环氧树脂。

[0100] 本发明的着色剂组合物中的颜料和树脂的组成取决于预期应用而很大程度地不同,且相对于100重量份的树脂,通常为0.5至30重量份,优选为1至15重量份的颜料。以小于该范围的比例,需要增加膜厚度以获得必要的着色程度。这可会降低干燥或定影性能,或可降低图像品质。另一方面,由于用着色材料形成的像素等的机械强度、粘附性等降低,超过上述范围的比例不是优选的。

[0101] 除了偶氮颜料和树脂粘结剂之外,本发明的着色剂组合物可以合适地与其它材料混合以满足各自预期应用所需的功能和物理性质。这样的添加剂的实例包括颜料分散剂,用于改进耐光性的UV吸收剂,用于改进涂料性能的表面活性剂,用于改进至基材的粘附性的增粘剂等,以及用于控制着色涂料的热特性或表面特性的蜡。在用于打印机的调色剂的情况下,优选添加用于控制静电特性的电荷控制剂。此外,添加的这些添加剂的量在适合于各自预期应用的范围内。

[0102] 根据预期应用或其中使用偶氮颜料的情况,各种方法可用于提供本发明的偶氮颜料。例如,包括以下的方法是可能的:

[0103] 1) 在反应容器中引起偶氮偶联反应,和通过用水洗涤除去杂质,然后干燥和研磨以制备偶氮颜料,然后将偶氮颜料在单独的步骤中(如果需要的话)经受本发明的整理处理;

[0104] 2) 在偶氮偶联后,用水洗涤并用低沸点溶剂等替代水,然后进行本发明的整理处理;和

[0105] 3) 在偶氮偶联后,用水洗涤并用低沸点溶剂等替代水,然后添加另外的着色颜料或荧光染料,随后进行整理处理。

[0106] 优选例如进行方法1),通过将另外的颜料或荧光染料加入单独制备的偶氮颜料中,然后进行整理,以赋予适合于预期应用的特性。方法2)包括在制备颜料之后进行的整理处理,因此降低制造成本。方法3)对于通过各种着色剂调节颜料的特性是优选的。

[0107] 实施例

[0108] 实施例1

[0109] 如日本专利第3917764号(专利文献2)的实施例1中所述,将重氮化的2-氨基对苯

二甲酸二甲酯与双(乙酰乙酰氨基)-苯偶联,然后过滤反应混合物,用水洗涤以得到颜料悬浮液。将100重量份的颜料悬浮液(颜料浓度:约20%)与500ml异丁醇(沸点:108°C)在容器中混合,并通过在150°C加热1小时经受整理处理,然后蒸馏,用水洗涤,并干燥以得到感兴趣的颜料。

[0110] 实施例2

[0111] 以与实施例1相同的方式进行偶联反应、过滤和用水洗涤,但是然后在150°C的条件下进行30分钟的整理处理,得到颜料C.I.颜料黄155。

[0112] 实施例3

[0113] 以与实施例1相同的方式进行偶联反应、过滤和用水洗涤,但是然后在150°C的条件下进行2小时的整理处理,得到颜料C.I.颜料黄155。

[0114] 实施例4

[0115] 以与实施例1相同的方式进行偶联反应、过滤和用水洗涤,但是然后在150°C的条件下进行4小时的整理处理,得到颜料C.I.颜料黄155。

[0116] 实施例5

[0117] 以与实施例1相同的方式进行偶氮偶联反应、过滤和用水洗涤。然后,向100重量份的颜料中加入和混合100重量份的C.I.颜料黄180的颜料压饼(由Clariant制造,Toner Yellow HG)。将粗颜料在异丁醇中在150°C下加热2小时,然后蒸馏,用水洗涤,并干燥,得到含有两种颜料的混合物的黄色颜料。

[0118] 实施例6

[0119] 以与实施例1相同的方式进行偶氮偶联反应、过滤和用水洗涤。向100重量份未经整理处理的颜料压饼(颜料黄155)中加入和混合10重量份的黄色荧光染料(CI溶剂黄160:1,Lanxess,Macrolex荧光黄10GN),和混合物用水洗涤。将粗颜料在异丁醇中在150°C加热2小时,然后蒸馏,用水洗涤,并干燥,得到含有C.I.颜料黄155和黄色荧光染料的混合物的黄色颜料。

[0120] 对比实施例1

[0121] 在与实施例1相同的条件下进行偶联反应、过滤、用水洗涤和干燥,不同之处在于不进行整理处理,以制备对比实施例1的颜料样品。该样品的颗粒形态为非常长的细针状晶体,如图2的透射电子显微镜(TEM)照片所示,长宽比明显超过10。其一次粒度和长宽比难以测量,因为短直径的定量测定困难。

[0122] 对比实施例2

[0123] 以与实施例1相同的方式,在相同条件下得到对比实施例2的颜料样品,不同之处在于通过在二甲基甲酰胺(沸点:153°C)中在150°C加热2小时进行整理处理。

[0124] 一次粒度和长宽比的测量

[0125] 通过采用每种颜料的透射电子显微镜(TEM)照片测量一次颗粒。为此,将颜料分散在乙醚中15分钟,然后通过喷雾涂布在PET膜上。显微镜照片以放大倍数为13,000x和29,000x拍照。将粒度、长轴和短轴对1000个颗粒来计算,将相当于从长轴和短轴计算的面积的圆的直径作为一次粒度。

[0126] 对于长宽比,将长轴和短轴之间的比率类似地平均,并在表中示出。图1是放大倍数为×11,000的实施例2的颜料黄155颗粒的形态观察照片。图2是在相同条件下对比实施

例1(没有整理处理)的形态观察照片。

[0127] 甲醇润湿性MW值的测量

[0128] 将0.1g的各颜料置于含有100mL离子交换水的烧杯中。使用市售的测量装置WET101P (Rhesca Corp. 制造) 测量甲醇润湿性。将磁力搅拌器的旋转速度设定为200rpm, 将甲醇的滴加速度设定为3ml/min。将激光照射到水槽的下部, 在另一侧测量通过水槽的激光强度以测量透光率。在添加甲醇之前, 颜料颗粒漂浮在水面上。因此, 激光的透射率为100%。当加入甲醇时, 颜料颗粒开始沉降, 透光率开始下降。在该表中, 测量了水相的透过率落入低于95%的甲醇浓度, 将该值用作MW值(例如, 如果在将5ml甲醇加入100mL的水时颜料颗粒沉降, MW值为5%)。

[0129] 用于分散体粘度测定的样品的制备

[0130] 为了评价无水溶剂体系中的特性, 选择醇酸-三聚氰胺(AM树脂)清漆。将3.6g的每种颜料、26.4g的分散清漆和140g的3mm玻璃珠置于150mL塑料瓶中, 并使用油漆搅拌器分散30分钟。然后, 将60g稀释清漆置于瓶中, 并使用油漆搅拌器与其混合5分钟, 得到分散体。

[0131] 所使用的分散漆具有以下组成:

[0132] 50.0份的Vialkyd AC451n/70SNB (AM树脂和添加剂, 由Esser-Lacke制造)

[0133] 50.0份的溶剂石脑油

[0134] 稀释的清漆具有以下组成:

[0135] 26.4份的Vialkyd AC451n/70SNB (AM树脂和添加剂, 由Esser-Lacke制造)

[0136] 29.4份的Vialkyd AC451/60SNA (AM树脂和添加剂, 由Esser-Lacke制造)

[0137] 35.8份的Maprenal MF600/55BIB (AM树脂和添加剂, 由Esser-Lacke制造)

[0138] 2.17份的正丁醇

[0139] 2.17份的Depanol I

[0140] 1.86份的丁基二甘醇

[0141] 2.2份的溶剂石脑油

[0142] 分散体粘度测量

[0143] 通过使用Haake (Roto Visco 1) 制造的锥板式粘度计(钛锥: 直径为60mm, 1°) 检查该分散体的粘度对在0–250s⁻¹范围内的剪切速度的依赖性。在250s⁻¹的剪切速度下测量表1中报告的粘度值。

[0144] 测定有机溶剂含量的方法

[0145] 将20g的3mm玻璃珠称量到100ml的塑料瓶中, 并将3g的每种颜料样品称量到瓶中。向其中加入30g四氢呋喃, 轻轻搅拌混合物, 然后使用油漆搅拌器分散1小时。所得分散体通过具有0.2μm孔的膜过滤器抽吸过滤, 收集滤液。通过GC-MS分析滤液以定量颜料中的有机溶剂。

[0146] 评价着色力的方法

[0147] 称量0.6g各颜料、10g聚酯树脂(Finetone[®]382ES, 由Reichhold Chemicals, Inc. 制造) 和20g溶剂(四氢呋喃), 并置于70ml玻璃瓶中。将70g直径为2mm的玻璃珠称量至瓶中, 并使用立式油漆搅拌器分散60分钟。所得到的油墨(颜料浓度为6%) 使用棒式涂布机No.2在涂布纸上显影。在显影后使用热板进行干燥。使用棒式涂布机No.2获得的涂层的量(湿的) 为12μm。使用分光光度计[SPECTRA FLASH SF600(由Data Color International制

造)]以D65作为用于测量的光源以10°的视角进行测量,以定量评价着色力(%)。

[0148] 图像强度评估(划痕试验后的残留率)

[0149] 使用通过上述评价着色力的方法制备的各个显影和干燥的样品。在划痕试验机(由Yasuda Seiki Seisakusho Ltd.制造,型号为162SLIP TESTER)的200g载荷下,以普通纸的100次往复运动对样品施加摩擦,以磨损彩色涂膜(印刷物)。在划痕试验之前和之后使用SPECTOROEYE(由Gretag-Macbeth Inc.制造)测量印刷物的黄色密度,以计算印刷物的残留密度率,如表1所示。

[0150] 获得的评价结果示于表1中。

[0151]

表 1: 不同整理条件下的颜料特征的变化

实施例	着色剂	整理试剂	整理温度(°C)	整理时间(hr)	一次粒度(nm)	BET 表面积(g/m ²)	长宽比	MW 值(%)	分散体粘度(mPas)	有机溶剂量(ppm)	划痕试验之后的残留 OD 率(%)
实施例1	PY155	异丁醇	150	1	62	78	1.9	10	400	40	88.7
实施例2	PY155	异丁醇	150	0.5	80	76	2.1	6	250	18	85.0
实施例3	PY155	异丁醇	150	2	150	41	4.1	4	200	22	81.3
实施例4	PY155	异丁醇	150	4	205	34	4.9	2	150	15	70.8
实施例5	PY155+PY180	异丁醇	150	2	100	65	2.5	4	150	30	84.5
实施例6	PY155+荧光染料	异丁醇	150	2	100	64	2.5	5	180	23	82.7
对比实施例1	PY155	-	-	0	难以测定	52	难以测定(推测为20以上)	12	700	0	69.6
对比实施例2	PY155	DMF	150	2	130	46	2.0	1	200	500	52.6

[0152] 表1的结果总结如下。

[0153] 1) 当甲醇润湿性值(MW值)为10%以下(实施例1)时,实现了适用于实际使用的400mPas以下的粘度。当MW值超过10%(对比实施例1)时,粘度高达700(出现差的分散性或与处理能力(生产率)有关的问题))。

[0154] 2) 对于划痕试验中图像密度的残留率,残留率随着MW值的降低而降低。推测其原因之一是颜料表面的亲水性增加(降低的MW值),导致对树脂的亲和性降低,并且划痕强度降低。

[0155] 3) 划痕试验之后图像密度的更高的残留率是更优选的。尽管可容忍的下限是不确定的,但考虑到其它品红或青色颜料的特性,太低的值是不能容忍的。本发明人得出结论,残留率的下限为70%。鉴于此,实现图像强度的MW值的下限似乎为实施例4的2%。

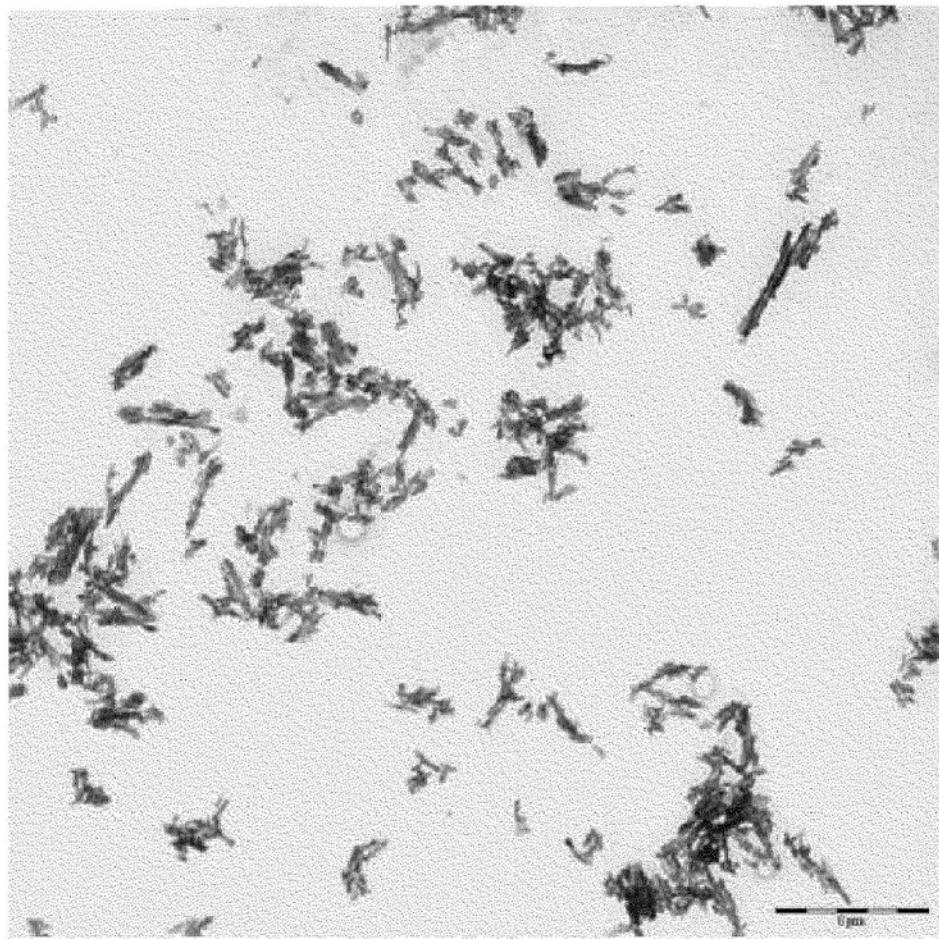
[0156] 4) 与实施例4(MW值:2,残留率:70.8%)相比较,对比实施例2(MW值:1)表明,通过MW值降低仅为1,划痕试验后的残留率显著降低(52.6%)。由颜料表面的疏水性降低引起的颜料对树脂的亲和性的降低被认为主要对此负责。

[0157] 5) 另一个可能的因素是引起同时进行的树脂增塑等的残留溶剂显著降低了划痕试验中的强度。因此,更优选颜料中较低的残留溶剂浓度。因此,残留溶剂浓度小于500ppm,优选为300ppm以下,更优选为100ppm以下,特别为50ppm以下。

[0158] 6) 尽管MW值高达12%且不存在剩余的高沸点溶剂,但对比实施例1(没有本发明的最终处理)在划痕试验后显示出69.6%的残留率,其低于实施例1等。这可能是因为如图2的照片所见,存在大块的颗粒,且所得的颜料暴露于印刷表面。由此可以理解:当MW值超过10%时,产生粗颗粒;当MW值为2%以下时,颜料表面被亲水化,降低其与树脂的粘附性,导致了划痕试验后残留率的降低。

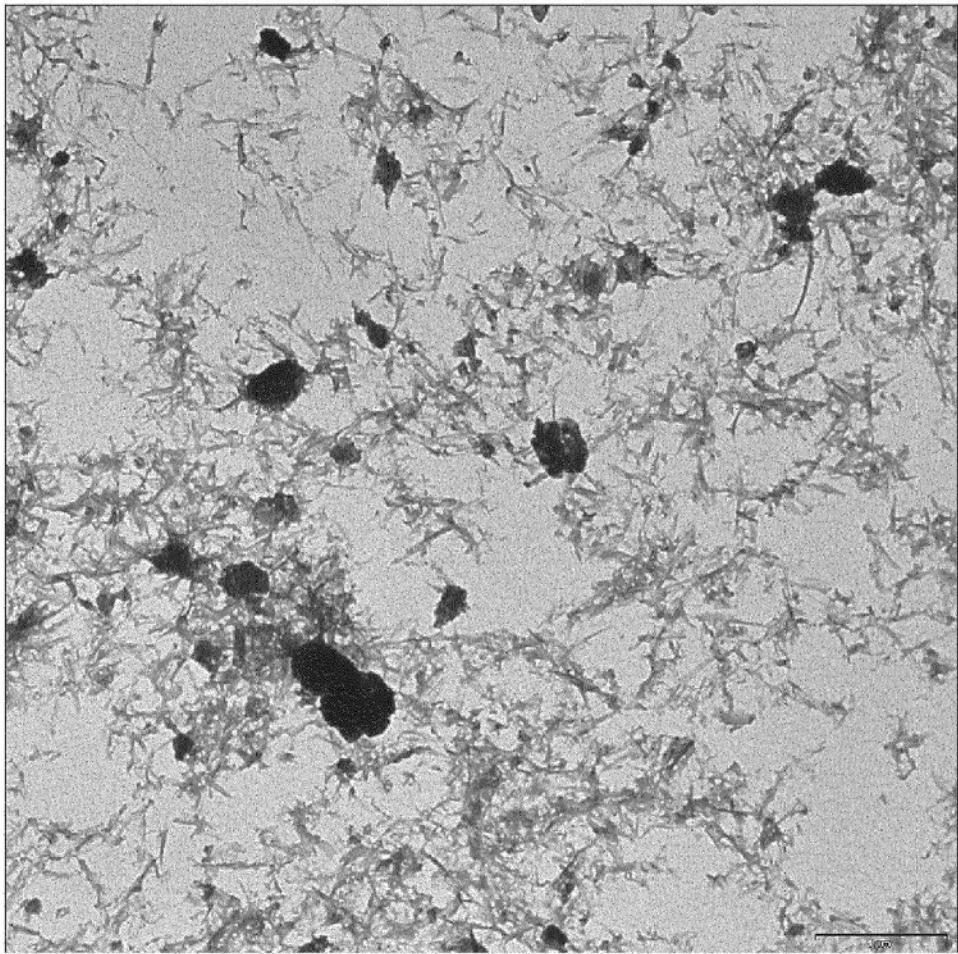
[0159] 7) 如实施例5所示,即使不同颜料(PY180)的混合体系也产生与上述相当的效果,并且对于例如改进着色剂的色相也是有效的。

[0160] 8) 如实施例6所示,即使用荧光染料(SY160:1)补充的体系也产生与上述相当的效果,并且对于提高着色剂的色度和亮度也是有效的。



实施例2的颜料的形态 (11,000 \times)

图1



对比实施例1的颜料形态（没有整理处理）（11,000 \times ）

图2