



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104093794 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201380007607.6

(72)发明人 川口彬 桑原明央

(22)申请日 2013.01.24

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104093794 A

代理人 余刚 吴孟秋

(43)申请公布日 2014.10.08

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C09D 11/32(2014.01)

2012-020620 2012.02.02 JP

B41J 2/01(2006.01)

B41M 5/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.07.31

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/051507 2013.01.24

CN 1675253 A, 2005.09.28,

CN 1965040 A, 2007.05.16,

JP 特开2011-225834 A, 2011.11.10,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/115071 JA 2013.08.08

审查员 王敏莲

(73)专利权人 日本化药株式会社

地址 日本东京

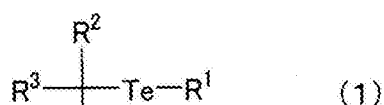
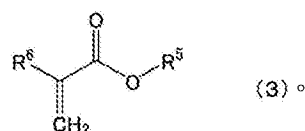
权利要求书2页 说明书21页

(54)发明名称

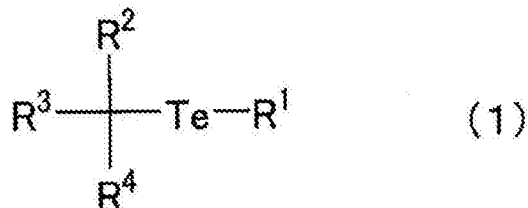
喷墨用水性着色分散液、油墨组合物、喷墨记录方法及着色体

(57)摘要

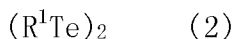
本发明提供一种可实现着色剂的高浓度、干燥后的再分散性良好、而且在长期保存的情况下油墨的物性也不会变化的喷墨用水性着色分散液及使用该水性着色分散液的油墨组合物。本发明的喷墨用水性着色分散液含有着色剂(I)、液体介质(II)以及高分子分散剂(III)，上述高分子分散剂(III)是使用下式(1)表示的有机碲化合物与下式(2)表示的有机二碲化合物的混合物等作为聚合引发剂通过活性自由基聚合法共聚而得到的A-B嵌段共聚物，构成A嵌段的单体是由下式(3)表示的一种以上的单体，构成B嵌段的单体是甲基丙烯酸苄基酯及/或丙烯酸苄基酯：



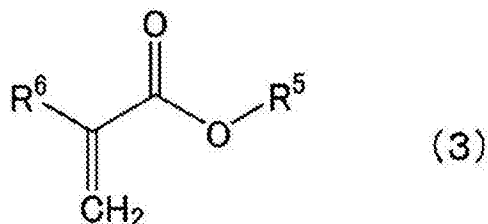
1. 一种喷墨用水性着色分散液, 其是至少含有着色剂(I)、液体介质(II)、以及高分子分散剂(III)的喷墨用水性着色分散液, 其中, 所述高分子分散剂(III)是使用下式(1)表示的有机碲化合物与下式(2)表示的有机二碲化合物的混合物、和下式(1)表示的有机碲化合物、偶氮类聚合引发剂、以及下式(2)表示的有机二碲化合物的混合物中的任一种作为聚合引发剂通过活性自由基聚合法共聚而得到的A-B嵌段共聚物(A、B分别指不同单体的聚合物), 构成A嵌段的单体是选自甲基丙烯酸苄基酯和丙烯酸苄基酯中的一种以上的单体, 构成B嵌段的单体是在下式(3)中R<sup>5</sup>是氢原子、R<sup>6</sup>是甲基的单体以及R<sup>5</sup>是正丁基、R<sup>6</sup>是甲基的单体这两种单体,



式中, R<sup>1</sup>表示C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>烷基、芳基、取代芳基、或芳族杂环基; R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>表示氢原子或C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>烷基; R<sup>4</sup>表示芳基、取代芳基、芳族杂环基、酰基、酰胺基、氧羰基、或氰基,



式中, R<sup>1</sup>与上述式(1)中的R<sup>1</sup>同义,



2. 根据权利要求1所述的喷墨用水性着色分散液, 其中, 所述高分子分散剂(III)的酸值为90mgKOH/g~200mgKOH/g。

3. 根据权利要求1所述的喷墨用水性着色分散液, 其中, 所述高分子分散剂(III)的质均分子量为10000~60000。

4. 根据权利要求1所述的喷墨用水性着色分散液, 其中, 所述着色剂(I)是颜料或分散染料。

5. 一种权利要求1至4中任一项所述的喷墨用水性着色分散液的制造方法, 包括在所述着色剂(I)的表面被覆所述高分子分散剂(III)的工序。

6. 一种喷墨记录用油墨组合物, 含有权利要求1至4中任一项所述的喷墨用水性着色分散液。

7. 一种喷墨记录方法, 其使用权利要求6所述的喷墨记录用油墨组合物作为油墨, 并响应记录信号吐出该油墨的墨滴而在被记录材料上进行记录。

8. 根据权利要求7所述的喷墨记录方法, 其中, 所述被记录材料是信息传递用片材。

9. 根据权利要求8所述的喷墨记录方法, 其中, 所述信息传递用片材是具有含有多孔性白色无机物的油墨接受层的片材。

10. 根据权利要求8所述的喷墨记录方法, 其中, 所述信息传递用片材是实施了选自电晕放电处理、等离子体处理以及火焰处理中的表面改性处理的记录用介质。

- 
11. 一种着色体,其通过权利要求6所述的喷墨记录用油墨组合物着色而得。
  12. 一种喷墨打印机,其装有含有权利要求6所述的喷墨记录用油墨组合物的容器。

## 喷墨用水性着色分散液、油墨组合物、喷墨记录方法及着色体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及至少含有着色剂(I)、液体介质(II)、以及高分子分散剂(III)的喷墨用水性着色分散液、含有该水性着色分散液的油墨组合物、使用该油墨组合物的喷墨记录方法、以及着色体。

### 背景技术

[0002] 使用各种彩色记录方法中作为代表性方法之一的喷墨打印机的记录方法,是产生油墨小滴,并使其附着在各种被记录材料(纸张、薄膜、布帛等)上进行记录的方法。该方法因记录头不与被记录材料直接接触,产生的声音小,安静。而且,由于具有易于小型化、高速化的特点,近年来已快速普及,今后将可能有更大的发展。

[0003] 在该喷墨记录方法中,通常使用将各种染料、颜料等着色剂溶解于水、或水和有机溶剂中,并进一步含有由水溶性有机溶剂构成的润湿剂的油墨组合物。

[0004] 在喷墨记录方法中,作为被记录材料,除了具有油墨接受层的喷墨专用纸和喷墨用光泽纸等以外,有时也使用水吸收能力低的通用普通纸等。这种被记录材料因不积极地具有吸收层,且油墨难以渗透被记录材料中,因此,干燥需花费大量时间。

[0005] 例如,在喷墨记录装置中,在使表面印刷过的纸张立即反转而进行背面印刷的高速自动双面印刷的情况下,发生过反转辊类被未干燥油墨污染等问题。

[0006] 而且,已知若为提高图像浓度而增加油墨组合物中的着色剂浓度,则油墨的稳定性会变差,而且,由于在喷嘴附近进一步干燥,着色剂会沉淀,从而会堵塞喷嘴。

[0007] 因此,人们期望一种即使使用普通纸等不具备油墨接受层的被记录材料,也能快速干燥,图像浓度高且高画质的喷墨记录方法。

[0008] 用于喷墨用油墨的着色剂,有染料和颜料两种,分别作为喷墨用的色素被广泛使用。通常,已知染料对光和臭氧气体的耐久性低,且易溶于水,因此,印刷后被记录材料对水的耐性低。而另一方面,已知颜料具有对光和臭氧气体、水等的各种坚牢度优异,且不溶于水,因此,一旦颜料干燥凝聚,即无法再次使其分散于水中,从而存在容易引起麻烦的缺点。

[0009] 今后,为了扩大使用油墨的印刷方法的使用领域,对于用于喷墨记录的油墨组合物及通过其着色的着色体,要求高发色,且耐光性、耐水性等各种坚牢度均需良好。而且,对于用于喷墨记录的油墨组合物,也迫切需要其作为油墨是长时间稳定的,且干燥后能够再次溶解于水或分散于水中。

[0010] 尤其对颜料油墨,需要其长期稳定。通常,已知在油墨中不是作为分子存在,而是作为粒子以分散状态存在的颜料,由于颜料粒子的凝聚会随时间推移而发生沉降现象。因此,油墨中会产生浓度梯度,或无法得到初始的打印特性,最糟糕的情况,还会产生凝聚的粒子堵塞喷嘴,从而成为无法喷吐的状态的问题。

[0011] 因此,作为油墨组合物使用时,需要开发各种坚牢度良好、打印后所得图像的浓度高、保存稳定性良好的油墨组合物,但现状是具有足够性能的油墨组合物仍然很少。

[0012] 作为使用颜料的喷墨油墨组合物,例如专利文献1的油墨。它是使用高分子分散剂

制备出分散液的组合物。而且,专利文献2公开了使用了自分散型颜料的油墨组合物。

[0013] 近年来,使用了自组装型颜料的微胶囊颜料已被广泛研究,并作为能够解决上述问题的手段被广泛研究,专利文献3公布了其制造方法。但是,任何一种油墨组合物均尚未达到可提供充分满足市场需求的产品的程度。

[0014] 而且,为了得到喷墨着色分散物,也正进行着各种分散剂的研究。专利文献4、5中公布了使用嵌段聚合物的分散剂的制造方法及使用其的分散液的制造方法。

[0015] 专利文献6公布了使用有机碲化合物的嵌段聚合物的制造方法,但未公布该聚合物作为分散剂使用以及涉及喷墨用分散液的用途。

[0016] 现有技术文献

[0017] 专利文献

[0018] 专利文献1:专利第3534395号公报

[0019] 专利文献2:专利第4016483号公报

[0020] 专利文献3:专利第4078679号公报

[0021] 专利文献4:国际公开第2010/013651号

[0022] 专利文献5:专利第2675956号公报

[0023] 专利文献6:专利第3839829号公报

[0024] 非专利文献1:DIC Technical Review No.10/2004

## 发明内容

[0025] 发明要解决的课题

[0026] 本发明的目的在于提供一种喷墨用水性着色分散液以及使用该水性着色分散液的油墨组合物,其可解决一直以来存在的上述问题,分散液的保存稳定性良好,在作为油墨组合物而利用的情况下,能够实现着色剂的高浓度化,干燥后的再分散性也良好,且在长期保存的情况下油墨的物性也不会发生变化。

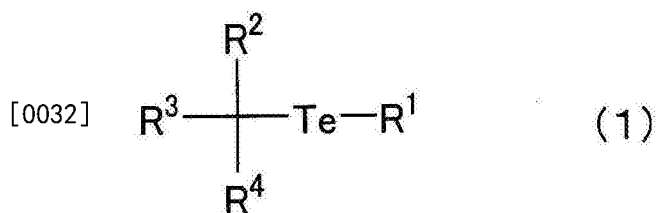
[0027] 解决课题的手段

[0028] 本发明人为了解决上述问题,进行了深入研究,结果发现至少含有着色剂(I)、液体介质(II)、以及特定的高分子分散剂(III)的喷墨用水性着色分散液、以及含有该水性着色分散液的油墨组合物可解决上述问题,至此完成了本发明。

[0029] 也就是说,本发明涉及如下:

[0030] 1)一种喷墨用水性着色分散液,其至少含有着色剂(I)、液体介质(II)、以及特定的高分子分散剂(III),上述高分子分散剂(III)是使用下式(1)表示的有机碲化合物与下式(2)表示的有机二碲化合物的混合物、或下式(1)表示的有机碲化合物、偶氮类聚合引发剂、以及下式(2)表示的有机二碲化合物的混合物中的任一种作为聚合引发剂通过活性自由基聚合法共聚而得到的A-B嵌段共聚物(A、B分别指不同单体的聚合物。),构成A嵌段的单体是由下式(3)表示的一种以上的单体,构成B嵌段的单体是甲基丙烯酸苄基酯及/或丙烯酸苄基酯:

[0031] [化学式1]



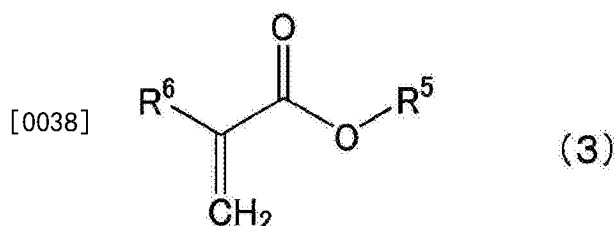
[0033] (式中,  $\text{R}^1$  表示  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  烷基、芳基、取代芳基、或芳族杂环基。 $\text{R}^2$  及  $\text{R}^3$  表示氢原子或  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  的烷基。 $\text{R}^4$  表示芳基、取代芳基、芳族杂环基、酰基、酰胺基、氧羰基、或氰基。)

[0034] [化学式2]

[0035]  $(\text{R}^1\text{Te})_2 \quad (2)$

[0036] (式中,  $\text{R}^1$  与上述式(1)中的  $\text{R}^1$  同义。)

[0037] [化学式3]



[0039] (式中,  $\text{R}^5$  表示氢原子或可具有碳原子数为4的分支的烷基,  $\text{R}^6$  表示氢原子或甲基。)

[0040] 2) 根据上述1) 记载的喷墨用水性着色分散液, 上述高分子分散剂(III) 的酸值为  $90 \sim 200 \text{mgKOH/g}$ 。

[0041] 3) 根据上述1) 或2) 记载的喷墨用水性着色分散液, 上述高分子分散剂(III) 的质均分子量为  $10000 \sim 60000$ 。

[0042] 4) 根据上述1) 至3) 中任一项所记载的喷墨用水性着色分散液, 构成上述A嵌段的单体是在上述式(3) 中  $\text{R}^5$  为氢原子、 $\text{R}^6$  为甲基的单体以及  $\text{R}^5$  为正丁基、 $\text{R}^6$  为甲基的单体这两种单体。

[0043] 5) 根据上述1) 至4) 中任一项所记载的喷墨用水性着色分散液, 上述着色剂(I) 是颜料或分散染料。

[0044] 6) 一种上述1) 至5) 中任一项所记载的喷墨用水性着色分散液的制造方法, 包括在上述着色剂(I) 的表面被覆上述高分子分散剂(III) 的工艺。

[0045] 7) 一种喷墨记录用油墨组合物, 其含有上述1) 至5) 中任一项所记载的喷墨用水性着色分散液、或根据上述6) 所记载的制造方法得到的喷墨用水性着色分散液。

[0046] 8) 一种喷墨记录方法, 其将上述7) 中记载的喷墨记录用油墨组合物作为油墨使用, 根据记录信号吐出该油墨的墨滴并在被记录材料上进行记录。

[0047] 9) 根据上述8) 记载的喷墨记录方法, 上述被记录材料是信息传递用片材。

[0048] 10) 根据上述9) 记载的喷墨记录方法, 上述信息传递用片材是具有含有多孔性白色无机物的油墨接受层的片材。

[0049] 11) 根据上述9) 记载的喷墨记录方法, 上述信息传递用片材是实施了选自电晕放电处理、等离子体处理、以及火焰处理的表面改性处理的记录用介质。

[0050] 12) 一种着色体, 通过上述7) 记载的喷墨记录用油墨组合物着色。

[0051] 13) 一种喷墨打印机, 装有含有上述7) 记载的喷墨记录用油墨组合物的容器。

[0052] 发明效果

[0053] 本发明的喷墨用水性着色分散液保存稳定性良好,使用其的本发明的油墨组合物保存稳定性良好,再分散性良好。而且,在记录于喷墨专用纸和通用普通纸的情况下,可得到印字浓度高的图像。如上所述,本发明的喷墨用水性着色分散液适合用于喷墨用油墨,且含有该水性着色分散液的油墨组合物作为喷墨记录用油墨非常有用。

## 具体实施方式

[0054] 下面,详细地对本发明进行说明。

[0055] 本发明的喷墨用水性着色分散液是至少含有着色剂(I)、液体介质(II)、以及上述特定的高分子分散剂(III)的分散液,含有其的油墨组合物适用于喷墨用油墨。

[0056] 而且,油墨组合物即使含有各种水溶性有机溶剂、表面活性剂、浸透剂以及保湿剂,也能够得到本发明的效果。

[0057] 本发明的着色剂(I)并不受特别限定,已知的常用的颜料、分散染料等均可使用。而且,可根据需要将它们合并使用。

[0058] 颜料主要有无机颜料、有机颜料、底质颜料等,在本发明中,可以使用任何颜料。而且,这些颜料也可进行组合,例如,也可以在有机颜料中添加底质颜料来制备喷墨用水性着色分散液。

[0059] 作为无机颜料,可举例如:碳黑、金属氧化物、氢氧化物、硫化物、亚铁氰化物、金属氯化物等。尤其是黑色水性油墨组合物,优选碳黑。作为通过热分解法得到的碳黑,可举例如:热裂法炭黑、乙炔碳黑,作为通过不完全燃烧法得到的碳黑,可举例如:油炉法碳黑、气炉法碳黑、灯黑、气黑、槽法碳黑。这些碳黑可使用一种,也可以多种组合使用。

[0060] 作为黑色颜料,优选炉法碳黑、灯黑、乙炔黑、槽法碳黑等碳黑颜料。作为碳黑的具体例子,可举出:Raven760ULTRA、Raven780ULTRA、Raven790ULTRA、Raven1060ULTRA、Raven1080ULTRA、Raven1170、Raven1190ULTRA II、Raven1200、Raven1250、Raven1255、Raven1500、Raven2000、Raven2500ULTRA、Raven3500、Raven5000ULTRA II、Raven5250、Raven5750、Raven7000(Columbia Carbon Co.,Ltd.制造);Monarch700、Monarch800、Monarch880、Monarch900、Monarch1000、Monarch1100、Monarch1300、Monarch1400、Reagl1330R、Reagl1400R、Reagl1660R、Mogul L(Cabot Corp.制造);Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex35、Printex U、Printex V、Printex140U、Printex140V、SpecIal Black4、SpecIal Black4A、SpecIal Black5、SpecIal Black6(Degussa公司制造);MA7、MA8、MA100、MA600、MCF-88、No.25、No.33、No.40、No.47、No.52、No.900、No.2300(三菱化学公司制造);等。

[0061] 作为有机颜料,可举例如:可溶性偶氮颜料、不溶性偶氮颜料、不溶性重氮颜料、缩合偶氮颜料、酞氰颜料、喹吖啶酮颜料、异吲哚啉颜料、二噁嗪颜料、芘(perylene)颜料、茚酮(perinone)颜料、硫铟颜料、葱醌颜料、喹酞酮类颜料等。这些有机颜料可以使用一种,也可以多种组合使用。而且,由于上述无机颜料也可组合使用,且流动性有改善,因此,也可以组合底质颜料(body pigment)等使用。

[0062] 作为有机颜料的具体例子,可举例如:C.I.颜料黄1、2、3、12、13、14、16、17、24、55、

73、74、75、83、93、94、95、97、98、108、114、128、129、138、139、150、151、154、180、185、193、199、202等黄色系颜料；C.I. 颜料红5、7、12、48、48:1、57、88、112、122、123、146、149、166、168、177、178、179、184、185、202、206、207、254、255、257、260、264、272等红色系颜料；C.I. 颜料蓝1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、25、60、66、80等蓝色系颜料；C.I. 颜料紫19、23、29、37、38、50等紫色系颜料；C.I. 颜料橙13、16、68、69、71、73等橙色～褐色系颜料；C.I. 颜料绿7、36、54等绿色系颜料；C.I. 1 颜料黑等黑色系颜料等。

[0063] 作为底质颜料，可举例如：二氧化硅、碳酸钙、滑石、粘土、硫酸钡、白炭等。这些底质颜料不可单独使用，通常与无机颜料或有机颜料合用。

[0064] 作为分散染料，例如，可以使用偶氮苯系分散染料和蒽醌类分散染料等已知的分散染料，为了调整色相，也可以使用一种以上的分散染料。

[0065] 作为优选的分散染料，可例举如：C.I. 分散黄9、23、33、42、49、54、58、60、64、66、71、76、79、83、86、90、93、99、114、116、119、122、126、149、160、163、165、180、183、186、198、200、211、224、226、227、231、237；C.I. 分散红60、73、88、91、92、111、127、131、143、145、146、152、153、154、167、179、191、192、206、221、258、283；C.I. 分散橙9、25、29、30、31、32、37、38、42、44、45、53、54、55、56、61、71、73、76、80、96、97；C.I. 分散紫25、27、28、54、57、60、73、77、79、79:1；C.I. 分散蓝27、56、60、79:1、87、143、165、165:1、165:2、181、185、197、202、225、257、266、267、281、341、353、354、358、364、365、368等。

[0066] 作为着色剂(I)，可以使用单一颜料或分散染料，为了图像色相的调整，也可以将无机颜料、有机颜料、及/或分散染料3种以上组合起来使用。由于色相调整使印刷物颜色有深浅，且会扩大印刷物的色域，因此，还以提高油墨组合物的稳定性为目的进行。优选同时使用2种以内的有机颜料，尤其优选使用单一的有机颜料。

[0067] 本发明的油墨组合物中的着色剂(I)的添加量优选采用相当于最终得到的水性油墨组合物的1~30质量%的量，较优选1~10质量%的相当量，尤其优选2~7%的相当量。

[0068] 本发明的液体介质(II)是水或有机溶剂，是使水性着色分散液在该液体介质中保持分散状态的介质。这里，有机溶剂是指亲水性有机溶剂或疏水性有机溶剂，水性着色分散液优选不成为具有界面的两相，而是成为分散的状态。

[0069] 作为亲水性有机溶剂，可举例如：甲醇(沸点:64℃)、乙醇(沸点:78℃)、1-丙醇(沸点:97℃)、2-丙醇(沸点:82℃)等亲水性醇化合物、1,2-甲氧基乙烷(沸点:93℃)、四氢呋喃(沸点:66℃)、p-二噁烷(沸点:101℃)等亲水性醚化合物、丙酮(沸点:56℃)、醋酸(沸点:118℃)等。这些亲水性有机溶剂可以使用一种，也可以多种组合使用。

[0070] 作为疏水性有机溶剂的具体例子，可举例如：苯(沸点:80℃)、甲苯(沸点:110℃)、邻二甲苯(沸点:144℃)、间二甲苯(沸点:139℃)、对二甲苯(沸点:138℃)等芳香族烃类化合物；2-丁酮(沸点:79℃)、3-戊酮(沸点:102℃)、4-甲基-2-戊酮(沸点:117℃)等难溶于水的酮化合物；环戊烷(沸点:49℃)、戊烷(沸点:36℃)、异戊烷(沸点:28℃)、新戊烷(沸点10℃)、甲基环戊烷(沸点:72℃)、环己烷(沸点:81℃)、正己烷(沸点:69℃)、2-甲基戊烷(沸点:60℃)、3-甲基戊烷(沸点:63℃)、2,2-二甲基丁烷(沸点:50℃)、2,3-二甲基丁烷(沸点:58℃)、甲基环己烷(沸点:101℃)、庚烷(沸点:98℃)、2-甲基己烷(沸点:90℃)、3-甲基己烷(沸点:92℃)、2,3-二甲基戊烷(沸点:90℃)、2,4-二甲基戊烷(沸点:81℃)、乙基环己烷(沸点:131℃)等饱和脂肪族烃化合物；1-丁醇(沸点:118℃)、2-丁醇(沸点:100℃)、2-甲基-1-



丙醇(沸点:108℃)、1-戊醇(沸点:138℃)等难溶于水的醇化合物;乙醚(沸点:35℃)、丙醚(沸点:89℃)、异丙醚(沸点:68℃)、丁乙醚(沸点:92℃)、1,2-环氧丁烷(沸点:63℃)、四氢吡喃(沸点:88℃)等难溶于水的醚化合物;乙酸甲酯(沸点:56℃)、乙酸乙酯(沸点:77℃)、乙酸正丙酯(沸点:102℃)、乙酸异丙酯(沸点:88℃)等酯化合物;氯乙烷(沸点:12℃)、1-氯丙烷(沸点:47℃)、2-氯丙烷(沸点:35℃)、1-氯丁烷(沸点:78℃)、2-氯丁烷(沸点:68℃)、二氯甲烷(沸点:40℃)、氯仿(沸点:61℃)、四氯化碳(沸点:77℃)、1,1-二氯乙烷(沸点:57℃)、1,1,1-三氯乙烷(沸点:74℃)等卤素化合物等。这些疏水性有机溶剂可以单独使用一种,也可以多个组合使用。

[0071] 疏水性有机溶剂通常不溶于水,但在含有表面活度的溶液中可溶,能够作为液体介质使用。在本发明中,在水性着色分散剂处于分散的状态下,只要是与水分分离且不成为两相的疏水性有机溶剂均可使用。

[0072] 作为在本发明中使用的液体介质(II),最优选水。在本发明的水性着色分散液的总质量中,亲水性有机溶剂或疏水性有机溶剂优选为10质量%以下,较优选为1质量%以下,也可以不含有亲水性有机溶剂或疏水性有机溶剂。

[0073] 作为使水中的着色分散液稳定的方法,一般是使用使用树脂等高分子分散剂通过熵斥力、离子斥力、或立体斥力稳定化的方法。这里,高分子分散剂是具有亲水性部分和疏水性部分的聚合物,疏水性部分起着吸附于着色剂表面的作用,亲水性部分起着使其分散或溶解于液体介质的作用。

[0074] 作为可用于该目的的典型的树脂,可举例如:聚乙烯醇、纤维素类衍生物、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、衣康酸单酯、马来酸、马来酸单酯、富马酸、富马酸单酯、乙烯基磺酸、甲基丙烯酸磺基乙基酯、甲基丙烯酸磺基丙基酯、磺化乙烯基萘的 $\alpha,\beta$ -不饱和单体等离子体性单体、苯乙烯、苯乙烯衍生物、乙烯基萘、乙烯基萘衍生物、 $\alpha,\beta$ -烯性不饱和羧酸的脂肪族醇酯、丙烯腈、偏二氯乙烯、醋酸乙烯、氯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、N-丁氧基甲基丙烯酰胺等衍生的聚合物等。

[0075] 本发明的高分子分散剂(III)是使用上述式(1)表示的有机碲化合物与上述式(2)表示的有机二碲化合物的混合物、或以上述式(1)表示的有机碲化合物、偶氮类聚合引发剂、以及上述式(2)表示的有机二碲化合物的混合物中的任一种作为聚合引发剂通过活性自由基聚合法共聚而得到的A-B嵌段共聚物。此外,A-B嵌段共聚物是指A聚合物与B聚合物化学键合后的聚合物,A、B分别指不同单体的聚合物。

[0076] 上述式(1)中, $R^1$ 表示 $C_1\sim C_8$ 烷基、芳基、取代芳基、或芳族杂环基。 $R^2$ 和 $R^3$ 表示氢原子或 $C_1\sim C_8$ 烷基。 $R^4$ 表示芳基、取代芳基、芳族杂环基、酰基、酰胺基、氧羰基、或氰基。

[0077] 上述式(1)中,在 $R^1$ 上,作为 $C_1\sim C_8$ 的烷基的例子,可举例如:甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基等碳原子数1~8的直链状、支链状或环状的烷基,优选例如碳原子数1~4的直链状或支链状的烷基,较优选例如甲基、乙基、或正丁基。

[0078] 作为芳基,可例举苯基、萘基等,优选苯基。

[0079] 而且,作为取代芳基,可例举具有取代基的苯基、具有取代基的萘基等。作为该取代基,可举例如:卤原子、羟基、烷氧基、氨基、硝基、氰基、由 $-CORa$ 表示的含羰基的基团( $Ra$

=碳原子数1~8的烷基、芳基、碳原子数1~8的烷氧基、芳氧基)、磺酰基、三氟甲基基团等,优选例如三氟甲基取代的苯基。这些取代基的数目优选1个或2个,取代位置优选邻位及/或对位。

[0080] 而且,作为芳族杂环基,可举例如:吡啶基、吡咯基、呋喃基、噻吩基等。

[0081] 在上述式(1)中,在 $R^2$ 或 $R^3$ 上,作为 $C_1\sim C_8$ 的烷基的例子,可举出与由上述 $R^1$ 表示的烷基相同的烷基。

[0082] 上述式(1)中,在 $R^4$ 上,作为芳基、取代芳基、芳族杂环基的例子,可举出与上述式(1)中由 $R^1$ 表示的各个基团同样的基团。

[0083] 作为酰基,可举出如:甲酰基、乙酰基、苯甲酰基等。

[0084] 作为酰胺基,可举出如:乙酰胺基、丙二酰胺、琥珀酰胺、马来酰胺、苯甲酰胺、2-糠酰胺等羧酸酰胺;硫代乙酰胺、己烷二硫代酰胺、硫代苯甲酰胺、磺胺甲硫醇等硫代酰胺;硒代乙酰胺、己烷二硒代酰胺、硒苯甲酰胺、硒甲烷磺酰胺等硒代酰胺;N-甲基乙酰胺、苯甲酰苯胺、环己基草酰二苯胺(cyclohexanecarboxanilide)、2,4-二氯乙酰苯胺等N-取代酰胺等。

[0085] 作为氧羰基,可举出由 $-COOR^b$ ( $R^b=H$ ,碳原子数为1~8的烷基、芳基)表示的基团,具体而言,例如:羧基、甲氧基羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、正丁氧羰基、仲丁氧羰基、叔丁氧羰基、正戊氧羰基、苯氧羰基等。其中优选例如甲氧羰基、乙氧羰基。

[0086] 上述式(1)中,优选的有机碲化合物是 $R^1$ 表示碳原子数1~4的烷基、 $R^2$ 和 $R^3$ 表示氢原子或碳原子数1~4的烷基、 $R^4$ 表示芳基、取代芳基、或氧羰基的化合物。

[0087] 尤其优选 $R^1$ 表示碳原子数1~4的烷基, $R^2$ 和 $R^3$ 表示氢原子或碳原子数1~4的烷基, $R^4$ 表示苯基、取代苯基、甲氧羰基、或乙氧羰基的化合物。

[0088] 作为上述有机碲化合物的具体代表例,可举出如:(甲基氢碲基甲基)苯((methyltellanylmethyl)benzene)、(1-甲基氢碲基乙基)苯、1-氯-4-(1-甲基氢碲基乙基)苯、1-三氟甲基-4-(1-甲基氢碲基乙基)苯、3,5-双-三氟甲基-1-(1-甲基氢碲基乙基)苯、1,2,3,4,5-五氟-6-(1-甲基氢碲基乙基)苯、2-乙基氢碲基丙腈、(2-甲基氢碲基丙基)苯、甲基2-甲基氢碲基-2-甲基-丙酸盐(酯)、乙基2-甲基氢碲基-2-甲基-丙酸盐(酯)、2-甲基氢碲基-2-甲基-丙腈等。而且,在上述中,也可以举出甲基氢碲基的部分改变为乙基氢碲基、正丁基氢碲基、正辛基氢碲基等的化合物。此外,可以国际公开第2004/014962号(第4页25行~第7页18行)中所记载的全部有机碲化合物为例进行说明。

[0089] 上述有机碲化合物可通过适当调整其使用量来得到所需的数均分子量的聚合体。作为优选的使用量,大体上是以所需的聚合体的数均分子量去除原料乙烯单体的质量(单位为克)的值(使用量的单位为摩尔数),根据情况,优选使用该值的0.3倍~3倍左右的量。

[0090] 另外,根据聚合的乙烯类单体的种类,除了作为上述聚合引发剂使用的由上述式(1)表示的有机碲化合物外,还可以添加由上述式(2)表示的有机二碲化合物。

[0091] 作为该有机二碲化合物的具体例子,可举出如:二甲基二碲化物、二乙基二碲化物、二正丙基二碲化物、二异丙基二碲化物、双环丙基二碲化物、二正丁基二碲化物、二仲丁基二碲化物、二叔丁基碲化物、双环丁基碲化物、联苯二碲化物、双-(p-甲氧基苯)二碲化物、双-(p-氨基苯基)二碲化物、双-(p-硝基苯基)二碲化物、双-(p-氰基苯基)二碲化物、双-(p-磺酰基苯基)二碲化物、二萘二碲化物、联吡啶二碲化物等。

[0092] 优选二甲基二碲化物、二乙基二碲化物、二正丙基二碲化物、二正丁基二碲化物、联苯二碲化物。

[0093] 尤其优选二甲基二碲化物、二乙基二碲化物、二正丙基二碲化物、二正丁基二碲化物。

[0094] 当使用由上述式(2)表示的有机二碲化合物时,相对于1mol作为聚合引发剂使用的由上述式(1)表示的有机碲化合物,优选以0.01至100mol,较优选以0.1至10mol,更优选以0.1至5mol的比例使用。

[0095] 在本发明的聚合工艺中使用的聚合引发剂,除了上述有机碲化合物及有机二碲化合物外,也可以使用偶氮类聚合引发剂。作为偶氮类聚合引发剂,只要是用于通常的自由基聚合的引发剂,并无特别限定,例如,可使用:2,2'-偶氮双(异丁腈)(AIBN)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(AMBN)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(ADVN)、1,1'-偶氮双(1-环己基甲腈)(ACHN)、二甲基-2,2'-偶氮双异丁酸盐(MAIB)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)(ACVA)、1,1'-偶氮双(1-乙酰氧基-1-苯乙烷)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁酰胺)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双[(2-甲基氨基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷)、2,2'-偶氮双[(2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺)、2,2'-偶氮双[(2,4,4-三甲基戊烷)、2-氰基-2-丙基偶氮甲酰胺、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)等。

[0096] 这些偶氮聚合引发剂优选根据反应条件适当选择。

[0097] 例如,低温聚合(40℃以下)的情况下优选使用2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(ADVD)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈),中温聚合(40~80℃)的情况下优选使用2,2'-偶氮双(异丁腈)(AIBN)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(AMBN)、二甲基-2,2'-偶氮双异丁酸盐(酯)(MAIB)、1,1'-偶氮双(1-乙酰氧基-1-苯基乙烷),高温聚合(80℃以上)的情况下优选使用1,1'-偶氮双(1-环己基甲腈)(ACHN)、2-氰基-2-丙基偶氮甲酰胺、2,2'-偶氮双(正丁基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)。

[0098] 而且,在使用了水溶剂的反应中,优选使用4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)(ACVA)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁酰胺)、2,2'-偶氮双(2-甲基脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷)、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺]。

[0099] 在使用上述偶氮聚合引发剂时,相对于1mol作为聚合引发剂使用的上述式(1)的有机碲化合物,优选为0.01至100mol,较优选为0.1至10mol,更优选为0.1至5mol。

[0100] 在将由上述式(1)表示的有机碲化合物与由上述式(2)表示的有机二碲化合物的混合物、或由上述式(1)表示的有机碲化合物、偶氮类聚合引发剂、以及由上述式(2)表示的有机二碲化合物的混合物中的任一种作为聚合引发剂来制备高分子分散剂(III)时,其特征在于高分子分散剂(III)成分中含有有机碲化合物,通过采用ICP发光分析法和原子吸收法等公知的金属测量法,可测量分散剂中的碲总量。

[0101] 而且,在本发明中,构成上述A聚合物的单体是由上述式(3)表示的单体,构成B聚合物的单体是甲基丙烯酸苄酯及/或丙烯酸苄基酯。式(3)中, $R^5$ 表示可具有氢原子或碳原子数4的分支的烷基, $R^6$ 表示氢原子或甲基。而且,优选 $R^5$ 是氢原子、 $R^6$ 是甲基的单体,或 $R^5$ 是正丁基、 $R^6$ 是甲基的单体的情况,尤其优选这些两种单体合并使用的情况。构成B聚合物的

单体是由甲基丙烯酸苄酯及/或丙烯酸苄基酯中选出的一种以上的单体,较优选甲基丙烯酸苄酯。

[0102] 而且,上述高分子分散剂(III)的酸值优选为90~200mgKOH/g。较优选为100~150mgKOH/g,最优选为100~120mgKOH/g。若酸值过小,则会发生对水或液体介质的溶解度降低的问题,而若过大,则存在发色性降低的问题。

[0103] 高分子分散剂(III)的质均分子量优选为10000~60000。较优选为10000~40000,最优选为15000~30000。质均分子量过小,则分散液的稳定性降低,而若托大也同样。

[0104] 使用的高分子分散剂(III)的量一般以称为分限比的数值表示。该分限比可通过如下式求得。

[0105] 分限比=高分子分散剂(III)的质量/着色剂(I)的质量

[0106] 在本发明中,分限比优选0.1~1.0,较优选0.1~0.6,特别优选0.2~0.4。分限比过小,则分散液的稳定性会降低,或印刷物的图像劣化,而过大也同样。

[0107] 在本发明的水性着色分散液中,为了将使用了高分子分散剂(III)的着色分散物溶解于水中,需要使用中和剂。作为中和剂,例如碱金属的氢氧化物、碱土金属的氢氧化物、脂肪族胺化合物及醇胺类化合物等。

[0108] 作为碱金属的氢氧化物,可举例如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾。作为碱土金属的氢氧化物,可举例如氢氧化铍、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶等。优选碱土金属的氢氧化物,更优选氢氧化锂及氢氧化钠。

[0109] 作为醇胺类化合物,可举例如一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单丙醇胺、二丙醇胺、三丙醇胺、甲基乙醇胺、二甲基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺,优选叔胺类,更优选三乙醇胺。

[0110] 作为脂肪族胺化合物,可举例如:氨、一甲胺、二甲胺、三甲胺、一乙胺、二乙胺、三乙胺,优选氨或三乙胺。

[0111] 这些中和剂可使用一种,也可多种组合使用。

[0112] 本发明的水性着色分散液中,中和剂可以所需的量使用。以高分子分散剂(III)的酸值的理论等量中和的情况下,中和度为100%,也可超过理论量使用中和剂。中和度优选50~200%中和度,较优选80~150%中和度,最优选100~120%中和度。

[0113] 在本发明的水性着色分散液中,当使用酸值超过200mgKOH/g的高分子分散剂时,有时通过使用比100%中和度更低的中和度,可得到与使用低酸值的分散剂时同样的性能。

[0114] 本发明的水性着色分散液可以是着色剂(I)的表面被覆高分子分散剂(III)而形成的微胶囊化颜料,未被微胶囊化也可以,但优选颜料表面被高分子分散剂(III)均匀被覆的微胶囊化颜料。

[0115] 使着色剂表面均匀地被覆高分子分散剂(III)的方法,大致可划分为物理/机械法、化学法等两种方法。在后者化学法中,分别有人提出了表面析出法、捏合法、界面聚合法等。非专利文献1中详细公开了微胶囊化的颜料的性能。这里,所谓表面析出法,是指利用pH调整或溶解性在介质中的差异,使颜料表面析出高分子分散剂的方法,包括酸析法和转相乳化法等。界面聚合法是在使颜料表面吸附单体、低聚物、颜料衍生物后进行聚合反应的方法,也称为表面聚合法。在本发明中,使用哪一种方法均可,但优选表面析出法,更优选通过转相乳化法得到的着色分散液。

[0116] 转相乳化法是通过在着色剂、分散剂及有机溶剂中混合并分散,再加入水,使分散

剂均匀地吸附在颜料表面的方法。作为具体的制造方法,已知有如下5种制造方法。

[0117] 1.将分散有着色剂(I)的、分散或溶解于水的分散剂的亲水性有机溶剂的溶液以及以水为主要成分的液体混合之后进行脱溶剂的制造方法。

[0118] 2.将分散有着色剂(I)的、通过中和而分散或溶解于水的分散剂的亲水性有机溶剂的溶液以及含有水和中和剂的混合液体混合之后进行脱溶剂的制造方法。

[0119] 3.将分散有着色剂(I)的、分散或溶解于水的分散剂的亲水性有机溶剂和疏水性有机溶剂的混合溶液与以水为主要成分的液体混合后进行脱溶剂的制造方法。

[0120] 4.将分散有着色剂(I)的、通过中和而分散或溶解于水的分散剂的亲水性有机溶剂和疏水性有机溶剂的混合溶剂的溶液、与含有水和中和剂的混合液体混合后,进行脱溶剂的制造方法。

[0121] 5.将着色剂(I)与以分散或溶解于水中的分散剂的亲水性有机溶剂和水为主要成分的混合溶剂的溶液混合,并使颜料分散于溶液中后,进行脱溶剂的制造方法。

[0122] 本发明的水性分散液可通过上述的制造方法得到,也可通过不同的制造方法得到被被覆的着色分散液。这种制造方法,是一种将溶解有高分子分散剂(III)的疏水性有机溶剂的溶液与以含有中和剂的水为主要成分的液体混合,制成乳化(乳液或微乳液)液,并在其中添加着色剂(I),混合并分散之后,再加入水进行脱溶剂的制造方法。

[0123] 上述内容对表面被覆有高分子分散剂(III)的着色剂粒子进行了详细说明,通过上述方法,可容易地得到表面具有高分子分散剂(III),且平均粒径为200nm以下的着色剂粒子。尤其是,优选通过选择所用的着色剂(I)的种类和高分子分散剂(III)的种类、该酸值的值、该分子量等,使平均粒径达到50~150nm,特别优选达到60~120nm。由此,可得到分散稳定性和喷射稳定性良好、同时图像的印字浓度增高的喷墨记录用油墨组合物、以及通过其而得到的着色体。这里,在本说明书中,平均粒径是指通过激光光散射法测量的粒子的平均粒径。

[0124] 作为使颜料分散的方法,可例举使用砂磨机(珠磨机)、辊磨机、球磨机、油漆搅拌器、超声波分散机、微射流等的方法,其中优选砂磨机(珠磨机)。而且,使用了砂磨机(珠磨机)的颜料分散液的制备优选在使用径小的珠粒(0.01~1mm径),并通过使珠粒的填充率增大等方式提高分散效率的条件下进行处理。

[0125] 通过在这样的条件下进行分散,能够减小着色剂(I)的粒子尺寸,得到分散性良好的分散液。而且,制备好该分散液后,通过过滤及/或离心分离等方法,也能够优选地进行粒子尺寸大的颜料等成分的去除。此外,出于抑制该分散液制备时的发泡等现象的目的,也可以极微量地添加上述有机硅类、炔二醇类等消泡剂。但优选使用会抑制分散和微粒化但不会影响分散和分散后的稳定性的消泡剂。

[0126] 对本发明的油墨组合物进行详细的说明。作为本发明的油墨组合物的总质量中的着色剂(I)、液体介质(II)及高分子分散剂(III)的成分以外的成分,也可以含有例如0~50质量%的水溶性有机溶剂、0~30质量%的油墨制备剂,其余部分是水。

[0127] 作为本发明的油墨组合物的pH,出于提高保存稳定性的目的,优选pH5~11,较优选pH7~10。而且,作为油墨组合物的表面张力,优选10~50mN/m,较优选20~40mN/m。此外,作为油墨组合物的粘度,优选30mPs·s以下,较优选20mPs·s以下。本发明的油墨组合物的pH、表面张力可通过后述的pH调整剂、表面活性剂进行适当调整。

[0128] 本发明的油墨组合物是将喷墨用水性着色分散液溶解于水或水溶性有机溶剂(可与水混合的有机溶剂),并可根据需要添加油墨调制剂的油墨组合物。在将这种油墨组合物作为喷墨记录用的油墨使用时,本发明的油墨组合物所含有的水性着色分散液中的金属阳离子的氯化物(例如氯化钠)、硫酸盐(例如硫酸钠)等无机杂质的含量优选使用含量少的。该无机杂质含量的基准,相对于着色剂的总质量而言,大致为1质量%以下,下限可在分析仪器的检测界限以下,即可为0%。为了制造无机杂质少的着色剂,可采取如下方法进行脱盐处理,例如:利用反渗透膜的方法;或将着色剂的干燥品或湿饼在甲醇等(C1~C4)醇及水的混合溶媒中搅拌,过滤并分离析出物,并进行干燥等方法;或使用离子交换树脂交换吸附无机杂质的方法。

[0129] 作为上述油墨组合物的制备中可使用的可水溶性有机溶剂的具体例子,可举出例如:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷等(C1~C6)烷醇;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等羧酸酰胺;2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷-2-酮等内酰胺;1,3-二甲基咪唑烷-2-酮、1,3-二甲基六氢嘧啶-2-酮等环状尿素类;丙酮、2-甲基-2-羟基戊烷-4-酮、碳酸乙烯酯等酮或酮醇;四氢呋喃、二噁烷等环状醚;乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、一缩二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、硫二甘醇、具有二硫代二甘醇等C2~C6烯烃单位的单、寡、或聚亚烷基二醇(polyalkylene glycol)或硫甘醇(thioglycol);丙三醇、一缩二甘油、己烷-1,2,6-三醇等多元醇(三醇);乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁醚(丁基卡必醇)、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、三甘醇单丁醚等多元醇的(C1~C4)烷基醚; $\gamma$ -丁内酯、二甲亚砆;分子量400、800、1540、或这些以上的聚乙二醇类等。这些有机溶剂可单独使用,也可两种以上组合使用。

[0130] 其中,优选异丙醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙三醇、丁基卡必醇等。

[0131] 在本发明的油墨组合物的制备中适合使用的油墨调制剂可例举如:防腐防霉剂、pH调整剂、螯合剂、防锈剂、水溶性紫外线吸收剂、水溶性高分子化合物、抗氧化剂、表面活性剂等。下面,对这些油墨调制剂进行说明。

[0132] 作为防霉剂的具体例子,可举出如:脱氢乙酸钠、苯甲酸钠、吡啶硫酮钠-1-氧化物、p-羟基苯甲酸乙酯、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮及其盐等。

[0133] 作为防腐剂的具体例子,可举例如:有机硫类、有机氮硫类、有机卤素类、卤代芳基(Haloaryl)砜类、碘炔丙基类、卤代烷硫基类、丁腈类、吡啶类、8-羟基喹啉类、苯并噻唑类、异噻唑啉类、二硫醇类、氧化吡啶类、硝基丙烷类、有机锡类、苯酚类、季铵盐类、三嗪类、噻嗪类、苯胺类、金刚烷类、二硫代氨基甲酸盐类、溴化茛酮类、溴乙酸苄酯类、无机盐类等化合物。作为有机卤素类化合物的具体例子,可举例如五氯酚钠,作为氧化吡啶类化合物的具体例子,可举例如2-吡啶硫醇-1-氧化钠,作为异噻唑啉类化合物的具体例子,可举出如:1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、2-n-辛基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化镁、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化钙、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化钙等。作为其它防腐防霉剂的具体例子,可举出无水醋酸钠、山梨酸钠、苯甲酸钠、奥麒化工公司制、商品名PROXEL<sup>TM</sup>GXL(S)和PROXEL<sup>TM</sup>XL-2(S)等。另外,在本说明书中,上标“RTM”表示注册商标。

[0134] 作为pH调整剂,只要是对制备的油墨没有不利影响,且可将油墨的pH控制在例如5~11的范围内的pH调整剂,可使用任意物质。作为具体例子,可举例如:二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺等链烷醇胺;氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物;氢氧化铵(氨水);碳酸锂、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾等碱金属的碳酸盐;硅酸钠、醋酸钾等有机酸的碱金属盐;磷酸氢二钠等无机盐碱等。

[0135] 作为螯合剂的具体例子,可举出如:乙二胺四乙酸二钠、硝基三乙酸钠、羟乙基乙二胺三乙酸钠、二乙三胺五乙酸钠、尿嘧啶双乙酸钠等。

[0136] 作为防锈剂的具体例子,可举出例如:酸性亚硫酸盐、硫代硫酸钠、巯基乙酸铵(ammonium thioglycolate)、二异丙基亚硝酸铵、季戊四醇四硝酸酯、二环己基亚硝酸铵等。

[0137] 作为水溶性紫外线吸收剂的具体例子,可举出如:磺化的二苯甲酮类化合物、苯并三唑类化合物、水杨酸类化合物、桂皮酸类化合物、三嗪类化合物。

[0138] 作为水溶性高分子化合物的具体例子,可举出如:聚乙二醇、聚乙烯醇、纤维素衍生物、聚胺、聚亚胺等。

[0139] 作为抗氧化剂的具体例子,例如,可使用各种有机类及金属络合物类的防褪色剂。作为有机类的防褪色剂的例子,可举出如:对苯二酚类、烷氧基苯类、二烷氧基苯类、苯酚类、苯胺类、胺类、二氢化茛类、色原烷(chromane)、烷氧基苯胺类、杂环类等。

[0140] 作为表面活性剂的例子,可举出如:阴离子类、阳离子类、非离子类等已知的表面活性剂。

[0141] 作为阴离子表面活性剂,可举例如:烷基磺酰基羧酸盐、 $\alpha$ -烯烴磺酸盐、聚氧乙烯烷基醚羧酸盐、N-酰基氨基酸或其盐、N-酰基甲基牛磺酸盐、烷基硫酸盐聚氧烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐聚氧乙烯烷基醚磷酸盐、松香酸皂、蓖麻油硫酸酯盐、月桂醇硫酸酯盐、烷基酚型磷酸酯、烷基型磷酸酯、烷基芳基磺酸盐、二乙基亚砷琥珀酸盐、二乙基正己烷磺酰琥珀酸盐、二辛基磺酰琥珀酸盐等。

[0142] 作为阳离子表面活性剂,例如有:2-乙基吡啶衍生物、聚4-乙基吡啶衍生物等。

[0143] 作为两性表面活性剂,可举例如:月桂基二甲基氨基醋酸甜菜碱、2-烷基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑啉甜菜碱、椰子油脂酰胺丙基二甲基氨基醋酸甜菜碱、聚辛基聚氨基乙基甘氨酸、咪唑啉衍生物等。

[0144] 作为非离子表面活性剂,可举例如:壬基苯酚聚氧乙烯醚、辛基苯酚聚氧乙烯醚、十二烷基苯酚聚氧乙烯醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯烷基醚等醚类;聚氧乙烯油酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯、山梨醇月桂酸酯、山梨醇酐单硬脂酸酯、山梨醇单油酸酯、山梨醇倍半油酸酯、聚氧乙烯单油酸酯、聚氧乙烯硬脂酸酯等酯类;2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇等炔二醇(醇)类;日信化学公司制的商品名Surfinol<sup>RTM</sup>104、105PG50、82、420、440、465、485、Olfine<sup>RTM</sup>STG;聚乙二醇醚类(例如SIGMA-ALDRICH公司制的Tergitol<sup>RTM</sup>15-S-7等)等。

[0145] 上述油墨制备剂可分别单独使用或混合起来使用,优选Surfinol系列的表面活性剂,较优选Surfinol<sup>RTM</sup>104PG50、Surfinol<sup>RTM</sup>440、Surfinol<sup>RTM</sup>465。

[0146] 本发明的油墨组合物可在各种领域中使用,适用于笔记用水性油墨、水性印刷油

墨、信息记录油墨、印染等,特别优选作为喷墨记录用油墨使用,也适用于后述的本发明的喷墨记录方法中。

[0147] 对本发明的喷墨记录方法进行说明。本发明的喷墨记录方法是上述本发明的油墨组合物作为油墨使用,并根据记录信号使该油墨的墨滴喷吐出,再通过附着在被记录材料上进行记录的方法。记录时使用的油墨喷嘴等不受特别限制,可根据目的进行适当选择。

[0148] 该记录方法可采取已知的方法,例如:利用静电引力使油墨喷吐出的电荷控制法;利用压电元件的振动压力的按需求滴落的方法(drop-on-demand system)(压力脉冲方法);将电信号改变为声束并对油墨照射,利用其辐射压力使油墨喷吐出的声学喷墨方法;加热油墨并形成气泡,利用产生的压力的热喷墨、即喷泡(注册商标)法等。另外,上述喷墨记录方法中还包括:以小的体积大量喷射称为写真墨水的油墨中色素浓度(色素含量)低的油墨的方法;以实际上相同的色相,使用油墨中色素浓度不同的多种油墨改良画质的方法;以及使用无色透明的油墨的方法等。

[0149] 本发明的着色体,是使用本发明的油墨组合物着色的物质,优选通过使用喷墨打印机的喷墨记录方法而被本发明的油墨组合物着色的被记录材料。作为可被着色的被记录材料,其没有特别限制,可列举例如纸张、胶片等信息传递用片材、纤维和布(纤维素、尼龙、羊毛等)、皮革、彩色滤光片用基材等,其中优选信息传递用片材。

[0150] 作为信息传递用片材,是经过表面处理的片材,具体而言,有:对纸张、合成纸、胶片等基材设置有油墨接受层的片材。油墨接受层通过如下方法设置:对上述基材浸渍或涂覆阳离子聚合物的方法;将多孔二氧化硅、氧化铝溶胶、特殊陶瓷等能吸收油墨中的色素的无机微粒与聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮等亲水性聚合物共同涂覆至上述基材表面的方法等。这种设置有油墨接受层的信息传递用片材通常被称为:喷墨专用纸、喷墨专用胶片、光泽纸、光泽胶片等。

[0151] 上述信息传递用片材中,表面涂覆有多孔性白色无机物的片材表面光泽度高,而且耐水性也优良,因此特别适用于照片图像的记录。然而,已知记录于这些片材的图像会由于臭氧气体而严重变褪色。但由于本发明的油墨组合物具有良好的耐臭氧性,因此,喷墨记录时记录在这样的被记录片材上可发挥大的效果。

[0152] 若举出作为表面涂覆有上述多孔性白色无机物的片材的代表性市售品的例子,则有:Canon(株)制造商品名称:专业照片纸、超级照片纸、光泽Gloss以及亚光照片纸;精工爱普生(株)制造商品名称:相片用纸CRISP(高光泽)、相片用纸(光泽)、亚光相纸;日本惠普(株)制造商品名称:高级相纸(光泽)、富士胶片(株)制造商品名称:画彩照片润饰Pro等。

[0153] 作为信息传递用片材,即使对于未设置有油墨接受层的凹版印刷、胶印中使用的介质,本发明的油墨组合物也能够得到合适的图像。

[0154] 作为信息传递用片材,也能够适用于未经表面处理的普通纸等。一般的普通纸正反面均未涂饰,沿露出于表面的纸浆的纤维方向往往容易发生水性油墨的渗入(feathering)。因此,多数情况下,为了抑制水性油墨的渗入,会相对于纸浆质量,添加0.1质量%左右的填料剂(size agent)。上述普通纸通过添加填料剂可抑制水性油墨的渗入,具有提高画质的效果,但另一方面,却具有降低水性油墨的浸透速度的特性,对于基本上属于渗透干燥方法的喷墨记录而言,上述普通纸是一种难以得到初期干燥性的记录用介质。然而,本发明的油墨组合物的重要特征之一是即使对于这些介质,也能够得到优选的图像。



[0155] 使用未设置上述油墨接受层的介质时,通过进行表面改性处理,能够得到更优选的图像。

[0156] 上述表面改性处理,优选从已知的电晕放电处理、等离子体处理及火焰处理中选出的表面改性方法。这里,一般已知经过表面改性处理的介质其效果会随着时间而不断降低,优选连续进行该表面改性处理工艺和喷墨印刷工艺,表面改性处理工艺最优选在喷墨印刷工艺即将实施前进行。

[0157] 电晕放电处理是一种在接地的金属辊和置于与其间隔几mm处的丝状电极之间施加几千伏特的高压电,从而产生电晕放电的处理方法。通过在这种电晕放电中的电极一辊之间配置未设置有油墨接受层的介质进行处理,介质表面被亲水处理,从而成为更优选的信息传递用片材。

[0158] 等离子体处理的目的在于,将高分子材料置于包括氩、氖、氦、氮、二氧化氮、氧气、空气等的容器内,对通过辉光放电产生的等离子体进一步地对材料的表面导入包括氧气、氮气等的官能团。当氩和氖等惰性气体在低压下存在时,未设置有油墨接受层的介质表面会受到产生的等离子体的攻击,从而在其表面上产生自由基。然后,通过暴露于空气中,自由基与氧结合而在高分子材料表面导入羧酸基团、羰基及氨基等,从而进行表面处理加工。

[0159] 火焰处理也称为火焰处理,是指以化学方式对惰性表面喷吹喷烧器等喷射出的气体氧化焰等,通过对表面进行氧化而提高亲水性的处理。火焰处理对本领域技术人员是公知的,可使用各种公知的装置,对磁性层表面进行亲水化处理。

[0160] 对于未设置油墨接受层的介质,当进行上述表面处理加工而没有得到所希望的效果时,即当根据不同的介质种类难以得到效果时,也可增加上述表面处理加工的次数、处理时间及施加电压来进行处理。

[0161] 通过本发明的喷墨记录方法对信息传递用片材等被记录材料记录时,只要例如将含有上述油墨组合物的容器安装在喷墨打印机的规定位置上,利用上述通常的记录方法对被记录材料记录即可。

[0162] 本发明的喷墨记录方法,可将本发明的黑色油墨组合物与例如公知的品红、青色、黄色、以及根据需要与绿色、蓝色(或紫色)及红色(或橙色)等各种颜色的油墨组合物组合使用。

[0163] 各种颜色的油墨组合物被注入各个容器中,并将该各容器和含有本发明的黑色油墨组合物的容器同样地装于喷墨打印机的规定位置上用于喷墨记录。

[0164] 实施例

[0165] 下面,通过实施例对本发明进行具体说明,本发明不受如下实施例的任何限定。另外,本文中的“份”和“%”,除非有特别记述,均指质量标准。而且,各合成反应和结晶等的操作,除非另有说明,均指在搅拌下进行。

[0166] 在本实施例中,嵌段共聚物的聚合率、质均分子量( $M_w$ )、分子量分布(PDI)、酸值按照如下方法进行了评价。

[0167] 〈聚合率〉

[0168] 利用NMR测量 $^1H$ -NMR,由单体的乙烯基与聚合物的酯侧链的峰面积比算出聚合率。NMR使用AVAN CE500(500MHz、Bruker Bio Spin公司制造)。

[0169] 〈质均分子量( $M_w$ )及分子量分布(PDI)〉

[0170] 使用GPC测量质均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)。由该测量值算出分子量分布(PDI=Mw/Mn)。GPC使用HLC-8320GPC(东曹公司制造),使用2根TSK gel Super MultiPore HZ-H(东曹公司制造,4.6mm I.D.×15cm)为柱,使用四氢呋喃为洗脱液。此外,标准试料使用TSK Standard(东曹公司制造)。

[0171] 〈酸值〉

[0172] 酸值是表示中和每1g固形分的酸性成分所需要的氢氧化钾的重量的值。使用将5.0g测量样品溶解于50mL四氢呋喃后制备成的溶液,以1.0w/v%酚酞乙醇(90)溶液作为指示剂,滴定0.5M氢氧化钾乙醇溶液,并根据下式计算出酸值。

[0173]  $A = 56.11 \times V_s \times 0.5 \times f/w$

[0174] A:酸值(mgKOH/g)

[0175] Vs:滴定所需的0.5M氢氧化钾乙醇溶液的使用量(mL)

[0176] F:0.5M氢氧化钾乙醇溶液的滴定率

[0177] w:测量样品重量(g)(按固形分换算)

[0178] [(A)聚合引发剂的制备]

[0179] [合成例1]:乙基-2-甲基-2-正丁基碲-丙酸酯(ethyl-2-methyl-2-n-butyltellanyl-propionate)(以下称为“BTEE”)的合成

[0180] 将6.38g(50mmol)金属碲(商品名:Tellurium(-40mesh)、Aldrich公司制造)悬浮于50mL THF中。在室温下对得到的悬浮液慢慢滴下(10分钟)34.4mL(55mmol)的正丁基锂(Aldrich公司制造,1.6M己烷溶液)。搅拌(20分钟),直到金属碲完全消失于得到的反应溶液中。接下来,在室温下添加10.7g(55mmol)的乙基-2-溴-异丁酸酯,搅拌2小时。反应结束后,在减压下浓缩溶剂,并减压蒸馏,得到8.98g黄色油状物(收率为59.5%)的BTEE。

[0181] [合成例2]:二丁基二碲(dibutyl ditelluride)(以下称为“DBDT”)的合成

[0182] 将3.19g(25mmol)金属碲(商品名:Tellurium(-40mesh)、Aldrich公司制造)悬浮于25mL THF中。在0℃下缓慢加入(10分钟)17.2mL(27.5mmol)的正丁基锂(Aldrich公司制造,1.6M己烷溶液)。搅拌(10分钟),直到金属碲完全消失于得到的反应溶液中。接着,在室温下加入20mL氯化铵溶液,搅拌1小时。反应结束后,分离有机层,用二乙醚萃取水层3次。用无水硫酸钠将收集的有机层干燥后,减压浓缩,得到4.41g(11.93mmol:收率95%)黑紫色油状物的DBDT。

[0183] [(B)嵌段共聚物的制备]

[0184] [合成例3:嵌段共聚物A的合成]

[0185] 在氮气置换的手套箱内,对装有搅拌机的烧瓶添加90g(511mmol)甲基丙烯酸苄基酯(东京化成公司制造)、2.00g(6.67mmol)BTEE、1.22g(3.33mmol)DBDT、0.33g(2.00mmol)2,2'-偶氮双-异丁腈(商品名:AIBN、大塚化学公司制造,以下称为“AIBN”)、以及90g甲氧基丙醇,使其在60℃下反应16小时。聚合率为99.6%,Mw为16200,PDI为1.41。

[0186] 在所得溶液中加入45g(317mmol)甲基丙烯酸丁酯(东京化成公司制造)、25g(290mmol)甲基丙烯酸(东京化成公司制造)、0.22g(1.33mmol)AIBN、以及70g甲氧基丙醇,使其在60℃下反应22小时。聚合率为99.1%。

[0187] 反应结束后,将反应溶液注入5L庚烷中,通过将沉淀物抽吸过滤,干燥,得到138.2g白色粉末状的嵌段共聚物A(收率86%)。酸值为104。在将嵌段共聚物中的羧酸成分

甲酯化后对Mw和PDI进行测量,Mw为24300,PDI为1.49。

[0188] [合成例4:嵌段共聚物B的合成]

[0189] 在氮气置换的手套箱内,对装有搅拌机的烧瓶添加90g(511mmol)甲基丙烯酸苄基酯(东京化成公司制造)、3.00g(10.0mmol)BTEE、1.85g(5.0mmol)DBDT、0.33g(2.00mmol)AIBN、以及90g甲氧基丙醇,使其在60℃下反应23小时。聚合率为99.8%,Mw为11800,PDI为1.41。

[0190] 在所得溶液中加入45g(317mmol)甲基丙烯酸丁酯(东京化成公司制造)、25g(290mmol)甲基丙烯酸(东京化成公司制造)、0.22g(1.33mmol)AIBN、以及70g甲氧基丙醇,使其在60℃下反应21小时。聚合率为99.1%。

[0191] 反应结束后,将反应溶液注入5L庚烷中,通过将沉淀物抽吸过滤,干燥,得到155.2g白色粉末状的嵌段共聚物B(收率97%)。酸值为102。在将嵌段共聚物中的羧酸成分甲酯化后对Mw和PDI进行测量,Mw为17300,PDI为1.31。

[0192] [合成例5:嵌段共聚物C的合成]

[0193] 在氮气置换的手套箱内,对装有搅拌机的烧瓶添加90g(511mmol)甲基丙烯酸苄基酯(东京化成公司制造)、1.50g(5.0mmol)BTEE、0.92g(2.5mmol)DBDT、0.25g(1.50mmol)AIBN、以及90g甲氧基丙醇,使其在60℃下反应23小时。聚合率为99.9%,Mw为21500,PDI为1.46。

[0194] 在所得溶液中加入45g(317mmol)甲基丙烯酸丁酯(东京化成公司制造)、25g(290mmol)甲基丙烯酸(东京化成公司制造)、0.16g(1.00mmol)AIBN、以及70g甲氧基丙醇,使其在60℃下反应21小时。聚合率为99.0%。

[0195] 反应结束后,将反应溶液注入5L庚烷中,通过将沉淀物抽吸过滤,干燥,得到157.9g白色粉末状的嵌段共聚物C(收率99%)。酸值为100。在将嵌段共聚物中的羧酸成分甲酯化后对Mw和PDI进行测量,Mw为29000,PDI为1.39。

[0196] [合成例6:嵌段共聚物D的合成]

[0197] 在氮气置换的手套箱内,对装有搅拌机的烧瓶添加90g(511mmol)甲基丙烯酸苄基酯(东京化成公司制造)、1.00g(3.33mmol)BTEE、0.62g(1.67mmol)DBDT、0.16g(1.00mmol)AIBN、以及90g甲氧基丙醇,使其在60℃下反应23小时。聚合率为99.9%,Mw为21500,PDI为1.46。

[0198] 在所得溶液中加入45g(317mmol)甲基丙烯酸丁酯(东京化成公司制造)、25g(290mmol)甲基丙烯酸(东京化成公司制造)、0.16g(1.00mmol)AIBN、以及70g甲氧基丙醇,使其在60℃下反应19小时。聚合率为99.7%。

[0199] 反应结束后,将反应溶液注入5L庚烷中,通过将沉淀物抽吸过滤,干燥,得到138.1g白色粉末状的嵌段共聚物D(收率86%)。酸值为102。在将嵌段共聚物中的羧酸成分甲酯化后对Mw和PDI进行测量,Mw为43000,PDI为1.40。

[0200] [合成例7:嵌段共聚物E的合成]

[0201] 在氮气置换的手套箱内,对装有搅拌机的烧瓶添加90g(511mmol)甲基丙烯酸苄基酯(东京化成公司制造)、2.00g(6.67mmol)BTEE、1.23g(3.33mmol)DBDT、0.33g(1.33mmol)AIBN、以及90g甲氧基丙醇,使其在60℃下反应24小时。聚合率为99.3%,Mw为17200,PDI为1.45。

[0202] 在所得溶液中加入48g(338mmol)甲基丙烯酸丁酯(东京化成公司制造)、22g(256mmol)甲基丙烯酸(东京化成公司制造)、0.22g(0.67mmol)AIBN、以及70g甲氧基丙醇,使其在60℃下反应24小时。聚合率为98.9%。

[0203] 反应结束后,将反应溶液注入5L庚烷中,通过将沉淀物抽吸过滤,干燥,得到153.3g白色粉末状的嵌段共聚物E(收率96%)。酸值为90。在将嵌段共聚物中的羧酸成分甲酯化后对Mw和PDI进行测量,Mw为25100,PDI为1.29。

[0204] [合成例8:嵌段共聚物F的合成]

[0205] 在氮气置换的手套箱内,对装有搅拌机的烧瓶添加90g(511mmol)甲基丙烯酸苄基酯(东京化成公司制造)、2.00g(6.67mmol)BTEE、1.23g(3.33mmol)DBDT、0.33g(1.33mmol)AIBN、以及90g甲氧基丙醇,使其在60℃下反应21小时。聚合率为99.2%,Mw为17300,PDI为1.45。

[0206] 在所得溶液中加入40.7g(286mmol)甲基丙烯酸丁酯(东京化成公司制造)、29.3g(341mmol)甲基丙烯酸(东京化成公司制造)、0.22g(0.67mmol)AIBN、以及70g甲氧基丙醇,使其在60℃下反应24小时。聚合率为99.6%。

[0207] 反应结束后,将反应溶液注入5L庚烷中,通过将沉淀物抽吸过滤,干燥,得到153.9g白色粉末状的嵌段共聚物F(收率96%)。酸值为118。在将嵌段共聚物中的羧酸成分甲酯化后对Mw和PDI进行测量,Mw为25600,PDI为1.30。

[0208] [(C)水分散液的制备]

[0209] [实施例1]

[0210] (品红色水性分散液-1)

[0211] 将6份通过合成例4得到的高分子分散剂(嵌段共聚物B)溶解于30份2-丁酮中,使其成为均匀的溶液。在此溶液中加入将0.44份氢氧化钠溶解于41份离子交换水后的液体,通过1小时的搅拌,制备成溶解有高分子分散剂的乳化液。这时,没有结晶析出。在该溶液中加入20份C.I.颜料红122(High Performance Colours Ltd公司制造、HPC Red1220),通过砂磨机进行分散。分散在1500rpm的条件下进行了15小时。然后,滴下100份离子交换水,过滤并除去分散用的小珠后,使用蒸发器减压蒸发2-丁酮和水后,得到固形分15.1%的品红色分散液。水溶液中的固形分测量使用株式会社A&D公司制造的MS-70,通过干重法求得。这时的pH为9.7,平均粒径为96nm,粘度为6.0mPa·s。

[0212] [实施例2]

[0213] (品红色水性分散液-2)

[0214] 将6份通过合成例3得到的高分子分散剂(嵌段共聚物A)溶解于30份2-丁酮中,使其成为均匀的溶液。在此溶液中加入将0.45份氢氧化钠溶解于42份离子交换水后的液体,通过1小时的搅拌,制备成溶解有高分子分散剂的乳化液。这时,没有结晶析出。在该溶液中加入20份C.I.颜料红122(High Performance Colours Ltd公司制造、HPC Red1220),通过砂磨机进行分散。分散在1500rpm的条件下进行了15小时。然后,滴下100份离子交换水,过滤并除去分散用的小珠后,使用蒸发器减压蒸发2-丁酮和水后,得到固形分13.7%的品红色分散液。水溶液中的固形分测量使用株式会社A&D公司制造的MS-70,通过干重法求得。这时的pH为9.5,平均粒径为80nm,粘度为6.7mPa·s。

[0215] [实施例3]

[0216] (品红色水性分散液-3)

[0217] 将6份通过合成例5得到的高分子分散剂(嵌段共聚物C)溶解于30份2-丁酮中,使其成为均匀的溶液。在此溶液中加入将0.43份氢氧化钠溶解于42份离子交换水后的液体,通过1小时的搅拌,制备成溶解有高分子分散剂的乳化液。这时,没有结晶析出。在该溶液中加入20份C.I.颜料红122(High Performance Colours Ltd公司制造、HPC Red1220),通过砂磨机进行分散。分散在1500rpm的条件下进行了15小时。然后,滴下100份离子交换水,过滤并除去分散用的小珠后,使用蒸发器减压蒸发2-丁酮和水后,得到固形分13.9%的品红色分散液。水溶液中的固形分测量使用株式会社A&D公司制造的MS-70,通过干重法求得。这时的pH为9.6,平均粒径为102nm,粘度为7.4mPa·s。

[0218] [实施例4]

[0219] (品红色水性分散液-4)

[0220] 将6份通过合成例6得到的高分子分散剂(嵌段共聚物D)溶解于30份2-丁酮中,使其成为均匀的溶液。在此溶液中加入将0.44份氢氧化钠溶解于41份离子交换水后的液体,通过1小时的搅拌,制备成溶解有高分子分散剂的乳化液。这时,没有结晶析出。在该溶液中加入20份C.I.颜料红122(High Performance Colours Ltd公司制造、HPC Red1220),通过砂磨机进行分散。分散在1500rpm的条件下进行了15小时。然后,滴下100份离子交换水,过滤并除去分散用的小珠后,使用蒸发器减压蒸发2-丁酮和水后,得到固形分12.7%的品红色分散液。水溶液中的固形分测量使用株式会社A&D公司制造的MS-70,通过干重法求得。这时的pH为9.6,平均粒径为102nm,粘度为20.2mPa·s。

[0221] [实施例5]

[0222] (品红色水性分散液-5)

[0223] 将6份通过合成例7得到的高分子分散剂(嵌段共聚物E)溶解于30份2-丁酮中,使其成为均匀的溶液。在此溶液中加入将0.38份氢氧化钠溶解于88份离子交换水后的液体,通过1小时的搅拌,制备成溶解有高分子分散剂的乳化液。这时,没有结晶析出。在该溶液中加入20份C.I.颜料红122(High Performance Colours Ltd公司制造、HPC Red1220),通过砂磨机进行分散。分散在1500rpm的条件下进行了15小时。然后,滴下100份离子交换水,过滤并除去分散用的小珠后,使用蒸发器减压蒸发2-丁酮和水后,得到固形分11.7%的品红色分散液。水溶液中的固形分测量使用株式会社A&D公司制造的MS-70,通过干重法求得。这时的pH为9.8,平均粒径为104nm,粘度为3.0mPa·s。

[0224] [实施例6]

[0225] (品红色水性分散液-6)

[0226] 将6份通过合成例8得到的高分子分散剂(嵌段共聚物F)溶解于30份2-丁酮中,使其成为均匀的溶液。在此溶液中加入将0.51份氢氧化钠溶解于41份离子交换水后的液体,通过1小时的搅拌,制备成溶解有高分子分散剂的乳化液。这时,没有结晶析出。在该溶液中加入20份C.I.颜料红122(High Performance Colours Ltd公司制造、HPC Red1220),通过砂磨机进行分散。分散在1500rpm的条件下进行了15小时。然后,滴下100份离子交换水,过滤并除去分散用的小珠后,使用蒸发器减压蒸发2-丁酮和水后,得到固形分12.68%的品红色分散液。水溶液中的固形分测量使用株式会社A&D公司制造的MS-70,通过干重法求得。这时的pH为9.6,平均粒径为110nm,粘度为10.4mPa·s。

[0227] [比较例1]

[0228] (品红色水性分散液-7)

[0229] 使用9份星光PMC公司制造的HIROS X VS-1202代替合成例4中记述的高分子分散剂(嵌段共聚物B)溶解于30份2-丁酮中,使其成为均匀的溶液。上述分散剂是由甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸的三种类型的单体构成的无规共聚物,是酸值为140mgKOH/g,质均分子量为11000的无规共聚物。在溶解有分散剂的溶液中加入将0.9份氢氧化钠溶解于76份离子交换水后的液体,通过1小时的搅拌,制备成溶解有高分子分散剂的乳化液。这时,没有结晶析出。在该溶液中加入30份C.I.颜料红122(High Performance Colours Ltd公司制造,HPC Red1220),通过砂磨机进行分散。分散在1500rpm的条件下进行了15小时。然后,滴下150份离子交换水,过滤并除去分散用的小珠后,使用蒸发器减压蒸发2-丁酮和水后,得到固形分13.5%的品红分散液。水溶液中的固形分测量使用株式会社A&D公司制造的MS-70,通过干重法求得。这时的pH为8.8,平均粒径为181nm,粘度为6.7mPa·s。

[0230] [比较例2]

[0231] (品红色水性分散液-8)

[0232] 使用18份Ciba公司制造的EFKA4585代替合成例4中记述的高分子分散剂(嵌段共聚物B)溶解于30份2-丁酮中,使其成为均匀的溶液。上述分散剂是A-B嵌段聚合物,是酸值为20mgKOH/g的50%水溶液。在溶解有分散剂的溶液中加入68份离子交换水,通过1小时的搅拌,制备成溶解有高分子分散剂的乳化液。这时,没有结晶析出。在该溶液中加入30份C.I.颜料红122(High Performance Colours Ltd公司制造,HPC Red1220),通过砂磨机进行分散。分散在1500rpm的条件下进行了15小时。然后,滴下150份离子交换水,过滤并除去分散用的小珠后,使用蒸发器减压蒸发2-丁酮和水后,得到固形分13.3%的品红色分散液。水溶液中的固形分测量使用株式会社A&D公司制造的MS-70,通过干重法求得。这时的pH为8.3,平均粒径为133nm,粘度为7.0mPa·s。

[0233] [实施例7]

[0234] (黑色水性分散液)

[0235] 除了使用C.I.颜料黑7代替上述实施例2中记述的C.I.颜料红122以外,其余操作与实施例2相同,得到了黑色水性分散液。分散液的固形分为12.9%,pH为7.9,平均粒径为88nm,粘度为4.6mPa·s。

[0236] [实施例8]

[0237] (青色水性分散液)

[0238] 除了使用C.I.颜料蓝15:3代替上述实施例2中记述的C.I.颜料红122以外,其余操作与实施例2相同,得到了青色水性分散液。分散液的固形分为12.4%,pH为9.2,平均粒径为102nm,粘度为6.2mPa·s。

[0239] [实施例9]

[0240] (黄色水性分散液)

[0241] 除了使用C.I.颜料黄74代替上述实施例2中记述的C.I.颜料红122以外,其余操作与实施例2相同,得到了黄色水性分散液。分散液的固形分为14.1%,pH为7.3,平均粒径为82nm,粘度为2.4mPa·s。

[0242] [(D)水性分散的评价]

[0243] 将通过实施例1至9、以及比较例1、2得到的水分散液注入密闭容器中,在70℃的恒温恒湿机中静置7天。然后,测量粘度和平均粒径,进行评价。

[0244] 上述物性值意味着背离初始值越小稳定性越好,显示出了良好的保存稳定性。结果可知,实施例1至9的水性分散液是稳定的,与初始物性值相比没有变化。另一方面,比较例2的水性分散液其经过保存后分散液固化,不适合作为水性分散液。

[0245] [(E)油墨的制备-1]

[0246] 通过将上述实施例1至6得到的水性分散液与下表1记载的各成分混合而得到本发明的油墨组合物后,使用3 $\mu$ m的膜过滤器滤去杂质,将所得油墨分别作为实施例10至15。以下将得到的油墨组合物称为“油墨”。同样地,使用比较例1和2得到的水性分散液制备了比较例用的油墨3和4。油墨均调整为颜料浓度为6%,其余部分通过离子交换水进行调整。

[0247] [表1]

[0248]

| 水性分散液          | 油墨     |        |        |        |        |        |       |       |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
|                | 实施例 10 | 实施例 11 | 实施例 12 | 实施例 13 | 实施例 14 | 实施例 15 | 比较例 3 | 比较例 4 |
| 实施例 1          | 39.8   | —      | —      | —      | —      | —      | —     | —     |
| 实施例 2          | —      | 43.8   | —      | —      | —      | —      | —     | —     |
| 实施例 3          | —      | —      | 43.2   | —      | —      | —      | —     | —     |
| 实施例 4          | —      | —      | —      | 47.0   | —      | —      | —     | —     |
| 实施例 5          | —      | —      | —      | —      | 51.1   | —      | —     | —     |
| 实施例 6          | —      | —      | —      | —      | —      | 47.3   | —     | —     |
| 比较例 1          | —      | —      | —      | —      | —      | —      | 44.3  | —     |
| 比较例 2          | —      | —      | —      | —      | —      | —      | —     | 45.0  |
| 甘油             | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10    | 10    |
| PEG1540        | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3      | 3     | 3     |
| 2-吡咯烷酮         | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10    | 10    |
| 1,2-己二醇        | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2     | 2     |
| 己二醇            | 0.35   | 0.35   | 0.35   | 0.35   | 0.35   | 0.35   | 0.35  | 0.35  |
| Ititenol NE-15 | 0.35   | 0.35   | 0.35   | 0.35   | 0.35   | 0.35   | 0.35  | 0.35  |
| 三乙醇胺           | 0.7    | 0.7    | 0.7    | 0.7    | 0.7    | 0.7    | 0.7   | 0.7   |
| PROXEL GXL (s) | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05   | 0.05  | 0.05  |
| 离子交换水          | 剩余部分   |        |        |        |        |        |       |       |
| 合计             | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100   | 100   |

[0249] [(F)再分散性评价]

[0250] 在玻璃盘上放置25 $\mu$ L上述实施例10至12及比较例3、4的油墨,在60℃的恒温恒湿机中干燥4小时。在室温对干燥后的油墨滴下2mL的离子交换水,目测评价其是否有再分散。

由于再分散的溶液其着色溶液会像渗透一样地扩散,因此,能够通过目测进行判断。这意味着越是再分散的油墨越不易发生干燥后的喷嘴堵塞,这种油墨非常好。结果如表2所示。另外,评价根据如下基准进行。

[0251] ◎:没有残渣,全部再分散。

[0252] ○:残留少许残渣,但大体上已再分散。

[0253] △:残渣残留多,但有一些再分散。

[0254] ×:完全没有再分散。

[0255] [表2]

[0256]

|       | (F)再分散性 |
|-------|---------|
| 实施例10 | ◎       |
| 实施例11 | ◎       |
| 实施例12 | ◎       |
| 比较例3  | △       |
| 比较例4  | △       |

[0257] 由上述结果可知,各实施例的分散液与比较例1至2的分散液比较,明显地具有非常优良的稳定性。也就是说,意味着在作为分散液保存的情况下也具有非常好的稳定性和再分散性。而且显而易见,在充当油墨利用的情况下,物性的变化也小,优于各比较例的油墨。

[0258] [工业可利用性]

[0259] 本发明的喷墨用水性着色分散液适合用于喷墨用油墨,而且含有该水性着色分散液的油墨组合物作为喷墨记录用油墨是非常有用的。