

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97110580.4

[45] 授权公告日 2002 年 2 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1079103C

[22] 申请日 1997.4.18 [24] 颁证日 2002.2.13

[21] 申请号 97110580.4

[30] 优先权

[32] 1996.4.22 [33] JP [31] 122811/96

[73] 专利权人 大日精化工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 狩野和夫 天野治郎 坂井尚之

[56] 参考文献

EP365388A 1990.4.25 C09D11/00

US4048149 1977.9.13 C08G63/68

审查员 王守彦

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 水性颜料分散液、水溶性树脂和其制法以及用分散液的仪器

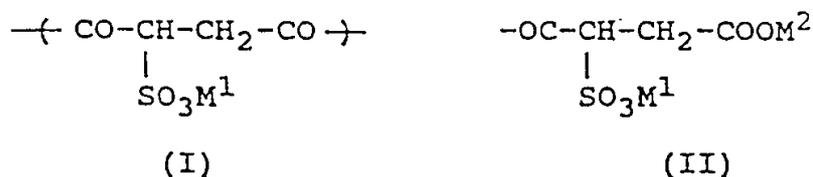
[57] 摘要

本发明涉及水性颜料分散液、水溶性树脂和它们的制法以及使用该分散液的仪器。本发明提供质量优良的水性颜料分散液,特别是颜料浓度高而且粘度低,书写感觉良好,色泽鲜明,书写或记录件的耐水性等耐久性和颜料分散的时效稳定性好的书写或记录用水性颜料分散液。在由颜料,水性介质和分散用树脂所构成的水性颜料分散液中,该分散用树脂在分子中具有亲油性部分和亲水性部分,亲油性部分是以酯键为主键的酯键链,亲水性部分是具有磺酸基或磺酸盐基的水溶性树脂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 水性颜料分散液,含有颜料、水性介质和分散用树脂,其中所述分散用树脂包含一聚合物,所述聚合物具有亲油性部分和亲水性部分,所述亲油性部分是以酯键为主键的聚酯键链,亲水性部分是在所述聚合物主链或支链中包含式(I)和(II)所示的磺酸基或磺酸盐基作为水溶性基团的水溶性部分:



其中 M^1 代表氢原子、碱金属、铵基或低级脂族季铵基, M^2 代表氢原子、碱金属、铵基或低级脂族季铵基。

2. 根据权利要求 1 所记载的水性颜料分散液,其中所述分散用树脂的数均分子量为 600—10,000。

3. 根据权利要求 2 所记载的水性颜料分散液,其中所述分散用树脂的数均分子量 1,000—6,000。

4. 根据权利要求 1 所记载的水性颜料分散液,其中所述颜料的浓度为 0.5~50 重量%,所述分散用树脂的浓度为 1~25 重量%。

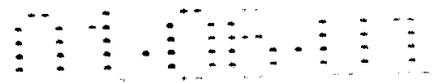
5. 根据权利要求 1 所记载的水性颜料分散液,其中分散用树脂中的磺酸基或磺酸盐基的含量为 3~30 重量%。

6. 根据权利要求 1 所记载的水性颜料分散液,其中磺酸基与碱金属化合物、氨或胺形成盐。

7. 权利要求 1 所述的水性颜料分散液,其中所述分散用树脂是通过将多元醇与马来酸和/或富马酸反应,合成不饱和聚酯树脂,然后再将亚硫酸或其盐加入所述不饱和聚酯树脂中制成的水溶性树脂。

8. 根据权利要求 7 所记载的水性颜料分散液,其中所述分散用树脂的数均分子量为 600—10,000。

9. 根据权利要求 8 所记载的水性颜料分散液,其中所述分散用树脂的数均分子量 1,000—6,000。



10. 根据权利要求 7 所记载的水性颜料分散液，其中所述颜料的浓度为 0.5 ~ 50 重量%，所述分散用树脂的浓度为 1 ~ 25 重量%。

11. 根据权利要求 7 所记载的水性颜料分散液，其中分散用树脂中的磺酸基或磺酸盐基的含量为 3 ~ 30 重量%。

5 12. 根据权利要求 1 - 11 中任一项权利要求水性颜料分散液在着色、书写或记录中的应用。

13. 根据权利要求 12 所记载的水性颜料分散液在着色用或记录用仪器中的着色或记录中的应用。

14. 根据权利要求 13 的应用，其中所述仪器是书写用具。

10 15. 根据权利要求 13 的应用，其中所述仪器是打印机、复印机、传真机或印刷机。

说明书

水性颜料分散液、水溶性 树脂和其制法以及用 分散液的仪器

5

本发明涉及水性颜料分散液，特别是利用细管/或毛细管现象的书写用具、记录用仪器以文字、图形和画象在纸、薄膜或片状物上进行印字、记录、描绘、盖章而使用的水性颜料分散液；用于调配该水性颜料分散液的水溶性
10 树脂及其制备方法以及使用该分散液的仪器。

历来，把以羧基作为可溶性基的丙烯基类树脂作为颜料分散用树脂的水性颜料分散液，由于其分散液的稳定性和笔写或记录后的图像的耐水性及耐久性优良，而可作为合成纤维笔、毡笔、喷墨打印机等所用的水性颜料油墨使用。

15

用上述水性颜料油墨所作图像，其耐火性和耐光性等坚牢性比用染料油墨所作图像更为优越，但是图像的颜色鲜明度和浓度或者在非吸收面上笔写或记录时的图像光泽则比染料油墨所作图像低劣。这是因为使用水性颜料的书写用具或记录用仪器是利用细管或毛细管现象，因此，油墨的粘度必须低，由于油墨的粘度低，所以用于调配油墨的颜料分散用树脂使用量少。

20

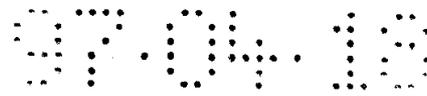
要求用于上述用途的水性颜料油墨是高浓度同时具有低粘度；当书写或记录的对象物在液体吸收面上时具有高表面张力，水性颜料油墨中的颜料分散无时效变化而稳定；书写或记录物具有鲜明颜色；并使图像具有良好耐水性、耐光性以及其它的耐久性。

25

为了图像的色泽鲜明和水性颜料油墨中颜料的沉降稳定性(即在保持过程中颜料不沉降)，要求颜料是微颗粒状的，为了使颜料微颗粒均匀分散于水性介质中，使用颜料分散用树脂是必要的。颜料分散用树脂和颜料所使用的比例根据颜料的分散性，分散稳定性及颜料的显色性而有其最适值，而这种最适值又因颜料不同而不同，其颗粒直径越小的颜料，与该颜料对比的颜料分散用树脂的使用量就越多。

30

因此，在使用微颗粒颜料获得高浓度且低粘度水性颜料油墨时，颜料分散用树脂的分子量必须低。然而，从颜料分散的时效稳定性方面来说，要求



颜料分散用树脂的分子量有某种程度的提高。

5 炭黑历来是用作黑色颜料，它具有浓度及耐久性优良的优点，但是，由于其颗粒尺寸极小，当使其在水性介质中完全分散时，颜料分散用树脂的分子量也必须低。然而，历来公知颜料分散用树脂中认为存在分子量低，其颜料的分散稳定性就下降的问题。

10 此外，作为颜料分散剂历来使用萘磺酸钠和甲醛的缩合物，其颜料的分散性和颜料分散液的分散稳定性优良，可以制造高浓度水性颜料分散液，但是其书写或记录图像的耐水性不良，而且，分散液的触感过硬而使书写感觉不良。笔写用具不仅只书写好就行而能以合乎书写人心意的书写感觉进行笔写是重要的，书写感觉对于笔写用具来说是重要的性质。

面对近年来喷墨打印机和喷射印刷机的进步和按需印刷，希望开发解决上述现有技术中的问题的高颜料浓度而且低粘度的水性颜料油墨。

15 因此，本发明的目的是提供品质优良的水性颜料分散液，特别是颜料浓度高而且粘度低的、书写感觉优良、色泽鲜明、笔写或记录件的耐水性等耐久性和颜料分散的时效稳定性良好的笔写或记录用的水性颜料分散液以及在该分散液的制备上有用的水溶性树脂。

20 本发明的目的是这样达到的，本发明是由颜料、水性介质和分散用树脂所构成的水性颜料分散液，它以上述分散用树脂在其分子中具有亲油性部分和亲水性部分、亲油性部分是以酯键为主键的聚酯键链，而亲水性部分是以具有磺酸基或磺酸盐基的水溶性树脂为特征的水性颜料分散液；用于调配该水性颜料分散液的水溶性树脂；其制备方法以及使用上述水性颜料分散液的仪器。

25 本发明人为解决上述现有技术水性颜料油墨的问题而专心研究，结果发现，通过使用以磺酸基或磺酸盐基作为可溶性基的特定颜料分散用树脂，就可达到上述目的，从而完成本发明。

以下列举令人满意的实施形式，以对本发明进一步详细说明。

30 本发明水性颜料分散液是由颜料、水性介质和分散用树脂所组成，这里所用的分散用树脂在其分子中具有亲油性部分和亲水性部分，亲油性部分是以酯作为主键的聚酯键链，亲水性部分是具有磺酸基或磺酸盐基的水溶性树脂，作为一个例子，例如，将二元醇和分子中具有至少一个磺酸基或磺酸盐基和 2 - 4 个羧基的多羧酸反应，而得到该水溶性树脂。

此时，通过使其与没有磺酸基或磺酸盐基的多羧酸共聚，可以调配所得树脂的水溶性程度。而且，使用没有磺酸基或磺酸盐基的多羧酸作为全部多羧酸时，磺酸基或磺酸盐基可在聚酯树脂制备后导入聚酯树脂中。这种树脂由亲油性部分和亲水性部分组成，亲油性部分是以酯键为主体的聚酯键链，亲水性部分具有磺酸基或磺酸盐基和羧基或它们的盐的基。以下具体列出上述

5 聚酯树脂的各种原料成分。

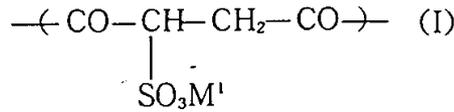
作为二元醇的实例有：乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1, 4 - 丁二醇、1, 6 - 己二醇、新戊二醇等脂肪族二元醇类；二羟基甲苯等芳香族二元醇类；环己二甲醇等环脂式二元醇类；双酚二羟基乙基醚、双酚二羟基丙基醚等双酚类的环氧乙烷、环氧丙烷等的烯化氧加成物。作为双酚类实例如双酚 A、双酚 F、双酚 AF、双酚 S 等。可将这些二元醇的一种或二种以上组合起来使用。

10 作为具有磺酸基或磺酸盐基的二羧酸的实例有间苯二甲酸 5 - 磺酸钠、对苯二甲酸 2 - 磺酸钠、对苯二甲酸 2 - 磺酸钾等磺基二羧酸类等，也可使用一种以上。

作为没有磺酸基或磺酸盐基的多羧酸的实例有：苯二酸、间苯二酸、对苯二酸等芳香族二羧酸类、癸二酸、己二酸、马来酸、富马酸等饱和及不饱和的脂肪族羧酸类、偏苯三酸、松香酸和无水马来酸的狄尔斯 - 阿德耳(Diels - Alder)加成物等的芳香族三羧酸类、均苯四酸、萘四羧酸、联苯四羧酸、二苯甲酮四羧酸等芳香族四羧酸类等，可将这些多羧酸的一种或二种以上组合使用。

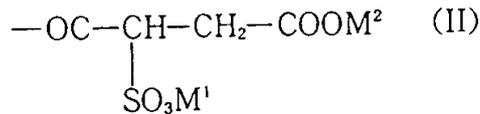
20 本发明中所使用的水溶性树脂可用公知方法使上述二元醇、和分子中有至少一个磺酸基或磺酸盐基和 2 ~ 4 个羧基的多羧酸反应而制得。将上述二元醇和例如马来酸、无水马来酸、富马酸等不饱和多羧酸或其低级烷基酯和卤氧化物等的衍生物缩合而合成不饱和聚酯树脂，在其中添加酸性亚硫酸钠等，向该树脂中导入磺基琥珀酸酯基(下式(I)所表示的基)，从而也能制得本

25 发明所用水溶性树脂。在该情况下，其他多羧酸和具有磺酸基或磺酸盐基的多羧酸可与上述不饱和聚羧酸一起使用。



(式中的 M^1 是氢原子、碱金属、铵基或低级脂肪族季铵基。)

- 5 而且，上述方法外，也可使具有羟基的树脂与无水马来酸反应，然后添加酸性亚硫酸钠等，从而也能制备具有下式(II)所表达的基的水溶性树脂。



- 10 (式中的 M^1 是氢原子、碱金属、铵基或低级脂肪族季铵基， M^2 是氢原子、碱金属、铵基、低级脂肪族季铵基或低级烷基。)

在这种情况下，可不限于上述聚酯树脂，例如作为具有羟基的树脂可使用如羟基烷基(甲基)丙烯酸酯共聚的丙烯酸树脂和乙酰苯·甲醛树脂。这样，也可得到在主链或支链上具有作为水溶性基的磺基琥珀酸酯基或其盐基的水溶性树脂。而且，本发明所使用的水溶性树脂作为其亲水性部分也可含有除磺基或其盐基以外的羧基的羟基。

此外，在合成本发明所使用的水溶性树脂时，按照需要可使用溶剂。作为溶剂的水溶性溶剂，特别是在用本发明树脂调配水性颜料分散液时只要不使所得水性颜料分散液表面张力下降的溶剂都适合，例如二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚等。也可使用非水溶性溶剂，但在这种情况下，在树脂合成后要求将上述非水溶性溶剂除去。

25 这样所得的本发明所使用的水溶性树脂含有磺酸基或磺酸盐基，磺酸基或磺酸盐基的含量，在使用该树脂作为笔写或记录用颜料的分散剂时，只要得到作为上述颜料分散剂的性能，其量可不加限制，但是作为合适的磺酸基或磺酸盐基的含量是该树脂的 3 ~ 30(重量)% 范围。如磺酸基或其盐基的含量低于上述范围，则颜料在水性颜料分散液中的分散稳定性不充分，而且将该分散液用于笔写时不能满足书写感觉水平，因此不好。另一方面，当超出上述范围时，用水性颜料分散液作笔写或记录的图像的耐水性不足，因此，也不好。

30 此外，使用本发明所用水溶性树脂作为颜料分散用树脂时，优选的分子量在 600 ~ 10000 范围。不到 600，则颜料的分散稳定性和笔写图像的磨擦

牢度不够；如超过 10,000，则难以提高水性颜料分散液中颜料的浓度，同时，在喷墨打印和喷射印刷中，由于颜料分散用树脂的高分子量所致的拉丝性，使油墨液滴的进行不稳定，从而不好。最好的分子量在 1000 ~ 6,000 范围。

5 本发明所用水溶性树脂可按照需要用中和剂中和后使用。作为能使用的中和剂实例有钠、钾、锂等碱金属化合物、氨或胺等。

本发明笔写或记录用水性颜料分散液是将上述颜料分散用水溶性树脂、颜料和水及必要时的水溶性有机溶剂混合，使颜料分散而制得。所得水溶性颜料分散液最好是按需要再以离心分离等方法除去可能在分散液中存在的粗颗粒。

10 本发明中所用颜料可以使用历来公知的颜料。例如有：作为有机颜料的酞菁类、偶氮类、缩合偶氮类、蒽醌类、佩里农·茈类(perinone·perylene)、靛蓝·硫靛蓝类、异二氢氮杂茛酮类、喹啉酮类、甲亚胺类、甲亚胺偶氮类、二噁嗪类、喹吡酮类、苯胺黑类、三苯甲烷类等。此外，作为无机颜料的有：炭黑、氧化钛类、氧化铁类、氢氧化铁类、尖晶石类煅烧成的颜料、金属粉

15 等。

在本发明中，最好按照本发明笔写或记录用水性颜料分散液的使用目的而适当选择颜料的种类、颗粒直径、颜料处理的种类进行使用。除了在所形成的图像上需要遮盖力之外。通常，使用有机微颗粒颜料较好，特别是当要求图像有透明性时，最好使用具有 0.5 μm 以下颗粒直径的有机颜料。

20 本发明笔写或记录用水性颜料分散液中与上述成分一起除本发明所用颜料分散用树脂以外还可适当加入离子性或非离子性颜料分散用树脂、分散剂、增粘剂、尿素等干燥防止剂、苯并三唑等防锈剂、润滑剂、紫外线吸收剂、水溶性溶剂、表面活性剂、沉降防止剂和防霉剂等添加剂。

再者，当将干燥防止剂等添加剂溶解于水溶性有机溶剂中使用，要求

25 使用表面张力大的有机溶剂，例如：乙二醇、二甘醇、三甘醇、甘油等作为溶剂。

此外，本发明所使用的水要求是去离子水，但如水的硬度十分低，也可使用自来水。在使用地下水和工业用水时也要充分注意金属离子，根据情况最好使用离子封闭剂。

30 本发明水性颜料分散液中颜料和颜料分散用树脂的含量根据其使用目的而不同，通常颜料浓度在 0.5 ~ 50(重量)% 范围；颜料分散用树脂的浓度

在 1 ~ 25(重量)% 范围。

在制备本发明水性颜料分散液时，可使用历来制备水性分散液所用的所有分散机，特别是可使用密闭式的球磨机。要求在其本体内施以橡胶衬里并使用陶制球磨机，但如很注意则也可使用不锈钢制球磨机。此外，使用介质的连续式分散机是准密闭式的，由于使用玻璃空心球可防止锈和金属片混入所得的颜料分散液中，因此，这种分散机最适于在本发明中使用。

本发明水性颜料分散液通常是用上述分散机调制的以颜料和颜料分散用树脂作为主成分的具有约 30 ~ 3,000cps 粘度的水性分散液。当在笔写用具和记录装置中使用，将其稀释为 10cps 以下以适于各种用途的所要求的粘度。至于添加剂则在稀释时添加。而且，可按照需要在稀释后用离心分离机将粗颗粒进行分级除去。

如上所述本发明水性颜料分散液可在圆珠笔、塑料纤维笔、毡笔、自来水笔、钢笔、打印机、墨汁用具、绘画用具等的笔写用具；喷墨打印机、复印机、传真机等信息记录用仪器中用作着色剂。此外，本发明水性颜料分散液也可用作水性苯胺油墨、水性凹印油墨、水性涂料等的着色剂。此外，本发明所使用的水溶性树脂除了作为上述颜料的分散用树脂外，还可用作水性涂料、水性粘合剂。

以下通过实施例、比较例和参考例对本发明作进一步具体说明。文中的“份”和“%”都是以重量计。

20 实施例 1

将 127 份间苯二甲酸 5 - 磺酸钠和 190 份双酚 A - 二羟基丙基醚置于反应容器中，减压至 50mmHg，并在 150 ~ 250 °C 下搅拌 6 小时进行缩合，其次，在反应液中加入 100 份二甘醇 - 乙基醚，冷却到 90 °C 后加水 600 份，边搅拌边冷却，得到本发明树脂溶液。该溶液的固体成分为 30 %，由于残留羧基其酸值为 3.68，相当于数均分子量 3,040。该树脂中的磺酸基量是该树脂量的 12.6 %。

将 130 份上述树脂溶液，260 份水和 130 份炭黑置于混合容器中搅拌混合，将该混合液中的颜料用横型介质分散机充分分散后，加水 280 份并充分搅拌，以超离心分离机将粗颗粒除去，得到粘度为 3.8cps 的水性颜料分散液 (水性颜料油墨)。

将该水性颜料油墨加入水性型的塑料纤维笔中并在胶版纸上笔写时，得

到书写感觉良好，无渗润而清晰的笔迹，浓度也足够。此外，将装有水性颜料油墨的塑料纤维笔的笔写部分向上，在加帽状态下放置一个月，在以后的初始书写和最后书写的笔迹之间看不出有浓度差别。

实施例 2

5 取 65.1 份间苯二甲酸 5 - 磺酸钠和 196.2 份双酚 A - 二羟基乙基醚置于反应容器中，边减压至 50mmHg，边在 150 ~ 260 °C 下搅拌 6 小时，进行缩合，其次，使反应液冷却至 80 °C，加入 200 份甲基·乙基酮(MEK)和 39.7 份无水均苯四酸，在 90 °C 下搅拌 6 小时以进行反应(所生成树脂的酸值为 72.85，这相当于数均分子量 4,750)。使所得反应液冷却到 80 °C，加水 493.7
10 份和氢氧化钠 14.6 份，并充分搅拌使之中和后，升温到 90 °C，以除去大部分 MEK，再在减压下与水共沸以充分除去 MEK。在所得树脂溶液中加入水，将固体成分调整到 30 %。在该树脂中的磺酸基量是该树脂的 6.5 %。

将 120 份上述树脂溶液、255 份水、120 份炭黑、5 份苯并三唑和 200 份乙二醇置于混合容器内搅拌混合，将所得混合液的颜料用横型介质分散机
15 充分分散后，加入 300 份水并充分搅拌，用超离心分离机除去粗颗粒，得到水性颜料油墨。

当将该水性颜料油墨装入水性圆珠笔的笔体中并在胶版纸上书写时，其书写感觉良好，笔迹的浓度也足够，书写后立即使笔迹沾水也不渗润。因此，该水性颜料油墨可称之为适于保存记录用的水性颜料油墨。此外，将该水性
20 颜料油墨在 50 °C 下保存一个月后也看不出有变化。

实施例 3

将 141.5 份乙酰苯·甲醛树脂(HILAC 110H、日立化成社制)及 76 份无水马来酸溶解于 220 份 MEK 中并在 80 °C 下加热。在该溶液中以 2 小时滴加入 79 份三乙胺，再在 80 °C 下搅拌 5 小时，再加入 500 份水，通过加热和共
25 沸除去大部分 MEK，在该溶液中加入 82.5 份酸性亚硫酸钠，在 95 ~ 97 °C 下搅拌 6 小时以进行反应，在反应液中加入水，将固体成分调整到 30 %，得到粘度为 2,250cps 的树脂溶液，该树脂中的磺酸基量是该树脂的 21.2 %。

将 180 份上述树脂溶液，300 份水和 180 份花菁蓝置于混合容器中搅拌
30 混合，将所得混合液中的颜料用横型介质分散机充分分散后，加入 340 份水并充分搅拌，用超离心分离机除去粗颗粒，得到水性颜料油墨。

当将该水性颜料油墨充填于打印笔后在胶版纸上书写时，笔迹的浓度足够，笔迹不向外渗润。而且，将该打印笔加上帽，使书写部分朝上放置一个月后使用时可毫无问题地书写。

实施例 4

5 取 169.6 份加氢双酚 A 和 47 份无水马来酸置于反应容器中，在 120 °C 下搅拌 4 小时反应后，加入对甲苯磺酸 1 份，在 50mmHg 减压下，在 140 °C 搅拌 8 小时使脱水缩合。其次，加入无水偏苯三酸 92.1 份，在常压和 120 °C 下搅拌 6 小时进行反应，所生成树脂的酸值为 182.5。

10 将上述反应液冷却到 90 °C，加入由 592.4 份水和 57.6 份 28 % 的氨水所组成的混合溶液，在 60 °C 下搅拌 30 分钟进行中和反应，随后，加入酸性亚硫酸钠 49.9 份，在 95 ~ 97 °C 下加热搅拌 8 小时以进行反应。所得树脂溶液的固体成分是 35 %，粘度为 13,800，数均分子量为 1,329。该树脂中的磺酸基量是该树脂的 11.7 %。

15 使 100 份上述树脂溶液、250 份水和 100 份炭黑用横型介质分散机充分分散后，加入 200 份甘油和 350 份水并充分搅拌，用超离心分离机除去粗颗粒，得到水性颜料油墨。将该水性颜料油墨用于喷射印刷机，通过个人计算机的操作在胶版纸上印刷时，得到不浸润而清晰的图像，也看不到图像周围的污垢。而且，将该水性颜料油墨在 50 °C 下保存一个月也看不到有何变化。

实施例 5

20 将 197.8 份的由癸二酸 1 摩尔和环己烷二甲醇 2 摩尔组成的缩合物、57.5 份富马酸和 1.2 份对甲苯磺酸置于反应容器中在 140 ~ 160 °C 下搅拌 6 小时使脱水缩合。所生成的树脂的酸值是 71.3。使反应液冷却到 90 °C，加入 682.6 份水和 17.4 份 28 % 的氨水的混合溶液，在 60 °C 和搅拌下进行中和反应 30 分钟，在所得半透明的树脂溶液中，加入酸性亚硫酸钠 60.4 份，在 25 95 ~ 97 °C 下加热搅拌以反应 8 小时。所得树脂溶液的固体成分为 30 %，粘度为 1,620，数均分子量为 1,878。该树脂中的磺酸基量是该树脂的 15.5 %。

30 将 150 份上述树脂溶液、255 份水、100 份二甘醇、5 份苯并三唑和 180 份不溶性偶氮颜料混合后，用横型介质分散机将颜料充分分散，在所得分散液中加入 240 份水和 100 份乙二醇，充分搅拌，以超离心分离机除去粗颗粒，得到水性颜料油墨。

用填充该水性颜料油墨的圆珠笔在胶质纸上书写时，书写感觉良好，由

于浓度充足而无渗润的笔迹。将所得图像在书写后立即浸入水中，看不到有颜料的溶出。而且，将该水性颜料油墨在 50 °C 下保存一个月也没有变化。

实施例 6

取 630 份富马酸、1470 份双酚 A - 羟乙酯和 10.5 份对甲苯磺酸置于反应容器中，在氮气流中 130 °C 下加热后 5 小时升温度到 180 °C，在 180 °C 下搅拌 90 分钟，使进行缩合反应而合成聚酯树脂，将已合成的树脂从反应容器中取出。将 209 份树脂、620 份水和 20 份 28 % 的氨水置于反应容器中，在 65 °C 下搅拌 90 分钟，则得到半透明的树脂分散液。在该树脂分散液中加入 62 份酸性亚硫酸钠，在 95 °C 下搅拌 6 小时，使树脂磺化。在反应混合物中加入 4 份水和 1 份氨水时，得到透明的树脂溶液。该树脂溶液中的树脂占 30 %，树脂溶液的粘度在 25 °C 下为 530 毫帕秒(mPa.s)。

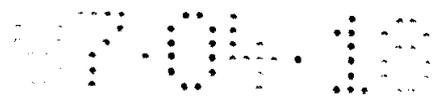
其次，将 150 份上述树脂溶液、36 份乙二醇、6 份四亚甲基磺酸、158 份纯水和 0.2 份氢氧化钠充分混合，在其中将 150 份黑色颜料(黑颜料 S - 170，Degussa 公司产品)搅拌下进行混合而调制。其次，将该色浆(milbath)使用 250ml 的微型马达碾磨机(Eiger Engineering 有限公司产品)，在玻璃空心球径为 0.5mm、旋转数为 3000rpm 条件下使颜料分散 2 个小时。再在上述色浆中加入纯水 250 份，得到其颜料占 20 % 的水性颜料分散液。

对上述 100 份水性颜料分散液中加入 34.5 份乙二醇、16.0 份甘油、4.5 份四亚甲基磺酸和 111.5 份纯水的混合物使其稀释。将所得稀释液在 8000rpm 和 20 分钟条件下进行离心分离处理以除去稀释液中存在的粗颗粒。然后，用 5 μm 的膜滤器过滤稀释液，得到粘度 3.14mPa.s、表面张力 44.9mN/m、pH 为 6.68、颜料平均颗粒直径为 113nm 的水性颜料油墨。

将该水性颜料装填于喷墨打印机(商品名 10 - 735X 型，夏普制)，在 Xerox4024 用纸和卡诺(Canon)PB 纸上进行印字，当用麦克贝斯(McBeth)浓度计(TR918 型)测定印字物的浓度时，使用 Xerox4024 纸时为 1.28，使用 PB 纸时为 1.35。而且，当用目视法观察该印字物来评价印字浓度和印字图像的侧边清晰度时，所有印字部分的浓度均匀性高，在边缘上没有污迹和渗润，轮廓鲜明。

实施例 7

将 464 份富马酸、1580 份双酚 A - 二羟乙酯、296 份无水苯二甲酸和 6.6 份对甲苯磺酸置于反应容器中，在氮气流中 150 °C 下进行 90 分钟的缩合



反应后，再在 175 °C 下进行 3 小时缩合反应，合成聚酯树脂，将合成的树脂从反应容器中取出。将 220 份该树脂、595 份水和 20 份 28 % 的氨水置于反应容器中，在 65 °C 下搅拌 90 分钟。结果，得到具有粘性的乳白色树脂分散液。在该树脂分散液中加入酸性亚硫酸钠 41.6 份，在 95 °C 下搅拌 6 小时，
5 使树脂磺化，即得到透明的树脂溶液。该树脂溶液的树脂量占 30 %，粘度在 25 °C 时为 5300mPa.s。

其次，将 150 份上述树脂溶液、40 份乙二醇、160 份纯水和 1.5 份氢氧化钠充分混合，在其中加入 150 份黑色颜料(Ravevn 2500 粉(U)、Columbian Carbon 日本有限公司制)边搅拌边混合，而调配成色浆。其次，将该色浆用实
10 施例 1 相同的方法进行分散。在该色浆中加入纯水 250 份，得到其颜料量占 20 % 的水性颜料分散液。

在 100 份该颜料分散液中加入 51.0 份乙二醇、33.0 份甘油、1.0 份聚氧
15 乙烯油酸酯、0.8 份表面活性剂(商品名为萨非诺尔(Saphenol)82，Air Products 公司制)和 212.0 份纯水的混合物使其稀释。所得稀释液用离心分离处理(8000rpm，20 分钟)，以除去在分散液中残留的粗颗粒，用 5 μm 的膜滤器进行过滤，得到黑色油墨。该油墨的各种物理性能试验结果示于下表 1，都很优良。

实施例 8

将在实施例 7 中所合成的树脂溶液 300 份、乙二醇 105 份、四亚甲基磺
20 酸 30 份、纯水 615 份和氢氧化钠 0.6 份充分混合，将 350 份该混合液和 150 份下表 1 所列的颜料边搅拌边混合，调配成色浆。其次，对各个色浆按实施例 1 相同的方法进行分散，在该色浆中加入纯水 250 份，得其颜料量占 20 % 的颜料分散液。

其次，在 100 份各颜料分散液中加入乙二醇 52.0 份、甘油 33.0 份、环
25 丁砜 11.0 份、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐 4.0 份，表面活性剂(萨非诺尔 82)0.8 份和纯水 200.0 份的混合物进行稀释，将所得的稀释液进行离心分离处理(8000rpm、20 分钟)以除去稀释液中的粗颗粒后，用 5 μm 的膜滤器进行过滤，分别得到黄色油墨、氰基油墨和洋红色油墨。各油墨的各种物理试验结果如下列表 1 所示，都很良好。

30

表 1

所用的颜料	A	B	C	D
平均颗粒径(nm)	108	152	119	151
油墨的表面张力 (mN/m)	42.9	42.9	42.6	42.4
记录浓度	1.48(良好)	0.88(良好)	1.05(良好)	1.12(良好)
油墨的粘度 (mPa · s)	2.88	2.57	2.46	2.66
颜料的分散稳定性	良好	良好	良好	良好
油墨的 pH	7.07	7.38	7.24	6.89
印字适合性	良好	良好	良好	良好

A: 黑色颜料: 商品名 Raven 2500 粉(U)

B: 黄色颜料: 商品名 セイカファストエロー A 3

C: 青色颜料: 商品名 シアニンブルー KBM

5 D: 赤色颜料: 商品名 クロモファインマゼンタ 6 8 8 7

将上述油墨装入喷墨印字机(商品名 BJ - 410J Canon 公司制), 在喷墨用合成纸(樱井有限公司制)上进行印字, 对所得印字物用麦克贝斯浓度计(TR 918 型)测定浓度, 其印字适合性以在印字物上有无污迹和浸润来评价。

实施例 9

10 将 100 份由实施例 6 所得树脂溶液(其树脂量占 30 %)、500 份水和 400 份铜酞菁蓝(商品名 ZCA901, 大日精化工业公司制)用陶质球磨机进行分散处理 20 分钟, 得到蓝色水性颜料分散液。另外, 将 240 份由实施例 6 所得树脂溶液、12 份羟乙基纤维素、448 份水和 1300 份金红石型钛白以陶质球磨机进行分散处理 10 小时, 得到白色的水性颜料分散液。将 250 份水分散型醇

15 酸树脂(RESYDROLVWA 5477, 其中树脂量占 40 %, 赫克斯特工业株式会社制)、150 份白色水性颜料分散液、12.5 份蓝色水性颜料分散液和 28 份三聚氰胺类交联剂(商品名塞依梅尔 370, 固体部分 88 %, 三井塞依阿纳弥脱株式会社制)配合, 经混合搅拌得到水性涂料。用 20 份水将 100 份该涂料稀释以喷涂方法涂敷在镀锡铁皮上, 风干后在 140 °C 烘烤 30 分钟, 所得涂板是

20 具有光泽而鲜明的蓝色板, 在沸水中浸渍 30 分钟其涂膜也无变化。

实施例 10

将从实施例 6 所得树脂溶液(树脂量点 30 %)涂敷于木板上,膜厚为 50 μm , 在其上粘糊聚酯纤维的平纹布,树脂溶液并不浸透布的上部,在其上以公知方法使用印花颜料的色浆通过筛网印刷进行印刷工艺,印刷后进行干燥。在 150 $^{\circ}\text{C}$ 加热 10 分钟,沾水后易于剥离。所得印刷物其印刷部分的边缘

5 清晰。

比较例 1

将 213.6 份双酚 A - 二羟乙基醚、86.4 份无水均苯四甲酸和 150 份二甘醇二甲基醚置于反应容器中,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 6 小时反应后,使反应液冷却到 80 $^{\circ}\text{C}$,加入 502 份水和 28 % 的氨水的混合溶液,在搅拌下进行 10 分钟中和反应。所得的树脂溶液的固体量为 30 %、粘度为 2,400,中和前树脂的酸值是 148,数均分子量为 2,270。

将 120 份上述树脂溶液、300 份水、120 份炭黑及 200 份二甘醇用横型介质分散机使颜料充分分散后,加 260 份水并充分搅拌,用超离心分离机除去分散液中的粗颗粒,得到水性颜料油墨。该水性颜料在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下保存时,两

15 星期内增粘,失去流动性。

参考例 1

以 200 份苯乙烯、300 份甲基丙烯酸乙酯、150 份 2 - 乙基己基甲基丙烯酸酯,100 份二丙酮丙烯酰胺和 250 份甲基丙烯酸和 30 份偶氮双异丁腈作为聚合引发剂,以 700 份丙二醇单乙基醚作为聚合溶剂,而在 130 $^{\circ}\text{C}$ 聚合,

20 聚合结束后,使聚合物溶液冷却到 80 $^{\circ}\text{C}$,加入 180 份 25 % 的氨水和 300 份水的混合溶液,在搅拌下进行充分中和反应,再加入 300 份水,得到其固体成分为 40 %,粘度为 3,600cps 的树脂溶液。

将 70 份上述树脂溶液、280 份水、200 份二甘醇、5 份苯并三唑、5 份二乙醇胺及 100 份炭黑混合后,用横型介质分散机使颜料充分分散,加入

25 340 份水和 100 份二甘醇并充分搅拌,用超离心分离机除去分散液中的粗颗粒,得水性颜料油墨,其粘度为 4.1cps。

将该水性颜料油墨填充于圆珠笔中,用该笔在胶版纸上书写时,笔迹的浓度不十分均匀并有渗润。

参考例 2

30 将 36 份萘磺酸钠和甲醛的缩合物、329 份水、200 份二甘醇 200 份、5 份苯并三唑和 120 份炭黑混合后,用横型介质分散机使颜料充分分散,加 310

份水并充分搅拌，用超离心分离机除去颜料分散液中的粗颗粒，得到了水性颜料油墨。

使用填充该水性颜料油墨的圆珠笔在胶版纸上书写时，其书写感觉差，书写后立即浸入水中时有炭黑溶出。

- 5 根据本发明，提供了质量优良的水性颜料分散液，特别是提供高浓度、高表面张力的水性颜料分散液，当其填充书写用具而进行书写或在喷墨打印机印刷中使用，则没有渗润并在笔迹周边无污垢的清晰字迹或记录。

10 本发明水性颜料分散液具有优良耐水性和耐久性的笔迹或记录图像，使用填充该分散液的书写用具所进行的书写或以印刷机等记录装置进行的记录，中断时该书写用具和记录装置的顶端也不被堵塞，具有优良的油墨适合性。

此外，本发明使用的水溶性树脂、作为上述颜料的分散用树脂外，也可用作水性涂料、和水性粘合剂的材料。