

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93130276

※申請日期：93年10月06日

※IPC分類：C09D11/52(2006.01)

一、發明名稱：

(中) 顏料分散式噴墨墨水、墨水組、墨水槽、記錄單元、噴墨記錄裝置、噴墨記錄方法及製造顏料分散式噴墨墨水之方法

(英) Pigment-dispersed ink-jet ink, ink set, ink tank, recording unit, ink-jet recording apparatus, ink-jet recording process and production process of pigment-dispersed ink-jet ink

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 佳能股份有限公司

(英) CANON KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中) 1. 御手洗富士夫

(英) 1. MITARAI, FUJIO

地址：(中) 日本國東京都大田區下丸子三丁目三〇番二號

(英) 3-30-2, Shimomaruko, Ohta-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 西口憲治

(英) NISHIGUCHI, KENJI

國籍：(中) 日本

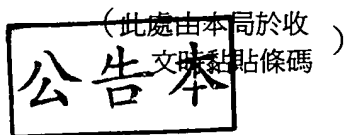
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/10/07 ; 2003-347808 有主張優先權



發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93130276

※申請日期：93年10月06日

※IPC分類：C09D11/52(2006.01)

一、發明名稱：

(中) 顏料分散式噴墨墨水、墨水組、墨水槽、記錄單元、噴墨記錄裝置、噴墨記錄方法及製造顏料分散式噴墨墨水之方法

(英) Pigment-dispersed ink-jet ink, ink set, ink tank, recording unit, ink-jet recording apparatus, ink-jet recording process and production process of pigment-dispersed ink-jet ink

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 佳能股份有限公司

(英) CANON KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中) 1. 御手洗富士夫

(英) 1. MITARAI, FUJIO

地址：(中) 日本國東京都大田區下丸子三丁目三〇番二號

(英) 3-30-2, Shimomaruko, Ohta-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 西口憲治

(英) NISHIGUCHI, KENJI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/10/07 ; 2003-347808 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於以高噴射安定性自噴墨口噴出的顏料分散式噴墨墨水、使用此顏料分散式墨水並可提供高品質彩色圖像的墨水組、墨水槽、記錄單元、噴墨記錄裝置、噴墨記錄方法及製造顏料分散式噴墨墨水之方法。

【先前技術】

目前的調查結果顯示，在噴墨記錄系統使用的墨水中，使用耐候性極佳的顏料作為墨水的著色材料可以改善此墨水在記錄介質上生成之記錄物件的耐候性。因為顏料不會溶解在噴墨墨水中，而是以分散在液體介質中的狀態存在，所以顏料分散式噴墨墨水自噴墨口噴出的噴射速度不安定，並且墨水的噴射安定性極低，因而造成墨水有時候無法自噴墨口噴出的現象。當墨水無法準確地撞擊在記錄介質上的預定位置時，生成的圖像就會有失序的現象。

另一方面，有人嘗試將某種非離子界面活性劑加至墨水中以改善噴射安定性（參考 Japanese Patent Application Laid-Open Nos. H05-140496 及 H07-207202）。

為了固定其速度並防止不同顏色之墨水間的溢流，對記錄介質具有高滲透性的噴墨墨水經常被使用。當圖像在普通紙或類似物上生成時，因為著色材料會滲入記

(2)

錄介質的內部，所以著色材料無法足量地固定在記錄介質的表面。具有良好著色能力的記錄物件因而難以提供。

爲了達到充分著色之目的，許多人針對以下提出看法，即，將反應性液體（其對墨水中的著色材料具有反應性）和墨水併用以生成圖像且反應性液體係於圖像生成時方與著色材料接觸，由是使得墨水中的著色材料澱積及聚集，並被固-液相分離成液體介質及著色材料以增加固定在記錄介質表面上之著色材料的量（參考 Japanese Patent Application Laid-Open No. H05-202328）。雖然彼種非離子界面活性劑係爲了改善上述的墨水噴射安定性而加至顏料分散式墨水中，但是其效果會依顏料及分散劑的種類而改變，因此，能夠確保足夠噴射安定性的界面活性劑相當少。此外，在一些例子中，以上述反應性液體達成的顏料聚集反應可能會受到阻礙，視所加入之非離子界面活性劑的種類而定。如上所述，當顏料分散式墨水係用以提供具有高耐候性的記錄物件時，噴墨口之噴射安定性的改善和記錄物件之著色性質的改善極難調合。

當以水溶性樹脂作爲使用顏料分散液之噴墨墨水的樹脂分散劑（在下文中僅稱爲"顏料分散液"）時，其中顏料係以樹脂分散劑分散在液體介質中，最好使用在水中具有較高溶解度的水溶性樹脂以確保噴射安定性得以達成（參考 Japanese Patent Application Laid-Open No.

(3)

H05-263029)。當以在水中具有高溶解度的樹脂作為樹脂分散劑時，樹脂分散劑對顏料的吸附性弱，所以會有難以確保分散安定性及儲存安定性之類的問題。

為了改善記錄介質上生成之記錄物件的耐水性與固定能力，有人提出除了樹脂分散劑之外，再加入 20℃ 下水中溶解度至多為 2 重量%的樹脂（Japanese Patent Application Laid-Open No. H05-331395），另有人提出加入不溶性樹脂的顆粒（Japanese Patent Application Laid-Open No. H05-25413）。但是，即使在這些提議中，其仍以在水中具有高溶解度的樹脂作為樹脂分散劑。如果除了樹脂分散劑之外，尚有低水溶性樹脂的加入，則生成之墨水的噴射安定性會劣變，墨水在記錄介質上的撞擊準確度因而降低，且生成的記錄物件會有失序的現象。

分散在溶液中的細粒（如墨水中的顏料）係藉細粒間的凡得瓦吸引力、細粒表面上靜電荷產生的靜電排斥力、吸附至細粒表面之樹脂與界面活性劑因立體遮蔽產生的排斥力而保持在分散態。提到凡得瓦吸引力就想到 Hamaker 常數，並且凡得瓦吸引力可由細粒的此常數及其粒徑算得。另一方面，靜電排斥力的作用程度可由量測細粒的 ζ 電位而決定。迄今，許多有關顏料分散式噴墨墨水的議題已為人提出，例如以界定靜電排斥力（即 ζ 電位）的方式改善內含於墨水中之顏料的分散安定性與墨水的噴射安定性。至於吸附至細粒表面之樹脂與界

(4)

面活性劑因立體遮蔽產生的排斥效應，目前尚未建立評估方法，並且此立體遮蔽所產生的排斥因子對顏料分散式噴墨墨水的影響尚未經過充分的調查。

【發明內容】

因此，本發明之目的係提供顏料分散式噴墨墨水、墨水組（其可在記錄介質上提供良好耐候性之記錄物件、確保良好的噴射安定性與儲存安定性、防止記錄物件因撞擊準確度降低而致失序的現象）、反應性墨水組（其可在記錄介質上提供著色性質得以確保的記錄物件）、墨水槽、記錄單元、噴墨記錄裝置、噴墨記錄方法及顏料分散式噴墨墨水的製造方法。

以上目的可藉本發明達成，說明如下。

本發明的一個面向係提供包含顏料及樹脂分散劑的顏料分散式噴墨墨水，其中樹脂分散劑是乙烯基共聚物，其酸值為 50 毫克 KOH/克或以上且其在含有 KOH（其量為酸值的 1.5 倍）之鹼液中的溶解度至多為 3 重量%，並且以黏彈性計測得的墨水黏度特性滿足以下關係：

$$1.1 \leq \left(20^\circ\text{C} \text{ 及 剪速率 } 0.5 \text{ 秒}^{-1} \text{ 下測得的墨水黏度} \right) / \left(20^\circ\text{C} \text{ 及 剪速率 } 100 \text{ 秒}^{-1} \text{ 下測得的墨水黏度} \right) \leq 2.0。$$

本發明的另一面向係提供包含多款墨水的墨水組，其中至少一款墨水是上述的墨水。

本發明的另一面向係提供由含墨水構件組成的墨水槽，其含有上述的顏料分散式噴墨墨水。

(5)

本發明的另一面向係提供包含上述顏料分散式噴墨墨水及噴墨記錄頭（供噴射墨水用）的記錄單元。

本發明的另一面向係提供包含上述顏料分散式噴墨墨水及噴墨記錄頭（供噴射墨水用）的噴墨記錄裝置。

本發明的另一面向係提供噴墨記錄方法，其包含藉噴墨法將顏料分散式噴墨墨水噴射在記錄介質上之步驟。

本發明的另一面向係提供上述顏料分散式噴墨墨水的製法，其包含將顏料加至含鹼液（其含有的 KOH 量為墨水中所含樹脂分散劑之酸值的 1 至 1.5 倍）與樹脂分散劑的親水性介質中之步驟。

【實施方式】

以下將以較佳實施例對本發明做更為詳細的說明。

依據本發明之顏料分散式噴墨墨水包含顏料及樹脂分散劑。樹脂分散劑是乙烯基共聚物，其酸值為 50 毫克 KOH/克或以上且其在含有 KOH（其量為酸值的 1.5 倍）之鹼液中的溶解度至多為 3 重量%。以黏彈性計測得的墨水黏度特性滿足以下關係：

$$1.1 \leq \left(20^{\circ}\text{C} \text{ 及 剪速率 } 0.5 \text{ 秒}^{-1} \text{ 下測得的墨水黏度} \right) / \left(20^{\circ}\text{C} \text{ 及 剪速率 } 100 \text{ 秒}^{-1} \text{ 下測得的墨水黏度} \right) \leq 2.0$$

首先對依據本發明之顏料分散式噴墨墨水（在下文中亦稱為“墨水”或“顏料分散式墨水”）的黏度特性評估做

(6)

說明。

使用於本發明中的名詞"黏度特性"係指藉改變剪速率之方式測得的墨水黏度的改變，並且黏度特性係以 Brookfield 型黏度計或黏彈性計（電流計）測得。

如上所述，分散於溶液中的細粒（如墨水中的顏料）係藉細粒間的凡得瓦力、細粒表面上靜電荷所產生的靜電排斥力及吸附至細粒表面之樹脂與界面活性劑的立體遮蔽所產生的排斥力保持在分散態。本發明人推論當吸附至細粒表面之樹脂與界面活性劑的薄層厚度變大時，立體遮蔽所產生的排斥力會變為主要的作用力。當吸附層的厚度變大時，即使粒徑相同且顏料的體積濃度相同，包括吸附層的體積濃度亦會變高，由 Einstein 黏度方程式 $[\eta = \eta_0 \times (1 + 2.5 \phi)]$ 可以推演出分散液的黏度變高，其中 η 是分散液的黏度， η_0 是分散介質的黏度，且 ϕ 是顏料的體積濃度。

但是，當吸附層是由樹脂及界面活性劑的分子與水合至這些物質的水分子所生成時，一般認為在動力學上其結構為脆弱。因此，吸附層的分子定向在量測條件下（黏度量測時轉速高，即，剪速率高，在本發明中為 100 秒^{-1} ；在下文中亦以 100 s^{-1} 提及）易被旋轉產生的流動所破壞，所以吸附層難以對顏料顆粒的體積增量做出貢獻，並且當黏度增加時，體積增量亦難以測得。另一方面，當轉速變低時，即剪速率低（在本發明中為 0.5 秒^{-1} ；在下文中亦以 0.5 s^{-1} 提及），吸附層的分子定向難以

(7)

破壞。因此，咸認為細粒體積增量所產生的黏度增加可被測得。當高剪速率與低剪速率間的黏度比較高時，一般認為立體遮蔽所產生的效應較大。

本發明人以此想法為基礎並進行調查。結果發現當高剪速率與低剪速率間的黏度比滿足以下關係時，吸附至顏料顆粒表面之樹脂與界面活性劑的立體遮蔽所產生的排斥效應可以改善噴墨特性，特別是噴射安定性，本發明亦因此一發現而完成。

$1.1 \leq (\text{在溫度 } 20^{\circ}\text{C 及剪速率 } 0.5 \text{ 秒}^{-1} \text{ 的條件下測得的墨水黏度}) / (\text{在溫度 } 20^{\circ}\text{C 及剪速率 } 100 \text{ 秒}^{-1} \text{ 的條件下測得的墨水黏度}) \leq 2.0。$

以下將對本發明中用於將顏料分散在液體介質中的樹脂分散劑做說明。

此樹脂分散劑是乙烯基共聚物，其酸值為 50 毫克 KOH/克或以上且其在 KOH 含量為酸值 1.5 倍之鹼液中的溶解度至多為 3 重量%。

當酸值落在以上範圍內時，此共聚物的溶解度會提高並具有極佳的分散性。因此，生成之墨水的噴射安定性與儲存安定性均得到改善。此外，當乙烯基共聚物係用於所謂的反應性系統時，即，極性與分散劑極性相反的物质（例如，多價金屬離子）係用於聚集顏料並由是達成高著色能力（其將在下文中詳細說明），其亦有可能具有極佳的反應性，因為此時存在許多反應點。在本發明中，酸值以至少為 200 毫克 KOH/克為較佳，因為鹼

(8)

液中的溶解度或分散安定性可以更為提高。在本發明中，酸值以至多為 300 毫克 KOH/克為較佳。如果酸值超過 300 毫克 KOH/克，則生成之顏料分散液的黏度會變得太高而有可能使得噴射劣化，並且顏料分散液對水的親和性會變得太高而有可能使得生成之列印品的耐水性降低。

鹼液中的溶解度係控制在以上範圍，由是防止溶解度變得太高。極佳的噴射安定性及儲存安定性因而得以達成。此外，當此乙烯基共聚物係用於上述的反應性系統時，其可以獲得極佳的反應性。

如上所述，本發明所指定的組成係以協同的方式作用，由是本發明宣稱的效果得以達成。

在本發明中，酸值係以習知的方法實施量測，例如 JIS K 5601 指定的方法。在本發明中，當樹脂分散劑被加至 KOH 含量為酸值 1.5 倍的鹼液中並且其濃度至多為 3 重量%且生成的溶液係以目視觀察時，定義"樹脂分散劑的溶解度至多為 3 重量%"係以濁度判斷。生成之溶液的濁度係指樹脂分散劑的溶解度至多為 3 重量%。

使用於本發明中之樹脂分散劑的重量平均分子量以 1,000 至 30,000 為較佳，並以 3,000 至 15,000 為最佳。在本發明中，重量平均分子量係以凝膠滲透層析法(GPC)測得，並且其數值係以聚苯乙烯計之數值。本發明下述的所有重量平均分子量均為以聚苯乙烯計且以 GPC 測得之數值。

(9)

此樹脂之實例包括至少一個選自具有羧基之乙烯基單體（例如丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸（馬來酸酐）、衣康酸及富馬酸）的單體與下述另一單體行共聚作用製得的共聚物。

在本發明中，用於生成乙烯基共聚物以作為樹脂分散劑的另一單體可以是任一單體，只要其可以和乙烯基單體行共聚作用即可。其實例包括具有芳族官能基的乙烯基單體，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸苯甲酯、乙烯基萘、4-乙烯基苯甲酸、苯甲酸乙烯酯及 N-乙烯基吡啶、（甲基）丙烯酸酯例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯及（甲基）丙烯酸環己酯、丙烯醯胺單體例如（甲基）丙烯醯胺、N-羥甲基（甲基）丙烯醯胺及 N,N-二甲胺基丙基（甲基）丙烯醯胺、乙烯基單體例如 N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基甲醯胺及乙酸乙烯酯與其氧化乙烯或氧化丙烯改質之化合物。其中以具有芳族官能基之乙烯基單體製得的共聚物作為樹脂分散劑為較佳。

使用於本發明中的樹脂分散劑以下述的樹脂分散劑為最佳。更特定言之，其為具有疏水性主鏈與親水性側鏈的接枝聚合物，其中側鏈的重量平均分子量為 300 至 2,000，並且接枝聚合物本身的重量平均分子量與側鏈的重量平均分子量以滿足以下關係為最佳。

$4 \leq (\text{接枝聚合物本身的重量平均分子量}) / (\text{接枝聚合物之側鏈的重量平均分子量}) \leq 20$ 。

(10)

在本發明中，此接枝聚合物最好是乙烯基共聚物。

接枝聚合物之側鏈的重量平均分子量以 300 至 1,500 為更佳。如上所述，接枝聚合物本身的重量平均分子量以 1,000 至 30,000 為較佳，並以 3,000 至 15,000 為最佳。

在本發明中，樹脂分散劑的聚合度分佈性 (polydispersity) 以至多為 3.5 為較佳，並以 1 至 3 為最佳。在本發明中，分散劑的分子量可能會影響生成之顏料分散式墨水之噴射安定性與著色能力的改善效果。因此，使用高聚合度分佈性的聚合物（即，具有多種分子量的聚合物）會使本發明之效果難以達成。在本發明中，聚合度分佈性可由（聚合物的重量平均分子量）/（聚合物的數均分子量）測得。如同重量平均分子量一般，數均分子量可由 GPC 測得。本發明下述的所有數均分子量均為以聚苯乙烯計且以 GPC 測得之數值。

此接枝聚合物的結構中最好具有離子基團。離子基團的實例包括羧基、磺基、亞磺基與膦基。

自具有疏水性官能基之單體選擇至少一個單體作為構成疏水性主鏈的單體是必要的做法。具有疏水性官能基之單體的實例包括具有芳族官能基的乙烯基單體，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、（甲基）丙烯酸苯甲酯、乙烯基萘、4-乙烯基苯甲酸、苯甲酸乙烯酯及 N-乙烯基吡啶、（甲基）丙烯酸酯例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯及（甲基）丙

(11)

酸環己酯、乙烯基單體例如乙酸乙烯酯與其氧化乙烯或氧化丙烯改質之化合物。

自以下親水性單體選擇至少一個單體作為構成親水性側鏈之親水性單體是生成親水性部分的必要條件，即，具有羧基的單體例如丙烯酸、甲基丙丁烯酸、馬來酸（馬來酸酐）、衣康酸及富馬酸、具有羥基的單體例如（甲基）丙烯酸的羥烷酯與多元醇（例如乙二醇）的一（甲基）丙烯酸酯、氧化乙烯及氧化丙烯的（甲基）丙烯酸酯、丙烯醯胺單體例如（甲基）丙烯醯胺、N-羥甲基（甲基）丙烯醯胺及 N,N-二甲胺基丙基（甲基）丙烯醯胺、N-乙基乙醯胺與 N-乙基甲醯胺。

形成主鏈的單體亦可以由親水性單體構成，只要其不會對疏水性造成不利的影響即可。但是，當構成主鏈之疏水性單體的比例低時，生成的接枝聚合物會變得難以吸附至顏料顆粒上，所以分散性無法完全達成，且分散安定性與噴射安定性可能會降低。因此，構成主鏈之疏水性單體基於構成主鏈之所有單體的重量比至少為 60 重量%。

構成側鏈的單體亦可以由疏水性單體組成，只要其不會對親水性造成不利的影響即可。但是，當構成側鏈之親水性單體的比例低時，生成的接枝聚合物在親水性介質中的溶解度會降低，所以顏料在親水性介質中的分散態易變得不安定，生成的墨水自噴墨頭噴出時，其噴射安定性可能會受到損害。因此，構成側鏈之親水性單

(12)

體基於構成側鏈之所有單體的重量比至少為 60 重量%

。為使反應性液體具有反應性（此將在以下說明），具有羧基之單體在構成側鏈之所有單體中的比例最好至少為 30 重量%。

此含有羧基的單體最好是丙烯酸。當使用丙烯酸時，側鏈之重量平均分子量的範圍（其中極佳的噴射安定性得以達成）可較其他含有羧基之單體者為廣泛。

使用於本發明中的接枝聚合物可以利用任何習知的方法合成而得，例如 graft-from 法（支鏈單體聚合自主鏈聚合物）、graft-onto 法（支鏈聚合物鍵結至主鏈聚合物）或 graft-through 法（巨單體法，主鏈單體和支鏈聚合物進行共聚作用）。其中，巨單體法因為主鏈聚合物已知且聚合物易於設計，所以其是最有效且多用途的方法。

在本發明中，樹脂分散劑基於顏料分散式墨水之總重量的含量最好在 0.1 至 15 重量%的範圍內。多個樹脂分散劑可以視需要合併使用或者不同種類的樹脂分散劑可依所用的顏料分別使用。最適的樹脂分散劑係依所用的顏料選用，由是生成的墨水自噴墨口噴出時的噴射安定性及分散安定性均可以得到顯著地改善。

在本發明中，除了本發明所指定的樹脂分散劑之外，其他的水溶性樹脂亦可以單獨使用或者任意組合使用，只要其不會對本發明的標記效果造成不利的影響即可

(13)

。可用的水溶性樹脂之實例包括（甲基）丙烯酸樹脂、聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚胍、纖維素及其改質產物、聚乙烯醇及聚烯烴。這些水溶性樹脂最好以幾乎等同於或低於依據本發明之樹脂分散劑的量加至顏料分散式墨水中。

依據本發明之顏料分散式墨水的著色劑是顏料。顏料可以是無機顏料或有機顏料。墨水中顏料基於墨水總重量的含量最好為 1 至 20 重量%，並以 2 至 12 重量%為最佳。

使用於本發明中之顏料的具體實例可以是以下顏料。

可提及的黑色顏料之實例如碳黑。最好使用依據高爐法 (furnace process) 或槽法 (channel process) 製得且具有以下性質者作為此碳黑，即，吸油性為 40 至 200 毫升/100 克（以 DBP 測得）、主粒徑為 11 至 40 毫微米 (nm)、比表面積為 50 至 400 平方米/克（依據 BET 法測得）、揮發份為 0.5 至 10% 且 pH 為 2 至 10。

具有上述性質之市售碳黑的實例包括 No. 2300、No. 900、No. 950、MCF 88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA 7、MA 8 及 No. 2200B（以上均為 Mitsubishi Chemical Industries Limited 之產品）、RAVEN 1255（Columbian Carbon Co. 之產品）、REGAL 400R、REGAL 330R、REGAL 660R 及 MOGUL L（以上均為 Cabot Company 之產品）及 Color Black FW1、Color Black

(14)

FW285、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S160、Printex 35、HIBLACK 900、HIBLACK 890 與 Printex U (以上均為 Degussa 之產品)。所有這些市售的碳黑產品均可用於本發明中。

黃色顏料的實例包括 C.I. Pigment Yellow 1、C.I. Pigment Yellow 2、C.I. Pigment Yellow 3、C.I. Pigment Yellow 13、C.I. Pigment Yellow 16、C.I. Pigment Yellow 74、C.I. Pigment Yellow 83、C.I. Pigment Yellow 110 及 C.I. Pigment Yellow 128。

洋紅色顏料的實例包括 C.I. Pigment Red 5、C.I. Pigment Red 7、C.I. Pigment Red 12、C.I. Pigment Red 48(Ca)、C.I. Pigment Red 48(Mn)、C.I. Pigment Red 57(Ca)、C.I. Pigment Red 112 及 C.I. Pigment Red 122。

青綠色顏料的實例包括 C.I. Pigment Blue 1、C.I. Pigment Blue 2、C.I. Pigment Blue 3、C.I. Pigment Blue 15 : 3、C.I. Pigment Blue 15 : 4、C.I. Pigment Blue 15 : 6、C.I. Pigment Blue 16、C.I. Pigment Blue 22、C.I. Vat Blue 4 及 C.I. Vat Blue 6。

但是，顏料不限於本發明中的以上顏料。除了上述顏料之外，新製者（例如自分散顏料）當然亦可使用。

除了上述組份之外，依據本發明之顏料分散式噴墨水尚含有液體介質。液體介質以使用親水性介質為較佳。至於親水性介質，則以使用水與水溶性有機溶劑的混合溶劑為較佳。至於水，則以使用離子交換水（去離

(15)

子水) 為較佳，不要使用含有多種離子的自來水。

與水併用的水溶性有機溶劑的實例有：具有 1 至 4 個碳原子的烷基醇類，例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇及第三丁醇；醯胺類例如二甲基甲醯胺及二甲基乙醯胺；酮類及酮醇類例如丙酮及雙丙酮醇；醚類例如四氫呋喃及二噁烷；聚伸烷二醇類例如聚乙二醇及聚丙二醇；伸烷基部分具有 2 至 6 個碳原子的伸烷二醇類，例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三甘醇、硫二甘醇、己二醇及二甘醇；1,2,6-己三醇；甘油；多元醇的低碳烷基醚，例如甲氧基（或乙氧基）乙醇、單甲醚（或單乙醚）一縮貳[乙二醇]及三甘醇一甲醚（或一乙醚）；N-甲基-2-吡咯烷酮；2-吡咯烷酮；1,3-二甲基-2-咪唑烷二酮。在這些水溶性有機溶劑中，以多元醇（例如二甘醇）及多元醇的低碳烷基醚（例如三甘醇一甲醚或一乙醚）為較佳。

墨水中的上述水溶性有機溶劑基於墨水總重量的含量以 3 至 50 重量%為較佳，並以 3 至 40 重量%為最佳，而所用的水基於墨水總重量的含量以 10 至 90 重量%為較佳，並以 30 至 80 重量%為最佳。

在依據本發明的顏料分散式墨水中，因為顏料顆粒間有靜電排斥力，所以墨水最好整體調整至中性或鹼性，由是顏料的分散安定性得以提高，且墨水可有極佳的長期儲存性。但是，在此例中，pH 以調整到 7 至 10 為較佳，因為過高的鹼性可能會對噴墨記錄裝置的多個零

(16)

件造成腐蝕。

除了上述組份之外，界面活性劑、消泡劑、防腐劑等亦可以視需要加至依據本發明的墨水中以提供墨水所需的物理性質。具體而言，作為加速滲透劑的界面活性劑必須適量加入以使墨水中的液體組份滲入記錄介質中。例如，加入量以 0.05 至 10 重量%為較佳，並以 0.5 至 5 重量%為更佳。至於陰離子界面活性劑，最好使用習知的界面活性劑，例如羧酸鹽型、硫酸鹽型、磺酸鹽型及磷酸酯型界面活性劑。

以下將對包含上述組份之墨水的製造方法做說明。顏料先加至分散介質中，再將混合物施以攪拌，此分散介質係由至少含有乙烯基共聚物作為樹脂分散劑的親水性介質與水共同組成。再依據下述的分散方法實施分散處理，並視需要實施分級處理（例如離心）以去除粗顆粒而達到所欲的顏料分散。適當地選用上述的膠料及該等添加組份並將其加至分散液。生成的混合物經過攪拌，即製得依據本發明的墨水。

如上所述的作為樹脂分散劑的此乙烯基共聚物未完全溶解於鹼液中，為提高對分散介質的親和性，此時必須加入鹼。使用於此例中之鹼的實例包括有機胺例如一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、胺甲基丙醇及 N,N-二甲基乙醇胺、氨，與無機鹼例如氫氧化鉀及氫氧化鈉。具體而言，顏料最好加至含鹼液及樹脂分散劑的親水性介質中，鹼液所含的 KOH 量為樹脂分散劑之酸值的 1 至

(17)

1.5 倍。

在上述製法中，溶解乙烯基共聚物（其係作為樹脂分散劑以將顏料分散於墨水中）的親水性介質可以加至分散介質中。使用於此例中的親水性介質可以是任何介質，只要其能夠溶解乙烯基共聚物即可。親水性介質的實例有低碳醇類例如甲醇、乙醇、1-丙醇或2-丙醇，乙二醇類例如二甘醇或雙- β -羥基-正-丙醚，乙二醇醚類例如甲氧基乙醇、乙氧基乙醇、單甲醚·一縮貳[乙二醇]、單乙醚·一縮貳[乙二醇]、單甲基醚丙二醇、單乙基醚丙二醇、雙- β -羥基-正-丙醚單甲醚或雙- β -羥基-正-丙醚單乙醚，酮類例如甲基乙基酮，或環狀醚類例如四氫呋喃。這些親水性介質可以和含有離子交換水或類似物的溶劑預先混合，然後樹脂分散劑再溶解於其中，或者樹脂分散劑可以預先溶解於這些親水性介質中，生成的溶液再和含有離子交換水或類似物的溶劑混合。

當親水性介質必須加以去除以提高生成之墨水的分散安定性時，僅需要在分散處理之後將分散液的 pH 加以酸化以使包括顏料的固體聚集，或者將分散液施以離心以實施固-液分離，即可去除親水性介質，然後再將固體分散在所欲的水溶液中即製得墨水。當製造含顏料的墨水時，在含顏料的親水性介質攪拌之前，最好先實施至少 30 分鐘的預混合以進行分散處理。此預混合作業以實施為較佳，因為其可以改善顏料表面的潤濕性並幫助分散劑吸附至顏料表面。

(18)

任何習用的分散機均可用於將顏料分散在分散介質中。其實例包括球磨機、碾磨機及混砂機。其中以使用高速混砂機為較佳。高速混砂機的實例包括 Super Mill、Sand Grinder、Beads Mill、Agitator Mill、Grain Mill、Dyno Mill、Pearl Mill 及 Coball Mill (以上均為商品名)。

當依據本發明之顏料分散式墨水係用於噴墨記錄法時，為了防止堵塞，通常會使用具有最適顆粒尺寸分佈的顏料。至於獲得具有所欲顆粒尺寸分佈之顏料的方法，可以提及的技術有：其中分散機中之研磨介質的尺寸變小，其中研磨介質的填密速率變高，其中加工時間變長，其中卸出速率變低，其中分級係於研磨之後以過濾器、離心分離器或類似物實施，及其中以上方法係合併使用。

以下將對依據本發明的反應性墨水組做說明。依據本發明的反應性墨水組是包含至少一種顏料分散式噴墨墨水與反應性液體（其含有對顏料分散式墨水具反應性的反應物）的反應性墨水組，其中顏料分散式墨水是上述依據本發明的顏料分散式噴墨墨水或者包含此墨水的墨水組。如上所述，依據本發明的顏料分散式噴墨墨水極適合用於反應性系統中，因為所用的樹脂分散劑具有極高的反應性，所以極佳的著色能力得以達成。

以下將對使用於本發明中的反應性液體做說明。多價金屬鹽最適合作為反應物，其係內含於本發明所用的

(19)

反應性液體中並對墨水具反應性。多價金屬鹽係由二價或更高價的金屬離子與鍵結至多價金屬離子的陰離子形成。多價金屬離子的實例包括二價金屬離子，例如 Ca^{+2} 、 Cu^{+2} 、 Ni^{+2} 、 Mg^{+2} 及 Zn^{+2} ，及三價金屬離子，例如 Fe^{+3} 及 Al^{+3} 。陰離子的實例包括 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 。爲了立即反應以生成聚集膜，多價金屬離子在反應性液體中的總電荷密度最好是極性相反的離子之總電荷密度的至少兩倍。

本發明中所用的反應性液體係以溶解或分散於親水性介質中的狀態使用。構成本發明中所用反應性液體的水溶性有機溶劑之實例包括醯胺類例如二甲基甲醯胺及二甲基乙醯胺；酮類例如丙酮；醚類例如四氫呋喃及二噁烷；聚伸烷二醇類例如聚乙二醇及聚丙二醇；伸烷二醇類例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三甘醇、硫二甘醇、己二醇及二甘醇；1,2,6-己三醇；多元醇的低碳烷基醚，例如甲氧基乙醇、單甲醚一縮貳[乙二醇]及三甘醇一甲醚；一元醇例如乙醇、異丙醇、正丁醇及異丁醇；甘油、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基咪唑烷二酮、三乙醇胺、伸丁砜及二甲亞砜。水溶性有機溶劑在本發明所用反應性液體中的含量未有特別的限制。但是，其基於反應性液體之總重量的含量以5至60重量%爲較佳，並以5至40重量%爲最佳。當反應性液體的表面張力被調整至高於墨水的表面張力時，在墨水撞擊記錄介質之前，反應性液體得以避免滲入記錄介質中。此反應性液體以

(20)

使用為最佳，因為其可以有效地和墨水反應。

除了上述組份之外，添加劑亦可以視需要摻入本發明所用的反應性液體中，例如黏度修飾劑、pH 調整劑、防腐劑及抗氧化劑。但是必須小心選擇界面活性劑（其係作為加速滲透劑）及其加入量以使反應性液體對記錄介質的滲透性得到控制。使用於本發明中的反應性液體以無色為更佳，但是也可以有顏色，只要當其與墨水在記錄介質上混合時，各彩色墨水的色調不會改變即可。至於上述此反應性液體的較佳物性範圍，溫度約 25℃ 下的黏度最好控制在 1 至 30 cP (mPa · s)。

至於以依據本發明之墨水實施記錄的較佳記錄裝置，可提及者有：其中對應於記錄訊號的熱能或機械能係施加至記錄頭內的墨水，記錄頭具有含墨水的部件，其分別含有這些墨水，並且墨滴係藉此種能量產生。

圖 1 例舉噴墨記錄裝置的實例，其中併入此噴墨頭。在圖 1 中，參考數字 61 表示刮板，其係作為擦拭元件且其一端為刮板固定元件所固定並形成懸臂樑。刮板 61 的位置鄰近記錄頭工作的區域，並且在圖 1 所示的實施例中，刮板 61 的固定方式使得其伸入記錄頭移動的路徑中。參考數字 62 表示蓋子，其係位於鄰近刮板 61 的零點位置，此蓋子的建構方式使得其移動方向與記錄頭的移動方向垂直，並和噴口面接觸以覆蓋之。圖 1 中的參考數字 63 表示吸墨元件，其與刮板 61 鄰接，並且其固定方式和刮板 61 相似，即伸入記錄頭移動的路徑中

(21)

上述刮板 61、蓋子 62 及吸墨元件 63 構成噴射回復部分 64，其中刮板 61 及吸墨元件 63 自噴口面移除水、灰塵、污物及 / 或類似物。參考數字 65 表示記錄頭，其具有產生噴射能量的裝置並將墨水噴在方向與噴口面（其備有噴墨口）相對的記錄介質上以實施記錄。參考數字 66 表示滑動架，記錄頭 65 即位於其上，因此可以移動。滑動架 66 係以可滑動的方式和導桿 67 相扣並以其一部分和馬達 68 驅動的皮帶 69 相接。滑動架 66 可以沿著導桿 67 移動，因此，記錄頭 65 可由記錄區移出並移向鄰近彼的區域。

參考數字 51 及 52 分別表示進紙部件（記錄介質即自彼送入）及馬達（未顯示）驅動的進紙滾筒。因為具有此構造，記錄介質是送至與記錄頭噴口面相對的位置，並隨記錄的進行由出紙區（其備有出紙滾筒 53）送出。

在以上結構中，當記錄頭 65 完成記錄並回到其零點位置時，噴射回復部分 64 中的蓋子 62 會自記錄頭 65 的移動路徑撤回，並且刮板 61 仍伸入移動路徑中。因此，記錄頭 65 的噴口面被施以擦拭。當蓋子 62 與記錄頭 65 的噴口面接觸並覆蓋彼時，蓋子 62 會移動至記錄頭 65 的移動路徑中。

當記錄頭 65 自其零點位置移動至記錄起始位置時，蓋子 62 和刮板 61 係位於上述擦拭時的相同位置。因此

(22)

，記錄頭 65 的噴口面在此移動時亦被施以擦拭。當記錄完成或記錄頭 65 回復至待噴狀態時，以及當記錄頭 65 在記錄區域間移動以執行記錄時，記錄頭 65 均會移動至其零點位置，期間其係以固定時隔移動至鄰近各記錄區的零點位置，其中噴口面係依據此動作被施以擦拭。

圖 2 是顯示範例墨水匣 45 的剖面圖，其中經由進墨元件送至噴墨頭的墨水係內含於諸如小管中。參考數字 40 表示含有欲送入之墨水的墨水容器部，此處以墨水袋例舉示範。其一端有橡膠製成的塞子 42。針（未顯示）可插入此塞子 42 中以使墨水袋 40 中的墨水可以送至噴墨頭。參考數字 44 表示接收廢墨的吸墨元件。

使用於本發明中的噴墨記錄裝置不限於如上所述的裝置，其中噴墨頭及墨水匣係分別提供。因此，其中這些元件係以整體方式形成的裝置（如圖 3 所示）亦可以使用。在圖 3 中，參考數字 70 表示記錄單元，其內部具有含墨水的墨水容器部，例如吸墨元件。記錄單元 70 的建構方式使得此吸墨元件中的墨水以墨滴的型態經由具有多個孔口的記錄頭 71 噴出。參考數字 72 表示連通記錄單元內部與大氣的空氣通路。此記錄單元 70 係用以替代圖 1 所示的記錄頭 65，並且是以可分開的方式裝在滑動架 66 上。

圖 4 顯示能夠架在上述噴墨記錄裝置上的噴墨匣。此實施例中的墨水匣 1012 是連續型式，並且其主要部件

(23)

是由噴墨記錄頭 100 及含有液體（例如墨水）的液槽 1001 構成。噴墨記錄頭 100 有多個噴射液體的噴射孔 832，並且液體（例如墨水）係由液槽 1001 經液體進料通路（未顯示）流入液體噴射頭 100 中的共用液體室。圖 4 中之墨水匣的建構方式使得噴墨記錄頭 100 及液槽 1001 係以整體的方式形成，並且液體可以視需要供應至液槽 1001 的內部。但是，液槽 1001 以可替代的方式連結至此液體噴射頭 100 之結構亦可被採用。

在下文中將利用以下實例與比較例對本發明做具體說明。但是，本發明不被這些實例所限制。附帶一提，使用於以下實例中的“份數”及“%”係指重量份及重量%，除非特別指明。

實例 1：

（巨單體 M1 的合成）

將 2 份 3-氫硫基丙酸及 80 份丙烯酸第三丁酯逐滴加至 500 份 1-甲氧基-2-丙醇中並在氮氣壓及 75°C 下聚合 3 小時。此處係以偶氮雙異丁腈作為起始劑。再將 10 份甲基丙烯酸環氧丙酯、0.01 份對苯二酚及 0.05 份 N,N-二甲基十二烷基胺加至生成的溶液中並在 90°C 下反應 5 小時。由是生成的反應產物在 1,000 份己烷中顯形以藉沉澱純化作用去除未反應的化合物。純化產物溶解於 500 份 10%KOH 乙醇溶液中以將第三丁基施以水解處理，水解產物再於 1,000 份己烷中顯形以藉沉澱純化作用去除雜

(24)

質，由是製得丙烯酸之巨單體 M1。巨單體 M1 之重量平均分子量為 630。

(接枝聚合物 G1 之合成)

將 30 份以固體計之巨單體 M1 及 70 份苯乙烯加至 500 份 1-甲氧基-2-丙醇中並在氮氣壓及 75°C 下反應 2 小時，此處係以偶氮雙異丁腈作為起始。由是生成之反應產物在 1,000 份己烷中顯形以藉沉澱純化作用去除未反應之化合物並在減壓下乾燥，即製得接枝聚合物 G1。此接枝聚合物 G1 係作為分散劑且其重量平均分子量為 5,800，數均分子量為 2,800，聚合度分佈性為 2.1 且酸值為 222 毫克 KOH/克。將 1 份以上製得之接枝聚合物 G1 和 33 份 KOH 水溶液（有 0.34 份 KOH 溶解於其中）混合，生成之混合物含有 2.9% 之聚合物且 KOH 在鹼液中之量為聚合物酸值之 1.5 倍，混合物攪拌 24 小時。因為即使攪拌之後，KOH 溶液仍呈現混濁狀態，因此接枝聚合物 G1 不溶解，聚合物之溶解度至多為 3%。

(顏料分散液 P1 之製備)

接枝聚合物 G1	15 份
丙二醇一甲基醚	50 份
離子交換水	200 份
氫氧化鉀	1 份

(25)

混合以上組份並完全溶解樹脂之後，再加入 30 份 Pigment Blue 15:3 並將組份預混 30 分鐘。其後，生成的預混物在以下條件下施以分散處理。

分散機	磨砂機 (Igarashi Kikai K.K. 製造)
研磨介質	鋳珠 (直徑：1 毫米)
研磨介質的填密速率	75% (以體積計)
研磨時間	3 小時

固體藉酸的沉澱作用自溶劑分離，再將 1% KOH 水溶液加至固體，使其固體濃度為 1.5%，即製得顏料分散液 P1。

(顏料分散式墨水 C1 的製備)

顏料分散液 P1	30 份
甘油	5 份
二甘醇	5 份
異丙醇	5 份
Acetylenol EH (商品名， Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.之產品)	1 份
離子交換水	54 份

以上組份混合後即製得顏料分散式墨水 C1。

(26)

(墨水的黏度量測及黏度比的評估)

顏料分散式墨水 C1 的黏度特性係以黏彈性計 MCR300 (商品名, Paar Physica Co. 製造) 測定。至於量測系統, 則使用同軸雙圓柱 W gap DG42/T200/XL/Q1, 量測系統並以恆溫器保持在 20°C。改變轉速以改變剪速率, 由是測定顏料分散式墨水 C1 的黏度特性。黏度比係由顏料分散式墨水 C1 在剪速率 0.5 秒⁻¹ 及 100 秒⁻¹ 下測得的黏度依據以下方程式算得。其結果為 1.28。

黏度比 = (20°C 及 0.5 秒⁻¹ 下測得的墨水黏度) / (20°C 及 100 秒⁻¹ 下測得的墨水黏度)

(接枝聚合物之分子量與組成的分析方法)

以下將對內含於顏料分散式墨水 C1 中的樹脂分散劑之分子量及組成的分析方法做說明。

將顏料分散式墨水 C1 以鹽酸實施沉澱處理, 再將製得的固體懸浮在四氫呋喃中以萃取聚合物, 然後在 40,000 rpm 下離心 1 小時以沉澱出顏料, 另收集聚合物溶解於其中的上澄液。為了進一步收集聚合物, 再將沉澱物懸浮於四氫呋喃中並重覆實施數次離心。將 1 份由是製得的聚合物溶液以己烷實施沉澱及純化, 量測聚合物的重量平均分子量 (Mw)。結果發現其為 5,800。NMR 光譜顯示聚合物是由苯乙烯及丙烯酸組成。因為苯乙烯及丙烯酸的峰強度會隨溶劑的不同而改變, 經發現此聚合物不為無規共聚物。

(27)

將先前製得的聚合物之四氫呋喃溶液以 20% 氫氧化鉀水溶液實施水解處理並用鹽酸中和，再以管柱層析法將兩個組份純化及分離出來。量測由是製得之聚合物 x 與聚合物 y 的重量 (W_x 及 W_y)。結果測得 W_x 為 0.32 克且 W_y 為 0.22 克。聚合物的組成係由聚合物 x 與聚合物 y 的個別 NMR 光譜施以分析。結果發現聚合物 x 為聚苯乙烯且聚合物 y 為聚丙烯酸。聚苯乙烯及聚丙烯酸的重量平均分子量 (M_{wx} 及 M_{wy}) 分別為 3,200 及 630。由重量平均分子量 (M_{wx} 及 M_{wy}) 及重量 (W_x 及 W_y) 算得聚苯乙烯對聚丙烯酸的莫耳比 ($M_x/M_{wx} : M_y/M_{wy}$) 為 1:3.5。因為兩組份間的莫耳比低於 1:2，所以此聚合物不是嵌段聚合物，而是接枝聚合物，其中聚苯乙烯形成主鏈，聚丙烯酸形成側鏈，並且聚合物中的支鏈數平均為 3.5。

因此，顏料分散式墨水 C1 中的樹脂分散劑是接枝聚合物，其中聚苯乙烯形成主鏈，聚丙烯酸形成側鏈，側鏈的重量平均分子量 M_{wg} 為 630，整個聚合物的重量平均分子量 M_{wa} 為 5,800，且整個聚合物的重量平均分子量對側鏈的重量平均分子量之比率 M_{wa}/M_{wg} 為 9.1。此和接枝聚合物 G1 者相同。

(墨水噴射安定性的評估)

墨水噴射安定性的評估係利用以下方式實施。將顏料分散式墨水 C1 裝入市售噴墨印表機 BJS-600 (商品名，Canon Inc. 製造) 的墨水匣中並在 100 張市售普通紙超

(28)

白紙（商品名，Canon Inc.製造）上列印英文字及數字。由是得到的印刷品之列印失序現象係以目視觀察並依以下標準評估墨水的噴射安定性。結果示於表 1。

AA：字體未失序；

A：字體有時會失序；

B：字體失序；

C：字體顯著失序。

（墨水儲存安定性的評估）

墨水儲存安定性的評估係利用以下方式實施。將顏料分散式墨水 C1 在 60℃ 的恆溫器中儲存 1,000 小時以實施儲存試驗。以動態光散射法為基礎，利用 FPAR-1000（商品名，Otsuka Electronics Co., Ltd.製造）量測儲存試驗之前及之後的分散於墨水中之顏料顆粒的平均粒徑。儲存期間造成的粒徑改變率(%)係以所得的量測值由以下方程式算出。結果示於表 1。

改變率(%) = $[(\text{儲存後的粒徑}) - (\text{儲存前的粒徑}) / (\text{儲存前的粒徑})] \times 100$ 。

墨水的儲存安定性係以由是得到的粒徑改變率(%)之程度依以下標準實施評估。

A：粒徑改變率小於 10%；

B：粒徑改變率不小於 10%，但小於 30%；

C：粒徑改變率不小於 30%。

（墨水著色能力的評估）

(29)

混合以下組份以製得反應性液體 S。將此液體裝入墨水槽中，墨水槽連同顏料分散式墨水 C1 一起裝至市售噴墨印表機 BJJF 890 (商品名，Canon Inc. 製造)。

六水合硝酸鎂	10 份
甘油	5 份
二甘醇	5 份
異丙醇	5 份
Acetylenol EH (商品名， Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. 之產品)	0.2 份
離子交換水	74.8 份

反應性液體 S 先噴在 PB 紙 (Canon Inc. 的產品，其為普通紙) 上，然後再噴顏料分散式墨水 C1 並使其和反應性液體 S 在紙上接觸以生成固體印刷品，並且 CIE 標準 $L^*a^*b^*$ 色彩空間之色度 (chromaticity) 的 a^* 及 b^* 值係以反射式比重計 RD-191 (商品名，Gretag Macbeth 製造) 測得以計算彩度 (chroma) $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ 。結果示於表 2 中。

實例 2

(巨單體 M2 的合成)

將 20 份 α -甲基苯乙烯二聚物及 80 份丙烯酸逐滴加至 500 份 1-甲氧基-2-丙醇中並在氮氣壓及 75°C 下聚合 3

(30)

小時。此處係以偶氮雙異丁腈作為起始劑。逐滴加入完畢之後，生成的混合物在 75°C 下保持 2 小時。將由是生成的反應產物在 1,000 份己烷中顯形以藉沉澱純化作用去除未反應的化合物並在減壓下乾燥，即製得巨單體 M2。巨單體 M2 的重量平均分子量為 320。

(接枝聚合物 G2 的合成)

使用 30 份以固體計的巨單體 M2、40 份苯乙烯、20 份丙烯酸正丁酯及 10 份乙二醇丙烯酸酯，並以等同於實例 1 中的方式製得接枝聚合物 G2。此接枝聚合物 G2 係作為分散劑且其重量平均分子量為 1,800，數均分子量為 1,300，聚合度分佈性為 1.4 且酸值為 218 毫克 KOH/克。將 1 份以上製得的接枝聚合物 G2 和 33 份 KOH 水溶液混合（有 0.33 份 KOH 溶解於其中），即製得 2.9% 聚合物溶液，將此溶液攪拌 24 小時。因為即使攪拌之後，KOH 溶液仍呈現混濁狀態，因此接枝聚合物 G2 不溶解，聚合物的溶解度至多為 3%。

對由是製得的接枝聚合物而言，黏度特性、側鏈的重量平均分子量 M_{wg} ，整個聚合物的重量平均分子量 M_{wa} 及整個聚合物的重量平均分子量對側鏈的重量平均分子量之比率 M_{wa}/M_{wg} 均以等同於實例 1 中的方式實施量測。最後得到以下結果。

(31)

黏度特性 : 1.13
 Mwg : 320
 Mwa : 1,800
 Mwa/Mwg : 5.6

顏料分散液與顏料分散式墨水係以等同於實例 1 中的方式製得，但是此處使用接枝聚合物 G2，並對生成的墨水實施評估。結果示於表 1 中。

實例 3 至 5 與比較例 1 及 2：

分子量相異的巨單體 M3 至 M7 係以實例 2 中所述的巨單體合成法及適當調整溶劑對單體比率的方式合成而得，由是合成出作為分散劑的接枝聚合物 G3 至 G7，其整個聚合物的重量平均分子量 (Mwa) 及側鏈的重量平均分子量 (Mwg) 彼此相異。結果示於下表中。

對由是製得的各接枝聚合物而言，酸值、溶解度、黏度特性、側鏈的重量平均分子量 Mwg、整個聚合物的重量平均分子量 Mwa、整個聚合物的數均分子量 Mna 及整個聚合物的重量平均分子量對側鏈的重量平均分子量之比率 Mwa/Mwg 與聚合度分佈性 Mwa/Mna 均以等同於實例 1 中的方式實施量測。所得的結果示於下表中。在下表中，溶解度至多為 3% 者以 "○" 表示，溶解度超過 3% 者以 "X" 表示。

(32)

	分散劑	Mwg	Mwa	Mna	Mwa /Mwg	Mwa/ Mna	酸值 (毫克 KOH/g)	溶解度	黏度 特性
實例 3	G3	600	3200	2300	5.8	1.4	220	○	1.26
實例 4	G4	1000	6000	3300	6.0	1.8	225	○	1.38
實例 5	G5	1600	9000	3900	5.6	2.3	238	○	1.52
比較例 1	G6	150	1000	660	6.7	1.5	212	×	1.04
比較例 2	G7	2100	12000	3300	5.7	3.6	242	○	2.25

顏料分散液與顏料分散式墨水係以等同於實例 1 中的方式製得，但是此處使用個別的接枝聚合物，並對生成的墨水實施評估。結果示於表 1 中。

實例 6 至 9 與比較例 3 及 4：

分子量相異的巨單體 M8 至 M13 係以等同於實例 1 中所述的巨單體合成法合成而得，但是此處係以甲基丙烯酸第三丁酯替代丙烯酸第三丁酯，且溶劑對單體的比率經過適當的調整。如下表所示，整個聚合物的重量平均分子量 (Mwa) 及側鏈的重量平均分子量 (Mwg) 均彼此相異的接枝聚合物 G8 至 G13 (其係作為分散劑) 係以等同於實例 1 中的方式製得，但是此處使用 30 份以固體計的各巨單體 M8 至 M13、50 份甲基丙烯酸苯甲酯及 20 份甲基丙烯酸乙酯。

對由是製得的各接枝聚合物而言，酸值、溶解度、

(33)

黏度特性、側鏈的重量平均分子量 M_{wg} 、整個聚合物的重量平均分子量 M_{wa} 、整個聚合物的數均分子量 M_{na} 及整個聚合物的重量平均分子量對側鏈的重量平均分子量之比率 M_{wa}/M_{wg} 與聚合度分佈性 M_{wa}/M_{na} 均以等同於實例 1 中的方式實施量測。所得的結果示於下表中。在下表中，溶解度至多為 3% 者以 "○" 表示，溶解度超過 3% 者以 "X" 表示。

	分散劑	M_{wg}	M_{wa}	M_{na}	M_{wa}/M_{wg}	M_{wa}/M_{na}	酸值 (毫克 KOH/g)	溶解度	黏度 特性
實例 6	G8	330	1800	1200	5.5	1.5	184	○	1.12
實例 7	G9	600	3300	1800	5.5	1.8	189	○	1.24
實例 8	G10	980	5600	2800	5.7	2.0	193	○	1.39
實例 9	G11	1500	8900	3000	5.9	3.0	195	○	1.48
比較例 3	G12	160	1000	600	6.3	1.7	181	×	1.02
比較例 4	G13	2100	12000	3200	5.7	3.8	199	○	2.30

顏料分散液與顏料分散式墨水係以等同於實例 1 中的方式製得，但是此處使用個別的接枝聚合物，並對生成的墨水實施評估。結果示於表 1 中。

實例 10 至 13 與比較例 5：

分子量相異的巨單體 M14 至 M18 係以等同於實例 2

(34)

中所述的巨單體合成法合成而得，但是此處係以 60 份丙烯酸及 20 份乙二醇丙烯酸酯替代 80 份丙烯酸，且溶劑對單體總量的比率係經過適當的調整。整個聚合物的重量平均分子量 (M_{wa}) 及側鏈的重量平均分子量 (M_{wg}) 均彼此相異的接枝聚合物 G14 至 G18 (其係作為分散劑) 係以等同於實例 1 中的方式製得，但是此處使用 40 份以固體計的各巨單體 M14 至 M18、40 份丙烯酸苯甲酯及 20 份甲基丙烯酸異丁酯。

對由是製得的各接枝聚合物而言，酸值、溶解度、黏度特性、側鏈的重量平均分子量 M_{wg} 、整個聚合物的重量平均分子量 M_{wa} 、整個聚合物的數均分子量 M_{na} 及整個聚合物的重量平均分子量對側鏈的重量平均分子量之比率 M_{wa}/M_{wg} 與聚合度分佈性 M_{wa}/M_{na} 均以等同於實例 1 中的方式實施量測。所得的結果示於下表中。在下表中，溶解度至多為 3% 者以 "○" 表示，溶解度超過 3% 者以 "X" 表示。

(35)

	分散劑	Mwg	Mwa	Mna	Mwa /Mwg	Mwa/ Mna	酸值 (毫克 KOH/g)	溶解度	黏度 特性
實例 10	G14	1000	6200	3100	6.2	2.0	192	○	1.40
實例 11	G15	780	7700	3600	9.9	2.1	197	○	1.28
實例 12	G16	620	11000	3000	17.7	3.7	216	○	1.27
比較例 5	G17	1200	4000	2200	3.3	1.8	186	○	2.10
實例 13	G18	620	13800	3900	22.5	3.5	213	○	1.21

顏料分散液與顏料分散式墨水係以等同於實例 1 中的方式製得，但是此處使用個別的接枝聚合物，並對生成的墨水實施評估。結果示於表 1 中。

實例 14 及 15：

巨單體 M19 及 M20 係以等同於實例 2 中所述的巨單體合成法合成而得，但是此處係以丙烯酸 (AA) 及丙烯酸 2-羥乙酯 (HEA) 替代 80 份丙烯酸，且重量比 AA : HEA 被控制在 40 : 40 (實例 14) 與 20 : 60 (實例 15)。如下表所示，作為分散劑的接枝聚合物 G19 及 G20，其酸值彼此相異，並且係以等同於實例 2 中之比率藉聚合作用合成而得，但是此處分別使用巨單體 M19 (實例 14) 及 M20 (實例 15)。

對由是製得的各接枝聚合物而言，酸值、溶解度、

(36)

黏度特性、側鏈的重量平均分子量 M_{wg} 、整個聚合物的重量平均分子量 M_{wa} 、整個聚合物的數均分子量 M_{na} 及整個聚合物的重量平均分子量對側鏈的重量平均分子量之比率 M_{wa}/M_{wg} 與聚合度分佈性 M_{wa}/M_{na} 均以等同於實例 1 中的方式實施量測。所得的結果示於下表中。在下表中，溶解度至多為 3% 者以 "○" 表示，溶解度超過 3% 者以 "X" 表示。

	分散劑	M_{wg}	M_{wa}	M_{na}	M_{wa}/M_{wg}	M_{wa}/M_{na}	酸值 (毫克 KOH/g)	溶解度	黏度 特性
實例 14	G19	980	5700	1900	6.0	3.0	110	○	1.38
實例 15	G20	990	6000	2600	5.8	2.3	58	○	1.35

顏料分散液與顏料分散式墨水係以等同於實例 1 中的方式製得，但是此處使用個別的接枝聚合物，並對生成的墨水實施評估。結果示於表 1 中。

實例 16：

酸值不同的接枝聚合物 G21 (如下表所示) 係以等同於實例 2 中之接枝聚合物的合成方法製得，但是此處巨單體 (MM) 對苯乙烯 (Sty) 對丙烯酸正丁酯 (nBuA) 對丙烯酸 2-羥乙酯 (HEA) 的重量比 MM : Sty : nBuA : HEA 被控制在 35 : 37 : 19 : 9。

(37)

對由是製得的接枝聚合物而言，酸值、溶解度、黏度特性、側鏈的重量平均分子量 M_{wg} 、整個聚合物的重量平均分子量 M_{wa} 、整個聚合物的數均分子量 M_{na} 及整個聚合物的重量平均分子量對側鏈的重量平均分子量之比率 M_{wa}/M_{wg} 與聚合度分佈性 M_{wa}/M_{na} 均以等同於實例 1 中的方式實施量測。所得的結果示於下表中。在下表中，溶解度至多為 3% 者以 "○" 表示，溶解度超過 3% 者以 "X" 表示。

	分散劑	M_{wg}	M_{wa}	M_{na}	M_{wa}/M_{wg}	M_{wa}/M_{na}	酸值 (毫克 KOH/g)	溶解度	黏度 特性
實例 16	G21	1000	5700	2300	5.7	2.5	270	○	1.40

顏料分散液與顏料分散式墨水係以等同於實例 1 中的方式製得，但是此處使用以上製得的接枝聚合物，並對生成的墨水實施評估。結果示於表 1 中。

實例 17 至 20：

巨單體 M21 及 M24 係以等同於實例 2 中所述的巨單體合成法合成而得，但是此處係以丙烯酸 (AA)、丙烯酸 2-羥乙酯 (HEA) 及丙烯酸苯甲酯 (BzA) 替代 80 份丙烯酸，且重量比 AA : HEA : BzA 被控制在 28 : 22 : 30 (實例 17)、28 : 17 : 35 (實例 18)、20 : 30 : 30

(38)

(實例 19) 及 20 : 20 : 40 (實例 20) 。接枝聚合物 G22 至 G25 係以等同於實例 2 之方式製得，但是此處使用 30 份個別的巨單體、50 份丙烯酸苯甲酯及 20 份丙烯酸正丁酯。

由是製得的接枝聚合物，其側鏈中具有親水性基團之單元的比例分別為 63%、56%、63%及 50%。具有親水性基團之單元中的 AA 比例分別為 35%、35%、25%及 25%。

對由是製得的各接枝聚合物而言，酸值、溶解度、黏度特性、側鏈的重量平均分子量 M_{wg} 、整個聚合物的重量平均分子量 M_{wa} 、整個聚合物的數均分子量 M_{na} 、整個聚合物的重量平均分子量對側鏈的重量平均分子量之比率 M_{wa}/M_{wg} 與聚合度分佈性 M_{wa}/M_{na} 係以等同於實例 1 中的方式實施量測。所得的結果示於下表中。在下表中，溶解度至多為 3%者以 "○" 表示，溶解度超過 3%者以 "X" 表示。

	分散劑	M_{wg}	M_{wa}	M_{na}	M_{wa}/M_{wg}	M_{wa}/M_{na}	酸值 (毫克 KOH/g)	溶解度	黏度 特性
實例 17	G22	1000	6200	3000	6.2	2.1	192	○	1.40
實例 18	G23	780	7700	3000	9.9	2.6	197	○	1.30
實例 19	G24	620	11000	3100	17.7	3.5	216	○	1.25
實例 20	G25	620	13800	4000	22.5	3.5	213	○	1.30

(39)

顏料分散液與顏料分散式墨水係以等同於實例 1 中的方式製得，但是此處使用個別的接枝聚合物，並對生成的墨水實施評估。結果示於表 1 中。

(40)

表 1

	噴射安定性	儲存安定性	著色能力
實例 1	A	A	52
實例 2	A A	A	53
實例 3	A A	A	54
實例 4	A A	A	54
實例 5	A	A	53
實例 6	A	A	52
實例 7	A A	A	53
實例 8	A	A	53
實例 9	A	A	52
實例 10	A	A	52
實例 11	A	A	52
實例 12	A	A	53
實例 13	A	A	53
實例 14	A A	A	54
實例 15	A	A	54
實例 16	A A	A	54
實例 17	A	A	53
實例 18	A	A	53
實例 19	A	A	53
實例 20	A	A	53
比較例 1	B	B	49
比較例 2	C	C	48
比較例 3	C	B	48
比較例 4	C	C	48
比較例 5	B	C	49

(41)

實例 21

(乙 烯 基 共 聚 物 A1 的 合 成)

將 40 份 苯 乙 烯、40 份 甲 基 丙 烯 酸 丁 酯 及 20 份 甲 基 丙 烯 酸 加 至 500 份 2-丙 醇 中 並 在 氮 氣 壓 及 75°C 下 實 施 3 小 時 的 自 由 基 聚 合 作 用，此 處 係 以 偶 氮 雙 異 丁 腈 作 為 起 始 劑 且 反 應 物 係 逐 滴 加 入。逐 滴 加 入 完 畢 之 後，反 應 系 統 的 溫 度 在 75°C 下 保 持 2 小 時，再 將 由 是 生 成 的 反 應 產 物 在 1,000 份 己 烷 中 顯 形 以 藉 沉 澱 純 化 作 用 去 除 未 反 應 的 化 合 物 並 在 減 壓 下 乾 燥，即 製 得 乙 烯 基 共 聚 物 A1。

此 乙 烯 基 共 聚 物 A1 的 重 量 平 均 分 子 量 為 10,000，數 均 分 子 量 為 4,200，聚 合 度 分 佈 性 為 2.4 且 酸 值 為 55 毫 克 KOH/克。將 1 份 以 上 製 得 的 乙 烯 基 共 聚 物 A1 和 33 份 KOH 水 溶 液 (有 0.083 份 KOH 溶 解 於 其 中) 混 合，即 製 得 2.9% 聚 合 物 溶 液，再 將 溶 液 攪 拌 24 小 時。因 為 即 使 攪 拌 之 後，KOH 溶 液 仍 呈 現 混 濁 狀 態，因 此 乙 烯 基 共 聚 物 A1 不 溶 解，聚 合 物 的 溶 解 度 至 多 為 3%。

(顏 料 分 散 液 PK1 的 製 備)

使 用 以 上 製 得 的 乙 烯 基 共 聚 物 A1，將 可 以 溶 解 共 聚 物 A1 的 丙 二 醇 一 甲 基 醚 加 至 分 散 介 質 中 以 溶 解 乙 烯 基 共 聚 物 A1。

(42)

乙烯基共聚物 A1	8 份
丙二醇一甲基醚	50 份
離子交換水	200 份
氨	1 份

以上組份彼此混合以溶解乙烯基共聚物 A1，再加入 30 份碳黑（Color Black FW18，商品名，Degussa 之產品）並將組份預混 30 分鐘。其後，生成的預混物在以下條件下實施分散處理。

分散機	磨砂機（Igarashi Kikai K.K. 製造）
研磨介質	鋁珠（直徑：1 毫米）
研磨介質的填密速率	75%（以體積計）
研磨時間	3 小時

實施離心處理（離心作用：2,100 G，60 分鐘）以去除粗顆粒，然後再實施進一步離心處理（離心作用：20,000 G，3 小時）以將固體與溶劑分離。將 1%KOH 水溶液加至分離得到的固體並使其固體濃度為 15%，即製得顏料分散液 PK1。

（墨水 K1 的製備）

混合以下組份，包括以上製得的顏料分散液 PK1，

(43)

再將混合物施以過濾，即製得黑色墨水 K1。

顏料分散液 PK1	30 份
甘油	5 份
二甘醇	5 份
異丙醇	5 份
Acetylenol EH (商品名， Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.之產品)	1 份
離子交換水	54 份

(墨水 C1)

含顏料的靛青色墨水 C1 係以等同於墨水 K1 的製備方式製得，但是此處係將製備顏料分散液 PK1 所用的 30 份碳黑 (Color Black FW18，商品名，Degussa 之產品) 換成 Pigment Blue 15 : 3 以製得顏料分散液 PC1，並使用此分散液。

(墨水 M1)

含顏料的洋紅色墨水 M1 係以等同於墨水 K1 的製備方式製得，但是此處係將製備顏料分散液 PK1 所用的 30 份碳黑 (Color Black FW18，商品名，Degussa 之產品) 換成 Pigment Red 122 以製得顏料分散液 PM1，並使用此分散液。

(44)

(墨水 Y1)

含顏料的黃色墨水 Y1 係以等同於墨水 K1 的製備方式製得，但是此處係將製備顏料分散液 PK1 所用的 30 份碳黑 (Color Black FW18, 商品名, Degussa 之產品) 換成 Pigment Yellow 74 以製得顏料分散液 PY1, 並使用此分散液。

(墨水組 I 的製備)

在此提供墨水組 I, 其包含以上述方式製得的墨水 K1、C1、M1 及 Y1, 其中各顏料係以相同的樹脂分散劑 (乙烯基共聚物 A1) 實施分散。

(評估)

以上製得的墨水組 I 係以等同於實例 1 中的方式實施評估, 除了著色能力之外, 結果示於表 2 中。

(45)

表 2

墨水組 I 中個別墨水之性質與黏度特性的評估

彩色顏料墨水	噴射安定性	儲存安定性	黏度 (mPa · s)		黏度比
			剪速率 (0.5 秒 ⁻¹)	剪速率 (100 秒 ⁻¹)	
K1	A	A	2.8	2.5	1.12
C1	AA	A	3.2	2.3	1.39
M1	A	A	2.6	2.2	1.18
Y1	A	A	2.7	2.3	1.17

實例 22

在此實例中，使用墨水組 II，其包含墨水的組合，其中樹脂分散劑係依顏料的種類加以最適化。結果發現噴射性質較實例 21 者改善。作為樹脂分散劑的乙烯基共聚物 A2、乙烯基共聚物 A3 與乙烯基共聚物 A4 係利用以下方式合成而得。

(乙烯基共聚物 A2 的合成)

乙烯基共聚物 A2 係以等同於實例 21 中之方式合成而得，但是此處使用 40 份苯乙烯、20 份 NK Ester M-40G (商品名，Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. 之產品) 及 40 份甲基丙烯酸。

由是製得的乙烯基共聚物 A2 的重量平均分子量為

(46)

9,600，數均分子量為 6,000，聚合度分佈性為 1.6 且酸值為 208 毫克 KOH/克。將 1 份以上製得的乙烯基共聚物 A2 和 33 份 KOH 水溶液混合（有 0.32 份 KOH 溶解於其中），生成的溶液攪拌 24 小時。因為 KOH 溶液呈現混濁狀態，因此乙烯基共聚物 A2 不溶解。

（乙烯基共聚物 A3 的合成）

乙烯基共聚物 A3 係以等同於實例 21 中之方式合成而得，但是此處使用 40 份甲基丙烯酸苯甲酯、20 份甲基丙烯酸正丁酯及 40 份甲基丙烯酸。

由是製得的乙烯基共聚物 A3 的重量平均分子量為 10,500，數均分子量為 6,200，聚合度分佈性為 1.7 且酸值為 222 毫克 KOH/克。將 1 份以上製得的乙烯基共聚物 A3 和 33 份 KOH 水溶液混合（有 0.32 份 KOH 溶解於其中），生成的溶液攪拌 24 小時。因為 KOH 溶液呈現混濁狀態，因此乙烯基共聚物 A3 不溶解。

（乙烯基共聚物 A4 的合成）

乙烯基共聚物 A4 係以等同於實例 21 中之方式合成而得，但是此處使用 40 份甲基丙烯酸苯甲酯、20 份 NK Ester M-40G（商品名，Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.之產品）及 40 份甲基丙烯酸。

由是製得的乙烯基共聚物 A4 的重量平均分子量為 10,500，數均分子量為 6,500，聚合度分佈性為 1.6 且酸

(47)

值為 232 毫克 KOH/克。將 1 份以上製得的乙烯基共聚物 A4 和 33 份 KOH 水溶液混合（有 0.35 份 KOH 溶解於其中），生成的溶液攪拌 24 小時。因為 KOH 溶液呈現混濁狀態，因此乙烯基共聚物 A4 不溶解。

（顏料分散液 PK2 的製備）

顏料分散液 PK2 係以等同於實例 21 中之顏料分散液 PK1 的製備方式製得，但是使用於實例 21 之顏料分散液 PK1 製備中的乙烯基共聚物 A1 被換成以上製得的乙烯基共聚物 A2，且碳黑（Color Black FW18，商品名，Degussa 之產品）被換成 MCF 88（商品名，Mitsubishi Chemical Industries Limited 之產品）。

（顏料分散液 PM2 的製備）

顏料分散液 PM2 係以等同於實例 21 中之顏料分散液 PM1 的製備方式製得，但是使用於實例 21 之顏料分散液 PM1 製備中的乙烯基共聚物 A1 被換成以上製得的乙烯基共聚物 A3。

（顏料分散液 PY2 的製備）

顏料分散液 PY2 係以等同於實例 21 中之顏料分散液 PY1 的製備方式製得，但是使用於實例 21 之顏料分散液 PY1 製備中的乙烯基共聚物 A1 被換成以上製得的乙烯基共聚物 A4。

(48)

(墨水 K2 的製備)

墨水 K2 係以等同於實例 21 中之墨水 K1 的製備方式製得，但是顏料分散液 PK1 被換成以上製得的顏料分散液 PK2。

(墨水 M2 的製備)

墨水 M2 係以等同於實例 21 中之墨水 M1 的製備方式製得，但是顏料分散液 PM1 被換成以上製得的顏料分散液 PM2。

(墨水 Y2 的製備)

墨水 Y2 係以等同於實例 21 中之墨水 Y1 的製備方式製得，但是顏料分散液 PY1 被換成以上製得的顏料分散液 PY2。

(墨水組 II 的製備)

在此提供墨水組 II，其包含以上述方式製得的墨水 K2、M2 及 Y2，其中個別顏料係以不同的樹脂分散劑（乙烷基共聚物 A2、A3 及 A4）實施分散。

[評估]

以上製得的墨水組 II 係以等同於實例 21 中的方式用以對個別墨水評估其噴射安定性與儲存安定性。結果示於表 4 中。儲存試驗的量測結果示於表 3 中。個別墨水

(49)

的黏度係以等同於實例 21 中的方式施以量測，量測結果示於表 4 中。樹脂分散劑依顏料的種類加以最適化，構成墨水組 II 的個別墨水 K2、M2 及 Y2 之黏度比較實例 21 者為高，如表 4 所示。在使用此墨水組 II 的此實例中，經發現噴射安定性較實例 21 者更為改善（見表 4）。

表 3

儲存試驗之前及之後平均粒徑的改變

		K2	M2	Y2
平均粒徑 (nm)	儲存試驗之前	113	128	157
	儲存試驗之後	118	132	163
粒徑的改變率(%)		4.4	3.1	3.8

表 4

墨水組 II 中個別墨水之性質與黏度特性的評估

彩色顏 料墨水	噴射安 定性	儲存安 定性	黏度 (mPa · s)		黏度比
			剪速率 (0.5 秒 ⁻¹)	剪速率 (100 秒 ⁻¹)	
K2	AA	A	3.5	2.5	1.40
M1	AA	A	3.2	2.6	1.23
Y1	AA	A	3.2	2.4	1.33

(50)

實例 23

在此實例中，使用於實例 21 中的墨水組 I 與利用以下
方式製得的反應性液體 S1 係合併使用以提供墨水組
III。如下所述，當使用與反應性液體 S1 併用的墨水組
III 時，個別墨水在記錄介質上留下之記錄物件的列印特
性得到改善。以下將對此墨水組做說明。

(反應性液體 S1 的製備)

混合以下組份，再將生成的混合物施以過濾，即製
得反應性液體 S1。

二甘醇	10.0 份
甲醇	5.0 份
硝酸鎂	3.0 份
Acetylenol EH (商品名， Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.之產品)	0.5 份
離子交換水	81.5 份

對以上製得的反應性液體 S1 及構成墨水組 I 的個別
墨水 K1、C1、M1 及 Y1 之表面張力實施量測，結果示於
表 5 中。

(51)

表 5

墨水組 III 中墨水等的表面張力

	表面張力 (mN/m)
彩色顏料墨水 K1	38
彩色顏料墨水 C1	36
彩色顏料墨水 M1	38
彩色顏料墨水 Y1	35
反應性液體 S1	40

包含反應性液體 S1 及實例 21 所用的墨水 K1、C1、M1 與 Y1 之墨水組 III 係以下述方式在 PB 紙 (Canon Inc. 的產品, 其為普通紙) 上生成圖像, 由是實施列印試驗。

列印時, 先噴反應性液體 S1, 然後再噴墨水 K1、C1、M1 與 Y1 並使其和先前施用的反應性液體 S1 接觸以生成列印品。用於生成圖像的記錄頭具有 1,200 dpi 的記錄密度, 並在驅動頻率 15 kHz 下被驅動。記錄頭每墨滴的噴射體積為 4 pl。列印試驗的環境條件固定在 25°C / 55% RH。

以上述方式得到的列印品對溢流具有良好的抗性, 並且不同顏色的個別墨水間無溢流現象。在列印部分中, K1 的光學密度與 C1、M1 及 Y1 的彩度係以反射式比重計 RD-191 (商品名, Gretag Macbeth 製造) 實施量測。結果發現墨水 K1 的光學密度為 1.3, 且 C1、M1 及 Y1

(52)

的彩度分別為 52、61 及 74。由這些結果可以確認當使用墨水組 III 時，其所提供的列印品具有高圖像密度及高彩度。

實例 24

在此實例中，以下述方式製得的反應性液體 S2 係用以替代實例 23 中所用的反應性液體 S1 並合併提供墨水組 IV。使用於此實例中之反應性液體 S2 的表面張力為 58 mN/m。因為在此實例中，此反應性液體 S2 係用以替代實例 23 中所用的反應性液體 S1（表面張力：40 mN/m），所以此時反應性液體和墨水間表面張力的差異較實例 23 之墨水組 III 者為大。結果發現當圖像生成時，記錄介質上之記錄物件的列印特性較實例 23 使用墨水組 III 之情況為改善。

（反應性液體 S2 的製備）

混合以下組份，再將生成的混合物施以過濾，即製得反應性液體 S2。由是製得的反應性液體 S2 之表面張力為 58 mN/m。

二甘醇	10.0 份
甲醇	5.0 份
硝酸鎂	3.0 份

(53)

Acetylenol EH (商品名 ,
Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.之產品) 0.1 份
離子交換水 81.9 份

包含反應性液體 S2 及實例 21 所用的墨水 K1、C1、M1 與 Y1 之墨水組 IV 係用以在 PB 紙 (Canon Inc.的產
品 , 其為普通紙) 上生成圖像 , 由是實施列印試驗。在
生成圖像時 , 先噴反應性液體 S2 , 然後再噴墨水 K1、
C1、M1 與 Y1 並使其和先前施用的反應性液體 S2 接觸
以生成列印品。此時 , 列印條件等和實例 23 中者相同。

至於列印試驗的結果 , 生成的印刷品對溢流具有良
好的抗性 , 並且不同顏色的個別墨水間無溢流現象。同
實例 23 , 列印部分之 K1 的光學密度與 C1、M1 及 Y1 的
彩度係以反射式比重計 RD-191 (商品名 , Gretag
Macbeth 製造) 實施量測。結果發現墨水 K1 的光學密度
為 1.6 , 且 C1、M1 及 Y1 的彩度分別為 55、67 及 80。
當此結果與實例 23 中得到之印刷品的反射密度相較時 ,
可以確認當與墨水併用的反應性液體之表面張力被提高
到遠大於墨水的表面張力時 , 記錄介質上之記錄物件的
圖像密度得到改善。

比較例 6

在比較例 6 中 , 顏料係以可溶解於含 KOH 之鹼液中
的樹脂施以分散 , 鹼液中的 KOH 量小於樹脂之酸值的

(54)

1.5 倍。

(乙 烯 基 共 聚 物 A5 的 合 成)

乙 烯 基 共 聚 物 A5 係 以 等 同 於 實 例 21 中 的 方 式 製 得， 但 是 此 處 使 用 60 份 苯 乙 烯 及 40 份 丙 烯 酸。 此 乙 烯 基 共 聚 物 A5 的 重 量 平 均 分 子 量 為 9,400， 數 均 分 子 量 為 4,000， 聚 合 度 分 佈 性 為 2.4 且 酸 值 為 201 毫 克 KOH/克。 將 1 份 以 上 製 得 的 乙 烯 基 共 聚 物 A5 和 19 份 KOH 水 溶 液 混 合 (有 0.3 份 KOH 溶 解 於 其 中)， 製 得 5% 聚 合 物 溶 液， 再 將 生 成 的 溶 液 攪 拌 24 小 時。 結 果 KOH 溶 液 變 為 透 明， 因 此 乙 烯 基 共 聚 物 A5 會 溶 解。

(顏 料 分 散 液 PK3 的 製 備)

顏 料 分 散 液 PK3 係 以 等 同 於 實 例 21 中 之 顏 料 分 散 液 PK1 的 製 備 方 式 製 得， 但 是 在 實 例 21 中 用 於 製 備 顏 料 分 散 液 PK1 的 乙 烯 基 共 聚 物 A1 被 換 成 以 上 製 得 的 乙 烯 基 共 聚 物 A5 且 碳 黑 (Color Black FW18， 商 品 名， Degussa 之 產 品) 被 換 成 MCF 88 (商 品 名， Mitsubishi Chemical Industries Limited 之 產 品)。

(墨 水 K3 的 製 備)

墨 水 K3 係 以 等 同 於 實 例 21 中 之 墨 水 K1 的 製 備 方 式 製 得， 但 是 顏 料 分 散 液 PK1 被 換 成 以 上 製 得 的 顏 料 分 散 液 PK3。 對 由 是 製 得 的 黑 色 墨 水 K3 而 言， 其 噴 射 安 定

(55)

性與儲存安定性係以等同於實例 21 中之方式實施評估。結果示於表 7 中。儲存試驗的量測結果示於表 6 中。墨水 K3 的黏度係以等同於實例 1 中之方式施以量測，結果示於表 7 中。

表 6

儲存試驗之前及之後平均粒徑的改變

		K3
平均粒徑 (nm)	儲存試驗之前	110
	儲存試驗之後	135
粒徑的改變率 (%)		22.7

表 7

墨水 K3 之性質與黏度特性的評估

彩色顏料墨水	噴射安定性	儲存安定性	黏度 (mPa · s)		黏度比
			剪速率 (0.5 秒 ⁻¹)	剪速率 (100 秒 ⁻¹)	
K3	C	B	2.6	2.5	1.04

同實例 21，考慮墨水 K3 之以上黏度比與噴射安定性及儲存安定性之間的相互關係。如表 7 所示，墨水 K3 在剪速率 0.5 秒⁻¹ 與剪速率 100 秒⁻¹ 下的黏度比小於 1.1

(56)

，表示其噴射安定性差且儲存安定性不良。此外，記錄物件的圖像品質亦差。

比較例 7

在此實例中，爲了改善墨水 K3 的噴射安定性，加入非離子界面活性劑。

(墨水 K4 的製備)

混合以下組份，包括比較例 6 中製得的顏料分散液 PK3，再將混合物施以過濾，即製得黑色墨水 K4。

顏料分散液 PK3	30 份
甘油	5 份
二甘醇	5 份
異丙醇	5 份
BC-20TX (商品名， Nikko Chemicals Co., Ltd.之產品)	1 份
離子交換水	54 份

對由是製得的墨水 K4 而言，其噴射安定性與儲存安定性係以等同於實例 21 中之方式實施評估。結果示於表 9 中。儲存試驗的量測結果示於表 8 中。墨水 K4 的黏度係以等同於實例 1 中之方式施以量測，結果示於表 9 中。使用於實例 23 中的反應性液體 S1 及以上製得的墨水

(57)

K4 係用以在 PB 紙 (Canon Inc. 的產品, 其為普通紙) 上生成圖像, 由是實施列印試驗。此時先噴反應性液體 S1, 然後再噴墨水 K4 並使其和先前施用的反應性液體 S1 接觸以生成印刷品, 其中列印部分的反射密度示於表 9 中。

表 8

儲存試驗之前及之後平均粒徑的改變

		K4
平均粒徑 (nm)	儲存試驗之前	120
	儲存試驗之後	152
粒徑的改變率 (%)		26.6

表 9

墨水 K4 之性質、黏度特性與反射密度的評估

彩色顏料墨水	噴射安定性	儲存安定性	黏度 (mPa · s)		黏度比	反射密度
			剪速率 (0.5 秒 ⁻¹)	剪速率 (100 秒 ⁻¹)		
K4	B	B	4.2	2.5	1.68	1.04

如表 9 所示, 此比較例中之墨水 K4 的噴射安定性較比較例 6 中之墨水 K3 者為改善。至於列印試驗的結果, 就圖像品質的觀點而言, 尚無法令人滿意。儲存安定性

(58)

仍然不是極佳。此外，即使反應性液體 S1 合併使用，記錄介質上之記錄物件的反射密度亦無法得到改善。

本發明具有以下效果，即，當使用依據本發明的顏料分散式墨水或墨水組時，記錄介質上生成的記錄物件具有良好的耐候性，墨水的噴射安定性與儲存安定性得以確保，記錄物件因撞擊準確度降低而引起的失序現象得以避免，不發生圖像失序且具有極佳耐候性的圖像得以生成。此外，當使用依據本發明的反應性墨水組時，記錄介質上生成的記錄物件可以確保充分的著色，且具有高反射密度的良好圖像得以生成。依據本發明，在此提供製造方法，當使用此方法時，具有上述極佳效果的上述顏料分散式墨水可以簡單方式製得。

【圖式簡單說明】

圖 1 是顯示範例噴墨記錄裝置的透視圖。

圖 2 是墨匣的縱剖面圖。

圖 3 是記錄單元的透視圖。

圖 4 是顯示備有液體噴射頭之範例噴墨墨匣的概要透視圖。

【主要元件符號說明】

- 40 墨水容器部
- 42 塞子
- 44 吸墨元件

(59)

- 51 進紙部件
- 52 進紙滾筒
- 53 出紙滾筒
- 61 刮板
- 62 蓋子
- 63 吸墨元件
- 64 噴射回復部分
- 65 記錄頭
- 66 滑動架
- 67 導桿
- 68 馬達
- 69 皮帶
- 70 記錄單元
- 71 記錄頭
- 72 空氣通路
- 100 噴墨記錄頭
- 832 噴射孔
- 1001 液槽
- 1012 墨水匣

五、中文發明摘要

發明之名稱：顏料分散式噴墨墨水、墨水組、墨水槽、記錄單元、噴墨記錄裝置、噴墨記錄方法及製造顏料分散式噴墨墨水之方法

在此揭示一種包含顏料及樹脂分散劑的顏料分散式噴墨墨水，其中樹脂分散劑是乙烯基共聚物且酸值為 50 毫克 KOH/克或以上且其在含有 KOH（其量為酸值的 1.5 倍）之鹼液中的溶解度至多為 3 重量%，並且以黏彈性計測得的墨水黏度特性滿足以下關係：

$$1.1 \leq \left(20^\circ\text{C} \text{ 及 剪速率 } 0.5 \text{ 秒}^{-1} \text{ 下測得的墨水黏度} \right) / \left(20^\circ\text{C} \text{ 及 剪速率 } 100 \text{ 秒}^{-1} \text{ 下測得的墨水黏度} \right) \leq 2.0$$

六、英文發明摘要

發明之名稱：Pigment-dispersed ink-jet ink, ink set, ink tank, recording unit, ink-jet recording apparatus, ink-jet recording process and production process of pigment-dispersed ink-jet ink

Disclosed herein is a pigment-dispersed ink-jet ink comprising a pigment and a resinous dispersing agent, wherein the resinous dispersing agent is a vinyl copolymer having an acid value of 50mg KOH/g or higher and a solubility of at most 3 % by mass in an alkaline solution containing KOH in an amount 1.5 times as much as the acid value, and the viscosity characteristic of the ink as measured by means of a viscoelastometer satisfies the following relationship:

$$1.1 \leq \left(\text{Viscosity of an ink as measured under conditions of } 20^\circ\text{C} \text{ and a shear rate of } 0.5 \text{ sec}^{-1} \right) / \left(\text{Viscosity of an ink as measured under conditions of } 20^\circ\text{C} \text{ and a shear rate of } 100 \text{ sec}^{-1} \right) \leq 2.0.$$

圖 1

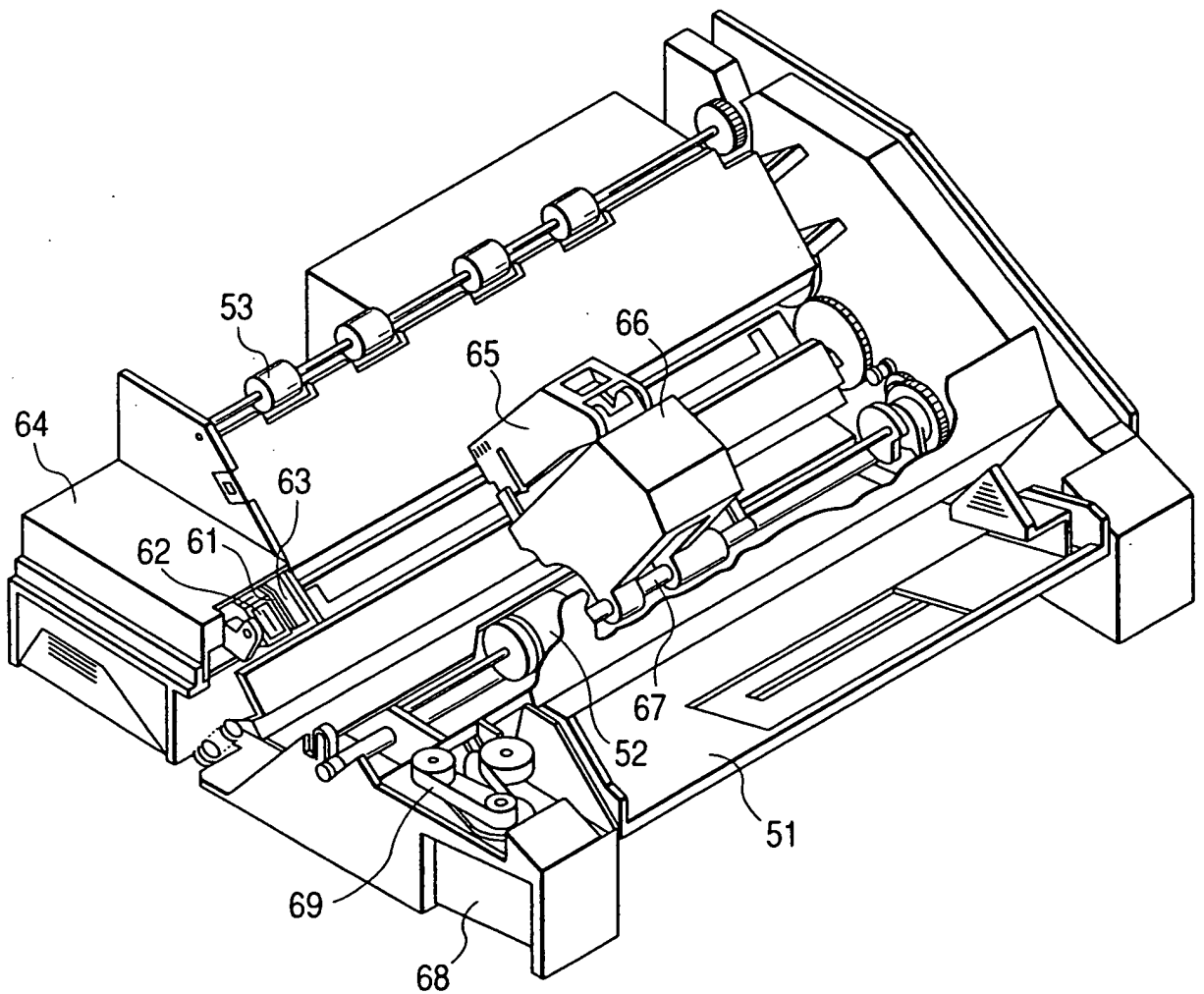


圖2

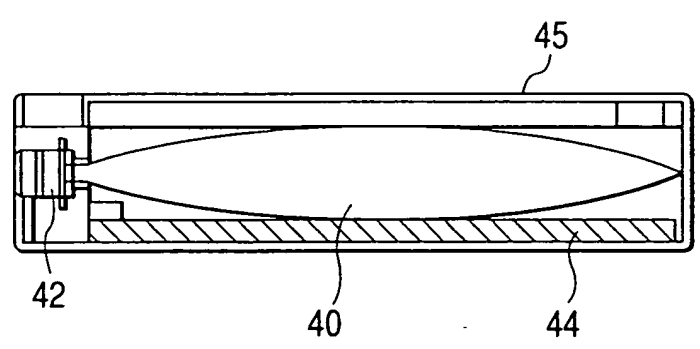


圖3

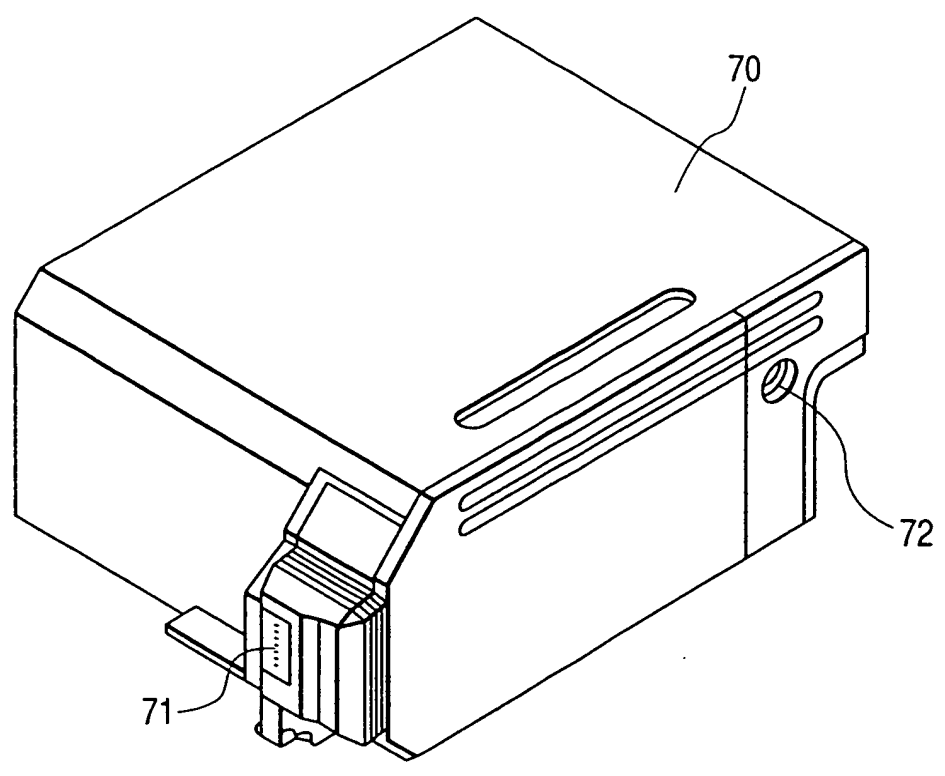
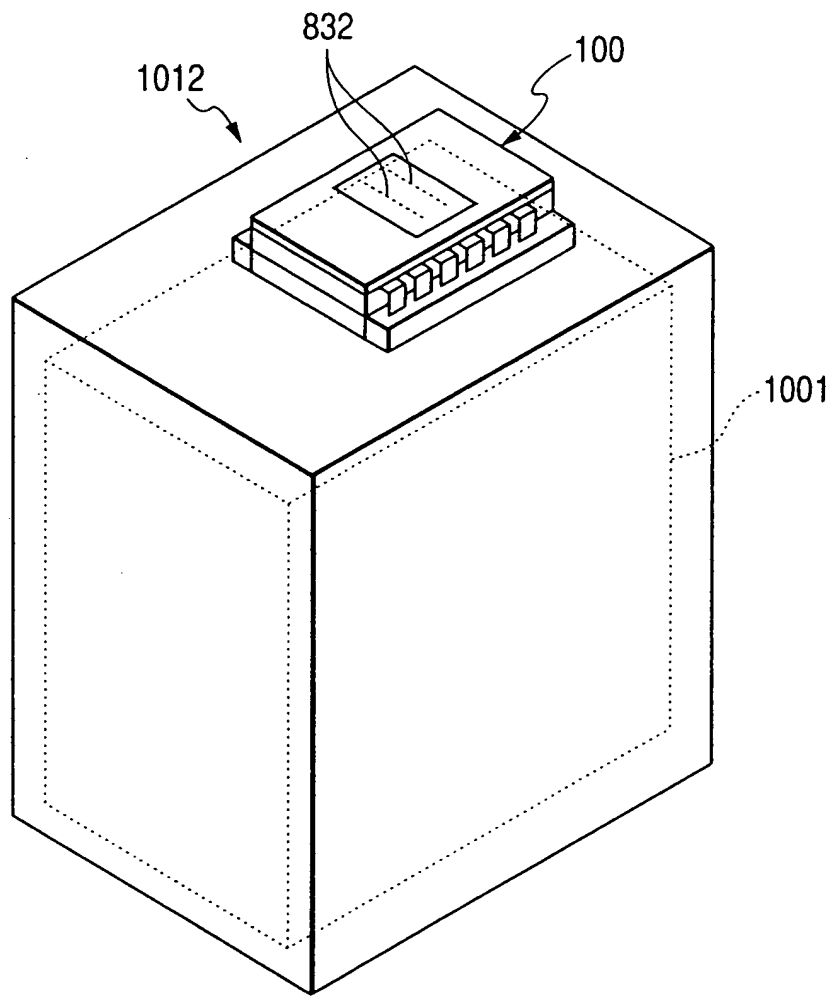


圖 4

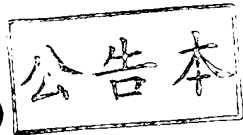
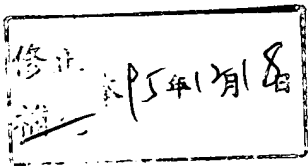


七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無



十、申請專利範圍

第 93130276 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 95 年 12 月 18 日修正

1. 一種包含顏料及樹脂分散劑的顏料分散式噴墨墨水，其特徵為樹脂分散劑是具有疏水性主鏈與親水性側鏈的接枝聚合物，其中構成主鏈之疏水性單體基於形成主鏈之所有單體的重量比為 60 重量%或以上，側鏈的重量平均分子量為 300 至 2,000，且接枝聚合物本身的重量平均分子量及側鏈的重量平均分子量滿足以下關係：

$$4 \leq (\text{接枝聚合物本身的重量平均分子量}) / (\text{接枝聚合物之側鏈的重量平均分子量}) \leq 20,$$

且以黏彈性計測得的墨水黏度特性滿足以下關係：

$$1.1 \leq (20^\circ\text{C 及剪速率 } 0.5 \text{ 秒}^{-1} \text{ 下測得的墨水黏度}) / (20^\circ\text{C 及剪速率 } 100 \text{ 秒}^{-1} \text{ 下測得的墨水黏度}) \leq 2.0。$$

2. 如申請專利範圍第 1 項之顏料分散式噴墨墨水，其中接枝聚合物的重量平均分子量為 1,000 至 30,000。

3. 如申請專利範圍第 1 項之顏料分散式噴墨墨水，其中構成側鏈之親水性單體基於形成側鏈之所有單體的重量比為 60 重量%或以上。

4. 如申請專利範圍第 1 項之顏料分散式噴墨墨水，其中構成側鏈之單體中具有羧基之單體基於形成側鏈

(2)

之所有單體的重量比為 30 重量%或以上。

5. 一種包含多款墨水的墨水組，其特徵為至少一款墨水是如申請專利範圍第 1 項之墨水。

6. 如申請專利範圍第 5 項之墨水組，其中墨水組包含反應性液體，而反應性液體含有對顏料分散式墨水具反應性的反應物。

7. 一種由含墨水構件組成的墨水槽，其特徵為含墨水構件含有顏料分散式噴墨墨水且墨水是如申請專利範圍第 1 項之墨水。

8. 一種包含顏料分散式噴墨墨水及用以噴出墨水之噴墨記錄頭的記錄單元，其特徵為墨水是如申請專利範圍第 1 項之墨水。

9. 一種包含顏料分散式噴墨墨水及用以噴出墨水之噴墨記錄頭的噴墨記錄裝置，其特徵為墨水是如申請專利範圍第 1 項之墨水。

10. 一種噴墨記錄方法，其特徵為此方法包含以噴墨法將顏料分散式噴墨墨水噴在記錄介質上之步驟且所用的墨水是如申請專利範圍第 1 項之墨水。

11. 一種如申請專利範圍第 1 項之顏料分散式噴墨墨水的製造方法，其特徵為此方法包含將顏料加至含鹼液與樹脂分散劑的親水性介質中之步驟，該鹼液所含的 KOH 量為墨水中樹脂分散劑之酸值的 1 至 1.5 倍。