



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003114927/04, 20.05.2003

(24) Дата начала действия патента: 20.05.2003

(30) Приоритет: 21.05.2002 (пп.7-19) JP 2002-146115

08.04.2003 (пп.1-6) JP 2003-104470

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2004

(45) Опубликовано: 27.09.2005 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JP 11228892 A, 24.08.1999.
 JP 11130974 A, 18.05.1999.
 RU 2129579 C1, 27.04.1999.

Адрес для переписки:

129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

КУРИБАЯСИ Хидето (JP),
 КАСИВАЗАКИ Акио (JP),
 ХИРОСЕ Масаси (JP),
 ЯМАСИТА Йосихиса (JP),
 МИЯЗАКИ Такеси (JP)

(73) Патентообладатель(ли):

КЭНОН КАБУСИКИ КАЙСЯ (JP)

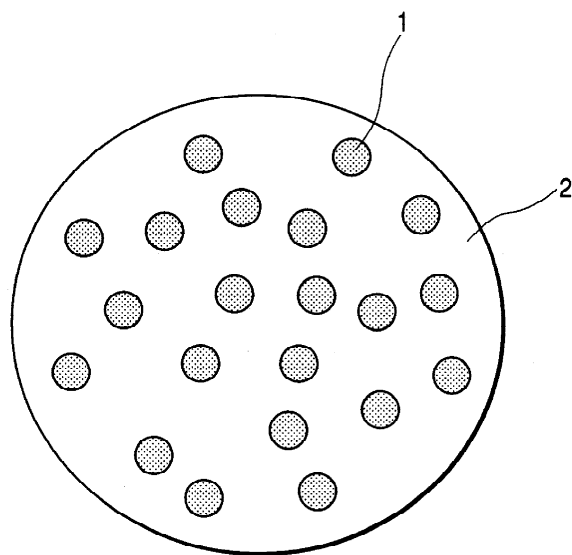
(54) ВОДНАЯ ДИСПЕРСИЯ ЧАСТИЦ, СОДЕРЖАЩИХ НЕРАСТВОРИМЫЙ В ВОДЕ ПИГМЕНТ, И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ, ЧАСТИЦЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НЕРАСТВОРИМЫЙ В ВОДЕ ПИГМЕНТ, И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ, И ЧЕРНИЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению водной дисперсии, в которой нерастворимый в воде краситель стабильно диспергируется в водной среде, содержащей воду, и которая соответственно используется в качестве чернил. Описываются водная дисперсия, содержащая частицы, включающие нерастворимый в воде краситель и полимерное соединение или поверхностно-активное вещество, гидрофильная часть которого образована, по меньшей мере, одной группой, выбранной из группы, состоящей из карбоксильной, сульфоновой, фосфорной, гидроксильной и алкиленоксидной групп, причем частицы диспергированы в среде, содержащей воду, дисперсия имеет интенсивность рассеивания света не более 30000 имп/сек, когда она содержит достаточное количество частиц, так чтобы значение пика поглощения по отношению к видимому свету было равно 1, причем частицы дают тот же самый цвет, что и нерастворимый в воде краситель в кристаллическом состоянии; способ ее получения, предусматривающий

следующие стадии: (1) получение раствора, содержащего нерастворимый в воде краситель и диспергирующий агент, растворенный в непротонном водорастворимом органическом растворителе в присутствии щелочи, и (2) смешивание раствора с водой и получение дисперсии, содержащей частицы, включающие нерастворимый в воде краситель и диспергирующий агент; также описываются частицы, содержащие нерастворимый в воде краситель и полимерное соединение или поверхностно-активное вещество, гидрофильная часть которого образована, по меньшей мере, одной группой, выбранной из группы, состоящей из карбоксильной, сульфоновой, фосфорной, гидроксильной и алкиленоксидной групп, дающие тот же самый цвет, что и нерастворимый в воде краситель в кристаллическом состоянии, и имеющие окрашенную часть с нерастворимым в воде красителем и неокрашенную часть, причем неокрашенная часть существует в круглой области, имеющей радиус 40 нм, центр которой является заданной точкой в частице; способ их получения,

включающий стадии: (А) получения водной дисперсии; (В) формирования агрегата, состоящего из частиц из дисперсии, и выделения агрегата из дисперсии и (С) придания частицам в агрегате способности снова диспергироваться, причем стадия (В) включает подстадию добавления кислоты к дисперсии для образования агрегата и стадия (С) включает подстадию обработки агрегата щелочью для придания частицам в агрегате способности снова диспергироваться, и чернила, содержащие вышеописанные частицы. Технический результат - чернила обеспечивают печать, превосходную по цвету и прозрачности, устойчивы к воде и свету. 5 н. и 14 з.п. ф-лы, 16 табл., 1 ил.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2003114927/04, 20.05.2003**
(24) Effective date for property rights: **20.05.2003**
(30) Priority: **21.05.2002 (cl.7-19) JP 2002-146115**
08.04.2003 (cl.1-6) JP 2003-104470
(43) Application published: **20.12.2004**
(45) Date of publication: **27.09.2005 Bull. 27**

Mail address:

129010, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):
KURIBAJaSI Khideto (JP),
KASIVAZAKI Akio (JP),
KHIROSE Masasi (JP),
JaMASITA Josikhisa (JP),
MIJaZAKI Takesi (JP)
(73) Proprietor(s):
KEhNON KABUSIKI KAJSJa (JP)

(54) AQUEOUS DISPERSION OF PARTICLES COMPRISING WATER-INSOLUBLE PIGMENT AND METHOD FOR ITS PREPARING, PARTICLES COMPRISING WATER-INSOLUBLE PIGMENT AND METHOD FOR THEIR PREPARING AND INK

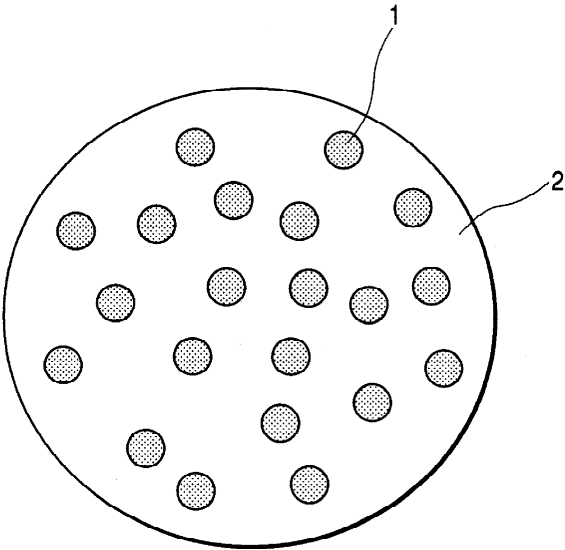
(57) Abstract:

FIELD: dyes and pigments.

SUBSTANCE: invention relates to a method for preparing an aqueous dispersion wherein water-insoluble dye is dispersed stable in an aqueous medium containing water and that is used as ink, respectively. Invention describes an aqueous dispersion comprising particles including water-insoluble dye and a polymeric compound or surface-active substance wherein its hydrophilic moiety is formed by at least one group taken among the group consisting of carboxyl, sulfonic, phosphorus, hydroxyl and alkylene oxide group. Particles are dispersed in water-containing medium and dispersion shows intensity of light scattering 30000 imp/s, not above, when it comprises sufficient amount of particles and to provides value of absorption peak with respect to visible light = 1 and particles give the same color as a water-insoluble dye in crystalline state. Also, invention relates to a method for its preparing involving the following stages: (1) preparing a solution containing water-insoluble dye and a dispersing agent dissolved in aprotic water-soluble organic solvent in the presence of alkali; (2) mixing the solution with water and preparing the dispersion containing particles comprising water-insoluble dye and dispersing agent. Also, invention describes particles

comprising water-insoluble dye and polymeric compound or surface-active substance wherein its hydrophilic moiety is formed by at least one group taken among the group consisting of carboxyl, sulfonic, phosphorus, hydroxyl and alkylene oxide group provides the same color as water-insoluble dye in crystalline state and having colored moiety with water-insoluble dye and non-colored moiety wherein non-colored moiety exists in the round region with radius 40 nm and wherein its center is the required point in a particle. Also, invention relates to a method for their preparing that involves the following stages: (A) preparing an aqueous dispersion; (B) formation of aggregate consisting of dispersion particles and isolation of aggregate from the dispersion; (C) conferring to particles in aggregate the capacity for repeated dispersing and wherein the stage (B) involves sub-stage of addition of acid to the dispersion to form aggregate, and the stage (C) involves sub-stage of treatment of aggregate with alkali to confer particle in aggregate the capacity for repeated dispersing, and ink containing particles described above. Proposed ink provides printing with excellent quality by color and clearness that are resistant to water and light.

EFFECT: improved preparing method, improved and valuable properties of dispersion and ink.



RU 2 2 6 1 2 6 0 C 2

RU 2 2 6 1 2 6 0 C 2

Данное изобретение относится к водной дисперсии, которая содержит частицы, содержащие нерастворимый в воде краситель, в содержащей воду среде в диспергированном состоянии и способу их получения, и к частицам, которые содержат нерастворимый в воде пигмент и обладают хорошей диспергируемостью в воде, и способу их получения.

Струйный метод записи является методом, при котором капельки чернил формируются с помощью любой из разнообразных инжектирующих чернила систем, и часть или все из них наносятся на материал для записи, такой как бумага, обработанная бумага, пленка из пластика, ткань или т.п., проводя тем самым запись. Водные жидкости для записи, образованные главным образом из краски и растворимых в воде добавок, использовали ранее в качестве жидкостей для струйной записи. Хотя они являются превосходными по стабильности при хранении в качестве типографской краски, то, что получено путем печати с этими жидкостями для записи, не может обладать удовлетворительными свойствами по устойчивости к воде, устойчивости к свету или т.п., в зависимости от их использования в некоторых случаях, и поэтому дальнейшее улучшение является желательным. Так, предпринята попытка улучшить устойчивость в воде и устойчивость к свету путем изменения красящего вещества с красителя на пигмент. Однако пигментные чернила часто являются плохими по стабильности эжекции из выпускных отверстий головки для струйной печати по сравнению с чернилами из красителя. Кроме того, так как пигмент не является красящим веществом, имеющим в основе единственную молекулу, таким как краситель, а состоит из частиц, спектр поглощения становится широким из-за рассеивания света пигментом и отраженного пигментом света по сравнению с красителем, так что окрашивание изображения, образованного пигментными чернилами, в основном имеет тенденцию становиться слабым по сравнению с изображением, образуемым чернилами из красителя. Способ решения проблем, связанных с подобными красящими свойствами, включает такой метод, при котором пигмент тонко размалывается. Таким образом, существует потребность в тонком размол пигмента до 100 нм или менее, чтобы уменьшить влияние рассеивания света и свойство пропускания было сравнимым с пропусканием красителя. Тонкий размол пигмента в основном производится с помощью механической силы с использованием диспергирующего устройства, такого как песчаная мельница, вальцовая мельница или шаровая мельница. В соответствии с данным методом, однако, тонкое измельчение пигмента ограничивается размерами до примерно 100 нм от степени их первичных частиц. Соответственно, этот метод трудно применить в случае, когда необходимо дальнейшее измельчение (японская патентная заявка, публикация №10-110111). Это занимает большее время для диспергирования, так как диаметр частиц пигмента уменьшен, так что цена повышается в большей степени, и, кроме того, сталкиваются с трудностью при получении пигмента, обладающего однородным свойством. Так как очень трудно размолоть пигмент до более мелких частиц, чем первичные частицы, с помощью этого метода пигмент, первичные частицы которого являются большими, нельзя использовать в качестве сырьевого материала для целей получения частиц пигмента, имеющих диаметр менее 100 нм. С другой стороны, предложены способы, при которых пигмент сначала растворяют, а затем снова осаждают для получения тонко измельченных частиц пигмента. В японской патентной заявке, № публикации 9-221616, предложено тонкое измельчение с помощью процесса кислотного пастирования, при котором органический пигмент сначала растворяют с помощью серной кислоты. Однако этим способом нельзя получить частицы пигмента, имеющие диаметр менее 100 нм. В японских патентных публикациях №№4-29707 и 6-4776 описан такой способ, по которому органический пигмент растворяют в непротонном полярном растворителе в присутствии щелочи, а затем нейтрализуют кислотой, чтобы получить частицы тонко измельченного пигмента. Хотя тонкий размол пигмента и стабилизирующая дисперсия обработка не проводятся в одно и то же время при этом способе, однако, частицы пигмента, сначала тонко измельченные, подвергаются агрегации уже при дисперсии, и поэтому трудно получить дисперсию пигмента по существу нанометрового порядка. По японским

патентным публикациям №№5-27664, 6-33353 и 6-96679 и японской патентной заявке, № публикации 11-130974, тонко измельченные частицы пигмента получены растворением органического пигмента и диспергирующего агента, такого как поверхностно-активное вещество или смола, вместе в непротонном растворителе в присутствии щелочи, а затем
 5 нейтрализацией раствора кислотой для осаждения пигмента. Однако при исследовании в рамках данного изобретения было выявлено, что полученные этим способом частицы пигмента недостаточны для стабильности дисперсии в водном растворителе, содержащем воду, для применения их, например, в чернилах на основе воды, например, для струйной печати. Так как этот способ включает стадию добавления каплями кислоты к раствору
 10 пигмента (содержание воды 20% или ниже) для осаждения пигмента и выделения пигмента из раствора путем нейтрализации, повторное осаждение также проводится в то же самое время, невозможно в достаточной степени предотвратить ассоциацию частиц пигмента, и поэтому сделано заключение, что дисперсию пигмента нанометрового порядка, имеющую частицы одинакового диаметра, нельзя стабильно получать, даже когда затем проводится
 15 диспергирующая обработка с использованием шаровой мельницы и тому подобного.

Между прочим, когда для струйной печати используют чернила, содержащие пигмент, считается, что чернила, превосходные по стабильности при хранении, получаются посредством тонкого размола частиц пигмента, и изменение вязкости чернил и изменение диаметра частиц дисперсии пигмента являются незначительными, даже когда чернила не
 20 используют в течение длительного срока, и поэтому хорошие эжекционные свойства легко получить, изучив свойства конечной скорости седиментации чернил, когда рассматривается свойство эжекции чернил из сопла (эжекционного отверстия) головки для струйной печати. Однако, чем мельче частицы пигмента, тем больше увеличение площади поверхности на единицу массы частиц. Таким образом, обычный путь стабилизации
 25 дисперсии может быть недостаточным для того, чтобы дисперсия, содержала частицы, имеющие диаметр нанометрового порядка.

Что касается пигмента, покрытого смолой только с помощью физических сил адсорбции, то остаются опасения относительно его устойчивости к растворителям. Когда используется пигмент такого строения в качестве компонента чернил для струйной
 30 печати, в некоторых случаях пигмент может создавать ситуацию, когда не только виды различных присадок, добавляемых в чернила, ограничены, но также ситуацию, когда качество получаемого изображения ухудшается из-за изменения вязкости чернил в зависимости от температуры, склонной становиться большой, и количество чернил, выбрасываемое из сопла головки для струйной печати, меняется.

Соответственно, объектом данного изобретения является получение водной дисперсии, в которой нерастворимый в воде краситель стабильно диспергируется в водной среде, содержащей воду, и которая соответственно используется в качестве чернил, которые
 35 могут обеспечивать печать, превосходную по цвету и прозрачности, и к способу, способному обеспечить эффективное получение такой водной дисперсии.

Другим объектом данного изобретения является получение частиц, которые содержат нерастворимый в воде краситель и обладают превосходной стабильностью дисперсии в воде, и способ их получения.

Дополнительный объект данного изобретения состоит в получении чернил, которые могут соответственно использоваться для получения высококачественного изображения.

В соответствии с данным изобретением, таким образом, представлена водная дисперсия, включающая частицы, содержащие нерастворимый в воде краситель, причем частицы диспергированы в среде, содержащей воду, и дисперсия обладает
 45 интенсивностью рассеивания света не более 30000 имп/сек, когда дисперсия содержит достаточное количество частиц, такое что дает значение пика поглощения по видимому свету, равное 1.
 50

В соответствии с данным изобретением представлен способ получения водной дисперсии, включающий стадии:

(1) получения раствора, содержащего нерастворимый в воде краситель и

диспергирующий агент, растворенный в непротонном органическом растворителе в присутствии щелочи, и

(2) смешивания раствора с водой и получения дисперсии, включающей частицы, содержащие нерастворимый в воде краситель и диспергирующий агент.

5 По данному изобретению, кроме того, представлены частицы, содержащие нерастворимый в воде краситель, проявляющий тот же цвет, что и цвет нерастворимого красителя в кристаллическом состоянии, и имеющие окрашенную часть с нерастворимым в воде красителем и неокрашенную часть, причем неокрашенная часть существует внутри круглой области, имеющей радиус 40 нм, центр которой является заданной точкой в

10 частице.

По данному изобретению, кроме того, еще представлены чернила, содержащие частицы, описанные выше, в водной среде в диспергированном состоянии.

По данному изобретению, кроме того, еще представлен способ получения частиц, содержащих нерастворимый в воде краситель, который состоит из стадий:

15 (А) получения водной дисперсии в соответствии со способом, описанный выше;

(В) формирования агрегата, состоящего из частиц из дисперсии, для выделения агрегатов из дисперсии и

(С) придания способности повторно диспергироваться в воде частицам в агрегате.

20 Чертеж является схематическим изображением, представляющим типичную частицу по данному изобретению.

Далее будут описаны воплощения данного изобретения. Однако данное изобретение не ограничивается данными воплощениями. Водная дисперсия по данному изобретению включает частицы, содержащие нерастворимый в воде краситель, которые диспергированы в среде, содержащей воду. Интенсивность рассеивания света дисперсии составляет не

25 более 30000 имп/сек (cps), когда дисперсия содержит достаточное количество частиц, такое, что дисперсия дает значение пика поглощения по видимому свету, такому как свет, имеющий длину волны, равную от примерно 380 до 700 нм, равное 1. Это означает, что интенсивность рассеивания света у дисперсии является чрезвычайно низкой, такой как не более 30000 имп/сек, даже когда дисперсия содержит достаточное количество

30 красителя, чтобы продемонстрировать значение пика поглощения, равное 1, по видимому свету. Что касается обычных пигментных чернил, содержащих пигментные частицы, средний диаметр которых равен примерно 150 нм, интенсивность рассеивания света чернил составляет от 150000 до 250000 имп/сек, когда значение пика поглощения обычных пигментных чернил по видимой области равно 1. Из этого факта будет понятно, что

35 визуальная прозрачность водной дисперсии по данному изобретению значительно выше, чем у обычных пигментных чернил. Частицы в такой водной дисперсии состоят из тонко измельченных частиц нерастворимого в воде красителя, такого как пигмент, и тонко измельченные частицы формируются смешиванием непротонного органического растворителя, в котором растворены диспергирующий агент и нерастворимый в воде

40 краситель, например пигмент, с водой. Предпочтительно частица имеет множество частей, окрашенных тонко измельченными частицами нерастворимого в воде красителя, причем каждая из окрашенных частей отделена неокрашенной частью, образованной диспергирующим агентом. Водную дисперсию по данному изобретению получают диспергированием таких тонко измельченных частиц в водной среде, состоящей, главным

45 образом, из воды.

Такая водная дисперсия может быть получена, например, путем стадий (1) растворения органического пигмента в виде нерастворимого в воде красителя и диспергирующего агента в непротонном органическом растворителе, содержащем щелочь, и (2) смешивания

50 раствора пигмента, полученного на стадии (1) с водой с получением водной дисперсии, в которой диспергированы частицы, содержащие пигмент. В соответствии с данным способом раствор пигмента, полученный на стадии (1), смешивают с водой, посредством чего растворимость пигмента снижается, и в растворе образуются тонкие частицы пигмента, имеющие диаметр от 0,5 до 40 нм. Если диспергирующий агент не присутствует

в это время, тонкие частицы собираются вместе с образованием большого агрегата. В вышеописанном составе, однако, полагают, что, по меньшей мере, часть тонких частиц, образовавшихся в растворе, покрывается диспергирующим агентом, из-за одновременного нахождения диспергирующего агента в растворе, и покрытие диспергирующим агентом, по меньшей мере, части тонкой частицы пигмента эффективно предотвращает образование большого агрегата из тонко измельченных частиц. В соответствии с данным изобретением, даже когда образуется агрегат из тонко измельченных частиц, число тонких частиц при агрегации, как считается, не превышает 1×10^9 . По наблюдению с помощью электронного микроскопа трансмиссионного типа сделано заключение, что содержащая пигмент частица в водной дисперсии, полученная данным способом, имеет множество окрашенных частей 1, окрашенных с помощью тонких частиц нерастворимого в воде красителя, и окрашенные части 1 разделены неокрашенными частями 2 диспергирующего агента, типичный вид которой проиллюстрирован, например, на чертеже, и считается, что окрашенные части стабильно присутствуют в дисперсии, и размер окрашенных частей является достаточно малым, чтобы не рассеивать свет в видимой области. Другими словами, содержащая пигмент частица, как сказано, имеет неокрашенные части в круговой области, имеющей радиус 40 нм, чей центр является заданной точкой в частице.

То есть дисперсия данного изобретения имеет незначительное количество окрашенных частей, чтобы рассеивать видимый свет, в отличие от обычных чернил, в которых пигментные частицы получали способом механического размола. Поэтому дисперсия, содержащая частицы, имеющие средний диаметр частицы, равный, например, 150 нм или менее, как определено динамическим измерением рассеивания света, слабо рассеивает свет и имеет высокую прозрачность по сравнению с дисперсией пигментных частиц, имеющих тот же диаметр и полученных обычным способом размола. Когда пигмент сначала растворяют, а затем осаждают способом, подобным данному изобретению, обычно считается, что кристаллизация пигмента развивается недостаточно, и поэтому пигмент, который хорошо использовать для окрашивания, когда он принимает определенное кристаллическое строение, обладает недостатком с точки зрения окрашивающей способности. Однако содержащие пигмент частицы, полученные способом данного изобретения, дают тот же самый цвет, что и пигмент в кристаллическом состоянии и, более конкретно, проявляют такую окрашивающую способность, что отличие цвета (ΔH°) от цвета, создаваемого пигментом в кристаллическом состоянии, находится в пределах 30° , однако, причина неясна.

Дисперсия по данному изобретению проявляет силу окрашивания, сравнимую с дисперсией, содержащей частицы пигмента, полученные способом размола в той же массе, что и дисперсия по данному изобретению, настолько, насколько содержащие пигмент частицы, заключенные в дисперсии по данному изобретению, имеют средний диаметр частицы в интервале 3 нм или более, как измерено при определении по динамическому рассеиванию света.

В этой водной дисперсии включающие пигмент частицы, содержащиеся в водной дисперсии, обладающей указанной выше интенсивностью рассеивания света, имеют средний диаметр частицы, равный не более 150 нм, так как водная дисперсия может соответственно использоваться в качестве чернил для струйной печати.

Как описано выше, способ получения водной дисперсии по данному изобретению включает стадии:

(1) получения раствора, содержащего нерастворимый в воде краситель и диспергирующий агент, растворенный в непротонном растворителе в присутствии щелочи, и

(2) смешивания раствора с водой с получением водной дисперсии, содержащей частицы, включающие нерастворимый в воде краситель, и диспергирующий агент, диспергированный в водосодержащей среде.

Способ получения водной дисперсии по данному изобретению будет затем описан в деталях. В этой связи в последующем описании представлен пример, когда в качестве

конкретного примера нерастворимого в воде красителя взят пигмент. Однако нерастворимые в воде красители по данному изобретению не ограничиваются органическими пигментами.

Первый вариант осуществления

5 Первая стадия в способе получения водной дисперсии по первому воплощению данного изобретения является стадией растворения органического пигмента в непротонном органическом растворителе с получением раствора пигмента, а второй стадией является стадия воспроизведения содержащих пигмент частиц, имеющих одинаковый диаметр, в виде водной дисперсии.

10 В качестве органического пигмента, применяемого в данном изобретении, можно использовать любой пигмент, коль скоро он растворим в непротонном растворителе в присутствии щелочи и позволяет достичь технического результата данного изобретения. Более предпочтительно, когда он не является реакционноспособным в таких условиях и является стабильным. Более конкретно, можно использовать органические пигменты, 15 использованные в чернилах для печати, красках или тому подобное. Примеры органических пигментов включают нерастворимые азо, диазо, конденсированные азо, антрахиноновые, диантрахиноновые, антрапиридиновые, антантроновые, тиюиндиго, нафтоловые, бензоимидазолоновые, пирантроновые, фталоцианиновые, флавантроновые, хинакридоновые, diaзоксазиновые, дикетопирролопирроловые, индантроновые, 20 изоиндолиноновые, изоиндолиновые, хинофталоновые, периноновые и периленовые пигменты, пигменты кубовых красителей, пигменты из комплексов металлов, пигменты из основных красителей, флуоресцирующие пигменты и пигменты, флуоресцирующие при дневном освещении. Конкретные примеры этого включают C.I. (индекс цвета) пигмент желтый 1, 3, 12, 13, 14, 17, 42, 55, 62, 73, 74, 81, 83, 93, 95, 97, 108, 109, 110, 25 128, 130, 151, 155, 158, 139, 147, 154, 168, 173, 180, 184, 191 и 199; C.I. пигмент красный 2, 4, 5, 22, 23, 31, 48, 53, 57, 88, 112, 122, 144, 146, 150, 166, 171, 175, 176, 177, 181, 183, 184, 185, 202, 206, 207, 208, 209, 213, 214, 220, 254, 255, 264 и 272; C.I. пигмент синий 16, 25, 26, 56, 57, 60, 61 и 66; C.I. пигмент фиолетовый 19, 23, 29, 37, 38, 42, 43 и 44; C.I. пигмент оранжевый 16, 34, 35, 36, 61, 64, 66, 71 и 30 73; C.I. пигмент коричневый 23 и 38. Эти пигменты можно использовать или по одному или в любой их комбинации.

Непротонный органический растворитель, используемый в данном изобретении, может быть любым растворителем постольку, поскольку он может растворять органический пигмент в присутствии щелочи и может обеспечить достижение технического результата 35 данного изобретения. Однако предпочтительно использовать те, которые обладают растворимостью в воде, по меньшей мере, 5%. Те, которые способны свободно смешиваться с водой, являются более предпочтительными. Если пигмент растворяется в растворителе, имеющем растворимость в воде ниже 5%, такой раствор обладает тем недостатком, что содержащие пигмент частицы являются трудными для осаждения, когда 40 раствор смешивают с водой, и легко образуются крупные частицы. Кроме того, он также обладает тем недостатком, что существует тенденция неблагоприятного воздействия на стабильность полученной водной дисперсии. Конкретные примеры предпочтительного растворителя включают диметилсульфоксид, диметилимидазолидин, сульфолан, N-метилпирролидон, диметилформамид, ацетонитрил, ацетон, диоксан, тетраметилмочевина, 45 гексаметилфосфорилламид, гексаметилфосфорилтриамид, пиридин, пропионитрил, бутанон, циклогексанон, тетрагидрофуран, тетрагидропиран, этиленгликольдиацетат и γ -бутиролактон. Среди них диметилсульфоксид, N-метилпирролидон, диметилформамид, диметилимидазолидин, сульфолан, ацетон и ацетонитрил являются предпочтительными. Эти растворители могут использоваться по одному или в любой их комбинации. Никакого 50 особого ограничения на используемое количество непротонного органического растворителя не налагают. Однако растворитель предпочтительно используется в интервале от 2 до 500 частей по массе, более предпочтительно от 5 до 100 частей по массе на 1 часть по массе органического пигмента с точки зрения состояния хорошего

растворения органического пигмента, легкости образования тонко измельченных частиц, имеющих желаемый диаметр и хорошую плотность цвета полученной водной суспензии.

В качестве диспергирующего агента соответственно можно использовать диспергирующий агент, который растворяется в непротонном органическом растворителе в присутствии щелочи, также растворимой в воде, и который может обеспечивать диспергирующий эффект путем образования содержащих пигмент частиц для органического пигмента в водном растворе диспергирующего агента. Предпочтительно используется поверхностно-активное вещество или полимерное соединение, гидрофильный заместитель которого образован, по меньшей мере, одним из карбоксила, сульфоновой, фосфорной и гидроксильной групп и алкиленоксида. Более предпочтителен диспергирующий агент, устойчиво растворенный вместе с органическим пигментом в непротонном органическом растворителе в присутствии щелочи. Когда гидрофильная часть диспергирующего агента образована только другими группами, а не теми, которые описаны выше, такими как первичные, вторичные и третичные аминогруппы и группа четвертичного аммония, степень стабильности дисперсии может стать относительно низкой в некоторых случаях, хотя она является достаточной у водной дисперсии органического пигмента, содержащей щелочь. Обычный процесс диспергирования пигмента требует применения некоторых методик, таких как выбор диспергирующего агента, способного эффективно вступать в контакт с поверхностью пигмента в состоянии диспергирования в среде. Хотя как диспергирующий агент, так и пигмент существуют в среде в растворенном состоянии в данном изобретении, и легко достигается желаемое действие между ними, однако, не существует ограничения в отношении диспергирующего агента по эффективности контакта на поверхности пигмента, в отличие от обычного процесса диспергирования пигмента, и поэтому можно использовать широкий круг диспергирующих агентов.

В частности, поверхностно-активное вещество может быть соответственно выбрано из обычных известных поверхностно-активных веществ, таких как анионные поверхностно-активные вещества, включая алкилбензолсульфонаты, алкилнафтилсульфонат, соли высших жирных кислот, соли сульфоновой кислоты сложных эфиров высших жирных кислот, сернокислые соли простых эфиров высших спиртов, алкилкарбоновокислые соли высших алкилсульфонамидов и алкилфосфатов; неионные поверхностно-активные вещества, такие как полиоксиэтиленалкильные простые эфиры, полиоксиэтиленалкилфенильные простые эфиры, сложные эфиры полиоксиэтилена и жирных кислот, сложные эфиры сорбитана и жирных кислот, этиленоксидные аддукты глицерина и сложные эфиры полиоксиэтиленсорбитана и жирных кислот, и, кроме того, амфотерные поверхностно-активные вещества, такие как алкилбетаины и амидобетаины, силиконовые поверхностно-активные вещества, и фторсодержащие поверхностно-активные вещества и их производные.

Конкретные примеры полимерного соединения, использованного в качестве диспергирующего агента, включают блок-полимеры, статистические сополимеры и привитые сополимеры, образованные, по меньшей мере, из двух мономеров (причем, по меньшей мере, один из них является мономером, имеющим функциональную группу, образованную любой из карбоксильной, сульфоновой, фосфорной и гидроксильной групп, и алкиленоксида), выбранных из стирола, стирольных производных, винилнафталина, винилнафталиновых производных, сложных эфиров алифатических спиртов и α,β -этиленненасыщенных карбоновых кислот, акриловой кислоты, производных акриловой кислоты, метакриловой кислоты, производных метакриловой кислоты, малеиновой кислоты, производных малеиновой кислоты, алкенилсульфоновых кислот, виниламина, аллиламина, итаконовой кислоты, производных итаконовой кислоты, фумаровой кислоты, производных фумаровой кислоты, винилацетата, винилфосфорной кислоты, винилпирролидона, акриламида, N-винилацетамида, N-винилформамида и их производных, и тому подобного, и модифицированные продукты и соли этих сополимеров. Кроме того, также можно предпочтительно использовать природные полимерные соединения, такие как альбумин, желатин, розин, шеллак, крахмал, гуммиарабик и

альгинат натрия, и их модифицированные продукты. Эти диспергирующие агенты можно использовать или по одному или в любой их комбинации. Никаких особых ограничений в количестве использованного диспергирующего агента не устанавливают. Однако диспергирующий агент предпочтительно используется в количестве в интервале от, по меньшей мере, 0,05 части по массе на 1 часть по массе органического пигмента и до максимум 50 частей по массе на 100 частей по массе неперотонного органического растворителя. Если количество диспергирующего агента выше 50 частей по массе на 100 частей по массе неперотонного органического растворителя, в некоторых случаях может быть трудно полностью растворить диспергирующий агент. Если количество диспергирующего агента ниже 0,05 части по массе на 1 часть по массе органического пигмента, в некоторых случаях может быть трудно достичь соответствующего диспергирующего эффекта.

В качестве щелочи, применяемой на первой стадии, можно использовать любую щелочь, которая может растворять органический пигмент в неперотонном органическом растворителе и обеспечивать достижение технического результата данного изобретения. Однако гидроксиды щелочных металлов, алкоксиды щелочных металлов, гидроксиды щелочноземельных металлов, алкоксиды щелочноземельных металлов и сильные органические основания являются предпочтительными с точки зрения их высокой способности растворять органический пигмент. Конкретно, можно использовать гидроксид лития, гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид кальция, трет-бутоксид калия, метоксид калия, этоксид калия, метоксид натрия, этоксид натрия, соединения четвертичного аммония, такие как тетрабутиламмония гидроксид, 1,8-диазабицикло-[5,4,0]-7-ундецен, 1,8-диазабицикло-[4,3,0]-7-нонен и хинидин. Эти щелочи можно использовать или отдельно, или в любой их комбинации. Никакого особого ограничения на количество используемого основания не устанавливается. Однако предпочтительнее использовать его в пределах от 0,01 до 1000 частей по массе на 1 часть по массе органического пигмента. Если количество щелочи ниже 0,01 части по массе на 1 часть по массе органического пигмента, затруднение, которое может встречаться в некоторых случаях, состоит в том, что существует тенденция того, что становится трудно полностью растворить органический пигмент вместе с диспергирующим агентом в неперотонном органическом растворителе. Если количество выше 1000 частей по массе, затруднение, которое может встречаться в некоторых случаях, состоит в том, что становится трудно растворить щелочь в неперотонном органическом растворителе, и повышения растворимости органического пигмента также становится невозможно ожидать.

Чтобы полностью растворить щелочь в неперотонном органическом растворителе, к неперотонному органическому растворителю может быть добавлено некоторое количество растворителя, обладающего высокой способностью растворять щелочь, такого как вода или низший спирт. Эти растворители действуют как солюбилизирующее щелочь вспомогательное средство для повышения растворимости щелочи в неперотонном органическом растворителе, и поэтому растворение в органическом растворителе становится легким. Так как существует опасность снижения растворимости органического пигмента, когда степень добавления составляет 50% по массе или выше от количества всего растворителя, степень добавления примерно от 0,5 до 30% по массе обычно наиболее эффективна. Причина состоит в том, что растворимость щелочи только в неперотонном растворителе относительно низка. Конкретно, можно использовать метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, бутиловый спирт и тому подобное. Чтобы быстро растворить органический пигмент путем снижения количества щелочи, использованной по минимуму для растворения органического пигмента, предпочтительнее добавлять щелочь в виде раствора в низшем спирте или тому подобном в неперотонный органический растворитель, в котором был суспендирован органический пигмент, до тех пор, пока пигмент не растворится. В это время легко может быть проведено удаление чужеродного вещества или тому подобное, так как пигмент находится в форме раствора. При выборе этих солюбилизирующих щелочь добавок важно обеспечить совместимость с

диспергирующим агентом, так что особенно предпочтительно использовать низший спирт, такой как метанол или этанол, с точки зрения совместимости с диспергирующим агентом, предпочтительно используемым в данном изобретении.

Когда органический пигмент растворяют в непротонном органическом растворителе, к органическому пигменту и диспергирующему агенту может быть добавлен, по меньшей мере, один из предотвращающих рост кристаллов агентов, поглотителя ультрафиолета, антиоксиданта, полимерных добавок и т.д., когда нужно. Примеры агентов, предотвращающих рост кристаллов, включают фталоцианиновые производные и хинакридоновые производные, хорошо известные в данной области техники. Конкретные их примеры включают фталимидометильные производные фталоцианина, производные сульфоновых кислот и фталоцианина, N-(диалкиламино)метильные производные фталоцианина, N-(диалкиламиноалкил)сульфонамидные производные фталоцианина, фталимидометильные производные хинакридона, производные сульфоновой кислоты и хинакридона, N-(диалкиламино)метильные производные хинакридона и N-(диалкиламиноалкил)сульфонамидные производные хинакридона.

Примеры поглотителя ультрафиолета включают оксиды металлов, аминокбензоатные поглотители ультрафиолета, салицилатные поглотители ультрафиолета, бензофеноновые поглотители ультрафиолета, бензотриазольные поглотители ультрафиолета, циннаматные поглотители ультрафиолета, никельхелатные поглотители ультрафиолета, поглотители ультрафиолета с пространственно затрудненными аминами, поглотители ультрафиолета из уроганиновой кислоты и витаминные поглотители ультрафиолета.

Примеры антиоксидантов включают пространственно затрудненные фенольные соединения, сложные эфиры тиоалкановой кислоты, фосфорорганические соединения и ароматические амины.

Примеры полимерных добавок включают синтетические полимеры, такие как аниономодифицированный поливиниловый спирт, катиономодифицированный поливиниловый спирт, полиуретан, карбоксиметилцеллюлоза, полиэфир, полиаллиламид, поливинилпирролидон, полиэтиленмин, полиаминсульфон, поливиниламин, гидроксипропилцеллюлоза, меланиновые смолы и их модифицированные продукты. Все из этих предотвращающих рост кристаллов агентов, поглотителей ультрафиолета, антиоксидантов и полимерных добавок можно использовать отдельно или в любой их комбинации.

Количество воды, применяемой при смешивании с непротонным растворителем, в котором были растворены в присутствии щелочи органический пигмент и диспергирующее вещество, здесь далее называемые «раствором пигмента», с водой на первой стадии для осаждения органического пигмента, составляет примерно от 0,5 до 1000 частей по массе, более предпочтительно от 1 до 100 частей по массе на 1 часть по массе раствора пигмента с точки зрения дальнейшего улучшения стабильности дисперсии содержащих пигмент частиц, осажденных в водной среде и улучшающих плотность цвета полученной водной дисперсии.

Температура раствора пигмента и воды при их смешивании предпочтительно регулируется в пределах от -50 до 100°C, более предпочтительно, от -20 до 50°C. Так как температура раствора при смешивании сильно влияет на размер частиц осажденного органического пигмента, температура раствора предпочтительно поддерживается в интервале от -50 до 100°C в целях получения водной дисперсии содержащих пигмент частиц, имеющих диаметр частиц нанометрового порядка. Для надежного получения текучести раствора в это время может быть добавлено широко известное снижающее температуру замерзания средство, такое как этиленгликоль, пропиленгликоль или глицерин перед добавлением воды, с которой будет смешиваться.

Чтобы получить содержащие пигмент частицы нанометрового порядка, обладающие однородностью по размеру, смешивание раствора пигмента с водой предпочтительно проводится как можно быстрее, и можно использовать общепринятые, известные устройства, применяемые при перемешивании, смешивании, диспергировании и

кристаллизации, такие как ультразвуковой излучатель, полнозахватная лопастная мешалка, внутреннее перемешивающее устройство циркуляционного типа, внешнее перемешивающее устройство циркуляционного типа, и устройство, регулирующее скорость потока и концентрацию ионов. Смешивание можно также производить при непрерывном потоке воды. В качестве способа вливания раствора пигмента в воду можно использовать

любой из общепринятых, известных методов вливания жидкости. Однако предпочтительно, когда раствор вливают или подают его в воду в виде вводимого потока из сопла шприца, иглы или трубы, или тому подобного. Раствор можно также вливать через множество сопел в целях завершения вливания за короткий период времени. Чтобы стойко получать водную дисперсию содержащих пигмент частиц к воде, которую нужно смешать с раствором пигмента, можно также добавить щелочь и добавки, включая диспергирующий агент.

Считают, что пигмент, растворенный в непротонном растворителе, претерпевает быстрый рост кристаллов или агрегатов аморфных форм при смешивании с водой на второй стадии, и в то же время стабилизация дисперсии производится с помощью диспергирующего агента, содержащегося в растворе пигмента. Когда нужно, может быть произведена тепловая обработка в пределах, не нарушающих стабильности дисперсии во время и непосредственно после второй стадии, чтобы отрегулировать кристаллическую систему и агрегатное состояние водной дисперсии содержащих пигмент частиц.

Водную дисперсию, полученную таким образом, можно использовать для разного применения, например для чернил для струйной печати, как есть, или путем доведения концентрации красителя, как необходимо. Кстати, водная дисперсия, полученная по вышеописанному процессу, может быть слишком разбавленной по концентрации красителя в некоторых случаях для применения ее в чернилах для струйной печати. Хотя концентрация может быть повышена концентрированием дисперсии или тому подобным, этот способ не является практическим с промышленной точки зрения. В таком случае содержащие пигмент частицы сначала выделяют из водной дисперсии, затем диспергирование в воде приводит к получению содержащих пигмент частиц, и затем определенное количество таких содержащих пигмент частиц снова диспергируют в водной среде, посредством чего может быть изготовлена водная дисперсия, имеющая желаемую концентрацию красителя. То есть на третьей стадии образуется агрегат из содержащих пигмент частиц из дисперсии, полученной на второй стадии.

Для образования агрегата предпочтительно используется обработка добавлением кислоты. Обработка кислотой предпочтительно включает стадии агрегирования содержащих пигмент частиц с помощью кислоты, отделения агрегата от растворителя (дисперсионной среды), его концентрирования, десольватации и обессоливания (удаления кислоты). Путем подкисления дисперсии, полученной на второй стадии, сила статического отталкивания диспергирующего агента снижается, так что частицы, содержащие пигмент, агрегируют. Когда агрегация осуществлялась с помощью кислоты в обычной дисперсии пигмента, наблюдалось увеличение диаметра частиц, и было трудно снова полностью диспергировать агрегированное, даже когда затем производилась обработка щелочью. Когда используется водная дисперсия содержащих пигмент частиц, полученная на второй стадии в способе получения по первому воплощению данного изобретения, диаметр частиц почти не увеличивается после повторного диспергирования, даже когда агрегация выполняется с помощью кислоты.

В качестве кислоты, использованной для агрегации содержащих пигмент частиц, можно использовать любую кислоту, которая может агрегировать содержащие пигмент частицы в водной дисперсии, присутствующие в виде тонко измельченных частиц, которые трудно осадить, для образования густой суспензии, пасты, порошка, гранул, плотного осадка (сыпучей массы), пласта, невысокого слоя, хлопьев или тому подобного, так, чтобы эффективно отделить их от растворителя и получить объекты данного изобретения. Чтобы отделить щелочи, использованные на первой стадии, в то же время более предпочтительно использовать кислоту, способную к образованию водорастворимой соли со щелочью, использованной на первой стадии. Предпочтительно, чтобы растворимость

самой кислоты в воде также являлась высокой. Для эффективного проведения обессоливания предпочтительно, чтобы количество используемой кислоты, было как можно меньше в пределах, при которых содержащие пигмент частицы в водной дисперсии агрегируют. Примеры кислоты включают соляную кислоту, серную кислоту, азотную кислоту, уксусную кислоту, фосфорную кислоту, трифторуксусную кислоту, дихлоруксусную кислоту и метансульфоновую кислоту, причем соляная кислота, уксусная кислота и серная кислота являются особенно предпочтительными. Содержащие пигмент частицы в водной дисперсии, обращенные в состояние, в котором они легко выделяются, с помощью кислоты, могут быть легко выделены с помощью общепринятых, известных центрифужного сепаратора, фильтра, сепаратора для густой суспензии твердого вещества в жидкости и тому подобного. В это время степень обессоливания и десольватации можно регулировать добавлением разбавителя, воды или промыванием водой.

Агрегаты, полученные на третьей стадии, могут использоваться фактически в форме пасты или густой суспензии с высоким содержанием воды. Однако они могут также использоваться в виде тонко измельченного порошка посредством их сушки общепринятыми известными методами сушки, такими как метод распылительной сушки, метод центрифужной сушки, метод фильтрования и сушки или сушка вымораживанием, когда необходимо.

Четвертой стадией в процессе по первому осуществлению данного изобретения является стадия придания способности снова диспергироваться в водной среде агрегатам, выделенным из водной дисперсии на третьей стадии, и предпочтительная обработка включает обработку щелочью. Другими словами, четвертая стадия, включающая обработку щелочью, является стадией нейтрализации содержащих пигмент частиц, агрегированных, например, путем применения кислоты на третьей стадии, щелочью, чтобы снова диспергировать их в воде, с диаметром частиц, близким к диаметру содержащих пигмент частиц в водной дисперсии, полученной на второй стадии. Так как обессоливание и десольватация уже выполнены на третьей стадии, может быть получена концентрированная основа водной дисперсии содержащих пигмент частиц с незначительными примесями. В качестве щелочи, используемой на четвертой стадии, можно использовать любую щелочь, которая действует как нейтрализатор для диспергирующего агента, имеющего кислотную гидрофильную часть для усиления растворимости в воде, и может способствовать осуществлению данного изобретения. Конкретные их примеры включают разные органические амины, такие как аминометилпропанол, диметиламинопропанол, диметилэтанолламин, диэтилтриамин, моноэтанолламин, диэтанолламин, триэтанолламин, бутилдиэтанолламин и морфолин; гидроксиды щелочных металлов, такие как гидроксид натрия, гидроксид лития и гидроксид калия, и аммиак. Эти щелочи можно использовать отдельно или в любой их комбинации.

Никакого особого ограничения не устанавливается в отношении количества применяемой щелочи, если оно попадает в те пределы, в которых содержащим пигмент частицам в агрегате может быть снова придана стабильная диспергируемость. Однако, рассматривая использование дисперсии, получаемой повторным диспергированием агрегата, далее называемой «повторной дисперсией», в качестве чернил для печати, чернил для струйной печати и т.д., щелочь предпочтительно используется в таком количестве, что полученная дисперсия имеет рН от 6 до 12, предпочтительно от 7 до 11.

К повторной дисперсии может быть добавлен растворимый в воде органический растворитель, чтобы облегчить повторное диспергирование агрегированных, содержащих пигмент частиц. Никакого особого ограничения не устанавливается для конкретно используемого органического растворителя. Однако его примеры включают низшие спирты, такие как метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол и трет-бутанол; алифатические кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон и диацетоновый спирт, и, кроме того, этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, глицерин, полипропиленгликоль, монометиловый (или моноэтиловый) простой эфир этиленгликоля, метиловый простой эфир пропиленгликоля, метиловый простой эфир

дипропиленгликоля, метиловый простой эфир трипропиленгликоля, фениловый простой эфир этиленгликоля, фениловый простой эфир пропиленгликоля, монометиловый (или моноэтиловый) простой эфир диэтиленгликоля, монобутиловый простой эфир диэтиленгликоля, монометиловый (или моноэтиловый) простой эфир триэтиленгликоля, N-метилпирролидон, 2-пирролидон, диметилформамид, диметилимидазолидинон, диметилсульфоксид и диметилацетамид. Эти растворители можно использовать по одному или в любой их комбинации. Количество воды в водной дисперсии, полученной повторным диспергированием содержащих пигмент частиц, может регулироваться от 99 до 20% по массе, предпочтительно от 95 до 30% по массе. Количество растворимого в воде органического растворителя может регулироваться от 50 до 0,1% по массе, предпочтительно от 30 до 0,05% по массе.

В случае, когда для получения повторной дисперсии используется вода, щелочь или водорастворимый органический растворитель, можно использовать общепринятые, известные устройства для перемешивания, смешивания и/или диспергирования, если необходимо. Когда, в частности, используется паста или густая суспензия органического пигмента, имеющая высокое содержание воды, нет необходимости дополнительно использовать воду; нагревание, охлаждение, дистилляция и тому подобное могут быть проведены в целях повышения эффективности повторного диспергирования и удаления водорастворимого органического растворителя, ставшего бесполезным, или избыточного количества щелочи.

Также, может быть проведена модификация содержащих краситель частиц в водной дисперсии по данному изобретению с помощью любого способа, выбранного из способов по следующим воплощениям с второго по четвертое.

Второй вариант осуществления

Способ по второму варианту воплощения изобретения может быть осуществлен таким же способом, как на первой и второй стадиях способа получения по первому воплощению, за исключением того, что полимеризуемое вещество содержится в пигментном растворе. Полимеризуемое соединение в полученных содержащих пигмент частицах полимеризуется, причем пигмент в содержащих пигмент частицах фиксируется. Путем этого фиксирования можно эффективно предотвратить разрушение или потерю диспергируемости даже, когда к водной среде добавлены разные вещества, например поверхностно-активное вещество и тому подобное, в целях, например, регулирования физических свойств чернил. Следует отметить, что само полимеризуемое вещество может обладать диспергируемостью, если содержащие пигмент частицы, имеющие желаемую диспергируемость, получают посредством их совместного использования с диспергирующим агентом, но можно использовать полимеризуемое соединение с диспергирующей способностью в отношении пигмента. Кроме того, могут использоваться оба из полимеризуемых соединений с диспергирующей способностью в отношении пигмента и без нее. В то же время можно также дополнительно использовать другой диспергирующий агент, а не полимеризуемое соединение с диспергирующей способностью, когда это необходимо. В качестве конкретных предпочтительных примеров в случае, когда используется полимеризуемое соединение, могут быть упомянуты следующие комбинации соответствующих компонентов:

- (a) (полимеризуемый диспергирующий агент) + (полимеризуемое соединение) + (другой диспергирующий агент, а не полимеризуемый диспергирующий агент);
- (b) (полимеризуемый диспергирующий агент) + (полимеризуемое соединение);
- (c) полимеризуемый диспергирующий агент и
- (d) (полимеризуемое соединение) + (другой диспергирующий агент, а не полимеризуемый диспергирующий агент).

На второй стадии способа получения водной дисперсии по второму воплощению данного изобретения пигмент, растворенный в растворе пигмента, быстро кристаллизуется или образует похожий на аморфный агрегат при замене непротонного органического растворителя водой, и одновременно формируются содержащие пигмент частицы, которым

придается устойчивая диспергируемость с помощью, по меньшей мере, одного из диспергирующих агентов и полимеризируемого соединения с диспергирующей способностью.

В качестве пигмента, используемого в процессе по второму воплощению, можно использовать любой пигмент, если он растворим вместе с компонентами раствора пигмента в непротонном органическом растворителе и может обеспечить достижение технического результата данного изобретения. Конкретные их примеры включают пигменты, упомянутые ранее, для процесса по первому варианту осуществления изобретения.

В качестве непротонного растворителя можно также использовать те, которые приведены в пример для процесса по первому варианту осуществления, и пропорция смешивания пигмента с непротонным органическим растворителем и т.п. также может быть установлена таким же образом, что и для процесса по первому варианту осуществления.

В качестве полимеризируемого соединения, используемого в процессе по второму варианту осуществления, используется соединение, которое имеет полимеризуемую часть, может растворяться в непротонном органическом растворителе и может сохранять полимеризуемость, в то же время, находясь в полученных содержащих пигмент частицах. Предпочтительно можно использовать мономер, использованный в полимеризации радикалов или ионной полимеризации.

Никакого особого ограничения не устанавливается для вида конкретного мономера, если он может приводить к техническим результатам данного изобретения. Однако их примеры включают α -олефиновые ароматические углеводороды, имеющие от 8 до 20 атомов углерода, такие как стирол, 4-метилстирол, 4-этилстирол, стиролсульфоновая кислота и их соли; виниловые сложные эфиры, имеющие от 3 до 20 атомов углерода, такие как винилформиат, винилацетат, винилпропионат и изопропенилацетат; галогеносодержащие виниловые соединения, имеющие от 2 до 20 атомов углерода, такие как винилхлорид, винилиденхлорид, винилиденфторид, тетрафторэтилен и тетрахлорэтилен; олефиновые карбоновые кислоты, имеющие от 4 до 20 атомов углерода и их сложные эфиры, такие как метакриловая кислота и ее соли, метилметакрилат, этилметакрилат, пропилметакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексилметакрилат, стеарилметакрилат, акриловая кислота и ее соли, метилакрилат, этилакрилат, бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, лауроилметакрилат, стеарилакрилат, метилитаконат, этилитаконат, малеиновая кислота и ее соли, малеиновый ангидрид, метилмалеат, этилмалеат, фумаровая кислота и ее соли, метилфумарат, этилфумарат, кротоновая кислота и ее соли, метилкротонат и этилкротонат; цианосодержащие виниловые соединения, имеющие от 3 до 20 атомов углерода, такие как акрилонитрил, метакрилонитрил и аллилцианид; виниламидные соединения, имеющие от 3 до 20 атомов углерода, такие как акриламид, метакриламид, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота и их соли; олефинальдегиды, имеющие от 3 до 20 атомов углерода, такие как акролеин и кротоноальдегид; виниловые ароматические амины, имеющие от 8 до 20 атомов углерода, такие как 4-винилпиридин и 4-виниланилин; олефинфенолы, имеющие от 8 до 20 атомов углерода, такие как 4-винилфенол, и диеновые соединения, имеющие от 4 до 20 атомов углерода, такие как бутадиев и изопрен. Кроме того, полимеризуемый мономер может быть соответственно выбран из полифункциональных мономеров, макромономеров, других общеизвестных мономеров и их производных. Эти полимеризуемые соединения можно использовать или отдельно, или в любой их комбинации. Никакого особого ограничения не устанавливается для количества (когда использованы такие два или более полимеризуемых соединений, которые описаны в (а) и (б), их общее количество) полимеризуемого соединения, используемого в пределах, которые могут обеспечить получение объектов данного изобретения. Однако полимеризуемое соединение предпочтительно применяется в интервале от 0,001 до 10 частей по массе, более предпочтительно от 0,005 до 2,0 частей по массе на 1 часть по массе органического пигмента с точки зрения большего улучшения стабильности дисперсии содержащих пигмент частиц и улучшения интенсивности цвета полученной

водной дисперсии.

Когда используется полимеризуемое соединение, функционирующее как диспергирующий агент, его количество регулируется до количества, необходимого в качестве диспергирующего агента и для получения эффекта, придаваемого добавлением полимеризуемого соединения. Когда полимеризуемое соединение, диспергирующий агент из которого необходимо, и полимеризуемое соединение, функционирующее как диспергирующий агент, используются в сочетании, общее их количество предпочтительно устанавливается в вышеназванном интервале.

Так как диспергирующий агент добавляли в раствор пигмента, можно использовать реактивный эмульгатор в дополнение к эмульгаторам, упомянутым для способа по первому варианту осуществления. Этот реактивный эмульгатор пригоден в качестве вышеописанного полимеризуемого соединения. Когда используется реактивный эмульгатор, функции как диспергирующего агента, так и полимеризуемого соединения могут выполняться этим эмульгатором, и поэтому число используемых компонентов снижается. Как описано выше, полимеризуемое соединение и реактивный эмульгатор, обладающий функцией диспергирующего агента, можно использовать в сочетании или три компонента реактивного эмульгатора, полимеризуемое соединение и диспергирующий агент также можно использовать в комбинации. Количество добавленного диспергирующего агента может быть выбрано в интервале, приведенном ранее для процесса по первому варианту осуществления. Когда полимеризуемое соединение, способное к функционированию в качестве диспергирующего агента, и диспергирующий агент, не способный к полимеризуемости, используют в сочетании, их количество предпочтительно выбирается таким образом, чтобы общее их количество попадало в интервал, приведенный для способа по первому варианту осуществления.

Полимеризуемое соединение, функционирующее в качестве диспергирующего агента, способно придавать диспергируемость полученным содержащим пигмент частицам при формировании их путем смешивания раствора пигмента с водой. Конкретные предпочтительные их примеры включают реактивные эмульгаторы, имеющие гидрофобную часть, гидрофильную часть и полимеризуемую часть в их молекулах. Предпочтительно используются те, гидрофильная часть которых образована, по меньшей мере, одной карбоксильной, сульфоновой, фосфорной и гидроксильной группой и алкиленоксидом. Никакого особого ограничения не устанавливается по конкретным примерам реактивных эмульгаторов, если они могут обеспечить получение объектов данного изобретения, и используются винилсульфоновая кислота, 4-винилбензолсульфоновая кислота, аллилсульфоновая кислота, 3-(мет)акрилоилоксипропансульфоновая кислота, 2-метилаллилсульфоновая кислота, 2-(мет)акрилоилоксиэтансульфоновая кислота, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, фосфат моно{2-(мет)акрилоилоксиэтиловой} кислоты, сульфаты аллилового спирта и их соли, виниловые эфиры, имеющие различные полиэфирные цепи в их соответствующих боковых цепях, такие как полиоксиэтиленалкиловые эфиры, сложные эфиры полиоксиэтилена и высших жирных кислот и полиоксиэтиленалкилфениловые эфиры, аллиловые простые эфиры и мономеры акриловых сложных эфиров или метакриловые сложные эфиры. Доступные для приобретения типичные реактивные эмульгаторы включают "ADEKA REASOAP SE-10N", "ADEKA REASOAP SE-20N", "ADEKA REASOAP SE-30N", "ADEKA REASOAP NE-10", "ADEKA REASOAP NE-20" и "ADEKA REASOAP NE-30" (все - продукты Asahi Denka Kogyo K.K.), "AQUALON HS-05", "AQUALON HS-10", "AQUALON HS-20", "AQUALON HS-30", "H-3330PL", "AQUALON RN-10", "AQUALON RN-20", "AQUALON RN-30" и "AQUALON RN-50" (все - продукты Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), "LATEMUL S-120", "LATEMUL S-120A", "LATEMUL S-180", "LATEMUL S-180A" и "LATEMUL ASK" (все - продукты Kao Corporation), "ELEMNOL JS-2" и "ELEMNOL RS-30" (оба - продукты Sanyo Chemical Industries, Ltd.), и "RMA-564", "RMA-568", "RMA-1114", "ANTOCS MS-60", "ANTOCS MS-2N", "RN-1120" и "RA-2614" (все - продукты Nippon Nyukazai Co., Ltd.). Эти эмульгаторы можно использовать или отдельно, или в любой их комбинации.

Когда необходимо, при процессе по второму варианту осуществления можно использовать инициатор полимеризации. Этот инициатор полимеризации можно добавлять к одному или к обоим: воде для приготовления раствора пигмента и непротонному органическому растворителю. В качестве способа полимеризации можно использовать радикальную полимеризацию, ионную полимеризацию или тому подобное. Однако полимеризацию предпочтительнее производить полимеризацией с помощью свободных радикалов с точки зрения возможности управлять, легкости и широкого разнообразия используемых полимеризуемых соединений. Полимеризацию можно также иницировать и вызывать развитие с помощью нагревания или света, или их сочетанием, или путем использования инициатора полимеризации, генерирующего активные группы путем нагревания или света, или их сочетанием.

Конкретные примеры описанных выше инициаторов полимеризации включают растворимые в масле инициаторы для инициатора термической полимеризации, такие как инициаторы азополимеризации, такие как 2,2'-азобисизобутиронитрил, 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), 2,2'-азобис(2,4-диметилвалеронитрил), 2,2'-азобис(2,4-диметил-4-метоксивалеронитрил) и 2,2'-азобис(метил-2-метилпропионат), и пероксидные инициаторы полимеризации, такие как бензоилпероксид, лауроилпероксид, бис(4-трет-бутилциклогексил)пероксикарбонат, трет-бутилперокси-2-этилгексаноат, ди-трет-бутилпероксид, трет-бутилпероксибензоат и 1,1-бис(трет-бутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексан. Водорастворимые инициаторы включают персульфаты, такие как аммония персульфат, натрия персульфат и калия персульфат; пероксидные соединения, такие как перекись водорода; водорастворимые инициаторы азополимеризации, такие как 2,2'-азобис(2-амидинопропана) дигидрохлорид и азобисциановалериановая кислота; редокс-инициаторы, такие как комбинации пероксида и восстанавливающего бисульфита, такие как персульфат аммония и бисульфит натрия, комбинации пероксида и аминоксоединения, такого как персульфат аммония и диметиламиноэтанол, и комбинации пероксида и ионов поливалентного металла, такие как перекись водорода и Fe^{2+} . Инициаторы фотополимеризации включают водородные абстрактного типа инициаторы фотополимеризации, такие как бензофенон, метил-о-бензоилбензоат, 4-бензоил-4'-метилдифенилсульфид, изопропилтиоксантон, диэтилтиоксантон и этил-4-(диэтиламино)бензоат, и инициаторы фотополимеризации типа внутримолекулярного расщепления, такие как бензоиналкиловые эфиры, бензилдиметилкеталь, 1-гидроксициклогексилфенилкетон, 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-он, алкилфенилгликоксилат и диэтоксиацетофенон. Фотокатионный инициатор полимеризации, такой как трифенилсульфония гексафторантимонат или трифенилсульфония фосфат, также может использоваться в соответствии с методом полимеризации. Эти инициаторы можно использовать отдельно или в любой комбинации.

Количество этих используемых инициаторов полимеризации предпочтительно надлежаще регулируется в соответствии с физическими свойствами и тому подобным полимера, который намереваются получить, в дополнение к методу полимеризации, условиям полимеризации, видов используемых инициаторов полимеризации и т.д. Однако обычно желательно, чтобы количество выбиралось в интервале от 0,05 до 10% по массе от используемого мономера.

В качестве щелочи, применяемой для изготовления раствора пигмента, используемого в способе по второму воплощению, может быть использовано любое из того, что указано для способа по первому воплощению, и добавленное количество также может быть выбрано из интервала, приведенного для процесса по первому осуществлению.

При способе по второму воплощению стадия получения водной дисперсии, содержащей включающие пигмент частицы, путем смешивания раствора пигмента с водой может быть выполнена таким же образом, что и стадия при способе по первому варианту осуществления.

Третьей стадией в способе по второму варианту осуществления является стадия полимеризации полимеризуемого соединения, содержащегося в водной дисперсии.

Считается, что с помощью этой третьей стадии полимеризуемое соединение в содержащих пигмент частицах полимеризуется с увеличением адгезии пигмента к диспергирующему агенту, и поэтому стабильность дисперсии улучшается. Инициирование и развитие полимеризации можно надлежаще регулировать с помощью метода полимеризации и используемого инициатора полимеризации. Однако процесс, при котором полимеризация иницируется и ее развитие вызывается нагреванием или светом или их сочетанием, является предпочтительным. Когда используется инициатор радикальной полимеризации, особенно предпочтительно применяемой в данном изобретении, полимеризация, предпочтительно, выполняется в условиях температуры выше, примерно, от 10 до 20°C, нежели 10-часовой полупериод температуры, которая обычно, как указывается, является показателем активации инициатора полимеризации. Полимеризация предпочтительно выполняется в соответствующих условиях, принимая во внимание физические свойства получаемой водной дисперсии. Полимеризацию можно также иницировать в то же самое время, что и осаждение содержащих пигмент частиц для получения водной дисперсии путем установки температуры воды, в которую выливают раствор пигмента на второй стадии, на температуру, подходящую для полимеризации. Время полимеризации, необходимое для реакции полимеризации, может также соответственно регулироваться с помощью метода полимеризации, степени активации используемого инициатора полимеризации и/или тому подобного. В основном, полимеризация предпочтительно проводится в таких условиях, что полимеризация завершается через от примерно 2 до примерно 24 часов. Кроме того, раствор, подвергаемый реакции полимеризации, может быть также сначала продут инертным газом, таким как азот.

Водная дисперсия, полученная по вышеописанному процессу, при котором диспергируются содержащие пигмент частицы, содержащие пигмент и полимер из полимеризуемого соединения, может использоваться для различного применения, например в качестве чернил для струйной печати, сама по себе или посредством регулировки концентрации красителя. Альтернативно, водную дисперсию можно также подвергать тем же процессам, что и на третьей стадии и четвертой стадии при процессе по первому варианту осуществления. Более конкретно, четвертой стадией при процессе по второму воплощению является стадия выделения содержащих пигмент частиц, подвергнутых обработке полимеризацией на третьей стадии, в виде агрегатов из водной дисперсии. Образование и выделение агрегатов может быть проведено таким же образом, что и при методе, применяемом в процессе по первому воплощению. Когда используется полимеризуемое соединение, нерастворимое или плохо растворимое в воде, непрореагировавшее полимеризуемое соединение, суспендированное или осажденное в водной дисперсии, может быть отмыто промыванием агрегатов водой.

Водная дисперсия содержащих пигмент частиц, сконцентрированная на четвертой стадии, может фактически использоваться в виде пасты или густой суспензии с высоким содержанием воды. Однако ее можно также использовать в виде тонко измельченного порошка, подвергая сушке обычным известным методом, таким как метод распылительной сушки, метод центрифужной сушки, метод фильтрования и сушки или метод сушки вымораживанием, когда необходимо.

Пятой стадией при процессе по второму воплощению является стадия придания способности снова диспергироваться в водной среде частицам, содержащим пигмент, образующим агрегаты. Для придания способности снова диспергироваться подобным же образом можно использовать обработку щелочью, что и при процессе по первому осуществлению. Агрегаты, которым придана способность снова диспергироваться, повторно диспергируют в водной среде, посредством чего можно получить водную дисперсию, пригодную для различного использования.

Третий вариант осуществления

Содержащие пигмент частицы, получаемые по способу третьего осуществления, имеют такое строение, что, по меньшей мере, часть их поверхности покрыта полимером из этиленненасыщенного соединения. Способ по третьему варианту осуществления как

способ получения таких содержащих пигмент частиц может быть выполнен таким же образом, что и на первой и второй стадиях способа получения по первому осуществлению, за исключением того, что в качестве диспергирующего агента используется реактивный эмульгатор в дополнение к поверхностно-активному веществу и полимерному соединению.

5 Для получения, таким образом, водной дисперсии содержащих пигмент частиц, по меньшей мере, отдельные части поверхности содержащих пигмент частиц покрывают полимером из этиленненасыщенного соединения на третьей стадии. Как поверхностно-активное вещество и полимерное соединение в качестве диспергирующего агента в способе по третьему осуществлению можно использовать те, которые названы для способа по первому осуществлению. В качестве реактивного эмульгатора можно использовать те, которые названы для способа по второму осуществлению. В качестве данного реактивного эмульгатора можно использовать те, которые способны также функционировать как этиленненасыщенное соединение. Количество используемого диспергирующего агента также можно выбирать в интервале, приведенном для способа по первому воплощению.

15 Третьей стадией способа по третьему воплощению является стадия покрытия, по меньшей мере, отдельных частей поверхности содержащих пигмент частиц, полученных на первой и второй стадиях, полимером из этиленненасыщенного соединения.

Более конкретно, этиленненасыщенное соединение добавляют к водной дисперсии при перемешивании и затем полимеризуют, чтобы покрыть всю поверхность или часть 20 поверхности каждой из содержащих пигмент частиц, в виде зерен (оболочки), образованных полимером, посредством чего заметно улучшается стабильность дисперсии. Полимеризация предпочтительно выполняется с помощью радикальной полимеризации с точки зрения способности управления, легкости и широкого разнообразия используемых полимеризуемых соединений для покрытия.

25 Никакого конкретного ограничения не устанавливается в отношении этиленненасыщенного соединения (мономера), если оно обладает, по меньшей мере, одной полимеризуемой углерод-углеродной двойной связью в его молекуле и может обеспечить получение объектов данного изобретения. Принимая во внимание свойства получаемых в конце частиц, однако, предпочтительно, чтобы полимер из 30 этиленненасыщенного соединения (мономер) использовался в качестве диспергирующего агента, которое является материалом для формирования затравки, и то же самое или соединение, подобное используемому в затравке, использовалось для формирования оболочки. Конкретные примеры соединения, имеющего этиленненасыщенную связь в его молекуле, включают стирол, производные стирола, винилнафталин, производные 35 винилнафталина, виниловые сложные эфиры, акриловую кислоту, производные акриловой кислоты, метакриловую кислоту, производные метакриловой кислоты, малеиновую кислоту, производные малеиновой кислоты, итаконовую кислоту, производные итаконовой кислоты, фумаровую кислоту, производные фумаровой кислоты, кротоновую кислоту, производные кротоновой кислоты, алкилсульфоновую кислоту и ее производные, виниламин и его 40 производные, аллиламин и его производные, винилгалогениды, винилцианиды, винилфосфорную кислоту и ее производные, винилпирролидон и его производные, метакриламид и его производные, N-винилацетамид и его производные, N-винилформамид и его производные, олефинальдегиды, винилароматические амины и олефинфенолы. Конкретные примеры соединения, имеющего две этиленненасыщенные связи в его 45 молекуле, включают этиленгликольдиметакрилат, глицеролдиметакрилат, триметилпропанакрилат, триаллилизоцианурат, винилметакрилат, винилакрилат, дивинилбензол, бутадиев и изопрен. Кроме того, этиленненасыщенное соединение может быть надлежаще выбрано из полифункциональных мономеров, макромономеров, других обычно известных мономеров и их производных. Эти полимеризуемые соединения для 50 покрытия могут использоваться или отдельно, или в любой их комбинации. Никакого конкретного ограничения не устанавливается на количество используемого полимеризуемого соединения. Однако полимеризуемое соединение предпочтительно используется в интервале от 0,001 до 10 частей по массе, более предпочтительно от

0,005 до 2,0 частей по массе на 1 часть по массе органического пигмента, чтобы больше увеличить эффект улучшения стабильности дисперсии полученных содержащих пигмент частиц в водной среде путем покрытия полимером, и сохраняет или еще больше улучшает красящую силу с помощью пигмента на твердых веществах в водной дисперсии.

5 Полимеризация полимеризуемого соединения для покрытия может быть инициирована, и может быть вызвано ее развитие нагреванием или светом, или их сочетанием, или использованием инициатора полимеризации, генерирующего активные элементы при нагревании или освещении, или их сочетании. Инициатор полимеризации может быть надлежаще выбран в соответствии с видом используемых этиленненасыщенного
10 соединения (мономера) и диспергирующего агента. Полимеризация предпочтительно проводится вблизи зерен, так что не генерируются новые частицы в водной фазе во время затравочной полимеризации. В это время предпочтительно, чтобы в систему водной дисперсии, полученной по первой и второй стадиям, добавляли не только инициатор полимеризации, но также и растворимый в масле инициатор полимеризации, заранее
15 растворенный в непротонном растворителе в присутствии щелочи на первой стадии. Инициатор полимеризации может быть также добавлен как на первой, так и на второй стадии. В любом случае количество добавленного инициатора полимеризации устанавливается так, чтобы обеспечивалось получение ожидаемого покрытого состояния. Когда на обеих стадиях добавляют инициатор полимеризации, его количество может
20 устанавливаться так, что общее их количество попадает в вышеуказанный интервал.

Конкретно, в качестве инициатора полимеризации можно использовать, по меньшей мере, один из названных выше для процесса по второму осуществлению.

Количество этих используемых инициаторов полимеризации предпочтительно надлежаще регулируется в соответствии с физическими свойствами и тому подобным
25 полимера, который предполагается получить, в дополнение к способу полимеризации, условиям полимеризации, виду используемых инициаторов полимеризации и т.д. Однако обычно желательно, чтобы количество выбиралось в интервале от 0,05 до 10% по массе от использованного мономера. Когда используют радикальный инициатор полимеризации, особенно предпочтительно применяемый в данном изобретении, полимеризация
30 предпочтительно выполняется в условиях температуры выше примерно 10-20°C, а не 10-часового полупериода температуры, которая обычно, как указывается, является показателем для активации инициатора полимеризации. Однако полимеризация обычно выполняется в надлежащих условиях, принимая во внимание физические свойства полученной водной дисперсии. Время полимеризации, необходимое для реакции
35 полимеризации, может также надлежаще регулироваться с помощью способа полимеризации, степени активации используемого инициатора полимеризации и/или тому подобного. В основном, полимеризация предпочтительно проводится в таких условиях, что она завершается в течение от примерно 2 часов до примерно 24 часов. Кроме того, раствор, подвергаемый реакции полимеризации, можно также предварительно продувать
40 инертным газом, таким как азот.

Когда содержащие пигмент частицы недостаточно покрыты при первой затравочной полимеризации, процесс полимеризации можно дополнительно повторить. В этот раз используют другое этиленненасыщенное соединение, посредством чего можно также получить композитные частицы, имеющие многослойное покрытие.

45 После третьей стадии процесса по третьему осуществлению водная дисперсия содержащих пигмент частиц, имеющих слой покрытия, образованный из полимера, может быть дополнительно обработана с помощью такой операции, как обессоливание, десольватация или концентрирование в соответствии с областью применения, в которой будут использоваться. При этой обработке можно применять обычно известные метод
50 обессоливания, метод десольватации или метод концентрирования, такой как выделение с помощью кислоты, ультрафильтрация, центрифугирование или дистилляция при пониженном давлении. Однако выделение с использованием кислоты, при котором система подкисляется и тем самым снижается сила статического отталкивания кислотной

гидрофильной частью с агрегацией содержащих пигмент частиц, является предпочтительным. В качестве кислоты, используемой при этом методе, можно использовать любую кислоту, коль скоро она может вызывать агрегацию содержащих пигмент частиц в водной дисперсии, тех частиц, которые присутствуют в виде тонко
 5 измельченных частиц, трудных для осаждения, в форму густой суспензии, пасты, порошка, гранул, плотного осадка (массы), слоя, коротких волокон, хлопьев или тому подобного, так чтобы эффективно отделить их от растворителя. Чтобы выделить щелочь, использованную на первой стадии в это же время, более предпочтительно использовать кислоту, образующую водорастворимую соль со щелочью, используемой на первой стадии.
 10 Растворимость самой кислоты в воде также предпочтительно является высокой. Чтобы эффективно провести обессоливание количество добавляемой кислоты предпочтительно является как можно меньшим в пределах, при которых агрегируют содержащие пигмент частицы. Конкретные примеры кислоты включают соляную кислоту, серную кислоту, азотную кислоту, уксусную кислоту, фосфорную кислоту, трифторуксусную кислоту,
 15 дихлоруксусную кислоту и метансульфоновую кислоту, причем соляная кислота, уксусная кислота и серная кислота являются особенно предпочтительными. Содержащие пигмент частицы, превращенные в состояние, в котором легко отделяются, с помощью кислоты, могут быть легко выделены с помощью обычно известного центрифужного сепаратора, фильтра, сепаратора для густой взвеси из жидкости-твердого вещества или тому
 20 подобного. В это время степень обессоливания и десольватации может регулироваться добавлением разбавителя - воды или увеличением числа раз декантации и промывания водой. Промыванием водой непрореагировавшее этиленненасыщенное соединение, нерастворимое или трудно растворимое в воде, и тому подобное, которые суспендированы или выпали в осадок в водной дисперсии, могут быть отмыты и удалены.
 25 Концентрированную водную дисперсию фактически можно использовать в виде пасты или густой суспензии с высоким содержанием воды. Однако ее можно также использовать в виде тонко измельченного порошка, подвергнув ее обычно известному методу сушки, такому как метод распылительной сушки, метод центрифужной сушки, метод фильтрования и сушки или метод сушки вымораживанием, когда необходимо. Содержащие пигмент
 30 частицы, агрегированные с помощью выделения кислотой, таким образом, нейтрализуются щелочью и могут снова диспергироваться водой для использования. В качестве щелочи, используемой здесь, можно использовать любую щелочь, коль скоро она действует как нейтрализатор для диспергирующего вещества, имеющего кислотную гидрофильную часть, и может повышать растворимость в воде. А именно, можно использовать те же самые
 35 щелочи, как и использованные при процессе по первому осуществлению, таким же образом. Агрегаты, которым снова придана способность диспергироваться, диспергируют в водной среде, посредством чего может быть получена дисперсия, пригодная для различного использования.

Четвертый вариант осуществления

40 Способ получения содержащих пигмент частиц по четвертому воплощению может быть выполнен таким же образом, что и в способе по первому воплощению, за исключением того, что соединение, имеющее функциональную группу, способную к поперечному сшиванию, дополнительно содержится на первой и второй стадиях процесса по первому воплощению. Соединение, имеющее функциональную группу, способную к поперечному
 45 сшиванию, может само не обладать диспергируемостью, постольку, поскольку содержащие пигмент частицы, обладающие диспергируемостью, получают путем использования его в комбинации с диспергирующим агентом. Когда соединение, имеющее функциональную группу, способную к поперечному сшиванию, обладает функцией диспергирующего агента, соединение, имеющее функциональную группу, способную к поперечному сшиванию,
 50 можно использовать в качестве диспергирующего агента.

Кроме того, также можно использовать одно или оба из соединения, имеющего функциональную группу, способную к поперечному сшиванию, и соединения, имеющего функциональную группу, способную к поперечному сшиванию, и функционирующего как

диспергирующий агент. В то же время можно дополнительно использовать другой диспергирующий агент, а не соединение, имеющее функциональную группу, способную к перекрестным связям. Альтернативно, полимер из полимеризуемого соединения во втором воплощении или полимер из этиленненасыщенного соединения в третьем воплощении могут быть структурированными.

На второй стадии процесса получения водной дисперсии по третьему воплощению данного изобретения пигмент, растворенный в растворе пигмента, быстро кристаллизуется или образует агрегат аморфного вида посредством замены непротонного органического растворителя водой и одновременно образуются содержащие пигмент частицы, которым придана стабильная диспергируемость с помощью, по меньшей мере, одного диспергирующего агента и соединения, имеющего функциональную группу, способную к поперечному сшиванию, с диспергирующей способностью.

В качестве пигмента, используемого при процессе по четвертому варианту осуществления изобретения, можно использовать любой пигмент, коль скоро он может быть растворен вместе с компонентами раствора пигмента в непротонном органическом растворителе и может обеспечить достижение технического результата данного изобретения. В качестве его конкретных примеров можно назвать ранее упомянутые пигменты для способа по первому воплощению изобретения.

В качестве непротонного органического растворителя можно также использовать растворитель, который приведен в качестве примера для процесса по первому варианту осуществления, и отношение смешивания пигмента и непротонного растворителя и тому подобного может устанавливаться таким же образом, что и для процесса по первому варианту осуществления.

В качестве диспергирующего агента, применимого в способе по четвертому варианту осуществления, можно использовать любое из названных для способа по первому варианту осуществления в том же самом смешиваемом количестве.

Когда используется соединение, имеющее функциональную группу, способную образовывать поперечные связи, функционирующее как диспергирующий агент, его количество регулируется до количества, необходимого в качестве диспергирующего агента и достижения эффекта, придаваемого добавлением соединения, имеющего функциональную группу, способную к образованию поперечных связей. Когда соединение, имеющее функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, из которого требуется диспергирующий агент, и соединение, имеющее функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, функционирующее в качестве диспергирующего агента, используют в комбинации, их общее количество предпочтительно устанавливается в интервале, который будет указан далее.

Соединение, имеющее функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, используемое в способе по четвертому варианту осуществления, является соединением, имеющим функциональную группу, непосредственно способствующую реакции сшивки в ее молекуле, причем указанная реакция сшивки обычно используется в областях промышленности, таких как производство резины, пластиков, красок, клеев (связующих материалов), уплотнителей, волокна, в литографии, при производстве интегральных схем. Чтобы получить сшитую структуру, можно использовать сшивающий агент, когда необходимо. Сшивающий агент является соединением, способным к взаимодействию с функциональной группой, способной к образованию поперечных связей, с образованием сшитой структуры, и сюда может быть также включен высокомолекулярный структурирующий агент. Формы сшивки включают водородные связи, ионные связи, координатные связи и химические связи. Когда полученные содержащие пигмент частицы используют в качестве красителя красящей жидкости, предпочтительно проводить сшивку с помощью химических или координатных связей с точки зрения стабильности при хранении в условиях эксплуатации. Никакого конкретного ограничения не устанавливается на конкретное сочетание функциональной группы, способной к образованию поперечных связей, со сшивающими агентами, если они могут привести к техническому результату

данного изобретения. Однако в качестве их примеров можно назвать следующие комбинации: (функциональная группа, способная к образованию поперечных связей = гидроксильная группа; сшивающий агент = диальдегид), (гидроксильная группа, аминокормальдегид), (гидроксильная группа; диэпоксисоединение), (гидроксильная группа; дивинильное соединение), (гидроксильная группа; фосфорное дихлоридное соединение), (гидроксильная группа; N-этилбис(2-хлорэтил)амин), (гидроксильная группа; N-метилольное соединение), (гидроксильная группа; диизоцианатное соединение), (гидроксильная группа; дифункциональный ангидрид кислоты), (гидроксильная группа; диметилольное соединение), (гидроксильная группа; диэпоксисоединение), (гидроксильная группа; соединение борной кислоты), (гидроксильная группа; фосфорное соединение), (гидроксильная группа; Ti алкоксид), (гидроксильная группа; Al алкоксид), (гидроксильная группа; Zr алкоксид), (гидроксильная группа; алкоксисилан), (гидроксильная группа; дифункциональное диазосоединение), (гидроксильная группа; соединение хлорангидрида кислоты), (карбоксильная группа; диметилолфенолформальдегидная смола), (карбоксильная группа; триметилолмеламин), (карбоксильная группа; диаминосоединение), (карбоксильная группа; полиаминосоединение), (карбоксильная группа; изоцианатное соединение), (карбоксильная группа; эпоксидное соединение), (карбоксильная группа; оксазолиновое соединение), (карбоксильная группа; дициклопентадиенметалла дигалогенид), (карбоксильная группа; хромовая соль трифторуксусной кислоты), (карбоксильная группа; карбодиимидное соединение), (карбоксильная группа; диазометановое соединение), (сульфоновая группа; соль четвертичного аммония), (сульфоновая группа; галогенид металла), (сульфоновая группа; дибутилолова оксид), (сульфоновая группа; ацетат цинка), (аминогруппа; изоцианат), (аминогруппа; диальдегидное соединение), (аминогруппа; дигалогеновое соединение), (аминогруппа; сукцинимидное соединение), (аминогруппа; изотиоцианатное соединение), (аминогруппа; сульфонилхлорид), (аминогруппа; НБД-галогенидное соединение), (аминогруппа; дихлортриазидное соединение), (альдегидная группа; гидразиновое соединение), (кетонная группа; гидразиновое соединение), (изоцианатная группа; спиртовое соединение), (изоцианатная группа; соединение дикарбоновой кислоты), (изоцианатная группа; полиоловое соединение), (изоцианатная группа; соединение с оксазолиновым кольцом), (нитрильная группа; биполярное соединение), (изоцианатная группа; сульфид меди), (изоцианатная группа; хлорид олова), (изоцианатная группа; хлорид цинка), (эпоксидная группа; фенольная смола), (эпоксидная группа; аминосоединение), (эпоксидная группа; спиртовое соединение), (эпоксидная группа; соединение дикарбоновой кислоты), (силанольная группа, силановое соединение), (силанольная группа, двуокись кремния), (силанольная группа, титанатное соединение), (пиридиновая структура; дигалогеновое соединение), (пиридиновая структура; хлорид металла), (амидоксимная группа; дихлорид диалкилметалла), (ацетатная группа; триалкоксид алюминия), (ацетилацетонатогруппа; стеарат алюминия), (ацетилацетонатогруппа; стеарат хрома), (меркаптогруппа; фенольная смола), (меркаптогруппа; хинондиоксимное соединение), (меркаптогруппа; диизоцианатное соединение), (меркаптогруппа; фурфурол), (меркаптогруппа; диэпоксисоединение), (меркаптогруппа; оксид цинка), (меркаптогруппа; оксид свинца), (меркаптогруппа; алкилгалогенидное соединение), (меркаптогруппа; малеимидное соединение), (меркаптогруппа; азиридиновое соединение), (сложноэфирная группа; аminosилановый соединяющий агент), (структура с ангидридом кислоты; аминосоединение), (хлорсульфоновая группа; диаминосоединение), (хлорсульфоновая группа; диоловое соединение), (хлорсульфоновая группа; диэпоксисоединение), (хлорсульфоновая группа, оксид металла), (амидная связь; хлорид железа (III)) и (диацетонакриламидная группа; дигидразидное соединение).

Эти сочетания могут использоваться или отдельно или в любой их комбинации.

Может быть также предпочтительно использоваться соединение, подвергающееся реакции самосшивки. Самосшиваемое соединение в данном осуществлении является

соединением, имеющим как функциональные группы, способные к поперечным связям, так и структуру сшивающего агента в своей молекуле, или соединение, имеющее множество самосшивающихся функциональных групп в своей молекуле. Примеры самосшивающихся функциональных групп включают меркаптогруппу (дисульфидная связь), сложноэфирную

5 связь (конденсация Клайзена) и силанольную группу (конденсация дегидратацией). Соединение, обладающее функциональными группами, способными к образованию поперечных связей, и эффектом диспергирования органического пигмента в водном растворе, может также использоваться в качестве диспергирующего агента и может образовывать систему, в которую не добавляют отдельно какой-либо другой

10 диспергирующий агент. Кроме того, соединение, обладающее самосшивающейся функциональной группой, и эффектом диспергирования органического пигмента в водном растворе, также можно использовать в качестве диспергирующего агента, и оно может образовывать систему, в которую не добавляется отдельно ни диспергирующий агент, ни сшивающий агент.

15 Эти соединения, обладающие функциональными группами, способными к образованию поперечных связей, и структурирующие вещества, используемые, когда необходимо, можно использовать отдельно по одному или в любом их сочетании. Никакого конкретного ограничения не устанавливается для количества используемого соединения, имеющего функциональные группы, способные к образованию поперечных связей, если получается

20 желаемое шитое строение. Однако соединение, имеющее функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, предпочтительно используют в интервале от, по меньшей мере, 0,01 до 10 частей по массе на 1 часть по массе органического пигмента, чтобы еще больше увеличить эффект улучшения стабильности дисперсии полученных содержащих пигмент частиц в водной среде путем образования шитой

25 структуры и сохранить или еще больше улучшить красящую способность пигмента на твердых веществах в водной дисперсии.

Операцию смешивания раствора пигмента с водой можно также проводить таким же образом, что и в способе по первому воплощению. Когда необходимо, можно производить тепловую обработку или микроволновое облучение в пределах, чтобы не начиналась ни

30 сшивка, ни не ухудшилась стабильность дисперсии во время и сразу после первой и второй стадий, чтобы отрегулировать кристаллическую систему и агрегатное состояние водной дисперсии.

Предпочтительно, чтобы никакой реакции сшивки не происходило перед формированием водной дисперсии на первой и второй стадиях. Когда реакция сшивки

35 происходит перед формированием водной дисперсии, дисперсионная стабильность частиц в водной дисперсии может становиться недостаточной в некоторых случаях.

Третьей стадией в способе по четвертому варианту осуществления является стадия проведения реакции сшивки с использованием соединения, имеющего функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, включенного в содержащие пигмент

40 частицы. Содержащие пигмент частицы, включающие соединение, имеющее функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, улучшаются по их тепловой устойчивости и устойчивости к растворителю посредством поперечной сшивки. Реакцию сшивания можно инициировать добавлением сшивающего агента или с помощью нагревания или света, или их сочетания. В это время можно добавлять обычный известный

45 катализатор или тому подобное для облегчения сшивки.

После реакции сшивки могут быть проведены обработка центрифугированием или фильтрованием с целью удаления крупных частиц, образованных при реакции образования поперечных связей между частицами и соединением, имеющим функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, которое было растворено в растворителе и

50 шито в избытке.

После третьей стадии в способе по четвертому осуществлению полученные содержащие пигмент частицы можно обрабатывать с помощью такой операции, как обессоливание, десольватирование или концентрирование, в соответствии с

использованием. При этой обработке можно применять любой метод, такой как выделение с использованием кислоты, ультрафильтрация, центрифугирование или дистилляция при пониженном давлении, если содержащие пигмент частицы отделяются от растворителя данным общепринятым известным методом выделения. Чтобы отделить щелочь, использованную на первой стадии в это же самое время, что и растворитель, более предпочтительно использовать кислоту, способную к образованию растворимой в воде соли со щелочью, использованной на первой стадии. Растворимость самой кислоты в воде также предпочтительно является высокой. Чтобы эффективно провести обессоливание, количество добавленной кислоты предпочтительно является как можно меньшим в тех пределах, при которых агрегируют содержащие пигмент частицы. В качестве конкретных примеров такой кислоты могут быть названы те, которые используют в способе по третьему осуществлению. Количество использованной кислоты, ее использование и процесс обработки могут быть также теми же самыми, что и в способе по третьему осуществлению.

Содержащие пигмент частицы, преобразованные в состояние, в котором их легко выделить с помощью кислоты, могут быть легко отделены с помощью обычно известного центрифужного сепаратора, фильтра, сепаратора для густой взвеси твердого вещества в жидкости или тому подобного. В это время степень обессоливания и десольватации можно регулировать добавлением разбавителя - воды - или увеличением числа раз декантации и промывания водой. Путем промывания водой непрореагировавшие соединения, имеющие функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, нерастворимые или труднорастворимые в воде, или тому подобное, которые суспендированы или выпали в осадок в водной дисперсии, могут быть отмыты и удалены. Сконцентрированную водную дисперсию можно использовать фактически в виде пасты или густой суспензии с высоким содержанием воды. Однако можно также использовать в виде тонко измельченного порошка, подвергая их обычному известному методу сушки, такому как метод распылительной сушки, метод сушки центрифугированием, метод фильтрования и сушки и сушка вымораживанием, когда это необходимо. Содержащие пигмент частицы, агрегированные путем выделения с помощью кислоты, нейтрализуют таким способом щелочью и снова диспергируют в воде для дальнейшего использования. В качестве используемой здесь щелочи можно использовать любую из тех, которые упомянуты для способа по первому, второму или третьему вариантам осуществления. Ее количество и способ обработки с использованием того же могут быть такими же, что и в способе по первому, второму или третьему вариантам осуществления. Агрегаты, которым была придана способность снова диспергироваться, диспергируют в водной среде, посредством чего может быть получена водная дисперсия, пригодная для разного использования.

Чернила

Содержащие пигмент частицы по данному изобретению предпочтительно можно использовать в качестве красителей для чернил для струйной печати. Водную дисперсию, содержащую включающие пигмент частицы по данному изобретению, можно использовать в качестве водных красящих жидкостей для красящих продуктов или сырьевых материалов для них и, кроме того, в качестве чернил для струйной печати или сырьевых материалов для них. Что касается чернил (далее называемых просто «чернила») для струйной печати, концентрация содержащих пигмент частиц в чернилах предпочтительно доводится таким образом, что содержание пигмента равно от 2,0 до 10,0 частей по массе на 100 частей по массе чернил, исходя с точки зрения интенсивности окрашивания. К чернилам по данному изобретению можно добавлять водорастворимый органический краситель в целях предотвращения высыхания и перехода чернил в твердое состояние в отверстиях и регуляции их вязкости. Конкретные примеры растворимого в воде органического растворителя включают алкиловые спирты, имеющие от 1 до 4 атомов углерода (например, метанол, этанол, н-пропиловый спирт, изопропиловый спирт, н-бутиловый спирт, втор-бутиловый спирт и т. д.), кетоны и кетоновые спирты (например, ацетон, диацетоновый спирт и т. д.), амиды (например, диметилформамид, диметилацетамид и т. д.), эфиры

(например, тетрагидрофуран, диоксан и т.д.), полиалкенгликоли (например, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль и т.д.), алкиленгликоли, алкиленовая часть которых имеет от 2 до 6 атомов углерода (например, этиленгликоль, пропиленгликоль, бутенгликоль, триэтиленгликоль, гексенгликоль, диэтиленгликоль и т.д.), 1,2,6-гексантиол, алкиловые эфиры полиатомных спиртов (например, метиловый эфир этиленгликоля, этиловый эфир этиленгликоля, монометиловый эфир триэтиленгликоля, моноэтиловый эфир триэтиленгликоля и т.д.), N-метилпирролидон, 2-пирролидон и диметилимидазолидинон. Общее количество растворимого в воде органического растворителя в чернилах находится в интервале от 2 до 60 частей по массе, предпочтительно от 5 до 25 частей по массе от общей массы чернил. Чтобы отрегулировать проницаемость в бумагу и улучшить стабильность дисперсии содержащих пигмент частиц, в чернила может быть добавлено поверхностно-активное вещество в соответствии с данным изобретением. В качестве поверхностно-активного вещества можно использовать любое из обычных известных поверхностно-активных веществ (ПАВ), таких как неионные ПАВ, катионные ПАВ, амфотерные ПАВ, фторсодержащие ПАВ и силиконовые ПАВ. Количество ПАВ в чернилах находится в интервале от 0,05 до 10 частей по массе, предпочтительно от 0,1 до 5 частей по массе от общей массы чернил. Чернила по данному изобретению могут соответственно содержать добавки, такие как вещества, защищающие от плесени, антиоксидант и регулятор pH в дополнение к водной дисперсии содержащих пигмент частиц, растворимому в воде органическому растворителю и ПАВ.

Содержащие пигмент частицы или их водные дисперсии по данному изобретению могут использоваться в виде широкого разнообразия водных красителей для печатных красок, тонеров, красок, чернил для письма, материалов покрытия для пленок, сегнетоэлектрических принтеров, жидких проявителей, электрофотографических материалов, пластиков, резины, волокон и т.д., в дополнение к чернилам для струйной печати.

Данное изобретение затем будет описано более конкретно с помощью следующих примеров и сравнительных примеров. В этой связи все обозначения «часть» или «части» и «%», которые будут использоваться в следующих примерах означают часть или части по массе и % по массе, если не указано специально. Средний диаметр частиц в каждом примере представляет значение, измеренное с помощью DLS-7000 (торговое название, производимый Otsuka Denshi K.K.), после разбавления образца водной дисперсии очищенной водой (ионообменная колонка) и фильтрования разбавленной дисперсии через мембранный фильтр, имеющий размер пор 0,45 мкм. В следующих примерах содержащие пигмент частицы, создающие каждую водную дисперсию, могут также называться «пигментом».

ПРИМЕР 1

Десять частей сополимера стирола/акриловой кислоты (кислотное число 250; молекулярный вес 5000) в качестве диспергирующего агента растворяли в 80 частях диметилсульфоксида и 10 частей хинакридонового пигмента (C.I. пигмент красный 122) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям, понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия для растворения хинакридонового пигмента. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, его быстро выливали в очищенную ионным обменом воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигмента; 0°C), перемешивали с помощью лопастной мешалки импеллерного типа (800 об/мин) и охлаждали, температуру поддерживали с помощью двух системных дозирующих устройств (производимых Musashi Engineering K.K.; игла с внутренним диаметром 0,57 мм; подающее давление 4,0 кгс/см²) для получения водной дисперсии содержащих хинакридоновый пигмент частиц, имеющих средний диаметр частиц 27,6 нм.

Затем к этой водной дисперсии пигмента каплями добавляли 5% водный раствор серной кислоты, чтобы довести pH дисперсии до 4,0, тем самым агрегируя содержащие пигмент частицы из дисперсии хинакридонового пигмента. Затем полученные агрегаты

отфильтровывали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр задерживаемых частиц 0,45 мкм) и три раза промывали 500 мл очищенной ионным обменом воды до получения пасты из водной дисперсии содержащих хинакридоновый пигмент частиц, обессоленной и десольватированной.

- 5 После того как к этой пасте добавляли 2,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду так, чтобы получить массу в целом 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. Затем добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих хинакридоновый пигмент частиц, имеющую содержание пигмента, равное 10%. Средний диаметр частиц, содержащихся в водной дисперсии, составлял 26,5 нм, и дисперсия обладала высокой светопропускаемостью.

ПРИМЕР 2

- Водную дисперсию содержащих азопигмент (С.І. пигмент желтый 74) частиц получали таким же образом, что и в примере 1, за исключением того, что органический пигмент заменяли с С.І. пигмента красного 122 на С.І. пигмент желтый 74. Средний диаметр частицы содержащих пигмент частиц, заключенных в водной суспензии, составлял 48,6 нм перед агрегацией и 46,5 нм после повторного диспергирования, и дисперсия имела высокое пропускание света.

ПРИМЕР 3

- 20 Водную дисперсию содержащих азопигмент (С.І. пигмент желтый 128) частиц получали таким же образом, что и в примере 1, за исключением того, что органический пигмент заменяли с С.І. пигмента красного 122 на С.І. пигмент желтый 128. Средний диаметр частицы содержащих пигмент частиц, заключенных в водной суспензии, составлял 38,8 нм перед агрегацией и 39,6 нм после повторного диспергирования, и дисперсия имела
- 25 высокое пропускание света.

ПРИМЕР 4

- Водную дисперсию частиц, включающих частицы, содержащие твердый раствор дикетопирролопиррол/хинакридонового пигмента получали тем же самым способом, что и в примере 1, за исключением того, что 10 частей хинакридонового пигмента (С.І. пигмент
- 30 красный 122) заменяли 5 частями дикетопирролопирролового пигмента (С.І. пигмент красный 254) и 5 частями хинакридонового пигмента (С.І. пигмент фиолетовый 19). Средний диаметр частицы включающих пигмент частиц, содержащихся в водной суспензии, составлял 25,2 нм перед агрегацией и 26,4 нм после повторного диспергирования, и дисперсия имела высокое пропускание света.

ПРИМЕР 5

- Водную дисперсию содержащих фталоцианиновый пигмент частиц получали тем же самым способом, что и в примере 1, за исключением того, что 10 частей хинакридонового пигмента (С.І. пигмент красный 122) заменяли 10 частями С.І. пигмента синий 16. Средний диаметр частицы включающих пигмент частиц, содержащихся в водной суспензии,
- 40 составлял 32,5 нм перед агрегацией и 31,7 нм после повторного диспергирования, и дисперсия имела высокое пропускание света.

ПРИМЕР 6

- Десять частей терполимера метилметакрилата/этилакрилата/акриловой кислоты (5/4/1; молярное отношение) (кислотное число 58; молекулярный вес 40000) в качестве
- 45 диспергирующего агента растворяли в 80 частях диметилимидазолидинона и 7 частей изоиндолинонового пигмента (С.І. пигмент желтый 110) и 3 части другого изоиндолинонового пигмента (С.І. пигмент желтый 109) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия, чтобы растворить изоиндолиноновые
- 50 пигменты. После того как раствор пигментов перемешивали в течение 3 часов, его быстро выливали в очищенную ионным обменом воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигментов; 0°C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа и охлаждали, температуру поддерживали с помощью двух системных распределителей (производимых

Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц, содержащих твердый раствор изоиндолинонового пигмента, имеющей средний диаметр частицы, равный 50,6 нм.

К этой водной дисперсии пигмента затем каплями добавляли 10% соляную кислоту, чтобы довести pH дисперсии до 4,0, тем самым агрегируя водную дисперсию частиц, содержащих твердый раствор изоиндолинонового пигмента. Затем полученные агрегаты отфильтровывали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр задерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды для получения пасты из водной дисперсии частиц, содержащих твердый раствор изоиндолинонового пигмента, обессоленной и десольватированной.

После того как к этой пасте добавляли 2,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить общую массу, равную 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. Затем добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию частиц, содержащих твердый раствор изоиндолинонового пигмента, имеющую содержание пигмента, равное 10%. Средний диаметр частицы у включающих пигмент частиц, содержащихся в данной водной дисперсии, составлял 50,1 нм, и дисперсия имела хорошее пропускание света.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 1

Десять частей сополимера стирола/акриловой кислоты (кислотное число 250; молекулярный вес 5000) в качестве диспергирующего агента растворяли в 80 частях диметилсульфоксида и 10 частей хинакридонового пигмента (C.I. пигмент красный 122) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия, чтобы растворить хинакридоновый пигмент. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, его быстро выливали в 5% водный раствор серной кислоты (400 частей 5% водного раствора серной кислоты на 10 частей пигмента; 0°C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа и охлаждали, температуру поддерживали с помощью двух системных распределителей (производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения агрегатов, содержащих хинакридоновый пигмент.

Затем полученные агрегаты отфильтровывали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр задерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды для получения пасты, содержащей хинакридоновый пигмент, обессоленной и десольватированной.

После того как к этой пасте добавляли 2,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить общую массу, равную 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. Затем добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию хинакридонового пигмента, имеющую содержание пигмента, равное 10%. Средний диаметр частиц, содержащихся в данной дисперсии пигмента, составлял 145,8 нм, и дисперсия плохо пропускала свет.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 2

Десять частей сополимера стирола/акриловой кислоты (кислотный показатель 250; молекулярный вес 5000) в качестве диспергирующего агента растворяли в 80 частях диметилсульфоксида и 10 частей хинакридонового пигмента (C.I. пигмент красный 122) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия, чтобы растворить хинакридоновый пигмент. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, его pH быстро доводили до 4,0 50% водным раствором серной кислоты, в то же время охлаждая раствор пигмента и поддерживая температуру на 0°C, при перемешивании лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин) с получением агрегатов, содержащих хинакридоновый пигмент.

Затем полученные агрегаты отфильтровывали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр задерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл

очищенной ионным обменом воды для получения пасты, содержащей хинакридоновый пигмент, обессоленной и десольватированной. После того как к этой пасте добавляли 2,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить общую массу, равную 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. Затем добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию хинакридонового пигмента, имеющую содержание пигмента, равное 10%. Средний диаметр частиц, содержащихся в данной дисперсии пигмента, составлял 328,7 нм, распределение частиц по размеру у нее было широким, и дисперсия плохо пропускала свет.

Результаты измерения средних диаметров частиц, содержащихся в водных дисперсиях, полученных в примерах с 1 по 6 и сравнительных примерах 1 и 2, представлены в таблицах 1 и 2. Водные дисперсии, полученные в примерах, имели небольшой средний диаметр частиц, были моодисперсными и имели узкое распределение частиц по размеру. С другой стороны, водные дисперсии, полученные в сравнительных примерах, имели большой средний диаметр частиц, были полидисперсными и имели широкое распределение частиц по размеру.

Таблица 1		
Образец	Диаметр (нм) частиц в водной дисперсии	
	Перед агрегацией	После повторного диспергирования (после агрегации)
Пример 1	27,6	26,5
Пример 2	48,6	46,5
Пример 3	38,8	39,6
Пример 4	25,2	26,4
Пример 5	32,5	31,7
Пример 6	50,6	50,1
Таблица 2		
Образец	Диаметр (нм) частиц в водной дисперсии	
Сравн. пример 1	145,8	
Сравн. пример 2	328,7	

ИСПЫТАНИЕ ПЕЧАТИ. ПРИМЕР 1

Каждую из водных дисперсий, полученных, как описано выше, смешивали со следующими компонентами. Полученную смесь затем фильтровали при пониженном давлении через фильтровальную бумагу, удерживающую частицы диаметром 1,0 мкм, с получением чернил для струйного принтера. В этой связи «ацетиленол ЕН» является торговым названием этиленоксидного аддукта ацетиленгликоля, производимого Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.

Водная дисперсия (содержание пигмента 10%)	50 частей
Диэтиленгликоль	7,5 частей
Глицерин	5 частей
Триметилпропан	5 частей
Ацетиленол ЕН	0,2 части
Очищенная ионным обменом вода	32,3 части

Чернила использовали для печати цветного записанного изображения на лист ОНР и лист бумаги для ксерокопий с помощью доступного для приобретения струйного принтера (BJF 900, торговое название, производимый Canon Inc.). Прозрачность изображения от вида легкой дымки на листе ОНР и плотности цвета изображения до значения ОП сплошной напечатанной части на бумаге для ксерокопий оценивали в соответствии со следующим стандартом. Результаты представлены в таблице 3.

Оценка пропускания света (лист ОНР)

Чернила, изготовленные, как описано выше, использовали для печати сплошной части изображения на листе доступной для приобретения ОНР (CF-301, торговое название, продукт Canon Inc.), и дымчатый вид напечатанной части измеряли с помощью нефелометра (Direct-Reading Haze Meter, торговое название, производимый Toyo Seiki

Seisakusho, Ltd.), чтобы оценить пропускание света в соответствии со следующим стандартом:

- А: оценка дымчатой печати была менее 10;
 В: оценка дымчатой печати была не менее 10, но менее 20;
 С: оценка дымчатой печати была не менее 20.

Оценка плотности цвета (значение ОП)

Изготовленные, как указано выше, чернила использовали для печати сплошного участка изображения на листе доступной для приобретения бумаги для ксерокопий (бумага РВ, торговое название, продукт Canon Inc.). Через 1 час оптическую плотность изображения измеряли с помощью Macbeth RD915 (торговое название, производимая Macbeth Company), чтобы оценить плотность цвета в соответствии со следующим стандартом:

- А: плотность была не ниже 1,25;
 В: плотность была ниже 1,25, но не ниже 1,15;
 С: плотность была ниже 1,15.

Таблица 3		
Образец	Пропускание света (лист ОНР)	Плотность цвета (ровная бумага)
Пример 1	А	А
Пример 2	А	А
Пример 3	А	А
Пример 4	А	А
Пример 5	А	А
Пример 6	А	А
Сравн. пр.1	С	С
Сравн. пр.2	С	С

Для чернил, соответственно использующих водные дисперсии из примеров с 1 по 6, проекции изображения, напечатанного на листе ОНР, были яркими и четкими. Для чернил, соответственно использовавших водные дисперсии из сравнительных примеров 1 и 2 с другой стороны, проекция изображения, напечатанного на листе ОНР, была темной и тусклой. Что касается плотности цвета печати на ровной бумаге, чернила, в которых соответственно используются дисперсии пигмента из примеров с 1 по 6, давали высокое значение ОП. Однако чернила, в которых соответственно используются дисперсии пигмента из сравнительных примеров 1 и 2, давали низкое значение ОП.

ПРИМЕР 7

Пять частей сополимера стирола/акриловой кислоты (кислотное число 250; молекулярный вес 5000) в качестве диспергирующего агента растворяли в 80 частях диметилсульфоксида и 10 частей хинакридонового пигмента (С.1. пигмент красный 122) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем каплями понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия для растворения хинакридонового пигмента. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, туда добавляли стирол в качестве полимеризуемого соединения и 2,2'-азобисизобутиронитрил в качестве инициатора полимеризации, растворяли в растворе пигмента в пропорциях 5 частей и 0,05 части соответственно на 10 частей пигмента, полученный раствор быстро выливали в очищенную воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигмента; 0°C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), продували азотом и охлаждали, температуру поддерживали с помощью 2 систем распределителей (производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц, содержащих хинакридоновый пигмент, имеющих средний диаметр частиц, равный 29,7 нм.

Водную дисперсию переносили в реакционный сосуд, оборудованный обогревателем с кожухом, охлаждающей колонкой, мешалкой и термометром, и нагревали до внутренней температуры, равной 80°C, чтобы реакция продолжалась в течение 2 часов при сохранении температуры на уровне 80°C. После того как реакция проводится в течение еще одного часа при температуре, повышенной до 90°C, реакционную смесь снова охлаждали до

комнатной температуры. Затем к этой реакционной смеси по каплям добавляли 5% водный раствор серной кислоты, чтобы довести pH дисперсии до 4,0, тем самым агрегируя содержащие хинакридоновый пигмент частицы в водной дисперсии. Затем полученные агрегаты фильтровали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом

воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих хинакридоновый пигмент частиц, обессоленной и десольватированной.

После того как к этой пасте добавляли 1,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить в целом массу 100 г, с последующим

ПРИМЕР 8

Пять частей сополимера стирола/акриловой кислоты (кислотное число 250; молекулярный вес 15000) в качестве диспергирующего агента растворяли в 80 частях диметилсульфоксида и 10 частей азокпигмента (С.1. пигмент желтый 74) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия, для растворения азокпигмента. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, туда добавляли стирол в качестве полимеризуемого соединения, элеминол RS-30 (торговое название, продукт Sanyo Chemical Industries, Ltd.) в качестве реактивного поверхностно-активного вещества (полимеризуемое соединение и диспергирующий агент) и 2,2'-азобисизобутиронитрил в качестве инициатора полимеризации, и растворяли в растворе пигмента в соотношениях 2 части, 3 части и 0,05 части соответственно на 10 частей пигмента, и полученный раствор быстро выливали в очищенную ионным обменом воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигмента; 0°C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), продували азотом и охлаждали, температуру поддерживали с помощью 2 систем распределителей (производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц, содержащих азокпигмент, имеющих средний диаметр частиц, равный 32,4 нм.

Водную дисперсию переносили в реакционный сосуд, оборудованный обогревателем с кожухом, охлаждающей колонкой, мешалкой и термометром, и нагревали до внутренней температуры, равной 80°C, чтобы реакция продолжалась в течение 2 часов при сохранении температуры на уровне 80°C. После того как реакция проводится в течение еще одного часа при температуре, повышенной до 90°C, реакционную смесь снова охлаждали до комнатной температуры. Затем к этой реакционной смеси (водная дисперсия) по каплям добавляли 5% водный раствор серной кислоты, чтобы довести pH дисперсии до 4,0, тем самым агрегируя содержащие азокпигмент частицы в водной дисперсии. Затем полученные агрегаты фильтровали под пониженным давлением через мембранный фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих азокпигмент частиц, обессоленной и десольватированной.

После того как к этой пасте добавляли 1,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить в целом массу 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. Затем добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих азокпигмент частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у включающих пигмент частиц, содержащихся в этой водной дисперсии, был равен 42,8 нм, и водная дисперсия имела высокое пропускание света.

ПРИМЕР 9

Десять частей фталоцианинового пигмента (С.І. пигмент синий 16) суспендировали в 80 частях диметилсульфоксида в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем каплями понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия, чтобы растворить фталоциановый пигмент. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, туда добавляли стирол в качестве полимеризуемого соединения, элמיнол RS-30 (торговое название, продукт Sanyo Chemical Industries, Ltd.), аквалон HS-20 (торговое название, продукт Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) и аквалон RN-20 (торговое название, продукт Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) в качестве реактивных поверхностно-активных веществ (полимеризуемые соединения и диспергирующие агенты) и 2,2'-азобисизобутиронитрил в качестве инициатора полимеризации, и растворяли в растворе пигмента в соотношениях 5 частей, 2 части, 2 части, 1 часть и 0,05 части соответственно на 10 частей пигмента, и полученный раствор быстро выливали в очищенную воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигмента; 0°C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), продували азотом и охлаждали, температуру поддерживали с помощью 2 систем распределителей (производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц, содержащих фталоцианиновый пигмент, имеющих средний диаметр частиц, равный 33,5 нм. Водную дисперсию переносили в реакционный сосуд, оборудованный обогревателем с кожухом, охлаждающей колонкой, мешалкой и термометром, и нагревали до внутренней температуры, равной 80°C, чтобы реакция продолжалась в течение 2 часов при сохранении температуры на уровне 80°C. После того как реакция проводится в течение еще одного часа при температуре, повышенной до 90 °C, реакционную смесь снова охлаждали до комнатной температуры.

Затем к этой реакционной смеси (водная дисперсия) по каплям добавляли 5% водный раствор серной кислоты, чтобы довести pH дисперсии до 4,0, тем самым агрегируя содержащие азопигмент частицы в водной дисперсии. Затем полученные агрегаты фильтровали под пониженным давлением через мембранный фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих фталоцианиновый пигмент частиц, обессоленной и десольватированной.

После того как к этой пасте добавляли 1,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить в целом массу 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. Затем добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих фталоцианиновый пигмент частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у включающих пигмент частиц, содержащихся в этой водной дисперсии, был равен 41,5 нм, и водная дисперсия имела высокое пропускание света.

ПРИМЕР 10

Пять частей сополимера стирола/акриловой кислоты (кислотное число 250; молекулярный вес 15000) в качестве диспергирующего агента растворяли в 80 частях диметилсульфоксида, и 5 частей хинакридонового пигмента (С.І. пигмент красный 122) и 5 частей другого хинакридонового пигмента (С.І. пигмент фиолетовый 19) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия для растворения хинакридоновых пигментов. После того как раствор пигментов перемешивали в течение 3 часов, туда добавляли стирол и дипропиленгликоля диметакрилат в качестве полимеризуемых соединений, и 2,2'-азобисизобутиронитрил в качестве инициатора полимеризации, растворяли в растворе пигмента в пропорциях 2 части, 3 части и 0,05 части соответственно на 10 частей пигмента и полученный раствор быстро выливали в очищенную ионным обменом воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигментов; 0 °C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), продували азотом и охлаждали, температуру поддерживали с помощью 2 систем распределителей

(производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц, содержащих твердый раствор хинакридоновых пигментов, имеющих средний диаметр частиц, равный 27,8 нм.

Водную дисперсию переносили в реакционный сосуд, оборудованный обогревателем с кожухом, охлаждающей колонкой, мешалкой и термометром, и нагревали до внутренней температуры, равной 80°C, чтобы реакция продолжалась в течение 2 часов при сохранении температуры на уровне 80°C. После того как реакция проводилась в течение еще одного часа при температуре, повышенной до 90°C, реакционную смесь снова охлаждали до комнатной температуры. Затем к этой реакционной смеси (водная дисперсия) по каплям добавляли 5% водный раствор серной кислоты, чтобы довести pH дисперсии до 4,0, тем самым агрегируя содержащие твердый раствор хинакридоновых пигментов частицы в водной дисперсии. Затем полученные агрегаты фильтровали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих твердый раствор хинакридоновых пигментов частиц, обессоленной и десольватированной.

После того как к этой пасте добавляли 1,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить в целом массу 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. Затем добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих твердый раствор хинакридоновых пигментов частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у включающих пигмент частиц, содержащихся в этой водной дисперсии, был равен 32,4 нм, и водная дисперсия имела высокое пропускание света.

ПРИМЕР 11

Семь частей терполимера метилметакрилата/этилакрилата/акриловой кислоты (5/4/1 молярное отношение; кислотное число 58; молекулярный вес 140000) в качестве диспергирующего агента растворяли в 80 частях диметилимидазолидинона и 10 частей азопигмента (C.I. пигмент желтый 128) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия для растворения азопигмента. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, туда добавляли дивинилбензол и бензилметакрилат в качестве полимеризуемых соединений, элеминол RS-30 (торговое название, продукт Sanyo Chemical Industries, Ltd.) в качестве реактивного поверхностно-активного вещества (полимеризуемое соединение и диспергирующее средство) и 2,2'-азобисизобутиронитрил в качестве инициатора полимеризации, растворяли в растворе пигмента в соотношении 2 части, 2 части и 0,05 части соответственно на 10 частей пигмента и полученный раствор быстро выливали в очищенную ионным обменом воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигментов; 0°C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), продували азотом и охлаждали, температуру поддерживали с помощью 2 систем распределителей (производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц, содержащих азопигмент, имеющих средний диаметр частицы, равный 45,6 нм. Водную дисперсию переносили в реакционный сосуд, оборудованный обогревателем с кожухом, охлаждающей колонкой, мешалкой и термометром, и нагревали до внутренней температуры, равной 80 °C, чтобы реакция продолжалась в течение 2 часов при сохранении температуры на уровне 80°C. После того как реакция проводилась в течение еще одного часа при температуре, повышенной до 90°C, реакционную смесь снова охлаждали до комнатной температуры.

Затем к этой реакционной смеси (водная дисперсия) по каплям добавляли 5% водный раствор серной кислоты, чтобы довести pH дисперсии до 4,0, тем самым агрегируя содержащие азопигмент частицы в водной дисперсии. Затем полученные агрегаты фильтровали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр

удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих азокраситель частиц, обессоленной и десольватированной.

После того как к этой пасте добавляли 1,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить в целом массу 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. Затем добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих азокраситель частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у включающих пигмент частиц, содержащихся в этой водной дисперсии, был равен 51,2 нм, и водная дисперсия имела высокое пропускание света.

Результаты измерений среднего диаметра частиц, содержащихся в водных дисперсиях, полученных в примерах с 7 по 11, совместно представлены в таблице 4. Эти водные дисперсии имели небольшой средний диаметр частиц, были моодисперсными и имели узкое распределение частиц по размеру.

Образец	Таблица 4	
	Диаметр (нм) частиц в водной дисперсии	
	Перед агрегацией	После повторной дисперсии (после агрегации)
ПРИМЕР 7	29,7	38,5
ПРИМЕР 8	32,4	42,8
ПРИМЕР 9	33,5	41,5
ПРИМЕР 10	27,8	32,4
ПРИМЕР 11	45,6	52,2

ИСПЫТАНИЕ ПЕЧАТИ. ПРИМЕР 2

Водные дисперсии, полученные в примерах с 7 по 11, оценивали как красители для чернил таким же образом, что и в «ИСПЫТАНИИ ПЕЧАТИ. ПРИМЕР 1», за исключением того, что использовали водные дисперсии, полученные в примерах с 7 по 11. Результаты представлены в таблице 5.

Образец	Таблица 5	
	Пропускание света (лист ОНР)	Плотность цвета (ровная бумага)
Пример 7	A	A
Пример 8	A	A
Пример 9	A	A
Пример 10	A	A
Пример 11	A	A

Для чернил, соответственно использующих водные дисперсии, проекции изображения, напечатанного на листе ОНР, были яркими и четкими. Что касается плотности цвета печати на ровной бумаге, для чернил соответственно использовавших чернил водные дисперсии из примеров с 7 по 11, проявлялось высокое значение ОП.

ИСПЫТАНИЕ НА ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ЭЖЕКЦИИ. 1

Водные дисперсии, полученные в примерах с 7 по 11, подвергали испытанию на продолжительность эжекции. Каждую из водных суспензий смешивали со следующими компонентами. Полученную смесь затем фильтровали под давлением через фильтровальную бумагу, которая удерживает частицы диаметром 1,0 мкм, с получением чернил для струйного принтера. Эти чернила подвергали испытанию на продолжительность эжекции. В этой связи «сурфинол 420» и «сурфинол 465» являются торговыми названиями этиленоксидных аддуктов ацетиленгликоля, производимого Air Products Japan Co., Ltd.

Водная дисперсия (содержание пигмента 10%)	50 частей
Диэтиленгликоль	7,5 частей
Глицерин	5 частей
Триметилпропан	5 частей
Сурфинол 420	0,1 части

Термическую головку для струйной печати (производимую Canon Inc.), в которой тепловая энергия используется для эжекции жидкости, использовали для проведения эжекции (5×10^8 пульсаций) чернил, посредством чего оцениваются чернила в отношении изменений количества эжекции чернил в интервале между до и после испытания. Измерение количества эжекции проводили путем сбора капелек частиц, выброшенных из пишущей головки в контейнер за каждые 5×10^6 пульсаций, и взвешивания контейнера на электронных весах. Среднее количество капелек, выброшенных во время 5×10^8 пульсаций, рассчитывали по увеличению веса контейнера. В этой связи непрерывную эжекцию проводили до 5×10^9 пульсаций, чтобы оценить чернила в отношении продолжительности эжекции в соответствии со следующим стандартом. Результаты представлены в таблице 6.

А: среднее количество эжекции капелек от $4,95 \times 10^8$ до 5×10^8 пульсаций составляло не менее 90% среднего количества эжекции капелек от 0 до $0,05 \times 10^8$ пульсаций;

В: среднее количество эжекции капелек от $4,95 \times 10^8$ до 5×10^8 пульсаций составляло не менее 60%, но менее 90% среднего количества эжекции капелек от 0 до $0,05 \times 10^8$ пульсаций;

С: среднее количество эжекции капелек от $4,95 \times 10^8$ до 5×10^8 пульсаций составляло не менее 30%, но менее 60% среднего количества эжекции капелек от 0 до $0,05 \times 10^8$ пульсаций;

Д: среднее количество эжекции капелек от $4,95 \times 10^8$ до 5×10^8 пульсаций составляло менее 30% от среднего количества эжекции капелек от 0 до $0,05 \times 10^8$ пульсаций;

Е: отсутствие эжекции проявлялось в середине испытания.

Таблица 6	
Образец	Продолжительность эжекции
ПРИМЕР 7	А
ПРИМЕР 8	А
ПРИМЕР 9	В
ПРИМЕР 10	А
ПРИМЕР 11	А

Чернила, в которых соответственно используются водные дисперсии из примеров с 7 по 11, проявляли хорошую стабильность эжекции.

ПРИМЕР 12

Пять частей сополимера стирола/акриловой кислоты (кислотное число 250; молекулярный вес 5000) в качестве диспергирующего агента растворяли в 80 частях диметилсульфоксида, и 10 частей хинакридонового пигмента (С.І. пигмент красный 122) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем каплями понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия для растворения хинакридонового пигмента. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, туда добавляли октаноилпероксид в качестве инициатора полимеризации, и растворяли в растворе пигмента в соотношении 0,1 части на 10 частей пигмента, полученный раствор быстро выливали в очищенную ионным обменом воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигментов; 0°C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), продували азотом и охлаждали, температуру поддерживали с помощью 2 систем распределителей (производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц, содержащих хинакридоновый пигмент, имеющих средний диаметр частиц, равный 35,5 нм. Данную водную дисперсию переносили в реакционный сосуд, оборудованный обогревателем с кожухом, охлаждающей колонкой, мешалкой, термометром и продувкой азотом. При продувании азотом и перемешивании при 300 об/мин затем каплями в течение 3 часов добавляли стирол и акриловую кислоту в

качестве этиленненасыщенных соединений в соотношении 5,5 частей и 0,5 части соответственно на 10 частей пигмента. Данную систему затем нагревали до внутренней температуры, равной 80°C, чтобы реакция продолжалась в течение 8 часов при сохранении температуры на уровне 80°C. После того как реакция проводилась в течение еще 1 часа при температуре, повышенной до 90°C, реакционную смесь снова охлаждали до комнатной температуры.

Затем к этой реакционной смеси (водная дисперсия) каплями добавляли 5% водный раствор серной кислоты, чтобы довести pH дисперсии до 4,0, тем самым агрегируя содержащие хинакридоновый пигмент частицы в водной дисперсии. Затем полученные агрегаты фильтровали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих хинакридоновый пигмент частиц, обессоленной и десольватированной. После того как к этой пасте добавляли 1,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить в целом массу 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. Затем добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих хинакридоновый пигмент частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у включающих пигмент частиц, содержащихся в этой водной дисперсии, был равен 42,7 нм, и водная дисперсия имела высокое пропускание света.

ПРИМЕР 13

Четыре части сополимера стирола/акриловой кислоты (кислотное число 250; молекулярный вес 15000) и 1 часть элеминола RS-30 (торговое название, продукт Sanyo Chemical Industries, Ltd.) в качестве диспергирующих агентов растворяли в 80 частях диметилсульфоксида, и 10 частей изоиндолинонового пигмента (C.I. пигмент желтый 109) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия, чтобы растворить изоиндолиноновый пигмент. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, туда добавляли лауроилпероксид в качестве инициатора полимеризации, и растворяли в растворе пигмента в соотношении 0,1 части на 10 частей пигмента, полученный раствор быстро выливали в очищенную ионным обменом воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигментов; 0°C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), продували азотом и охлаждали, температуру поддерживали с помощью 2 систем распределителей (производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц, содержащих изоиндолиноновый пигмент, имеющих средний диаметр частиц, равный 39,9 нм. Данную водную дисперсию переносили в реакционный сосуд, оборудованный обогревателем с кожухом, охлаждающей колонкой, мешалкой, термометром и продувкой азотом. При продолжающемся продувании азотом и перемешивании при 300 об/мин затем каплями в течение 3 часов добавляли стирол и акриловую кислоту в качестве этиленненасыщенных соединений в соотношении 5,5 частей и 0,5 части соответственно на 10 частей пигмента. Данную систему затем нагревали до внутренней температуры, равной 80°C, чтобы реакция продолжалась в течение 8 часов при сохранении температуры на уровне 80°C. После того как реакция проводилась в течение еще 1 часа при температуре, повышенной до 90°C, реакционную смесь снова охлаждали до комнатной температуры.

Затем к этой реакционной смеси (водная дисперсия) по каплям добавляли 5% соляную кислоту, чтобы довести pH дисперсии до 4,0, тем самым агрегируя содержащие изоиндолиноновый пигмент частицы в водной дисперсии. Затем полученные агрегаты фильтровали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих изоиндолиноновый пигмент частиц, обессоленной и десольватированной.

После того как к этой пасте добавляли 1,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить в целом массу 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. Затем добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих изоиндолиноновый пигмент частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у

5 включающих пигмент частиц, содержащихся в этой водной дисперсии, был равен 52,5 нм, и водная дисперсия имела высокое пропускание света.

ПРИМЕР 14

Пять частей сополимера стирола/акриловой кислоты (кислотное число 250; молекулярный вес 5000) в качестве диспергирующего агента растворяли в 80 частях

10 диметилсульфоксида, и 10 частей фталоцианинового пигмента (C.I. пигмент синий 16) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия для растворения фталоцианинового пигмента. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3

15 часов, его быстро выливали в очищенную ионным обменом воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигментов; 0°C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), продували азотом и охлаждали, температуру поддерживали с помощью 2 систем распределителей (производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц,

20 содержащих фталоцианиновый пигмент, имеющих средний диаметр частиц, равный 44,3 нм. Данную водную дисперсию переносили в реакционный сосуд, оборудованный обогревателем с кожухом, охлаждающей колонкой, мешалкой, термометром и продувкой азотом. При продолжающемся продувании азотом и перемешивании при 300 об/мин затем по каплям в течение 3 часов добавляли стирол, дивинилбензол и акриловую кислоту в качестве этиленненасыщенных соединений в соотношении 5,0 частей, 0,3 части и 0,7

25 части соответственно на 10 частей пигмента. Данную систему затем нагревали до внутренней температуры, равной 80°C, и добавляли раствор 0,1 части персульфата аммония в качестве инициатора полимеризации в дистиллированной воде для продолжения реакции в течение 8 часов при сохранении температуры на уровне 80°C.

30 После того как реакция проводилась в течение еще 1 часа при температуре, повышенной до 90°C, реакционную смесь снова охлаждали до комнатной температуры.

Затем к этой реакционной смеси (водная дисперсия) по каплям добавляли 5% водный раствор серной кислоты, чтобы довести pH дисперсии до 4,0, тем самым агрегируя

35 содержащие фталоцианиновый пигмент частицы в водной дисперсии. Затем полученные агрегаты фильтровали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих фталоцианиновый пигмент частиц, обессоленной и десольватированной.

После того как к этой пасте добавляли 1,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить в целом массу 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. Затем добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих фталоцианиновый

40 пигмент частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у включающих пигмент частиц, содержащихся в этой водной дисперсии, был равен 58,9 нм, и водная дисперсия имела высокое пропускание света.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 3

Десять частей сополимера стирола/акриловой кислоты (кислотное число 250; молекулярный вес 5000) в качестве диспергирующего агента растворяли в 80 частях

50 диметилсульфоксида и 10 частей хинакридонового пигмента (C.I. пигмент красный 122) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия для растворения хинакридонового пигмента. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, его быстро доводили до pH 4,0 50% водным раствором серной кислоты при

охлаждении и поддержании температуры на 0°C, перемешивая лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), для получения агрегатов, содержащих хинакридоновый пигмент.

Затем полученные агрегаты фильтровали при пониженном давлении через мембранный
 5 фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты, содержащей хинакридоновый пигмент, обессоленной и десольватированной. После того как к этой пасте добавляли 2,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить в
 10 целом массу 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. Затем добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих хинакридоновый пигмент частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у включающих пигмент частиц, содержащихся в этой водной дисперсии, был равен 291,5 нм, и водная дисперсия имела плохое пропускание света.

Результаты измерения среднего диаметра частиц, содержащихся в водных дисперсиях,
 15 полученных в примерах с 12 по 14 и сравнительном примере 3, представлены в таблицах 7 и 8. Водные дисперсии, полученные в примерах с 12 по 14, имели частицы небольшого диаметра, были моодисперсными и имели узкое распределение частиц по размеру. С другой стороны, водная дисперсия, полученная в сравнительном примере 3, имела частицы большого диаметра, была полидисперсной и имела широкое распределение по
 20 размеру частиц.

Таблица 7		
Образец	Диаметр (нм) частиц в водной дисперсии	
	До агрегации	После повторного диспергирования (после агрегации)
ПРИМЕР 12	35,5	42,7
ПРИМЕР 13	39,9	52,5
ПРИМЕР 14	44,3	58,9
Таблица 8		
Образец	Диаметр (нм) частиц в водной дисперсии	
СРАВН. ПР.3	291,5	

ИСПЫТАНИЕ ПЕЧАТИ. ПРИМЕР 3

Водные дисперсии, полученные в примерах с 12 по 14 и сравнительном примере 3, оценивали как красители для чернил таким же образом, что и в «Испытании печати. Пример 1», за исключением того, что использовали водные дисперсии, полученные в
 35 примерах с 12 по 14 и сравнительном примере 3. Результаты представлены в таблице 9.

Таблица 9		
Образец	Пропускание света (лист ОНР)	Плотность цвета (ровная бумага)
Пример 12	A	A
Пример 13	A	A
Пример 14	A	A
Сравн. пр. 3	C	C

Для чернил, использовавших водные дисперсии из примеров с 12 по 14, проекции изображения, напечатанного на листе ОНР, были яркими и четкими. Для чернил,
 45 использовавших водные дисперсии из сравнительных примеров 1 и 2, с другой стороны, проекция изображения, напечатанного на листе ОНР, была темной и тусклой. Что касается плотности цвета печати на ровной бумаге, чернила, в которых соответственно используются дисперсии пигмента из примеров, давали высокое значение ОП. Однако чернила, в которых соответственно используется водная дисперсия пигмента из
 50 сравнительного примера 3, давали низкое значение ОП.

СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИ ХРАНЕНИИ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ЭЖЕКЦИИ. ИСПЫТАНИЕ 1

Водные дисперсии, полученные в примерах с 12 по 14 и сравнительном примере 3, подвергали испытанию на стабильность при хранении. Каждую из водных дисперсий

смешивали со следующими компонентами. Полученную смесь затем фильтровали под давлением через фильтровальную бумагу, удерживающую частицы диаметром 1,0 мкм, с получением чернил для струйного принтера. Эти чернила подвергали испытанию на продолжительность эжекции. В связи с этим «сурфинол 465» является торговым названием этиленоксидного аддукта ацетиленгликоля, производимого Air Products Japan Co., Ltd.

Водная дисперсия (содержание пигмента 10%)	50 частей
Диэтиленгликоль	5 частей
Триметилпропан	5 частей
Диэтиленгликоль	7,5 частей
Глицерин	5 частей
Сурфинол 465	0,1 части
Очищенная ионным обменом вода	32,4 части

Чернила хранили в течение 2 недель в камере термостата, отрегулированной на 60°C, с определением изменения вязкости в промежутке между до и после хранения. Измерения проводили с помощью вискозиметра типа R100 (RE тип, производимый Toki Sangyo K.K.). Результаты измерений представлены в таблице 10.

Таблица 10		
Образец	Вязкость (мПа·с)	
	Перед хранением	После хранения
ПРИМЕР 12	3,9	4,0
ПРИМЕР 13	3,6	3,6
ПРИМЕР 14	3,3	3,5
СРАВН. ПР. 3	2,9	7,2

В чернилах, в которых соответственно использовались водные дисперсии из примеров с 12 по 14, почти не наблюдалось изменения вязкости между определениями до и после хранения. Однако в чернилах, в которых использовали дисперсию из сравнительного примера 3, наблюдали увеличение вязкости после хранения.

Что касается чернил, описанных выше, эффективность эжекции оценивали таким же образом, что и в «ИСПЫТАНИИ НА ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ЭЖЕКЦИИ. ПРИМЕР 1». Результаты представлены в таблице 11.

Таблица 11	
Образец	Продолжительность эжекции
ПРИМЕР 12	A
ПРИМЕР 13	A
ПРИМЕР 14	A
СРАВН. ПР. 3	E

Чернила, в которых соответственно использовались водные дисперсии из примеров с 12 по 14, проявляли относительно хорошую стабильность эжекции по сравнению с чернилами, в которых использовалась дисперсия пигмента из сравнительного примера 3.

ПРИМЕР 15

Пять частей сополимера стирола/акриловой кислоты (кислотное число 250; молекулярный вес 5000) в качестве диспергирующего агента и 4 части поливинилового спирта (низкая степень омыления; степень полимеризации 1000) в качестве соединения, имеющего способную к образованию поперечных связей функциональную группу, растворяли в 80 частях диметилсульфоксида и 10 частей хинакридонового пигмента (C.I. пигмент красный 122) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия для растворения хинакридонового пигмента. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, к нему добавляли терефталальдегид в качестве сшивающего агента и растворяли в растворе пигмента в соотношении 1 часть на

10 частей пигмента, полученный раствор быстро выливали в очищенную ионным обменом воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигмента; 0°C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), продували азотом и охлаждали, температуру поддерживали с помощью 2 системных распределителей (производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц, содержащих хинакридоновый пигмент, имеющих средний диаметр частиц, равный 38,9 нм. Данную водную дисперсию переносили в реакционный сосуд, оборудованный обогревателем с кожухом, охлаждающей колонкой, мешалкой и термометром, и эту систему продували азотом при перемешивании при 300 об/мин и нагревали до внутренней температуры 80°C. При сохранении внутренней температуры, равной 80°C, по каплям добавляли 10% соляную кислоту, чтобы довести pH реакционной смеси до 4,0. После того как реакция продолжалась дополнительно в течение 5 часов реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. Затем полученные агрегаты фильтровали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих хинакридоновый пигмент частиц, обессоленной и десольватированной. После того как полученную суспензию фильтровали под пониженным давлением через фильтровальную бумагу (диаметр удерживаемых частиц 1,0 мкм) для удаления грубых частиц, добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих хинакридоновый пигмент частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у включающих пигмент частиц, содержащихся в этой водной дисперсии, был равен 48,8 нм, и водная дисперсия имела высокое пропускание света.

ПРИМЕР 16

Девять частей терполимера (молекулярный вес 5000) стирола/акриловой кислоты/гидроксиэтилметакрилата (молярное отношение 6/3/1) в качестве диспергирующего агента, имеющего функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, растворяли в 80 частях диметилсульфоксида и 10 частей хинакридонового пигмента (C.I. пигмент красный 122) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия для растворения хинакридонового пигмента. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, к нему добавляли терефталъдиальдегид в качестве сшивающего агента и растворяли в растворе пигмента в соотношении 1 часть на 10 частей пигмента, полученный раствор быстро выливали в очищенную ионным обменом воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигмента; 0 °C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), продували азотом и охлаждали, температуру поддерживали с помощью 2 системных распределителей (производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц, содержащих хинакридоновый пигмент, имеющих средний диаметр частиц, равный 29,7 нм. Данную водную дисперсию переносили в реакционный сосуд, оборудованный обогревателем с кожухом, охлаждающей колонкой, мешалкой и термометром, и эту систему продували азотом при перемешивании при 300 об/мин и нагревали до внутренней температуры 80°C. При сохранении внутренней температуры, равной 80°C, по каплям добавляли 10% соляную кислоту, чтобы довести pH реакционной смеси до 4,0. После того как реакция продолжалась дополнительно в течение 5 часов, реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. Затем полученные агрегаты фильтровали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих хинакридоновый пигмент частиц, обессоленной и десольватированной.

После того как к этой пасте добавляли 1,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить общую массу, равную 100 г, с последующим

перемешиванием в течение 1 часа. После того как полученную суспензию фильтровали при пониженном давлении через фильтровальную бумагу (диаметр удерживаемых частиц 1,0 мкм) для удаления грубых частиц, добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих хинакридоновый пигмент частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у включающих пигмент частиц, содержащихся в этой водной дисперсии, был равен 36,5 нм, и водная дисперсия имела высокое пропускание света.

ПРИМЕР 17

В качестве диспергирующего агента, имеющего функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, 9,5 частей сополимера стирола/метакриловой кислоты (кислотное число 290; молекулярный вес 15000) растворяли в 80 частях диметилсульфоксида, и 10 частей изоиндолинонового пигмента (C.I. пигмент желтый 109) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия для растворения изоиндолинонового пигмента. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, туда добавляли фениленбис(этил)карбодиимид в качестве сшивающего агента и растворяли в растворе пигмента в соотношении 1 часть на 10 частей пигмента, полученный раствор быстро выливали в очищенную ионным обменом воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигмента; 0°C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), продували азотом и охлаждали, температуру поддерживали с помощью 2 системных распределителей (производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц, содержащих изоиндолиноновый пигмент, имеющих средний диаметр частиц, равный 35,6 нм. Эту водную дисперсию переносили в реакционный сосуд, оборудованный обогревателем с кожухом, охлаждающей колонкой, мешалкой и термометром, эту систему продували азотом при перемешивании при 300 об/мин, каплями добавляли 10% соляную кислоту, чтобы довести pH реакционной смеси до 4,75. После того как реакция продолжалась в течение еще 5 часов, полученные агрегаты отфильтровывали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих изоиндолиноновый пигмент частиц, обессоленной и десольватированной.

После того как к этой пасте добавляли 1,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить в целом массу 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. После того как полученную смесь профильтровывали при пониженном давлении через фильтровальную бумагу (диаметр удерживаемых частиц 1,0 мкм) для удаления грубых частиц, добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих изоиндолиноновый пигмент частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у включающих пигмент частиц, содержащихся в этой водной дисперсии, был равен 39,5 нм, и водная дисперсия имела высокое пропускание света.

ПРИМЕР 18

Пять частей сополимера стирола/акриловой кислоты (кислотное число 250; молекулярный вес 5000) в качестве диспергирующего агента и 4 части поливинилового спирта (низкая степень омыления; степень полимеризации 1000) в качестве соединения, имеющего способную к образованию поперечных связей функциональную группу, растворяли в 80 частях диметилсульфоксида, и 10 частей фталоцианинового пигмента (C.I. пигмент синий 16) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25°C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия для растворения фталоцианинового пигмента. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, его быстро выливали в очищенную ионным обменом воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигмента; 0°C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), продували азотом и охлаждали,

температуру поддерживали с помощью 2 системных распределителей (производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц, содержащих фталоцианиновый пигмент, имеющих средний диаметр частиц, равный 41,5 нм. Эту водную дисперсию переносили в реакционный сосуд, оборудованный обогревателем с кожухом, охлаждающей колонкой, мешалкой и термометром, и эту систему продували азотом при перемешивании при 300 об/мин и нагревали до внутренней температуры 60°C. При сохранении внутренней температуры, равной 60°C, по каплям добавляли этилендиглицидиглицидиловый эфир в качестве сшивающего молекулы агента в соотношении 1 часть на 10 частей пигмента, перемешивание продолжали в течение еще 5 часов и реакционную смесь затем охлаждали до комнатной температуры. Затем по каплям добавляли 10% соляную кислоту, чтобы довести pH реакционной смеси до 4,0, и полученные агрегаты отфильтровывали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих фталоцианиновый пигмент частиц, обессоленной и десольватированной.

После добавления к этой пасте 1,0 г гидроксида калия добавляли очищенную ионным обменом воду так, чтобы получалась общая масса 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. После того как полученную суспензию фильтровали при пониженном давлении через фильтровальную бумагу (диаметр удерживаемых частиц 1,0 мкм) для удаления грубых частиц, добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих фталоцианиновый пигмент частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у включающих пигмент частиц, содержащихся в этой водной дисперсии, был равен 50,1 нм, и водная дисперсия имела высокое пропускание света.

ПРИМЕР 19

Десять частей терполимера (молекулярный вес 5000) стирола/акриловой кислоты/глицидилметакрилата (молярное отношение 7/2/1) в качестве самосшивающегося соединения растворяли в 80 частях диметилсульфоксида и 10 частей хинакридонового пигмента (C.I. пигмент красный 122) суспендировали в полученном растворе в колбе при 25 °C в атмосфере воздуха. Затем по каплям понемногу добавляли 30% метанольный раствор гидроксида калия для растворения хинакридонового пигмента. После того как раствор пигмента перемешивали в течение 3 часов, его быстро выливали в очищенную ионным обменом воду (400 частей очищенной воды на 10 частей пигмента; 0°C), перемешивали лопастной мешалкой импеллерного типа (800 об/мин), продували азотом и охлаждали, температуру поддерживали с помощью 2 системных распределителей (производимых Musashi Engineering K.K.; внутренний диаметр иглы 0,57 мм; подающее давление 4 кгс/см²) для получения водной дисперсии частиц, содержащих хинакридоновый пигмент, имеющих средний диаметр частиц, равный 30,2 нм. Эту водную дисперсию переносили в реакционный сосуд, оборудованный обогревателем с кожухом, охлаждающей колонкой, мешалкой и термометром, и эту систему продували азотом при перемешивании при 300 об/мин и нагревали до внутренней температуры 60°C. При сохранении внутренней температуры, равной 60°C, перемешивание продолжали в течение еще 5 часов и реакционную смесь затем снова охлаждали до комнатной температуры. Затем по каплям добавляли 10% соляную кислоту, чтобы довести pH реакционной смеси до 4,0. Полученные агрегаты отфильтровывали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих хинакридоновый пигмент частиц, обессоленной и десольватированной.

После того как к этой пасте добавляли 1,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить общую массу, равную 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. После того как полученную суспензию фильтровали при пониженном давлении через фильтровальную бумагу (диаметр удерживаемых частиц 1,0

мкм) для удаления грубых частиц, добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих хинакридоновый пигмент частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у содержащих пигмент частиц в этой водной дисперсии был равен 37,2 нм, и водная дисперсия имела высокое пропускание света.

Результаты измерения среднего диаметра частиц у включающих органический пигмент частиц, содержащихся в водных дисперсиях, полученных в примерах с 15 по 19, совместно представлены в таблице 12. Водные дисперсии, полученные в примерах с 15 по 19, имели небольшой средний диаметр частиц, были монодисперсными и имели узкое распределение частиц по размеру.

Образец	Диаметр (нм) частиц в водной дисперсии	
	Пример 12	
	Перед агрегацией	После повторного диспергирования (после агрегации)
Пример 15	38,9	48,8
Пример 16	29,7	36,5
Пример 17	35,6	39,5
Пример 18	41,5	50,1
Пример 19	30,2	37,2

ИСПЫТАНИЕ ПЕЧАТИ. ПРИМЕР 4

Водные дисперсии, полученные в примерах с 15 по 19, оценивали как красители для чернил таким же образом, что и в «ИСПЫТАНИИ ПЕЧАТИ. ПРИМЕР 1», за исключением того, что использовали водные дисперсии, полученные в примерах с 15 по 19. Результаты представлены в таблице 13.

Образец	Таблица 13	
	Пропускание света (лист ОНР)	Плотность цвета (ровная бумага)
Пример 15	A	A
Пример 16	A	A
Пример 17	A	A
Пример 18	A	A
Пример 19	A	A

Для чернил, соответственно содержащих водные дисперсии из примеров с 15 по 19, проекция изображения, напечатанного на листе ОНР, был яркой и четкой. Что касается плотности цвета печати на ровной бумаге, чернила давали высокое значение ОП.

СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИ ХРАНЕНИИ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ЭЖЕКЦИИ. ИСПЫТАНИЕ 2

Стабильность при хранении и продолжительность эжекции чернил при соответствующем использовании водных дисперсий, полученных в примерах с 15 по 19, оценивали таким же образом, что и «Стабильность при хранении и продолжительность эжекции. Испытание 1», за исключением того, что использовали водные дисперсии, полученные в примерах с 15 по 19. Результаты этого представлены в таблицах 14 и 15.

Образец	Таблица 14	
	Вязкость [мПа.с]	
	Перед хранением	После хранения
ПРИМЕР 15	4,1	4,2
ПРИМЕР 16	4,3	4,3
ПРИМЕР 17	3,9	4,0
ПРИМЕР 18	3,7	3,9
ПРИМЕР 19	3,5	3,9

В чернилах, в которых соответственно используются водные дисперсии из примеров с 15 по 19, почти не наблюдалось изменений вязкости между испытаниями до и после хранения.

Образец	Продолжительность эжекции
ПРИМЕР 15	А
ПРИМЕР 16	А
ПРИМЕР 17	А
ПРИМЕР 18	А
ПРИМЕР 19	А

Чернила, в которых соответственно использовались водные дисперсии из примеров с 15 по 19, проявляли хорошую стабильность эжекции.

ПРИМЕР 20

Водную дисперсию содержащих хинакридоновый пигмент частиц, имеющих средний диаметр 142,6 нм, получали таким же образом, что и в примере 1, за исключением того, что давление поставки системного диспенсера изменено до 0,5 кгс/см².

Затем к этой водной дисперсии каплями добавляли 5% водный раствор серной кислоты, чтобы довести pH дисперсии до 4,0, производя тем самым агрегацию содержащих хинакридоновый пигмент частиц в водной дисперсии. Затем полученные агрегаты отфильтровывали при пониженном давлении через мембранный фильтр (диаметр удерживаемых частиц 0,45 мкм) и промывали 3 раза 500 мл очищенной ионным обменом воды с получением пасты из водной дисперсии содержащих хинакридоновый пигмент частиц, обессоленной и десольватированной.

После того как к этой пасте добавляли 2,0 г гидроксида калия, добавляли очищенную ионным обменом воду, так чтобы получить общую массу, равную 100 г, с последующим перемешиванием в течение 1 часа. Затем добавляли гидроксид калия, чтобы довести pH смеси до 9,5, получая тем самым водную дисперсию содержащих хинакридоновый пигмент частиц, имеющую содержание пигмента 10%. Средний диаметр частицы у содержащих пигмент частиц в этой водной дисперсии был равен 148,1 нм, и водная дисперсия имела высокое пропускание света.

ИСПЫТАНИЕ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ РАССЕЙВАНИЯ. ПРИМЕР 1

Водные дисперсии содержащих пигмент частиц, полученных в примерах 1, 7, 12, 15 и 20, и дисперсию пигмента из С.1. пигмента красного 122, имеющую средний диаметр частиц 50,5 нм и полученную путем проведения обычного процесса измельчения в течение продолжительного периода времени в качестве сравнительного примера 4, подвергали измерению на интенсивность рассеивания. В этом случае дисперсию каждого пигмента разбавляли до такой концентрации, чтобы значение пика поглощения дисперсии в видимой области было равным 1, и затем фильтровали через мембранный фильтр, удерживающий частицы диаметром 1,0 мкм, для проведения измерения. Интенсивность рассеивания показывали как среднее число (имп/сек) в течение 3 минут, которые подсчитывали с помощью FPAR-1000 (производимого Otsuka Denshi K.K.) без использования какого-либо фильтра ND. В связи с этим интенсивность рассеивания водной дисперсии (концентрация 0,0163%) тонко измельченных частиц, имеющих диаметр частиц, равный 88 нм, измеряли тем же методом, который описан выше. В результате оно составляло 69664 имп/сек. Результаты, полученные таким образом, представлены в таблице 16.

Таблица 16		
Образец	Интенсивность рассеивания (имп/сек)	Диаметр частиц (нм)
ПРИМЕР 1	6839	26,5
ПРИМЕР 7	7202	38,5
ПРИМЕР 12	7760	42,7
ПРИМЕР 15	7881	48,8
ПРИМЕР 20	16697	148,1
СРАВН. ПР. 4	37620	50,5

Водные дисперсии из примеров 1, 7, 12, 15 и 20 имели более высокое пропускание света, чем дисперсия пигмента из сравнительного примера 4.

ИЗМЕРЕНИЕ РАЗЛИЧИЯ ЦВЕТА. ПРИМЕР 1

Чернила для струйной печати получали таким же образом, что и в «Испытании печати».

Пример 1», за исключением того, что использовали водные дисперсии содержащих пигмент частиц, полученных в примерах 1, 7, 12, 15 и 20, и содержание пигмента изменяли на 1%. Кроме того, чернила для струйной печати получали таким же путем, что и в «Испытании печати. Пример 1», за исключением того, что использовали дисперсию С.І. пигмента красного 122, имеющую средний диаметр частиц, равный 50,5 нм, и изготовленного с помощью обычного процесса измельчения, и содержание пигмента изменяли до 1%. Каждое из этих чернил использовали для печати сплошного участка изображения на ровной бумаге (бумага РВ, продукт Canon Inc.) с помощью струйного принтера, такого, который использовали в «Испытании печати. Пример 1».

Цвет изображения, полученного с помощью каждого из чернил, определяли с помощью спектрального калориметра (Spectro Photometer CM-2022, торговое название, производимый Minolta Camera Co., Ltd.). В результате различие цвета (ΔH°) между изображением, полученным с помощью чернил, содержащих включающие пигмент частицы по данному изобретению, и изображением, полученным с помощью чернил, содержащих пигмент частицы, полученных с помощью простого процесса измельчения, находилось в пределах 30°C . По этому факту было подтверждено, что содержащие пигмент частицы по данному изобретению дают тот же цвет, что дает и С.І. пигмент красный 122 (γ -хинакридон).

ИЗУЧЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА ТРАНСМИССИОННОГО ТИПА. ПРИМЕР 1

Водную дисперсию содержащих пигмент частиц, полученных в примере 1, и дисперсию пигмента С.І. пигмента красного 122, имеющую средний диаметр частицы 50,5 нм, приготовленную с помощью обычного процесса измельчения в «Сравнительном примере 4», изучали с помощью электронного микроскопа трансмиссионного типа. Каждую из дисперсий фиксировали на микрорешетке и быстро непосредственно изучали при увеличении в 10000 и 100000. В результате наблюдали частицы, сравнимые с частицами со средним диаметром по измерению динамического рассеивания света, как из примера 1, так и сравнительного примера 4. Однако почти все частицы в сравнительном примере 4 наблюдали в виде частиц пигмента, имеющих одинаковый цвет, тогда как было подтверждено, что частицы из примера 1, каждая, усеяны некоторым числом окрашенных частиц (окрашенных частей) 1 в их внутренней части, что показано на фиг.1, и всегда имеют неокрашенную часть 2 в области, не превышающей 40 нм по радиусу с заданной точкой в частице, в качестве центра.

В соответствии с данным изобретением представлены дисперсии тонко измельченного пигмента, которые не требуют обработки с помощью диспергатора в течение продолжительного периода времени и обладают однородностью по размеру вне зависимости от размера первичных частиц пигмента в качестве сырьевого материала, и способ их получения. Представлены также водные красящие жидкости, с прекрасной устойчивостью в воде и прекрасной устойчивостью к свету, а также со свойством пропускания света, в частности чернила для струйной печати.

Формула изобретения

1. Водная дисперсия, содержащая частицы, включающие нерастворимый в воде краситель и полимерное соединение или поверхностно-активное вещество, гидрофильная часть которого образована, по меньшей мере, одной группой, выбранной из группы, состоящей из карбоксильной, сульфоновой, фосфорной, гидроксильной и алкиленоксидной групп, причем частицы диспергированы в среде, содержащей воду, дисперсия имеет интенсивность рассеивания света не более 30000 имп/с, когда она содержит достаточное количество частиц, так чтобы значение пика поглощения по отношению к видимому свету было равно 1, причем частицы дают тот же самый цвет, что и нерастворимый в воде краситель в кристаллическом состоянии.

2. Дисперсия по п.1, в которой средний диаметр частицы составляет не более 150 нм.

3. Дисперсия по п.1, которая используется для струйной печати.

4. Частицы, содержащие нерастворимый в воде краситель и полимерное соединение

или поверхностно-активное вещество, гидрофильная часть которого образована, по меньшей мере, одной группой, выбранной из группы, состоящей из карбоксильной, сульфоновой, фосфорной, гидроксильной и алкиленоксидной групп, дающие тот же самый цвет, что и нерастворимый в воде краситель в кристаллическом состоянии, и имеющие

5 окрашенную часть с нерастворимым в воде красителем и неокрашенную часть, причем неокрашенная часть существует в круглой области, имеющей радиус 40 нм, центр которой является заданной точкой в частице.

5. Чернила, содержащие частицы по п.4 в водной среде в диспергированном состоянии.

6. Чернила по п.5, которые используются для струйной печати.

10 7. Способ получения водной дисперсии, предусматривающий следующие стадии:

(1) получение раствора, содержащего нерастворимый в воде краситель и диспергирующий агент, растворенный в непротонном водорастворимом органическом растворителе в присутствии щелочи, и

(2) смешивание раствора с водой и получение дисперсии, содержащей частицы, включающие нерастворимый в воде краситель и диспергирующий агент.

8. Способ по п.7, в котором раствор, полученный на стадии (1), дополнительно включает полимеризуемое соединение, и стадия (2) дополнительно содержит стадии включения полимеризуемого соединения в частицы и полимеризации полимеризуемого соединения в частицах.

20 9. Способ по п.7, в котором диспергирующим агентом является полимеризуемое соединение, и способ дополнительно включает стадию полимеризации диспергирующего агента в частицах, полученных на стадии (2).

10. Способ по п.8 или 9, в котором раствор дополнительно включает инициатор полимеризации.

25 11. Способ по п.7, который дополнительно включает стадию покрытия, по меньшей мере, части поверхности частиц в дисперсии полимером из этиленненасыщенного соединения после стадии (2).

12. Способ по п.11, в котором полимер формируется с помощью затравочной полимеризации.

30 13. Способ по п.12, в котором раствор содержит инициатор полимеризации для затравочной полимеризации.

14. Способ по п.7, в котором раствор дополнительно включает соединение, содержащее функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, и стадия (2) дополнительно включает стадии включения соединения, имеющего функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, в частицы и сшивания соединения, имеющего функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, включенного в частицу.

15. Способ по п.7, в котором диспергирующий агент является соединением, имеющим функциональную группу, способную к образованию поперечных связей, и стадия (2) дополнительно включает стадию сшивки диспергирующего агента в частице.

40 16. Способ по п.7, в котором растворимость непротонного органического растворителя в воде составляет, по меньшей мере, 5% по массе.

17. Способ по п.7, в котором щелочь, по меньшей мере, является щелочью, выбранной из группы, состоящей из гидроксидов щелочных металлов, алкоксидов щелочных металлов, гидроксидов щелочноземельных металлов, алкоксидов щелочноземельных металлов и сильных органических оснований.

18. Способ получения частиц, содержащих нерастворимый в воде краситель, предусматривающий стадии:

(А) получения водной дисперсии в соответствии со способом по п.7;

50 (В) формирования агрегата, состоящего из частиц из дисперсии, и выделения агрегата из дисперсии и

(С) придания частицам в агрегате способности снова диспергироваться, причем стадия (В) включает подстадию добавления кислоты к дисперсии для образования агрегата, и

стадия (С) включает подстадию обработки агрегата щелочью для придания частицам в агрегате способности снова диспергироваться.

19. Способ по п.18, в котором кислота является, по меньшей мере, одной выбранной из кислот, способных к образованию растворимой в воде соли со щелочью.

5 Приоритет по пунктам:
08.04.2003 по пп.1-6;
21.05.2002 по пп.7-19.

10

15

20

25

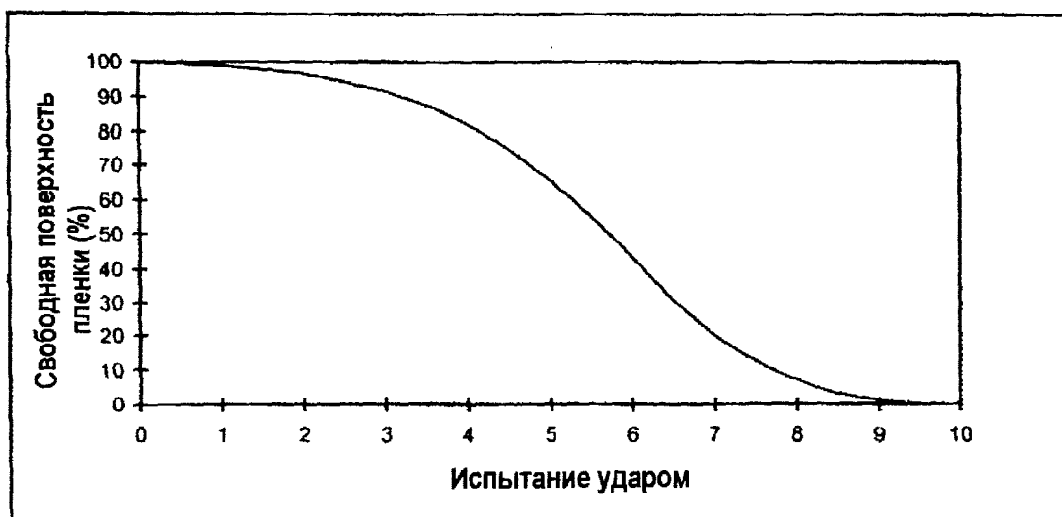
30

35

40

45

50



Фиг. 2