

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 11/00 (2006.01)

D06P 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03802047.5

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1277892C

[22] 申请日 2003.8.14 [21] 申请号 03802047.5

[30] 优先权

[32] 2002.8.27 [33] JP [31] 247743/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/010362 2003.8.14

[87] 国际公布 WO2004/020537 日 2004.3.11

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.9

[71] 专利权人 纪和化学工业株式会社

地址 日本和歌山县

[72] 发明人 前川俊次 田中裕树

审查员 孙 红

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

升华转印用喷墨记录用墨水及染色方法

[57] 摘要

一种升华转印用喷墨记录用墨水，其含有水、具有 4 个或以上 OH 基的糖醇、升华性染料、分散剂以及下述化学式(I) $R-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ (式中，R 表示碳原子数为 25-150 的烷基，n 表示 2-100。)表示的化合物。使用该升华转印用喷墨记录用墨水喷墨印刷在片状介质上，然后加热上述片状介质而将升华性染料升华转印到被染色对象物上。喷墨记录用墨水以及使用该墨水的升华转印染色方法不能保持本来要求的保存稳定性、高品质的记录图像等性能、而且可以降低环境污染且分散稳定性良好、具有良好的防止喷嘴堵塞性、无论在长时间连续运转期间还是在长时间停止装置运转后都能够稳定喷出且再分散性良好。

1. 升华转印用喷墨记录用墨水，其含有水、具有 4 个或以上 OH 基的糖醇、升华性染料、分散剂以及下述化学式 (I) 表示的化合物，其中，具有 4 个或以上 OH 基的糖醇是从衍生自单糖类的糖醇和衍生自二糖类的糖醇中选择的至少一种，



式中，R 表示碳原子数为 25—50 的烷基，n 表示 2—100。

2. 如权利要求 1 所述的升华转印用喷墨记录用墨水，其中具有 4 个或以上 OH 基的糖醇是选自 D-山梨糖醇、木糖醇和麦芽糖醇之中的至少一种。

3. 如权利要求 1 所述的升华转印用喷墨记录用墨水，其中化学式 (I) 中的 R 表示碳原子数为 30—50 的烷基，n 表示 10—50。

4. 如权利要求 1 所述的升华转印用喷墨记录用墨水，其中化学式 (I) 表示的化合物的亲水亲油平衡值为 10 或以上。

5. 如权利要求 1 所述的升华转印用喷墨记录用墨水，其中升华性染料为选自分散染料以及油溶性染料之中的至少一种。

6. 如权利要求 1 所述的升华转印用喷墨记录用墨水，其中分散剂为选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂以及高分子系表面活性剂之中的至少一种。

7. 如权利要求 1 所述的升华转印用喷墨记录用墨水，其中具有 4 个或以上 OH 基的糖醇的含量相对于墨水的总重量为 0.5—50 重量%。

8. 如权利要求 1 所述的升华转印用喷墨记录用墨水, 其中相对于墨水的总重量, 具有 4 个或以上 OH 基的糖醇的含量为 0.5—50 重量%、升华性染料的含量为 0.2—12 重量%、分散剂的含量为 0.1—20 重量%以及化学式 (I) 表示的化合物的含量为 0.1—8 重量%。

9. 如权利要求 1 所述的升华转印用喷墨记录用墨水, 其实质上不含有水溶性有机溶剂。

10. 一种升华转印染色方法, 其包括: 使用权利要求 1—9 任一项所述的升华转印用喷墨记录用墨水在片状介质上进行喷墨印刷, 然后加热上述片状介质而将升华性染料升华转印到被染色对象物上。

升华转印用喷墨记录用墨水及染色方法

技术领域

本发明涉及在喷墨记录方式中的升华转印用喷墨记录用墨水（也称为油墨）以及使用该墨水的升华转印染色方法。更具体地说，本发明涉及能够降低环境污染、有效防止记录头的喷嘴的堵塞、具有优异的墨水保存稳定性并使用用于压电喷墨方式的升华性染料的升华转印用喷墨记录用墨水以及升华转印染色方法。

背景技术

水性的喷墨记录用墨水一般是采用水溶性染料的溶液形态或者采用将水不溶性色料（color material）分散在含有水或者水溶性有机溶剂的水溶液中而形成的液体的形态。还有，在纸等片状介质上进行喷墨印刷后，将该介质叠放在疏水性纤维或者树脂薄膜制品等上以升华转印的染色方法以及例如 JP2002-79751A 中记载的在具有可以剥离的墨水接受层的能够升华扩散染色的薄膜制品上进行喷墨印刷，直接进行加热从而在下层侧的薄膜制品上进行升华扩散染色，然后剥离墨水接受层的染色方法等利用升华转印的染色中，利用采用了升华性染料的喷墨记录用墨水。

上述升华性染料墨水一般采用将升华性染料分散在含有水、水溶性有机溶剂以及分散剂的水溶液中的形态，当在上述纸介质上喷墨印刷升华性染料后，将染料叠放在被转印体上，通过加热升华转印从而进行染色时或者在具有可以剥离的墨水接受层的能够升华扩散染色的薄膜制品上进行喷墨印刷，直接进行加热从而使升华性染料升华并在下层的薄膜制品上进行扩散染色时，在实施加热处理过程中水和水溶性有机溶剂共同挥发。这是与仅以普通印刷为目的的喷墨印刷不同的地方，利

用升华转印的染色方法将温度提高至升华性染料的升华温度以上，由于进行一定时间的加热，即使是高沸点的有机溶剂也会挥发。特别是在使用甘油等高沸点有机溶剂时，挥发的溶剂释放在大气中，由于温度立刻下降至冷凝点，导致产生烟雾状的蒸汽。这样从外观看来效果非常差。为了避免上述缺陷可以考虑使用不会形成烟雾状的低沸点有机溶剂，但是低沸点有机溶剂挥发的溶剂也会释放在大气中，这一点与高沸点有机溶剂一样，因此，无论哪一种情况都会产生对工作环境等造成环境污染的问题。

还有，作为对喷墨记录用墨水性能所要求的项目，可以列举出：（1）防止喷嘴的堵塞、喷出稳定性、（2）墨水的保存稳定性、（3）墨水喷出时的方向性、喷出量以及点的形状均匀性的高品质的记录图像、（4）墨水的干燥性、定影性和（5）高印刷浓度等。

由于喷墨记录方式需要以从细喷嘴以墨水小滴的状态喷射墨水，上述项目中的（1）就特别的重要。特别是立即响应（on-demand）方式中，即使在连续运转中也会暂时停止从喷嘴喷射墨水，因此存在长时间连续运转时喷出不顺的问题。

还有，使用升华性染料的升华转印用喷墨记录用墨水时与使用水溶性染料时不同，由于分散稳定性的变差导致沉淀物（凝集物）的生成、在喷嘴中水分的挥发等原因，容易引起堵塞。特别是在长时间停止装置运转的状态下放置的时候，很容易随者水分的挥发而产生堵塞。

因此，为了抑制水份的蒸发可以添加保湿剂。作为这些保湿剂，有甘油、聚乙二醇等二元醇类高沸点有机溶剂、糖类等。

然而，如上所述，升华转印方法需要加热一定时间直到温度高于升华性染料的升华温度，因此即使使用高沸点有机溶剂作为保湿剂时，在升华转印时的加热温度也会引起挥发，导致污染环境的问题。于是，需要选择一种保湿剂，该保湿剂不是有机溶剂，在升华转印时加热时不会挥发，还不会对上述墨水性能所要求的项目（1）—（5）产生坏的影响。

作为使用除水溶性有机溶剂以外的保湿剂的例子，JP57-57762A 公

开了含有水溶性染料和山梨糖醇的水性喷墨墨水。还有，JP60-72968A 以及 JP62-101672A 公开了含有颜料和山梨糖醇的水性颜料墨水。还有，JP2-214785A 公开了使用水溶性染料或颜料作为着色剂并添加了麦芽糖醇的圆珠笔用水性墨水。另外，JP2001-115070A 公开了在碳黑的分散液中使用木糖醇和水溶性有机溶剂。

在上述现有技术中，具有将糖醇作为保湿剂而用于颜料墨水和水溶性染料墨水的例子，但还没有任何现有技术公开了是否可以将糖醇作为保湿剂而用于通过分散剂分散的升华性染料的墨水中。还有，没有关于尽可能减少水溶性有机溶剂的含量而考虑到了环境问题的升华性染料墨水的研究，没有现有技术提出怎样解决该情况产生的问题。另外，将糖醇作为保湿剂使用时，需要考虑对升华性颜料没有氧化还原等坏的影响。

还有，JP2000-265098A 公开了含有水、着色剂以及下式 (II) 表示的化合物、和根据需要添加的保湿剂的喷墨用墨水，



(式中，R 为碳原子数 14-23 的直链饱和烃，A 为 O 或 OCO，x 为 1-3 的整数)。

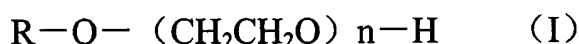
然而，如 JP2000-265098A 公开“作为着色剂，可以使用各种染料、颜料、着色聚合物/蜡等。其中优选使用水溶性染料。可以使用任何水溶性染料，例如……，但更优选酸性染料和直接染料。”的那样，在实施例实际使用的只有酸性染料，从说明书看来，JP2000-265098A 没有公开在升华性染料墨水中使用式 (II) 表示的化合物。即使上式中的 R 为碳原子数为 23 以下的聚氧乙烯高级烷氧基醚类，当使用升华性染料作为色料时，也不能得到再分散性良好的墨水组合物。

发明内容

为了解决使用如上所述的现有的升华性染料的喷墨记录用墨水的问题点，本发明的目的是提供环境污染少，保持本来要求的保存稳定性、

高品质的记录图象等性能、而且具有优良的防止喷嘴堵塞性、分散稳定性良好、无论在长时间的连续运转期间还是在长时间停止装置运转后，都能够得到稳定喷出的、再分散性良好的喷墨记录用墨水以及使用该墨水的升华转印染色方法。

本发明的升华转印用喷墨记录用墨水含有水、具有 4 个或以上 OH 基的糖醇、升华性染料、分散剂以及下述化学式 (I) 表示的化合物。



式中，R 表示碳原子数为 25—150 的烷基，n 表示 2—100。

还有，本发明的升华转印染色方法是，使用上述记载的升华转印用喷墨记录用墨水在片状介质上进行喷墨印刷，然后加热上述片状介质而将升华性染料升华转印到被染色对象物上。

具体实施方式

本发明的使用升华性染料作为色料成分的喷墨记录用墨水，能够得到保持原本要求的保存稳定性、高品质的记录图象等性能、而且减少环境污染的再分散性良好的墨水，能够提供具有良好的防止喷嘴堵塞性、无论在长时间的连续运转期间还是在长时间停止装置运转后，都能够得到稳定喷出的优异的升华转印用喷墨记录用墨水。

还有，由于本发明的升华转印染色方法能够提供使用上述记载的升华转印用喷墨记录用墨水进行喷墨印刷，然后进行升华转印，所以能够提供在染色时使用的墨水保持本来要求的保存稳定性、高品质的记录图象等性能而且减少了环境污染的升华转印染色方法，能够提供所用墨水的再分散性有所改善、喷嘴的抗堵塞性优良从而总是可以进行染色，无论在长时间的连续运转期间还是在长时间停止装置运转后，通过通常的清洗也能够得到稳定的墨水喷出的优异的升华转印染色方法。

上述本发明的升华转印用喷墨记录用墨水以及使用该墨水的升华转印染色方法中，上述具有 4 个或以上 OH 基的糖醇优选为选自 D—山梨

糖醇、木糖醇、麦芽糖醇之中的至少一种。

还有，上述本发明的升华转印用喷墨记录用墨水以及使用该墨水的升华转印染色方法中，优选的是，化学式(I)中的R是碳原子数为30—50的烷基、n为10—50。

还有，上述本发明的升华转印用喷墨记录用墨水以及使用该墨水的升华转印染色方法中，化学式(I)表示的化合物的HLB(亲水亲油平衡值)优选为10或以上。

还有，上述本发明的升华转印用喷墨记录用墨水以及使用该墨水的升华转印染色方法中，升华性染料优选为选自分散染料以及油溶性染料之中的至少一种。

还有，上述本发明的升华转印用喷墨记录用墨水以及使用该墨水的升华转印染色方法中，分散剂优选为选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂以及高分子系表面活性剂之中的至少一种。

还有，上述本发明的升华转印用喷墨记录用墨水以及使用该墨水的升华转印染色方法中，优选的是，具有4个或以上OH基的糖醇的含量相对于墨水的总重量为0.5—50重量%。

还有，上述本发明的升华转印用喷墨记录用墨水以及使用该墨水的升华转印染色方法中，优选的是，相对于墨水的总重量，具有4个或以上OH基的糖醇的含量为0.5—50重量%、升华性染料的含量为0.2—12重量%、分散剂的含量为0.1—20重量%以及化学式(I)表示的化合物的含量为0.1—8重量%。

还有，上述本发明的升华转印用喷墨记录用墨水以及使用该墨水的升华转印染色方法中，优选墨水实质上不含水溶性有机溶剂(即，实质上水溶性有机溶剂的含量为0重量%)。

即，本发明利用分散剂分散升华性染料并通过在含有上述化学式(I)的墨水含有具有4个或以上OH基的糖醇作为保湿剂，使得尽可能减少水溶性有机溶剂的含量从而制成考虑了环境问题的升华性染料墨水，可以被实用化。

用于本发明的上述化学式(I)表示的化合物与在现有喷墨记录用墨水中使用的聚氧乙烯高级烷基醚类不同,其烷基的碳原子数为25以上。烷基的碳原子数的上限通常为150以下。作为现有的例子,天然醇类或者合成醇类的化合物是市售的,但一般来说,这些化合物的烷基的碳原子数大约为12—18。还有,JP2000—265098A记载了烷基碳原子数为14—23的聚氧乙烯烷基醚类化合物。

但是,当使用升华性染料作为色料的时候,使用这些碳原子数不满25的聚氧乙烯高级烷基醚类,不能够得到再分散性良好的墨水组合物。因而,作为在本发明中上述化学式(I)表示的化合物,要求R为碳原子数为25—150的烷基。

作为在本发明中使用的糖醇,优选衍生自单糖类的糖醇或者衍生自二糖类的糖醇。作为衍生自单糖的糖醇,可以列举出:苏糖醇、赤藓醇、阿糖醇、核糖醇、木糖醇、阿拉伯糖醇、山梨糖醇、甘露醇、艾壮醇、古洛糖醇(グリトール)、塔罗糖醇、半乳糖醇、蒜糖醇、阿卓糖醇等。作为衍生自二糖类的糖醇,可以列举出:麦芽糖醇、异麦芽糖醇、乳糖醇、松二糖醇(ツラニトール)等。在本发明中需要使用具有4个或以上OH基的糖醇。当使用具有少于4个OH基的糖醇例如甘油时,由于通过升华转印时的加热而会挥发,因此不优选。其中,优选D—山梨糖醇、木糖醇、麦芽糖醇,特别是从溶解性和经济性来看,优选D—山梨糖醇。这些糖醇既可以单独使用,也可以混合使用2种以上。但从调整墨水的粘度、利用保湿效果防止堵塞的方面来看,在本发明中使用的上述糖醇的含量,相对于墨水的总重量,优选为0.5—50重量%,更优选为2—40重量%,特别优选为5—25重量%。

在本发明中,优选不使用水溶性有机溶剂(实质上,水溶性有机溶剂含量为0重量%)。但在不阻碍本发明目的的范围内,可以将水溶性有机溶剂与上述糖醇一起使用。作为水溶性有机溶剂,例如,可以列举出:乙二醇、二甘醇、丙二醇、丁二醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、硫二甘醇、甘油等多元醇类、乙二醇一甲醚、二甘醇一甲醚、

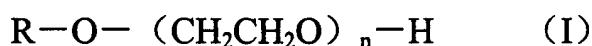
二甘醇一乙醚、二甘醇一丁醚、丙二醇一甲醚等二醇醚类、异丙醇、甲醇、乙醇等醇类、N-甲基-2-吡咯烷酮、三乙醇胺等碱性溶剂等。

在上述水溶性有机溶剂中，从保湿性考虑，优选甘油、二甘醇、聚乙二醇 200、聚乙二醇 300、聚乙二醇 400、丙二醇。

这些水溶性溶剂既可以单独使用，也可以混合使用 2 种以上。

在本发明所使用的下述化学式 (I) 表示的化合物中，R 表示碳原子数 25-150 的烷基。通过使用 R 碳原子为 25 以上的化合物，能够得到再分散性良好的喷墨记录用墨水组合物。从连续喷出稳定性以及长时间放置后的喷出性、长期保存稳定性考虑，优选使用下述化学式 (I) 表示的化合物。还有，从在水性墨水组合物中的溶解性考虑，R 的碳原子数为 150 以下的化合物是合适的。R 的碳原子数优选为 30-50，特别优选碳原子数为 30-35 的烷基。n 为 2-100，优选为 10-50，特别优选为 20-50。还有，烷基既可以是直链也可以是支链，优选直链烷基。

从在水中的溶解性考虑，HLB 为 4 以上，优选为 10 或以上，特别优选为 14-18。



相对于墨水的总重量，上述化学式 (I) 的化合物用量优选为 0.1-8 重量%，更优选为 0.1-6 重量%，特别优选 0.2-4 重量%。通过在 0.1-8 重量%范围内使用该化合物，不存在因添加量过多而导致墨水的粘度过高的问题，能够发挥目标效果。

作为上述化学式 (I) 化合物的例子，包括美国 Baker Petrolite Corporation 公司生产的“UNITHOX 420”（R 为碳原子数为 31-32 的直链烷基，n 大约为 3，HLB=4）、“UNITHOX 450”（R 为碳原子数为 31-32 的直链烷基，n 大约为 10，HLB=10）、“UNITHOX 480”（R 为碳原子数为 31-32 的直链烷基，n 大约为 40，HLB=16）、“UNITHOX 520”（R 为碳原子数为 38 的直链烷基，n 大约为 3，HLB=4）、“UNITHOX 550”（R 为碳原子数为 38 的直链烷基，n 大约为 12，HLB=10）、“UNITHOX 720”（R 为碳原子数为 48-49 的直链烷基，n 大约

为 4, HLB=4)、“UNITHOX 750”(R 为碳原子数为 48—49 的直链烷基, n 大约为 16, HLB=10) 等。

作为升华性染料, 优选具有升华性的分散染料以及油溶性染料, 这些染料既可以单独使用也可以混合使用, 从分散性和染色性考虑, 特别优选使用分散染料。

作为升华性染料的例子, 优选在大气压下、70—260℃下升华或者蒸发的染料。例如, 偶氮、蒽醌、醌酐酮、苯乙烯基、二苯甲烷或三苯甲烷、噁嗪、三嗪、占吨、次甲基、甲亚氨、吡啶、二嗪等染料。其中, 作为黄色类分散染料的例子, 可以列举出: C.I. Disperse Yellow 51, 54, 60, 64, 65, 82, 98, 119, 160, 211 等。作为红色类分散染料的例子, 可以列举出: C.I. Disperse Red 4, 22, 55, 59, 60, 146, 152, 191, 302, Vat Red 41 等。作为蓝色类分散染料的例子, 可以列举出: C.I. Disperse Blue 14, 28, 56, 60, 72, 73, 77, 334, 359, 366 等。作为其他色料成分, 可以列举出: Violet 27, 28 等。作为上述以外的油溶性染料, 可以列举出: C.I. Solvent Orange 25, 60、Red 155、Blue 35, 36, 97, 104 等。

一般来说, 从保持分散稳定性并且得到必需的印刷浓度考虑, 相对于墨水的总重量, 这些升华性染料的含量优选为 0.2—12 重量%, 更优选为 0.5—8 重量%。

本发明使用的分散剂, 不但将升华性染料分散在水性介质中, 而且还具有保持微粒化的升华性染料分散稳定性的功能。所使用的分散剂没有特别地限定, 只要能适合与上述糖醇以及上述式 (I) 表示的化合物组合使用就可以, 可以单独使用阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、高分子系表面活性剂等或者将它们混合使用。对于分散染料或者油溶性染料的分散, 优选阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂, 特别优选阴离子表面活性剂。

作为阴离子表面活性剂, 可以列举出: 萘磺酸盐的甲醛缩合物、木质磺酸盐类、特殊芳香族磺酸盐的甲醛缩合物(丁基萘等烷基萘磺酸钠

和萘磺酸钠的甲醛缩合物、甲酚磺酸钠和 2-萘酚-6-磺酸钠的甲醛缩合物、甲酚磺酸钠的甲醛缩合物、杂酚油磺酸钠的甲醛缩合物等)、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐等。

作为非离子表面活性剂，可以列举出：聚氧乙烯脱山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯炔二醇、聚氧乙烯衍生物、氧乙烯-氧丙烯嵌段共聚物等。

还有，作为高分子系表面活性剂，可以列举出：聚丙烯酸部分烷基酯、聚亚烷基多胺、聚丙烯酸盐、苯乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯基萘-马来酸共聚物等。

为了良好地保持升华性染料的分散稳定性，相对于墨水的总重量，这些分散剂的含量优选为 0.1—20 重量%，更优选为 0.1—12 重量%。

在不阻碍达到本发明目的的范围内，在本发明的墨水中根据需要可以添加其他各种添加剂。例如，表面调节剂、水溶增溶剂、pH 调节剂、粘度调节剂、防腐剂、抗真菌剂、光稳定剂、螯合剂、消泡剂等。

在上述添加剂中，作为表面调节剂，可以列举出：含氟表面活性剂、聚醚改性聚二甲基硅氧烷、丙烯酸类聚合物等，在本发明中，特别优选聚醚改性聚二甲基硅氧烷和丙烯酸类聚合物。这些表面调节剂有助于调节墨水的表面张力，使得当墨水流路类材料接触墨水的时候容易湿润该材料，相对于墨水的总重量，该表面调节剂的用量优选为 0.05—1 重量%，更优选 0.1—0.5 重量%。当用量不足 0.05 重量%时，效果可能会下降，当用量超过 1 重量%时，效果也不会提高。

对本发明的喷墨记录用墨水的调节方法没有特别地限制，优选通过如下所述的方法进行调节。即，首先

(1) 混合升华性染料、上述糖醇、上述化学式 (I) 的化合物、分散剂、水以及根据需要添加的水溶性有机溶剂或上述添加剂并搅拌，调节得到预分散液，接着

(2) 将该预分散液放置在砂磨机等湿磨机中，使得升华性染料微粒化，分散，从而制得染料分散液。

(3) 向该染料分散液中添加水、或必要时添加水溶性有机溶剂和上述添加剂，然后调节浓度，之后利用滤纸等过滤后投入使用。

在上述方法中，可以在微粒化时添加糖醇，也可以在浓度调节时添加糖醇，还可以分开添加糖醇。考虑到可操作性，优选使用预先制成的水溶液或者市售的水溶液。

还有，可以在微粒化时添加上述化学式(I)的化合物，也可以在浓度调节时添加，还可以分开添加。考虑到可操作性，优选使用预先制成的10—15重量%左右的水溶液。

通过上述方法制得的升华性染料平均粒径优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $0.05-0.2\mu\text{m}$ 。

以上对升华性染料、具有4个或以上OH基的糖醇、分散剂、其他组份例示具体例子而进行了说明，但本发明并不限于这些在具体例子中所例示的那些。

作为使用如上所述的本发明的升华转印用喷墨记录用墨水而进行升华转印染色的方法是，使用上述升华转印用喷墨记录用墨水，在片状介质上进行喷墨印刷（也称为喷墨打印），然后加热上述片状介质而将升华性染料升华转印在被染色对象物上。

作为被染色对象物，只要可以进行升华转印染色就行，对其形状和材料没有特别地限制，一般使用疏水性纤维布帛或者树脂薄膜、纸等片状物。除了片状物，也可以使用球状、立方体状物等立体形状的物体。

作为使用如上所述的本发明的升华转印用喷墨记录用墨水而进行升华转印染色的方法之一是，在纸等片状介质上进行喷墨转印后，将该介质叠放在疏水性纤维或者树脂薄膜制品等被染色对象物上进行升华转印。在具有如上所述可以剥离的墨水接受层并可以进行升华扩散染色的薄膜制品上进行喷墨印刷，然后加热，从而在下层侧的薄膜制品上进行升华扩散染色、最后剥离墨水接受层的染色方法也包括本发明中。

作为上述前者的方法中使用的片状介质，可以列举出：普通纸等非涂层的被记录片状介质、由具有至少含有亲水性聚合物和/或无机多孔

材料的涂层的片状支持体构成的被记录片状介质。

上述后者的方法中使用的片状介质相当于可以剥离的墨水接受层，被染色对象物相当于下层侧的薄膜制品。

这种情况的墨水接受层，例如是以能够迅速吸收墨水的水溶性树脂为主体的层，水溶性树脂组份是水溶性或者亲水性的天然或者合成聚合物。例如，可以使用合适地选自聚乙烯醇类树脂；聚氨酯类树脂；聚乙烯基缩醛类树脂；聚乙烯基甲基醚；乙烯基甲基醚—马来酸酐共聚物；聚乙烯基吡咯烷酮；乙烯基吡咯烷酮—苯乙烯共聚物；乙烯基吡咯烷酮—乙酸乙烯酯共聚物；由丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等单体以及其他单体合成的水溶性丙烯酸树脂；聚丙烯酰胺等乙烯基类树脂；聚环氧乙烷；聚谷氨酸等合成树脂；羧甲基纤维素；甲基纤维素等纤维素衍生物等半合成树脂；壳质；壳聚糖；淀粉；明胶等天然树脂之中的1种或者2种以上。还可以使用聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸等的碱金属盐等聚阴离子高分子电解质、或者聚乙烯亚胺、聚乙烯胺、聚烯丙胺、聚乙烯烷基卤化铵、聚乙烯基苄基烷基卤化铵等聚阳离子高分子电解质或者两性高分子电解质。还有，从墨水的吸收性考虑，还可以添加硅石、粘土、滑石、硅藻土、沸石、碳酸钙、氧化铝、氧化锌、氧化钛等多孔质颜料。

还有，作为相当于被染色对象物的下层侧的薄膜制品，可以使用聚酯薄膜、聚氨酯薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚苯硫醚薄膜、聚酰亚胺薄膜、聚酰胺—酰亚胺薄膜等、以及在这些表面上层叠对升华性染料不具亲和性的树脂，例如含氟树脂等、由在升华转印时的加热既不会融化也不会明显收缩的并可以进行升华染色的材料组成的薄膜。

升华转印时的加热温度根据所用的升华性染料的种类而不同，很难笼统地规定，但通常为150—200℃左右，加热时间大约为2—10分钟。

以下，通过列举实施例对本发明进行更详细地说明，但是本发明并不局限于这些实施例。而且，在下述实施例中，除非另有说明，“份”表示“重量份”，另外“%”表示“重量%”。

（实施例 1）

在包含 20 重量份红色分散染料原料(即干饼; dry cake)(C.I. Disperse Red 60)、12 重量份作为分散剂的阴离子表面活性剂: 特殊芳香族磺酸钠与甲醛缩合物(花王株式会社制“DEMOL SNB”)、5 重量份“UNITHOX 480”(美国 Baker Petrolite Corporation 公司制 相当于化学式(I)的化合物中 R 为碳原子数为 31—32 的直链烷基, n 大约为 40, HLB 为 16)、123 重量份水的混合物中使用 330 重量份直径为 0.4mm 的锆石珠粒, 并通过砂磨机进行 35 小时的微粒化, 制得分散液。

向该分散液中添加 5 重量份“UNITHOX 480”、85 重量份“SORBITOL S”(日研化学(株)制, D-山梨糖醇 70%水溶液)、2.0 重量份作为表面调节剂的聚醚改性聚二甲基硅氧烷(BYK-Chemie Japan 公司制“BYK-348”), 以及加入水从而制得染料浓度被调节成 5%的墨水。染料平均粒径为 $0.10\ \mu\text{m}$ 。

（实施例 2）

除了使用 20 重量份黄色分散染料原料(C.I. Disperse Yellow 54)替代红色分散染料原料以外, 与实施例 1 同样地进行微粒化, 向该分散液中添加 25 重量份作为上述化学式(I)化合物的“UNITHOX 480”、215 重量份“SORBITOL S”、2.5 重量份作为表面调节剂的“BYK-348”, 以及加入水从而制得染料浓度被调节成 2%的墨水。染料平均粒径为 $0.12\ \mu\text{m}$ 。

（实施例 3）

在包含 20 重量份蓝色分散染料原料(C.I. Disperse Blue 72)、12 重量份作为分散剂的阴离子表面活性剂: β -萘磺酸钠的甲醛缩合物(花王株式会社制“DEMOL N”)、5 重量份作为上述化学式(I)化合物的“UNITHOX 480”、123 重量份水的混合物中使用 330 重量份直径为

0.4mm 的锆石珠粒，并与实施例 1 同样地进行微粒化，向该分散液中添加 15 重量份“UNITHOX 480”、130 重量份“SORBITOL S”、2.4 重量份作为表面调节剂的丙烯酸类聚合物（BYK—Chemie Japan 制“BYK—381”），以及加入水从而制得染料浓度被调节成 3.3% 的墨水。染料平均粒径为 $0.08\ \mu\text{m}$ 。

（实施例 4）

向与实施例 1 同样地进行微粒化而制得的分散液 40 重量份中，添加 10 重量份作为上述化学式（I）的化合物“UNITHOX 480”、85 重量份“SORBITOL S”、0.4 重量份作为表面调节剂的“BYK—348”，以及加入水从而制得染料浓度被调节成 1.25% 的墨水。

（实施例 5）

除了使用 60 重量份木糖醇替代实施例 1 的“SORBITOL S”以外，与实施例 1 同样地制造墨水。

（实施例 6）

除了使用 60 重量份麦芽糖醇替代实施例 1 的“SORBITOL S”以外，与实施例 1 同样地制造墨水。

（实施例 7）

在包含 20 重量份红色分散染料原料（C.I. Disperse Red 60）、12 重量份作为分散剂的阴离子表面活性剂：特殊芳香族磺酸钠的甲醛缩合物（花王株式会社制“DEMOL SNB”）、3 重量份“UNITHOX 480”、125 重量份水的混合物中使用 330 重量份直径为 0.4mm 的锆石珠粒，并通过砂磨机进行 35 小时的微粒化（即磨碎），制得分散液。

向该分散液中添加 85 重量份“SORBITOL S”、2.0 重量份作为表面调节剂的“BYK—348”，以及加入水从而制得染料浓度被调节成 5%

的墨水。染料平均粒径为 $0.10\ \mu\text{m}$ 。

(实施例 8)

除了使用 20 重量份黄色分散染料原料 (C.I. Disperse Yellow 54) 替代红色分散染料原料、40 重量份 “UNITHOX 480”、124 重量份水以外, 与实施例 5 同样地进行微粒化, 向该分散液中添加 215 重量份 “SORBITOL S”、2.5 重量份作为表面调节剂的 “BYK-348”, 以及加入水从而制得染料浓度被调节成 2% 的墨水。染料平均粒径为 $0.12\ \mu\text{m}$ 。

(实施例 9)

向与实施例 7 同样地进行微粒化而制得的分散液 40 重量份中, 添加 3.3 重量份作为上述化学式 (I) 化合物的 “UNITHOX 480”、85 重量份 “SORBITOL S”、0.4 重量份作为表面调节剂的 “BYK-348”, 以及加入水从而制得染料浓度被调节成 1.25% 的墨水。

(比较例 1)

除了使用 60 重量份甘油替代实施例 1 的 “SORBITOL S” 以外, 与实施例 1 同样地制造墨水。

(比较例 2)

除了使用 60 重量份二甘醇替代实施例 1 的 “SORBITOL S” 以外, 与实施例 1 同样地制造墨水。

(比较例 3)

除了使用等量的作为阴离子表面活性剂的特殊芳香族磺酸钠的甲醛缩合物 (花王株式会社制 “DEMOL SNB”) 替代实施例 1 的 “UNITHOX 480” 以外, 与实施例 1 同样地制造墨水。

(比较例 4)

除了使用等量的“UNITHOX 480”替代实施例 1 的“DEMOL SNB”以外,与实施例 1 同样地制造墨水。染料的粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上。当将所得墨水放置时,染料就会慢慢地发生凝聚,从而产生了沉淀。因此,当不使用分散剂时,由于墨水的保存稳定性差,因此不能作为喷墨记录用墨水而使用。

在表 1 中表示了上述实施例 1-9 以及比较例 1-3 的墨水组成中除了水以外的组份的比例。

还有,对通过实施例 1 以及比较例 1-3 制造的墨水进行以下试验。试验结果示于表 2。

(1) 再分散性试验

将 0.5g 墨水组合物薄薄地涂抹在表面皿($\phi 90\text{mm}$)的表面上,然后放入调节到 30°C 、相对湿度 20%的恒温恒湿槽中。3 小时后,从干燥机中取出表面皿,用少量的水从墨水成为干燥状态的周围部分的外侧温和地洗净,观测墨水的状态。

评估标准:(O)迅速再分散而不凝聚。(△)确认存在部分较小的薄膜状凝聚物,但是没有粘附在玻璃表面上。(×)确认存在相当多的凝聚物,残留粘附在玻璃表面上。

(2) 连续喷出稳定性试验

使用市售大号(大尺寸; large format)的作为喷墨用绘图仪的 Mimaki Engineering, Co., Ltd.制的“JV2-130”(压电式),在印刷清晰度 $720\times 720\text{dpi}$ 、单色·满版印刷、印刷宽度 1200mm 的条件下,进行连续印刷直到能够确认出现遗漏点等印刷错误。

评估标准:(O)5 小时以上没有出现堵塞。(△)在 30 分钟-1 小时内发生堵塞。(×)在 30 分钟内发生堵塞。

(3) 长时间放置后的喷出性

在上述印刷条件下连续运转 3 分钟后,放置 48 小时,经过一般的清

洗之后，再次进行印刷试验以检查在相同条件下是否仍然能够正常印刷。

评估标准：(○)按上述喷墨用绘图仪所定的方式清洗喷墨头一次，能够正常印刷。(△)需要清洗几次。(×)即使进一步清洗也不能进行正常印刷。

(4) 升华转印染色试验

使用通过实施例 1—9 以及比较例 1-3 制成的升华转印用喷墨记录用墨水，在具有可以剥离的墨水接受层且可以进行升华转印染色的薄膜制品（在 50 μm 厚的支持体聚酯薄膜上涂敷 30 μm 厚的聚氨酯树脂类染料定影层，干燥后，再涂布 20 μm 厚的氟化烯烃类共聚物树脂层并使之交联，再将胶粘剂层以及剥离纸粘贴在薄膜的背面，然后在薄膜背面层叠 20 μm 厚的作为墨水接受层的交联型聚氨酯类喷墨用涂布剂“PATELACOL IJ-50”（商品名，大日本油墨化学工业社制）制作而成的墨水接受层上，通过上述大号喷墨用绘图仪（压电式，Mimaki Engineering, Co., Ltd.制的“JV2-130”）进行图像印刷，在预先将温度设定为 170℃的热风干燥机（Yamato Scientific Co.,Ltd.制，“Fine Oven DF62”）中进行大约 7 分钟的加热处理。在实施加热处理中，观察从干燥机的换气口喷出的加热蒸汽的状况。然后，剥离墨水接受层，制得通过升华扩散将图像染色在薄膜制品上的薄膜制品。

评估标准：(○)没有产生烟雾状蒸气。(△)产生少量烟雾状蒸气。(×)产生相当多的烟雾状蒸气。

表 1 实施例以及比较例的墨水组成 (wt%)

	实施例									比较例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
Y-54	—	2.0	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—	—
R-60	5.0	—	—	1.25	5.0	5.0	5.0	—	1.25	5.0	5.0	5.0
B-72	—	—	3.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
“DEMOL SNB”	3.0	1.2	—	0.75	3.0	3.0	3.0	1.2	0.75	3.0	3.0	5.5
“DEMOL N”	—	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
“UNITHOX 480”	2.5	3.0	3.5	2.8	2.5	2.5	0.75	0.4	1.0	2.5	2.5	—
“SORBITOL S”	15	15	15	15	—	—	15	15	15	—	—	15
木糖醇	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—
麦芽糖醇	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—
甘油	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—
Diethylene G	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—
“BYK-348”	0.50	0.25	—	0.10	0.50	0.50	0.50	0.25	0.10	0.50	0.50	0.50
“BYK-381”	—	—	0.40	—	—	—	—	—	—	—	—	—

这里, “Y-54”表示黄色分散染料原料 (C.I. Disperse Yellow 54)、“R-60”表示红色分散染料原料 (C.I. Disperse Red 60)、“B-72”表示蓝色分散染料原料 (C.I. Disperse Blue 72)、“Diethylene G”表示二甘醇。而且, “SORBITOL S”的比例是根据固体组份换算的值。

表 2

	实施例									比较例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
再分散性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
连续喷出 稳定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
长时间放置 后的喷出性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
升华转印 时的状况	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○

从这些试验结果明确地知道，本发明的实施例 1-9 在进行加热处理过程中没有产生烟雾状的蒸气，再分散性良好，且连续喷出稳定性以及长时间放置后的喷出性也很优异。将 D-山梨糖醇替换成甘油或者二甘醇的比较例 1 和 2 产生了相当多的烟雾状蒸气。没有使用式 (I) 化合物并将其替换成阴离子分散剂的比较例 3 虽然没有产生烟雾状的蒸气，但是再分散性差，连续喷出稳定性以及长时间放置后的喷出性也不好。

使用本发明的升华性染料作为色料组份的喷墨记录用墨水具有如下的效果：保持本来要求的保存稳定性、高品质的记录图像等性能、环境污染降低且再分散性良好、具有良好的防止喷嘴堵塞性、无论在长时间连续运转期间还是在长时间停止装置运转后，通过通常的清洗都能够稳定地喷出等。因此，本发明的墨水适合于使用升华性染料作为色料成分的喷墨记录用墨水。

还有，由于本发明的升华转印染色方法是使用上述记载的升华转印用喷墨记录用墨水进行喷墨印刷，然后进行升华转印的，因此能够提供在染色时使用的墨水保持本来要求的保存稳定性、高品质的记录图像等性能、且可以减少环境污染的升华转印染色方法，并能够提供改良所用

墨水的再分散性、具有良好的防止喷嘴堵塞性，从而可以进行连续染色，无论在长时间的连续运转期间还是在长时间停止装置运转后，通过通常的清洗也能够得到稳定的墨水喷出的优异的升华转印染色方法。因此，本发明的升华转印染色方法适合于使用升华转印用喷墨记录用墨水的喷墨印刷。