

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 11/10 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410064413.2

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100348677C

[22] 申请日 2004.8.24

[21] 申请号 200410064413.2

[30] 优先权

[32] 2003.8.25 [33] JP [31] 2003-300013

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 笠井清资

[56] 参考文献

US2002/0195584A1 2002.12.26

JP2000327971A 2000.11.28

US6412937B1 2002.7.2

JP2001279139A 2001.10.10

EP1205815A1 2002.5.15

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 柳春琦

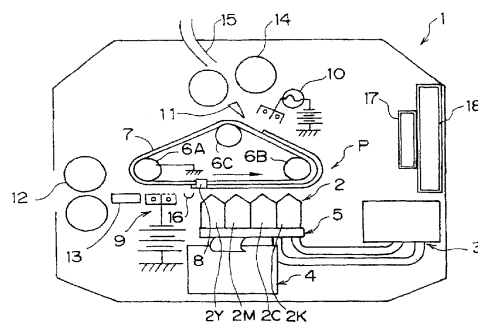
权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 3 页

[54] 发明名称

油墨组合物和喷墨记录方法

[57] 摘要

本发明提供的油墨组合物包括：分散介质、和包含着色剂的带电颗粒，其中带电颗粒包含至少一种聚合物，所述的至少一种聚合物包括至少一种具有熔点(T_m)的聚合物。本发明提供的喷墨记录方法包括使用静电场使油墨组合物的油墨滴飞行的步骤。



1. 一种用于静电喷墨记录的油墨组合物，包括：

分散介质；和

包括着色剂的带电颗粒，

其中带电颗粒包含至少一种聚合物，所述的至少一种聚合物包括至少一种第一种聚合物，所述第一种聚合物具有熔点，并且所述的至少一种第一种聚合物是晶体，

其中所述的至少一种第一种聚合物的熔点为 40~100℃。

2. 权利要求 1 的用于静电喷墨记录的油墨组合物，

其中所述的至少一种聚合物包括 5~100 重量%的所述至少一种第一种聚合物。

3. 权利要求 1 的用于静电喷墨记录的油墨组合物，

其中所述的至少一种第一种聚合物包括晶体聚酯化合物。

4. 权利要求 1 的用于静电喷墨记录的油墨组合物，

其中所述的至少一种第一种聚合物包括晶体聚乙烯化合物。

5. 权利要求 1 的用于静电喷墨记录的油墨组合物，

其中所述的至少一种第一种聚合物包括晶体聚乙二醇化合物。

6. 权利要求 1 的用于静电喷墨记录的油墨组合物，

其中带电的颗粒进一步包含涂布着色剂的涂布材料，所述涂布材料包括 (i) 所述的至少一种第一种聚合物和 (ii) 至少一种不具有熔点的第二种聚合物中的至少一种。

7. 权利要求 6 的用于静电喷墨记录的油墨组合物，

它具有 0.1~40 重量%的涂布材料。

8. 一种喷墨记录的方法，包括：

使用静电场使油墨组合物的油墨滴飞行，

其中油墨组合物包括：

分散介质；和

包括着色剂的带电颗粒，

其中带电颗粒包含至少一种聚合物,所述的至少一种聚合物包括至少一种第一种聚合物,所述第一种聚合物具有熔点,并且所述的至少一种第一种聚合物是晶体,

其中所述的至少一种第一种聚合物的熔点为 40~100℃。

油墨组合物和喷墨记录方法

技术领域

本发明涉及一种油墨组合物和喷墨记录方法，本发明尤其涉及一种能在低温下高速地将图像高质量地定影到记录介质上的油墨组合物和喷墨记录方法。

背景技术

就根据图像数据信号在记录材料例如纸上形成图像的图像记录过程来说，通常知道电子照相系统、升华或熔融热转印系统和喷墨系统。在这些中，电子照相系统需要通过复杂体系所必需的充电或曝光将静电潜像形成到感光鼓上的过程，需要昂贵的设备。尽管热转印系统需要的设备本身和电子照相系统相比是低廉的，但是热转印系统存在高运行成本和例如由于使用墨带形成废弃材料的问题。另一方面，在喷墨系统中，用低廉的设备以仅将油墨直接喷射到记录材料上必需的图像部分上的方式进行图像形成，因此油墨被有效地使用以减少运行成本。并且，喷墨系统产生较少的噪音，作为图像记录方法是极好的。

喷墨记录系统包括例如，由加热器加热产生的蒸汽压力使油墨滴飞行的系统、由压电元件产生的机械压力脉冲使油墨滴飞行的系统、和使用静电场使包含带电颗粒的油墨滴飞行的系统（如日本专利第 3315334 号和美国专利第 6158844 号中描述的）。蒸汽或机械压力使油墨滴飞行的系统不能控制油墨滴的飞行方向，存在着因油墨喷嘴的扭曲和空气对流油墨滴难以准确地粘附到印刷介质的理想位置上。

另一方面，使用静电场的系统用静电场控制油墨滴的飞行方向使油墨滴粘附到理想的位置，这样具有能生产高图像质量的成像的材料（印刷的材料）的优点。

就用于使用静电场的喷墨记录系统的油墨组合物来说，一般使用含有带电的含至少一种着色剂的颗粒的油墨组合物（如 JP-A-8-291267 和美国专利第 5952048 号中描述的）。含有着色剂的油墨组合物可以通过改变着色剂形成四种颜色的油墨，即黄色、洋红色、青色和黑色油墨，也可以形成金和银的特殊颜色油墨。相应地，油墨组合物对生产彩色成像材料（印刷材料）是有用的。为了维持高图像质量和稳定地生产彩色成像材料（印刷材料），需要提供将油墨组合物定影到纸上的方法。并且在喷墨记录系统中，在低温下高速地不损坏图像质量地完成定影，在这样的条件下溶剂保留在图像部分和纸中，满足前述所有要求的定影还没有实现。

发明内容

在前述情况下完成本发明，其目的是提供能在低温下高速地将图像高质量地定影到记录介质上的油墨组合物和喷墨记录方法。

本发明包括下列方面。

（1）一种用于静电喷墨记录的油墨组合物，包括：

分散介质；和

包括着色剂的带电颗粒，

其中带电颗粒包含至少一种聚合物，所述的至少一种聚合物包括至少一种第一种聚合物，所述第一种聚合物具有熔点（ T_m ）。

（2）如上面（1）描述的用于静电喷墨记录的油墨组合物，

其中所述的至少一种第一种聚合物的熔点为 40~100℃。

（3）如上面（1）或（2）描述的用于静电喷墨记录的油墨组合物，

其中所述的至少一种聚合物包括 5~100 重量%的所述的至少一种第一种聚合物。

（4）如上面（1）~（3）中任一个描述的用于静电喷墨记录的油墨组合物，

其中所述的至少一种第一种聚合物包括晶体聚酯化合物。

（5）如上面（1）~（3）中任一个描述的用于静电喷墨记录的油墨组合物，

其中所述的至少一种第一种聚合物包括晶体聚乙烯化合物。

(6) 如上面(1)~(3)中任一个描述的用于静电喷墨记录的油墨组合物,

其中所述的至少一种第一种聚合物包括晶体聚乙二醇化合物。

(7) 如上面(1)~(6)中任一个描述的用于静电喷墨记录的油墨组合物,

其中带电的颗粒进一步包含涂布着色剂的涂布材料, 涂布材料包括
(i) 所述的至少一种第一种聚合物和 (ii) 不具有熔点的至少一种第二种聚合物中的至少一个。

(8) 如上面(7)中描述的用于静电喷墨记录的油墨组合物,
它具有 0.1~40 重量%的涂布材料。

(9) 一种喷墨记录的方法, 包括: 使用静电场飞动油墨组合物的油墨滴,

其中油墨组合物包括:

分散介质; 和

包括着色剂的带电颗粒,

其中带电颗粒包含至少一种聚合物, 所述的至少一种聚合物包括至少一种第一种聚合物, 所述第一种聚合物具有熔点。

附图的简要描述

图 1 是表示本发明使用的喷墨记录设备的例子的整体结构的示意图。

图 2 是表示本发明中的喷墨记录设备的喷墨头构成的剖面图(为了容易理解, 围绕每个喷射部分的保护电极的边缘未表示出。); 和

图 3 是表示在图 2 表示的喷墨头中喷射部分的数目大时带电颗粒的分布状态的侧截面图。(相应于沿图 2 中 X-X 线以箭头方向制得的截面)。

具体实施方式

本发明的油墨组合物包括分散介质和包括着色剂的带电颗粒, 其中

带电颗粒包含至少一种聚合物，所述的至少一种聚合物包括至少一种具有熔点（ T_m ）的聚合物（第一种聚合物）。

下面解释本发明的油墨组合物的组成成分。

[具有熔点（ T_m ）的聚合物]

就组成本发明的油墨组合物的具有熔点（ T_m ）的聚合物来说，优选使用晶体聚合物。晶体聚合物的例子包括聚合物，例如聚酯、聚亚烷基、聚烷撑氧、聚酰胺、聚酰亚胺、聚脲、聚苯乙烯、聚丙烯酸树脂、环氧树脂、聚胺、聚酮、聚乙烯醇和聚乙烯基醚，其优选例子包括聚酯、聚亚烷基、聚烷撑氧、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、聚脲、聚苯乙烯、丙烯酸树脂和环氧树脂。在这些中，特别优选使用聚酯、聚乙烯、聚环氧乙烷（包括聚乙二醇化合物）、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯和聚脲。

具有熔点（ T_m ）的聚合物优选具有 40~100℃ 的熔点（ T_m ），更优选 40~95℃，进一步优选 50~90℃。在熔点（ T_m ）的这个范围内图像的定影性能被进一步改进。

这儿指的熔点（ T_m ）是指 DSC 测定中吸热峰的峰温度。在本发明中，使用 DSC TA3000（由 METTLER TOLEDO International Inc. 生产）作为测定设备，在 -90~150℃ 的温度范围内以 10℃/分钟的温度增加速率进行熔点（ T_m ）的测定。

在本发明中，所述的至少一种聚合物包括 5~100 重量% 的所述的至少一种具有熔点（ T_m ）的聚合物，更优选 10~100 重量%，进一步优选 10~80 重量%。

具有熔点（ T_m ）的聚合物优选具有 5,000~100,000 的重均分子量 M_w 。

[分散介质]

本发明的油墨组合物中使用的分散介质优选为具有高电阻率，具体地 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 或更高的介电液体。具有低电阻率的分散介质不适合于本发明的这个方案，因为这样的分散介质在相互邻接的记录电极之间产生电导。该介电液体优选具有 5 或更低的介电常数，更优选 4 或更低，进一步优选 3.5 或更低。因为电场被有效地应用到介电液体中的带电颗粒上，优选使用具有该范围的介电常数的介电液体。

本发明中使用的分散介质的例子包括线性或带支链的脂肪烃、脂环烃、芳香烃、这些烃的卤代产品和硅酮油。其具体例子包括己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、癸烷、异癸烷、蔡烷、壬烷、十二烷、异十二烷、环己烷、环辛烷、环癸烷、甲苯、二甲苯、均三甲基苯、Isopar C、Isopar E、Isopar G、Isopar H、Isopar L 和 Isopar M (“Isopar”是 Exxon Chemical Corp. 的商品名)、Shellsol 70 和 Shellsol 71 (“Shellsol”是 Shell Oil Co. 的商品名)、Amsco OMS 和 Amsco 460 溶剂 (“Amsco”是 American Mineral Spirits Corp. 的商品名), 和 KF-96L (Shin-Etsu Silicone Co., Ltd. 的商品名), 这些可以单独地使用或组合地作为混合物使用。油墨组合物中分散介质的含量优选为 20~99 重量%。包含着色剂的颗粒以 20 重量%或更高的分散介质含量以良好的状态分散在分散介质中, 着色剂的含量以 99 重量%或更低的分散介质含量是充分的。

[着色剂]

已知的染料和颜料可以用作本发明的油墨组合物使用的着色剂, 可以根据目的和目标合适地选择。例如, 从这样记录的成像材料 (印刷材料) 的色调角度优选使用颜料 (例如在由 Gijutsu Joho Kyokai Co., Ltd. 于 2001 年 12 月 25 日出版的 “Ganryo Bunsan Anteika to Hyomen Shori Gijutu Hyoka” (颜料分散稳定化和表面处理技术和评价) (第一版), 此后有时称为非专利文献 1)。可以通过改变着色剂生产黄色、洋红色、青色和黑色四个颜色的油墨。特别地, 由于可以得到等价于胶印材料的色调, 优选使用在胶印油墨中和为防水使用的颜料。

用于黄色油墨的颜料的例子包括单偶氮颜料例如 C.I. 颜料黄 1 和 C.I. 颜料黄 74、双偶氮颜料例如 C.I. 颜料黄 12 和 C.I. 颜料黄 17、非联苯胺偶氮颜料例如 C.I. 颜料黄 180、偶氮色淀颜料例如 C.I. 颜料黄 100、浓缩偶氮颜料例如 C.I. 颜料黄 95、酸性染料色淀颜料例如 C.I. 颜料黄 15、碱性染料色淀颜料例如 C.I. 颜料黄 18、蒽醌颜料例如黄烷士林黄、异吲哚啉酮颜料例如异吲哚啉酮黄 3RLT、喹诺酞酮颜料例如喹诺酞酮黄、异吲哚啉颜料例如异吲哚啉黄、亚硝基颜料例如 C.I. 颜料黄 153、金属络合物偶氮甲碱颜料例如 C.I. 颜料黄 117、和异吲哚啉酮颜料例如 C.I. 颜料黄 139。

用于洋红色油墨的颜料的例子包括单偶氮颜料例如 C.I. 颜料红 3、双

偶氮颜料例如 C.I.颜料红 38、偶氮色淀颜料例如 C.I.颜料红 53:1 和 C.I.颜料红 57:1、浓缩偶氮颜料例如 C.I.颜料红 144、酸性染料色淀颜料例如 C.I.颜料红 174、碱性染料色淀颜料例如 C.I.颜料红 81、蒽醌颜料例如 C.I.颜料红 177、硫靛颜料例如 C.I.颜料红 88、perynone 颜料例如 C.I.颜料红 194、二萘嵌苯颜料例如 C.I.颜料红 149、喹吖啶酮颜料例如 C.I.颜料红 122、异吲哚啉酮颜料例如 C.I.颜料红 180、和茜素色淀颜料例如 C.I.颜料红 83。

用于青色油墨的颜料的例子双偶氮颜料例如 C.I.颜料蓝 25、酞菁颜料例如 C.I.颜料蓝 15、酸性染料色淀颜料例如 C.I.颜料蓝 24、碱性染料色淀颜料例如 C.I.颜料蓝 1、蒽醌颜料例如 C.I.颜料蓝 60、和碱性蓝颜料例如 C.I.颜料蓝 18。

用于黑色油墨的颜料的例子包括有机颜料例如苯胺黑颜料、氧化铁颜料、和碳黑颜料例如炉黑、灯黑、乙炔黑和槽法炭黑。

也优选使用 Microlith 颜料为代表的加工颜料，例如 Microlith-A、K 和 T。其具体例子包括 Microlith 黄 4G-A、Microlith 红 BP-K、Microlith 蓝 4G-T 和 Microlith 黑 C-T。

可以根据需要使用其它各种颜料，例如碳酸钙和氧化钛作为白色油墨的颜料、铝粉作为银油墨的颜料和铜合金作为金油墨的颜料。

从油墨的生产的简单性角度基本上优选仅仅一种颜料用于一种颜色，但是在一些情况下，优选组合地使用两种或更多种油墨，例如酞菁和碳黑混合用于黑色油墨。可以在用已知方法进行表面处理例如松香处理之后使用颜料（如上述非专利文献 1 中描述的）。

在总油墨组合物中着色剂（颜料）的含量优选为 0.1~50 重量%。该颜料量对在印刷材料上以 0.1 重量%或更高的含量提供良好的着色是充分的，包含着色剂的颗粒可以以 50 重量%或更低的含量以良好的状态分散在分散介质中。着色剂的含量更优选为 1~30 重量%。

[涂布材料]

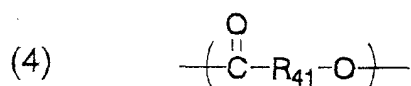
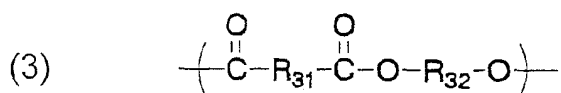
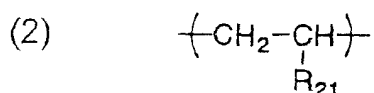
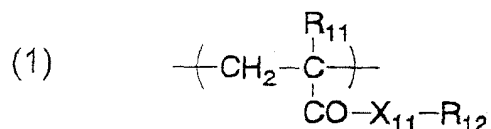
在本发明的油墨组合物中，优选着色剂例如颜料以涂有涂布材料的状态分散在分散介质中（形成颗粒），而不是将着色剂直接分散其中（形成颗粒）情况。根据本发明，可以使用具有熔点（ T_m ）的至少一种聚合

物（第一种聚合物）作为涂布材料，不具有熔点（ T_m ）的至少一种聚合物（第二种聚合物）也可以用作涂布材料。着色剂拥有的电荷可以用涂布材料的涂布屏蔽，由此可以赋予需要的带电特性。在本发明中，在喷墨记录到记录介质完成之后，这样记录的图像用加热方法定影，例如加热滚筒，涂布材料在其上热熔融以有效地定影图像。

涂布材料的例子包括松香化合物、松香改性的酚树脂、醇酸树脂、（甲基）丙烯酸聚合物、聚氨酯、聚酯、聚酰胺、聚乙烯、聚丁二烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇的缩醛改性产品、和聚碳酸酯。在这些中，从颗粒的形成容易性上优选具有2000~1000000的重均分子量和1.0~5.0的多分散性程度（重均分子量/数均分子量）的聚合物。并且从定影的容易性上优选软化点和玻璃转变点之一为40~120℃的聚合物。

本发明中使用的涂布材料的优选例子包括具有由下列通式（1）~（4）表示的单元的聚合物。

式子：



在式子中, X_{11} 表示氧原子和 $-N(R_{13})-$; R_{11} 表示氢原子或甲基基团; R_{12} 表示具有 1~30 个碳原子的烃基团; R_{13} 表示氢原子或具有 1~30 个碳原子的烃基团; R_{21} 表示氢原子或具有 1~20 个碳原子的烃基团; R_{31} 、 R_{32} 和 R_{41} 每个独立地表示 1~20 个碳原子的二价烃基团。 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{31} 、 R_{32} 和 R_{41} 表示的烃基团可以包含醚键、氨基基团、羟基基团或卤代基团。

具有通式 (1) 表示的单元的聚合物可以用已知方法由相应的自由基聚合单体的自由基聚合得到。自由基聚合单体的例子包括 (甲基) 丙烯酸酯例如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸己酯、(甲基) 丙烯酸辛酯、(甲基) 丙烯酸(2-乙基己)酯、(甲基) 丙烯酸十二烷酯、(甲基) 丙烯酸十八酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸苯酯、(甲基) 丙烯酸苯甲酯、(甲基) 丙烯酸(2-羟基乙)酯、和丙烯酰胺例如 N-甲基(甲基) 丙烯酰胺、N-丙基(甲基) 丙烯酰胺、N-苯基(甲基) 丙烯酰胺和 N,N-二甲基(甲基) 丙烯酰胺。

具有通式 (2) 表示的单元的聚合物可以用已知方法由相应的自由基聚合单体的自由基聚合得到。自由基聚合单体的例子包括乙烯、丙烯、丁二烯、苯乙烯和 4-甲基苯乙烯。

具有通式 (3) 表示的单元的聚合物可以用已知方法由相应的二羧酸或酸酐和二醇脱水缩合得到。二羧酸的例子包括丁二酸酐、己二酸、癸二酸、异酞酸、对苯二酸、1,4-苯二乙酸和二甘醇酸。二醇的例子包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、2-丁烯-1,4-二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4-苯二甲醇和二乙二醇。

具有通式 (4) 表示的单元的聚合物可以用已知方法由相应的具有羟基基团的羧酸脱水缩合或用已知方法由具有羟基基团的羧酸的相应环酯开环聚合得到。具有羟基基团的羧酸和其环酯的例子包括 6-羟基己酸、11-羟基十一烷酸、羟基苯甲酸和 ϵ -己内酯。

具有由通式 (1) ~ (4) 中至少一个表示的单元的聚合物每个可以是通式 (1) ~ (4) 表示的单元的均聚物, 或者是和另一个组成成分的共聚物。该聚合物可以单独地或它们的两种或多种组合地用作涂布材料。

涂布材料的特别优选的例子包括聚酯、聚丙烯酸酯、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚乙烯和聚氨酯, 最优选聚酯、聚丙烯酸酯、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物和聚乙烯。

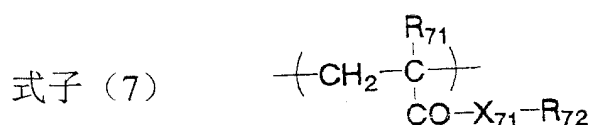
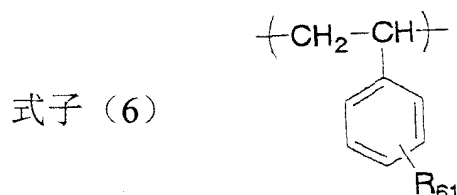
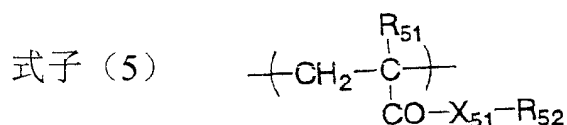
在总油墨组合中涂布材料的含量优选为 0.1~40 重量%。0.1 重量%或更高的该涂布材料量足以提供充分的定影性能, 以 40 重量%或更低的含量可以生产良好状态的包含着色剂和涂布材料的颗粒。

[分散剂]

在本发明中, 着色剂、具有熔点 (T_m) 的聚合物和涂布材料的混合物例如分散在分散介质中 (形成颗粒), 进一步优选使用分散剂控制颗粒直径和防止颗粒沉淀。

分散剂的优选例子包括山梨糖醇酐脂肪酸酯为代表的表面活性剂, 例如山梨糖醇酐单油酸酯、和聚乙二醇脂肪酸酯例如聚氧乙烯二硬脂酸酯。其例子进一步包括苯乙烯和马来酸的共聚物和其胺改性的产品、苯乙烯和 (甲基) 丙烯酸化合物的共聚物、(甲基) 丙烯酸聚合物、乙烯和 (甲基) 丙烯酸化合物的共聚物、松香、BYK-160、162、164 和 182 (BYK Chemie GmbH 生产的聚氨酯聚合物的商品名)、EFKA 401 和 402 (EFKA Additives B.V.生产的丙烯酸聚合物的商品名)、Solsperse 17000、24000 (Zeneca PLC 生产的聚酯聚合物的商品名)。在本发明中, 从油墨组合物的长期储存稳定性的角度, 优选使用具有 1000~1000000 的重均分子量和 1.0~7.0 的多分散性程度 (重均分子量/数均分子量) 的聚合物。最优选使用接枝聚合物和嵌段聚合物。

本发明中用作分散剂的聚合物的最优选的例子包括包含具有下列通式 (5) 和 (6) 表示的单元中的至少一个单元和带有一个具有下列通式 (7) 表示的单元的接枝链的至少一种聚合物组分:



在式子中, X_{51} 表示氧原子或 $-\text{N}(\text{R}_{53})-$; R_{51} 表示氢原子或甲基基团; R_{52} 表示具有 1-10 个碳原子的烃基团; R_{53} 表示氢原子或具有 1-10 个碳原子的烃基团; R_{61} 表示氢原子、具有 1-20 个碳原子的烃基团、卤原子、羟基基团或具有 1-20 个碳原子的烷氧基基团; X_{71} 表示氧原子或 $-\text{N}(\text{R}_{73})-$; R_{71} 表示氢原子或甲基基团; R_{72} 表示具有 4-30 个碳原子的烃基团; R_{73} 表示氢原子或具有 1-30 个碳原子的烃基团。 R_{52} 和 R_{72} 表示的烃基团可以包含醚键、氨基基团、羟基基团或卤取代的基团。

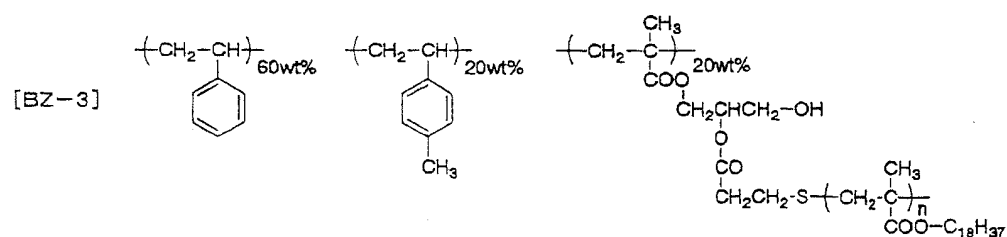
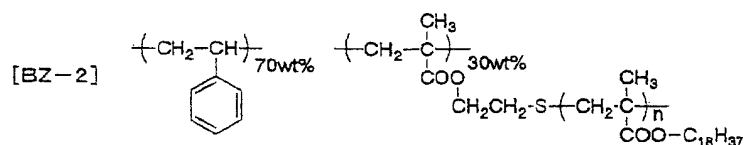
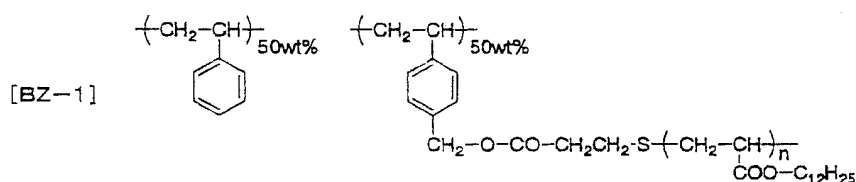
接枝聚合物可以优选在链转移试剂的存在下缩合相应于通式 (7) 的自由基聚合单体的方式得到, 可聚合官能团引入到反应聚合物的末端, 它然后进一步和相应于通式 (5) 或 (6) 的自由基聚合单体共聚。

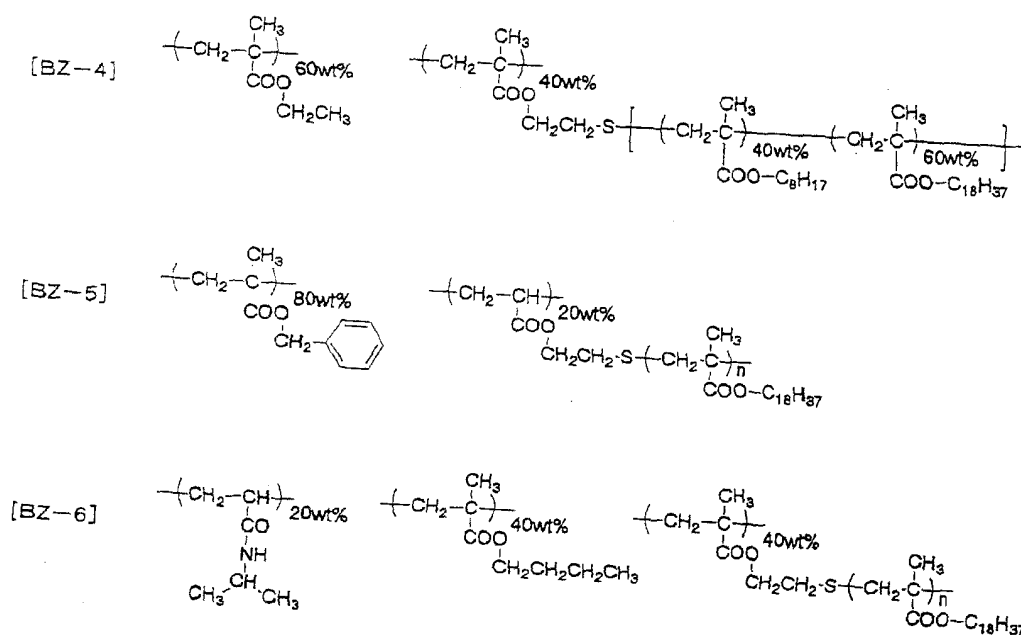
相应于通式 (5) 的自由基聚合单体的例子包括 (甲基) 丙烯酸酯例如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸己酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸苯酯、(甲基) 丙烯酸苄酯和 (甲基) 丙烯酸 (2-羟基乙基) 酯、和 (甲基) 丙烯酰胺例如 N-甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N-丙基 (甲基) 丙烯酰胺、N-苯基 (甲基) 丙烯酰胺和 N,N-二甲基 (甲基) 丙烯酰胺。

相应于通式(6)的自由基聚合单体的例子包括苯乙烯、4-甲基苯乙烯、氯苯乙烯和甲氧基苯乙烯。

相应于通式(7)的自由基聚合单体的例子包括(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸(2-乙基己基)酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯和(甲基)丙烯酸十八酯。

接枝聚合物的具体例子包括下列结构式表示的聚合物。





包含至少一种具有下列通式（5）和（6）表示的单元中的至少一个的聚合物组分和带有至少一个具有下列通式（7）表示的单元的接枝链的接枝聚合物可以仅具有通式（5）和/或（6）和通式（7）表示的单元，也可以包含另一种组成组分。包含接枝链的聚合物组分和其它聚合物组分的组成比优选为 10:90~90:10。由于在良好条件下可以形成颗粒，因此优选该范围，可以容易地得到理想的颗粒直径。聚合物可以单独地和组合地作为混合物使用。

在油墨组合物的总量中分散剂的含量优选为 0.01~30 重量%。在良好条件下可以形成颗粒，在该范围内可以得到理想的颗粒直径。

[电荷控制剂]

在本发明中优选使用分散剂将着色剂、具有熔点（ T_m ）的聚合物和涂布材料的混合物分散在分散介质中（形成颗粒），进一步优选组合地使用控制颗粒电荷量的电荷控制剂。

电荷控制剂的优选例子包括有机羧酸的金属盐例如环烷酸锆和辛酸锆、有机羧酸铵盐例如硬脂酸四甲基铵、有机磺酸的金属盐例如十二烷基苯磺酸钠和二辛基磺基丁二酸镁、有机磺酸的铵盐例如甲苯磺酸四丁基铵、在侧链上具有羧酸基团的聚合物例如用胺改性苯乙烯和马来酸酐的共聚物形成的具有羧酸基团的聚合物、在侧链具有羧酸阴离子基团的

聚合物例如甲基丙烯酸十八酯和甲基丙烯酸四甲基铵的共聚物、在侧链具有氮原子的聚合物例如苯乙烯和乙烯基吡啶的共聚物、和在侧链具有铵基团的聚合物例如甲基丙烯酸丁酯和 N-(2-甲基丙烯酰基氧乙基)-N,N,N-三甲基铵甲苯磺酸盐的共聚物。赋予颗粒的电荷可以是正电荷或负电荷。在总的油墨组合物中电荷控制剂的含量优选为 0.0001~10 重量%。根据本发明的油墨组合物优选具有 10~300nS/m 的导电率,带电的颗粒优选具有油墨组合物的导电率的 50%或更高的导电率。这些条件可以通过改变电荷控制剂的含量容易地调节。

[其它组分]

在本发明中,可以根据目的添加防止腐烂的防腐剂、控制表面张力的表面活性剂等。

[带电颗粒的生产]

本发明的包含带电颗粒的油墨组合物可以使用前述组分通过分散(形成颗粒)着色剂、具有熔点(T_m)的聚合物和优选的涂布材料生产。分散(形成颗粒)方法的例子包括下列方法。

(1) 混合着色剂、具有熔点(T_m)的聚合物和优选的涂布材料,使用分散剂和分散介质分散(形成颗粒)该混合物,然后添加电荷控制剂。

(2) 同时分散着色剂、具有熔点(T_m)的聚合物、涂布材料、分散剂和分散介质(形成颗粒),然后添加电荷控制剂。

(3) 同时分散着色剂、具有熔点(T_m)的聚合物、涂布材料、分散剂、电荷控制剂和分散介质(形成颗粒)。

如上述,具有熔点(T_m)的聚合物也可以起涂布材料的作用。

混合和分散时使用的设备的例子包括捏合机、溶解器、混合机、高速分散机、沙磨、辊磨、球磨、超细磨碎机和珠磨(如上述的非专利文献 1 中描述的)。

本发明中的油墨颗粒(带电颗粒)合适地具有 0.5~4mm 的直径,优选 0.7~3.5mm,更优选 0.8~3mm。该尺寸大于用于普通电子照相的液体显影剂的调色剂(0.1~0.4mm),小于用于普通电子照相的干显影剂的调色剂(5~15mm)。

油墨组合物优选具有 $0.5\sim 5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度 (20°C)。在该范围内可以防止例如从头的喷墨出口的泄漏和油墨滴的喷射失败问题。该粘度更优选 $0.8\sim 4\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。油墨组合物优选具有 $10\sim 70\text{mN/m}$ 的表面张力。在该范围内可以防止例如从头的喷墨出口的泄漏和油墨滴的喷射失败的问题。表面张力更优选为 $15\sim 50\text{mN/m}$ 。

[喷墨记录设备]

在本发明中, 前述油墨组合物由喷墨记录系统记录在记录介质上。在本发明中优选使用静电场的喷墨记录系统。在使用静电场的喷墨记录系统中, 在记录介质背面的控制电极和背电极之间施加电压, 因此油墨组合物中带电颗粒通过静电力浓集在喷射位置使油墨组合物从喷射位置飞向记录介质。在带电颗粒带正电荷的情况中, 例如在作为正极的控制电极和作为负极的背电极之间施加电压。给记录介质充电而不是将电压应用到背电极可以得到相同的效果。

使油墨飞行的方法的例子包括从具有针形的构件例如喷射针的针头使油墨飞行的方法, 它可以用于使用本发明油墨组合物的记录。但是, 在该方法中, 浓集和喷射之后带电颗粒的补充是困难的, 不能长时间地稳定地得到记录。在这个方法中强迫地供应带电颗粒, 因此在循环油墨时, 油墨从喷射针的针头溢出。相应地, 作为喷射位置的喷射针针头的弯月形状不稳定从而使记录困难。因此该方法适合于短期的记录。

另一方面, 优选使用在油墨组合物不从喷射口溢出的情况下循环油墨组合物方法。在这样的方法中, 例如油墨在具有喷射口的油墨腔里循环, 在喷射口配置油墨导向装置。电压施加到在喷射口附近形成的控制电极使浓集的油墨滴从通向记录介质的油墨导向装置的针头飞开。在这个方法中, 循环油墨组合物可以同时获得带电颗粒的补充和喷射位置的弯月形的稳定, 从而实现长时间的稳定记录。并且, 油墨仅以非常小的面积例如喷射口和外面的空气接触, 这样防止溶剂蒸发, 稳定了油墨组合物的物理性能。因此, 在本发明中优选使用该方法。

下面描述适合本发明的油墨组合物应用的喷墨记录设备构成的例子。

下面描述图 1 所示的在记录介质的一个表面打印四个颜色的设备。

图 1 所示的喷墨记录设备 1 具有由单元喷射头 2C、2M、2Y 和 2K 构成的形成全部颜色图像成型的喷射头 2、给喷射头 2 供应油墨和从喷射头 2 回收油墨的油墨循环系统 3、基于图中未表示出的外部设备例如计算机和 RIP 的输出而驱动喷射头 2 的头驱动器 4、和位置控制设备 5。喷墨记录设备 1 也具有围绕三个辊 6A、6B 和 6C 伸展的运输带 7、由在运输带 7 的宽度方向上检测位置的任意的传感器等构成的运输带位置检测设备 8、在运输带 7 保留记录介质 P 的静电吸附设备 9、和电荷擦除器 10 和在完成图像成型后从运输带 7 释放记录介质 P 的机械设备 11。从图中未表示出的纸储存器将记录介质 P 供应给运输带 7 的供应辊 12 和导向器 13 布置在运输带 7 的上游侧，用于在释放和运输记录介质 P 到图中未表示出的传送盘子之后将油墨定影在记录介质 P 上的定影设备 14 和导向器 15 布置在运输带 7 的下游侧。喷墨记录设备 1 在喷射头相对于运输带 7 相反的位置在其内侧具有记录介质位置检测设备 16、和包含废气扇 17 和回收油墨组合物产生的溶剂蒸汽的溶剂蒸汽吸附器 18 的溶剂回收部分，设备里的溶剂蒸汽通过回收部分排放到设备的外面。

已知的辊可以用作供应辊 12，通过布置它而得到改进的记录介质的供应能力。记录介质 P 经常有粘附其上的灰尘和纸粉末，优选除去它们。这样由供应辊 12 供应的记录介质 P 通过导向器 13 被运输到运输带 7 上。运输带 7 的背面（优选金属背表面）通过辊 6A 布置。这样运输的记录介质由静电吸附设备 9 静电地吸附在运输带上。在图 1 所示的方案中，由连接到负高压电源上的 scorotron 充电设备得到静电吸附。记录介质 P 无漂浮地静电吸附到运输带 7 上，由静电吸附设备 9 在记录介质表面上均匀地充电。尽管在这个方案中静电吸附设备也用作记录介质的充电设备，但是这些设备可以单独地配置。这样充电的记录介质 P 由运输带 7 运输到喷射头 2 的位置，记录信号和作为偏压的充电电压重叠得到静电喷墨图像成型。这样经历图像成型的记录介质 P 由电荷擦除器 10 脱除静电，由机械设备 11 从运输带 7 上分开，接着运输到定影部分。这样分开的记录介质 P 送到图像定影设备 14 定影。这样定影的记录介质 P 送到图中未表示出的分发盘子中。该设备具有回收油墨组合物产生的溶剂蒸汽的回收设备。回收设备具有溶剂蒸汽吸附器 18。在设备里包含溶剂蒸汽

的气体由废气扇 17 引入到吸附器，在吸附和回收溶剂蒸汽之后，气体被排放到设备的外面。该设备不局限于前述的方案，但是构成部件和外形例如数量、形状、相对位置和包括辊和充电设备的构成设备的充电极性可以任意地选择。并且，尽管在前述系统中得到四色打印，但是超过四色的多色系统可以通过组合浅色油墨和特殊颜色的油墨构成。

在喷墨印刷系统中使用的喷墨记录设备具有喷射头 2 和油墨循环系统 3。油墨循环系统 3 具有油墨盒、油墨循环设备、油墨浓集控制设备、油墨温度控制设备等，油墨盒在里面可以包含搅拌设备。

就喷射头 2 来说，可以使用单通道头、多通道头和实线头（full-line head），通过旋转运输带 7 进行主扫描。

在本发明中优选使用的喷墨头是这样的喷墨系统，带电颗粒在油墨流通通道中进行电泳在开口附近增加油墨浓度以喷射油墨，主要通过记录介质或布置在记录介质背侧的相反电极产生的静电吸引力喷射油墨滴。因此，在记录介质或相反电极面向该头的情况和即使它们面向该头但不向记录介质或相反电极施加电压的情况中不喷射油墨滴，因此防止了设备内部被污染。

图 2 和 3 表示在前述喷墨设备中优选使用的喷射头。如图 2 和 3 所示，喷射头 70 具有构成形成单向油墨流 Q 的油墨流通通道的上壁的电绝缘基材 74 和将油墨喷射到记录介质 P 的多元喷射部分 76。喷射部分 76 配备有导向油墨滴 G 从油墨流通通道 72 飞到记录介质 P 的油墨导向部分 78，基板 74 具有油墨导向部分 78 分别穿透的开口 75。在油墨导向部分 78 和开口 75 的内壁之间形成油墨弯月形 42。油墨导向部分 78 和记录介质 P 之间的缝隙 d 优选为 200~1000mm。油墨导向部分 78 在其下端固定到支撑棒 40 上。

基板 74 具有以预定的距离电绝缘两个喷射电极的绝缘层 44、配置在绝缘层 44 的上侧上的第一个喷射电极 46、覆盖第一个喷射电极 46 的绝缘层 48、配置在绝缘层 48 的上侧的保护电极 50、和覆盖保护电极 50 的绝缘层 52。基板 74 也具有配置在绝缘层 44 下侧上的第二个喷射电极 56、和覆盖第二个喷射电极 56 的绝缘层 58。配置保护电极 50 以防止邻接喷射部分被施加到第一个喷射电极 46 和第二个喷射电极 56 的电压影

响。

喷射头 70 也具有构成油墨流通道 72 底表面的浮动导电板 62, 浮动导电板 62 用施加到第一个喷射电极 46 和第二个喷射电极 56 的脉冲式喷射电压稳定地产生的诱导电压来电泳油墨流通道 72 中的带正电的油墨颗粒(带电颗粒)向上(例如向着记录介质)。浮动导电板 62 在其表面形成电绝缘涂布膜 64 以防止油墨的物理性能和组成由于电荷喷射到油墨中而不稳定。电绝缘膜优选具有 $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 或更高的电阻率, 更优选 $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 或更高。电绝缘膜优选耐油墨的腐蚀, 由此浮动导电板 62 被油墨腐蚀。浮动导电板 62 在其下面被绝缘构件 66 覆盖。根据该构成, 浮动导电板 62 处于完全电绝缘状态。

至少一个浮动导电板 62 配置在每个单元头上。(例如在使用四个单元 C、M、Y 和 K 的情况中, 每个单元头具有至少一个浮动导电板, 例如单元头 C 和 M 不共同地具有一个浮动导电板)。

为了使油墨飞离喷墨头 70 在记录介质 P 上记录, 如图 3 所示, 预定电压(例如+100V)以油墨在油墨流通通道 72 中循环形成油墨流 Q 的状态施加到保护电极 50。并且正电压施加到第一个喷射电极 46、第二个喷射电极 56 和记录介质 P 形成这样的飞行电场, 在第一个喷射电极 46、第二个喷射电极 56 和记录介质 P 中, 在油墨导向部分 78 的导向下飞离开口 75 的油墨滴 G 中的带正电荷的颗粒 R 被记录介质 P 吸引。例如在缝隙 d 为 500mm 的情况中, 电压为形成约 1~3.0kV 的电位差的程度。

在前述状态中, 根据图像信号对第一个喷射电极 46 和第二个喷射电极 56 施加脉冲式电压, 这样电荷颗粒浓度增加的油墨滴 G 从开口 75 喷出。例如在初始带电颗粒浓度为 3~15%的情况中, 油墨滴 G 的带电颗粒浓度为 30%或更高。

在这时, 以仅仅在对第一个喷射电极 46 和第二个喷射电极 56 施加脉冲电压时才喷射油墨滴 G 的方式调节施加到第一个喷射电极 46 和第二个喷射电极 56 的电压。

在施加脉冲正电压时, 油墨滴 G 在油墨导向部分 78 的导向下飞离开口 75 从而附在记录介质 P 上, 同时施加到第一个喷射电极 46 和第二个喷射电极 56 的正电压在浮动导电板 62 中产生正诱导电压。甚至在施

加到第一个喷射电极 46 和第二个喷射电极 56 的电压具有脉冲形式的情况中，诱导电压为大体上稳定的电压。因此，在油墨流通通道 72 中的带正电荷的颗粒 R 接收在浮动导电板 62、保护电极 50 和记录介质 P 中形成的电场产生的向上转移它们的力，由此带电颗粒 R 的浓度在基板 74 附近增加。在如图 3 所示的使用的喷射部分（即喷射油墨滴的通道）的数目大的情况中需要喷射的带电颗粒的数目也增加。在这样的情况中，第一个喷射电极 46 和第二个喷射电极 56 的数目也增加以在浮动导电板 62 中产生较高的诱导电压，由此移向记录介质的带电颗粒 R 的数目增加。

尽管在这个方案中已经描述了彩色颗粒带正电荷的情况，但是彩色颗粒可以带负电荷。在后者的情况中，充电极性都颠倒。

在本发明中优选在将油墨喷射到记录介质上之后，用合适的加热设备定影油墨。使用的加热设备的例子包括接触加热设备例如加热辊、加热块和加热带、和非接触加热设备例如干燥器、红外灯、可见光灯、紫外灯和热空气炉。加热设备优选连续地配置到喷墨记录设备及其成为整体。从定影容易的角度，在定影时记录介质的温度优选为 40~200℃。定影的时间期间优选为 1 毫秒~20 秒。

[油墨组合物的补充]

在使用静电场的喷墨记录系统中，油墨组合物中带电颗粒浓集和喷射。因此，在长时间喷射油墨组合物之后，油墨组合物中带电颗粒的量减少以降低油墨组合物的导电率。带电颗粒的导电率和油墨组合物的导电率的比也被改变。并且存在着这样的趋势，即具有较大直径的带电颗粒在具有较小直径的带电颗粒之前喷射出，这样带电颗粒的平均颗粒直径降低。并且油墨组合物中固体物质的含量被改变以变化其粘度。

油墨组合物的物理性能的变化导致喷射的失败，降低了光学密度，模糊了这样记录的图像。相应地，补充具有比开始加入到油墨盒中的油墨组合物更高浓度（固体物质的更高浓度）的油墨组合物以防止带电颗粒量降低，由此油墨组合物的导电率和带电颗粒的导电率和油墨组合物的导电率的比被维持在一定的范围内。平均颗粒直径和粘度也可以被维持。并且油墨组合物的物理性能维持在一定范围内，由此可以长时间地

均匀地喷射油墨组合物。在检测油墨组合物的物理性能例如导电率和光学密度计算需要的补充量之后，优选地由机器或人工进行补充。也可以在根据图像数据计算油墨组合物的量之后由机器或人工进行补充。

[记录介质]

在本发明中，根据目的可以使用各种记录介质。例如在纸、塑料膜、金属、在其上具有层压或层积的塑料或金属的纸、或在其上具有层压或层积的金属的塑料膜上喷墨记录而直接得到印刷材料。使用具有粗糙表面的金属载体例如铝可以得到胶印板。使用塑料载体可以得到用于液晶显示器的苯胺印刷板和颜色过滤器。记录介质可以具有平面形状例如薄片式或立体形状例如圆筒式。本发明也可以应用到使用硅片和电路板作为记录介质的半导体和印刷电路板的生产中。

根据油墨组合物、喷墨记录设备和油墨组合物的补充的组合，可以长时间地稳定地不模糊油墨地得到具有高图像密度和高图像质量的图像记录产品。

[实施例]

参照下列实施例更详细地描述本发明，但是不能理解为本发明局限于这些。

（晶体聚合物的生产）

[晶体聚合物 1]

将 70.8 重量份的癸二酸（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产）、61 重量份的 1,10-癸二醇（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产）、161 重量份的二甲苯（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产）和 0.67 重量份的对甲苯磺酸一水合物（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产）放入三颈烧瓶中，用共沸脱水方法在油浴上回流反应它们 8 小时。此后，反应混合物冷却至室温。然后将反应混合物放在 3L 的甲醇中再沉淀提纯，接着在真空中干燥得到约 110g 的晶体聚酯。

得到的聚合物具有 36,000 的重均分子量和 80℃的熔点（T_m）。

[晶体聚合物 2]

将 44.15 重量份的己二酸（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产）、41.36 重量份的 1,6-己二醇（Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产）、105

重量份的二甲苯 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 和 0.67 重量份的对甲苯磺酸一水合物 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 放入三颈烧瓶中, 用共沸脱水方法在油浴上回流反应 8 小时。此后, 反应混合物冷却至室温。然后将反应混合物放在 3L 的甲醇中再沉淀提纯, 接着在真空中干燥得到约 75g 的晶体聚酯。

得到的聚合物具有 10,000 的重均分子量和 63°C 的熔点 (T_m)。

[晶体聚合物 3]

将 70.8 重量份的癸二酸 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)、40.66 重量份的 1,4-环己二醇 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)、137 重量份的二甲苯 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 和 0.67 重量份的对甲苯磺酸一水合物 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 放入三颈烧瓶中, 用共沸脱水方法在油浴上回流反应 8 小时。此后, 反应混合物冷却至室温。然后将反应混合物放在 3L 的甲醇中再沉淀提纯, 接着在真空中干燥得到约 100g 的晶体聚酯。

得到的聚合物具有 19,000 的重均分子量和 75°C 的熔点 (T_m)。

[晶体聚合物 4]

将 70.8 重量份的癸二酸 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)、31.54 重量份的 1,4-丁二醇 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)、126 重量份的二甲苯 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 和 0.67 重量份的对甲苯磺酸一水合物 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 放入三颈烧瓶中, 用共沸脱水方法在油浴上回流反应 8 小时。此后, 反应混合物冷却至室温。然后将反应混合物放在 3L 的甲醇中再沉淀提纯, 接着在真空中干燥得到约 94g 的晶体聚酯。

合成的聚合物具有 22,000 的重均分子量和 70°C 的熔点 (T_m)。

[晶体聚合物 5]

将 40 重量份的丁二酸酐 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)、30 重量份的 1,3-丙二醇 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)、90 重量份的甲苯 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 和 0.76 重量份的对甲苯磺酸一水合物 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 放入三颈烧瓶中, 用共沸脱水方法在油浴上回流反应 8 小时。此后, 反应混合

物冷却至室温。然后将反应混合物放在 3L 的甲醇中再沉淀提纯，接着在真空中干燥得到约 60g 的晶体聚酯。

合成的聚合物具有 10,000 的重均分子量和 77℃的熔点 (T_m)。

[晶体聚合物 6]

将 70.8 重量份的癸二酸 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)、50.47 重量份的 1,4-环己烷二甲醇 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)、149 重量份的二甲苯 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 和 0.67 重量份的对甲苯磺酸一水合物 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 放入三颈烧瓶中，用共沸脱水方法在油浴上回流反应 8 小时。此后，反应混合物冷却至室温。然后将反应混合物放在 3L 的甲醇中再沉淀提纯，接着在真空中干燥得到约 120g 的晶体聚酯。

合成的聚合物具有 44,000 的重均分子量和 55℃的熔点 (T_m)。

[晶体聚合物 7]

将 60.7 重量份的癸二酸 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)、18.02 重量份的 1,4-丁二醇 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)、6.37 重量份的 2-羟基-1,4-丁二醇、126 重量份的二甲苯 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 和 0.67 重量份的对甲苯磺酸一水合物 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 放入三颈烧瓶中，用共沸脱水方法在油浴上回流反应 8 小时。此后，反应混合物冷却至室温。然后将反应混合物放在 3L 的甲醇中再沉淀提纯，接着在真空中干燥得到约 78g 的晶体聚酯。

合成的聚合物具有 28,000 的重均分子量和 62℃的熔点 (T_m)。

[晶体聚合物 8]

将 44.15 重量份的己二酸 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)、27.23 重量份的对苯二亚甲基二醇 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产)、105 重量份的二甲苯 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 和 0.67 重量份的对甲苯磺酸一水合物 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产) 放入三颈烧瓶中，用共沸脱水方法在油浴上回流反应 8 小时。此后，反应混合物冷却至室温。然后将反应混合物放在 3L 的甲醇中再沉淀提纯，接着在真空中干燥得到约 62g 的晶体聚酯。

合成的聚合物具有 14,000 的重均分子量和 75℃的熔点 (T_m)。

[实施例 1]

<使用的材料>

在实施例 1 中使用下列材料。

青色颜料（着色剂）：酞菁颜料、C.I.颜料蓝（15:3）（Lionol 蓝 FG-7350，由 Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.生产）

涂布材料：AP-1

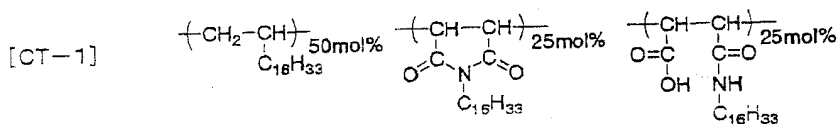
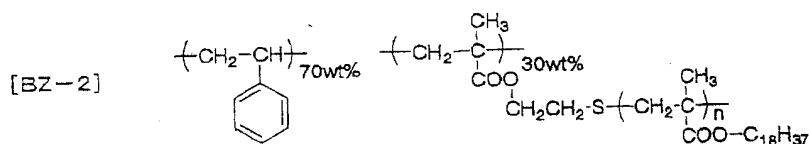
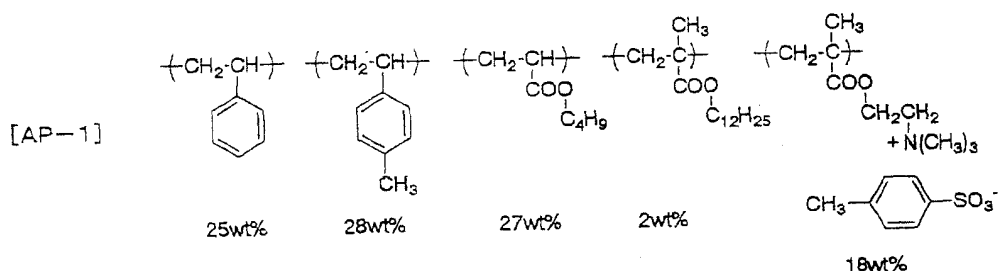
晶体聚合物 1

分散剂：BZ-2

电荷控制剂：CT-1

分散介质：Isopar G（由 Exxon Chemical Corp.生产）

涂布材料 AP-1、分散剂 BZ-2 和电荷控制剂 CT-1 的化学结构表示如下。



以下列方式得到涂布材料 AP-1。苯乙烯、4-甲基苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸十二烷酯和甲基丙烯酸（2-(N,N-二甲基氨基)乙基）酯用已知的聚合引发剂进行自由基聚合，然后合成的聚合物和甲苯磺酸甲酯反应。涂布材料 AP-1 具有 15,000 的重均分子量、2.7 的多分散性程度（重均分子量/数均分子量）、51℃的玻璃转变点（中点）和由应变仪测定的 46℃的软化点。

以下列方式得到分散剂 BZ-2。甲基丙烯酸十八酯在 2-巯基乙醇的存在下聚合，然后使得到的聚合物和甲基丙烯酸酐反应得到在其端位具有甲基丙烯酰基团的甲基丙烯酸十八酯聚合物（具有 7,600 的重均分子量）。该聚合物进行和苯乙烯的自由基聚合得到具有 110,000 的重均分子量的分散剂 BZ-2。

电荷控制剂 CT-1 通过 1-十八烯和马来酸酐的共聚物与 1-十六烷基胺反应得到。电荷控制剂 CT-1 具有 17000 的重均分子量。

<油墨组合物 EC-1 的生产>

将 10g 的青色颜料、16g 的涂布材料 AP-1 和 4g 的晶体聚合物 1 放入 Irie Shokai Co., Ltd.生产的台式捏合机 PBV-0.1 中，在加热器温度设定在 100℃下加热混合 2 小时。30g 这样得到的混合物在 Trio Science., Ltd.生产的三辊混合机（trio blender）中粗粉碎，然后在 Kyoritu Riko Co., Ltd.生产的型号 SK-M10 的样品磨中细粉碎。30g 这样得到的细粉碎产品和 7.5g 的分散剂 BZ-2、75g 的 Isopar G 和具有约 3.0mm 直径的玻璃珠初步地分散在 Toyo Seiki Co., Ltd.生产的油漆振荡器中。除去玻璃珠后，在 Shinmaru Enterprise Co., Ltd.生产的 KDL 形 Dinor 磨中在 2000rpm 的转数下该混合物和具有 0.6mm 直径的氧化锆陶瓷珠在内部温度维持在 25℃时进一步分散 5 小时，在 45℃下再进行 5 小时。从得到的分散液体中除去氧化锆陶瓷珠，向其添加 316g 的 Isopar G 和 0.6g 的电荷控制剂 CT-1，得到油墨组合物 EC-1。

<喷墨记录>

实施例 1 的油墨组合物 EC-1 装在具有图 1-3 所示结构的喷墨记录设备的油墨盒中。使用的喷射头为具有图 2 所示结构的 150dpi 的 833 通道头（具有 50dpi 的通道密度的错列排放的三排），定影设备为在其内部含

有 1kW 加热器的硅酮橡胶形成的加热辊。在油墨盒内部配备浸没式加热器和搅拌浆叶作为油墨温度控制设备，油墨温度设定为 30℃，以 30rpm 旋转搅拌浆叶用自动调温器控制。搅拌浆叶也用作防止沉淀和凝集的搅拌设备。使一部分油墨流通通道透明，在它们之间配备 LED 发光设备和光检测器设备，通过添加油墨稀释液体 (Isopar G) 和浓集油墨组合物 (具有初始加入的油墨组合物浓度的两倍) 根据其输出信号控制油墨组合物的浓度。使用用于胶印的精制涂布纸作为记录介质。经空气泵抽吸除去记录介质表面的灰尘之后，将喷射头移到图像形成位置靠近记录介质。将要记录的图像数据送至图像数据操作和控制部分，在通过运输带的旋转运输记录介质时驱动喷射头连续地喷射油墨组合物，从而以 2400dpi 的绘图分辨率形成图像。使用的运输带是层压金属带和聚酰亚胺膜得到的带子，在接近带子的一端以运输方向配备线性标记。运输带位置检测设备光学读取该标记，位置控制设备相应地被驱动以完成图像成型。由光学缝隙检测设备检测的喷射头和记录介质之间的距离维持在 0.5mm。喷射时记录介质的表面电位设定为 -1.5kV，喷射时施加 +500V 的脉冲电压 (50msec 的脉冲宽度)，以 15kHz 的驱动频率完成图像成型。

得到的灰度色标图像记录产品 (印刷材料) 具有非常明显的图像，没有条状不均匀性或油墨模糊。完全观察不到图像成型失败，甚至在外部温度变化和记录时间增加时观察不到由于点直径等的变化导致的图像变差，使图像成型处于良好的状态。

<定影的评价>

在定影时涂布纸的温度每 5℃ 地从 60℃ 变化到 100℃，使用加热辊迅速定影这样形成的图像，涂布材料流动温度 (流动开始温度) 和不发生到加热辊上的胶印的最大温度 (最大耐胶印温度) 用作定影的评价的标准。

也就是说，在较低温度下得到流动开始温度和在较高温度下才发生胶印的这样的油墨组合物是需要的。这里指的术语“流动”意思是涂布材料熔融流动后形成膜的状态。

得到的结果表示在表 1 中。定影后观察图像表面的 SEM 显微图，评价流动开始温度。

通过在加热辊上进行胶印评价最大耐胶印温度，在将胶印图像转印到纸之后视觉地观察加热辊上的图像胶印从而进行评价。

以在满足定影性能的定影温度下在印刷纸上形成图像的方式评价印刷图像的成块性能，在 50℃下以约 50g/cm² 的负荷 24 小时地叠加和应用作为印刷纸的相同纸，视觉地观察图像部分转印到叠加纸上的程度。

在溶剂保留在记录介质（涂布纸）上的状态下以前述相同方式测定流动开始温度和最大耐胶印温度，从而评价定影性能。

[实施例 2]

以实施例 1 的相同方式使用相同材料生产油墨组合物 EC-2，不同的是涂布材料 AP-1 改变为 Toyobo, Co., Ltd.生产的聚酯 Vylon 220。油墨组合物 EC-2 进行喷墨图像成型、以实施例 1 相同方式的定影性能评价和抗成块性能评价。得到的结果表示在表 1 中。

[实施例 3]

以实施例 1 的相同方式使用相同材料生产油墨组合物 EC-3，不同的是涂布材料 AP-1 改变为晶体聚合物 3。油墨组合物 EC-3 进行喷墨图像成型、以实施例 1 相同方式的定影性能评价和抗成块性能评价。得到的结果表示在表 1 中。

[对比例 1]

以实施例 1 的油墨组合物 EC-1 生产的相同方式使用相同材料生产油墨组合物 RC-1，不同的是不添加晶体聚合物 1。油墨组合物 RC-1 进行喷墨图像成型、以实施例 1 相同方式的定影性能评价和抗成块性能评价。得到的结果表示在表 1 中。

[对比例 2]

以实施例 1 的油墨组合物 EC-1 生产的相同方式使用相同材料生产油墨组合物 RC-2，不同的是将涂布材料 AP-1 改变为聚甲基丙烯酸甲酯（Mw: 50000, Tg: 10℃），不添加晶体聚合物 1。油墨组合物 RC-2 进行喷墨图像成型、以实施例 1 相同方式的定影性能评价和抗成块性能评价。得到的结果表示在表 1 中。

表 1

	晶体聚合物的熔点 (T _m , °C)	定影性能	抗结块性能	定影性能 (溶剂保留在印刷纸上)
实施例 1	80	A	A	A
实施例 2	80	A	A	A
实施例 3	75	A	A	A
对比例 1	-	C	A	B
对比例 2	-	C	C	C

在表 1 中, 晶体聚合物的熔点 (T_m) 是从 DSC 测定的吸热峰计算出的值。

定影性能的评价标准如下。

(定影性能)

A: 流动开始温度为 70℃或更低, 最大抗胶印温度为 80℃或更高。

B: 流动开始温度为 75℃或更高, 低于 80℃, 最大抗胶印温度为 80℃或更高。

C: 流动开始温度为 80℃或更高, 或最大抗胶印温度低于 80℃。

抗结块性能的评价标准如下。

(抗结块性能)

A: 没有观察到转印物质。

B: 观察到一定量的转印物质。

C: 观察到明显量的转印物质。

从实施例 1-3 可以看到, 具有熔点 (T_m) 的晶体聚合物的添加降低了可定影温度和同时满足抗结块性能。并且, 甚至在包含剩余溶剂即涂布材料的记录纸容易流动的情况中, 维持胶印几乎不发生的状态以满足定影性能。

另一方面, 在对比例 1 中, 仅仅使用普通的涂布材料难以降低可定影温度, 在包含剩余溶剂即涂布材料的记录纸容易流动的情况中, 容易发生胶印, 不能满足定影性能。在对比例 2 中, 降低普通使用的涂布材料的 T_g 可能降低可定影温度, 但是同时抗结块性能和抗胶印性能变差, 不能满足目的定影性能。

[实施例 4-22]

以生产实施例 1 的油墨组合物 EC-1 的相同方式生产油墨组合物 EC-4 至 EC-22, 不同的是晶体聚合物的种类和添加量和涂布材料 AP-1 的添加量改变为表 2 和 3 所示的那些。

表 2

	油墨 组合物	晶体聚合物 (T _m , °C)	晶体聚合物的 添加量 (g)	涂布材料 AP-1 的 添加量 (g)
实施例 4	EC-4	晶体聚合物 1(80)	6	14
实施例 5	EC-5	晶体聚合物 1(80)	8	12
实施例 6	EC-6	晶体聚合物 2(63)	4	16
实施例 7	EC-7	晶体聚合物 2(63)	6	14
实施例 8	EC-8	晶体聚合物 3(75)	4	16
实施例 9	EC-9	晶体聚合物 4(70)	4	16
实施例 10	EC-10	晶体聚合物 5(77)	4	16
实施例 11	EC-11	晶体聚合物 6(55)	4	16
实施例 12	EC-12	晶体聚合物 7(62)	4	16
实施例 13	EC-13	晶体聚合物 8(75)	4	16
实施例 14	EC-14	聚乙二醇* (Mw:8000)(63)	4	16
实施例 15	EC-15	聚乙二醇甲醚* (Mw:5000)(60)	4	16

注: (*) 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 生产。

表 3

	油墨 组合物	晶体聚合物 (Tm, °C)	晶体聚合 物的 添加量 (g)	涂布材料 AP-1 的添加量 (g)
实施例 16	EC-16	聚环氧乙烷*(Mw:100,000)(65)	6	14
实施例 17	EC-17	聚乙烯/1-丁烯共聚物**(Mw:110,000)(65)	8	12
实施例 18	EC-18	聚乙烯/1-丁烯/CO 共聚物**(Mw:70,000)(63)	6	14
实施例 19	EC-19	晶体聚合物 1(80)/晶体聚合物 2(63)=50/50 (%重量)	4	16
实施例 20	EC-20	晶体聚合物 1(80)/晶体聚合物 5(77)=50/50 (%重量)	4	16
实施例 21	EC-21	晶体聚合物 1(80)/晶体聚合物 7(62)=50/50 (%重量)	4	16
实施例 22	EC-22	晶体聚合物 1(80)/聚环氧乙烷*(Mw:100,000) (65)=50/50 (%重量)	6	14

注: (*) 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.生产。

(**) 由 Sigma-Aldrich Co.生产。

以实施例 1 的相同方式评价得到的油墨组合物 EC-4 至 EC-22。结果表明，具有熔点（ T_m ）的晶体聚合物的添加降低了可定影温度，同时满足了抗结块性能。

根据本发明，提供了能在低温下高速地将图像高质量地定影到记录介质上的油墨组合物和喷墨记录方法。

特别地，具有熔点（ T_m ）的聚合物相对于温度急剧地熔融（急剧熔融性能）以在维持抗结块性能的情况下得到急剧熔融性能，由此图像可以在低温下高速地定影以提供高质量的图像。

在本申请中要求外国优先权的每个外国专利申请的整个公开内容都被合并入本申请作为参考，就像在本申请中对这些内容进行了完全陈述一样。

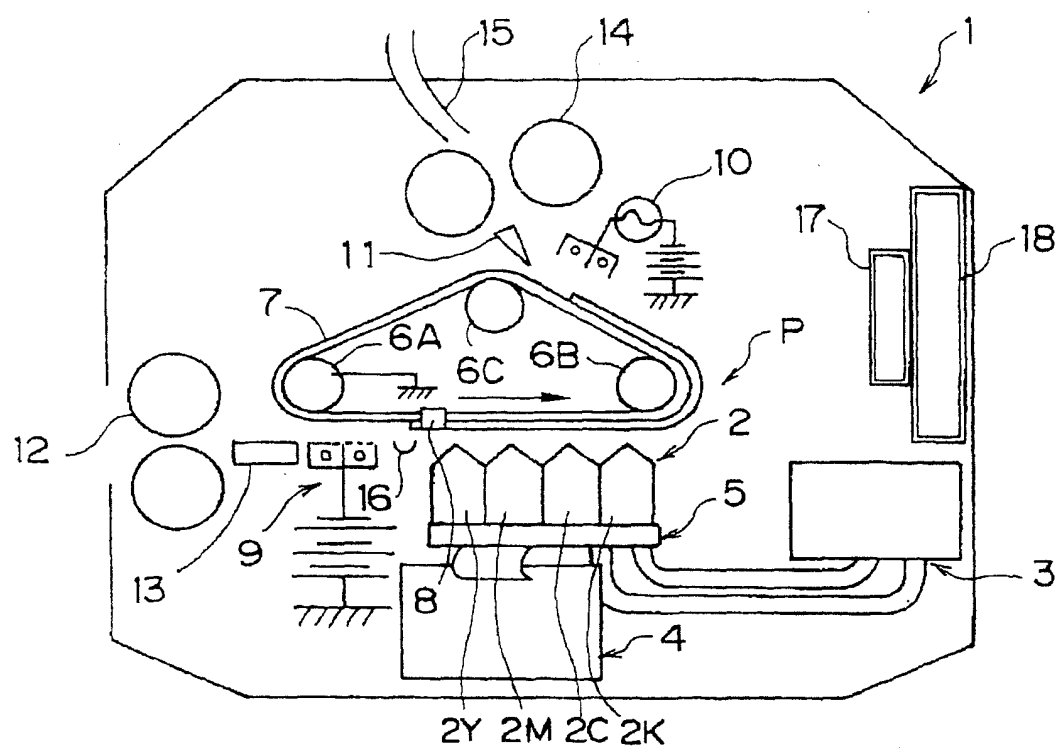


图 1

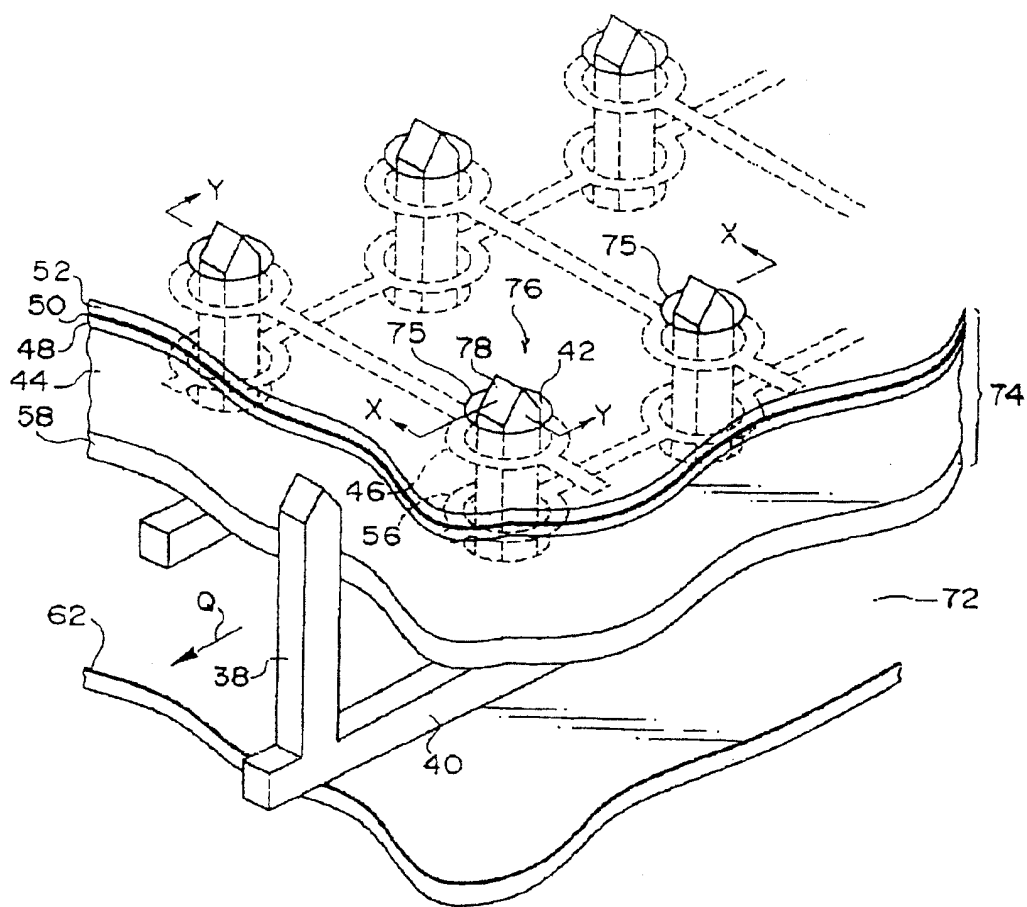


图 2

