

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

*B41J 2/01 (2006.01)*  
*C09D 17/00 (2006.01)*  
*C09D 11/00 (2006.01)*

专利号 ZL 200410095477.9

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100343052C

[22] 申请日 2004.10.28

[21] 申请号 200410095477.9

[30] 优先权

[32] 2003.10.28 [33] JP [31] 367805/2003

[73] 专利权人 东芝泰格有限公司

地址 日本东京

[72] 发明人 后河内透 秋山良造 大津和彦

广木正士 石桥充

[56] 参考文献

US2002068772A1 2002.6.6

US5973062A 1999.10.26

DE10047622A1 2002.4.11

JP2002-347338A 2002.12.4

JP2002-348478A 2002.12.4

US6166100A 2000.12.26

审查员 王昉杰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 51 页 附图 1 页

[54] 发明名称

颜料分散体及其制造方法、产品和应用

[57] 摘要

提供一种颜料分散体，包括至少一种树脂涂敷颜料，该树脂涂敷颜料含有树脂和颜料且平均粒径为 250nm 或更小；和一种含阳离子聚合物作为主要成分的分散介质，该分散介质在 25℃ 温度下粘度为 30mPa·s 或更小，在 1atm 下沸点为 150℃ 或更高。颜料以基于分散介质总重量 3-41 重量%的比例含在颜料分散体中，树脂以基于颜料重量的 5-37 重量%的比例含在树脂涂敷颜料中。

1. 一种颜料分散体, 其特征在于包括:  
至少一种树脂涂敷颜料, 该树脂涂敷颜料含有一种树脂和一种颜料且具有250nm 或更小的平均粒径;  
一种分散介质, 该分散介质含有一种阳离子聚合物作为主成分, 且该分散介质在25℃温度下粘度为30mPa·s 或更小, 在1atm 下沸点为150℃或更高;  
其中, 颜料的混合比例限定为基于分散介质总重量的3-41 重量%, 树脂在树脂涂敷颜料中的比例限定为基于颜料重量的5-37 重量%。
2. 根据权利要求1所述的颜料分散体, 其特征在于颜料是炭黑, 其含量为基于分散介质总重量的3-28 重量%, 而且树脂在树脂涂敷颜料中的含量限定为基于颜料的10-30 重量%。
3. 根据权利要求1所述的颜料分散体, 其特征在于颜料是苯并咪唑酮基黄色颜料, 其含量为基于分散介质总重量的3-28 重量%, 而且树脂在树脂涂敷颜料中的含量限定为基于颜料的15-39 重量%。
4. 根据权利要求1所述的颜料分散体, 其特征在于颜料是酞菁基青色颜料, 其含量为基于分散介质总重量的3-28 重量%, 而且树脂在树脂涂敷颜料中的含量限定为基于颜料的10-30 重量%。
5. 根据权利要求1所述的颜料分散体, 其特征在于颜料是喹吡啶酮基洋红色颜料, 其含量为基于分散介质总重量的3-28 重量%, 而且树脂在树脂涂敷颜料中的含量限定为基于颜料的20-39 重量%。
6. 根据权利要求1所述的颜料分散体, 其特征在于该颜料分散体进一步包括基于分散介质总重量不超过5 重量%的酮基有机溶剂。
7. 根据权利要求1所述的颜料分散体, 其特征在于进一步包括光致酸生成

剂和碱性化合物中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的颜料分散体,其特征在于分散介质包括二氧化苤烯。

9. 根据权利要求1所述的颜料分散体,其特征在于分散介质包括新戊二醇二缩水甘油醚和/或二[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲基醚。

10. 根据权利要求7所述的颜料分散体,其特征在于碱性化合物的混合比例少于1重量%。

11. 根据权利要求1所述的颜料分散体,其特征在于分散介质包括环己烷二乙烯基醚。

12. 一种紫外固化型液体油墨前体,其特征在于包括:

一种颜料分散体,该颜料分散体包括一种树脂涂敷颜料,该树脂涂敷颜料包括一种树脂和一种颜料且平均粒径为250nm或更小;以及一种分散介质,该分散介质含有一种阳离子聚合物作为主成分,该分散介质在25℃温度下的粘度为30mPas或更小,在1atm下的沸点为150℃或更高,而且该分散介质含有二氧化苤烯、新戊二醇二缩水甘油醚、二[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲基醚、环己烷乙烯基醚中的至少一种;和

一种光致酸生成剂;

其中,颜料的混合比例限定为基于分散介质总重量的3-41重量%,树脂在树脂涂敷颜料中的比例限定为基于颜料重量的5-37重量%。

13. 一种喷墨记录方法,其特征在于包括使用一种含权利要求12所述的紫外固化型液体油墨前体的油墨的步骤。

14. 一种印刷品,其特征在于包括由含权利要求12所述的紫外固化型液体油墨前体的固化油墨形成的图像。

15. 一种制备颜料分散体的方法，特征在于包括：

使颜料经历表面处理以在颜料上提供官能团，从而得到表面改性颜料；

用基于表面改性颜料重量为 5-37 重量%的树脂涂敷表面改性颜料，然后以基于初分散介质总重量为 10-41 重量%的比例将树脂涂敷的颜料分散在初分散介质中，从而得到一种分散在 1atm 下沸点为 140℃或更低的初分散介质中的分散体前体；或者，向在 1atm 下沸点为 140℃或更低的初分散介质中加入 10-41 重量%(基于初分散介质的总重量)的表面改性颜料和 5-37 重量%(基于表面改性颜料)的树脂，从而得到由表面改性颜料和树脂构成的树脂涂敷颜料被分散在初分散介质中的分散体前体；

向分散体前体中加入在 25℃下粘度为 30mPa·s 或更小、在 1atm 下沸点为 150℃或更高的主分散介质，并将它们混合，从而得到一种混合物；和

在不高于 70℃的温度和减压下蒸馏该混合物以除去初分散介质，从而得到一种树脂涂敷颜料分散在主分散介质中的颜料分散体。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于该颜料分散体含有粒径为 1 $\mu$ m 或更大的团聚颗粒，该方法进一步包括通过蒸馏除去初分散介质，并在向团聚颗粒施加 2500G-70000G 重力的同时使团聚颗粒经历 5 分钟-3 小时的离心处理。

## 颜料分散体及其制造方法、产品和应用

### 技术领域

本发明涉及颜料分散体、用于紫外固化型喷墨记录的油墨前体、喷墨记录的方法、印刷品以及制造颜料分散体的方法。

### 背景技术

在需要非常大量印刷品副本的情况下，例如在印刷当地广告单和商业宣传品的副本的情况下，通常用利用模版的印刷机来满足这些要求。但近年来，日益增加地使用一种能够具有多样化需求地快速复制且能够将原料减至最少的按需式打印机，代替前述常规打印机。关于该按需式打印机，预期采用调色剂或液体调色剂的电子记录打印机、以及能够获得高速高质量印刷的喷墨打印机将很有用。

已知的是，就像采用模版的印刷机情况一样，按需式打印机设计为采用含颜料和有机溶剂的溶剂型油墨或溶剂型液体调色剂。但是采用溶剂型油墨或溶剂型液体调色剂的工艺伴随一个问题，即重复印刷一定次数时有机溶剂挥发到不能忽视的程度。因此当使用这一工艺时，将出现由于该挥发溶剂导致的环境污染问题，从而需要提供一种严格的废气处理装置或严格的溶剂回收系统。

另一方面，在喷墨打印机的情况下，将油墨排放至印刷品表面之前能够在封闭系统中处理溶剂型油墨。而且由于能够使用油墨而基本上不产生多余油墨，就可以通过选择相对安全的油墨或者提供用于溶剂排放的适当对策而减轻前述环境污染问题。

此外，目前注意到一种用于喷墨记录(喷墨油墨)的光敏油墨，和采用该光敏油墨的打印机系统。该工艺的特征在于将已经释放到印刷品表面的光敏油墨快速光固化。该光敏油墨的一个代表性实例由自由基聚合单体、光聚合引发剂和颜料构成。还提出一种光可聚合光敏油墨，包括阳离子聚合单体、阳离子发生剂和颜料。根据这些技术，由于由光敏油墨形成的油墨层能通过光辐射而迅速非流态化，因此可以得到无害且高质量的印刷品。

另一方面，在经调节而用于上述快干打印的喷墨记录装置情况下，通常线

性地排列打印头以加速打印，从而可以在印刷表面上进行单程打印。因此，油墨释放中的任何错误都将变成印刷表面的线条上的缺陷印刷(印刷遗漏)。因此必须将这样的错误尽可能地降为零。即，对用于喷墨记录的油墨而言，必需的是该油墨由稳定性优异的材料制成，以使得该油墨能够获得非常高的精确性和释放稳定性。

已经建议将前述阳离子聚合型的油墨用于增强自由基聚合型油墨的粘着力并改善自由基聚合型油墨因氧抑制而引起的低灵敏度，从而可以预期，将来对这种阳离子聚合型油墨的需求将增加。但是，这些用于喷墨记录的光固化型油墨伴随着一个问题，即，由于高反应性，这些油墨的物理性能如粘度容易大幅度波动，从而导致这些油墨内在地不稳定。这可归因于这一事实，即，一旦因为某些因素(如热量)而产生活性物质，很难轻易地使这些活性物质失活，从而导致油墨中经常发生暗期反应。一旦油墨的粘度、表面张力、弹力等因为暗期反应而改变，油墨将更可能进入临界状态，例如油墨轨线构型的扰动，印刷重现性的恶化，或者在最坏的情况下为油墨释放的失败、油墨的堵塞等。因此这一问题非常严重。

即使能够克服上述问题，这些光固化型油墨仍伴随着一个问题，即，印刷错误尽管发生的可能性很低但仍有可能发生。现在很清楚，油墨的状态不仅要在宏观结构上还要在微观结构上稳定。这种类型的油墨含有除溶剂之外的一种具有相当不同物理特性的颜料，以及大量树脂组分如分散剂。因为这种类型的油墨由混合物构成，因此油墨中的分散状态可以自发地改变，就像颜料聚集所证明的那样。分散体状态的这一变化将进一步因上述暗期反应而加速，从而产生常规的光敏油墨组合物或常规的油墨制备方法所不能克服的问题。

#### 发明内容

因此，本发明的一个目的就是提供一种颜料分散体和一种液体油墨前体，它们不仅适用于制备用于喷墨记录的紫外固化型油墨，而且特征在于它们的粘度波动最小，组分的稳定性优异，而且不会出现分散性的恶化(顺便地，这里的术语“液体油墨前体”是旨在指一种用于油墨的原材料，它含有至少一种油墨组分，例如液体组分，光敏剂等)，而且颜料的分散性和粘度的稳定性优异。本发明的另一个目的是提供一种采用了前述用于喷墨记录的紫外固化型油墨的记录方法。

本发明的另一个目的是提供一种无缺陷印刷且印刷质量优异的印刷品。

本发明的另一个目的是提供一种制备粘度波动最小、组分稳定性优异且无分散性恶化的颜料分散体的方法。

根据本发明的一个方面，提供了一种颜料分散体，包括：

至少一种树脂涂敷颜料，该树脂涂敷颜料含有一种树脂和一种颜料且具有250nm或更小的平均粒径；

一种分散介质，该分散介质含有一种阳离子聚合物作为主成分，且该分散介质在25℃温度下粘度为30mPa·s或更小，在1atm下沸点为150℃或更高；

其中，颜料的混合比例限定为基于分散介质总重量的3-41重量%，树脂在树脂涂敷颜料中的比例限定为基于颜料重量的5-37重量%。

根据本发明的另一个方面，提供了一种紫外固化型液体油墨前体，包括：

一种颜料分散体，该颜料分散体包括一种树脂涂敷颜料，该树脂涂敷颜料包括一种树脂和一种颜料且平均粒径为250nm或更小；以及一种分散介质，该分散介质含有一种阳离子聚合物作为主成分，该分散介质在25℃温度下的粘度为30mPa·s或更小，在1atm下的沸点为150℃或更高，而且该分散介质含有二氧杂蒽烯、新戊二醇二缩水甘油醚、二[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲基醚、环己烷乙烯基醚中的至少一种；和

一种光致酸生成剂；

其中，颜料的混合比例限定为基于分散介质总重量的3-41重量%，树脂在树脂涂敷颜料中的比例限定为基于颜料重量的5-37重量%。

根据本发明的另一个方面，提供了一种喷墨记录的方法，该方法的特征在于采用了含有上述紫外固化型液体油墨前体的油墨。

根据本发明的另一个方面，提供了一种用含有上述紫外固化型液体油墨前体的油墨印刷的印刷品。

根据本发明的另一个方面，提供了一种制造颜料分散体的方法，包括：

使颜料经历表面处理以在颜料上提供官能团，从而得到表面改性颜料；

用基于表面改性颜料重量为5-37重量%的树脂涂敷表面改性颜料，然后以基于初分散介质总重量为10-41重量%的比例将树脂涂敷的颜料分散在初分散介质中，从而得到一种分散在1atm下沸点为140℃或更低的初分散介质中的分散体前体；或者，向在1atm下沸点为140℃或更低的初分散介质中加入10-41

重量%(基于初分散介质的总重量)的表面改性颜料和 5-37 重量%(基于表面改性颜料)的树脂,从而得到由表面改性颜料和树脂构成的树脂涂敷颜料被分散在初分散介质中的分散体前体;

向分散体前体中加入在 25°C 下粘度为 30mPa·s 或更小、在 1atm 下沸点为 150°C 或更高的主分散介质,并将它们混合,从而得到一种混合物;和

在不高于 70°C 的温度和减压下蒸馏该混合物以除去初分散介质,从而得到一种树脂涂敷颜料分散在主分散介质中的颜料分散体。

本发明的附加目的和优点将在下面的说明中给出,而且它们部分地将从说明中显然可见或通过本发明的实践获悉。通过特别如下文所述的方法和组合可实现和获得本发明的目的和优点。

#### 附图说明

所附附图包括在本文中并构成说明书的一部分,它们说明了本发明的优选实施方式,并和上述综述及下面给出的实施方式详述一起起到解释发明原理的作用。

图 1 是经调节能够用于根据本发明一个实施方式的记录方法的喷墨记录装置的示意图。

#### 具体实施方式

下面详细说明本发明的不同实施方式如下。

根据本发明一个实施方式的颜料分散体包括一种具体的分散介质,和分散于该分散介质中的一种树脂涂敷颜料。关于构成树脂涂敷颜料的颜料组分,可以用常规已知可用作着色材料且内在地能够被分散的任何种类颜料。在特别是阳离子固化型材料的情况下,由于在包括阳离子固化型材料的机制中将采用酸,因此优选采用很难褪色的颜料。

适用于这种情况的颜料实例包括光吸收颜料。这种光吸收颜料的具体实例包括含碳颜料如炭黑、碳精和碳纳米管;金属氧化物颜料如铁黑、钴蓝、氧化锌、氧化钛、氧化铬和氧化铁;硫化物颜料如硫化锌;酞菁颜料;由盐如金属硫酸盐、金属碳酸盐、金属硅酸盐和金属磷酸盐所形成的颜料;和由金属粉末如铝粉、铜粉和锌粉所形成的颜料。

此外还可以使用有机颜料,包括例如染料螯合物;硝基颜料;亚硝基颜料如苯胺黑和萘酚 B;偶氮颜料如枣红 10B、色淀红 4R 和色苯红(chromophthal



red)(包括偶氮色淀, 不溶性偶氮颜料, 浓缩偶氮颜料, 螯合偶氮颜料); 色淀颜料如孔雀蓝色淀和蓝光碱性萘香红色淀; 酞菁颜料如酞菁蓝; 多环颜料(如花颜料, 萘环酮颜料, 葱醌颜料, 喹吡啶酮颜料, 二噁烷颜料, 硫靛颜料, 异吡啶啉酮颜料, quinophthalene 颜料等); 士林颜料如硫靛红和阴丹酮蓝; 喹吡啶酮颜料, 和异吡啶啉酮颜料。

关于能用于制造黑色油墨的颜料, 优选采用炭黑基颜料。例如, 可以用的颜料如 Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000, Raven 3500, Raven 1255 和 Raven 700(均从 Colombia Co. Ltd.获得); Regal 400R, Regal 330R, Regal 660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300 和 Monarch 1400(均从 Cabot Co. Ltd.获得); No. 2300, No. 900, MCF88, No. 33, No. 40, No. 45, No. 52, MA7, MA8, MA100, 和 No. 2200B(均从 Mitsubishi Chemical Co. Ltd.获得); 颜料黑 FW1, 颜料黑 FW2, 颜料黑 FW2V, 颜料黑 FW18, 颜料黑 FW200, 颜料黑 S150, 颜料黑 S160, 颜料黑 S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, 特黑 6, 特黑 5, 特黑 4A 和特黑 4(均从 Deka Co. Ltd.获得)。

关于能用在黄色油墨中的黄色颜料, 其实例包括 C.I.颜料黄 128, C.I.颜料黄 129, C.I.颜料黄 151, C.I.颜料黄 154, C.I.颜料黄 1, C.I.颜料黄 2, C.I.颜料黄 3, C.I.颜料黄 12, C.I.颜料黄 13, C.I.颜料黄 14C, C.I.颜料黄 16, C.I.颜料黄 17, C.I.颜料黄 73, C.I.颜料黄 74, C.I.颜料黄 75, C.I.颜料黄 83, C.I.颜料黄 93, C.I.颜料黄 95, C.I.颜料黄 97, C.I.颜料黄 98, C.I.颜料黄 114, C.I.颜料黄 139, C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180。特别地, 优选采用咪唑啉酮基颜料, 因为它们难以因氧的作用而褪色。其中, 颜料黄 180 最优选。

关于能用在洋红油墨中的颜料, 其实例包括 C.I.颜料红 123, C.I.颜料红 168, C.I.颜料红 184, C.I.颜料红 202, C.I.颜料红 5, C.I.颜料红 7, C.I.颜料红 12, C.I.颜料红 48(Ca), C.I.颜料红 48(Mn), C.I.颜料红 57(Ca), C.I.颜料红 57:1, C.I.颜料红 112 和颜料紫 19。特别地, 优选采用喹吡啶酮基颜料, 因为它们难以因氧的作用而褪色。其中, 分散性优异的颜料红 122 和颜料红 57:1 最优选。

此外, 关于能用在菁油墨中的颜料, 其实例包括 C.I.颜料蓝 15:3, C.I.颜料蓝 15:34, C.I.颜料蓝 16, C.I.颜料蓝 22, C.I.颜料蓝 60, C.I.颜料蓝 1, C.I.颜料蓝 2, C.I.颜料蓝 3, C.I. Vat 蓝 4 和 C.I. Vat 蓝 60。特别地, 优选采用酞菁基

颜料，因为它们难以因氧的作用而褪色。其中，颜料蓝 15:3 最优选。

此外作为着色组分还可用白颜料如天然粘土，铅白，锌白，和金属碳酸盐如碳酸镁，金属氧化物如钡和钛。含白色颜料的液体油墨不仅能用于白色印刷中，还能用于通过套印而修改印刷或作图像衬底。

关于能够用作染色组分的颜料，没有任何特别限制而且可以使用任何能够具有颜料所必需的可见染色和着色功能的颜料。适用于这种情况的颜料可以是能够在染色和着色性能之外还具有其它特性如磁性、荧光性、电导性或介电性的颜料。如果颜料具有这些其它性能，就可以提供具有不同功能的图像。此外，这些颜料可以含有适用于提高油墨耐热性或物理强度的粉末。

关于荧光颜料，它不仅可以采用无机荧光材料也可以采用有机荧光材料。关于无机荧光材料，其实例包括  $\text{MgWO}_4$ ， $\text{CaWO}_4$ ， $(\text{Ca,Zn})(\text{PO}_4)_2:\text{Ti}^+$ ， $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ ， $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$ ， $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}^{2+}$ ， $\text{SrFB}_2\text{O}_{3,5}:\text{Eu}^{2+}$ ， $\text{MgAl}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ ，和无机酸盐，如钨酸盐和硫酸盐。关于有机荧光材料，其实例包括吡啶橙，氨基吡啶，喹吡啶，苯氨基萘的磺酸盐衍生物，葱酰基羟基硬脂酸，金胺 O，金霉素，菁染料如份菁和 1,1'-二己基-2,2'-氧杂碳氧菁，丹酰磺酰胺，丹酰胆碱，丹酰半乳糖苷，丹酰联甲苯胺，丹酰氯衍生物如丹酰氯，二苯基己三烯，曙红， $\epsilon$ -腺苷，溴化乙锭，荧光素，foamycine，4-苯酰胺-4'-氨基芪-2,2'-磺酸， $\beta$ -萘基三磷酸，蒽醌染料，十八碳四烯酸衍生物，花，N-苯基萘胺，苾，番红 O，荧光胺，荧光素异氰酸酯，7-氯硝基苯-2-氧杂-1,3-二唑，丹酰氮丙啶，5-(碘乙酰胺乙基)氨基萘-1-磺酸，5-碘乙酰胺荧光素，N-(1-苯氨基萘-4)马来酰亚胺，N-(7-二甲基-4-甲基曙红)马来酰亚胺，N-(3-苾)马来酰亚胺，曙红-5-碘乙酰胺，荧光素醋酸汞，2-[4'-(2''-碘乙酰胺)]氨基萘-6-磺酸，曙红，蓝色碱性蒽香红衍生物，有机电致发光染料，有机电致发光聚合物，有机电致发光晶体和树枝状物(dendrimer)。

关于用以增强油墨层的耐热性和物理强度的粉末，其实例包括铝和硅的氧化物和氮化物，填充物和碳化硅。为了给油墨层提供电导性，油墨进一步含有导电碳颜料，碳纤维，或者铜、银、铋和其它贵金属的粉末。氧化铁粉末和铁磁体粉末适用于为油墨层提供电磁性能。也可以在记录油墨中包括具有高介电性的金属氧化物粉末如氧化钽或氧化钛。

为了调节颜色也可以在油墨中包括染料作为颜料的辅助组分。例如，可以

采用具有弱酸性和弱碱性且在溶剂中有优异溶解性的染料，如偶氮染料，硫化染料(建筑材料)染料，分散性染料，荧光增白剂，和油溶性染料。其中，更加优选采用油溶性染料如偶氮染料，三芳基甲烷染料，蒽醌染料和吡嗪染料。这种油溶性染料的实例包括 C.I.溶剂黄-2, 6, 14, 15, 16, 19, 21, 33, 56, 61 和 80; Diaresin 黄-A, F, GRN 和 GG; C.I.溶剂紫-8, 13, 14, 21 和 27; C.I.分散紫-1; Sumiplst 紫 RR; C.I.溶剂蓝-2, 11, 12, 25 和 35. Diresin 蓝-J, A, K 和 N; Orient Oil 蓝-IIN, # 603; 和 Sumiplast 蓝 BG。

上述颜料和染料可单独使用或两种或多种联合使用，以增强光吸收性、饱和度和色彩视觉。

根据本发明的实施方式的前述颜料在颜料分散体中的含量应基于分散介质总重量为 3-41 重量%。如果颜料含量低于 3 重量%，当颜料分散体在后续工艺步骤中用作着色材料时将难以确保足够的色彩密度。另一方面，如果颜料含量增加超过 41 重量%，颜料分散体的稳定性将恶化。因此，颜料分散体中的颜料含量更优选为基于分散介质总重量的 3-28 重量%。

为了确保前述量的颜料能够均匀地分散在分散介质中，以这样一种方式配制根据本发明实施方式的颜料分散体，以使得其中的颜料和用作分散介质的树脂相结合并因此转变为树脂涂敷颜料。在这种情况下树脂以插入颜料颗粒之间的方式起作用以防止颜料颗粒的团聚，并且树脂增强了颜料与分散介质的亲合性，防止颜料沉淀。关于树脂，基本上可以采用与分散介质有亲合性优异且能够具有位阻分离性能以防止颜料团聚的任何树脂。例如，可以采用包括乙烯基聚合物或共聚物、丙烯酸聚合物或共聚物、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、氨基聚合物、含硅聚合物、含硫聚合物、含氟聚合物和环氧树脂中的至少一种作为主成分的树脂。

为了确保这些聚合物充当分散介质，优选这些聚合物的末端具有键合性或对颜料的亲合性。另一方面，优选这些聚合物的主链具有对溶剂的亲合性，以及用于防止颜料颗粒之间再聚集的物理斥力或静电斥力。例如，优选采用溶解性参数基本与分散介质相同(约  $\pm 5 \text{MPa}^{1/2}$ )、分子量为数百至数万之间、聚合度为 10-约 200、 $T_g$  为  $10^\circ\text{C}$ - $200^\circ\text{C}$  的聚合物。此外，优选采用末端具有相对强的化学键合性(如共价键，静电力)并因此具有对颜料的优异亲合性的聚合物。通常，可以通过将树脂形成为包括两种或更多单体的共聚物，从而为树脂提供前述复

合功能。

聚合物的前述末端不必局限于只有一个，而是可以通常地引入接枝聚合物的末梢端或引入级联(tandem)聚合物的级联端。这些聚合物不仅键合性强，而且易于形成有效抑制颜料颗粒间的再聚集的空间位阻。

关于合成这些聚合物的单体，其具体实例包括苯乙烯，取代苯乙烯，(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸，(甲基)丙烯酰胺，马来酸，马来酸酐、马来酸酯，衣康酸，衣康酯，羟基苯乙烯和羟基苯乙烯的氢原子取代衍生物。在制备前述级联聚合物中，具有长链烷基酯侧链的聚合物、聚醚、聚碳酸酯或聚酯是有利的。

此外，可以用下面的化合物作为用于这种情况的聚合物。即，它们包括通过二羟基化合物与二羧酸脱氢缩合所得到的聚酯化合物，如聚(羟苯二甲酰氧代亚甲基-1,4-亚苯基亚甲基)和聚(1,4-环亚己基二亚甲基琥珀酸酯)；通过己二酸、二胺如六亚甲基二胺和二羧酸之间的缩合，或者通过环内酯如 $\epsilon$ -己内酰胺的开环所得到的聚酰胺；具有相对低的Tg且能够通过四羧酸如均苯四酸和脂肪二胺的缩合得到的某些聚酰胺；能够通过异佛尔酮二氰酸酯或脂肪族二异氰酸酯和二羟基化合物缩合制备的聚氨酯树脂；聚乙烯吡啶化合物；聚二甲基硅氧烷及其梯形聚合物；聚乙烯醇；聚乙烯醚；和能够通过具有相对硬的骨架的环氧乙烷化合物的聚合而制备的聚醚基聚合物。这些聚合物的末端被具有对颜料亲合的官能团如氨基、含磷基团的化合物等所封闭。

也可以优选采用通过具有聚合基团和两亲基团的聚合表面活性剂与交联单体和/或单功能单体的聚合而得到的高分子化合物。关于聚合表面活性剂中的聚合基，优选选择不饱和烃基如乙烯基、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯基、亚乙烯基和1,2-亚乙烯基。这些基团可以单独使用或者两种或更多种联合使用。关于聚合表面活性剂中的亲水基，可根据分散介质的种类进行选择。如果分散介质是水相的，可以优选采用磺基、磺酸基、羧酸基、羰基、羟基及这些基团的盐中的至少一种。另一方面，如果分散介质是油相的，可以优选采用羧基或其酯基，内酯基化合物，羰基，羟基等。

为了增强颜料的分散稳定性，更加优选对前述聚合物和颜料进行处理以在它们之间形成共价键，或形成一种微胶囊颜料。该微胶囊颜料的制造可通过任何已知方法。例如但不限于，可以采用相分离法(团聚)、浸渍干燥法(界面沉淀法)、喷雾干燥法、平板涂敷法、浸渍固化涂敷法、界面聚合法、原位法、超声

均质法等。更具体地,可以用日本公开专利公报(特公开)第 9-151342 号(1997)描述的制阴离子微胶囊颜料的方法,或者日本公开专利公报(特公开)第 10-316909 号(1998)描述的方法。通过使用这些方法中的任何一个,将制造根据本发明实施方式的树脂涂敷颜料。

树脂在树脂涂敷颜料中的比例优选为基于颜料的 5-37 重量%。如果树脂的比例超出该范围,就不可能获得具有良好分散稳定性并具有适当粘度的分散体。即,如果树脂的比例过小,树脂涂敷颜料的分散稳定性将显著恶化。另一方面,如果树脂比例过大,树脂涂敷颜料的分散体将变得粘稠度过大,从而降低油墨的释放稳定性,尤其是当油墨用于喷墨记录时。树脂比例的更优选范围根据颜料的种类或多或少地变化。例如,在炭黑情况下,树脂的比例优选为基于颜料的 10-30 重量%。在着色颜料情况下,例如在苯并咪唑酮基黄色颜料情况下,树脂的比例优选为基于颜料的 15-39 重量%;在酞菁基青色颜料情况下,树脂的比例优选为基于颜料的 10-30 重量%,而在喹吖啶酮基洋红色颜料的情况下,树脂的比例优选为基于颜料的 20-39 重量%。

下面,讨论含前述比例树脂的树脂涂敷颜料的平均粒径。在喷墨油墨的情况下,着色组分和粉末组分的平均粒径应在不会对着色材料的耐气候性产生不利影响的前提下尽可能地小。总而言之,将导致油墨通过喷嘴的释放产生问题的颗粒典型地是粒径为  $1\mu\text{m}$  或更大的颗粒或团聚颗粒。因此,树脂涂敷颜料的平均粒径优选限制在  $0.35\mu\text{m}$  或更小,更优选为  $0.05-0.25\mu\text{m}$ 。如果树脂涂敷颜料的平均粒径少于这一下限,颜料的耐气候性将恶化。

为了制备根据本发明实施方式特别适用于喷墨记录的颜料分散体,含有该颜料分散体的分散体液体粘度优选在  $25^\circ\text{C}$  温度下通常为  $100\text{mPa}\cdot\text{s}$  或更少(通常分散介质的粘度限制为最大约  $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ )。为了控制分散体液体的粘度以使其落入这一粘度范围,将作为树脂涂敷颜料的颜料分散在预定分散介质中。在本发明的实施方式中,采用一种分散介质,该分散介质含有阳离子聚合物作为主成分,且在  $25^\circ\text{C}$  温度下粘度为  $30\text{mPa}\cdot\text{s}$  或更小,在  $1\text{atm}$  下沸点为  $150^\circ\text{C}$  或更高。因为分散介质的粘度上限限定为如上所述,现在就可能增强树脂涂敷颜料的分散性,而且,因为分散介质的沸点下限限定为如上所述,现在就可能将分散液体中包含的有害挥发组分减为最少。如果分散介质的粘度超过  $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,就变得难以进行正常的油墨释放,尤其是当该分散介质用于配制喷墨油墨时。

顺带地, 术语“含有一种阳离子聚合物作为主成分”从具体意义上说是指阳离子聚合物占分散介质总重量的 80% 或更多。

只要满足上述关于粘度和沸点的条件, 可以采用任何分散介质, 而且该分散介质能够单独或两种或多种联合使用。这一分散介质的具体实例包括分子量不超过 1000 且含有环醚基团如环氧基团、氧杂环丁烷基团和 oxorane 的化合物; 含有前述取代基的丙烯酸或乙烯基化合物; 碳酸酯化合物; 低分子量三聚氰胺化合物; 乙烯醚; 乙烯基吡唑; 苯乙烯衍生物;  $\alpha$ -甲基苯乙烯衍生物; 乙烯醇酯, 其包括乙烯醇和丙烯酰基或甲基丙烯酰基的酯; 和具有阳离子可聚合乙烯键的单体。这些化合物能够混合使用。

当分散介质含有一种具有脂肪族骨架或脂环族骨架的化合物时, 固化后材料的透明度增强, 而且同时分散介质将具有适当的热塑性和再溶解性。因此, 当分散介质用于配制光敏油墨时, 油墨的灵敏度、可固定性、可转移性和可维护性将增强。

只要加入量受到限制, 分散介质可进一步含有具有相对高分子量和高粘度的化合物如在常温下为固体的物质。包括这样的化合物就可以增强固化后物质的可固定性, 并增强颜料的分散性。而且, 当分散介质包括一种高化合价且高反应性的化合物时, 固化后的物质的硬度或耐溶剂性能够增强。这种化合物的具体实例包括具有不超过 5000 的分子量且包括环醚基团如环氧基团、氧杂环丁烷基团和 oxorane 的化合物, 该化合物通过长链亚烷基键进行键合; 具有前述取代基的丙烯酸或乙烯化合物; 碳酸酯化合物; 低分子量三聚氰胺化合物; 乙烯醚; 乙烯基吡唑; 苯乙烯衍生物;  $\alpha$ -甲基苯乙烯衍生物; 乙烯醇酯, 其包括乙烯醇和丙烯酰基或甲基丙烯酰基的酯; 和具有阳离子可聚合乙烯键的单体; 和至少一种这样的单体聚合的预聚物。

此外, 分散介质除前述化合物之外, 可包括至少一种选自下述组的化合物: 乙烯醇的均聚物或共聚物; 酸反应性/脱氢缩合树脂, 其含有 OH 基、COOH 基、缩醛基等且分子量为 5000 或更低如酪素和纤维素; 分子量为 5000 或更低的聚碳酸酯树脂; 衍生自聚酰胺酸、聚氨基酸或丙烯酸与侧链上具有酸可聚合双键的烯基化合物的反应的共聚物; 衍生自乙烯醇与侧链上具有酸可聚合双键的烯基化合物的反应的共聚物; 以及羟甲基蜜胺树脂。

当采用环氧化合物作为分散介质时, 可采用下面的化合物, 即, 能采用具

有含 1-15 个碳原子的烃基和二价脂肪族或脂环族骨架的化合物；或者在二价基团的一个或两个位置上具有环氧或脂环烃环氧基团的化合物，该二价基团在其一部分上具有脂肪链或脂环族骨架(醚键或酯键可包含在骨架中)。

关于这种环氧化合物的具体实例，包括脂环烃环氧化合物如 Celloxide 2021, Celloxide 2021A, Celloxide 2021P, Celloxide 2081, Celloxide 2000 和 Celloxide 3000(均从 Daicel Chemical Co. Ltd.获得)；具有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯化合物如 Cyclomer A200 和 Cyclomer M100；具有甲基缩水甘油基的甲基丙烯酸酯如 MGMA；表示低分子量环氧化合物的缩水甘油； $\beta$ -甲基环氧氯丙烷； $\alpha$ -氧化蒎烯；具有 12-14 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃-环氧化物；具有 16-18 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃-环氧化物；环氧化豆油如 Dimac S-300K；环氧化亚麻籽油如 Dimac L-500；和多官能团环氧化合物如 Epolead GT301 和 Epolead GT401。还可以用脂环烃环氧化合物(如 Cylacure；Dow Chemical Co. Ltd., U.S.)；低分子量苯酚化合物，它们已被氧化和烷烃化并且其端羟基被具有环氧基的基团取代；如乙二醇、丙三醇、新戊醇、己二醇和三甲醇基丙烷的多羟基脂肪族醇/脂环族醇的缩水甘油醚，以及六氢邻苯二甲酸或加氢芳香族多羟基羧酸的缩水甘油酯。

此外，只要对加入量进行限定以免粘度增加超过其上限，油墨可以包括具有良好耐气候性和高 Tg 的透明液体环氧树脂。例如，油墨中可包括环氧化聚丁二烯如 Epolead PB3600 和 PB3600M、EHPE3150、EHPE3150CE(商标，Daicel Chemical Co. Ltd.)。除了这些环氧树脂以外，也可以包括内酯改性的脂环族环氧树脂，其实例包括 Placell GL61、GL62、G101、G102、G105、G401、G402 和 G403X(商标，Daicel Chemical Co. Ltd.)。

这些环脂族环氧化合物中，根据粘度和挥发性优选 Celloxide 2000、Celloxide 3000 和 $\alpha$ -氧化蒎烯乙二醇。特别地，优选采用二氧化苧烯，因为该化合物的可分散性和气味安全性优异。

总而言之，脂肪族环氧化合物的酸可聚合性差。但是，当用作分散介质时某些脂肪族环氧化合物的存储稳定性非常好。而且，由于它们具有某种程度上的酸可聚合能力，这些环氧化合物优选用作本发明实施方式中的分散介质。特别地，由下面通式(1)代表的环氧化合物适用于进一步增强粘度稳定性和分散性。



其中  $R^{11}$  是缩水甘油醚基团； $R^{12}$  是具有 1-6 个碳原子的亚烷基或羟基取代

亚烷基,或者具有 6-15 个碳原子且具有脂环族或羟基取代脂环族骨架的亚烷基;  
 $j$  是 1-3 之间的整数。

这些化合物中,优选采用能够通过将醇如丙三醇、新戊基多羟基醇或己二醇改性为缩水甘油醚从而得到的化合物。特别地,具有新戊基骨架的二缩水甘油醚(商标名: SR-NPG(Sakamoto Yakuhin Co. Ltd.))具有几乎独特的非常好的性能。

通常表氯醇用在制造脂肪族环氧化合物中,因此产生的化合物不可避免地在其组分中偶尔含有可能是氯的卤素。当该氯源被焚化时,该氯源可能产生对环境有害的物质。因此,必须尽一切办法将所产生颜料分散体中的氯含量降至最小。具体地,颜料分散体中的氯含量应优选限制为低于 1%。这样一个低的氯含量能够通过采用蒸馏提纯的脂肪族环氧化合物得到。

顺带地,该颜料分散体用于制备喷墨油墨,然后该油墨用于进行记录以制造印刷品。需要该印刷品具有根据具体用途而不同的具体性能。例如,当该印刷品用在罐头或 PET 瓶外表面,或者用在由油性材料制成的容器外表面时,需要印刷品上的印刷图像具有优异的耐溶剂性。而且,为了适应高速印刷,需要油墨在更高固化速度下固化。

这种情况下,分散介质除前述脂环族或脂肪族环氧化合物之外,可进一步包括前述具有酚羟基的化合物(例如苯酚 A 的缩水甘油醚,和包括苯酚酚醛清漆和多羟基苯乙烯的苯酚预聚物的缩水甘油醚),或者普通芳香族环氧化合物如苯乙烯氧化物,其含量不会使粘度增加超过其上限。

而且,分散介质可根据所需性能或记录时的条件而含有不同化合物。例如,在需要每分钟数十米的高速印刷场合,或者需要耐溶剂性的场合下,优选分散介质中包括氧杂环丁烷化合物。但是,因为含有芳香族氧杂环丁烷化合物作为主成分的分散介质其粘度很大,因此这种情况下含在分散介质中的化合物优选选自低粘度的脂肪族氧杂环丁烷化合物,氧杂环丁烷(甲基)丙烯酸化合物和低粘度的阳离子聚合物如乙烯醚化合物。脂肪族氧杂环丁烷可在部分结构中包括醚键。

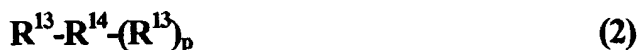
二价或更高价态的脂肪族或脂环族氧杂环丁烷化合物的具体实例包括二[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲基醚,3-乙基-3-(2-乙基己基氧甲基)氧杂环丁烷,[(1-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]环己烷,含有脂环族的化合物如其中引入至少一个



含氧杂环丁烷的基团的双[(1-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]环己烷或双[(1-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]降冰片烷, 和其中含氧杂环丁烷的醇如 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷已经被脱氢缩合的含脂肪族多元醇如乙二醇、丙二醇和新戊二醇的醚化合物。前述脂肪族或脂环族氧杂环丁烷化合物能够通过任何已知方法制备, 如 3-乙基-3-甲基氧杂环丁烷卤化物与相应醇的碱金属盐的脱盐反应。

含芳香族骨架的氧杂环丁烷的具体实例包括 1,4-双[(1-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]苯, 1,3-双[(1-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]苯, 4,4'-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]联苯, 和苯酚酚醛清漆氧杂环丁烷。特别地当采用已知为 OXT-221 的双[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲基醚(Toa Gosei Co. Ltd.), 或者采用侧链上具有氧杂环丁烷基的丙烯酸或甲基丙烯酸化合物时, 不仅能够抑制特别是粘度的增加, 还能够得到与其它氧杂环丁烷化合物几乎相同程度的加速固化效果。

除了前述需要印刷图像的增强固化速率和耐溶剂情况外, 在需要进一步减少粘度并进一步增强固化速率的情况下, 优选采用由下面通式(2)表示的乙烯醚化合物作为分散介质的一个组分。这些乙烯醚化合物能够单独使用, 或者作为两种或多种的混合物使用。顺带地, 关于这些乙烯醚化合物, 那种键合到脂肪族乙二醇衍生物或者环己烷二甲醇的亚甲基上的是通常已知的。这样的乙烯醚化合物带来问题, 即, 它们的阳离子聚合能力差, 而且颜料的存在显著地妨碍了其聚合。然而, 即使颜料与其共同存在时, 具有直接连到环状骨架如脂环族骨架、萜类骨架或由下面通式(2)表示的芳香族骨架上的乙烯醚基团的化合物, 也具有良好的固化性, 并因此优选使用。



其中  $R^{13}$  是选自乙烯醚基和羟基中的一种基团, 其中至少一个  $R^{13}$  是乙烯醚基;  $R^{14}$  是具有  $(p+1)$  价态且选自脂环族骨架和含芳香环骨架的一种环状基团;  $p$  是包括零的正整数; 其前提是, 如果  $R^{14}$  是环己烷的环状骨架,  $p$  为零, 则环上的至少一个碳原子构成酮结构。

关于环状基团  $R^{14}$ , 可以采用具有  $(p+1)$  价态的基团如苯环、萘环和联苯环; 或者采用具有  $(p+1)$  价态且衍生自环烷骨架、降冰片烷骨架、金刚烷骨架、三环癸烷骨架、四环十二烷骨架、萜类骨架或者胆固醇骨架的基团。

基团  $R^{14}$  的更具体实例包括含有脂环族多元醇如环己(多)醇, 降冰片烷

(多)醇, 三环癸烷(多)醇, 金刚烷(多)醇, 苯(多)醇, 萘(多)醇, 蒽(多)醇和联苯(多)醇的化合物; 以及, 苯酚衍生物, 其中, 脂环族多醇或酚衍生物的羟基上的氢原子被乙烯基取代。也可以用含有多乙烯基苯酚或多元苯酚化合物如苯酚酚醛清漆, 其中羟基中的氢原子被乙烯基取代。上述这些化合物可以如此: 其留有某些羟基基团, 或者某些脂环族骨架的亚甲基原子被酮基取代。从减少化合物挥发性的角度考虑, 这样的基团取代是优选的。

特别地, 由于环己基单乙烯基醚化合物具有高挥发性, 因此如果使用该环己基单乙烯基醚, 优选将至少一种环己烷环氧化成环己酮环。关于合成前述乙烯基醚化合物的方法, Ishii 等人在 *J. Am. Chem. Soc.*, 第 124 卷第 8 期, 1590(2002) 中描述的采用相应醇类化合物作原料的合成法能够适用于制造乙烯基醚化合物。

优选环己二醇的二乙烯基醚作为分散介质, 因为在乙烯基醚化合物中它的酸反应性相对较高。但是, 与其它化合物相比, 环己二醇的二乙烯基醚在疏水性方面或多或少地较高。因此在采用环己二醇的二乙烯基醚时, 优选一种包括含有大量氧且具有高极性的酸聚合物, 从而提高该乙烯基醚化合物的分散稳定性。用于这种情况的该化合物的实例包括在骨架中具有多个例如环醚、环碳酸酯或环内酯的化合物。

关于在前述分散介质中分散颜料以得到根据本发明实施方式的颜料分散体的方法, 可以采用多种分散方法。它们可分为少媒介分散法和利用媒介的媒介分散法。少媒介分散法的典型实例包括超声分散, 喷流分散, 利用高速盘板的分散, 利用均质器的分散。另一方面, 关于媒介分散法, 已知一种采用硬珠粒(例如氧化锆或玻璃珠)及用于高速搅拌珠粒的砂磨机的方法。

少媒介分散法通常用于使颜料团聚颗粒分散, 也对减少颜料和分散介质的副反应有效。但是, 在该少媒介分散法中难以使颜料小于颜料的初期粒径(即, 制造颜料时的初始粒径)。另一方面, 在媒介分散法中, 尽管可以获得粒径小于初期粒径的颜料, 但是在粉碎颜料的过程中会产生活性颜料表面, 从而导致颜料团聚并因此使分散不稳定。当用高反应性的材料作为分散介质时, 这一趋势将更为显著。

根据本发明实施方式的颜料分散体最优选通过任何一种根据本发明实施方式的方法制造。

即,该方法包括:

使颜料经历表面处理以在颜料上提供官能团,从而得到表面改性颜料;

用基于表面改性颜料重量 5-37 重量%的树脂涂敷表面改性颜料,然后以基于初分散介质总重量为 10-41 重量%的比例将树脂涂敷的颜料分散在初分散介质中,从而得到分散在 1atm 下沸点为 140℃的初分散介质中的分散体前体;或者,向在 1atm 下沸点为 140℃的初分散介质中加入 10-41 重量%(基于初分散介质的总重量)的表面改性颜料和 5-37 重量%(基于表面改性颜料)的树脂,从而得到由表面改性颜料和树脂构成的树脂涂敷颜料被分散在初分散介质中的分散体前体;

向分散体前体中加入在 25℃下粘度为 30mPas 或更小、在 1atm 下沸点为 150℃或更高的主分散介质,混合,得到一种混合物;和

在不高于 70℃的温度和减压下蒸馏混合物以除去初分散介质,从而得到一种树脂涂敷颜料分散在主分散介质中的颜料分散体。

因为采用该方法,已经使得可以有效地抑制由分散介质和颜料之间的反应导致的粘度增加。

为了增强颜料和用作分散介质的树脂之间的键合,进行颜料的表面改性。例如,当在颜料表面上部分地形成能够与分散介质的典型端基即氨基强烈键合的羧基或磺酸基时,能够显著增强颜料的分散性。通过用适当氧化剂氧化颜料晶体表面或者通过用磺化剂的功能,能够实现利用前述功能团的颜料表面改性。通常已知,即使颜料表面上已经吸附了对颜料具有高物理吸附的磺改性化合物(增效剂),也能够或多或少地获得上述同样的效果程度。但是,在颜料和磺酸基的键合强度方面,用磺化剂直接改性的表面改性颜料更加优异,而且与增效剂相比在分散稳定性方面更加优异,因此该表面改性颜料优选在本发明中。

如果改性元素包括硫原子或磷,则能够用表面光谱分析如 EDX 直接测量官能团的改性比例。这种情况下,所用元素的含量优选为基于颜料表面组成的至少约 0.1%。但是,如果该改性比例过高,则颜料的酸性将变得过强以至于将产生改性元素与分散介质的反应,并加速团聚和增稠。因此,改性比例优选限定为至多约 30%。当引入颜料表面的官能团由不易由 EDX 识别的羧酸构成时,能够从由例如吸附法确定的表面积和由滴定分析法估算的改性基团数量而测定出改性比例。

然后使这样获得的表面改性颜料与树脂或单体反应，以暂时获得微胶囊化的颜料。然后，将微胶囊化的颜料分散在初分散介质中，或者使其与预定初分散介质中的树脂或单体反应，从而直接获得分散体前体。该初分散介质选自1atm下沸点不超过140℃的那些。该初分散介质的实例包括例如丙酮，甲乙酮，甲丙酮，甲基(异)丁基酮，3-戊酮，乙酸乙酯，乙酸甲酯和乙酸丁酯。当初分散介质的溶解性参数与主分散介质的溶解性参数区别较大时，改变分散介质的适宜量，从而增加产生树脂再团聚的可能性。优选地，初分散介质应选自那些具有与主分散介质几乎相同的溶解性参数的，区别应限制在优选为最多 $\pm 5\text{MPa}^{1/2}$ ，更优选最多 $\pm 2\text{MPa}^{1/2}$ 。

微胶囊化颗粒制备过程中和分散体前体的各组分混合比例对所得颜料分散体的性能影响很大。如果在颜料分散体中未以适宜的量使用分散介质，颜料表面的活性点不能被树脂充分覆盖，从而增加了后续将颜料分散在主分散介质时的颗粒之间再团聚的可能性。因此，应以限定为基于分散介质总重量为10-41重量%的量使用表面改性颜料。另一方面，以基于颜料为5-37重量%的比例使用树脂。

在制备微胶囊化颜料和分散体前体时，使树脂或单体与颜料表面上的官能团键合，或者用该官能团作活性点聚合，从而制备树脂涂敷颜料。但是这种情况下，除非是通过适当方法分散颜料而进行树脂涂敷，否则就不能充分减少该树脂涂敷颜料的尺寸。即，除非在超声辐照或者在高速喷流或砂磨机中进行前述反应，否则不能充分降低颜料颗粒的尺寸。通过适当选择工艺条件，就能够控制树脂涂敷颜料中的颜料平均粒径。例如可通过在完成涂敷并干燥前述分散体之后使用透射电子显微镜(TEM)观察，从而确定微胶囊化颗粒的产生和颜料的粒径。在微胶囊化颜料情况下，能够确认颜料颗粒表面上薄层涂敷薄膜的存在。但是，当颜料分散在分散体中时，很难确定包括树脂涂敷的微胶囊颜料粒径。因此通常测量颜料的移动如动态光散射以计算颜料颗粒的尺寸，从而确定颜料颗粒的直径。如前所述，现在就可以得到树脂涂敷颜料分散在初分散介质中的分散体前体。

向该初分散介质中加入符合前述有关粘度和沸点条件的主分散介质，搅拌，形成混合溶液，然后蒸馏除去初分散介质。尽管由于热容和施加热量的波动，不可能绝对调节除去初分散介质的条件，但是可以通过在常温至70℃的温度和

常压至 30mmHg 的压力下加热 0.5-3.0 小时，然后在 30-0.5mmHg 的压力下加热 0.5-3.0 小时，从而除去初分散介质。

现在通过采用前述方法制备颜料分散体，就可以得到一种理想的分散体状态，其中不仅是树脂涂敷颜料的平均粒径制造得足够细，而且由高反应性主分散介质和颜料之间的副反应导致的再团聚也被抑制为最小。

某些情况下，即使在前述条件下进行颜料的分散，也会产生不会给分散体稳定性上带来任何问题的颗粒团聚。这种情况下，团聚的颗粒具有 1.0 $\mu\text{m}$  或更大的粒径。如果存在该团聚颗粒，当尤其是进行喷墨油墨释放时将更可能发生释放错误。因此，理想的是尽可能地除去该团聚颗粒。尽管可以用多种方法如过滤、离心分离等除去该团聚颗粒，但更优选用离心分离，它能够方便地、低成本地进行而且不会显著恶化颜料的初始浓度。关于该离心分离的具体条件，尽管其可根据颜料种类、分散介质种类、容器大小和工艺类型(连续或间歇工艺)而变化，但通过在颜料分散体上施加 2500G-70000G 的重力并维持 5 分钟-3 小时而进行该离心分离，从而就可以除去团聚的颗粒。

更精确地，可以通过由下面表达式(A)表示的 Stokes 等式大致计算作用于离心分离的时间，该表达式采用离心容器尺寸、液体粘度、颗粒密度和离心重力 G 之间的关系。

$$\text{沉淀速度} = [G \times (\text{颜料密度} - \text{分散介质密度}) \times \text{粒径}] / [18 \times (\text{分散介质粘度})]$$

——表达式(A)

因此，根据表达式(A)优选施加于颜料分散体的时间为 1 $\mu\text{m}$  颜料颗粒沿离心容器高度沉降下来所需的时间。更具体地，优选应如下限制颜料分散体中的团聚颗粒。即，每毫升中直径为 1 $\mu\text{m}$  或更大的团聚颗粒的数量应限制为  $1.6 \times 10^8$  或更少。如果直径为 1 $\mu\text{m}$  或更大的团聚颗粒以超过上述范围的比例含在颜料分散体中，在进行喷墨油墨释放时将更可能发生释放错误。

通过加入(如果需要)其它酸聚合化合物或光致酸生成剂，根据本发明实施方式的颜料分散体能够制成紫外固化型液体油墨前体。术语“前体”是指一种喷墨油墨前体，其本身并非光敏性，而且尚未进入常温下粘度为喷墨油墨释放所必需的 30mPas 或更小的状态。向该液体油墨前体中加入为油墨提供物理性能的前述特性的化学物质，如酸聚合物、敏化剂、表面活性剂或粘度稳定剂，以获得适宜液体油墨。

当用光辐照该液体油墨时，从光致酸生成剂中产生酸，然后该酸充当用于可聚合物交联反应的催化剂，同时在油墨层内扩散。通过在液体油墨上施加热量能加速该酸的扩散和用该酸作催化剂的交联反应。不同于自由基聚合，该交联反应不会因氧的存在而受到妨碍。因此能够用仅一个光子而导致多个交联反应，从而就可以实现高灵敏度。而且即使在油墨层的深部分和媒介内部也能够快速发生交联反应。因此，相比于自由基聚合体系，以这种方式得到的油墨层在粘合力方面将变得更加优异。

因此通过用该液体油墨，能够在将油墨释放至印刷品表面之后通过施加光辐照和热量而快速地使油墨层非流态化。即，可以获得高质量的印刷品而不需要大规模的曝光系统。此外，不同于上述使用自由基聚合的液体油墨，在该液体油墨的情况下不需采用可致癌的自由基产生剂或者高度刺激皮肤且气味不好的自由基聚合单体。

而且，当液体油墨中的聚合物与溶剂总体积的比例足够高时，印刷时很少可能导致有机溶剂挥发。因此，现在就可以减缓由有机溶剂挥发导致的环境污染物问题，从而不需要提供排放装置或溶剂回收装置。因为这些原因，油墨层能够快速非流态化，从而就可以容易地固定印刷图像而不会在不同特性的印刷表面上产生渗色。此外，印刷表面的恶化可能性也很少，否则将因为油墨层的干燥而发生恶化。

关于当被光辐照时能产生酸的光致酸生成剂(photo-acid generating agent)，它们包括镨盐，重氮盐，醌二叠氮基化合物，有机卤化物化合物，芳香族磺酸盐化合物，双砷化合物，磺酰化合物，磺酸盐化合物，铈化合物，磺酰胺化合物，碘镨化合物，磺酰重氮甲烷化合物，及这些化合物的混合物。

前述化合物的具体实例包括三氟甲磺酸三苯铈盐，三氟甲磺酸二苯碘镨盐，磺酸2,3,4,4-四羟基二苯酮-4-萘醌二叠氮盐，4-N-苯氨基-2-甲氧苯基重氮硫酸盐，4-N-苯氨基-2-甲氧苯基重氮-p-乙苯基硫酸盐，4-N-苯氨基-2-甲氧苯基重氮-2-萘基硫酸盐，4-N-苯氨基-2-甲氧苯基重氮-苯基硫酸盐，2,5-二乙氧基-4-N-4'-甲氧基苯基羰基苯基重氮-3-羧基-4-羟苯基硫酸盐，2-甲氧基-4-N-苯基苯基重氮-3-羧基-4-羟苯基硫酸盐，二苯磺酰基甲烷，二苯磺酰基重氮甲烷，二苯基二砷，甲苯磺酸 $\alpha$ -甲基安息香酯，焦培酸三甲磺酰酯，甲苯磺酸安息香酯，MPI-103(CAS. NO. [87709-41-9]; Midori Kagaku Co. Ltd.)，BDS-105(CAS. NO. [145612-66-4];

Midori Kagaku Co. Ltd.), NDS-103(CAS. NO. [110098-97-0]; Midori Kagaku Co. Ltd.), MDS-203(CAS. NO. [127855-15-5]; Midori Kagaku Co. Ltd.), 焦磷酸三甲磷酯(CAS. NO. [20032-64-8]; Midori Kagaku Co. Ltd.), DTS-102(CAS. NO. [75482-18-7]; Midori Kagaku Co. Ltd.), DTS-103(CAS. NO. [71449-78-0]; Midori Kagaku Co. Ltd.), MDS-103(CAS. NO. [127279-74-7]; Midori Kagaku Co. Ltd.), MDS-105(CAS. NO. [116808-67-4]; Midori Kagaku Co. Ltd.), MDS-205(CAS. NO. [81416-37-7]; Midori Kagaku Co. Ltd.), BMS-105(CAS. NO. [149934-68-9]; Midori Kagaku Co. Ltd.), TMS-105(CAS. NO. [127820-38-6]; Midori Kagaku Co. Ltd.), NB-101(CAS. NO. [20444-09-1]; Midori Kagaku Co. Ltd.), NB-201(CAS. NO. [4450-68-4]; Midori Kagaku Co. Ltd.), DNB-101(CAS. NO. [114719-51-6]; Midori Kagaku Co. Ltd.), DNB-102(CAS. NO. [131509-55-2]; Midori Kagaku Co. Ltd.), DNB-103(CAS. NO. [132898-35-2]; Midori Kagaku Co. Ltd.), DNB-104(CAS. NO. [132898-36-3]; Midori Kagaku Co. Ltd.), DNB-105(CAS. NO. [132898-37-4]; Midori Kagaku Co. Ltd.), DAM-101(CAS. NO. [1886-74-4]; Midori Kagaku Co. Ltd.), DAM-102(CAS. NO. [28343-24-0]; Midori Kagaku Co. Ltd.), DAM-103(CAS. NO. [14159-45-6]; Midori Kagaku Co. Ltd.), DAM-104(CAS. NO. [130290-80-1]和 CAS. NO. [130290-82-3]; Midori Kagaku Co. Ltd.), DAM-201(CAS. NO. [28322-50-1]; Midori Kagaku Co. Ltd.), CMS-105(Midori Kagaku Co. Ltd.), DAM-301(CAS. NO. [138529-81-4]; Midori Kagaku Co. Ltd.), SI-105(CAS. NO. [34694-40-7]; Midori Kagaku Co. Ltd.), NDI-105(CAS. NO. [133710-62-0]; Midori Kagaku Co. Ltd.), EPI-105(CAS. NO. [135133-12-9]; Midori Kagaku Co. Ltd.), 和 UVACURE1591(Daicel UCB Co. Ltd.); 和 ESACURE-1064(Lamberty Co. Ltd.).

这些化合物中, 优选的光致酸生成剂为镨盐。用于这种情况的镨盐实例为具有氟硼酸阴离子、六氟铋酸阴离子、六氟砷酸阴离子、三氟甲磺酸盐阴离子、对甲苯磺酸盐阴离子或对硝基甲苯磺酸盐阴离子作为阴离子的重氮盐, 磷镨盐和铈盐。特别地, 优选光致酸生成剂包括由下面通式(3)和(4)代表的镨盐。这些光致酸生成剂在灵敏度和稳定性方面都有利。



其中，R6、R7、R8、R9和R10分别代表芳香族基团或具有硫属元素化物原子和芳香族基团的官能基团；C1和C2分别代表硫属元素化物原子；A4和A5分别代表选自 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 的阴离子；m和n分别表示一个整数。顺带地，术语“硫属元素化物原子”指硫属元素原子和比硫属元素原子阳性更强的其它原子。此外，“硫属元素原子”包括硫、硒、碲、钨和碘原子。

由前述通式(3)和(4)代表的镧盐在常温下固化反应活性高且稳定性优异。因此，该镧盐能抑制前述液体油墨在未被光辐照情况下的固化。

如果用前述通式(3)和(4)所代表的化合物作为光致酸生成剂，从确保光致酸生成剂的热稳定性及其对水的稳定性角度考虑，优选前述硫属元素化物原子选自硫原子和碘原子。这种情况下，从确保适宜酸性和热稳定性的角度考虑，优选阴离子种类由非有机酸构成，特别地由 $\text{PF}_6^-$ 构成。此外，从同时提高光致酸生成剂的光敏性角度考虑，特别优选采用具有苯磺骨架的六氟磷酸盐化合物。

光致酸生成剂可进一步包括(如果需要)一种敏化染料。该敏化染料的实例包括吡啶化合物、benzofuravins、茈、蕙和激光染料。

此外，可以适当地采用具有光离解性能的酸酯作为光致酸生成剂。该酯的具体实例包括硅烷醇铝的邻硝基苄基酯。

根据光致酸生成剂产生酸的效率和着色组分的量，适当选择液体油墨中的光致酸生成剂比例。例如，当液体油墨中的颜料浓度为约5重量%时，光致酸生成剂的混合比例可通常限定为1-10重量份/100重量份能在液体油墨所含酸存在下聚合的溶剂。如果光致酸生成剂的混合比例低于1重量份/100重量份用于光致酸生成剂的溶剂，则喷墨记录油墨的灵敏度将恶化。另一方面，如果光致酸生成剂的混合比例超过10重量份，则将加强油墨随时间粘度的增加，从而降低油墨的涂敷性能，并降低已光固化的油墨薄膜的硬度。此外，可能腐蚀记录装置的配管或喷头元件。鉴于此，光致酸生成剂的混合比例优选限定在2-8重量份，更优选为2-6重量份。当光致酸生成剂的混合比例限定在该更优选范围内时，它将有利地确保油墨的存储稳定性，或者将对配管和喷头元件的腐蚀减至最小。



因为前述液体油墨是需要施加热量的光敏性油墨，因此从安全性和气味角度考虑，优选油墨的挥发性应尽可能地低。更具体地，在曝光之后和 80℃ 温度下油墨挥发的速率优选应限定在  $0.2\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$  或更低。这里的挥发量是当加热例如开口面积为  $10\text{cm}^2$  的容器时每分钟将产生的挥发量(mg)。尽管该挥发量根据容器开口的尺寸变化，但该值通常定义为常压下加热一个直径 6cm 且含 4g 油墨的 Petri 盘时能够得到的数值。当油墨形成为一个不能确保上述范围的组合物时，加热过程中的挥发量将变得过大，从而妨碍安全性并导致气味更加严重。另一方面，油墨被配制成挥发性很差如为  $0.00001\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$  或更低，则油墨的粘度通常将增加从而有很大可能使喷墨释放变得困难。

如已经解释的，由根据本发明实施方式的颜料分散体制备的液体油墨将优选配制为具有常温下至少 30mPas 的流动性。为了确保油墨具有上述性能，如果将“n”种酸可聚合的化合物一同混合而包括入上述油墨的话，由下面的通式(B)代表的粘度  $\eta_t$  优选限定在 3mPas-30mPas，更优选为 5mPas-25mPas。

$$\eta_t = \exp(x_1 \cdot \ln(\eta_1) + x_2 \cdot \ln(\eta_2) + x_3 \cdot \ln(\eta_3) + \dots + x_n \cdot \ln(\eta_n)) \quad \dots(B)$$

(其中， $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$  代表各组分的重量比例； $\eta_1, \eta_2, \eta_3 \dots \eta_n$  表示各组分在常温常压下的粘度)

如果粘度  $\eta_t$  没有落入该范围，则油墨的释放将变得非常困难，或者将由于油墨的不规则释放而产生图像的扰乱。

前述油墨能通过光的辐照而固化，以形成一层油墨层。特别地，当该液体油墨在其组分中包括大量脂环族或脂肪族骨架时，将使已固化油墨层具有足够可塑性，并能够分解。因此，通过将液体油墨释放至图像载体表面而形成油墨层之后，该油墨层能够被随后转移到记录介质表面。即，通过释放液体油墨而在图像载体表面上形成油墨层之后，产生的油墨层经历光辐照和加热，以固化该油墨层。然后，在使该油墨层接触记录介质的情况下，在该油墨层上施加适宜程度的压力并伴随(或不伴随)加热，以使该油墨层再次流态化或使其可塑，从而就可以将该油墨层转移到记录介质的表面上。

此外，当将该油墨层直接转移到记录介质表面时，通过施加光辐照或加热

而固化或预固化如此形成在记录介质表面上的油墨层，然后进一步加热产生的油墨层以完成油墨层的主固化，从而就可以将油墨层固定在记录介质上。

液体喷墨油墨理想地应在喷墨油墨的释放过程中具有高稳定性。但是根据本发明实施方式的分散体和液体油墨前体通常趋向于变得粘度随时间增加过高，从而如果任其自然则它们的性能将只能维持短时间。因此，理想的是分散体和液体油墨前体附加地包含一种碱性化合物和/或能够表现碱性的化合物作为粘度稳定剂。如果用炭黑作为着色组分，这些粘度稳定剂的效果将更加显著。而且，因为这些碱性化合物能够同时有效保护记录装置的喷墨喷头内部和用于油墨的配管的金属部分，以防它们被酸腐蚀，因此优选在根据本发明实施方式的任何种类液体油墨前体中采用这些碱性化合物。

关于前述碱性化合物，可以采用任何能够溶解在溶剂中或在酸存在下聚合的无机碱性物质和有机碱性物质。但考虑到溶解性，更优选采用有机碱性物质。该有机碱性物质的具体实例包括胺化合物，铵化合物，取代或未取代烷基胺，取代或未取代芳族胺，吡啶，嘧啶，和具有杂环骨架的有机胺如咪唑。该有机碱性物质的更具体实例包括正己胺，十二烷胺，苯胺，二甲苯胺，联苯胺，三苯胺，二氮二环辛烷，二氮二环十一烷，3-苯基吡啶，4-苯基吡啶，二甲基吡啶，2,6-二叔丁基吡啶，和砷基酰胺如4-甲基苯砷酰胺，4,4'-氧双(苯砷酰胺)和1,3'-苯砷酰胺。

也可以用铵化合物作为碱性物质。铵化合物的优选实例包括季铵盐。例如优选不同取代基如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、月桂基、苯基和苄基作为铵原子的取代基，并优选不同阴离子如氢氧离子、 $\text{OR}^-$  (R为含1-4个碳原子的烷基)、 $\text{OCOR}'$  (R'为烷基、芳基或烷芳基)、 $\text{OCOO}^-$ 和 $\text{OSOO}^-$ 作为反离子。碱性化合物的特别优选实例是氢氧化四甲铵和四丁基氢氧化物的铵盐。这些碱性化合物能够单独使用，或以两种或多种的混合物使用。

但是，如果在这种情况下采用碱性非常强的碱性化合物如咪唑，则随时间可能发生的聚合，或者可能发生副反应如光致酸生成剂的分解。另一方面，如果在这种情况下采用碱性非常弱的碱性化合物，则难以充分保证通过加入该碱性化合物而对油墨粘度的稳定效应。例如，优选采用在25℃温度适宜水溶液状态中的碱电离常数 $\text{pK}_b$ 为4或更高的碱性化合物。但是，如果该碱性化合物的 $\text{pK}_b$ 高于11，则该化合物不能具有稳定油墨粘度的效果。能够满足前述条件的

碱性化合物实例包括吡啶衍生物, 苯胺衍生物, 氨基萘衍生物, 其它含氮杂环化合物及其衍生物。

吡啶衍生物的具体实例包括2-氟吡啶, 3-氟吡啶, 2-氯吡啶, 3-氯吡啶, 3-苯基吡啶, 2-苯基吡啶, 2-乙酰基吡啶, 2-(2'-吡啶基)吡啶, 3-乙酰基吡啶, 2-溴吡啶, 3-溴吡啶, 2-碘吡啶, 3-碘吡啶, 和2,6-二叔丁基吡啶。

苯胺衍生物的具体实例包括苯胺, 4-对氨基苯甲酰基苯胺, 4-苄基苯胺, 4-氯-N,N-二甲基苯胺, 3,5-二溴苯胺, 2,4-二氯苯胺, N,N-二甲基苯胺, N,N-二甲基-3-硝基苯胺, N-乙基苯胺, 2-氟苯胺, 3-氟苯胺, 4-氟苯胺, 2-碘苯胺, N-甲基苯胺, 4-甲基硫苯胺, 2-溴苯胺, 3-溴苯胺, 4-溴苯胺, 4-溴-N,N-二甲基苯胺, 2-氯苯胺, 3-氯苯胺, 4-氯苯胺, 3-氯-N,N-二甲基苯胺, 3-硝基苯胺, 4-硝基苯胺, 2-甲氧基苯胺, 3-甲氧基苯胺, 二苯基胺, 2-联苯基胺, 邻甲苯胺, 间甲苯胺, 对甲苯胺, 3,3'-二氨基二苯基砷, 4,4'-二氨基二苯基砷和4,4'-二(4-氨基苯氧基)二苯基砷。

氨基萘衍生物的具体实例包括例如1-氨基-6-羟基萘, 1-萘胺, 2-萘胺, 二乙基氨基萘, 和N-甲基-1-萘胺

其它含氮杂环化合物及其衍生物的具体实例包括例如邻二氮杂萘, 3-乙酰基哌啶, 吡嗪, 2-甲基吡嗪, 甲基氨基吡嗪, 哒嗪, 2-氨基嘧啶, 2-氨基-4,6-二甲基嘧啶, 2-氨基-5-硝基嘧啶, 2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪, 吡咯, 吡唑, 1-甲基吡唑, 1,2,4-三唑, 吲唑, 苯并三唑, 喹唑啉, 喹啉, 3-氨基喹啉, 3-溴喹啉, 8-羧基喹啉, 3-甲基喹啉, 6-甲基喹啉, 5-甲基喹啉, 喹喔啉, 噻唑, 2-氨基噻唑, 3,4-吡啶啉, 嘌呤, 8-氮杂嘌呤, 吲哚和吲嗪。

其中, 根据粘度稳定性、挥发性、碱性和低副反应, 特别优选采用苯胺衍生物作为前述碱性化合物。

但是, 由于前述苯胺化合物具有相对低的碱性, 因此通常不优选将其和具有氧杂环丁烷基团且自身表现碱性的单体联合使用。该氧杂环丁烷化合物优选选自25℃下具有3-7的pK<sub>b</sub>高碱度的那些。例如, 能够适当地采用具有脂肪族骨架的胺或含脂环族骨架的胺的碱性化合物。

当前述碱性化合物能够和由下面通式(5)代表的阴离子形成盐, 并且如果该阴离子的酸性相对较低的话, 该碱性化合物将能够具有弱碱性, 因此能够类似地使用该碱性化合物。



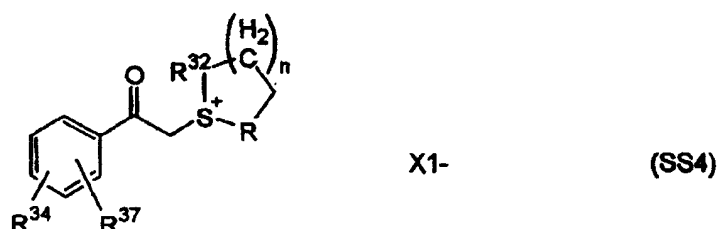
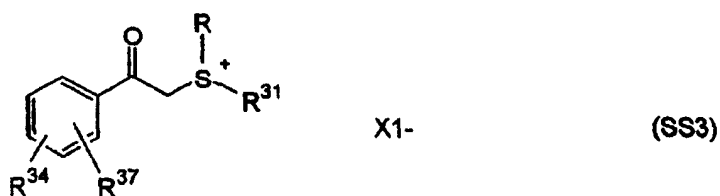
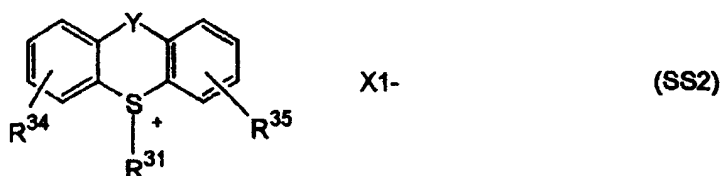
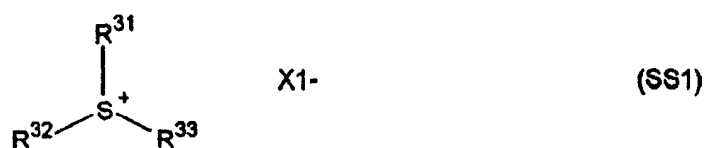
其中 A 是具有磺酸阴离子或羧酸阴离子的化合物；R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>和 R<sup>24</sup>可相同或不同，分别为取代或未取代的芳香族基团、氢原子、羟基，或取代或未取代的烷基。

由于时常在曝光之后加热主油墨，因此这些碱性化合物优选挥发性优选尽可能地低。更具体地，这些碱性化合物的沸点优选为 150℃或更高，更优选为 180℃或更高。

优选以基于光致酸生成剂总分子数量的 1mol%-30mol%、更优选为 2mol%-15mol%的比例，将碱性化合物或者能够在液体油墨中或者在液体油墨的含颜料分散体的前体中表现碱性的化合物，包括在液体油墨或包括在液体油墨前体中。如果碱性化合物或能表现碱性的化合物的含量未落入上述范围，则将显著恶化油墨或前体的灵敏度，或者不再具有稳定油墨或前体粘度的效果。

优选采用能够被光或辐照分解的光敏碱性化合物，因为这能够将因碱性物质的加入而导致的灵敏度恶化减至最小。

关于光敏碱性化合物，可以优选采用铈化合物和碘铈化合物。关于铈化合物，由下面通式(SS1)-(SS4)代表的化合物可作为实例。



其中,  $R^{31}$ 、 $R^{32}$  和  $R^{33}$  可以相同或不同, 分别为烷基、芳基、杂芳基、杂烷基、烷芳基、卤素原子、烷氧基、苯氧基、苯硫酰基、苯磺酰取代的芳基、或苯亚氧硫基取代的芳基;  $Y$  为  $CH_2$ 、 $O$  或  $S$ ;  $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$  和  $R^{37}$  可以相同或不同, 分别为烷基、烷氧基或卤素原子;  $X1$  代表碱性阴离子。

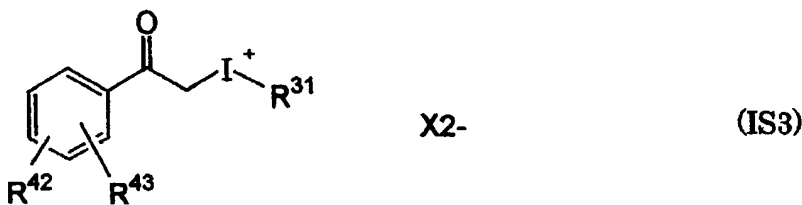
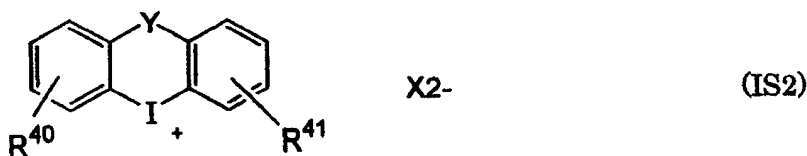
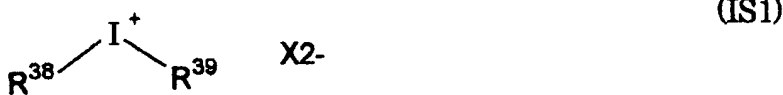
$R^{31}$ 、 $R^{32}$  和  $R^{33}$  的优选实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、苯基、联苯基、甲苯基、二甲苯基、氟苯基、溴苯基、甲氧苯基、乙氧苯基、丙氧苯基、丁氧苯基、叔丁氧苯基、苯氧苯基、苯硫氧苯基、和苯磺酰苯基。

$R^{34}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{36}$  和  $R^{37}$  的优选实例包括烷基、甲氧基、乙氧基、氟原子和溴

原子。

XI的具体实例包括阴离子如氢氧根离子、 $\text{OR}^-$ (R为具有1-4个碳原子的烷基)、 $\text{OCOR}^-$ (R'为烷基、芳基或烷芳基)、 $\text{OCOO}^-$ 和 $\text{OSOO}^-$ 。

关于碘鎓化合物，举例如下面通式(IS1)-(IS3)所代表的化合物。



其中， $\text{R}^{38}$ 和 $\text{R}^{39}$ 可以相同或不同，分别为烷基、芳基、杂芳基、杂烷基、烷芳基、卤素原子、烷氧基、苯氧基、苯硫酚基、苯磺酰基—一元、二元或三元取代的芳基、或苯亚氧硫基—一元、二元或三元取代的芳基；Y为 $\text{CH}_2$ 、O或S； $\text{R}^{40}$ 、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 和 $\text{R}^{43}$ 可以相同或不同，分别为烷基、烷氧基或卤素原子； $\text{X2}^-$ 代表碱性阴离子。

$\text{R}^{38}$ 和 $\text{R}^{39}$ 的优选实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、苯基、联苯基、甲苯基、二甲苯基、氯苯基、溴苯基、甲氧苯基、乙氧苯基、丙氧苯基、丁氧苯基、叔丁氧苯基、苯氧苯基、苯硫氧苯基、和苯磺酰苯基。

$\text{R}^{40}$ 、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 和 $\text{R}^{43}$ 的优选实例包括烷基、甲氧基、乙氧基、氯原子和溴

原子。

X<sub>2</sub>'的具体实例包括阴离子如氢氧根离子、<sup>-</sup>OR(R为具有1-4个碳原子的烷基)、<sup>-</sup>OCOR'(R'为烷基、芳基或烷芳基)、<sup>-</sup>OCOO<sup>-</sup>和<sup>-</sup>OSO<sup>-</sup>。

该铈化合物和碘铈化合物的特别优选实例包括三苯铈的乙酸盐, 三苯铈的氢氧化物, 三苯铈的酚盐, 三(4-甲苯基)铈的氢氧化物, 三(4-甲苯基)铈的乙酸盐, 三(4-甲苯基)铈的酚盐, 二苯碘铈的氢氧化物, 二苯碘铈的乙酸盐, 二苯碘铈的酚盐, 双(4-叔丁基苯基)碘铈的氢氧化物, 双(4-叔丁基苯基)碘铈的乙酸盐, 双(4-叔丁基苯基)碘铈的酚盐, 硫苯基取代的三苯铈的乙酸盐, 和硫苯基取代的三苯铈的氢氧化物。

除了前述碱性化合物, 还可以将其它碱性化合物包括入油墨中。此外, 如果用铈盐作为光致酸生成剂, 优选该光致酸生成剂选自与碱性化合物种类相似的那些。例如, 如果光致酸生成剂和碱性化合物都由铈化合物或碘铈化合物构成, 则可以获得灵敏度和存放期稳定性方面的优异效果。

可选地, 还优选可以包括并非本质上为碱性但通过其随时间的分解能够产生碱性化合物的化合物, 因为这样产生的碱性化合物可以起到中和可能逐步产生的酸的作用。该化合物的具体实例包括NBC-101(商标名; Midori Kagaku Co. Ltd.), 氨基甲酸酯化合物如 $\alpha, \alpha$ -二甲基-3,5-二甲氧苄基氨基甲酸酯。

根据本发明的颜料分散体和液体油墨前体可通过使用微胶囊化颗粒本身而得到适宜的分散状态。但是, 为了进一步提高颜料的分散性, 颜料分散体和液体油墨前体中能包括少量普通分散介质如非离子型或离子型表面活性剂和抗静电剂。还可以适当地采用具有与前述分散介质几乎相同性能的高分子量分散介质, 如丙烯酸聚合物和聚乙烯醇。但是, 当采用阳离子分散介质作为分散介质时, 优选选择一种酸性弱于羧酸的化合物。其原因是因为某些种类的阳离子分散介质可促进油墨的固化暗期反应。此外, 那些具有强碱性的分散介质和染料是不理想的, 因为它们不仅降低了油墨的灵敏度, 还偶尔促进固化暗期反应。因此, 分散介质优选应选自具有近乎中性的种类或选自非离子分散介质。

在制备根据本发明实施方式的液体油墨过程中, 优选如此制备以不含任何挥发组分如水和有机溶剂。但是, 为了防止前述光致酸生成剂随时间沉淀, 其中可以以非常少的量包含相对安全的有机溶剂如甲乙酮、丙二醇基溶剂和乳酸乙酯。特别地, 考虑到增强油墨的分散稳定性, 理想的是包括不超过5%(基于

分散介质的总体积)的酮基有机溶剂如甲乙酮。

此外,如果喷墨记录装置具有例如气体排放机构或溶剂回收机构,为了得到理想印刷品可在溶液中含有相对大量的有机溶剂。这种情况下,从安全角度考虑优选采用水,醇如乙醇和丙醇,或石油组分如 isoper 和萘烯。

如上面所解释的,由根据本发明实施方式的颜料分散体制备的液体油墨很大程度上依赖于化学放大机构。即,因为曝光而由光致酸生成剂产生酸,而所产生的酸因施加的热量而扩散,从而使酸能够充当交联反应或聚合反应的催化剂。因此,在该液体油墨情况下,大规模存在的碱离子将变成恶化油墨光敏度的原因。因此,必须注意不仅在制备液体油墨的过程而且甚至在制造其各组成成分的过程中液体油墨被大量碱离子污染。

因为是用以一种具体分散介质分散具体树脂涂敷颜料的方式进行颜料的分散,所以根据本发明实施方式的颜料分散体能够具有适宜粘度和优异的分散稳定性。能够用该颜料分散体制备的用于紫外固化型喷墨油墨记录的油墨具有最小的粘度变化和优异的组分稳定性,从而不会有分散体恶化的问题。因此,当该油墨随后用于喷墨记录时,能够进行印刷而不产生油墨的任何释放错误,从而就可以获得质量优异且因此无图像损失的印刷品。

下面,参考图1解释根据本发明一个实施方式的喷墨记录方法。

图1是用于根据本发明一个实施方式的的方法进行喷墨记录的典型喷墨记录装置的示意图。图1所示的喷墨记录装置1有一个用于传送记录介质2的传送机构3。沿着传送机构3的运行方向从上游侧到下游侧依次有喷墨型记录头4、光源5和作为加热机构6的加热器。

关于记录介质(或施加印刷的物品)2,对其种类没有任何特别限制,只要能在记录介质2上进行印刷即可。即,可以用多种材料如纸、OHP片、树脂薄膜、无纺布、多孔薄膜、塑料板、电路板或金属基板作为记录介质2。

构建传送介质3以使记录介质2通过记录头4、光源5和加热器6前侧。这种情况下,如此设计传送机构3以使记录介质2能够在绘图过程中从右侧传送到左侧。传送机构3例如可由用于传送记录介质2的带和/或滚轴、用于驱动该带和/或滚轴的驱动机构构成。此外,传送机构3可进一步具有用于帮助记录介质传送的导引件。

记录头4由此可以根据图像信号将液体油墨释放到记录介质2的表面上,



从而形成油墨层。关于记录头 4，可以采用定位在托架上的连续扫描型头，或者宽度比记录头 4 更宽的线扫描型头。从获得高速印刷的角度考虑，后者比前者通常更有利。关于从记录头 4 释放液体油墨的方法，没有特别的限制。例如通过采用由加热件的热量所产生的蒸汽压力能够喷射出油墨液滴。可选地，通过使用由压电元件产生的机械压力脉冲，能够喷射出油墨液滴。

光源 5 向记录介质 2 表面上形成的油墨层辐射光，从而能够从该油墨层产生酸。关于光源 5，可以采用水银灯如低压、中压或高压水银灯；钨灯；电弧灯；受激准分子灯；受激准分子激光，半导体激光；YAG 激光；由激光和非线性光学晶体混合物构成的激光系统；高频感应紫外产生装置；电子束辐照装置；X 射线辐照装置等。其中，更加优选采用高频感应紫外产生装置和高/低压水银灯或半导体激光，因为这些设备在简化有系统方面有利。光源 5 可具有一个聚光镜或扫描光学系统。

用作加热机构的加热器 6 加热记录介质 2 上形成的油墨层，从而促进了用酸作催化剂的交联反应。关于该加热器 6，可以采用红外灯；其中含有加热元件的滚轴(热滚轴)；用于喷射热空气或加热空气的吹风机等。

通过使用前述装置 1，能够用下面的方法进行在印刷介质上的印刷。

首先，通过传送机构 3，记录介质 2 在绘图过程中从右侧传送到左侧。记录介质 2 的传送速度例如可限定为 0.1m/min-100m/min。

当记录介质 2 向上传送到记录头 4 前面的一个位置时，根据图像信号从记录头 4 释放出前述液体油墨。因此，在记录介质 2 上形成前述油墨层(未示出)。

然后，将上面形成有油墨层的记录介质 2 传送到光源 5 前面的一个位置处。在记录介质 2 通过光源 5 前面位置时，从光源 5 向记录介质 2 上形成的油墨层辐射光，从而在油墨层中产生酸。顺带地，油墨层表面上的辐射束强度通常限定为数个  $\text{mW}/\text{cm}^2$ - $1\text{KW}/\text{cm}^2$ ，尽管该范围可以根据所用光源的波长而变化。向油墨层的曝光量能够根据液体油墨的灵敏度或者根据印刷品的传送速度(即，记录介质 2 的传送速度)而可选地确定。

然后，将记录介质 2 传送到加热器 6 内部或附近。当记录介质 2 通过加热器 5 内部或附近时，记录介质 2 上形成的油墨层被加热器 6 加热，促进了油墨层内的交联反应。顺带地，在图 1 所示装置中，加热器 6 的加热时间通常相对较短，即在数秒至数十秒范围内。因此，如果需要接下来由加热器 6 彻底完成

油墨层的固化,应该在最大终极温度下进行加热,该温度被控制为相对较高,即为 200℃或更低,更优选为 80-200℃,最优选为约 60-180℃。

接下来,将记录介质 2 传送到储料器(或容器)(未示出)内部,从而完成印刷。

用于加热油墨层的加热机构不限于如图 1 所示位于光源下游侧的加热器 6。例如,在向油墨层辐射光时可通过将光源 5 移至记录介质附近,同时注意避免破坏印刷表面,从而将光源 5 用作加热源。类似地,也可以通过省略提供诸如冷镜的散热机构,而用光源作为加热源。当采用数百瓦的高功率灯泡作为光源时,对必须和光源一同提供的冷却机构进行改进,从而有意地将废热返回到印刷纸的表面上。更具体地,对冷却机构的部分废热机构进行改进,从而提供一种使得可以如上所述地将废热返回印刷纸表面的机构。通过提供这样一个机构,能够用从光源产生的热量加热油墨层。

例如,通过将用于冷却光源的空气流再次引入印刷纸表面上,或者引入传送/支持机构内部,可以获得相当于具有不超过一百瓦的输出和加热机构的光源的机构。通过光源热量再循环实现的记录介质终极温度由此使得它可以获得与上述加热器加热相同的效果程度。尽管其取决于加热时间,温度的一个优选范围通常为至少 60℃,更优选为 80℃-100℃。当曝光速度相对较高如数米/秒时,因为将同时加热记录介质,终极温度可高至 180℃左右。

当例如用能够产生红外光和可见光的光源作为光源 5 时,能够同时进行光辐射和向记录介质的加热。优选采用这样的光源,因为这将促进油墨层的固化。

因为油墨层在被光辐照时,也被光源 5 产生的热量加热,因此,加热机构就不需要安装为一个如加热器 6 的情况一样的单独的元件。但是,如果仅用来自光源 5 的热量加热油墨层,并将加热后的油墨层留置在常温下以完全固化油墨层,那么将需要很长的时间。因此,优选只在确保了足够的时间以完全固化油墨层的情况下进行室温下的油墨层静置。例如,在印刷品如报纸将在第二天分发的情况下,就可以确保诸如约一天和一夜的长时间以用于固化油墨层,因此即使常温下静置油墨层也可以完全固化油墨层。

用前述记录方法和油墨获得的图像不仅印刷质量优异,而且固化性能也优异,从而使得它们在三个方面即硬度、粘着力和耐光性方面优异。

接下来,参考下面的具体实施例详细说明本发明的实施方式。

### 实施例

#### (实施例 I: 制备表面改性颜料)

将不同颜料表面改性以将磷酸基键合在上面，制得磺化颜料。

#### (实施例 I-1)

在 60℃下，将含 100g 炭黑、0.1mol 乙酰丙酮酸的钒盐[V(acac)<sub>3</sub>]的混合溶液在氯仿中搅拌 4 小时，同时在含二氧化硫(SO<sub>2</sub>)(0.5atm = 50.5kPa)和氧气(0.5atm = 50.5kPa)的气氛中用 24KHz 和 300W 的超声分散头处理混合物。然后用水洗涤反应溶液，再蒸馏去氯仿。

通过在减压下除去氯仿，得到表面改性的炭黑(I-K)，然后减压下干燥。通过 EDX 元素分析确定磷酸改性比例，预计为炭黑总表面的 1.4%。宽吸收出现在 IR 吸收的 3200cm<sup>-1</sup>附近，同时确定在炭黑表面上产生羟基的迹象。

当将前述步骤用于从市场上购得的多种炭黑(CB)时，在每个样本中发现制备出用与前述相同的方式以磷酸基团改性的炭黑。

#### (实施例 I-2)

重复与上述实施例 I-1 所述相同的步骤，所不同的是用颜料黄 180 替代炭黑，得到表面改性黄色颜料(I-Y)。通过 EDX 元素分析确定磷酸改性比例，预计为黄色颜料总表面的 0.9%，同时确定在黄色颜料表面上产生羟基的迹象。

当将前述步骤用于市场上获得的多种苯并咪唑酮颜料时，每个样本中都制备出用与前述方式相同的方式以磷酸基改性的黄色颜料。

#### (实施例 I-3)

重复与上述实施例 I-1 所述相同的步骤，所不同的是用颜料红 122 替代炭黑，得到表面改性洋红色颜料(I-M)。通过 EDX 元素分析确定磷酸改性比例，预计为洋红色颜料总表面的 1.2%，同时确定在洋红色颜料表面上产生羟基的迹象。

当将前述步骤用于市场上获得的多种喹吡啶酮颜料时，每个样本中都制备出用与前述方式相同的方式以磷酸基改性的洋红色颜料。

#### (实施例 I-4)

重复与上述实施例 I-1 所述相同的步骤，所不同的是用颜料蓝 15:3 替代炭黑，得到表面改性青色颜料(I-C)。通过 EDX 元素分析确定磷酸改性比例，预计为青色颜料总表面的 1.8%，同时确定在青色颜料表面上产生羟基的迹象。

当将前述步骤用于市场上获得的多种酞菁颜料时，每个样本中都制备出用与前述方式相同的方式以磷酸基改性的青色颜料。

通过采用这样获得的表面改性颜料，就通过下面的步骤制备出一种其中分散有微胶囊颜料的颜料分散体。

**(实施例 II: 制备颜料分散体)**

将 60g 实施例 I-1 所制备的表面改性炭黑加入 1500g 纯水中，搅拌得到浆液。然后向浆液中，逐渐加入 60g 其中溶解了环氧树脂的甲苯(Epolead, 从 Daicel Chemical Industries Ltd.获得)，搅拌。自分散在水中的炭黑逐渐转移到甲苯侧以后，过滤分离炭黑，真空干燥。然后，通过臭氧处理使炭黑表面经历防止再团聚的处理，从而得到胶囊化的黑色颜料(II-K)。当用透射电子显微镜(TEM)观察该黑色颜料时，可以确认环氧树脂的胶囊状薄膜形成在颜料表面上。

此外，重复与前述相同的步骤，所不同的是用表面改性黄色颜料(I-Y)、表面改性洋红色颜料(I-M)或表面改性青色颜料(I-C)代替表面改性炭黑。其结果是，可以获得胶囊化黄色颜料(II-Y)、胶囊化洋红色颜料(II-M)和胶囊化青色颜料(II-C)。

下面，通过改变使用的环氧树脂数量制备不同颜料。进一步地，用 0.3mm 直径的氧化锆珠粒和砂磨机，将各颜料分别地再分散到作为初分散介质的甲乙酮(MEK)中，得到分散体前体。向各分散体前体加入等量的二氧化苈烯(Celloxide, 从 Daicel Chemical Industries Ltd.获得)作为主分散介质。将所得混合物搅拌 1 小时，然后在 50℃、50mmHg 下搅拌加热 1 小时。再在 5mmHg 下加热 3 小时以除去 MEK。以这种方式，制备出如下表 1 所示的多种颜料分散体。在本实施例所得的各颜料分散体中，将胶囊化颜料分散在作为分散介质的二氧化苈烯中。

此外，将未处理的炭黑直接分散在二氧化苈烯中，以制备下表 1 所示的对比实施例 1 的分散体。

表 1

颜料标号	颜料种类	颜料比例(%)	树脂比例(%)	分散介质	评价
II-K(S)	CB	27	5	C3000	分散稳定性差
II-K(I0)	CB	27	10	C3000	
II-K(20)	CB	27	20	C3000	
II-K(30)	CB	27	30	C3000	
II-K(35)	CB	27	35	C3000	粘度大
II-K(A)	CB	1	30	C3000	色彩浓度差
II-K(B)	CB	3	30	C3000	需要更多色彩浓度
II-K(C)	CB	10	30	C3000	
II-K(D)	CB	30	30	C3000	
II-K(E)	CB	35	30	C3000	观察到部分沉淀
II-Y(I0)	P. Y. 180	27	10	C3000	分散稳定性差
II-Y(I5)	P. Y. 180	27	15	C3000	
II-Y(30)	P. Y. 180	27	30	C3000	
II-Y(40)	P. Y. 180	27	40	C3000	粘度略大
II-Y(45)	P. Y. 180	27	45	C3000	粘度大
II-C(S)	P. B. 153	27	5	C3000	分散稳定性差
II-C(I0)	P. B. 153	27	10	C3000	
II-C(20)	P. B. 153	27	20	C3000	
II-C(30)	P. B. 153	27	30	C3000	
II-C(35)	P. B. 153	27	35	C3000	
II-C(A)	P. B. 153	1	30	C3000	粘度大
II-C(B)	P. B. 153	3	30	C3000	色彩浓度差
II-C(C)	P. B. 153	10	30	C3000	需要更多色彩浓度
II-C(D)	P. B. 153	30	30	C3000	
II-C(E)	P. B. 153	35	30	C3000	观察到部分沉淀
II-M(I5)	P. R. 122	27	15	C3000	分散稳定性差
II-M(20)	P. R. 122	27	20	C3000	
II-M(30)	P. R. 122	27	30	C3000	
II-M(40)	P. R. 122	27	40	C3000	粘度略大
II-M(45)	P. R. 122	27	45	C3000	粘度大
对比实施例 1	CB	27	30	C3000	粘度非常大

\*颜料的含量(%)是基于分散介质的总重量, 树脂的含量(%)是基于颜料重量。

### (实施例 III: 制备颜料分散体)

向实施例 I-1 制备的表面改性炭黑中加入少量氨, 加热, 以改性部分砷基。然后, 将 15g 该改性颜料、含有酸值为 100 且数均分子量为 12500 的丙烯酸苯乙烯共聚物的 1:1 混合物的 50% 溶液、和作为初分散介质的 MPK(甲丙酮)混合在一起, 并在用氧化锆珠粒和砂磨机分散化合物的同时将混合物微胶囊化。

向这样得到的反应液体中加入 1g 二甲氨基乙醇, 以在胶囊表面上产生亲水基团。然后, 向反应液体中加入硅烷偶联剂, 使胶囊不溶。接下来, 产生的液体经历回流老化, 得到微胶囊化颜料(III-K)的 MPK 溶液(分散体前体)。然后干燥并用透射电子显微镜(TEM)观察该分散体前体, 确定在颜料表面上形成了主要由丙烯酸苯乙烯共聚物和三聚氰胺树脂构成的胶囊状薄膜。

进一步地, 重复与实施例 I-1 所述相同的步骤, 所不同的是用表面改性黄色颜料(I-Y)、表面改性洋红色颜料(I-M)或表面改性青色颜料(I-C)代替表面改性炭黑。其结果是, 可以分别获得胶囊化黄色颜料(III-Y)、胶囊化洋红色颜料(III-M)和胶囊化青色颜料(III-C)的 MPK 溶液(分散体前体)。

接下来, 通过改变采用的树脂量制备不同分散体前体。向各分散体前体中加入等量的环己烷-1,4-二乙烯醚(CHDV)作为主分散介质。将得到的化合物搅拌 1 小时, 然后在 50℃ 温度、50mmHg 压力下搅拌加热 1 小时, 再在 5mmHg 压力下加热 3 小时以除去 MEK。以这种方式, 制得如下表 2 所示的不同颜料分散体。在本实施例所得各颜料分散体中, 将胶囊化颜料分散在用作主分散介质的环己烷-1,4-二乙烯醚(CHDV)中。

此外, 将未处理的炭黑直接分散在己烷-1,4-二乙烯醚中, 以制备下表 2 所示的对比实施例 2 的分散体。

表 2

颜料标号	颜料种类	颜料比例(%)	树脂比例(%)	分散介质	评价
III-K(5)	CB	25	5	CHDV	分散稳定性差
III-K(10)	CB	25	10	CHDV	分散稳定性差
III-K(20)	CB	25	20	CHDV	
III-K(30)	CB	25	30	CHDV	
III-K(35)	CB	25	35	CHDV	
III-Y(10)	P. Y. 180	25	10	CHDV	溶解性
III-Y(15)	P. Y. 180	25	15	CHDV	分散稳定性差
III-Y(30)	P. Y. 180	25	30	CHDV	
III-Y(40)	P. Y. 180	25	40	CHDV	
III-Y(45)	P. Y. 180	25	45	CHDV	溶解性
III-Y(A)	P. Y. 180	1	30	CHDV	色彩浓度差
III-Y(B)	P. Y. 180	3	30	CHDV	需要更多色彩浓度
III-Y(C)	P. Y. 180	10	30	CHDV	
III-Y(D)	P. Y. 180	30	30	CHDV	
III-Y(E)	P. Y. 180	35	30	CHDV	观察到部分沉淀
III-C(5)	P. B. 153	25	5	CHDV	溶解性
III-C(10)	P. B. 153	25	10	CHDV	分散稳定性差
III-C(20)	P. B. 153	25	20	CHDV	
III-C(30)	P. B. 153	25	30	CHDV	
III-C(35)	P. B. 153	25	35	CHDV	
III-M(15)	P. R. 122	25	15	CHDV	溶解性
III-M(20)	P. R. 122	25	20	CHDV	溶解性
III-M(30)	P. R. 122	25	30	CHDV	
III-M(40)	P. R. 122	25	40	CHDV	
III-M(45)	P. R. 122	25	45	CHDV	溶解性
III-K(30)OXT	CB	25	30	CHV	
对比实施例 2	CB	25	30	OXT	
	CB	25	30	CHDV	数天内固化

\*颜料的含量(%)是基于分散介质的总重量, 树脂的含量(%)是基于颜料重量.

#### (实施例 IV: 制备颜料分散体)

将实施例 I-1 所制备的表面改性炭黑(I-K)和含端氨基的聚酯树脂(Solsperse, Avisia Co. Ltd.)加到用作预分散体的 MEK 中, 然后用均质器进行初分散处理, 得到一种分散体。然后通过采用粒径为 0.3mm 的氧化锆珠粒和砂磨机, 使分散体经历 1 小时的回流处理, 得到微胶囊化颜料(IV-K)的 MEK 溶液(分散体前体)。

然后干燥并用透射电子显微镜(TEM)观察该分散体前体, 确定在颜料表面上形成了由聚酯树脂构成的薄膜。

进一步地, 重复与实施例 I-1 所述相同的步骤, 所不同的是用表面改性黄色颜料(I-Y)、表面改性洋红色颜料(I-M)或表面改性青色颜料(I-C)代替表面改性炭黑。其结果是, 可以分别获得胶囊化黄色颜料(IV-Y)、胶囊化洋红色颜料(IV-M)和胶囊化青色颜料(IV-C)的 MPK 溶液(分散体前体)。

接下来, 通过改变采用的树脂量制备不同分散体前体。向各分散体前体中加入等量的新戊烷二缩水甘油醚(SR-NPG, 商标名, Sakamoto Yakuhin Co. Ltd.)作为主分散介质。将得到的化合物搅拌 1 小时, 然后在 50℃温度、50mmHg 压力下搅拌加热 1 小时, 再在 5mmHg 压力下加热 3 小时以除去 MEK。以这种方式, 制得如下表 3 所示的不同颜料分散体。在本实施例所得各颜料分散体中, 将胶囊化颜料分散在用作分散介质的 SR-NPG 中。

此外, 将未处理的炭黑直接分散在 SR-NPG 中, 以制备下表 3 所示的对比实施例 3 的分散体。



表3

颜料标号	颜料种类	颜料比例(%)	树脂比例(%)	分散介质	评价
IV-K(5)	CB	27	5	SR-NPG	分散体稳定性差
IV-K(10)	CB	27	10	SR-NPG	
IV-K(20)	CB	27	20	SR-NPG	
IV-K(30)	CB	27	30	SR-NPG	
IV-K(35)	CB	27	35	SR-NPG	粘度高
IV-Y(10)	P. Y. 180	27	10	SR-NPG	分散体稳定性差
IV-Y(15)	P. Y. 180	27	15	SR-NPG	
IV-Y(30)	P. Y. 180	27	30	SR-NPG	
IV-Y(40)	P. Y. 180	27	40	SR-NPG	粘度略高
IV-Y(45)	P. Y. 180	27	45	SR-NPG	粘度高
IV-C(5)	P. B. 153	27	5	SR-NPG	分散体稳定性差
IV-C(10)	P. B. 153	27	10	SR-NPG	
IV-C(20)	P. B. 153	27	20	SR-NPG	
IV-C(30)	P. B. 153	27	30	SR-NPG	
IV-C(35)	P. B. 153	27	35	SR-NPG	粘度高
IV-M(15)	P. R. 122	27	15	SR-NPG	分散体稳定性差
IV-M(20)	P. R. 122	27	20	SR-NPG	
IV-M(30)	P. R. 122	27	30	SR-NPG	
IV-M(40)	P. R. 122	27	40	SR-NPG	粘度略高
IV-M(45)	P. R. 122	27	45	SR-NPG	粘度高
IV-M(A)	P. R. 122	1	30	SR-NPG	色彩浓度差
IV-M(B)	P. R. 122	3	30	SR-NPG	需要更多色彩浓度
IV-M(C)	P. R. 122	10	30	SR-NPG	
IV-M(D)	P. R. 122	30	30	SR-NPG	
IV-M(E)	P. R. 122	35	30	SR-NPG	观察到部分沉淀
对比实施例3	CB	27	30	SR-NPG	粘度非常高

\*颜料含量(%)是基于分散介质的总重量, 树脂含量(%)是基于颜料重量。

**(实施例 V)**

用一种分散介质分别稀释实施例 II-IV 的颜料分散体。然后, 研究稀释后的颗粒直径( $d_1$ )和加速加热后的颗粒直径( $d_2$ )。稀释后的颗粒直径代表由 HPPS 测量装置(Malvern Co. Ltd.)测量确定的 Z 平均颗粒直径, 加速加热测试后的颗粒直径代表在 60°C 下存储两周后进行的加速加热之后的颗粒直径。

通过采用基于初始颗粒直径( $d_0$ )的增加比例, 评价分散稳定性如下。

$$\text{(稀释后)} S_D = (d_1 - d_0) / d_0$$

$$\text{A: } S_D < 1.2$$

$$\text{B: } 1.2 < S_D < 2$$

$$\text{C: } S_D > 2$$

**(加速加热测试后)**

$$S_A = (d_2 - d_0) / d_0$$

$$\text{A: } S_A < 1.2$$

$$\text{B: } 1.2 < S_A < 2$$

$$\text{C: } S_A > 2$$

所得结果总结在下表 4-6 中。

表 4

微胶囊颜料	初始粒径(nm)	稀释后		加速测试后		评价
		粒径(nm)	稳定性	粒径(nm)	稳定性	
II-K(5)	240	1350	C	650	C	分散体稳定性差
II-K(10)	230	245	A	232	A	
II-K(20)	135	145	A	138	A	
II-K(30)	135	140	A	135	A	
II-K(35)	250	250	A	340	B	加速显著增加了粘度
II-K(A)	135	140	A	135	A	色彩浓度差
II-K(B)	135	140	A	135	A	需要更多色彩浓度
II-K(C)	135	140	A	135	A	
II-K(D)	145	145	A	138	A	
II-K(E)	250	250	A	340	B	加速增加了沉淀
II-Y(10)	190	1750	C	760	C	分散体稳定性差
II-Y(15)	150	154	A	155	A	
II-Y(30)	145	145	A	146	A	
II-Y(40)	160	172	A	320	A	加速增加了粘度

未完待续

表 4 续

微胶囊颜料	初始粒径(mm)	稀释后		加速测试后		评价
		粒径(mm)	稳定性	粒径(mm)	稳定性	
II-Y(45)	220	254	A	360	B	加速增加了粘度
II-C(5)	180	2300	C	1250	C	分散体稳定性差
II-C(10)	150	165	A	390	C	
II-C(20)	141	142	A	145	A	
II-C(30)	130	132	A	132	A	
II-C(35)	135	140	A	210	B	加速增加了粘度
II-C(A)	135	140	A	142	A	色彩浓度差
II-C(B)	137	137	A	139	A	需要更多色彩浓度
II-C(C)	135	135	A	138	A	
II-C(D)	132	133	A	135	A	
II-C(E)	131	141	A	182	B	加速增加了沉淀
II-M(15)	192	1370	C	895	C	分散体稳定性差
II-M(20)	180	222	B	180	A	
II-M(30)	171	172	A	175	A	
II-M(40)	165	165	A	170	A	加速增加了粘度
II-M(45)	166	175	A	236	B	加速显著增加了粘度
对比实施例 1	148	150	A	356	C	加速时固化

\*用 C3000 稀释

表5

微胶囊颜料	初始粒径(nm)	稀释后		加速测试后		评价
		粒径(nm)	稳定性	粒径(nm)	稳定性	
III-K(5)	250	1450	C	950	C	分散体稳定性差
III-K(10)	241	247	A	237	A	
III-K(20)	145	152	A	147	A	
III-K(30)	141	143	A	145	A	
III-K(35)	263	259	A	395	B	加速增加了粘度
III-Y(10)	155	1650	C	1269	C	分散体稳定性差
III-Y(15)	151	154	A	155	A	
III-Y(30)	138	143	A	148	A	
III-Y(40)	145	153	A	277	B	加速增加了粘度
III-Y(45)	246	248	A	395	B	加速增加了粘度
III-Y(A)	140	145	A	149	A	色彩浓度差
III-Y(B)	143	150	A	148	A	需要更多色彩浓度
III-Y(C)	139	142	A	145	A	
III-Y(D)	139	145	A	151	A	

(未完待续)

表 5 续

微胶囊颜料	初始粒径(nm)	稀释后		加速测试后		评价
		粒径(nm)	稳定性	粒径(nm)	稳定性	
III-Y(E)	142	146	A	237	B	加速增加了沉淀
III-C(S)	195	3120	C	2232	C	分散体稳定性差
III-C(10)	159	165	A	159	A	
III-C(20)	155	159	A	161	A	
III-C(30)	143	144	A	143	A	
III-C(35)	156	192	B	320	B	加速增加了粘度
III-M(15)	225	1540	C	927	C	分散体稳定性差
III-M(20)	201	230	A	221	A	
III-M(30)	181	182	A	185	A	
III-M(40)	172	174	A	179	A	
III-M(45)	176	195	A	298	B	加速增加了粘度
III-K(30)V	130	136	A	135	A	
III-K(30)OXT	135	140	A	141	A	
对比实施例 2	142	150	A	1244	C	加速时固化

\*用 CHDV 稀释。但是, III-K(30)V 和 III-K(30)OXT 分别用 CHV 和 OXT 稀释

表6

微胶囊颜料	初始粒径(mm)	稀释后		加速测试后		评价
		粒径(mm)	稳定性	粒径(mm)	稳定性	
IV-K(5)	245	1322	C	722	C	分散体稳定性差
IV-K(10)	232	229	A	236	A	
IV-K(20)	138	138	A	139	A	
IV-K(30)	136	139	A	139	A	
IV-K(35)	295	322	A	475	B	加速产生摇溶性
IV-Y(10)	165	1420	C	887	C	分散体稳定性差
IV-Y(15)	146	151	A	153	A	
IV-Y(30)	138	143	A	143	A	
IV-Y(40)	155	179	A	253	B	加速产生摇溶性
IV-Y(45)	286	259	A	368	B	加速产生摇溶性
IV-C(5)	177	1225	C	1220	C	分散体稳定性差
IV-C(10)	142	144	A	145	A	
IV-C(20)	142	155	A	152	A	
IV-C(30)	135	140	A	141	A	

表 6 续

微胶囊颜料	初始粒径(mm)	稀释后		加速测试后		评价
		粒径(mm)	稳定性	粒径(mm)	稳定性	
IV-C(35)	166	181	A	247	B	加速产生摇溶性
IV-M(15)	195	970	C	1896	C	加速产生摇溶性
IV-M(20)	192	213	A	209	A	
IV-M(30)	179	187	A	179	A	
IV-M(40)	172	172	A	176	A	
IV-M(45)	182	206	A	325	B	加速产生摇溶性
IV-M(A)	177	181	A	185	A	色彩浓度差
IV-M(B)	175	188	A	179	A	需要更多色彩浓度
IV-M(C)	182	190	A	190	A	
IV-M(D)	176	187	A	185	A	
IV-M(E)	190	200	A	340	B	加速增加了沉淀
对比实施例 3	141	162	A	1930	C	加速增加了粘度

\*用 SR-NPG 稀释



由表 4 的结果可见,在炭黑情况下,如果其包含比例为以基于分散介质总重量的 3 重量份-28 重量份,就可以确保优异的颜色和分散稳定性。在其它颜色的颜料中发现相同的趋势。

如表 4-6 所示,树脂的最佳量根据颜料种类而不同。例如在炭黑情况下,树脂的最佳用量限定为基于颜料重量的 10-30%;在苯并咪唑酮黄色颜料的情况下,树脂的最佳用量限定为基于颜料重量的 15-39%;在酞菁青色颜料的情况下,树脂的最佳用量限定为基于颜料重量的 10-30%;在噻吡啶酮洋红色颜料的情况下,树脂的最佳用量限定为基于颜料重量的 20-39%。在任一情况下,如果树脂含量小于这些范围,分散稳定性将恶化,而如果树脂含量大于这些范围,则油墨粘度将受到不利的影响。

在将颜料直接分散到阳离子聚合物(分散介质)中的对比实施例 1-3 情况下,可以确定在加速加热测试中所有颜料分散体都将固化或者粘度增加。其原因可假设归因于颜料、树脂和分散介质之间的反应。

此外可以确定,即使将前述胶囊化颜料和分散方法用于下面的阳离子聚合物,也可以确保粘度和颗粒直径的稳定性。

OXT(二[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲基醚: OXT-221(商标名); Toa Gosei Co. Ltd.); 和

CHV(环己烷二甲醇二乙烯醚: Rapicure CHVE(商标名); ISP Japan Co. Ltd.)

#### (实施例 VI)

当静置实施例 II 所制备的颜料分散体 II-K(30)时,其粘度从初始粘度 72.3mPa·s 增至粘度为 85.4mPa·s。但当向颜料分散体中加入比例为基于分散介质(C3000)总量 0.5%的二甲基苯胺(DA)时,可以抑制粘度的增加。这种情况下,可以在颜料分散体静置 6 个月以后控制其粘度为 76.0mPa·s,从而显示出优异的稳定性。

还发现即使在含二氧化苧烯的系统中,加入碱性化合物作为粘度稳定剂也是有效的。

#### (实施例 VII: 制备液体油墨)

通过从表 1-3 所示分散体中选择优异的样品,用下表 7 所示的配方配制数种液体油墨。表 7 中,作为分散介质 2 包括在内的 OXT 是前述氧杂环丁烷化合

物, (二[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲基醚: OXT-221(商标名); Toa Gosei Co. Ltd.)。此外, 关于光致酸生成剂 PAG, 事实上采用 UVACURE1591(苯基硫六氟磷酸酯基镨盐混合物的 50% 碳酸丙烯酯溶液; Daicel UCB Co. Ltd.)。顺便地, 向含 C3000 的系统中, 以基于光致酸生成剂 10% 的比例加入 DMA 作为稳定剂。在任一样品中, 将颜料的含量调节为基于可与酸聚合的化合物(分散介质)的 5 重量%。

此外, 用对比实施例 1-3 的分散液体制备对比实施例 5 和 6 的液体油墨。

表7

液体油墨	微胶囊颜料		分散介质1(加入量)	分散介质(2)加入量	光致酸生成剂的量
	种类	加入量			
VII-K(30)	II-K(30)	18.5	C3000(31.5)	SR-(NPG)(50)	8
VII-Y(30)	II-Y(30)	18.5	C3000(31.5)	SR-(NPG)(50)	8
VII-C(30)	II-C(30)	18.5	C3000(31.5)	SR-(NPG)(50)	8
VII-M(30)	II-M(30)	18.5	C3000(31.5)	SR-(NPG)(50)	8
IX-K(30)	III-K(30)	20	CHDV(80)	无	8
IX-Y(30)	III-Y(30)	20	CHDV(80)	无	8
IX-C(30)	III-C(30)	20	CHDV(80)	无	8
IX-M(30)	III-M(30)	20	CHDV(80)	无	8
X-K(30)	IV-K(30)	18.5	SR-NPG(31.5)	OXT(50)	8
X-K(30)OXT	III-K(30)OXT	20	SR-NPG(50)	OXT(30)	8
X-K(30)V	III-K(30)V	20	CHV(30)	OXT(50)	8
X-Y(30)	IV-Y(30)	18.5	SR-NPG(31.5)	OXT(50)	8
X-C(30)	IV-C(30)	18.5	SR-NPG(31.5)	OXT(50)	8
X-M(30)	IV-M(30)	18.5	SR-NPG(31.5)	OXT(50)	8
对比实施例4	对比实施例1	18.5	C3000(31.5)	SR-NPG(50)	8
对比实施例5	对比实施例2	20	CHDV(80)	无	8
对比实施例6	对比实施例3	18.5	SR-NPG(31.5)	OXT(50)	8

表7中的胶囊化颜料和分散介质1和2的混合比例是基于液体油墨组合物的重量的,将液体油墨组合物的重量设为100,而且其中排除了光致酸生成剂的重量的。

接下来,通过使用表1所示的喷墨记录装置进行各液体油墨的性能测试。

表7所示的液体油墨可以按原状使用,或者将其处理后使用,该处理中将液体油墨在15000G下离心分离20分钟,并取90%的上层清液使用。关于记录介质2,采用普通的铜版纸。关于光源5,采用输出为230W的超高压水银灯,并将其曝光量设定为 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。此外,记录头4的温度保持在 $45^\circ\text{C}$ 温度。关于加热机构6,采用600W红外陶瓷加热器。

测量如此形成的油墨层的铅笔硬度、印刷稳定性、耐溶剂性和图像质量,结果示于下表8中。

印刷稳定性由每24小时内的释放错误频率(次数)表示。但是,将2或3天内的释放错误表示的样品标记为符号“x”。对耐溶剂性进行评价,用数字1标记仅耐水的样品,用数字2标记耐水和乙醇的样品,用数字3标记耐水、乙醇和丙酮的样品。凭视力观察图像质量,对出现有任何问题的图像,指出该图像的位置。顺带地,在样品的图像中或多或少地发现轻微程度的扰动(如错向点),但该扰动程度是除非详细研究否则不能发现的情况下,将该样品定义为良。将完全没有形成任何错点的样品定义为优。

表 8

液体油墨	离心分离	铅笔硬度	印刷稳定性	耐溶剂性	印刷质量
VII-K(30)		F(H)	24	1	良
VII-K(30)	是	H	2	1	优
VII-Y(30)		F(H)	12	1	良
VII-Y(30)	是	F(H)	4	1	优
VII-C(30)		F(H)	10	1	良
VII-C(30)	是	F(H)	2	1	优
VII-M(30)		F(H)	15	1	良
VII-M(30)	是	H	3	1	优
IX-K(30)		2H	27	3	良
IX-K(30)	是	2H	3	3	优
IX-Y(30)	是	2H	5	3	优
IX-C(30)	是	2H	4	3	优
IX-M(30)	是	2H	6	3	优
X-K(30)		H	18	3	良
X-K(30)	是	H(2H)	1	3	优
X-K(30)OXT	是	H(2H)	2	3	优
X-K(30)V	是	H(2H)	4	3	优
X-Y(30)	是	H	0	3	优
X-C(30)	是	H	2	3	优
X-M(30)	是	H	5	3	优
对比实施例 4		F(H)	48→x	1	渗色
对比实施例 4	是	F(H)	45→x	1	渗色
对比实施例 5		2H	35→x	3	不均匀印刷
对比实施例 5	是	2H	36→x	3	不均匀印刷
对比实施例 6		H	44→x	3	不均匀印刷
对比实施例 6	是	H	47→x	3	不均匀印刷

如表 8 所示, 根据本发明实施例的所有油墨在印刷性能方面相对稳定, 而且所获得图像也优秀。特别地, 发现当离心分离油墨时释放稳定性将得以进一步提高。

另一方面, 对比实施例的油墨尽管初期阶段可能进行油墨的释放, 但油墨释放性的稳定性如此之差以致于随时间流逝将发生释放问题如堵塞喷头。

用由 III-K(30)OXT 构成的 OXT 颜料分散体代替由 IV-K(30)构成的 SR-NPG 颜料分散体, 该 OXT 颜料用于制备油墨(X-K(30), X-K(30)OXT), 其中, 将颜料的最终含量调节为和分散介质组合物的含量相同。当将该油墨用于印刷时, 可以保持印刷的稳定性。

#### (实施例 IX)

为了提高油墨的灵敏度, 将表 7 所示组合物中的光致酸生成剂比例增至两倍(16%), 以制备多种油墨, 然后将其静置两月, 并用粒度分析仪测量颗粒直径分布。其结果是, 发现粒度为 3-4 $\mu\text{m}$  的颗粒增加。过滤并分析这些油墨之后, 发现光致酸生成剂中存在镧盐的晶体。

当以基于分散介质总重量的 0.5-3% 的比例, 向具有与上述相同组成的液体油墨中加入 MEK 或 MPK 时, 没有发现前述晶体的沉淀。

#### (对比实施例)

以 30 重量% 的比例向表面改性颜料 I-K 中加入具有端氨基的聚酯树脂(Solsperse, Avisia Co. Ltd.), 得到一种混合物, 然后再将混合物加到由异丙醇(IPA)构成的预分散介质中。已知该 IPA 具有高极性, 因为因羟基的存在使得它的溶解性参数为约 23.5MPa<sup>1/2</sup>。

在用均质器使所得混合物经历初分散处理之后, 用 0.3mm 直径的氧化锆和砂磨机使所得分散体经历回流处理, 以制得一种分散体前体。进一步地, 向该分散体前体中加入等量的由 SR-NPG 构成的主分散介质, 搅拌所产生混合物 1 小时, 然后在 50 $^{\circ}\text{C}$  温度、50mmHg 压力下搅拌加热 1 小时, 再在 5mmHg 压力下加热 3 小时以除去 IPA。其结果是, 得到一种树脂涂敷颜料分散在 SR-NPG 中的颜料分散体。

用采用了动态光散射法的粒度分析仪(HPPS; Malvern Co. Ltd.)观察颜料分散体, 发现树脂涂敷颜料的颗粒直径为 500nm 或更大, 这说明用具有极高极性的溶剂作为预分散介质是不优选的。

另一方面,以 30 重量%的比例向表面改性颜料 I-K 中加入具有端氨基的聚酯树脂(Solsperse, Avisia Co. Ltd.),得到一种混合物,然后再将混合物加到由环己烷(CH)构成的预分散介质中。已知该 CH 具有低极性,因为因分子结构使得它的溶解性参数为约 16.8MPa<sup>1/2</sup>。

在用均质器使所产生的混合物经历初分散处理之后,用 0.3mm 直径的氧化锆和砂磨机使所产生分散体经历回流处理,以制得一种分散体前体。进一步地,向该分散体前体中加入等量的由 SR-NPG 构成的主分散介质,搅拌所产生混合物 1 小时,然后在 50℃温度、50mmHg 压力下搅拌加热 1 小时,再在 5mmHg 压力下加热 3 小时以除去 CH。其结果是,得到一种树脂涂敷颜料分散在 SR-NPG 中的颜料分散体。

用采用了动态光散射法的粒度分析仪(HPPS; Malvern Co. Ltd.)观察颜料分散体,发现树脂涂敷颜料的颗粒直径为 600nm 或更大,这说明用具有极低极性的溶剂作为预分散介质是不优选的。

如上面所解释的,根据本发明的一个方面提供了一种颜料分散体和一种液体油墨前体,它们既能用于制备紫外固化型喷墨油墨,其特征在于粘度波动最小、组分稳定性优异、且不会出现分散性的恶化。根据本发明的另一个方面,提供了一种采用了用于喷墨记录的前述紫外固化型油墨的记录方法。根据本发明的另一个方面,提供了一种无错误印刷且印刷质量优异的印刷品。根据本发明的另一个方面,提供了一种制备粘度波动最小、组分稳定性优异、且不会出现分散性的恶化的颜料分散体的方法。

本领域技术人员易于意识到本发明的其它优点和变型。因此本发明在其较宽范围内不限制于这里所示出和描述的具体细节和代表实施方式。因此,在不背离由所附权利要求及其等价物所限定的总体发明概念的精神或范围内,能够作出多种变型。

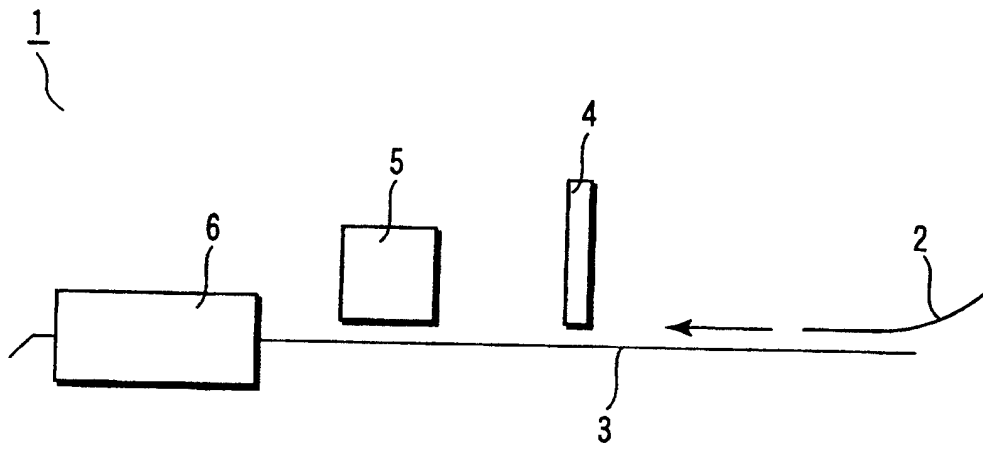


图1