



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114502665 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(21) 申请号 202080068352.4

(22) 申请日 2020.08.24

(30) 优先权数据

2019-180626 2019.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.03.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/031884 2020.08.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/065250 JA 2021.04.08

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 铃木昭太 玉国史子 滨田直佳

佐藤宪晃

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

专利代理师 周欣

(51) Int.Cl.

*C09B 33/10* (2006.01)

*C09B 67/20* (2006.01)

*C09B 67/36* (2006.01)

*C09B 67/24* (2006.01)

*C09D 11/32* (2014.01)

*D06P 1/39* (2006.01)

*D06P 1/384* (2006.01)

*D06P 5/30* (2006.01)

权利要求书3页 说明书47页

(54) 发明名称

着色树脂粒子分散物、油墨、油墨组、喷墨印  
染方法、油溶性染料的制造方法及印染物

(57) 摘要

一种着色树脂粒子分散物、油墨、油墨组、喷  
墨印染方法及印染物,所述着色树脂粒子分散物  
含有水和着色树脂粒子,所述着色树脂粒子包含  
含有亲水性基团的聚合物P和油溶性染料,油溶  
性染料包含油溶性染料(D),油溶性染料(D)由水  
溶性的反应性染料被碳原子数4以上的烷基修饰  
而成或酸性染料中的抗衡阳离子被含有碳原子  
数4以上的烷基的有机阳离子交换而成。

1. 一种着色树脂粒子分散物,其含有:

水;及

着色树脂粒子,包含含有亲水性基团的聚合物P和油溶性染料,

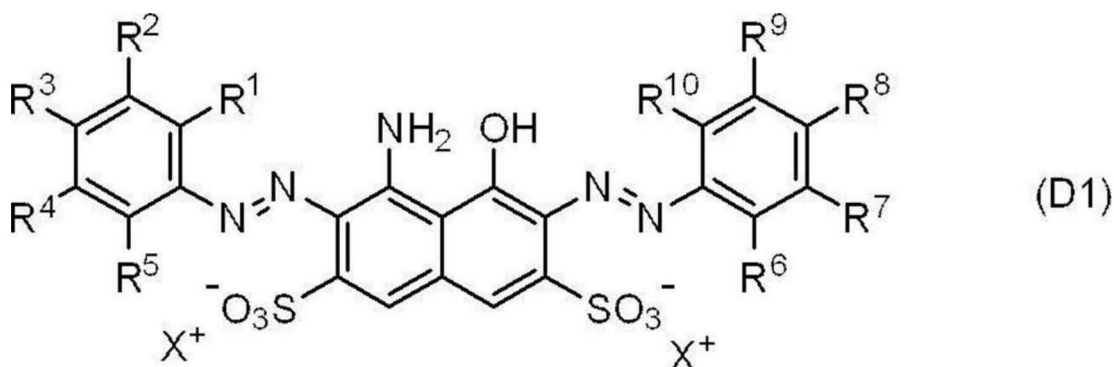
所述油溶性染料包含油溶性染料(D),所述油溶性染料(D)由水溶性的反应性染料被碳原子数4以上的烷基修饰而成或酸性染料中的抗衡阳离子被含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子交换而成。

2. 一种着色树脂粒子分散物,其含有:

水;及

着色树脂粒子,包含油溶性染料和含有亲水性基团的聚合物P,

所述油溶性染料包含由下述式(D1)表示的油溶性染料(D1),



式(D1)中,

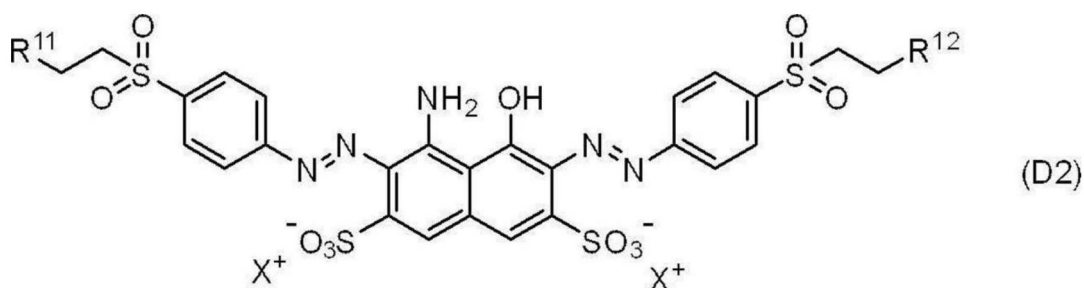
$R^1 \sim R^{10}$ 分别独立地表示可以包含氧原子、氮原子、硫原子或者氯原子的碳原子数1~60的烃基、氢原子、氯原子、硝基、氨基、磺基或磺基的盐,

两个 $X^+$ 表示无机阳离子或有机阳离子,

其中,满足下述条件中的至少一者: $R^1 \sim R^{10}$ 中的至少一个为含有碳原子数4以上的烷基的基团、及两个 $X^+$ 中的至少一个为含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子。

3. 根据权利要求2所述的着色树脂粒子分散物,其中,

所述油溶性染料(D1)为由下述式(D2)表示的油溶性染料(D2),



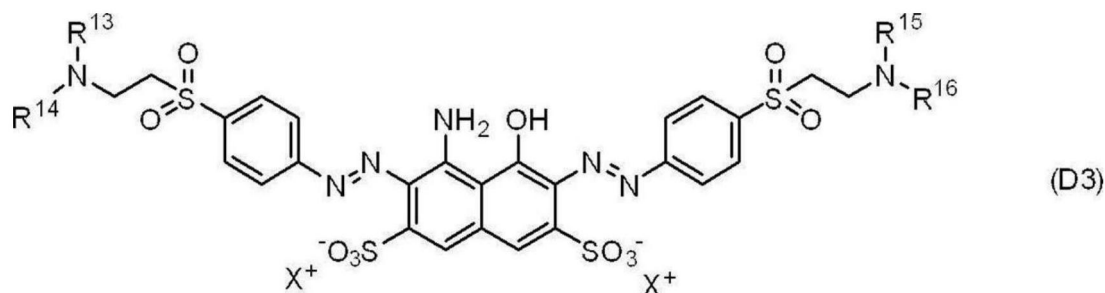
式(D2)中,

$R^{11}$ 及 $R^{12}$ 分别独立地表示可以包含氧原子、氮原子或者硫原子的碳原子数1~50的烃基,两个 $X^+$ 表示无机阳离子或有机阳离子,

其中,满足下述条件中的至少一者: $R^{11}$ 及 $R^{12}$ 中的至少一个为含有碳原子数4以上的烷基的基团、及两个 $X^+$ 中的至少一个为含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子。

4. 根据权利要求2或3所述的着色树脂粒子分散物,其中,

所述油溶性染料 (D1) 为由下述式 (D3) 表示的油溶性染料 (D3),



式 (D3) 中,

$R^{13} \sim R^{16}$  分别独立地表示可以包含氧原子、氮原子或者硫原子的碳原子数 1~25 的烷基或氢原子,

两个  $X^+$  表示无机阳离子或有机阳离子,

其中, 满足下述条件中的至少一者:  $R^{13} \sim R^{16}$  中的至少一个为含有碳原子数 4 以上的烷基的基团、及两个  $X^+$  中的至少一个为含有碳原子数 4 以上的烷基的有机阳离子。

5. 根据权利要求 4 所述的着色树脂粒子分散物, 其中,

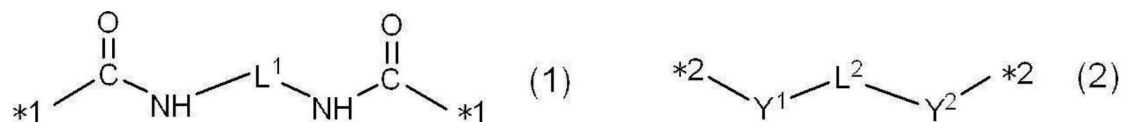
所述式 (D3) 中,

$R^{13} \sim R^{16}$  中的至少一个为含有碳原子数 4 以上的烷基的基团,

两个  $X^+$  分别为  $K^+$  或  $Na^+$ 。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的着色树脂粒子分散物, 其中,

所述含有亲水性基团的聚合物 P 还含有由下述式 (1) 表示的结构单元及由下述式 (2) 表示的结构单元,



式 (1) 中,

$L^1$  表示烃基,

两个 \*1 分别表示键合位置,

式 (2) 中,

$L^2$  表示可以包含氧原子、氮原子或硫原子的碳原子数 2~50 的烃基、或者由聚醚链、聚酯链、聚己内酯链、聚碳酸酯链、聚丁二烯链、聚异戊二烯链或聚烯烃链构成的数均分子量为 500 以上的聚合物链,

$Y^1$  及  $Y^2$  分别独立地表示 -O-、-S- 或 -NRz-,

Rz 表示氢原子或碳原子数 1~20 的烃基,

两个 \*2 分别表示键合位置。

7. 根据权利要求 6 所述的着色树脂粒子分散物, 其中,

所述式 (2) 中的所述  $L^2$  为由聚碳酸酯链或聚醚链构成的数均分子量 500 以上的聚合物链。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的着色树脂粒子分散物, 其中,

所述含有亲水性基团的聚合物 P 的玻璃化转变温度为 50℃ 以下。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的着色树脂粒子分散物, 其中,

所述含有亲水性基团的聚合物P中的所述亲水性基团为选自由羧基及羧基的盐组成的组中的至少一种。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的着色树脂粒子分散物, 其中,

所述含有亲水性基团的聚合物P的重均分子量为8000~30000。

11. 一种油墨, 其含有权利要求1至10中任一项所述的着色树脂粒子分散物。

12. 根据权利要求11所述的油墨, 其用作喷墨油墨。

13. 根据权利要求11或12所述的油墨, 其用作印染用油墨。

14. 一种油墨组, 其具备两种以上的油墨,

所述两种以上的油墨中的至少一种为权利要求11至13中任一项所述的油墨。

15. 一种喷墨印染方法, 其包括下述工序:

通过喷墨法将权利要求11至13中任一项所述的油墨赋予到布帛的工序; 及

通过对被赋予了所述油墨的所述布帛实施热处理来得到印染物的工序。

16. 一种油溶性染料的制造方法, 其包括通过方法(1)或方法(2)得到油溶性染料的工序, 在所述方法(1)中, 使水溶性的反应性染料与包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的伯胺化合物、包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的仲胺化合物、包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的羟基化合物或者包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的硫醇化合物进行反应, 在所述方法(2)中, 使酸性染料与包含含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子的盐进行反应。

17. 一种印染物, 其具备: 布帛及图像,

所述图像包含油溶性染料(D)和含有亲水性基团的聚合物P, 所述油溶性染料(D)由水溶性的反应性染料被碳原子数4以上的烷基修饰而成或酸性染料中的抗衡阳离子被含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子交换而成。

## 着色树脂粒子分散物、油墨、油墨组、喷墨印染方法、油溶性染料的制造方法及印染物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种着色树脂粒子分散物、油墨、油墨组、喷墨印染方法、油溶性染料的制造方法及印染物。

### 背景技术

[0002] 关于通过喷墨法形成图像的技术,正在进行各种研究。近年来,还进行通过喷墨法对布帛形成图像。该方式的图像形成称为喷墨印染。

[0003] 例如,在专利文献1中,作为最适合于耐水性优异、耐光性及保存稳定性优异的喷墨记录方式的喷墨记录用油墨,公开有一种喷墨记录用水性油墨,其特征不在于,在以水、色素及树脂为主成分的油墨中,至少含有一种具有特定结构的偶氮色素。

[0004] 并且,在专利文献2中,作为保存稳定性及连续印刷稳定性优异、固化的油墨不会因擦拭维护而对喷头造成负担、对印刷环境及印刷设备友好且能够得到良好的印染物的喷墨印染用油墨组合物,公开有一种喷墨印染用油墨组合物,其含有:(A)在具有羟基作为取代基的内酯结构的有机酸中,一个以上的羟基被碱氯化的内酯结构的有机酸;(B)着色剂;(C)苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物;(D)甘油;及(E)聚氨酯树脂。

[0005] 专利文献1:日本特开2002-20661号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2018-150401号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的技术课题

[0008] 在使用含有色材及水的油墨(即水性油墨)的图像形成中,有时要求形成光学浓度更优异的图像。

[0009] 为了提高图像的光学浓度,认为使用具有油溶性的染料(即油溶性染料)作为油墨中的色材的方式是有效的。认为,当使用含有油溶性染料的油墨在记录介质形成图像时,能够使油溶性染料以高密度凝聚在记录介质的表面和/或表层部分,因此能够形成光学浓度优异的图像。

[0010] 然而,含有油溶性染料及水的油墨,有时其保存稳定性差。

[0011] 从以上的观点而言,认为期望提供一种能够形成光学浓度优异的图像且保存稳定性也优异的水性油墨。

[0012] 本发明的一方式的课题在于,提供一种能够形成光学浓度优异的图像且保存稳定性也优异的着色树脂粒子分散物及油墨。

[0013] 本发明的另一方式的课题在于,提供一种具备上述油墨的油墨组及使用上述油墨的喷墨印染方法。

[0014] 本发明的又另一方式的课题在于,提供一种油溶性染料的制造方法,该制造方法能够制造适合作为上述着色树脂粒子分散物中的染料的油溶性染料。

[0015] 本发明的又另一方式的课题在于,提供一种具有光学浓度优异的图像的印染物。

[0016] 用于解决技术课题的手段

[0017] 用于解决课题的具体方法包括以下方式。

[0018] <1>一种着色树脂粒子分散物,其含有:

[0019] 水;及

[0020] 着色树脂粒子,包含含有亲水性基团的聚合物P和油溶性染料,

[0021] 油溶性染料包含油溶性染料(D),所述油溶性染料(D)由水溶性的反应性染料被碳原子数4以上的烷基修饰而成或酸性染料中的抗衡阳离子被含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子交换而成。

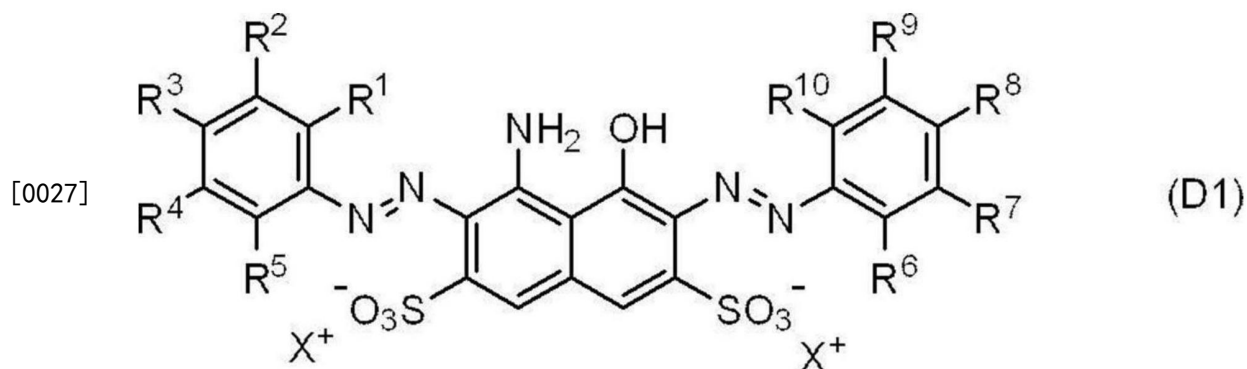
[0022] <2>一种着色树脂粒子分散物,其含有:

[0023] 水;及

[0024] 着色树脂粒子,包含油溶性染料和含有亲水性基团的聚合物P,

[0025] 油溶性染料包含由下述式(D1)表示的油溶性染料(D1)。

[0026] [化学式1]



[0028] 式(D1)中,

[0029]  $R^1 \sim R^{10}$  分别独立地表示可以包含氧原子、氮原子、硫原子或者氯原子的碳原子数1~60的烃基、氢原子、氯原子、硝基、氨基、磺基或磺基的盐,

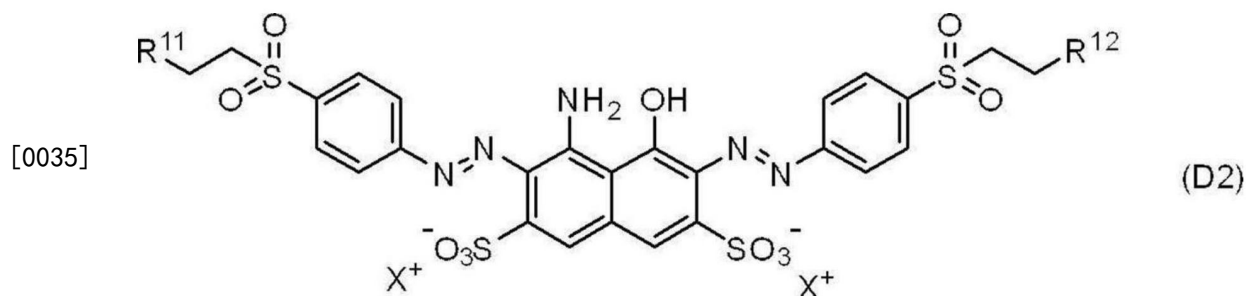
[0030] 两个 $X^+$ 表示无机阳离子或有机阳离子,

[0031] 其中,满足 $R^1 \sim R^{10}$ 中的至少一个为含有碳原子数4以上的烷基的基团、及两个 $X^+$ 中的至少一个为含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子当中的至少一者。

[0032] <3>根据<2>所述的着色树脂粒子分散物,其中,

[0033] 油溶性染料(D1)为由下述式(D2)表示的油溶性染料(D2)。

[0034] [化学式2]



[0036] 式(D2)中,

[0037]  $R^{11}$ 及 $R^{12}$ 分别独立地表示可以包含氧原子、氮原子或者硫原子的碳原子数1~50的烃基，

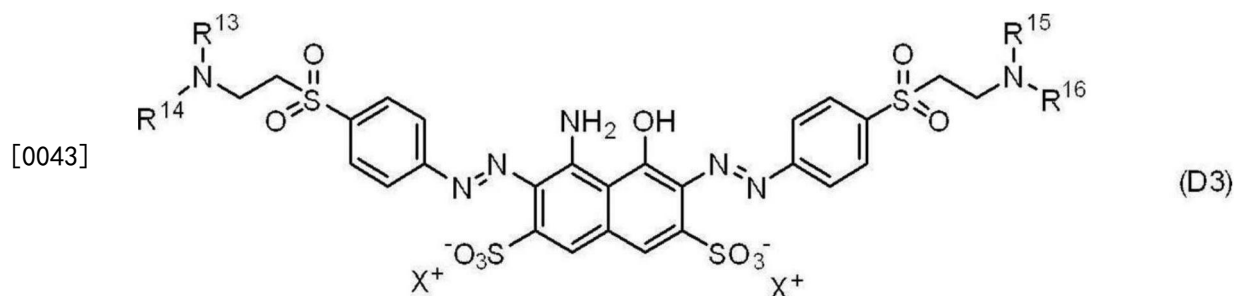
[0038] 两个 $X^+$ 表示无机阳离子或有机阳离子，

[0039] 其中，满足 $R^{11}$ 及 $R^{12}$ 中的至少一个为含有碳原子数4以上的烷基的基团、及两个 $X^+$ 中的至少一个为含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子当中的至少一者。

[0040] <4>根据<2>或<3>所述的着色树脂粒子分散物，其中，

[0041] 油溶性染料(D1)为由下述式(D3)表示的油溶性染料(D3)。

[0042] [化学式3]



[0044] 式(D3)中，

[0045]  $R^{13}$ ~ $R^{16}$ 分别独立地表示可以包含氧原子、氮原子或者硫原子的碳原子数1~25的烃基或氢原子，

[0046] 两个 $X^+$ 表示无机阳离子或有机阳离子，

[0047] 其中，满足 $R^{13}$ ~ $R^{16}$ 中的至少一个为含有碳原子数4以上的烷基的基团、及两个 $X^+$ 中的至少一个为含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子当中的至少一者。

[0048] <5>根据<4>所述的着色树脂粒子分散物，其中，

[0049] 式(D3)中，

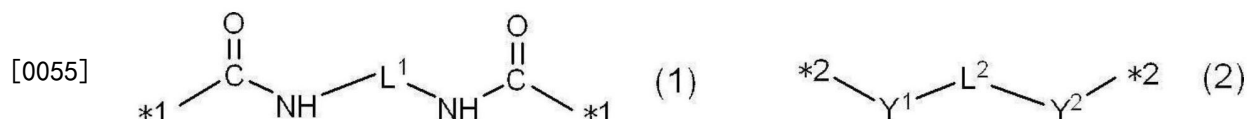
[0050]  $R^{13}$ ~ $R^{16}$ 中的至少一个为含有碳原子数4以上的烷基的基团，

[0051] 两个 $X^+$ 各为 $K^+$ 或 $Na^+$ 。

[0052] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的着色树脂粒子分散物，其中，

[0053] 含有亲水性基团的聚合物P还含有由下述式(1)表示的结构单元及由下述式(2)表示的结构单元。

[0054] [化学式4]



[0056] 式(1)中，

[0057]  $L^1$ 表示烃基，

[0058] 两个\*1分别表示键合位置。

[0059] 式(2)中，

[0060]  $L^2$ 表示可以包含氧原子、氮原子或硫原子的碳原子数2~50的烃基、或者由聚醚链、聚酯链、聚己内酯链、聚碳酸酯链、聚丁二烯链、聚异戊二烯链或聚烯烃链构成的数均分子量为500以上的聚合物链，

- [0061]  $Y^1$ 及 $Y^2$ 分别独立地表示-O-、-S-或-NR<sub>Z</sub>-，
- [0062] R<sub>Z</sub>表示氢原子或碳原子数1~20的烃基，
- [0063] 两个\*2分别表示键合位置。
- [0064] <7>根据<6>所述的着色树脂粒子分散物，其中，
- [0065] 式(2)中的L<sup>2</sup>为由聚碳酸酯链或聚醚链构成的数均分子量500以上的聚合物链。
- [0066] <8>根据<1>~<7>中任一项所述的着色树脂粒子分散物，其中，
- [0067] 含有亲水性基团的聚合物P的玻璃化转变温度为50℃以下。
- [0068] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的着色树脂粒子分散物，其中，
- [0069] 含有亲水性基团的聚合物P中的亲水性基团为选自包括羧基及羧基的盐的组中的至少一种。
- [0070] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的着色树脂粒子分散物，其中，
- [0071] 含有亲水性基团的聚合物P的重均分子量为8000~30000。
- [0072] <11>一种油墨，其含有<1>至<10>中任一项所述的着色树脂粒子分散物。
- [0073] <12>根据<11>所述的油墨，其用作喷墨油墨。
- [0074] <13>根据<11>或<12>所述的油墨，其用作印染用油墨。
- [0075] <14>一种油墨组，其具备两种以上的油墨，
- [0076] 两种以上的油墨中的至少一种为<11>至<13>中任一项所述的油墨。
- [0077] <15>一种喷墨印染方法，其包括：
- [0078] 通过喷墨法将<11>至<13>中任一项所述的油墨赋予到布帛的工序；及
- [0079] 通过对被赋予油墨的布帛实施热处理来得到印染物的工序。
- [0080] <16>一种油溶性染料的制造方法，其包括通过方法(1)或方法(2)得到油溶性染料的工序，在所述方法(1)中使水溶性的反应性染料与包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的伯胺化合物、包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的仲胺化合物、包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的羟基化合物或者包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的硫醇化合物进行反应，在所述方法(2)中使酸性染料与包含含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子的盐进行反应。
- [0081] <17>一种印染物，其具备：布帛及图像，
- [0082] 图像包含油溶性染料(D)和含有亲水性基团的聚合物P，所述油溶性染料(D)由水溶性的反应性染料被碳原子数4以上的烷基修饰而成或酸性染料中的抗衡阳离子被含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子交换而成。
- [0083] 发明效果
- [0084] 根据本发明的一方式，提供一种能够形成光学浓度优异的图像且保存稳定性也优异的着色树脂粒子分散物及油墨。
- [0085] 根据本发明的另一方式，提供一种具备上述油墨的油墨组及使用上述油墨的喷墨印染方法。
- [0086] 根据本发明的又另一方式，提供一种油溶性染料的制造方法，该制造方法能够制造适合作为上述着色树脂粒子分散物中的染料的油溶性染料。
- [0087] 根据本发明的又另一方式，提供一种具备光学浓度优异的图像的印染物。



## 具体实施方式

[0088] 在本发明中,使用“~”表示的数值范围表示包括记载于“~”的前后的数值来分别作为最小值及最大值的范围。

[0089] 在本发明中,当组合物中存在多个对应于各成分的物质,若无特别说明,则组合物中的各成分的量表示组合物中存在的多个物质的总量。

[0090] 在本发明中阶段性地记载的数值范围中,记载于某一数值范围内的上限值或下限值可以替换成其他阶段性地记载的数值范围的上限值或下限值,并且,也可以替换成实施例中所示的值。

[0091] 在本发明中,“工序”一词不仅包括独立的工序,即使在无法与其他工序明确地区分的情况下,只要可实现该工序的预期目的,则也包括在本用语中。

[0092] 本发明中,“图像”是指使用印染用油墨所形成的整个膜(包括涂膜)。

[0093] 本发明中的“图像”的概念中也包括实心图像(solid image)。

[0094] (着色树脂粒子分散物(第1方式))

[0095] 本发明的第1方式的着色树脂粒子分散物含有:

[0096] 水;及

[0097] 着色树脂粒子,包含含有亲水性基团的聚合物P和油溶性染料,

[0098] 油溶性染料包含油溶性染料(D),所述油溶性染料(D)由水溶性的反应性染料被碳原子数4以上的烷基修饰而成或酸性染料中的抗衡阳离子被含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子交换而成。

[0099] 本发明中,“水溶性”是指,对25℃的蒸留水100g的溶解量超过1g,“水不溶性”是指,对25℃的蒸留水100g的溶解量为1g以下。

[0100] 本发明中,“油溶性染料”是指,对20℃下的甲基乙基酮的溶解度(以下,也称为“MEK溶解度”)为5质量%以上的染料。

[0101] 以下,有时将水溶性的反应性染料用碳原子数4以上的烷基修饰而得到油溶性染料(D)表现为“油溶化水溶性的反应性染料”,并且有时将酸性染料中的抗衡阳离子被交换为含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子而得到油溶性染料(D)表现为“油溶化酸性染料”。

[0102] 作为油溶性染料,优选具有水不溶性的染料、即对20℃下的蒸留水100g的溶解量为1g以下的染料。

[0103] 第1方式的着色树脂粒子分散物能够形成光学浓度优异的图像且保存稳定性也优异。

[0104] 认为能够形成光学浓度优异的图像的原因在于,通过水溶性的反应性染料或酸性染料被油溶化而成的油溶性染料(D)具有油溶性,从而油溶性染料(D)以高密度凝聚在记录介质(例如布帛)的表面和/或表层部分。

[0105] 另一方面,含有油溶性染料及水的油墨有时其保存稳定性较差。

[0106] 然而,第1方式的着色树脂粒子分散物的保存稳定性也优异。

[0107] 作为可以得到保存稳定性的效果的第一个因素,认为,通过着色树脂粒子包含含有亲水性基团的聚合物P,在第1方式的着色树脂粒子分散物中着色树脂粒子的分散稳定性得到确保。

[0108] 作为可以得到保存稳定性的效果的第二因素,认为:作为油溶性染料(D)的原料的水溶性的反应性染料及酸性染料中原本含有亲水性基团,而油溶性染料(D)也含有该亲水性基团(即,着色树脂粒子中所含有的油溶性染料(D)具有自分散性)。

[0109] 认为这两个因素相结合而发挥上述的着色树脂粒子分散物的保存稳定性的效果。

[0110] 另外,后述的实施例中,作为着色树脂粒子分散物的保存稳定性的指标,对含有着色树脂粒子分散物的油墨的吐出性及保存稳定性进行了评价。

[0111] 以下,对第1方式的着色树脂粒子分散物中可以含有的各成分进行说明。

[0112] <水>

[0113] 第1方式的着色树脂粒子分散物含有水。

[0114] 第1方式的着色树脂粒子分散物中的水的含量,相对于第1方式的着色树脂粒子分散物的总量,例如为40质量%以上,优选为50质量%以上,进一步优选为60质量%以上。

[0115] 水的含量的上限取决于第1方式的着色树脂粒子分散物中的固体成分的量,但是相对于第1方式的着色树脂粒子分散物的总量,例如为90质量%。

[0116] <着色树脂粒子>

[0117] 第1方式的着色树脂粒子分散物含有着色树脂粒子。

[0118] 着色树脂粒子包含含有亲水性基团的聚合物P和油溶性染料。

[0119] (油溶性染料(D))

[0120] 油溶性染料包含油溶性染料(D)。

[0121] 油溶性染料(D)由水溶性的反应性染料被碳原子数4以上的烷基修饰而成或酸性染料中的抗衡阳离子被含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子交换而成。

[0122] 油溶性染料(D)中,碳原子数4以上的烷基的碳原子数优选4~25,更优选4~20,进一步优选4~12,进一步优选4~10。

[0123] 碳原子数4以上的烷基可以是直链烷基,也可以是支链烷基。

[0124] 在本发明中,当然,水溶性的反应性染料具有水溶性,而酸性染料也具有水溶性。

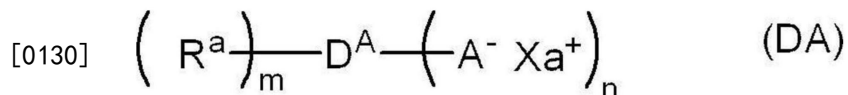
[0125] 水溶性的反应性染料及酸性染料均不具有油溶性。

[0126] -水溶性的反应性染料-

[0127] 作为油溶性染料(D)的原料的一方式的水溶性的反应性染料,优选为包含含有染料骨架的阴离子、抗衡阳离子及反应性基团的染料。

[0128] 作为水溶性的反应性染料,优选为下述水溶性的反应性染料(DA)。

[0129] [化学式5]



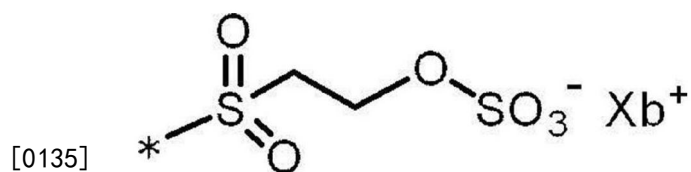
[0131] 水溶性的反应性染料(DA)中, $D^A$ 表示具有染料骨架的(m+n)价有机基团, $R^a$ 表示反应性基团, $A^-$ 表示阴离子性基团, $Xa^+$ 表示作为抗衡阳离子的氢离子( $H^+$ )或碱金属离子,m表示1以上的整数,n为1以上的整数。

[0132] 作为 $D^A$ 优选为具有偶氮染料骨架的(m+n)价有机基团,更优选为具有双偶氮染料骨架的(m+n)价有机基团。

[0133] 作为 $R^a$ 优选为下述反应性基团(R1)。反应性基团(R1)中, $Xb^+$ 表示氢离子或碱金属

离子,\*表示键合位置。

[0134] [化学式6]



(R1)

[0136] 水溶性的反应性染料 (DA) 中,作为由A<sup>-</sup>表示的阴离子性基团,优选为磺酸根基 (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>基) 或羧酸根基 (-COO<sup>-</sup>基)。

[0137] 水溶性的反应性染料 (DA) 中,作为由Xa<sup>+</sup>表示的碱金属离子优选为Na<sup>+</sup>或K<sup>+</sup>。

[0138] 水溶性的反应性染料 (DA) 中,m优选为1~4的整数,更优选为1~3的整数,进一步优选为1或2,进一步优选为2。

[0139] 水溶性的反应性染料 (DA) 中,n优选为1~4的整数,更优选为1~3的整数,进一步优选为1或2,进一步优选为2。

[0140] 作为水溶性的反应性染料,能够从比色指数 (C.I.) 编号中使用“Reactive”的一词的水溶性的反应性染料中适当选择使用。

[0141] 作为该水溶性的反应性染料的具体例,例如,可以举出:

[0142] C.I.Reactive Black 5、14;

[0143] C.I.Reactive Yellow 15、17、23、24、37、42、57、76、145、160、167;

[0144] C.I.Reactive Orange 7、15、16、56、72、74、82、107;

[0145] C.I.Reactive Red 21、22、23、35、106、111、112、113、114、174、180、194、195、222、223;

[0146] C.I.Reactive Violet 4、5、22;

[0147] C.I.Reactive Blue 19、21、27、28、38、147、194、221、222、231;

[0148] C.I.Reactive Brown 21、46;

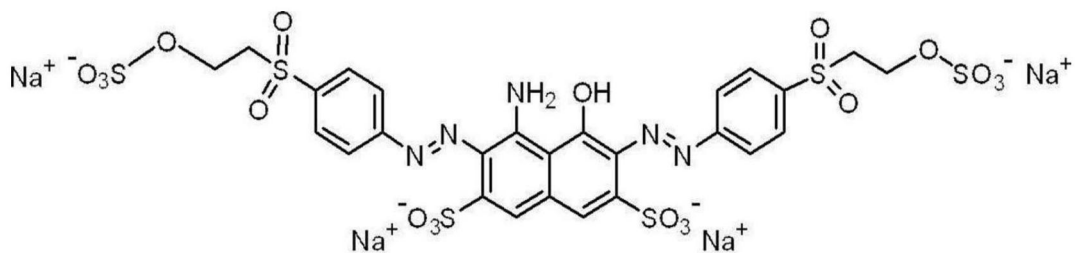
[0149] 等。

[0150] 这些具体例均相当于水溶性的反应性染料 (DA)。

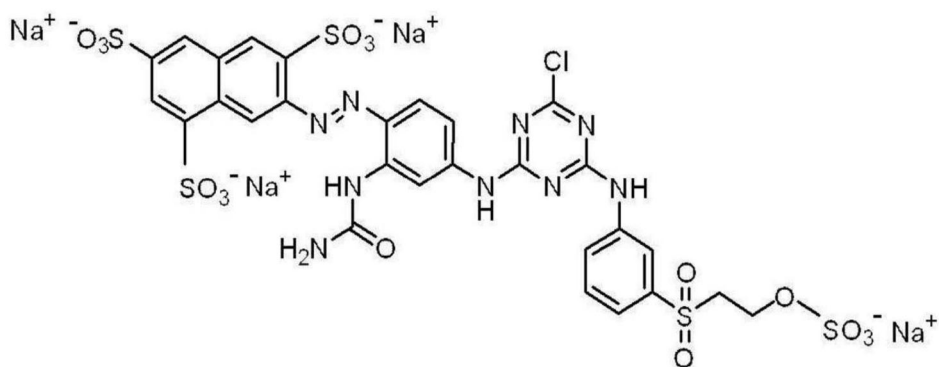
[0151] 例如,C.I.Reactive Black 5、C.I.Reactive Yellow 145、C.I.Reactive Orange 72及C.I.Reactive Red 195的结构如下。

[0152] 以下,有时省略“C.I.”的标记。

[0153] [化学式7]

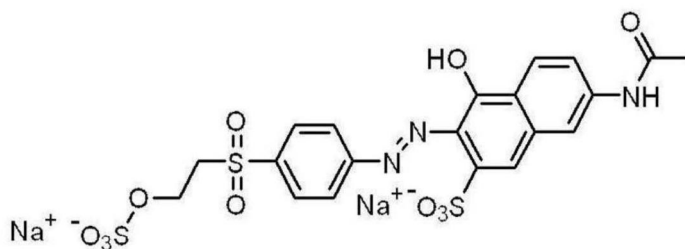


Reactive Black 5

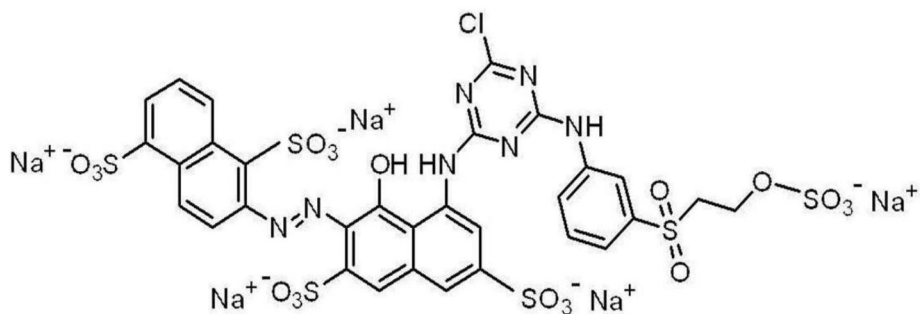


Reactive Yellow 145

[0154]



Reactive Orange 72



Reactive Red 195

[0155] -水溶性的反应性染料的油溶化-

[0156] 如前述,水溶性的反应性染料的油溶化是通过用碳原子数4以上的烷基修饰水溶性的反应性染料来进行的。

[0157] 在此,“用碳原子数4以上的烷基修饰水溶性的反应性染料”优选通过将水溶性的

反应性染料中的反应性基团的一部分(优选反应性基团(R1)中的 $-\text{OSO}_3^-\text{Xb}^+$ )取代为含有碳原子数4以上的烷基的基团来进行。

[0158] 作为含有碳原子数4以上的烷基的基团整体的碳原子数,优选4~60,更优选4~50,进一步优选4~30,进一步优选4~25。

[0159] 作为含有碳原子数4以上的烷基的基团,可以举出仲氨基、叔氨基、可以被取代的烷氧基或可以被取代的硫烷基。

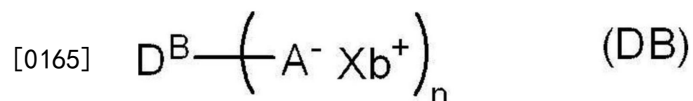
[0160] 作为含有碳原子数4以上的烷基的基团,从油溶化的反应性优异、能够进一步抑制水溶性的副产物的生成的方面考虑,优选仲氨基或叔氨基。

[0161] -酸性染料-

[0162] 作为油溶性染料(D)的原料的另一方式的酸性染料,优选为包含含有染料骨架的阴离子及抗衡阳离子的染料。

[0163] 作为酸性染料优选为下述酸性染料(DB)。

[0164] [化学式8]



[0166] 酸性染料(DB)中, $\text{D}^{\text{B}}$ 表示具有染料骨架的n价有机基团, $\text{A}^-$ 表示阴离子性基团, $\text{Xb}^+$ 表示作为抗衡阳离子的氢离子( $\text{H}^+$ )或碱金属离子,n表示1以上的整数。

[0167] 酸性染料(DB)中的 $\text{D}^{\text{B}}$ 、 $\text{A}^-$ 、 $\text{Xb}^+$ 及n的优选方式分别与水溶性反应染料(DA)中的 $\text{D}^{\text{A}}$ 、 $\text{A}^-$ 、 $\text{Xa}^+$ 及n的优选方式相同。

[0168] 作为酸性染料,能够从比色指数(C.I.)编号中使用“Acid”一词的酸性染料中适当选择使用。

[0169] 作为酸性染料的具体例,例如,可以举出:

[0170] C.I.Acid Black 1、2、3、24、24:1、26、31、50、52、52:1、58、60、63、63S、107、109、112、119、132、140、155、172、187、188、194、207、222;

[0171] C.I.Acid Yellow 1、3、6、11、17、18、19、23、25、36、38、40、40:1、42、44、49、59、59:1、61、65、67、72、73、79、99、104、159、169、176、184、193、200、204、207、215、219、219:1、220、230、232、235、241、242、246;

[0172] C.I.Acid Orange 3、7、8、10、19、22、24、51、51S、56、67、74、80、86、87、88、89、94、95、107、108、116、122、127、140、142、144、149、152、156、162、166、168;

[0173] C.I.Acid Red 1、6、8、9、13、18、27、35、37、52、54、57、73、82、88、97、97:1、106、111、114、118、119、127、131、138、143、145、151、183、195、198、211、215、217、225、226、249、251、254、256、257、260、261、265、266、274、276、277、289、296、299、315、318、336、337、357、359、361、362、364、366、399、407、415、447;

[0174] C.I.Acid Violet 17、19、21、42、43、47、48、49、54、66、78、90、97、102、109、126;

[0175] C.I.Acid Blue 1、7、9、15、23、25、40、61:1、62、72、74、80、83、90、92、103、104、112、113、114、120、127、127:1、128、129、138、140、142、156、158、171、182、185、193、199、201、203、204、205、207、209、220、221、224、225、229、230、239、258、260、264、277:1、278、279、280、284、290、296、298、300、317、324、333、335、338、342、350;

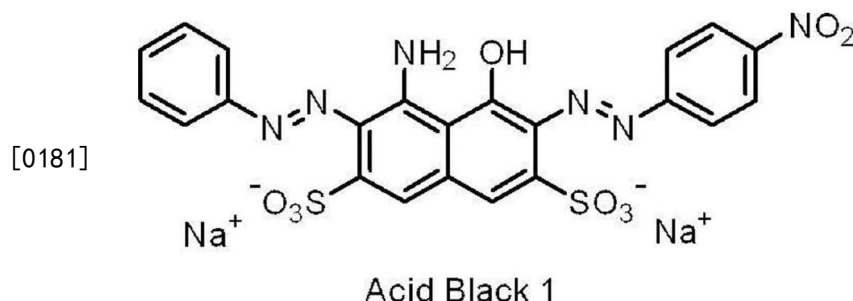
[0176] C.I.Acid Green 9、12、16、19、20、25、27、28、40、43、56、73、81、84、104、108、109;

[0177] C.I. Acid Brown 2、4、13、14、19、28、44、123、224、226、227、248、282、283、289、294、297、298、301、355、357、413；

[0178] 等。

[0179] 作为酸性染料的具体例之一的C.I. Acid Black 1 (以下,有时省略“C.I.”)的结构如下。

[0180] [化学式9]



[0182] -酸性染料的油溶化-

[0183] 酸性染料的油溶化是通过酸性染料中的抗衡阳离子被交换为含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子来进行的。

[0184] 本发明中,“酸性染料中的抗衡阳离子被含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子交换而成”是指,酸性染料中的抗衡阳离子通过抗衡阳离子交换反应被交换为含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子。

[0185] 作为含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子整体的碳原子数,优选4~60,更优选4~50,进一步优选4~30,进一步优选4~25。

[0186] 作为含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子,优选含有碳原子数4以上的烷基的有机铵离子。

[0187] 从更提高图像的光学浓度的观点而言,油溶性染料(D)优选为由水溶性的反应性染料被碳原子数4以上的烷基修饰而成的染料。

[0188] 油溶性染料(D)的分子量并无特别限制,优选为2000以下,更优选为1500以下。

[0189] 并且,油溶性染料(D)的分子量的下限还取决于染料的骨架,例如600以上,更优选为700以上。

[0190] (油溶性染料(D)的制造方法)

[0191] 作为制造油溶性染料(D)的方法,优选为以下的方法(以下,称为制法(D))。

[0192] 制法(D)包括通过方法(1)或方法(2)得到油溶性染料的工序,

[0193] 在所述方法(1)中使水溶性的反应性染料与包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的伯胺化合物、包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的仲胺化合物、包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的羟基化合物或者包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的硫醇化合物进行反应,在方法(2)中使酸性染料与包含含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子的盐进行反应。

[0194] 制法(D)根据需要可以包括其他工序。

[0195] 在得到油溶性染料的工序中所得到的油溶性染料相当于前述的油溶性染料(D)。

[0196] 在得到油溶性染料的工序中所使用的各化合物中,“碳原子数4以上的烷基”的优

选的碳原子数如上所述。

[0197] 以下,对得到油溶性染料的工序中的方法(1)及方法(2)进行说明。

[0198] -方法(1)-

[0199] 在方法(1)中,如下所述,进行水溶性的反应性染料的油溶化(即,用碳原子数4以上的烷基修饰水溶性的反应性染料),得到前述的油溶性染料(D)。

[0200] 在方法(1)中,

[0201] 使水溶性的反应性染料与

[0202] 包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的伯胺化合物

[0203] 进行反应时,作为前述的油溶性染料(D),

[0204] 可以得到具有水溶性的反应性染料中的反应性基团的一部分经取代为包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的仲氨基的结构的油溶性染料(例如,后述的实施例中的d-4~d-6)。

[0205] 作为包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的伯胺化合物整体的碳原子数,优选4~60,更优选4~50,进一步优选4~30,进一步优选4~25。

[0206] 在方法(1)中,

[0207] 使水溶性的反应性染料与

[0208] 包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的仲胺化合物

[0209] 进行反应时,作为前述的油溶性染料(D),

[0210] 可以得到具有如下结构的油溶性染料(例如,后述的实施例中的d-7~d-10),在该结构中水溶性的反应性染料中的反应性基团的一部分经取代为包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的叔氨基。

[0211] 作为包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的仲胺化合物整体的碳原子数,优选4~60,更优选4~50,进一步优选4~30,进一步优选4~25。

[0212] 在方法(1)中,

[0213] 使水溶性的反应性染料与

[0214] 包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的羟基化合物

[0215] 进行反应时,作为前述的油溶性染料(D),

[0216] 可以得到具有如下结构的油溶性染料(例如,后述的实施例中的d-2),在该结构中水溶性的反应性染料中的反应性基团的一部分(优选反应性基团(R1)中的 $-\text{OSO}_3^-\text{Xb}^+$ 。以下相同。)经取代为由含有碳原子数4以上的烷基的基团和醚键(-O-)构成的一价有机基团。

[0217] 作为包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的羟基化合物整体的碳原子数,优选4~60,更优选4~50,进一步优选4~30,进一步优选4~25。

[0218] 在方法(1)中,

[0219] 使水溶性的反应性染料与

[0220] 包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的硫醇化合物

[0221] 进行反应时,作为前述的油溶性染料(D),

[0222] 可以得到具有如下结构的油溶性染料(例如,后述的实施例中的d-3),在该结构中水溶性的反应性染料中的反应性基团的一部分经取代为由含有碳原子数4以上的烷基的基团和硫醚键(-S-)构成的一价有机基团。

[0223] 作为包含含有碳原子数4以上的烷基的基团的硫醇化合物整体的碳原子数,优选4~60,更优选4~50,进一步优选4~30,进一步优选4~25。

[0224] 方法(1)中的反应的反应温度例如为40℃~100℃,优选为40℃~90℃,更优选为50℃~90℃,进一步优选为50℃~80℃。

[0225] 方法(1)中的反应的反应时间例如为0.3小时~8小时,优选为0.5小时~6小时,更优选为1小时~4小时。

[0226] 方法(1)中的反应优选在作为反应溶剂的有机溶剂中进行。

[0227] 作为有机溶剂,可以举出乙酸乙酯、甲基乙基酮等。

[0228] 在反应溶剂中进行方法(1)中的反应的情况下,优选对所得到的反应液添加水来析出生成物(即油溶性染料)。

[0229] -方法(2)-

[0230] 在方法(2)中,通过使酸性染料与包含含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子的盐进行反应来将酸性染料中的抗衡阳离子取代为含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子。由此,进行酸性染料的油溶化,得到前述的油溶性染料(D)。

[0231] 作为包含含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子的盐整体的碳原子数,优选4~60,更优选4~50,进一步优选4~30,进一步优选4~25。

[0232] 作为包含含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子的盐中的阴离子,优选为卤化物离子(例如,Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>)。

[0233] 方法(2)中的反应条件的优选方式(反应温度、反应时间、反应溶剂等)与方法(1)中的反应条件的优选方式相同。

[0234] 从进一步提高图像的光学浓度的观点而言,得到油溶性染料的工序优选通过方法(1)得到油溶性染料。

[0235] (油溶性染料(D)的优选方式)

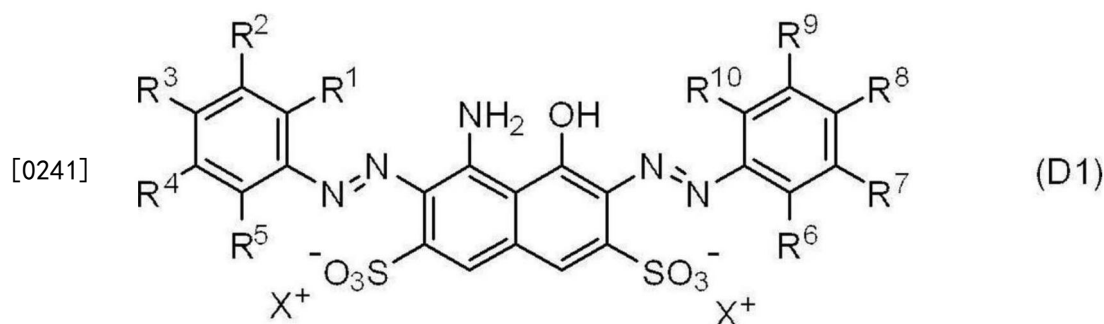
[0236] 作为前述的油溶性染料(D)的优选方式之一,可以举出由下述式(D1)表示的油溶性染料(D1)。

[0237] 油溶性染料(D1)含有作为水溶性的反应性染料的活性黑5中的染料骨架,且含有作为酸性染料的酸性黑1中的染料骨架。

[0238] 因此,第1方式的着色树脂粒子分散物中的油溶性染料(D1)能够通过油溶化活性黑5或酸性黑1来得到。

[0239] 其中,后述的第2方式的着色树脂粒子分散物中,油溶性染料(D1)并不限于通过油溶化活性黑5或酸性黑1来得到。

[0240] [化学式10]





[0242] 式 (D1) 中,

[0243]  $R^1 \sim R^{10}$  分别独立地表示可以包含氧原子、氮原子、硫原子或者氯原子的碳原子数 1~60 的烃基、氢原子、氯原子、硝基、氨基、磺基或磺基的盐,

[0244] 两个  $X^+$  表示无机阳离子或有机阳离子,

[0245] 其中,满足  $R^1 \sim R^{10}$  中的至少一个为含有碳原子数 4 以上的烷基的基团、及两个  $X^+$  中的至少一个为含有碳原子数 4 以上的烷基的有机阳离子当中的至少一者。

[0246] 式 (D1) 中,  $R^1 \sim R^{10}$  各自所表示的可以包含氧原子、氮原子、硫原子或者氯原子的碳原子数 1~60 的烃基是指,包含碳原子及氢原子且可以包含氧原子、氮原子、硫原子或者氯原子的总碳原子数 1~60 的有机基团。

[0247]  $R^1 \sim R^{10}$  各自所表示的可以包含氧原子、氮原子、硫原子或者氯原子的烃基可以是不包含氧原子、氮原子、硫原子及氯原子的烃基。

[0248] 作为不包含氧原子、氮原子、硫原子及氯原子的烃基,可以举出烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基、烷芳基等。

[0249] 包含氧原子的烃基的概念包括例如,羟烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷基羰基、烷基羰氧基等。

[0250] 包含氮原子的烃基的概念包括例如,烷基氨基(即,单烷基氨基或二烷基氨基)、烷基氨基烷基等。

[0251] 包含硫原子的烃基的概念包括例如,硫醇烷基、烷硫基等。

[0252] 包含氧原子及硫原子的烃基的概念包括例如,烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷氧基烷硫基、烷硫基烷基磺酰基、烷氧基烷基磺酰基等。

[0253] 包含氧原子、氮原子及硫原子的烃基的概念包括例如,烷氧基烷基氨基烷基磺酰基、烷基氨基烷基磺酰基等。

[0254] 包含氯原子的烃基的概念包括将上述具体例中的氢原子取代为氯原子的基团。

[0255]  $R^1 \sim R^{10}$  各自所表示的可以包含氧原子、氮原子、硫原子或者氯原子的碳原子数 1~60 的烃基的碳原子数优选为 1~50。

[0256] 作为  $R^1 \sim R^{10}$  各自所表示的可以包含氧原子、氮原子、硫原子或者氯原子的碳原子数 1~60 的烃基,优选为可以包含氧原子、氮原子或者硫原子的碳原子数 1~60 (更优选为 1~50) 的烃基。

[0257]  $R^1 \sim R^{10}$  各自所表示的可以包含氧原子、氮原子、硫原子或者氯原子的碳原子数 1~60 的烃基,优选包含磺酰基。

[0258] 作为  $R^1 \sim R^{10}$  各自所表示的可以包含氧原子、氮原子、硫原子或者氯原子的碳原子数 1~60 的烃基,尤其优选为烷硫基烷基磺酰基、烷氧基烷基磺酰基、烷氧基烷基氨基烷基磺酰基(即,单(烷氧基烷基)氨基烷基磺酰基或者二(烷氧基烷基)氨基烷基磺酰基)或烷基氨基烷基磺酰基(即,单烷基氨基烷基磺酰基或者二烷基氨基烷基磺酰基)。

[0259]  $R^1 \sim R^{10}$  可以分别独立为氢原子、氯原子、硝基、氨基、磺基或磺基的盐。

[0260] 作为磺基的盐,优选为碱金属盐。

[0261] 两个  $X^+$  表示无机阳离子或有机阳离子,

[0262] 作为无机阳离子,优选为氢离子( $H^+$ )或碱金属离子,更优选为碱金属离子,进一步优选为  $K^+$  或  $Na^+$ 。

[0263] 作为有机阳离子优选为有机铵离子。

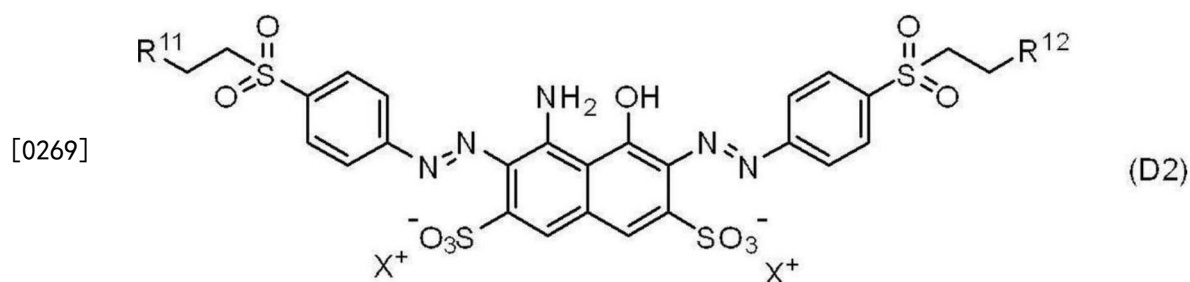
[0264] 式 (D1) 满足 $R^1 \sim R^{10}$ 中的至少一个(更优选至少两个)为含有碳原子数4以上的烷基的基团、及两个 $X^+$ 中的至少一个(更优选两个)为含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子当中的至少一者。

[0265] 式 (D1) 中的“含有碳原子数4以上的烷基的基团”及“含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子”的各自的优选方式如油溶性染料 (D) 的说明中已叙述的内容。

[0266] 从进一步提高图像的光学浓度的观点而言,式 (D1) 的优选方式为, $R^1 \sim R^{10}$ 中的至少一个为含有碳原子数4以上的烷基的基团且两个 $X^+$ 分别独立地为 $K^+$ 或 $Na^+$ 的方式。

[0267] 从进一步提高图像的光学浓度的观点而言,作为油溶性染料 (D1) 优选为由下述式 (D2) 表示的油溶性染料 (D2)。

[0268] [化学式11]



[0270] 式 (D2) 中,

[0271]  $R^{11}$  及  $R^{12}$  分别独立地表示可以包含氧原子、氮原子或者硫原子的碳原子数1~50的烃基,

[0272] 两个 $X^+$ 表示无机阳离子或有机阳离子,

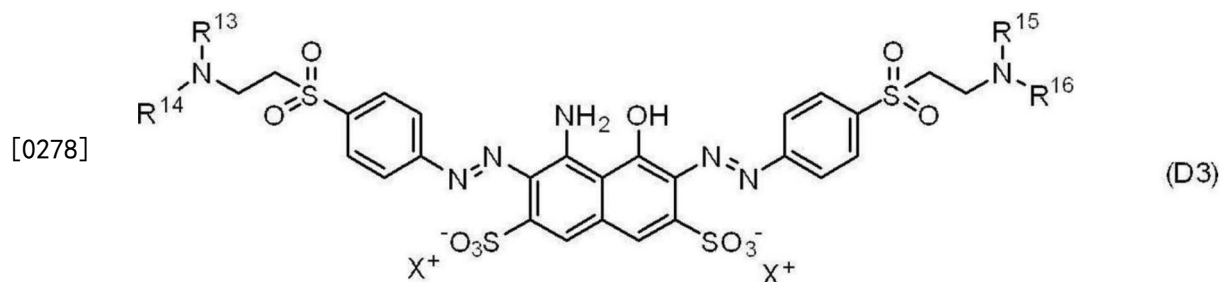
[0273] 其中,满足 $R^{11}$  及  $R^{12}$  中的至少一个(更优选两个)为含有碳原子数4以上的烷基的基团、及两个 $X^+$ 中的至少一个(更优选两个)为含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子当中的至少一者。

[0274] 作为式 (D2) 中的各基团及阳离子的优选方式,能够适当参考式 (D1) 中的各基团及阳离子的优选方式。

[0275] 从进一步提高图像的光学浓度的观点而言,式 (D2) 的优选方式为, $R^{11}$  及  $R^{12}$  中的至少一个(更优选两个)为含有碳原子数4以上的烷基的基团且两个 $X^+$ 分别独立地为 $K^+$ 或 $Na^+$ 的方式。

[0276] 从进一步提高图像的光学浓度的观点而言,作为油溶性染料 (D1) 进一步优选为由下述式 (D3) 表示的油溶性染料 (D3)。

[0277] [化学式12]



[0279] 式 (D3) 中,

[0280]  $R^{13} \sim R^{16}$  分别独立地表示可以包含氧原子、氮原子或者硫原子的碳原子数 1~25 的烃基或氢原子,

[0281] 两个  $X^+$  表示无机阳离子或有机阳离子,

[0282] 其中,满足  $R^{13} \sim R^{16}$  中的至少一个 (更优选至少两个) 为含有碳原子数 4 以上的烷基的基团、及两个  $X^+$  中的至少一个 (更优选两个) 为含有碳原子数 4 以上的烷基的有机阳离子当中的至少一者。

[0283] 作为式 (D3) 中的各基团及阳离子的优选方式,能够适当参考式 (D1) 中的各基团及阳离子的优选方式。

[0284] 从进一步提高图像的光学浓度观点而言,式 (D3) 的优选方式为, $R^{13} \sim R^{16}$  中的至少一个 (更优选至少两个) 为含有碳原子数 4 以上的烷基的基团且两个  $X^+$  分别独立地为  $K^+$  或  $Na^+$  的方式。

[0285] (油溶性染料 (D) 的具体例)

[0286] 以下,对油溶性染料 (D) 的具体例进行说明,但是油溶性染料 (D) 并不限于这些具体例。

[0287] 作为油溶性染料 (D) 的具体例,可以举出后述的实施例中所示的 d-1~d-10。d-1~d-10 也是油溶性染料 (D1) 的具体例。

[0288] (其他油溶性染料)

[0289] 着色树脂粒子包含上述的油溶性染料 (D),但是根据需要,还可以包含除油溶性染料 (D) 以外的其他油溶性染料。

[0290] 作为其他油溶性染料,能够使用在比色指数 (C.I.) 编号中使用了“Solvent”一词的油溶性染料。

[0291] 作为该油溶性染料的具体例,例如,可以举出:

[0292] C.I.Solvent Yellow (溶剂黄) 2、14、16、21、33、43、44、56、82、85、93、98、114、131、135、157、160、163、167、176、179、185、189;

[0293] C.I.Solvent Red (溶剂红) 8、23、24、25、49、52、109、111、119、122、124、135、146、149、150、168、169、172、179、195、196、197、207、222、227、312、313;

[0294] C.I.Solvent Blue (溶剂蓝) 3、4、5、35、36、38、44、45、59、63、67、68、70、78、83、97、101、102、104、105、111、122;

[0295] C.I.Solvent Orange (溶剂橙) 3、14、54、60、62、63、67、86、107;

[0296] C.I.Solvent Violet (溶剂紫) 8、9、11、13、14、26、28、31、36、59;

[0297] C.I.Solvent Green (溶剂绿) 3、5、7、28;

[0298] C.I.Solvent Brown (溶剂棕) 53;

[0299] C.I.Solvent Black (溶剂黑) 3、5、7、27、28、29、34;

[0300] 等。

[0301] 油溶性染料 (D) 在着色树脂粒子中的油溶性染料中所占的比例优选为 50 质量%~100 质量%,更优选为 60 质量%~100 质量%,进一步优选为 80 质量%~100 质量%。

[0302] (聚合物 P)

[0303] 着色树脂粒子至少包含一种含有亲水性基团的聚合物 P。

- [0304] 聚合物P除包含亲水性基团以外并无特别限制。
- [0305] -亲水性基团-
- [0306] 聚合物P至少包含一种亲水性基团。
- [0307] 如上所述,聚合物P中的亲水性基团在着色树脂粒子分散物中有助于着色树脂粒子的分散稳定性。
- [0308] 作为亲水性基团,优选阴离子性基团或非离子性基团,从提高分散稳定性的效果优异的观点而言,更优选阴离子性基团。
- [0309] 例如,对相同的分子量的阴离子性基团及非离子性基团进行比较的情况下,阴离子性基团的提高分散稳定性的效果更优异。即,在阴离子性基团(尤其优选选自包括羧基及羧基的盐的组中的至少一种)的分子量较小的情况下,也能够充分发挥提高分散稳定性的效果。
- [0310] 作为非离子性基团,可以举出具有聚醚结构的基团,但优选包含聚亚烷基氧基的一价基团。
- [0311] 作为阴离子性基团,可以被中和,也可以未被中和。
- [0312] 作为未被中和的阴离子性基团,可以举出羧基、磺基、硫酸基、膦酸基、磷酸基等。
- [0313] 作为被中和的阴离子性基团,可以举出羧基的盐、磺基的盐、硫酸基的盐、膦酸基的盐、磷酸基的盐等。
- [0314] 在本发明中,被中和的阴离子性基团是指“盐”的形态(例如,羧基的盐(例如-COONa))的阴离子性基团。
- [0315] 中和例如能够使用碱金属氢氧化物(例如,氢氧化钠、氢氧化钾等)、有机胺(例如,三乙基胺等)来进行。
- [0316] 作为聚合物P中的亲水性基团,从分散稳定性的观点而言,
- [0317] 优选阴离子性基团,
- [0318] 更优选选自包括羧基、羧基的盐、磺基、磺基的盐、硫酸基、硫酸基的盐、膦酸基、膦酸基的盐、磷酸基及磷酸基的盐的组中的至少一种,
- [0319] 进一步优选选自包括羧基及羧基的盐的组中的至少一种。
- [0320] 作为上述的羧基的盐、磺基的盐、硫酸基的盐、膦酸基的盐及磷酸基的盐中的“盐”,优选碱金属盐或有机胺盐,更优选碱金属盐。
- [0321] 作为碱金属盐中的碱金属,优选K或Na。
- [0322] 并且,当聚合物P作为亲水性基团而含有阴离子性基团(例如,选自包括羧基及羧基的盐的组中的至少一种)的情况下,当将1g的聚合物P中所含有的阴离子性基团(例如,羧基及羧基的盐)的总毫摩尔数作为聚合物P的酸值的情况下,从分散稳定性的观点而言,聚合物P的酸值优选为0.10mmol/g~2.00mmol/g,更优选为0.30mmol/g~1.50mmol/g。
- [0323] 并且,当聚合物P作为亲水性基团具有阴离子性基团的情况下,聚合物P中的阴离子性基团的中和度优选50%~100%,更优选70%~90%。
- [0324] 在此,中和度是指,聚合物P中的“被中和的阴离子性基团的数量”与“未被中和的阴离子性基团(例如羧基)的数量与被中和的阴离子性基团(例如羧基的盐)的数量的总计”之比(即,比(被中和的阴离子性基团的数量/(未被中和的阴离子性基团的数量+被中和的阴离子性基团的数量)) )。

[0325] 聚合物P的中和度(%)能够通过中和滴定进行测定。

[0326] -玻璃化转变温度(Tg) -

[0327] 从进一步提高图像的光学浓度及耐摩擦性的观点而言,聚合物P的玻璃化转变温度(Tg)优选为60℃以下,更优选为50℃以下,进一步优选为45℃以下,进一步优选为40℃以下。

[0328] 聚合物P的Tg的下限并无特别限制,作为Tg的下限,例如,可以举出-50℃、-40℃等。

[0329] 在本发明中,聚合物P的玻璃化转变温度(Tg)是指使用差示扫描量热法(DSC)测定而得的值。

[0330] 玻璃化转变温度的具体测定按照JIS K 7121(1987年)或JIS K 6240(2011年)中所记载的方法来进行。

[0331] 本发明中的玻璃化转变温度为外推玻璃化转变开始温度(以下,有时称为Tig)。

[0332] 下面对玻璃化转变温度的测定方法更具体地进行说明。

[0333] 当求出玻璃化转变温度时,在比所预想的玻璃化转变温度低约50℃的温度下保持装置直至稳定之后,以加热速度:20℃/分钟加热至比玻璃化转变结束的温度高约30℃的温度,并制作差热分析(DTA)曲线或DSC曲线。

[0334] 外推玻璃化转变开始温度(Tig)即本说明书中的玻璃化转变温度是作为如下温度而求出的:将DTA曲线或DSC曲线中的低温侧的基线向高温侧延长而得到的直线与在玻璃化转变的阶段状变化部分的曲线的梯度最大的点上画出的切线的交点的温度。

[0335] -重均分子量(Mw) -

[0336] 从进一步提高着色树脂粒子的分散稳定性的观点而言,聚合物P的重均分子量(Mw)优选为5000~50000,更优选为6000~40000,进一步优选为8000~30000,进一步优选为10000~30000。

[0337] 在本发明中,重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)是指,通过凝胶渗透色谱法(GPC)以聚苯乙烯换算计算出的值。

[0338] 作为使用管柱,例如,使用TSKgel(注册商标)SuperHZM-H、TSKgel(注册商标)SuperHZ4000及TSKgel(注册商标)SuperHZ200(以上为TOSOH CORPORATION制造)。

[0339] -聚合物P的种类 -

[0340] 聚合物P的种类并无特别限制。

[0341] 作为聚合物P,可以举出聚氨酯树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚醚树脂、聚己内酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚丁二烯树脂、聚异戊二烯树脂、聚烯烃树脂等。

[0342] 在此,聚氨酯树脂是指含有选自包括氨基甲酸酯键、脲键及硫代氨基甲酸酯键的组中的至少一种的树脂。

[0343] 因此,聚氨酯树脂中除了上述键以外,可以含有聚醚链、聚酯链、聚己内酯链、聚碳酸酯链、聚丁二烯链、聚异戊二烯链、聚烯烃链等。

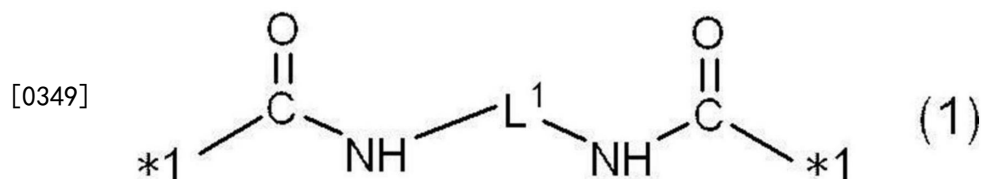
[0344] 从进一步提高图像的光学浓度及耐摩擦性的观点而言,作为聚合物P优选聚氨酯树脂。

[0345] 从上述观点来看,更优选的方式为聚合物P含有由下述式(1)表示的结构单元(以下,也称为“单元(1)”)和由下述式(2)表示的结构单元(以下,也称为“单元(2)”)的方式。

[0346] -由式(1)表示的结构单元(单元(1))-

[0347] 在聚合物P含有由下述式(1)表示的结构单元(以下,还称为“单元(1)”)的情况下,聚合物P可以仅含有一种单元(1),也可以含有两种以上的单元(1)。

[0348] [化学式13]



[0350] 式(1)中, $L^1$ 表示烃基,两个\*1分别表示键合位置。

[0351] 单元(1)优选至少与由式(2)表示的结构单元(以下,也称为“单元(2)”)键合。

[0352] 作为由 $L^1$ 表示的烃基并无特别限制。

[0353] 由 $L^1$ 表示的烃基可以是直链的烃基,也可以是具有支链的烃基,也可以是含有芳香环的烃基,也可以是含有脂环式结构的烃基。

[0354] 作为由 $L^1$ 表示的烃基,例如,可以举出

[0355] 作为选自包括可以含有支链结构和/或脂环式结构的亚烷基、可以含有支链结构和/或脂环式结构的亚烷基、可以含有支链结构和/或脂环式结构的亚烯基以及亚芳基的组P1中的一种的二价烃基;

[0356] 由选自上述组P1中的两种以上键合而成的二价烃基;

[0357] 等。

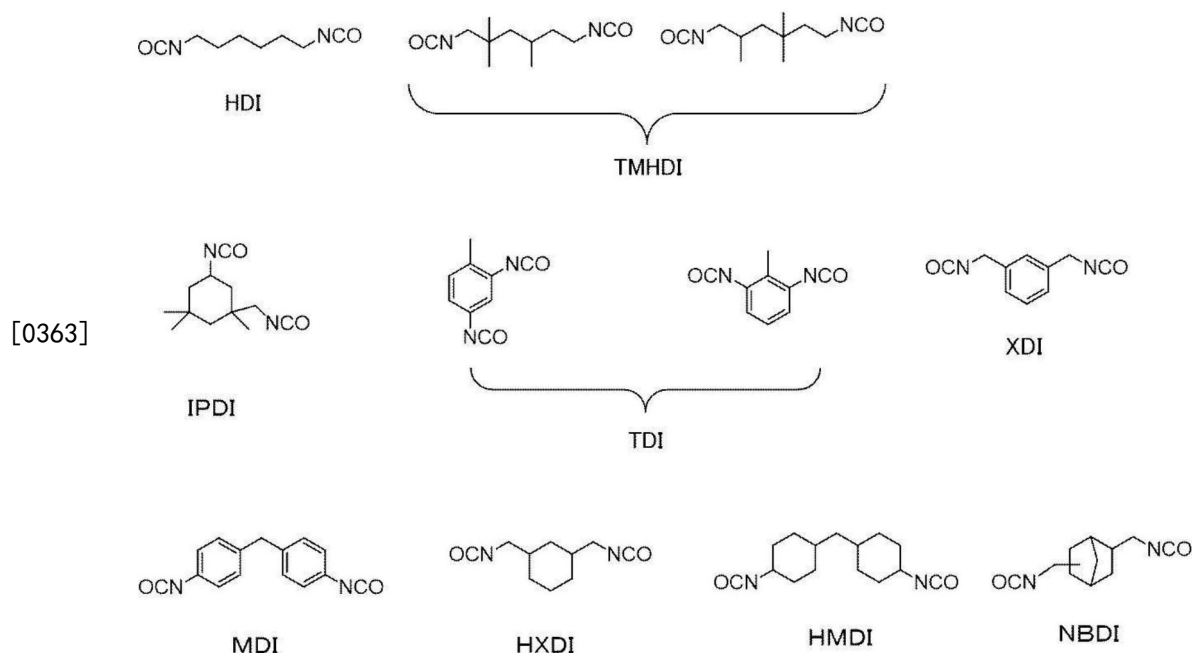
[0358] 由 $L^1$ 表示的烃基的碳原子数优选为1~20,更优选为3~20,进一步优选为4~12。

[0359] 作为用于形成单元(1)的化合物(以下,也称为“单元(1)形成用化合物”),可以举出具有将单元(1)中的两个“-NH-(C=O)-\*1”的各个部位取代为异氰酸酯基(-NCO基)的结构二异氰酸酯化合物。

[0360] 单元(1)形成用化合物的具体例如下所示。

[0361] 其中,单元(1)形成用化合物并不限于以下的具体例。

[0362] [化学式14]

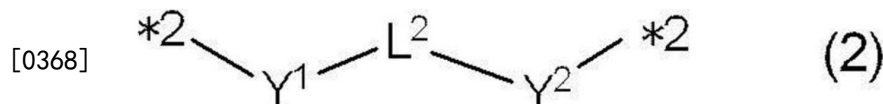


[0364] 并且,作为2官能的异氰酸酯化合物,也能够使用从上述具体例衍生的2官能的异氰酸酯化合物。例如,可以举出Duranate (注册商标) D101、D201、A101 (Asahi Kasei Corporation制造) 等。

[0365] -由式(2)表示的结构单元-

[0366] 在聚合物P含有由下述式(2)表示的结构单元(以下,也称为“单元(2)”)的情况下,聚合物P可以仅含有一种单元(2),也可以含有两种以上的单元(2)。

[0367] [化学式15]



[0369] 式(2)中,

[0370]  $L^2$ 表示可以包含氧原子、氮原子或硫原子的碳原子数2~50的烃基、或者由聚醚链、聚酯链、聚己内酯链、聚碳酸酯链、聚丁二烯链、聚异戊二烯链或聚烯烃链构成的数均分子量为500以上的聚合物链,

[0371]  $Y^1$ 及 $Y^2$ 分别独立地表示-O-、-S-或-NR<sub>z</sub>-,

[0372] R<sub>z</sub>表示氢原子或碳原子数1~20的烃基,

[0373] 两个\*2分别表示键合位置。

[0374] 在此,“可以包含氧原子、氮原子或硫原子的碳原子数2~50的烃基”的概念中所包含的、包含氧原子、氮原子或硫原子的碳原子数2~50的烃基是指,具有仅由碳原子及氢原子构成的烃基中的至少一个碳原子被氧原子、氮原子或硫原子取代的结构有机基团,且是指碳原子数为2~50的基团。

[0375] 作为由 $L^2$ 表示的、可以包含氧原子、氮原子或硫原子的碳原子数2~50的烃基(以下,也简称为“由 $L^2$ 表示的烃基”),优选未经取代的或具有取代基的亚烷基。

[0376] 作为具有取代基的亚烷基中的取代基,可以举出烷氧基、烷基羰氧基、烷硫基、氨基、单烷基氨基、二烷基氨基等。

[0377] 单元(2)优选至少与单元(1)键合。

[0378] 在式(2)中,从进一步提高图像的光学浓度及耐摩擦性的观点而言,由 $L^2$ 表示的烃基的碳原子数优选为4~50,更优选为6~40。

[0379] 从进一步提高图像的光学浓度及耐摩擦性的观点而言,由 $L^2$ 表示的烃基

[0380] 优选为可以包含氧原子、氮原子或硫原子的、具有支链结构的碳原子数4~25的链状烃基,

[0381] 更优选为碳原子数6~25的未经取代的支链亚烷基、碳原子数6~25的烷氧基化支链亚烷基(即,被烷氧基取代的支链亚烷基)或碳原子数6~25的烷基羰氧基化支链亚烷基(即,被烷基羰氧基取代的支链亚烷基)。

[0382] 碳原子数6~25的烷氧基化支链亚烷基中的烷氧基的碳原子数优选为1~23,更优选为4~22。

[0383] 碳原子数6~25的烷基羰氧基化支链亚烷基中的烷基羰氧基的碳原子数优选为2~23,更优选为6~22。

[0384] 从进一步提高图像的光学浓度及耐摩擦性的观点而言,由 $L^2$ 表示的烃基也优选为被取代基A取代的碳原子数2以上的亚烷基。

[0385] 取代基A优选为选自包括碳原子数2以上的直链烷基、碳原子数3以上的支链烷基、碳原子数2以上的直链烷氧基、碳原子数3以上的支链烷氧基、碳原子数2以上的直链烷氧基烷基及碳原子数3以上的支链烷氧基烷基的组中的至少一种。

[0386] 由 $L^2$ 表示的聚合物链的数均分子量( $M_n$ )为500以上。

[0387] 由 $L^2$ 表示的聚合物链的 $M_n$ 优选为500~50000,更优选为1000~40000,进一步优选为1000~30000,进一步优选为1000~10000,进一步优选为1000~5000。

[0388] 由 $L^2$ 表示的聚合物链由聚醚链、聚酯链、聚己内酯链、聚碳酸酯链、聚丁二烯链、聚异戊二烯链或聚烯烃链构成。

[0389] 作为聚醚链,可以举出聚乙二醇链、聚丙二醇链、聚丁二醇链等。

[0390] 作为聚酯链,可以举出从后述的化合物(2-17)PEs去除了两末端的羟基的残基。

[0391] 作为聚己内酯链,可以举出从后述的化合物(2-19)PCL去除了两末端的羟基的残基。

[0392] 作为聚碳酸酯链,可以举出从后述的化合物(2-18)PC去除了两末端的羟基的残基。

[0393] 从进一步提高图像的耐摩擦性及着色树脂粒子分散物的保存稳定性的观点而言,作为 $L^2$ 优选由聚碳酸酯链或聚醚链构成的数均分子量500以上的聚合物链。

[0394]  $L^2$ 为由聚碳酸酯链构成的数均分子量500以上的聚合物链的方式,尤其,从图像的耐摩擦性的观点来看是有利的。

[0395]  $L^2$ 为由聚醚链构成的数均分子量500以上的聚合物链的方式,尤其,从着色树脂粒子分散物的保存稳定性的观点来看是有利的。

[0396] 从进一步提高图像的耐摩擦性及着色树脂粒子分散物的保存稳定性的观点而言,聚合物P优选含有:

[0397] 式(2)中的 $L^2$ 为由聚碳酸酯链构成的数均分子量500以上的聚合物链的单元(2)和

[0398] 式(2)中的 $L^2$ 为由聚醚链构成的数均分子量500以上的聚合物链的单元(2)。



[0399] 聚碳酸酯链优选含有碳原子数2~12 (优选3~8,更优选3~6)的亚烷基,更优选为从后述的化合物(2-18)PC去除了两末端的羟基的残基。

[0400] 聚醚链优选为聚乙二醇链(从后述的化合物(2-22)PEG去除了两末端的羟基的残基)或聚丙二醇链(从后述的化合物(2-16)PPG去除了两末端的羟基的残基)。

[0401] 式(2)中, $Y^1$ 及 $Y^2$ 分别独立地表示-O-、-S-或-NR<sub>z</sub>-,R<sub>z</sub>表示氢原子或碳原子数1~20的烃基。

[0402] 作为R<sub>z</sub>,优选氢原子或碳原子数1~10的烷基,更优选氢原子或碳原子数1~6的烷基,进一步优选氢原子、甲基或乙基,进一步优选氢原子。

[0403] 作为 $Y^1$ 及 $Y^2$ 中的每一个,优选-O-或-S-,更优选-O-。

[0404] 作为用于形成单元(2)的化合物(以下,也称为“单元(2)形成用化合物”),

[0405] 优选为具有将单元(2)中的“\*2- $Y^1$ -”及“- $Y^2$ -\*2”分别取代为羟基、硫醇基或氨基的结构的化合物(例如,二醇化合物、二硫醇化合物、二胺化合物等),

[0406] 进一步优选为具有将单元(2)中的“\*2- $Y^1$ -”及“- $Y^2$ -\*2”分别取代为羟基的结构的二醇化合物。

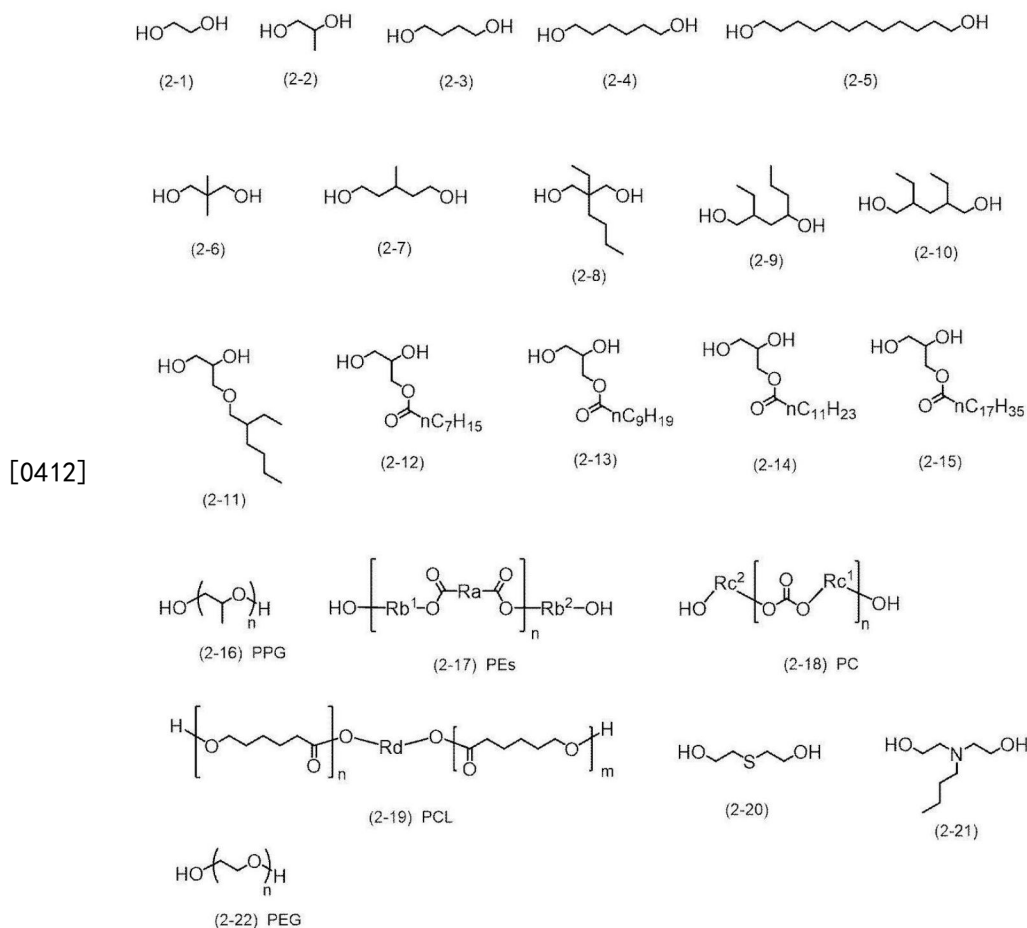
[0407] 作为用于形成L<sup>2</sup>为聚合物链的单元(2)的单元(2)形成用化合物,且为二醇化合物的情况下的单元(2)形成用化合物为聚合物二醇。

[0408] 作为聚合物二醇,更具体而言,为聚醚二醇、聚酯二醇、聚己内酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚丁二烯二醇、聚异戊二烯二醇或聚烯烃二醇。

[0409] 以下,单元(2)形成用化合物的具体例如下所示。

[0410] 其中,单元(2)形成用化合物并不限于以下的具体例。

[0411] [化学式16]



[0413] 化合物(2-12)~(2-15)中, $nC_7H_{15}$ 、 $nC_9H_{19}$ 、 $nC_{11}H_{23}$ 及 $nC_{17}H_{35}$ 分别表示正庚基、正壬基、正十一烷基、正十七烷基。

[0414] 化合物(2-16)PPG为作为聚醚二醇的一例的聚丙二醇, $n$ 为重复数量。

[0415] 化合物(2-17)PEs为聚酯二醇, $n$ 为重复数量, $Ra$ 、 $Rb^1$ 及 $Rb^2$ 分别独立地为碳原子数2~25的二价烃基。化合物(2-17)PEs中的 $n$ 个 $Ra$ 可以相同,也可以不同。化合物(2-17)PEs中的 $n$ 个 $Rb^1$ 可以相同,也可以不同。

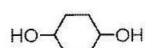
[0416] 化合物(2-18)PC为聚碳酸酯二醇, $n$ 为重复数量, $Rc^1$ 及 $Rc^2$ 分别独立地为碳原子数2~12(优选3~8,更优选3~6)的亚烷基。化合物(2-18)PC中的 $n$ 个 $Rc^1$ 可以相同,也可以不同。

[0417] 化合物(2-19)PCL为聚己内酯二醇, $n$ 及 $m$ 分别为重复数量, $Rd$ 为碳原子数2~25的亚烷基。

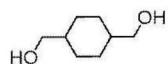
[0418] 化合物(2-22)PEG为作为聚醚二醇的一例的聚乙二醇, $n$ 为重复数量。

[0419] 作为单元(2)形成用化合物,除上述化合物以外,还可以举出以下的化合物。

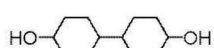
[0420] [化学式17]



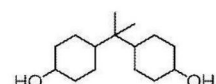
(2-a)



(2-b)



(2-c)



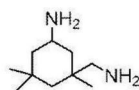
(2-d)



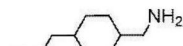
(2-e)



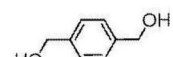
(2-f)



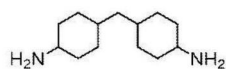
(2-g)



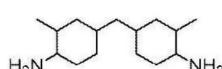
(2-h)



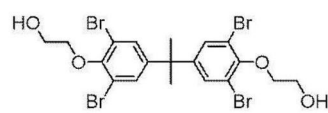
(2-i)



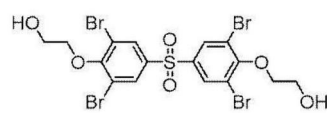
(2-j)



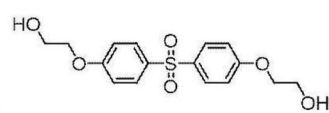
(2-k)



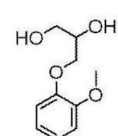
(2-L)



(2-m)

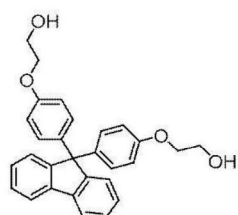


(2-n)

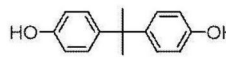


(2-o)

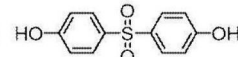
[0421]



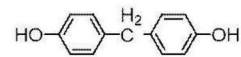
(2-p)



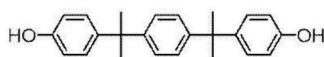
(2-q)



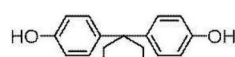
(2-r)



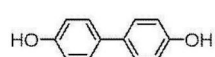
(2-s)



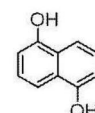
(2-t)



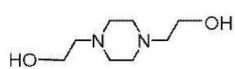
(2-u)



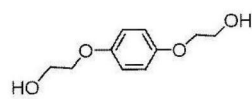
(2-v)



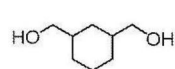
(2-w)



(2-x)

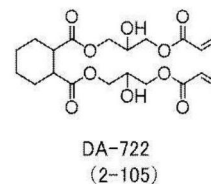
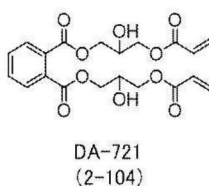
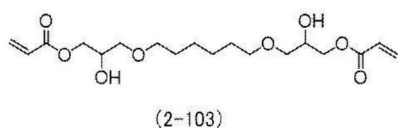
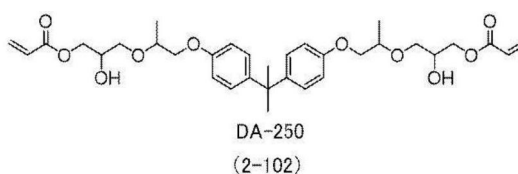
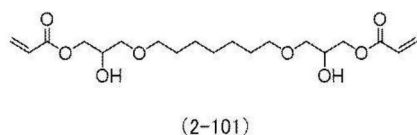


(2-y)

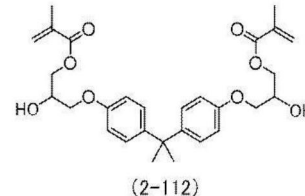
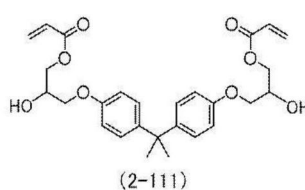
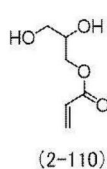
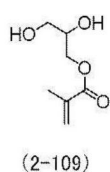
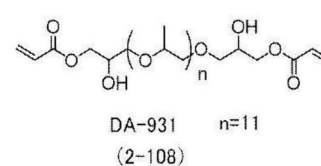
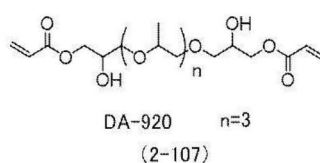
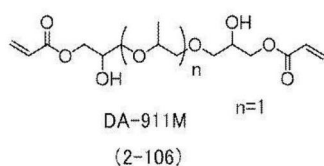


(2-z)

[0422] [化学式18]



[0423]



[0424] 作为单元(2)形成用化合物,除上述的化合物以外,还可以举出聚丁二烯二醇(以下,也称为“PBD”)、聚异戊二烯二醇(以下,也称为“PIP”)、聚烯烃二醇等。

[0425] 作为单元(2)形成用化合物的聚合物二醇,可以使用市售品。

[0426] 对于聚合物二醇的市售品,能够参考后述的实施例。

[0427] 并且,对于聚合物二醇的市售品,也可以参考国际公开第2016/152254号的0111段。

[0428] 从进一步提高图像的光学浓度及耐摩擦性的观点而言,聚合物P中的单元(1)及单元(2)的总含量相对于聚合物P的总量,优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为80质量%以上。

[0429] 在聚合物P中,单元(2)与单元(1)的摩尔比(以下,也称为“摩尔比(单元(2)/单元(1))”)优选为0.20以上且小于1.00,更优选为0.30以上且0.90以下,进一步优选为0.50以上且0.90以下。

[0430] -具有亲水性基团的结构单元-

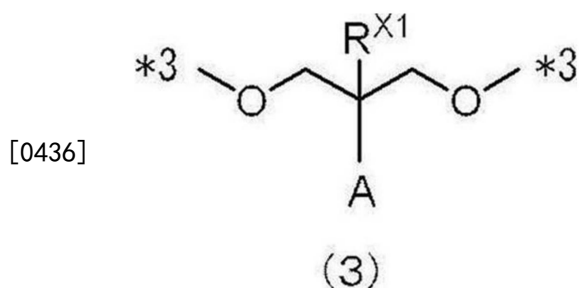
[0431] 聚合物P优选至少包含一种具有亲水性基团的结构单元。

[0432] 亲水性基团的具体例及优选方式如上所述。

[0433] 具有亲水性基团的结构单元优选将后述的亲水性基团导入用化合物作为原料而形成。

[0434] 作为具有亲水性基团的结构单元,尤其优选为作为具有阴离子基团的结构单元的、由下述式(3)表示的结构单元(以下,也称为“单元(3)”)。

[0435] [化学式19]



[0437] 式(3)中, $R^{X1}$ 表示氢原子或碳原子数1~10的烷基,A表示阴离子性基团,两个\*3分别表示键合位置。

[0438] 单元(3)优选至少与单元(1)键合。

[0439] 作为由A表示的阴离子性基团的例子,与前述阴离子性基团的例子相同。

[0440] 作为由A表示的阴离子性基团,优选羧基或羧基的盐。

[0441] 聚合物P可以含有A为羧基的方式的单元(3)及A为羧基的盐的方式的单元(3)。

[0442] 相对于聚合物P的总量的具有亲水性基团的结构单元(例如单元(3))的含量优选为3质量%~30质量%,更优选为5质量%~20质量%。

[0443] 相对于聚合物P的总量的具有阴离子性基团的结构单元的含量可以考虑聚合物P的酸值(mmol/g)进行调节。

[0444] -亲水性基团导入用化合物-

[0445] 亲水性基团向聚合物P的导入能够使用亲水性基团导入用化合物来进行。

[0446] 亲水性基团导入用化合物中,作为阴离子性基团导入用化合物,

[0447] 可以举出在单元(3)中的两个\*3上分别键合有氢原子的化合物;

[0448]  $\alpha$ -氨基酸(具体而言,赖氨酸、丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸)等氨基酸;

[0449] 等。

[0450] 作为在单元(3)中的两个\*3上分别键合有氢原子的化合物,可以举出2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、2,2-二羟甲基丁酸(DMBA)等。

[0451] 阴离子性基团导入用化合物可以使用氢氧化钠、氢氧化钾等无机碱;三乙基胺等有机碱等,也可以对阴离子性基团中的至少一部分进行中和来使用。

[0452] 并且,阴离子性基团的中和可以在聚合物P的形成过程(例如着色树脂粒子的形成过程)中进行(参考后述的实施例)。

[0453] 作为亲水性基团导入用化合物中的非离子性基团导入用化合物,优选具有聚醚结构的化合物,更优选具有聚氧化烯基的化合物。

[0454] 聚合物P可以包含除上述的结构单元以外的其他结构单元。

[0455] 其中,当聚合物P含有具有亲水性基团的结构单元的情况下,从图像的光学浓度及耐摩擦性以及着色树脂粒子的分散稳定性的观点而言,单元(1)、单元(2)及具有亲水性基团的结构单元的总含量相对于聚合物P的总量,优选为80质量%以上。

[0456] -聚合物P的优选方式-

[0457] 聚合物P优选含有:

[0458] 单元(1)形成用化合物(优选为具有将单元(1)中的两个“-NH-(C=O)-\*1”的各个

部位取代为异氰酸酯基(-NCO基)的结构的二异氰酸酯化合物)；

[0459] 单元(2)形成用化合物(优选为具有将单元(2)中的“\*2-Y<sup>1</sup>-”及“-Y<sup>2</sup>-\*2”分别取代为羟基、硫醇基或氨基的结构的化合物)；及

[0460] 亲水性基团导入用化合物(优选为在单元(3)中的两个\*3上分别键合有氢原子的化合物)的反应产物的结构。

[0461] 并且,聚合物P优选含有氨基甲酸酯键。

[0462] 作为氨基甲酸酯键的例子,可以举出通过单元(1)与Y<sup>1</sup>及Y<sup>2</sup>中的每一个为-O-的方式的单元(2)键合而形成的氨基甲酸酯键、通过单元(1)与单元(3)键合而形成的氨基甲酸酯键等。

[0463] 聚合物P的主链的末端的结构并无特别限制,作为聚合物P的主链的末端基,优选为碳原子数1~20(更优选为1~10,进一步优选为1~6)的烷基。

[0464] 关于作为末端的碳原子数1~20(更优选为1~10,进一步优选为1~6)的烷基,例如,作为封端剂,能够使用碳原子数1~20(更优选为1~10,进一步优选为1~6)的醇、碳原子数1~20(更优选为1~10,进一步优选为1~6)的硫醇、碳原子数1~20(更优选为1~10,进一步优选为1~6)的单烷基胺等形成。

[0465] 并且,从进一步提高图像的光学浓度及耐摩擦性的观点而言,聚合物P优选为链状聚合物。

[0466] 在此,链状聚合物是指不含交联结构的聚合物。

[0467] 链状聚合物中可以含有环状结构。当然,链状聚合物中可以含有支链结构。

[0468] 从进一步提高图像的光学浓度及耐摩擦性的观点而言,着色树脂粒子中的聚合物P的含量相对于着色树脂粒子的固体成分量,优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上。

[0469] 从进一步提高图像的光学浓度的观点而言,着色树脂粒子中的聚合物P的含量相对于着色树脂粒子的固体成分量,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下,进一步优选为60质量%以下。

[0470] 本发明中,当着色树脂粒子包含溶剂(例如后述的油性有机溶剂。以下相同。)的情况下,着色树脂粒子的固体成分量是指去除溶剂之后的总量,而当着色树脂粒子不包含溶剂的情况下,则是指着色树脂粒子的总量。

[0471] 并且,在本发明中,当着色树脂粒子包含溶剂的情况下,着色树脂粒子的固体成分是指除了溶剂之外的所有成分,而当着色树脂粒子不包含溶剂的情况下,则是指着色树脂粒子的所有成分。

[0472] 聚合物P的合成方法的优选方式为在后述的油性有机溶剂的存在下,使单元(1)形成用化合物、单元(2)形成用化合物及亲水性基团导入用化合物进行反应的方式。

[0473] 并且,也可以通过该方式的合成方法,合成作为亲水性基团的阴离子性基团未被中和的方式的聚合物,将该聚合物作为原料之一制备着色树脂粒子分散物,在制备阶段中和聚合物的阴离子性基团,从而形成聚合物P。

[0474] 从进一步提高图像的光学浓度的观点而言,着色树脂粒子中的油溶性染料的含量相对于着色树脂粒子的固体成分量优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上。

[0475] 从进一步提高图像的光学浓度及耐摩擦性的观点而言,着色树脂粒子中的油溶性染料的含量相对于着色树脂粒子的固体分量优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下。

[0476] 从进一步提高图像的光学浓度的观点而言,聚合物P的含有质量与油溶性染料的含有质量之比(以下,也称为“含有质量比(P/染料)”),优选为0.10~4.00,更优选为0.10~2.50,进一步优选为0.20~2.50,进一步优选为0.20~1.50,进一步优选为0.25~1.00。

[0477] (其他成分)

[0478] 着色树脂粒子根据需要可以含有除聚合物P及油溶性染料以外的其他成分,也可以不含有除聚合物P及油溶性染料以外的其他成分。

[0479] 从进一步提高图像的光学浓度及耐摩擦性的观点而言,着色树脂粒子中的聚合物P及油溶性染料的总含量相对于着色树脂粒子的固体分量优选为80质量%以上。

[0480] 并且,从进一步提高图像的光学浓度及耐摩擦性的观点而言,着色树脂粒子的固体分量相对于着色树脂粒子的总量优选为80质量%以上。

[0481] 作为着色树脂粒子中可含有的其他成分,可以举出油性有机溶剂。

[0482] 当着色树脂粒子含有油性有机溶剂的情况下,所含有的油性有机溶剂可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0483] 油性有机溶剂表示对20℃下的水的溶解度为10质量%以下的有机溶剂。

[0484] 油性有机溶剂对20℃下的水的溶解度优选5质量%以下,进一步优选1质量%以下。当油性有机溶剂对20℃下的水的溶解度为5质量%以下的情况下,在乳化时,油(有机成分)与水更加不易混合,从而合成适性及着色树脂粒子的稳定性进一步提高。

[0485] 油性有机溶剂可以包含具有挥发性的油性有机溶剂及具有非挥发性的油性有机溶剂中的任一种。这些之中,具有非挥发性的油性有机溶剂更容易存在于着色树脂粒子中。

[0486] 在此,具有挥发性的油性有机溶剂是指,沸点小于100℃的油性有机溶剂。作为具有挥发性的油性有机溶剂,例如,可以举出乙酸乙酯等酯系溶剂、甲基乙基酮等酮系溶剂等。

[0487] 具有非挥发性的有机溶剂是指,沸点超过100℃的油性有机溶剂。

[0488] 作为具有非挥发性的油性有机溶剂,从反应时显示非挥发性的观点、及保管着色树脂粒子分散物或油墨时的分散稳定性的观点而言,优选沸点180℃以上的油性有机溶剂。

[0489] 另外,本发明中的沸点为标准条件(1气压、25℃)下的沸点的值。1气压=101.325kPa。

[0490] 作为具有非挥发性的油性有机溶剂的具体例,可以举出非卤素磷酸酯(例如DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制造的TCP)、烷基取代的芳香族化合物(例如ENEOS Corporation制造的Alkene KS-41、KUREHA CORPORATION制造的KMC500)、长链烷基取代的酯化合物(例如NOF CORPORATION制造的月桂酸甲酯KS-33、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造的三(2-乙基己酸)甘油)、二元酸酯(例如INVISTA制造的DBE、Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造的琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、琥珀酸二异丙酯)、亚烷基二醇衍生物(例如Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造的乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇二丁醚、二乙二醇二苯甲酸酯)等。

[0491] 从由式(M-A)表示的染料的溶解性的观点而言,尤其优选DBE、琥珀酸二甲酯、戊二

酸二甲酯、琥珀酸二异丙酯、三(2-乙基己酸)甘油、二乙二醇单丁醚乙酸酯或二乙二醇二丁醚。

[0492] 当着色树脂粒子包含油性有机溶剂的情况下,油性有机溶剂的含量相对于着色树脂粒子的固体分量,优选为0.1质量%~20质量%,更优选为1质量%~15质量%,进一步优选为3质量%~10质量%。

[0493] (体积平均粒径)

[0494] 着色树脂粒子的体积平均粒径优选为200nm以下,更优选为20nm~200nm,进一步优选为40nm~150nm。当上述着色树脂粒子的体积平均粒径为200nm以下的情况下,作为喷墨油墨时的喷出性更优异。

[0495] 这里所提及的着色树脂粒子的体积平均粒径是指,使用粒度分布测定装置(例如,NANOTRAC UPA EX150,Nikkiso Co.,Ltd.制造,商品名)来测定的值。

[0496] 第1方式的着色树脂粒子分散物含有水和上述的着色树脂粒子。

[0497] 第1方式的着色树脂粒子分散物可以含有除水及着色树脂粒子以外的其他成分,也可以不含有除水及着色树脂粒子以外的其他成分。

[0498] 从进一步提高图像的光学浓度及耐摩擦性的观点而言,着色树脂粒子分散物中的水及着色树脂粒子的总含量相对于着色树脂粒子分散物的总量,优选为80质量%以上。

[0499] <着色树脂粒子分散物的制造方法的一例>

[0500] 用于制造第1方式的着色树脂粒子分散物的制造方法并无特别限制。

[0501] 以下,示出第1方式的着色树脂粒子分散物的制造方法的一例(以下,也称为“制法A”)。

[0502] 制法A包括以下工序:

[0503] 准备油相成分的工序,所述油相成分包含对油性有机溶剂(即,具有挥发性的油性有机溶剂和/或具有非挥发性的油性有机溶剂)、聚合物P或作为亲水性基团的阴离子性基团进行中和之前的聚合物P及油溶性染料;

[0504] 准备水相成分的工序,所述水相成分包含水(及根据需要包含中和剂);及

[0505] 乳化工序,混合油相成分和水相成分,使所得到的混合物乳化而得到乳化物。

[0506] 在制法A中,通过乳化工序,进行着色树脂粒子的形成及所形成的着色树脂粒子向水中的分散,由此,可以得到着色树脂粒子分散在水中的着色树脂粒子分散物。

[0507] 当作为油相成分使用包含对作为亲水性基团的阴离子性基团进行中和之前的聚合物P的油相成分,且作为水相成分使用包含水及中和剂的水相成分的情况下,在乳化工序中,中和阴离子性基团之前的聚合物P中的阴离子性基团的至少一部分被中和,由此,形成含有包含被中和的阴离子性基团(例如-COONa)的聚合物P的着色树脂粒子。

[0508] 作为中和剂,能够使用氢氧化钠、氢氧化钾、三乙基胺等碱性化合物。

[0509] 乳化工序中的乳化的方法并无特别限定,例如,可以举出利用均质机等乳化装置(例如,分散机等)的乳化。

[0510] 乳化中的分散机的转速例如为5000rpm~20000rpm,优选为10000rpm~15000rpm。在此,rpm为revolutions per minute(每分钟转数)的缩写。

[0511] 乳化中的旋转时间例如为1分钟~120分钟,优选为3分钟~60分钟,更优选为3分钟~30分钟,进一步优选为5分钟~15分钟。



- [0512] 乳化工序中的乳化也可以在加热下进行。
- [0513] 通过在加热下进行乳化,能够更有效地形成着色树脂粒子。
- [0514] 并且,通过在加热下进行乳化,容易从混合物中去除油相成分中的油性有机溶剂中的至少一部分。
- [0515] 作为在加热下进行乳化时的加热温度,优选35℃~70℃,更优选40℃~60℃。
- [0516] 并且,制法A也可以包括加热工序,所述加热工序中,对上述乳化物或上述乳化物与水的混合物进行加热以去除油性有机溶剂的至少一部分。
- [0517] 作为加热工序中的加热温度,优选35℃~70℃,更优选40℃~60℃。
- [0518] (着色树脂粒子分散物(第2方式))
- [0519] 本发明的第2方式的着色树脂粒子分散物含有:
- [0520] 水;及
- [0521] 着色树脂粒子,包含含有亲水性基团的聚合物P和油溶性染料,
- [0522] 油溶性染料包含前述的油溶性染料(D1)。
- [0523] 第2方式的着色树脂粒子分散物中,并不限定油溶性染料(D1)相当于第1方式中的“水溶性的反应性染料被碳原子数4以上的烷基修饰而成或酸性染料中的抗衡阳离子被含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子交换而成的油溶性染料(D)”。即,油溶性染料(D1)的原料及制造方法并无特别限制。
- [0524] 除此之外,第2方式的着色树脂粒子分散物与第1方式的着色树脂粒子分散物相同,优选方式也相同。
- [0525] 第1方式的着色树脂粒子分散物及第2方式的着色树脂粒子分散物,可以具有概念上重复的部分。
- [0526] 即,第2方式的着色树脂粒子分散物中的油溶性染料(D1)可以相当于第1方式中的油溶性染料(D)。
- [0527] 油溶性染料(D1)的优选方式如第1方式的说明中已叙述的内容。
- [0528] (油墨)
- [0529] 本发明的油墨含有前述的本发明的着色树脂粒子分散物(即,本发明的第1方式的着色树脂粒子分散物或本发明的第2方式的着色树脂粒子分散物。以下相同。)
- [0530] 换言之,本发明的油墨含有前述的本发明的着色树脂粒子分散物中的各成分(至少水及着色树脂粒子)。
- [0531] 本发明的油墨中的水的含量相对于油墨的总量,例如为40质量%以上,优选为50质量%以上,进一步优选为60质量%以上。
- [0532] 水的含量的上限也取决于油墨中的固体成分的量,但相对于油墨的总量,例如为90质量%。
- [0533] 本发明的油墨中的着色树脂粒子的固体成分的含量相对于油墨的总量,优选为1~20质量%,更优选为1~15质量%,进一步优选为3~10质量%。
- [0534] <水性有机溶剂>
- [0535] 本发明的油墨优选至少含有一种水性有机溶剂。
- [0536] 由此,油墨的稳定性优异(即,不易产生沉淀等),用作喷墨油墨时的喷出性也优异。

[0537] 在此,水性有机溶剂中的“水性”是指,对25℃的蒸留水100g的溶解量超过1g。

[0538] 水性有机溶剂中的上述溶解量优选为5g以上,更优选为10g以上,进一步优选为20g以上。

[0539] 作为水性有机溶剂,可以举出醇系溶剂、酰胺系溶剂、腈系溶剂、聚亚烷基二醇系溶剂、聚亚烷基二醇烷基醚系溶剂等,优选醇系溶剂或酰胺系溶剂。

[0540] 作为水性有机溶剂,例如,可以举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、三羟甲基丙烷、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,2,6-己三醇、硫甘醇、己二醇、甘油、双甘油、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙腈、聚乙二醇(例如,分子量400~800)、羟乙基吡咯烷酮、羟丙基吡咯烷酮、戊内酰胺、己内酰胺、七内酰胺、聚乙二醇单甲醚(分子量400)、聚乙二醇单甲醚(分子量550)、聚乙二醇二甲醚(分子量500)、三丙二醇、四丙二醇、聚丙二醇(分子量400)、聚丙二醇(分子量600)、聚丙二醇(分子量700)等。

[0541] 关于水性有机溶剂,

[0542] 优选包含选自包括三羟甲基丙烷、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、甘油、2-吡咯烷酮、1,5-戊二醇、1,6-己二醇及乙二醇单丁醚的组中的至少一种,

[0543] 更优选包含选自包括乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、甘油、2-吡咯烷酮及乙二醇单丁醚的组中的至少一种,

[0544] 进一步优选包含选自包括乙二醇、甘油、2-吡咯烷酮及四乙二醇的组中的至少一种。

[0545] 油墨中的水性有机溶剂的含量相对于油墨总量优选为5质量%~50质量%,更优选为5质量%~40质量%,进一步优选为10质量%~30质量%。

[0546] 若水性有机溶剂的含量在上述范围内,则油墨的稳定性优异(不易产生沉淀等),作为喷墨油墨的喷出性也优异。

[0547] <交联剂>

[0548] 本发明的油墨也可以进一步至少包含一种交联剂。

[0549] 交联剂优选为具有至少两个交联性基团的化合物。

[0550] 作为交联剂所具有的交联性基团,优选羧基、羟基、磺酸基、酰胺基等。

[0551] 作为交联剂,可以举出封端异氰酸酯系化合物、噁唑啉系化合物、碳二亚胺化合物等。

[0552] 其中,

[0553] 优选为通过封端剂将二异氰酸酯(例如,HDI(六亚甲基二异氰酸酯)、H6XDI(氢化二甲苯二异氰酸酯)、IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯)、H12MDI(二环己基甲烷二异氰酸酯))的TMP(三羟甲基丙烷)加合物或异氰脲酸酯体封端化的封端异氰酸酯系化合物;或;碳二亚胺化合物。

[0554] 作为封端异氰酸酯系化合物中的封端剂,从解离温度的观点而言,优选为DEM(丙二酸二乙酯)、DIPA(二异丙胺)、TRIA(1,2,4-三唑)、DMP(3,5-二甲基吡唑)或MEKO(丁酮肟)。

[0555] 封端异氰酸酯系化合物还能够用作使其异氰酸酯基的一部分与多元醇、聚碳酸酯、聚酯、聚醚等进行反应而得的低聚物。

[0556] 作为碳二亚胺化合物,优选Nisshinbo Chemical Inc.制造的CARBODILITE水性树脂用交联剂E-02、E-03A、E-05(以上为产品名),从保存稳定性及反应性的观点而言,尤其优选E-05。

[0557] 作为交联剂的解离温度,从交联效率的观点而言,越低越优选,但另一方面,从保存稳定性的观点而言,越高越优选。

[0558] 从这些平衡的观点而言,作为解离温度优选90℃~180℃,更优选90℃~120℃,尤其优选110℃~120℃。

[0559] 并且,优选交联剂通过赋予亲水性基团而作为具有水溶性或自乳化性的交联剂而掺合于油墨中。若为该状态,则能够将所掺合的油墨粘度设为低粘度,并能够使再分散性优异。

[0560] 交联剂可以为交联剂粒子。

[0561] 从提高喷墨中的喷出性的观点而言,交联剂粒子的平均粒径优选为200nm以下。

[0562] 这里所提及的平均粒径,能够使用利用粒度分布测定装置(NANOTRAC UPA EX150、Nikkiso Co.,Ltd.制造、商品名)测定的体积平均粒径(MV)的值。

[0563] 作为交联剂粒子,并无特别限定,例如,可以举出ELASTRON BN-77(封端异氰酸酯,粒径为19nm,解离温度为120℃以上,DKS Co.Ltd.制造)、ELASTRON BN-27(封端异氰酸酯,粒径为108nm,解离温度为180℃以上,DKS Co.Ltd.制造)、DURANATE WM44-70G(封端异氰酸酯,粒径为42nm,解离温度约为90℃,Asahi Kasei Corporation制造)、TRIXENE AQUA BI200(封端异氰酸酯,粒径为94nm,解离温度为110-120℃,BAXENDEN制造)等。

[0564] 当油墨含有交联剂的情况下,油墨中的交联剂的含量相对于油墨的总量优选为0.1质量%~10质量%,更优选为0.5质量%~8质量%,进一步优选为1质量%~5质量%。

[0565] <颜料>

[0566] 从调节色相或提高色浓度的观点而言,本发明的油墨也可以进一步至少包含一种颜料。

[0567] 作为颜料,例如,可以举出:

[0568] 炭黑、苯胺黑;

[0569] C.I. 颜料黄3、12、53、55、74、81、83、93、94、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、128、138、153、155、180、185;

[0570] C.I. 颜料红112、114、122、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、202、206、209、219;

[0571] C.I. 颜料紫19、23;

[0572] C.I. 颜料橙36、43、64;

[0573] C.I. 颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17:1、56、60、63;

[0574] C.I. 颜料绿36;

[0575] 等。

[0576] 当本发明的油墨包含颜料的情况下,油墨中的颜料的含量相对于油墨的总量,优选为0.5质量%~10质量%,更优选为0.5质量%~8质量%,进一步优选为0.5质量%~5质量%。

[0577] 在本发明中,制备油墨时,也能够使用利用分散剂将颜料分散于水中的颜料的水

分散体(也称为“颜料水分散体”)。作为颜料水分散体,例如能够使用日本特开2012-7148号公报中所记载的颜料分散体。并且,作为颜料水分散体,也能够使用Pro-jet Black APD1000(FUJIFILM Imaging Colorants, Inc.制造)等市售品。

[0578] 作为颜料,还能够使用自分散型颜料。

[0579] 自分散型颜料是指即使不使用分散剂也能够分散于水中的颜料。关于自分散型颜料,例如,可以举出羧基、羟基、羰基、磺基、磷酸基等亲水性基团及它们的盐中的至少一种直接或经由其他基团通过化学键而导入到颜料的表面的颜料。

[0580] 自分散型颜料优选为自分散型炭黑。

[0581] 作为能够使用的自分散型颜料,可以举出自分散型炭黑CAB-0-JET 200、CAB-0-JET 300、CAB-0-JET 400(以上为Cabot Corporation制造)、BONJET CW-1(作为羧基,500 $\mu$ mol/g)、BONJET CW-2(作为羧基,470 $\mu$ mol/g)(以上为ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.制造)、Tokai Carbon Co., Ltd.制的Aqua-Black 162(作为羧基,约为800 $\mu$ mol/g)等市售品。

[0582] 作为颜料,能够优选使用利用分散剂将颜料分散于水中的颜料的水分散体或者自分散颜料中的任一种。

[0583] <石蜡>

[0584] 本发明的油墨也可以至少含有一种石蜡。

[0585] 由此,能够进一步提高图像的耐摩擦性。

[0586] 优选上述石蜡在本发明的油墨中以粒子的形态存在。

[0587] 以下,将粒子形态的石蜡称为“石蜡粒子”。

[0588] 作为石蜡粒子,优选使用石蜡在水中分散的分散体。

[0589] 作为石蜡,优选为聚乙烯蜡、固体石蜡(paraffin wax)或巴西棕榈蜡。

[0590] 作为石蜡的熔点,从提高稳定性和摩擦性的观点而言,优选在60℃~120℃的范围内,更优选在60℃~100℃的范围内。通过提高熔点,能够提高印染油墨的稳定性,另一方面,不使熔点高于所需熔点以上,这对于提高摩擦性是有效的。

[0591] 石蜡的熔点能够通过一般的熔点测定机来进行测定。

[0592] 作为石蜡粒子的体积平均粒径(MV),从喷墨中的喷出性的观点而言,优选0.3 $\mu$ m以下,更优选0.2 $\mu$ m以下,尤其优选0.1 $\mu$ m以下。

[0593] 体积平均粒径能够通过与上述着色树脂粒子相同的方法来进行测定。

[0594] 当本发明的油墨包含石蜡的情况下,作为石蜡的含量,相对于油墨的总量优选0.1质量%~10质量%,更优选0.5质量%~8质量%,进一步优选1质量%~5质量%。

[0595] 作为石蜡粒子,也可以使用市售品。

[0596] 作为市售品,例如,可以举出Polylon L-787(CHUKYO YUSHI CO., LTD.制造、聚乙烯、非离子、熔点为102℃、体积平均粒径为0.1 $\mu$ m)、Hydrin-703(CHUKYO YUSHI CO., LTD.制造、石蜡、阴离子、熔点为75℃、体积平均粒径为0.1 $\mu$ m)、R108(CHUKYO YUSHI CO., LTD.制造、石蜡、非离子、熔点为66℃、体积平均粒径为0.2 $\mu$ m)、Cellulosol524(CHUKYO YUSHI CO., LTD.制造、巴西棕榈、非离子、熔点为83℃、体积平均粒径为0.07 $\mu$ m)等。

[0597] <表面活性剂>

[0598] 本发明的油墨能够至少含有一种表面活性剂。

[0599] 作为表面活性剂,并无特别限制,能够使用阴离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂等公知的表面活性剂。

[0600] 作为表面活性剂,从用作喷墨油墨时的喷出性的观点而言,优选非离子系表面活性剂,其中,尤其优选乙炔系表面活性剂。

[0601] 作为乙炔系表面活性剂的市售品的例子,可以举出Nissin Chemical co.,ltd.制造的Surfynol (注册商标) 系列、Nissin Chemical co.,ltd.制的OLFINE (注册商标) 系列等。

[0602] 当本发明的油墨含有表面活性剂的情况下,从用作喷墨油墨时的喷出性的观点而言,表面活性剂的含量相对于油墨的总量,优选为0.1质量%~2.0质量%,更优选为0.5质量%~2.0质量%。

[0603] <其他成分>

[0604] 本发明的油墨也可以含有除上述成分以外的其他成分。

[0605] 作为其他成分,例如,可以举出除上述油溶性染料以外的染料、颜料、交联剂、石蜡、pH调节剂、荧光增白剂、表面张力调节剂、消泡剂、干燥抑制剂、润滑剂、增稠剂、紫外线吸收剂、防褪色剂、抗静电剂、消光剂、抗氧化剂、电阻率调节剂、防锈剂、还原抑制剂、防腐剂、防霉剂及螯合剂等。

[0606] 关于其他成分,也可以参考国际公开第2017/131107号的记载。

[0607] <用途>

[0608] 本发明的油墨的用途并无特别限制。

[0609] 本发明的油墨例如用作喷墨油墨。当将本发明的油墨用作喷墨油墨的情况下,可以确保从喷墨头的喷出性。

[0610] 并且,如上所述,根据本发明的油墨,能够对布帛形成光学浓度及耐摩擦性优异的图像,因此,本发明的油墨适合作为印染用油墨,尤其适合作为喷墨印染用油墨。

[0611] 当将本发明的油墨用作喷墨油墨的情况下,油墨的表面张力优选为20mN/m~70mN/m,更优选为25mN/m~60mN/m。

[0612] 这里所提及的表面张力是指在25℃下测定的值。

[0613] 表面张力的测定,例如,能够利用Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z (Kyowa Interface Science Co.,Ltd.制造) 进行。

[0614] 并且,当将本发明的油墨用作喷墨油墨的情况下,油墨的粘度优选为40mPa·s以下,更优选为30mPa·s以下。

[0615] 这里所提及的粘度为在25℃下测定的值。

[0616] 作为粘度计,例如,能够使用VISCOMETER TV-22型粘度计(TOKI SANGYO CO.,LTD.制造)。

[0617] (油墨组)

[0618] 本发明的油墨可以单独使用一种,也可以以油墨组的方式使用。

[0619] 这里所提及的油墨组具备两种以上的油墨,该两种以上的油墨中的至少一种为作为本发明的油墨的油墨组。

[0620] 即,油墨组可以是由两种以上的本发明的油墨构成的油墨组,也可以是由一种以上的本发明的油墨和一种以上的其他油墨构成的油墨组。

- [0621] 并且,油墨组可以进一步具备后述的水性预处理液。
- [0622] 作为油墨组的一例,可以举出包含黑色油墨、黄色油墨、品红色油墨及蓝色油墨的油墨组,且油墨组中的至少一种油墨为本发明的油墨的方式。
- [0623] 该方式中,尤其优选黑色油墨为本发明的油墨的方式。
- [0624] (喷墨印染方法)
- [0625] 本发明的油墨能够用于对所有基材的图像形成,尤其适合用于对布帛形成图像。
- [0626] 作为对布帛形成图像的一例,可以举出以下的喷墨印染方法A。
- [0627] 喷墨印染方法A包括以下工序:
- [0628] 将本发明的油墨通过喷墨法赋予到布帛的工序(以下,也称为“油墨赋予工序”);  
及
- [0629] 对被赋予油墨的布帛实施热处理的工序(以下,还称为“热处理工序”)。
- [0630] 根据喷墨印染方法A,能够对布帛形成光学浓度及耐摩擦性优异的图像。
- [0631] 关于布帛的具体例,将在后面进行叙述。
- [0632] 在喷墨印染方法A中,不需要有时设置于一般的印染方法中的转印工序、印染浆料赋予工序等。
- [0633] 并且,在喷墨印染方法A中,也不需要有时设置于一般的喷墨印染方法中的蒸汽处理工序(即,通过蒸汽处理使图像定影的工序)。在一般的喷墨印染方法中,特别是有时通过蒸汽处理工序来确保图像的光学浓度及耐摩擦性。
- [0634] 在喷墨印染方法A中,即使在省略了蒸汽处理工序的情况下,也能够对布帛形成光学浓度及耐摩擦性优异的图像。
- [0635] 在喷墨印染方法A中,作为成为图像形成的对象的布帛,可以通过包含凝聚剂的水性预处理液实施了预处理的布帛。
- [0636] 当成为图像形成的对象的布帛为实施了预处理的布帛的情况下,在图像形成工序中,通过凝聚剂的作用,在布帛表面形成色浓度高的图像。接着,在热处理工序中,通过聚合物P的作用,图像渗透至布帛的内部。通过这些过程,可以对布帛定影光学浓度及耐摩擦性更优异的图像。
- [0637] 实施了预处理的布帛也可以是在实施喷墨印染方法A之前,预先准备好的布帛。
- [0638] 并且,喷墨印染方法A可以在图像形成工序之前包括预处理工序,所述预处理工序中,将包含凝聚剂的水性预处理液赋予到布帛,得到经预处理的布帛。
- [0639] 以下,关于喷墨印染方法A中可以包括的各工序进行说明。
- [0640] (预处理工序)
- [0641] 预处理工序为将包含凝聚剂的水性预处理液赋予到布帛上而得到经预处理的布帛的工序。
- [0642] 作为将水性预处理液赋予到布帛上的方法,并无特别限定,但是可以举出涂布法、填充(padding)法、喷墨法、喷涂法、丝网印刷法等。
- [0643] 作为水性预处理液中所包含的凝聚剂,只要具有使着色树脂粒子凝聚的作用,则并无特别限定,但是优选为选自有机酸、多价金属盐及阳离子性化合物中的至少一种,更优选为选自多价金属盐及阳离子性化合物中的至少一种。
- [0644] -多价金属盐-

[0645] 多价金属盐为由二价以上的金属离子和阴离子构成的化合物。

[0646] 具体而言,可以举出氯化钙、硝酸钙、硫酸钙、乙酸钙、氢氧化钙、碳酸钙、氯化镁、乙酸镁、硫酸镁、碳酸镁、硫酸钡、氯化钡、硫化锌、碳酸锌、硝酸铜等。

[0647] -阳离子性化合物-

[0648] 作为阳离子性化合物,并无特别限定,可以是低分子化合物,也可以是高分子化合物。

[0649] 作为低分子的阳离子性化合物,例如,可以举出(2-羟乙基)三甲基氯化铵、苯甲酰氯化胆碱、苄基三乙基氯化铵、乙酰肼三甲基氯化铵、1-丁基-1-甲基吡咯烷氯化物、3-羟基-4-(三甲基铵)丁酸盐盐酸盐、缩水甘油三甲基氯化铵、左旋肉碱盐酸盐及碳原子数6~30的烷基羰氧基乙基三甲基氯化铵等。

[0650] 作为高分子的阳离子性化合物,例如,可以举出聚丙烯胺或其衍生物、胺-表卤代醇共聚物或其他季铵盐型阳离子聚合物等、可溶于水且在水中带正电荷的阳离子性高分子。另外,根据情况,还能够使用水分散性阳离子聚合物。

[0651] 从进一步提高印染物中图像的耐洗性的观点而言,优选低分子的阳离子性化合物。

[0652] 低分子的阳离子性化合物的分子量优选1000以下,更优选500以下。

[0653] 凝聚剂可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。

[0654] 水性预处理液例如包含前述的凝聚剂和水。

[0655] 水性预处理液也可以进一步含有水性有机溶剂、表面活性剂等其他成分。

[0656] 作为水性预处理液中可以含有的成分,能够适当参考油墨中可以含有的成分。

[0657] (油墨赋予工序)

[0658] 油墨赋予工序为通过喷墨法将本发明的油墨赋予到布帛的工序。

[0659] 在本发明中,有时将通过油墨赋予工序被赋予油墨的布帛称为着色布。

[0660] 油墨赋予工序中的油墨的赋予能够使用公知的喷墨记录装置来进行。

[0661] 作为喷墨记录装置,并无特别限制,能够任意选择并使用能够实现目标分辨率的公知的喷墨记录装置。

[0662] 作为喷墨记录装置,例如,可以举出包括油墨供给系统、温度传感器及加热机构的装置。

[0663] 油墨供给系统例如包括:包含本发明的油墨的原罐、供给配管、喷墨头正前方的油墨供给罐、过滤器及压电型喷墨头。压电型喷墨头能够以如下方式进行驱动:能够以优选为 $320\text{dpi} \times 320\text{dpi} \sim 4000\text{dpi} \times 4000\text{dpi}$ 、更优选为 $400\text{dpi} \times 400\text{dpi} \sim 1600\text{dpi} \times 1600\text{dpi}$ 、进一步优选为 $720\text{dpi} \times 720\text{dpi}$ 的分辨率喷出优选为 $1\text{pL}$ (皮升)~ $100\text{pL}$ 、更优选为 $8\text{pL} \sim 30\text{pL}$ 的多尺寸点。另外,dpi(dot per inch:每英寸点数)表示每 $2.54\text{cm}$ (1英寸)的点数。

[0664] (热处理工序)

[0665] 热处理工序为对被赋予油墨的布帛实施热处理的工序。

[0666] 通过本工序中的热处理,可以得到光学浓度及耐摩擦性优异的图像。

[0667] 热处理工序中热处理的温度(赋予到布帛的油墨的温度)优选 $100^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ ,更优选 $130^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

[0668] 热处理工序中的热处理的时间优选20秒~300秒,更优选30秒~240秒,进一步优

选40秒~180秒。

[0669] 热处理工序中的热处理可以是喷墨印染中公知的蒸汽处理,但从简化工序的观点而言,优选除蒸汽处理以外的热处理。

[0670] 作为除蒸汽处理以外的热处理,优选为对被赋予油墨的布帛(即,着色布)进行热压的方式的热处理。在该方式的热处理中,通过对着色布进行热压,能够对着色布中的油墨进行热处理。

[0671] 热压能够使用公知的热压机来进行。

[0672] 如上所述,在喷墨印染方法A中,即使在省略了蒸汽处理的情况下,也能够通过除蒸汽处理以外的热处理,对布帛形成光学浓度及耐摩擦性优异的图像。

[0673] 喷墨印染方法A也可以包括除上述工序以外的其他工序。

[0674] 作为其他工序,例如,可以举出使用后处理剂对热处理工序之后的着色布实施后处理的后处理工序等喷墨印染方法中的公知的工序。

[0675] <布帛>

[0676] 喷墨印染方法A能够应用于各种布帛。

[0677] 作为布帛中的纤维种类,可以举出尼龙、聚酯、丙烯腈等合成纤维;醋酸纤维、人造丝等半合成纤维;棉、丝、毛等天然纤维;由选自包括合成纤维、半合成纤维及天然纤维的组中的两种以上构成的混合纤维;等。

[0678] 作为布帛中的纤维种类,优选选自棉及聚酯中的至少一种。

[0679] 作为布帛的方式,可以举出织物、编织物、无纺布等。

[0680] 布帛也可以是布帛制品用布帛。

[0681] 作为布帛制品,可以举出服装(例如,T恤、长袖运动衫、运动衫(jersey)、短裤、潜水服、连衣裙、衬衫等)、床上用品、手帕等。

[0682] (其他图像形成方法)

[0683] 当然,本发明的油墨也可以用于除喷墨印染方法A以外的图像形成方法。

[0684] 作为除喷墨印染方法A以外的图像形成方法,可以举出将喷墨印染方法A中的布帛变更为除布帛以外的基材的方法。

[0685] 作为除布帛以外的基材,例如,可以举出塑料基材。

[0686] 作为塑料基材中的塑料,可以举出聚氯乙烯(PVC)树脂、二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)、聚碳酸酯(PC)、聚乙烯醇缩醛、丙烯酸树脂等。

[0687] 塑料基材可以经电晕处理。

[0688] 根据本发明的油墨,不仅在PET基材等一般的塑料基材,而且在基于水性油墨的图像形成中难以确保与图像的密合性的基材上,也能够形成密合性优异的图像。

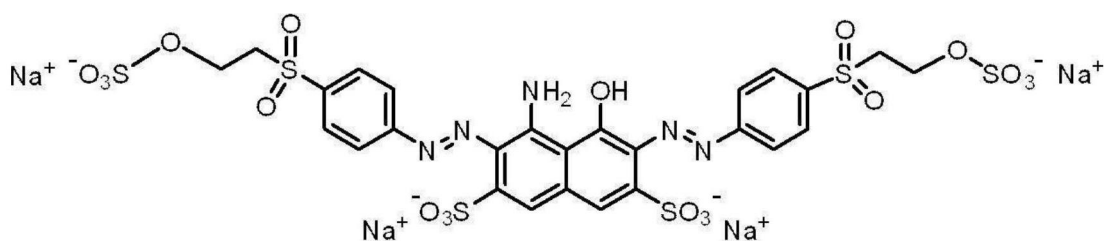
[0689] 作为在基于水性油墨的图像形成中难以确保与图像的密合性的基材,可以举出不具有极性基团的疏水性基材。

[0690] 作为不具有极性基团的疏水性基材,可以举出PS基材、经电晕处理的PP基材(有时称为“电晕PP”)、PE基材、PE层合而成的纸基材等。

[0691] (印染物)

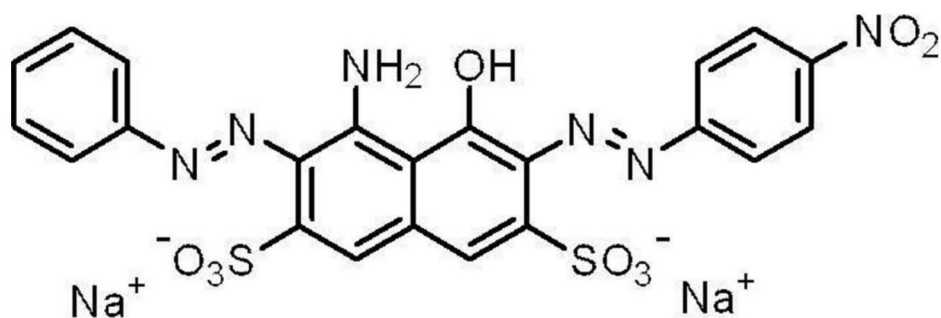


- [0692] 本发明的印染物具备布帛及图像。
- [0693] 上述图像包含前述的油溶性染料 (D) 或油溶性染料 (D1) 和含有亲水性基团的聚合物P。
- [0694] 本发明的印染物根据需要可以具备其他要素。
- [0695] 本发明的印染物具备光学浓度优异的图像。
- [0696] 发挥该效果的理由如上所述。
- [0697] 布帛、油溶性染料 (D)、油溶性染料 (D1) 及含有亲水性基团的聚合物P的优选方式也如上所述。
- [0698] 图像根据需要可以包含上述以外的成分。关于图像中能够含有的成分,能够参考前述的本发明的油墨中的成分。
- [0699] 本发明的印染物的制造方法并无特别限定。
- [0700] 本发明的印染物例如能够使用本发明的油墨进行制造,优选能够通过前述的喷墨印染方法A进行制造。
- [0701] 实施例
- [0702] 以下,示出本发明的实施例,但本发明并不限定于以下的实施例。
- [0703] (油溶性染料 (D) 及比较化合物的准备)
- [0704] 分别准备了作为油溶性染料 (D) 的具体例的d-1~d-10以及作为比较染料的R-1及R-2。此外,测定了这些具体例的MEK溶解度(结果示于后述的表1中)。
- [0705] d-1~d-10相当于油溶性染料 (D1) 的具体例。
- [0706] 通过油溶化下述的Reactive Black 5或Acid Black 1来得到了这些具体例。
- [0707] 其中,作为比较染料的R-1及R-2未具有油溶性 (MEK溶解度为5质量%以上)。
- [0708] [化学式20]



Reactive Black 5

- [0710] [化学式21]



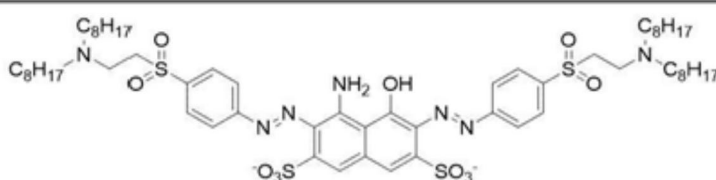
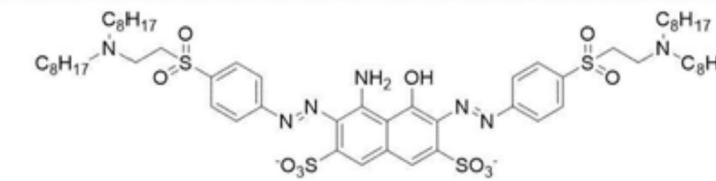
Acid Black 1

- [0712] [化学式22]

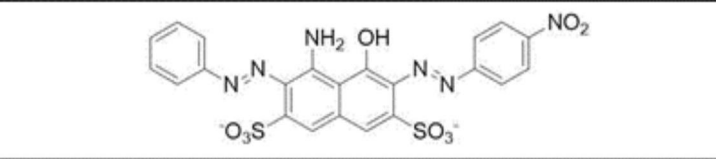
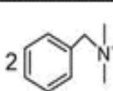
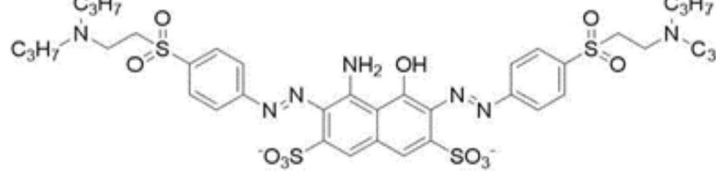
油溶性染料 (D)			
	染料结构 (油溶化之前)	染料结构 (油溶化之后)	阳离子结构
d-1	Acid Black 1		2
d-2	Reactive Black 5		2Na <sup>+</sup>
d-3	Reactive Black 5		2Na <sup>+</sup>
d-4	Reactive Black 5		2Na <sup>+</sup>
d-5	Reactive Black 5		2Na <sup>+</sup>
d-6	Reactive Black 5		2Na <sup>+</sup>
d-7	Reactive Black 5		2Na <sup>+</sup>
d-8	Reactive Black 5		2Na <sup>+</sup>

[0713]

[0714] [化学式23]

	油溶性染料 (D)		
	染料结构 (油溶化之前)	染料结构 (油溶化之后)	阳离子结构
[0715] d-9	Reactive Black 5		2Na <sup>+</sup>
d-10	Reactive Black 5		2K <sup>+</sup>

[0716] [化学式24]

	比较染料		
	染料结构 (油溶化之前)	染料结构 (油溶化之后)	阳离子结构
[0717] R-1	Acid Black 1		2 
R-2	Reactive Black 5		2Na <sup>+</sup>

[0718] 以下,示出各染料的合成的具体的操作。

[0719] (d-6的合成)

[0720] 在300mL的三口茄型烧瓶中,将Reactive Black 5 (20g; Aldrich制造)的水11.84g的溶液在30℃下搅拌1小时之后,向其中加入叔辛胺5.1g (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)、乙酸乙酯31.17g、甲基乙基酮10.39g及碳酸钠5.71g,并在60℃下搅拌了2小时。接着,向其中添加水53.4g冷却至30℃之后,搅拌了2小时。通过过滤收集所得到的析出物,并使其干燥而得到了d-6。通过<sup>1</sup>H-NMR (DMSO) 进行了结构鉴定。d-6的NMR数据如下所示。

[0721] -d-6的NMR数据-

[0722] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 15.61-15.15 (s, 1H) , 10.65-10.48 (d, 2H) , 8.29 (d, 2H) , 8.18-7.90 (m, 6H) , 7.49 (s, 1H) , 7.41 (s, 1H) , 3.48-3.44 (q, 4H) , 2.81-2.72 (q, 4H) , 1.29 (s, 4H) , 1.12 (s, 12H) , 0.93 (s, 18H)

[0723] (d-2~d-5及d-7~d-9的合成)

[0724] 将叔辛胺变更为

[0725] 相同摩尔数的2-乙基己醇、

- [0726] 相同摩尔数的1-十二烷基硫醇、
- [0727] 相同摩尔数的3-(2-乙基己氧基)丙胺、
- [0728] 相同摩尔数的异丁胺、
- [0729] 相同摩尔数的二丁胺、
- [0730] 相同摩尔数的二己胺、或
- [0731] 相同摩尔数的二辛胺,除此以外,以与d-6的合成相同的方式,分别得到了d-2~d-5及d-7~d-9。
- [0732] 这些的结构也通过<sup>1</sup>H-NMR (DMSO)进行了鉴定。
- [0733] -d-2的NMR数据-
- [0734] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 15.61-15.15 (s, 1H), 10.65-10.48 (d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 3.48-3.44 (q, 4H), 2.81-2.72 (q, 4H), 1.57-1.50 (m, 6H), 1.31-1.12 (m, 16H), 0.89-0.75 (m, 12H)
- [0735] -d-3的NMR数据-
- [0736] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 15.61-15.15 (s, 1H), 10.65-10.48 (d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 3.15-3.44 (m, 8H), 2.81-2.72 (q, 4H), 2.41 (t, 4H), 1.58-1.41 (m, 8H), 1.29-1.25 (m, 32H), 0.90-0.76 (m, 6H)
- [0737] -d-4的NMR数据-
- [0738] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 15.61-15.15 (s, 1H), 10.65-10.48 (d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 3.48-3.44 (q, 6H), 2.81-2.72 (q, 4H), 2.50-2.41 (m, 4H), 1.57-1.50 (m, 10H), 1.31-1.12 (m, 16H), 0.89-0.75 (m, 12H)
- [0739] -d-5的NMR数据-
- [0740] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 15.61-15.15 (s, 1H), 10.65-10.48 (d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 3.48-3.44 (q, 4H), 2.81-2.72 (q, 4H), 2.50-2.41 (m, 4H), 1.67 (s, 2H), 0.89-0.75 (m, 12H)
- [0741] -d-7的NMR数据-
- [0742] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 15.61-15.15 (s, 1H), 10.65-10.48 (d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 3.48-3.44 (q, 4H), 2.81-2.72 (q, 4H), 2.25 (q, 8H), 1.29-1.12 (m, 16H), 0.89-0.81 (m, 12H)
- [0743] -d-8的NMR数据-
- [0744] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 15.61-15.15 (s, 1H), 10.65-10.48 (d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 3.48-3.44 (q, 4H), 2.81-2.72 (q, 4H), 2.25 (q, 8H), 1.29-1.12 (m, 32H), 0.89-0.81 (m, 12H)
- [0745] -d-9的NMR数据-
- [0746] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 15.61-15.15 (s, 1H), 10.65-10.48 (d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 3.48-3.44 (q, 4H), 2.81-2.72 (q, 4H), 2.25 (q, 8H), 1.29-1.12 (m, 48H), 0.89-0.81 (m, 12H)
- [0747] (d-10的合成)
- [0748] 作为原料使用了K盐的形态的Reactive Black 5而代替了Na盐的形态的Reactive Black 5,以及将碳酸钠变更为相同摩尔数的碳酸钾,除此以外,以与d-9的合成相同的方式

得到了d-10。通过<sup>1</sup>H-NMR (DMSO) 进行了结构鉴定。NMR数据与d-9的数据相同,因此省略。

[0749] (d-1的合成)

[0750] 在500mL的茄型烧瓶中添加了苄基二甲基辛基氯化铵的10质量%水溶液141.9g之后,耗时30分钟滴加了Acid Black 1的10质量%水溶液154.1g,并搅拌了2小时。通过滤布收集所得到的析出物,并使其干燥而得到了d-1。通过<sup>1</sup>H-NMR (DMSO) 进行了结构鉴定。d-1的NMR数据如下所示。

[0751] -d-1的NMR数据-

[0752] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : 10.80 (s, 1H) , 10.58 (s, 1H) , 8.39 (d, 2H) , 8.23 (d, 2H) , 7.81 (q, 2H) , 7.61-7.42 (m, 13H) , 7.40 (s, 1H) , 7.28 (t, 1H) , 4.51 (s, 4H) , 3.19-3.29 (m, 4H) , 2.91 (s, 12H) , 1.31-1.20 (m, 24H) , 0.89-0.80 (t, 6H)

[0753] (R-1的合成)

[0754] 将苄基二甲基辛基氯化铵变更为相同摩尔数的苄基三甲基氯化铵,除此以外,以与d-1的合成相同的方式得到了R-1。

[0755] 通过<sup>1</sup>H-NMR (DMSO) 进行了结构鉴定。省略NMR数据。

[0756] (R-2的合成)

[0757] 将叔辛胺变更为相同摩尔数的二丙胺,除此以外,以与d-6的合成相同的方式得到了R-2。

[0758] 通过<sup>1</sup>H-NMR (DMSO) 进行了结构鉴定。省略NMR数据。

[0759] (实施例1)

[0760] <聚合物P的合成>

[0761] 向三口烧瓶中,加入

[0762] 作为单元(1)形成用化合物的六亚甲基二异氰酸酯(HDI) 176.2g、

[0763] 作为亲水性基团导入用化合物的2,2-二羟甲基丙酸(DMPA) 68.1g、

[0764] 作为单元(2)形成用化合物的化合物“(2-18)PC T5651”(聚碳酸酯二醇) 491.9g、及

[0765] 乙酸乙酯1202.62g,

[0766] 在70℃下进行了加热。

[0767] 在此,化合物“(2-18)PC T5651”为ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION制造的DURANOL (注册商标) T5651 (表中简单标记为“T5651”。Mn为1000。Rc<sup>1</sup>及Rc<sup>2</sup>分别为碳原子数5或6的亚烷基。)

[0768] 接着,向上述三口烧瓶中,添加2.454g的NEOSTANN U-600 (NITTOH CHEMICAL CO., LTD. 制造、无机铋催化剂;以下,也称为“U-600”),并在70℃下搅拌了5小时。

[0769] 接着,向其添加异丙醇515.41g及乙酸乙酯711.75g,并在70℃下搅拌了3小时。

[0770] 将上述搅拌3小时之后的反应液自然冷却至室温(23℃),接着用乙酸乙酯进行浓度调节,由此得到了聚合物P的30质量%溶液(溶剂为乙酸乙酯/异丙醇的混合溶液)。

[0771] 另外,上述的量的异丙醇中的一部分也作为聚合物P的封端剂发挥作用。

[0772] 将聚合物P中的用于形成各单元的化合物(原料)的种类、Mw、Tg(℃)及酸值(mmole/g)示于表1。

[0773] <预处理液的制备>

[0774] 混合下述组成的成分而得到了预处理液PC-1。

[0775] -预处理液PC-1的组成-

[0776] • PAS-H-1L (凝聚剂(二烯丙基二甲基氯化铵聚合物)、NITTOBO MEDICAL CO., LTD. 制造、固体成分28质量%) (100质量份)

[0777] • BYK348 (BYK Japan KK制造) (5质量份)

[0778] • 2-吡咯烷酮 (50质量份)

[0779] • 甘油 (50质量份)

[0780] • 水 (845质量份)

[0781] <着色树脂粒子分散物的制备>

[0782] (油相成分的制备)

[0783] 通过将乙酸乙酯、聚合物P的30质量%溶液及作为油溶性染料 (D) 的d-1进行混合并搅拌15分钟,得到了固体成分30质量%的油相成分149.8g。

[0784] 在油相成分的制备中,将聚合物P的30质量%溶液及d-1的使用量分别调节为如下:

[0785] 聚合物P的含量相对于所制造的着色树脂粒子的固体成分成为40质量%,

[0786] d-1的含量相对于所制造的着色树脂粒子的固体成分成为60质量%,

[0787] 所制造的着色树脂粒子中的含有质量比(P/染料) (即,聚合物P的含有质量与油溶性染料的含有质量之比)成为0.67。

[0788] (水相成分的制备)

[0789] 通过将蒸馏水135.3g及作为中和剂的氢氧化钠进行混合并搅拌15分钟,制备了水相成分。

[0790] 在所制造的着色树脂粒子中,将作为中和剂的氢氧化钠的使用量调节为中和度 (即,羧基的钠盐的数量与羧基和羧基的钠盐的总数之比)成为90%。

[0791] (着色树脂粒子分散物的制备)

[0792] 将上述油相成分及上述水相成分进行混合,在室温下使用均质机以18000rpm使所得到的混合物乳化10分钟,从而得到了乳化物。将所得到的乳化物添加到蒸馏水48.0g中,通过对所得到的液体在50℃下进行加热并在50℃下搅拌5小时,从上述液体蒸馏去除了乙酸乙酯及异丙醇。

[0793] 用蒸留水进行稀释,以使蒸馏去除了乙酸乙酯及异丙醇的液体以固体成分含量成为20质量%,由此得到了含有着色树脂粒子及水的黑色的着色树脂粒子分散物。

[0794] 着色树脂粒子分散物中的着色树脂粒子的体积平均粒径为150nm (后述的的实施例2~17及比较例1~2也相同)。

[0795] <油墨的制备>

[0796] 将上述着色树脂粒子分散物、下述表面活性剂、甘油及蒸留水进行混合,将所得到的混合物利用由聚四氟乙烯 (PTFE) 制造的膜过滤器 (孔径:1μm) 进行过滤,由此得到了具有以下组成的油墨。该实施例1的油墨为黑色油墨。

[0797] -油墨的组成-

[0798] • 着色树脂粒子的固体成分 (即,上述着色树脂粒子分散物中的固体成分) …10质量份

- [0799] • 表面活性剂(Nissin Chemical co.,ltd.制造“OLFINE E1010”)…1质量份
- [0800] • 甘油…20质量份
- [0801] • 蒸留水…69质量份
- [0802] <喷墨印染>
- [0803] 使用上述预处理液及上述油墨实施了喷墨印染。
- [0804] 简而言之,利用上述预处理液对棉布帛进行预处理,对经实施预处理的棉布帛赋予上述油墨而得到着色布,并对所得到的着色布实施热处理,由此得到了印染物。
- [0805] 以下,示出详细内容。
- [0806] (棉布帛的预处理)
- [0807] 通过填充法,将上述水性预处理液PC-1以轧液率60%渗透至棉布帛(棉宽40、shikisensha CO.,LTD.制造),使其干燥了24小时。
- [0808] 在此,轧液率(%)表示对包含水性预处理液的布帛进行了挤压之后的、相对于布帛的水性预处理液的剩余量(质量比率)。
- [0809] (油墨的赋予)
- [0810] 使用喷墨打印机(PX-045A,SEIKO EPSON CORPORATION制造),将上述油墨赋予到实施了前述的预处理的棉布帛来形成实心图像,得到了着色布。油墨的赋予量为 $15\text{g/m}^2$ 。
- [0811] (热处理(热压))
- [0812] 将上述着色布在 $20^{\circ}\text{C}$ 下干燥了12小时。
- [0813] 使用热压机(台式自动平压机AF-54TEN型,Asahi Kasei Corporation制造),将干燥后的着色布在 $140^{\circ}\text{C}$ 、120秒的条件下,进行了热处理。由此,对干燥后的着色布中的实心图像进行热处理,得到了印染物。
- [0814] <评价>
- [0815] 使用上述油墨及上述印染物实施了以下评价。
- [0816] 将结果示于表1中。
- [0817] (图像的光学浓度)
- [0818] 测定印染物中的图像的光学浓度(OD(Optical Density)值),并按照下述评价标准,对图像的光学浓度进行了评价。
- [0819] 使用测色机(Gretag Macbeth Spectrolino,X-Rite Inc.制造)测定了OD值。
- [0820] 在以下的评价标准中,图像的光学浓度最优异的等级为SSS。
- [0821] -图像的光学浓度的评价标准-
- [0822] SSS:OD值为1.7以上
- [0823] SS:OD值为1.6以上且小于1.7
- [0824] S:OD值为1.4以上且小于1.6
- [0825] A:OD值为1.2以上且小于1.4
- [0826] B:OD值为1.0以上且小于1.2
- [0827] C:OD值为0.8以上且小于1.0
- [0828] D:OD值小于0.8
- [0829] (图像的耐洗性)
- [0830] 根据ISO 105-C06评价了印染物中的图像的耐洗性。

- [0831] 在图像的耐洗性的评价结果中,图像的耐洗性最优异的等级为5。
- [0832] (图像的耐摩擦性)
- [0833] 根据ISO105-X12评价了印染物中的图像的耐摩擦性。
- [0834] 在干燥条件及湿润条件中分别进行了图像的耐摩擦性的评价。
- [0835] 在此,干燥条件(在表1中,简单标记为“干燥”)是指用不含水的干燥的白布擦拭的条件,湿润条件(在表1中,简单标记为“湿润”)是指用含水的白布擦拭的条件。
- [0836] 在图像的耐摩擦性的评价结果中,图像的耐摩擦性最优异的等级为5。
- [0837] 表1中的耐洗性及耐摩擦性的评价结果中,
- [0838] “1-2”的标记是指高于等级1且低于等级2,
- [0839] “2-3”的标记是指高于等级2且低于等级3,
- [0840] “3-4”的标记是指高于等级3且低于等级4,
- [0841] “4-5”的标记是指高于等级4且低于等级5。
- [0842] (油墨的喷出性)
- [0843] 作为着色树脂粒子分散物中的着色树脂粒子的分散稳定性的指标,对油墨的喷出性进行了评价。以下,示出详细内容。
- [0844] 从喷墨打印机(FUJIFILM Dimatix, Inc. 制造、DMP)的喷头喷出制备之后在室温下保管1天以内的上述油墨30分钟,然后停止了喷出。从停止喷出起经过5分钟后,在聚苯乙烯基材(Robert Horne公司制造的“falcon hi impact polystyrene”)上,再次使上述油墨从上述喷头喷出,形成了5cm×5cm的实心图像。
- [0845] 用肉眼观察所得到的实心图像,确认有无因不喷出喷嘴的产生而引起的点缺失,按照下述评价标准,对油墨的喷出性进行了评价。
- [0846] 下述评价标准中,油墨的喷出性最优异的等级为A。
- [0847] -喷出性的评价标准-
- [0848] A:未确认到因不喷出喷嘴的产生而引起的点缺失的产生,并且得到了良好的图像。
- [0849] B:稍微确认到因不喷出喷嘴的产生而引起的点缺失的产生,但是实际使用上没有问题的程度。
- [0850] C:因不喷出喷嘴的产生而发生了点缺失,是无法实际使用的图像。
- [0851] D:无法从喷头喷出。
- [0852] (油墨的保存稳定性)
- [0853] 作为着色树脂粒子分散物中的着色树脂粒子的分散稳定性的指标,对油墨的保存稳定性进行了评价。以下,示出详细内容。
- [0854] 将制备之后在室温下保管1天以内的上述油墨密封到容器中,并使其在50℃下经过4周。
- [0855] 使用经过4周后的油墨,进行了与上述油墨的喷出性的评价相同的评价。
- [0856] (实施例2~实施例10)
- [0857] 将作为油溶性染料的d-1变更为相同质量的表1所示的油溶性染料以外,与实施例1相同的方式进行了操作。
- [0858] 将结果示于表1中。



[0859] (实施例11~13及15~17)

[0860] 除了以下几点以外,进行了与实施例1相同的操作。

[0861] 将结果示于表1中。

[0862] -与实施例1相比的变更点-

[0863] • 在油墨中所含有的聚合物P的合成中,不变更单元(1)形成用化合物及单元(2)形成用化合物的合计使用质量、以及使用摩尔比(单元(2)形成用化合物/单元(1)形成用化合物),而将单元(1)形成用化合物的种类及单元(2)形成用化合物的种类的组合变更为表1所示的组合。表1中的单元(1)形成用化合物的种类及单元(2)形成用化合物的种类分别与前述的具体例的符号相对应。

[0864] • 在实施例13中,作为单元(2)形成用化合物使用了相同摩尔数的“(2-22) PEG (Mn=3万)”及“(2-18) PC T5651”进行了调节,以使这些总摩尔数与实施例1中的“(2-18) PC T5651”的摩尔数相同。

[0865] • 调节反应条件(反应温度及反应时间),以使聚合物P的重均分子量成为15000。

[0866] (实施例14)

[0867] 将预处理液PC-1变更为具有以下组成的预处理液PC-2以外,以与实施例13相同的方式进行了操作。

[0868] 将结果示于表1中。

[0869] -预处理液PC-2的组成-

[0870] • 下述化合物(X1)

[0871] ……10质量%

[0872] • 2-吡咯烷酮

[0873] ……16质量%

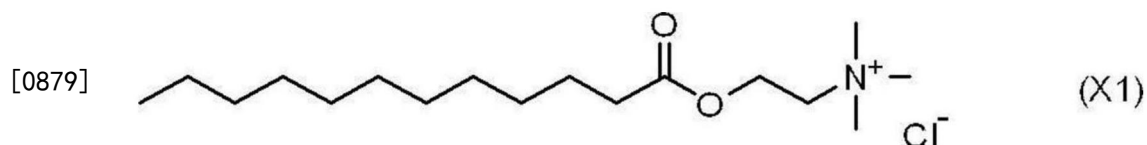
[0874] • 2-甲基-1,3-丙二醇

[0875] ……9质量%

[0876] • 水

[0877] ……合计为100质量%的余量

[0878] [化学式25]



[0880] (比较例1及比较例2)

[0881] 将作为油溶性染料的d-1变更为相同质量的表1所示的比较染料以外,以与实施例1相同的方式进行了操作。

[0882] 将结果示于表1中。

[0883] 比较染料R-1及R-2的MEK溶解度均小于5质量%,并且不是油溶性染料。

[0884] [表1]

[0885]

	油墨中的着色树脂粒子								预处理液	评价结果							
	油溶性染料		聚合物P或比较用化合物							种类	光学浓度	耐洗性	干燥		湿润	吐出性	保存稳定性
			原料			聚合物物性											
			亲水性基团导入用化合物	式(1)形成用化合物	式(2)形成用化合物	Mw	Tg(℃)	酸值(mmol/g)									
实施例1	d-1	7	DMPA	HDI	(2-18)PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	S	4	4-5	4	B	A		
实施例2	d-2	10	DMPA	HDI	(2-18)PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SS	4	4-5	4	B	A		
实施例3	d-3	10	DMPA	HDI	(2-18)PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SS	4	4-5	4	B	A		
实施例4	d-4	10	DMPA	HDI	(2-18)PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
实施例5	d-5	7	DMPA	HDI	(2-18)PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
实施例6	d-6	10	DMPA	HDI	(2-18)PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
实施例7	d-7	7	DMPA	HDI	(2-18)PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
实施例8	d-8	10	DMPA	HDI	(2-18)PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
实施例9	d-9	10	DMPA	HDI	(2-18)PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
实施例10	d-10	10	DMPA	HDI	(2-18)PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
实施例11	d-6	10	DMPA	HDI	(2-22)PEG (Mn=1万)	15000	-10	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
实施例12	d-6	10	DMPA	HDI	(2-22)PEG (Mn=3万)	15000	-10	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
实施例13	d-6	10	DMPA	HDI	(2-22)PEG (Mn=3万)/ (2-18)PC T5651	15000	-5	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
实施例14	d-6	10	DMPA	HDI	(2-22)PEG (Mn=3万)/ (2-18)PC T5651	15000	-5	0.69	PC-2	SSS	5	4-5	4	A	A		
实施例15	d-6	10	DMPA	XDI	(2-18)PC T5651	15000	10	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
实施例16	d-6	10	DMPA	HDI	(2-e)	15000	20	0.69	PC-1	SSS	4-5	4	4	A	B		
实施例17	d-6	10	DMPA	HDI	(2-5)	15000	20	0.69	PC-1	SSS	4-5	4	4	A	B		
比较例1	R-1	1	DMPA	HDI	(2-18)PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	A	3	4-5	4	C	D		
比较例2	R-2	3	DMPA	HDI	(2-18)PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	A	3	4-5	4	C	D		

[0886] 如表1所示,使用了水溶性的反应性染料被碳原子数4以上的烷基修饰而成或酸性染料中的抗衡阳离子被含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子交换而成的油溶性染料(D)的各实施例中,图像的光学浓度及油墨的保存稳定性优异。

[0887] 相对于此,使用了酸性染料中的抗衡阳离子被未含有碳原子数4以上的烷基的有机阳离子交换而成的比较染料R-1的比较例1及、使用了水溶性的反应性染料被碳原子数3以下的烷基修饰而成的比较染料R-2的比较例2中,图像的光学浓度及油墨的保存稳定性下降。这些比较染料R-1及比较染料R-2的MEK溶解度小于5质量%,并且不属于油溶性染料。

[0888] 通过实施例1与实施例2~17的对比可知,当使用了水溶性的反应性染料被碳原子数4以上的烷基修饰而成的油溶性染料(D)的情况下(实施例2~17),图像的光学浓度进一步得到提高。

[0889] 通过实施例2及3与实施例4~17的对比可知,当使用了相当于油溶性染料(D3)的油溶性染料的情况下(实施例4~17),图像的光学浓度进一步得到提高。

[0890] 通过实施例6及11~15与实施例16及17的对比可知,当聚合物P中的单元(2)中的 $L^2$ 为由聚碳酸酯链或聚醚链构成的数均分子量500以上的聚合物链的情况下(实施例6及11~15),图像的耐摩擦性及油墨的保存稳定性进一步得到提高。

[0891] 以上,作为本发明的着色树脂粒子分散物示出了使用黑色的着色树脂粒子分散物的情况下的实施例组,但是,当然,即使在代替黑色的着色树脂粒子分散物,或者在黑色的着色树脂粒子分散物的基础上,至少使用一种其他颜色的着色树脂粒子分散物的情况下,也可以得到与上述实施例组相同的效果。

[0892] 在2019年9月30日申请的日本专利申请2019-180626号的发明的全部内容通过参考被并入本说明书中。

[0893] 本说明书中所记载的所有文献、专利申请及技术标准与具体地且分别地记载通过参考而被并入的各个文献、专利申请及技术标准的情况相同程度地,通过参考而被并入本说明书中。