



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104742553 B

(45)授权公告日 2018.02.27

(21)申请号 201410827339.9

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.12.25

B41M 5/00(2006.01)

G09D 11/322(2014.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104742553 A

审查员 孙莎

(43)申请公布日 2015.07.01

(30)优先权数据

2013-272240 2013.12.27 JP

(73)专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)发明人 辻到 西野勇辉

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

喷墨记录方法

(57)摘要

本发明涉及喷墨记录方法。一种喷墨记录方法,其包括使用第一墨和第二墨在记录介质上记录二次色图像,其中第一墨包含具有包含膦酸基且键合至颜料的颗粒表面的官能团的第一自分散颜料,所述第二墨包含具有包含磺酸基和羧酸基中的至少一种酸性基团且键合至颜料的颗粒表面的官能团的第二自分散颜料。所述方法包括将第一墨和第二墨依次重叠地施加至记录介质的步骤。将第一墨和第二墨施加至记录介质之间的时间差为30毫秒以下。

1. 一种喷墨记录方法,其包括使用第一墨和第二墨在记录介质上记录二次色图像,其特征在于:

所述第一墨包含第一自分散颜料,所述第一自分散颜料具有包含膦酸基且键合至所述第一自分散颜料的颗粒表面的官能团;

所述第二墨包含第二自分散颜料,所述第二自分散颜料具有包含磺酸基和羧酸基中的至少一种酸性基团且键合至所述第二自分散颜料的颗粒表面的官能团;

所述方法包括将所述第一墨和所述第二墨依次重叠地施加至所述记录介质的步骤;和将所述第一墨和所述第二墨施加至所述记录介质之间的时间差为30毫秒以下。

2. 根据权利要求1所述的喷墨记录方法,其中所述第一墨中的所述第一自分散颜料的含量以质量%计为1.0质量%以上,基于所述第一墨的总质量。

3. 根据权利要求1所述的喷墨记录方法,其中所述第二墨中的所述第二自分散颜料的含量以质量%计为1.0质量%以上,基于所述第二墨的总质量。

4. 根据权利要求1所述的喷墨记录方法,其中所述第一自分散颜料的官能团的引入量为 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ 以上。

5. 根据权利要求1所述的喷墨记录方法,其中所述第二自分散颜料的官能团的引入量为 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ 以上。

6. 根据权利要求1所述的喷墨记录方法,其中所述第一墨和所述第二墨的色相彼此不同。

7. 根据权利要求1所述的喷墨记录方法,其中所述第一墨和所述第二墨均是彩色墨。

喷墨记录方法

技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨记录方法。

背景技术

[0002] 根据喷墨记录方法,可将图像记录(形成)在各种记录介质上。已经提议对应各用途的各种墨,例如,适合于在光泽纸上记录照片图像品质的图像的墨和适合于在普通纸上记录文件的墨,从而企图更好的形成图像。近年来,甚至在使用普通纸作为记录介质打印包括文字和图表的商业文件中也已经利用喷墨记录方法,从而大幅增加其使用的频率。因此,作为适合于在记录介质如普通纸上记录文字和图表的墨,使用自分散颜料作为着色材料的墨增多。

[0003] 迄今为止已经提议了大量的包含自分散颜料的墨。例如,有以下提议:通过使用包含可以稳定地分散而不需使用分散剂的自分散颜料和特定的盐的墨改进在普通纸上记录的图像的性能(日本专利申请特开No.2001-081378)。另外,还有以下提议:通过使用包含已经键合有基于作为对钙的反应性指标的钙指数的对钙的反应性高的官能团的自分散颜料的墨来改进记录的图像的光学浓度(PCT申请公布No.2009-515007的日文翻译)。

发明内容

[0004] 在参考上述现有技术文献的同时,本发明人已通过用多种包含自分散颜料的墨的组合记录图像来进行研究。结果,发现通过分别单独使用根据日本专利申请特开No.2001-081378和PCT申请公布No.2009-515007的日文翻译中提议的方法制备的墨而记录的一次色图像的显色性均在令人满意的水平。于是本发明人用多种包含自分散颜料的墨借助于能够在更多数量的记录介质上在短时间内高速记录的喷墨记录设备来记录二次色图像。结果,发现记录的二次色图像不均一地着色,所以不能记录均一性(着色均一性)充分的图像。

[0005] 因此,本发明的目的是提供能够记录均一性优异的图像的喷墨记录方法。

[0006] 上述目的通过以下本发明来实现。根据本发明,由此提供一种喷墨记录方法,其包括使用第一墨和第二墨在记录介质上记录二次色图像,其中,所述第一墨包含具有包含膦酸基且键合至颜料的颗粒表面的官能团的第一自分散颜料;所述第二墨包含具有包含磺酸基和羧酸基中的至少一种酸性基团且键合至颜料的颗粒表面的官能团的第二自分散颜料;所述方法包括将所述第一墨和所述第二墨依次重叠地施加至所述记录介质的步骤;和将所述第一墨和所述第二墨施加至所述记录介质之间的时间差为30毫秒以下。

[0007] 根据本发明,可以提供能够记录均一性优异的图像的喷墨记录方法。

[0008] 从下面示例性实施方案的描述本发明的进一步特征将变得显而易见。

具体实施方式

[0009] 现在将通过优选的实施方案详细地描述本发明。然而,本发明不限于以下实施方案。作为通过本发明人的研究的结果,发现,当单独使用包含自分散颜料的墨时,能够记录

具有充分的显色性的图像。然而,当用多种包含自分散颜料的墨在短时间内记录二次色图像时,二次色图像的均一性在一些情况下可能变得不足。更具体地,当第一墨墨滴和第二墨墨滴的施加之间的时间差短至5-30毫秒时,二次色图像的均一性变得不足。另一方面,当时间差延长到35毫秒左右时,改进图像的均一性。然而,引起记录速度变慢的其他问题。

[0010] 因而,本发明人进行研究以期在其中将两种墨施加至记录介质之间的时间差保持为短以增加记录速度的状态下改进二次色图像的均一性。结果,发现了甚至当用多种墨在短时间内进行记录时也能够获得具有优异均一性的图像的喷墨记录方法。即,根据本发明的喷墨记录方法为使用第一墨和第二墨在记录介质上记录二次色图像的喷墨记录方法,所述方法具有将第一墨和第二墨依次重叠地施加至记录介质的步骤。第一墨包含具有包含膦酸基且键合至颜料的颗粒表面的官能团的第一自分散颜料,第二墨包含具有包含磺酸基和羧酸基中的至少一种酸性基团且键合至颜料的颗粒表面的官能团的第二自分散颜料。将第一墨和第二墨施加至记录介质之间的时间差为30毫秒以下。下文中,具有包含膦酸基且键合至颜料的颗粒表面的官能团的自分散颜料也称为“膦酸型自分散颜料”。另外,具有包含磺酸基且键合至颜料的颗粒表面的官能团的自分散颜料也称为“磺酸型自分散颜料”。此外,具有包含羧酸基且键合至颜料的颗粒表面的官能团的自分散颜料也称为“羧酸型自分散颜料”。

[0011] 本发明人推测采用上述构成甚至当用多种墨在短时间内进行记录时也能够提供具有优异均一性的图像的原因如下。二次色图像通过将首先施加的第一墨和稍后施加的第二墨在记录介质上相互重叠来记录。与记录一次色图像的情况不同,将两种墨施加至记录介质的相同区域。因而,当各墨的施加之间的时间差短(例如,在30毫秒以内)时,在首先施加的第一墨的墨滴浸透至记录介质中完成之前施加第二墨的墨滴。

[0012] 此时,假定首先施加的第一墨的着色材料是膦酸型自分散颜料,并且稍后施加的第二墨的着色材料也是膦酸型自分散颜料。在该情况下,在第一墨中的膦酸型自分散颜料的官能团中包含的膦酸基和记录介质中作为填料包含的多价金属如钙彼此强烈相互作用。因此,当将第一墨施加至记录介质时,膦酸型自分散颜料迅速聚集,并且第一墨的液体组分浸透至记录介质中。然而,由于记录介质中的钙的分布不均匀,创建了液体组分已经浸透的部分和液体组分尚未完全浸透的部分都存在这样的状态。当将第二墨在该状态下稍后施加至记录介质时,液体组分已经浸透的部分和液体组分尚未完全浸透的部分在膦酸基和多价金属之间的相互作用的程度方面彼此不同,因此膦酸型自分散颜料的聚集程度也不同。结果,认为记录了造成不均匀和均一性低的图像。

[0013] 然后假定首先施加的第一墨的着色材料为膦酸型自分散颜料,和稍后施加的第二墨的着色材料为磺酸型自分散颜料或羧酸型自分散颜料。即使在该情况下,当将第一墨施加至记录介质时,创建了液体组分已经浸透的部分和液体组分尚未完全浸透的部分都存在这样的状态。在膦酸型自分散颜料已经聚集的部分,推测聚集的膦酸型自分散颜料作为所谓的“填料”起作用。当将第二墨稍后施加至在该状态下的记录介质时,液体组分在膦酸型自分散颜料不聚集的部分不完全浸透,因此稍后施加的第二墨中的液体组分的浸透变慢。另外,即使在膦酸型自分散颜料已经聚集的部分,聚集的膦酸型自分散颜料也作为“填料”起作用,因此稍后施加的第二墨中的液体组分的浸透变慢。结果,认为第二墨中的液体组分均匀地浸透,所以记录了均一性改进的图像。

[0014] 此外,假定首先施加的第一墨的着色材料为磺酸型自分散颜料或羧酸型自分散颜料,和稍后施加的第二墨的着色材料为膦酸型自分散颜料。在该情况下,第一墨中的自分散颜料的官能团中包含的磺酸基或羧酸基与多价金属如钙不那么高度地相互作用。因此,液体组分的浸透在自分散颜料的聚集之前进行,因此自分散颜料的聚集程度在液体组分容易浸透的部分和液体组分难以浸透的部分之间不同。由此创建了液体组分已经快速浸透的部分和液体组分尚未完全浸透的部分都存在这样的状态。当将第二墨稍后施加至在该状态下的记录介质时,第二墨的液体组分也快速浸透至第一墨的液体组分已经浸透的部分中。另外,第二墨还迁移至容易浸透的部分。结果,认为记录了造成不均匀和均一性低的图像。

[0015] 仍进一步,假定首先施加的第一墨的着色材料为磺酸型自分散颜料或羧酸型自分散颜料,和稍后施加的第二墨的着色材料也为磺酸型自分散颜料或羧酸型自分散颜料。即使在该情况下,通过首先施加的第一墨的自分散颜料的影响而造成液体组分的浸透不均匀,因此稍后施加的第二墨的液体组分的浸透程度也不同。结果,认为记录了造成不均匀和均一性低的图像。

[0016] 此外,当首先施加的第一墨和随后施加的第二墨的施加之间的时间差为如超过30毫秒这样充分的程度时,首先施加的第一墨的液体组分充分地浸透至记录介质。因此,对稍后施加的第二墨的液体组分的浸透不产生影响。因此,所记录的二次色图像的均一性无论各墨的施加次序如何都变得良好。

[0017] 喷墨记录方法:

[0018] 根据本发明的喷墨记录方法为使用第一墨和第二墨在记录介质上记录二次色图像的喷墨记录方法,所述方法具有将第一墨和第二墨依次重叠地施加至记录介质的步骤。第一墨包含具有包含膦酸基且键合至颜料的颗粒表面的官能团的第一自分散颜料,第二墨包含具有包含磺酸基和羧酸基中的至少一种酸性基团且键合至颜料的颗粒表面的官能团的第二自分散颜料。将第一墨和第二墨施加至记录介质之间的时间差为30毫秒以下。

[0019] 第一墨和第二墨的色相可以彼此相同或不同。本发明中,“第一墨和第二墨的色相相同”的特征是指将第一墨和第二墨在分类为黑色和彩色等色相范围内分类为相同的色相。另一方面,“第一墨和第二墨的色相不同”的特征是指将第一墨和第二墨在以上述方式分类的色相范围内分类为不同的色相。此外,彩色的色相包括青色、品红色、黄色、红色、绿色和蓝色。本发明中,第一墨和第二墨的色相可以彼此不同,因为即使在容易目视辨认出二次色图像的均一性降低这样的条件下也实现显著的效果。另外,第一墨和第二墨的色相可以为以上述方式分类的色相的任意色相。然而,第一墨和第二墨都有利地为彩色墨,因为即使在容易目视辨认出二次色图像的均一性降低这样的条件下也实现显著的效果。

[0020] 墨:

[0021] 现在将描述构成用于根据本发明的喷墨记录方法中的第一墨和第二墨的组分。此外,第一墨和第二墨当它们相互接触时不要求引起反应或增稠。即,各墨不要求包含反应剂或增稠剂。

[0022] 着色材料

[0023] 用于各墨的着色材料为自分散颜料。关于构成自分散颜料的颜料的种类,可以提及有机颜料如偶氮、酞菁、喹吖啶酮、异吲哚啉酮、咪唑酮、二酮基吡咯并吡咯和二噁嗪颜料,和无机颜料如炭黑。

[0024] 第一自分散颜料

[0025] 第一墨包含第一自分散颜料。该第一自分散颜料为包含膦酸基的官能团键合至颜料的颗粒表面的自分散颜料。第一自分散颜料的官能团除膦酸基外还可以包含其他原子团。膦酸基- $\text{PO}(\text{O}[\text{M}_1])_2$ 可以在墨中处于部分解离的状态和完全解离的状态的任意状态。即，膦酸基可以具有 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ (酸形式)、 $-\text{PO}_3\text{H}\text{M}_1^+$ (一元盐) 和 $-\text{PO}_3^{2-}(\text{M}_1^+)_2$ (二元盐) 的任意形式。这里， M_1 彼此独立地为选自由氢原子、碱金属、铵和有机铵组成的组的至少之一。由 M_1 表示的碱金属的实例包括锂、钠和钾。由 M_1 表示的有机铵的实例包括具有1-3个碳原子的烷基胺，如甲胺和乙胺；和具有1-4个碳原子的烷醇胺，如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。本发明中，键合至颜料的颗粒表面的官能团有利地包含两个膦酸基。

[0026] 另外，有利的是膦酸基在键合至颜料的颗粒表面的官能团的末端存在，即，其他原子团在颜料的颗粒表面和膦酸基之间存在。其他原子团($-\text{R}-$)的实例包括具有1-12个碳原子的直链或支链亚烷基；亚芳基，例如亚苯基或亚萘基；酰胺基；磺酰基；氨基；羰基；酯基；和醚基。另外，也可以提及其中这些基团相互组合的基团。另外，所述其他原子团有利地包含亚烷基和亚芳基中的至少之一以及具有氢键合能力的基团(例如，酰胺基、磺酰基、氨基、羰基、酯基或醚基)。本发明中，键合至颜料的颗粒表面的官能团有利地包含由 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-$ 表示的结构(苯甲酰胺结构)。

[0027] 本发明中，键合至颜料的颗粒表面的官能团特别有利地包含由 $-\text{CQ}(\text{PO}_3[\text{M}_1])_2$ 表示的结构。式中的Q为氢原子、R、OR、SR和 NR_2 中的任一种。R彼此独立地为氢原子、和烷基、酰基、芳烷基和芳基中的任一种。当R为包含碳原子的基团时，该基团中包含的碳原子数有利地是1个以上且18个以下。具体地，可以提及烷基，例如甲基和乙基；酰基，例如乙酰基和苯甲酰基；芳烷基，例如苄基；和芳基，例如苯基和萘基。另外， M_1 彼此独立地为选自由氢原子、碱金属、铵和有机铵组成的组的至少之一。本发明中，将包含其中前述中的Q为氢原子的 $-\text{CH}(\text{PO}_3[\text{M}_1])_2$ 的结构官能团有利地键合至颜料的颗粒表面。

[0028] 第一墨中的第一自分散颜料的含量(质量%)有利地是0.1质量%以上且10.0质量%以下，更有利地是1.0质量%以上且5.0质量%以下，基于墨的总质量。当第一自分散颜料的含量为1.0质量%以上时，可以进一步提高记录的图像的均一性。第一自分散颜料的官能团的引入量有利地是 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ 以上。当第一自分散颜料的官能团的引入量为 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ 以上时，改进分散性能，因此改进所得第一墨的贮存稳定性。另外，第一自分散颜料的官能团的引入量有利地是 $1.00 (= 100.0 \times 10^{-2}) \text{ mmol/g}$ 以下，更有利地是 $0.50 (= 50.0 \times 10^{-2}) \text{ mmol/g}$ 以下。

[0029] 本说明书中的“官能团的引入量”是指基于每克颜料官能团的毫摩尔数。第一自分散颜料的官能团的引入量通过如下所述定量确定磷的量来测量。更具体地，将颜料分散液首先以颜料(固成分)的含量为约0.03质量%这样的方式用纯水稀释，从而制备液体A。然后将颜料分散液在5℃、80,000rpm和15小时的条件下离心分离以收集从中已除去颜料的上清液，并且将该液体用纯水稀释约80倍从而制备液体B。将由此制备的液体A和B通过例如，ICP光学发射光谱仪进行磷的定量测定。膦酸基的量由从关于液体A和B的测量值求得的液体A和B之间磷的量的差来计算。引入颜料中的官能团的量可以通过(膦酸基的量)/n(n表示一个官能团中包含的膦酸基的数量；n为1(单)、2(双)或3(三))来计算。如果官能团中包含的膦酸基的数量是未知的，则该数量可以通过由NMR分析其结构来指定。此外，膦酸基的解离

常数在通常使用的水性墨的pH范围中为“1”。很自然地,官能团的引入量也可以通过使用从墨中提取的颜料借助适当的方法来测量。

[0030] 第一墨可以进一步包含除第一自分散颜料(膦酸型自分散颜料)外的其他自分散颜料。当其他自分散颜料包含在第一墨中时,膦酸型自分散颜料的含量(质量%)相对于所述其他自分散颜料的含量(质量%)以质量比(膦酸型自分散颜料/其他自分散颜料)计有利地是0.32以上。当质量比为0.32以上时,因为膦酸型自分散颜料在某种程度上存在,可以进一步提高记录的图像的均一性。

[0031] 另外,进一步具有包含除膦酸基外的其他酸性基团如羧酸基或磺酸基且键合至颜料的颗粒表面的官能团的自分散颜料也可以作为第一自分散颜料包含在第一墨中。此外,膦酸基的引入量(mmol/g)相对于所述其他酸性基团的引入量(mmol/g)以质量比(膦酸基/其他酸性基团)计有利地是0.32以上。当质量比为0.32以上时,因为膦酸基在某种程度上被引入,可以进一步提高记录的图像的均一性。

[0032] 第二自分散颜料

[0033] 第二墨包含第二自分散颜料。该第二自分散颜料为包含磺酸基和羧酸基中的至少一种酸性基团的官能团键合至颜料的颗粒表面的自分散颜料。第二自分散颜料的官能团除了磺酸基和羧酸基中的至少一种酸性基团还可以包含其他原子团。此外,第二墨中,磺酸型自分散颜料和羧酸型自分散颜料也可以组合使用。磺酸基 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或羧酸基 $-\text{COOM}$ 可以在墨中处于部分解离的状态和完全解离的状态的任意状态。即,当解离型酸性基团由 $-\text{X}^-$ 表示时,酸性基团可以具有 $-\text{XH}$ (酸形式)和 $-\text{X}^-\text{M}_1^+$ (盐形式)的任意形式。这里, M_1 彼此独立地为选自自由氢原子、碱金属、铵和有机铵组成的组的至少之一。由 M_1 表示的碱金属的实例包括锂、钠和钾。由 M_1 表示的有机铵的实例包括具有1-3个碳原子的烷基胺,如甲胺和乙胺;和具有1-4个碳原子的烷醇胺,如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。

[0034] 另外,有利的是酸性基团(磺酸基或羧酸基)在键合至颜料的颗粒表面的官能团的末端存在,即,其他原子团在颜料的颗粒表面和酸性基团之间存在。其他原子团($-\text{R}-$)的实例包括具有1-12个碳原子的直链或支链亚烷基;亚芳基,例如亚苯基或亚萘基;酰胺基;磺酰基;氨基;羰基;酯基;和醚基。另外,所述其他原子团有利地包含亚烷基和亚芳基中至少之一以及具有氢键合能力的基团(例如,酰胺基、磺酰基、氨基、羰基、酯基或醚基)。本发明中,键合至颜料的颗粒表面的官能团有利地包含亚苯基。当键合至颜料的颗粒表面的官能团包含亚苯基时,改进三维覆盖颜料的颗粒表面的效果。因此,颜料的颗粒表面的露出面积减少,并且改进第二墨中第二自分散颜料的分散稳定性,从而改进第二墨的贮存稳定性。

[0035] 第二墨中的第二自分散颜料的含量(质量%)有利地是0.1质量%以上且10.0质量%以下,基于墨的总质量。该含量更有利地是1.0质量%以上且5.0质量%以下。当第二自分散颜料的含量为1.0质量%以上时,可以进一步提高记录的图像的均一性。第二自分散颜料的官能团的引入量有利地是 $4.0 \times 10^{-2} \text{mmol/g}$ 以上。当第二自分散颜料的官能团的引入量为 $4.0 \times 10^{-2} \text{mmol/g}$ 以上时,每单位质量颜料的酸性基团的量增加,因此水分子可以作为水合水大量地保持。因此,改进第二墨中第二自分散颜料的分散稳定性,从而改进第二墨的贮存稳定性。另外,第二自分散颜料的官能团的引入量有利地是 $1.00 (=100.0 \times 10^{-2}) \text{mmol/g}$ 以下,更有利地是 $0.50 (=50.0 \times 10^{-2}) \text{mmol/g}$ 以下。

[0036] 本说明书中的“官能团的引入量”是指基于每克颜料官能团的毫摩尔数。第二自分

散颜料的官能团的引入量可以根据酸性基团的种类以下述方式来测量。当酸性基团为磺酸基时,官能团的引入量可以如下所述定量确定硫的量来测量。更具体地,将颜料分散液首先以颜料(固成分)的含量为约0.03质量%这样的方式用纯水稀释,从而制备液体A。然后将颜料分散液在5℃、80,000rpm和15小时的条件下离心分离以收集从中已除去颜料的清液,并且将该液体用纯水稀释约80倍从而制备液体B。将由此制备的液体A和B通过例如,ICP光学发射光谱仪进行硫的定量确定。磺酸基的量由从关于液体A和B的测量值求得的液体A和B之间硫的量的差来计算。引入颜料中的官能团的量可以通过(磺酸基的量)/n(n表示一个官能团中包含的磺酸基的数量;n为1(单)、2(双)或3(三))来计算。如果官能团中包含的磺酸基的数量是未知的,则该数量可以通过由NMR分析其结构来指定。此外,磺酸基的解离常数在通常使用的水性墨的pH范围中为“1”。

[0037] 当酸性基团为羧酸基时,元素的定量确定不能通过ICP光学发射光谱仪来进行,因此致官能团的引入量通过如下所述的胶体滴定法来测量。更具体地,颜料分散液中颜料的表面电荷量通过利用电位差的胶体滴定来测量,并且该值认为是羧酸基的量。引入颜料中的官能团的量可以通过(羧酸基的量)/n(n表示一个官能团中包含的羧酸基的数量;n为1(单)、2(双)或3(三))来计算。如果官能团中包含的羧酸基的数量是未知的,则该数量可以通过由NMR分析其结构来指定。

[0038] 水性介质

[0039] 可以使作为水或者水和水溶性有机溶剂的混合溶剂的水性溶剂包含在各墨中。去离子水或离子交换水有利地用作水。本发明中,特别有利地制备至少包含水作为水性介质的水性墨。墨中水的含量(质量%)有利地是50.0质量%以上且95.0质量%以下,基于墨的总质量。墨中水溶性有机溶剂的含量(质量%)有利地是3.0质量%以上且50.0质量%以下,基于墨的总质量。可用于喷墨用墨中的任意的溶剂如醇类、(聚)亚烷基二醇类、乙二醇醚类和含氮化合物可以用作水溶性有机溶剂,并且可在墨中包含其一种或多种。

[0040] 其他组分

[0041] 除了上述组分之外,各墨还可以包含在常温下为固体的水溶性有机化合物,如尿素或其衍生物、三羟甲基丙烷或三羟甲基乙烷。墨中这些水溶性有机化合物的含量(质量%)有利地是0.1质量%以上且10.0质量%以下,基于墨的总质量。此外,根据需要,可以使各种添加剂如树脂、消泡剂、表面活性剂、pH调节剂、防腐剂、防霉剂、抗氧化剂和抗还原剂包含在墨中,以用于提供具有期望的物性的墨。

[0042] 当将树脂添加至各墨中时,有利地使用水溶性树脂。该原因如下:与不具有粒径的水溶性树脂不同,如果使用具有粒径的树脂颗粒,则难以控制墨滴的浸透性。很自然地,可以使用少量的树脂颗粒。然而,在该情况下,墨中树脂颗粒的含量(质量%)相对于自分散颜料的含量以质量比计有利地是0.2倍以下。此外,墨中树脂颗粒的含量(质量%)有利地是小于0.1质量%,基于墨的总质量,并且更有利地是墨不包含树脂颗粒。另一方面,水溶性树脂几乎不对墨滴的浸透性产生影响。诸如(甲基)丙烯酸类树脂或聚氨酯树脂等水溶性树脂有利地作为水溶性树脂,和(甲基)丙烯酸类树脂是特别有利的。具有80mgKOH/g以上且200mgKOH/g以下的酸值的(甲基)丙烯酸类树脂是有利的。当使用水溶性树脂时,墨中水溶性树脂的含量(质量%)有利地是0.1质量%以上且2.0质量%以下,基于墨的总质量。此外,本发明中,当不形成其粒径可以测量的颗粒的树脂用与其酸值当量的碱中和时,不形成其

粒径可以测量的颗粒的树脂和形成其粒径可以测量的颗粒的树脂分别定义为“水溶性树脂”和“树脂颗粒”。

[0043] 墨的物性

[0044] 各墨在25℃下的粘度有利地是2.0mPa·s以上且5.0mPa·s以下,更有利地是2.0mPa·s以上且4.0mPa·s以下。各墨在25℃下的pH有利地是5.0以上且9.5以下,更有利地是7.0以上且9.0以下。各墨在25℃下的静态表面张力有利地是25.0mN/m以上且45.0mN/m以下,更有利地是30.0mN/m以上且40.0mN/m以下。

[0045] 实施例:

[0046] 下文中,将通过以下实施例和比较例更具体地描述本发明。然而,本发明不限于以下实施例,除非超出本发明的主旨。此外,关于下述组分的量的“份”和“%”的所有指定均基于质量,除非明确指出。

[0047] 颜料分散液的制备:

[0048] 自分散颜料的官能团的引入量

[0049] 首先描述自分散颜料的官能团的引入量的测量方法。其酸性基团为磺酸基或膦酸基的自分散颜料的官能团的引入量以下述方式测量。将颜料分散液以作为测量对象的颜料的含量为约0.03%这样的方式用纯水稀释,从而制备液体A。然后将颜料分散液在5℃、80,000rpm和15小时的条件下离心分离以收集从中已除去自分散颜料的上清液,并且将该液体用纯水稀释约80倍,从而制备液体B。将由此制备的作为测量用试样的液体A和B借助于ICP光学发射光谱仪(商品名“SPS5100”,由SII Nanotechnology Inc.制造)进行元素(硫或磷)的定量确定。酸性基团的量由液体A和B之间的元素量的差来求得,并且将酸性基团的量除以一个官能团中包含的酸性基团的数量从而计算官能团的引入量。

[0050] 其酸性基团为羧酸基的自分散颜料的官能团的引入量通过胶体滴定以下述方式测量。将颜料分散液使用其中安装流动电位检测单元(PCD-500)的自动电位滴定计(商品名“AT-510”,由KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO., LTD.制造)和使用甲基乙二醇壳聚糖作为滴定剂进行电位滴定,从而测量酸性基团的量。将酸性基团的量除以一个官能团中包含的酸性基团的数量,从而计算官能团的引入量。

[0051] 将20g表1中示出种类的颜料、表1中示出种类和量的处理剂、与处理剂等摩尔的硝酸和200mL纯水在室温和6,000rpm的条件下借助于Silverson混合机搅拌30分钟,从而获得混合物。此外,在表1中示出的处理剂之中,“膦酸”、“羧酸”和“磺酸”分别是((4-氨基苯甲酰基-氨基)-甲烷-1,1-二基)双膦酸、对氨基邻苯二甲酸和对氨基苯磺酸。将溶解于少量水中的亚硝酸钾(与处理剂等摩尔)缓慢添加至所得混合物中并且与其混合。混合物的温度通过亚硝酸钾的混合达到60℃。在该状态下,反应进行1小时。其后,将混合物的pH用氢氧化钾的水溶液调节为10。30分钟之后,添加20mL纯水,并且用光谱膜(Spectrum membrane)进行渗滤从而获得自分散颜料。将水添加至所得的自分散颜料中从而获得其中颜料的含量为10.0%的各颜料分散液。

[0052] 表1:自分散颜料的制备条件和性质

[0053]

	颜料的种类	处理剂[mmol]			官能团的引入量[mmol/g]		
		膦酸	羧酸	磺酸	源自膦酸基	源自羧酸基	源自磺酸基
青色颜料分散液1	C.I.颜料蓝15:4	4.0			10.0×10^{-2}		
青色颜料分散液2	C.I.颜料蓝15:4	1.6			4.0×10^{-2}		
青色颜料分散液3	C.I.颜料蓝15:4	1.2			3.0×10^{-2}		
青色颜料分散液4	C.I.颜料蓝15:4			4.0			10.0×10^{-2}
青色颜料分散液5	C.I.颜料蓝15:4		4.0			10.0×10^{-2}	
品红色颜料分散液1	C.I.颜料红122			10.0			10.0×10^{-2}
品红色颜料分散液2	C.I.颜料红122			4.0			4.0×10^{-2}
品红色颜料分散液3	C.I.颜料红122			3.0			3.0×10^{-2}
品红色颜料分散液4	C.I.颜料红122	10.0			10.0×10^{-2}		
品红色颜料分散液5	C.I.颜料红122		10.0			10.0×10^{-2}	
黄色颜料分散液1	C.I.颜料黄74	20.0			10.0×10^{-2}		
黄色颜料分散液2	C.I.颜料黄74			20.0			10.0×10^{-2}
黑色颜料分散液1	炭黑	6.7			30.0×10^{-2}		
黑色颜料分散液2	炭黑			6.7			30.0×10^{-2}

[0054] 墨的制备:

[0055] 在将表2-1和2-2的上部示出的组分(单位:%)混合和充分搅拌之后,将所得混合物通过具有 $2.5\mu\text{m}$ 的孔径的聚丙烯过滤器(Pall Corporation的产品)在加压下过滤,从而制备各墨。墨中颜料的含量(%)在表2-1和2-2的下部示出。此外,表2-1和2-2中的“Acetylenol E100”是由Kawaken Fine Chemicals Co.,Ltd.生产的非离子表面活性剂(乙炔二醇的环氧乙烷加成物)的商品名。根据下述方法进行的各墨的贮存稳定性的评价结果在表2-1和2-2的底部示出。

[0056] 墨的贮存稳定性:

[0057] 首先测量各墨的粘度。在将各墨然后放在聚四氟乙烯容器中并且以密封状态在控制为 60°C 的恒温室中静置一个月之后,将温度恢复至常温从而测量各墨的粘度。在 25°C 和50rpm的条件下借助于E-型粘度计(商品名“RE-80L”,由TOKI Sangyo Co.,Ltd.制造)测量墨的粘度。粘度的上升率由在贮存前后墨的粘度来确定,从而根据以下评价标准评价墨的贮存稳定性。结果示于表2-1和2-2中。

[0058] OK:粘度的上升率小于10%;

[0059] NG:粘度的上升率为10%以上。

[0060] 表2-1:墨的组成和性质

[0061]

	墨											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
青色颜料分散液1	40.0	10.0	9.0						20.0			
青色颜料分散液2				40.0								
青色颜料分散液3					40.0							
青色颜料分散液4						40.0	10.0	9.0	20.0			
青色颜料分散液5										40.0		
品红色颜料分散液1											40.0	10.0
品红色颜料分散液2												
品红色颜料分散液3												
品红色颜料分散液4												
品红色颜料分散液5												
黄色颜料分散液1												
黄色颜料分散液2												
黑色颜料分散液1												
黑色颜料分散液2												
甘油	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
2-吡咯烷酮	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
三甘醇	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Acetylenol E100	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
纯水	39.5	69.5	70.5	39.5	39.5	39.5	69.5	70.5	39.5	39.5	39.5	69.5
颜料的含量(%)	4.0	1.0	0.9	4.0	4.0	4.0	1.0	0.9	4.0	4.0	4.0	1.0
贮存稳定性	OK	OK	OK	OK	NG	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

[0062] 表2-2:墨的组成和性质

[0063]

	墨											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
青色颜料分散液1												
青色颜料分散液2												
青色颜料分散液3												
青色颜料分散液4												
青色颜料分散液5												
品红色颜料分散液1	9.0											
品红色颜料分散液2		40.0										
品红色颜料分散液3			40.0									
品红色颜料分散液4				40.0	10.0	9.0						
品红色颜料分散液5							40.0					
黄色颜料分散液1								40.0				
黄色颜料分散液2									40.0			
黑色颜料分散液1										40.0		
黑色颜料分散液2											40.0	
甘油	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
2-吡咯烷酮	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
三甘醇	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
Acetylenol E100	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
纯水	70.5	39.5	39.5	39.5	69.5	70.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	
颜料的含量(%)	0.9	4.0	4.0	4.0	1.0	0.9	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
贮存稳定性	OK	OK	NG	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	

[0064] 评价:

[0065] 图像的均一性

[0066] 将表3-1和3-2的左侧示出的各墨中的每一个填充至墨盒,并且将墨盒安放在其中已经安装了通过热能喷射墨的记录头的喷墨记录设备(商品名“PIXUS Pro 9500”,由Canon Inc.制造)的改造设备中。此外,在上述喷墨记录设备中,将其质量为3.5ng的一个墨滴施加至1/1,200英寸×1/1,200英寸的单位区域中的条件定义为“记录任务是100%”。

[0067] 作为记录介质PB纸,使用Canon普通纸白色SW-101、高档专用纸HR-101和Matte照片纸MP-101(所有均是商品名,Canon Inc.的产品);以及HP亮白喷墨纸(HP Bright White Ink Jet Paper)(商品名,Hewlett Packard Co.的产品)。在这些记录介质上记录以下图像。此时,以使首先施加至记录介质的墨和稍后施加的墨分别为第一墨和第二墨,通过单路单向(one-pass one-way)记录以表3-1和3-2中示出的预定的时间差将各墨重叠地施加至记录介质这样的方式设定所述设备。

[0068] 然后通过单独使用第一墨和第二墨记录其中记录任务以10%的增量从10%改变到100%的总计10个灰度(gradations)的一次色实心图像(2cm×2cm),从而获得记录物。另外,记录其中第一墨和第二墨的记录任务以10%的增量从10%改变到100%从而将总的记录任务从20%变化到200%的总计10个灰度的二次色实心图像(2cm×2cm)作为二次色图像,从而获得记录物。在所得记录物风干一天之后,目视观察各实心图像的均一性以根据以下评价标准将它们评级,由此确定五种记录介质的点数的平均值。均一性的评价结果作为在表3-1和3-2的右侧中的点数示出。较高的点数表示均一性优异。

[0069] 2.0点:二次色图像的均一性与对应的两种一次色图像相比是同等的;

[0070] 1.0点:二次色图像的均一性与对应的两种一次色图像相比略差;

[0071] 0.0点:二次色图像的均一性与对应的两种一次色图像相比是明显差。

[0072] 表3-1:评价条件和结果

[0073]

		第一墨的编号	第二墨的编号	时间差 [ms]	均一性的评价结果 [点]
实施例	1	1	11	4.2	2.0
	2	1	19	4.2	2.0
	3	9	11	4.2	2.0
	4	1	21	4.2	2.0
	5	1	23	4.2	2.0
	6	16	6	4.2	2.0
	7	16	21	4.2	2.0
	8	16	23	4.2	2.0
	9	20	6	4.2	2.0
	10	20	11	4.2	2.0
	11	20	23	4.2	2.0
	12	22	6	4.2	2.0
	13	22	11	4.2	2.0
	14	22	21	4.2	2.0
	15	2	12	4.2	2.0
	16	4	14	4.2	2.0
	17	3	13	4.2	2.0
	18	5	15	4.2	2.0
	19	1	11	30	2.0

[0074] 表3-2:评价条件和结果

[0075]

比较例

		第一墨的编号	第二墨的编号	时间差 [ms]	均一性的评价结果 [点]
	1	1	16	4.2	0.0
	2	1	20	4.2	0.0
	3	1	22	4.2	0.0
	4	16	1	4.2	0.0
	5	16	20	4.2	0.0
	6	16	22	4.2	0.0
	7	20	1	4.2	0.0
	8	20	16	4.2	0.0
	9	20	22	4.2	0.0
	10	22	1	4.2	0.0
	11	22	16	4.2	0.0
	12	22	20	4.2	0.0
	13	6	11	4.2	0.2
	14	6	21	4.2	0.2
	15	6	23	4.2	0.2
	16	11	6	4.2	0.2
	17	11	21	4.2	0.2
	18	11	23	4.2	0.2
	19	21	6	4.2	0.2
	20	21	11	4.2	0.2
	21	21	23	4.2	0.2
	22	23	6	4.2	0.2
	23	23	11	4.2	0.2
	24	23	21	4.2	0.2
	25	6	16	4.2	0.0
	26	6	20	4.2	0.0
	27	6	22	4.2	0.0
	28	11	1	4.2	0.0
	29	11	20	4.2	0.0
	30	11	22	4.2	0.0
	31	21	1	4.2	0.0
	32	21	16	4.2	0.0
	33	21	22	4.2	0.0
	34	23	1	4.2	0.0
	35	23	16	4.2	0.0
	36	23	20	4.2	0.0
	37	10	16	4.2	0.0
	38	3	18	4.2	0.6
	39	7	17	4.2	0.0
	40	8	18	4.2	0.6
参考例	1	16	23	35	2.0
	2	20	11	35	2.0

[0076] 当实施例15和比较例39之间的点数的差以及实施例17和比较例40之间的点数的差相互比较时,后者的点数的差较小。从这了解到,当墨中的颜料含量为1.0%以上时,实现更高的效果。当用于实施例16和18中的各墨之间的贮存稳定性相互比较时,用于实施例16中的墨具有相对更好的贮存稳定性。

[0077] 实施例20

[0078] 制备如下树脂水溶液：其包含通过将具有120mgKOH/g的酸值和8,000的重均分子量的苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸三元共聚物(水溶性树脂)用氢氧化钾以相当于酸值的量中和获得的产物并且具有10.0%的树脂(固成分)含量。除了所制备的树脂水溶液以10.0%的量添加,和不包括与添加的树脂水溶液相同量的纯水之外,通过以与用于实施例1中的两种墨(墨1和11)相同的方式配混各组分来制备两种墨。使用由此制备的两种墨,进行如上述相同的评价(实施例20)。结果,实施例20中记录的图像具有与实施例1中记录的图像一样良好的性能。

[0079] 虽然已经参考示例性实施方案描述了本发明,但是应理解本发明不限于公开的示例性实施方案。权利要求的范围应与最广泛的解释相一致,以便涵盖所有此类修改以及同等的结构和功能。