



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102020887 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 22

(21) 申请号 201010283645. 2

CN 1890111 A, 2007. 01. 03, 说明书第 9 页第

(22) 申请日 2010. 09. 10

7 行至第 21 页倒数第 13 行.

(30) 优先权数据

审查员 刘佳

2009-209538 2009. 09. 10 JP

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 山下知洋 袴田慎一

(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 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

G09D 11/02 (2006. 01)

B41J 2/01 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1320667 A, 2001. 11. 07, 说明书第 4 页第
16 行至第 6 页第 16 行, 实施例 7.

CN 1493465 A, 2004. 05. 05, 说明书第 8 页倒
数第 5 行至第 9 页第 20 行.

US 2006/0203055 A1, 2006. 09. 14, 说明书第
10-11 段.

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

液体组合物、组、液体盒、喷墨记录方法和喷
墨记录装置

(57) 摘要

从记录头通过热能的作用喷射与含有着色材
料的墨组合使用的液体组合物, 该记录头包括具
有保护层的加热电阻器, 该保护层与该液体组合
物接触并且含有金属和金属氧化物中的至少一
种。该液体组合物含有具有羧基的有机酸、碱金属
离子、具有磺酸基的有机酸、多价金属离子和水。

1. 液体组合物,其与含有着色材料的墨组合使用并且从记录头通过热能的作用喷射,该记录头包括具有保护层的加热电阻器,该保护层与该液体组合物接触并且含有金属和金属氧化物中的至少一种,该液体组合物包括:

具有羧基的有机酸;

碱金属离子;

具有磺酸基且不具有氨基的有机酸;

多价金属离子;和

水。

2. 根据权利要求1的液体组合物,其中该具有羧基的有机酸包括二羧酸。

3. 根据权利要求1的液体组合物,其中该液体组合物的pH为3.5-5.5。

4. 根据权利要求1的液体组合物,其中该具有羧基的有机酸的含量为3.0质量%-15.0质量%,相对于该液体组合物的总质量。

5. 根据权利要求1的液体组合物,其中该具有羧基的有机酸的含量与该具有磺酸基的有机酸的含量之比为0.3-5.0,基于质量。

6. 组,包括:含有着色材料的墨;和权利要求1中所述的液体组合物。

7. 液体盒,包括其中容纳有权利要求1中所述的液体组合物的存储部分。

8. 喷墨记录方法,包括通过热能的作用喷射权利要求1中所述的液体组合物的步骤。

9. 喷墨记录装置,包括:

其中容纳有权利要求1中所述的液体组合物的存储部分;和

从中喷射该液体组合物的记录头,该记录头包括加热电阻器,该加热电阻器具有与该液体组合物接触并且含有金属和金属氧化物中至少一种的保护层。

10. 根据权利要求9的喷墨记录装置,其中该金属包括钽,和该金属氧化物包括氧化钽。

液体组合物、组、液体盒、喷墨记录方法和喷墨记录装置

技术领域

[0001] 本发明涉及液体组合物、组 (set)、液体盒、喷墨记录方法和喷墨记录装置。

背景技术

[0002] 已经研究了使用有机酸的液-液反应体系用于喷墨记录方法。在使用有机酸的液-液反应体系中,在用于记录的记录介质上使含有有机酸的液体组合物与含有在酸性条件下能够聚集的着色材料的墨接触。当该墨与该液体组合物接触时,该墨的 pH 变为酸性,以致该着色材料聚集。已知如果在这种体系中通过热能的作用反复喷射用强碱例如氢氧化钾对其 pH 进行了调节的液体组合物,可能发生喷射故障。这是因为强碱溶解加热电阻器的保护层中的金属和 / 或金属氧化物,例如钽和 / 或氧化钽,因此侵蚀该保护层。

[0003] 为了防止通过热能的作用喷射的液体组合物中多价金属离子引起的保护层的侵蚀,日本专利公开 No. 2002-172847 提出了如下方法,其中将含有氨基的磺酸例如牛磺酸添加到液体组合物中。

[0004] 但是,本发明人已发现如果将上述专利文献的方法应用于使用有机酸的液-液反应体系,在满足近年来所需的图像质量的同时防止加热电阻器的保护层的侵蚀非常困难。

发明内容

[0005] 根据本发明的方面,提供与含有着色材料的墨组合使用的液体组合物,通过热能的作用从记录头喷射该液体组合物,该记录头包括加热电阻器,该加热电阻器具有含有金属和金属氧化物中至少一种并且与该液体组合物接触的保护层。该液体组合物含有:具有羧基的有机酸、碱金属离子、具有磺酸基 (sulfonate group) 的有机酸、多价金属离子和水。

[0006] 由以下对示例性实施方案的说明,本发明进一步的特点将变得清楚。

具体实施方式

[0007] 使用示例性实施方案对本发明的方面进一步说明。在以下说明中,可将含有有机酸和其他物质的液体组合物表示为“含有离子”的液体组合物,因为该有机酸和其他物质在该液体组合物中解离。

[0008] 首先对加热电阻器的保护层的侵蚀机理进行详细说明。当加热含有具有羧基的有机酸和强碱例如氢氧化钾的液体组合物时,在保护层周围的液体组合物中发生如下现象。具体地,保护层周围的液体组合物中一部分具有羧基的有机酸可能由于加热电阻器的热而分解,或者可能在其分子内或在分子间脱水。例如,作为具有羧基的有机酸的戊二酸,在约 150℃ 的温度 (低于或等于加热电阻器的最大温度) 下通过分子内羧基之间的脱水而缩合为戊二酸酐。因此,损失了待通过强碱中和的酸。因此,在加热电阻器的保护层的周围产生过量的来源于没有用于中和的强碱例如氢氧化钾的碱金属离子。推测过量的碱金属离子至少将加热电阻器的保护层中含有的金属或金属氧化物,例如钽或氧化钽溶解,因此侵蚀保护层。

[0009] 当使用含有具有氨基的磺酸例如牛磺酸的液体组合物时,如上所述,上述专利文献中公开的方法能够防止保护层的侵蚀,但不能满足近年来所需的图像质量。其原因如下:为了高效地抑制加热电阻器的保护层中至少金属或金属氧化物的溶解,必须将相当大量的牛磺酸添加到液体组合物中。不幸的是,具有氨基的磺酸例如牛磺酸通常在水中具有低溶解性,而为了抑制加热电阻器的保护层的溶解必须增加具有氨基的磺酸的溶解性。例如,可以使液体组合物中有机酸含量减少,或者可以减少组合物中溶剂含量以增加水含量。但是,如果减少有机酸含量,不能充分地生产高质量图像(具有高光学密度(optical density))。如果也减少溶剂含量,不能满足抗粘着性。因此在已知的方法中,在满足近年来所需的图像质量的同时防止加热电阻器的保护层的侵蚀非常困难。

[0010] 本发明人发现在低于或等于加热电阻器的最大温度的温度下磺酸基的热分解和脱水比羧基的热分解和脱水更难实现。因此,本发明人向含有具有羧基的有机酸和来源于强碱例如氢氧化钾的碱金属离子的液体组合物中添加具有磺酸基的化合物。结果,具有磺酸基的化合物将加热电阻器产生热时加热电阻器的保护层周围的过量碱金属离子中和。因此,变得能够防止由强碱引起的保护层的溶解。此外,已发现添加多价金属离子能够在满足图像质量的同时防止加热电阻器的保护层的侵蚀。换言之,在确保高光学密度下防止保护层的侵蚀已变得可能,这在使用有机酸和具有氨基的磺酸例如牛磺酸的方法中是不可能的。其原因可解释如下:

[0011] 在此的说明将讨论只含有具有羧基的有机酸作为反应剂的液体组合物 A 和含有具有磺酸基的化合物和多价金属离子的液体组合物 B。液体组合物 A 含有具有酸缓冲能力(acid buffer capacity)的有机酸。酸缓冲能力将液体组合物和墨的混合物的 pH 控制在着色材料能够聚集的范围,因此使着色材料聚集。另一方面,液体组合物 B 利用阳离子多价金属离子和着色材料之间的阳离子/阴离子静电相互作用形成聚集体。使用液体组合物 A 中,含有着色材料的整个体系变为酸性,以致在混合物的整个体系中发生聚集。另一方面,使用液体组合物 B 中,多价金属离子作为聚集点发挥作用。因此,与液体组合物 B 中相比,聚集更容易在液体组合物 A 中发生。因此,可能是液体组合物 A 与液体组合物 B 相比能够更快地使混合物中的着色材料聚集。

[0012] 在含有两种以不同速度使着色材料聚集的反应剂的液体组合物 C 中,各个反应剂与着色材料彼此相互作用以形成着色材料的聚集体。本发明人假设在聚集过程中能够发生的以下现象(1)-(3)中的至少一个提供比单独使用两种反应剂中任一种时得到的光学密度更高的光学密度。

[0013] (1) 当液体组合物和含有着色材料的墨在记录介质上混合时,在第一反应阶段中,具有羧基的有机酸和着色材料通过该有机酸的酸缓冲作用而缔合。因此,立即使墨中的着色材料缔合以从液相分离。在第二反应阶段中,多价金属离子与在第一反应阶段中通过酸缓冲作用形成的着色材料的缔合体一起形成更大的聚集体。由于将该聚集体保持在记录介质上而不是在记录介质的纤维间穿过,光学密度可增加。

[0014] (2) 当液体组合物和含有着色材料的墨在记录介质上混合时,通过酸缓冲作用作为具有更高聚集速度的反应剂的具有羧基的有机酸与着色材料缔合以形成聚集体。在第一反应阶段中,该聚集体将记录介质的纤维之间的间隙填充。由于将第二反应阶段中由与多价金属离子的作用形成的着色材料的聚集体沉积在以上形成的聚集体上,因此将第二反应

阶段中形成的聚集体保持在记录介质上而不是穿过记录介质的纤维之间的间隙。于是,光学密度可增加。

[0015] (3) 在上述 (1) 或 (2) 的第二反应阶段中与多价离子接触的着色材料在保持温和聚集的状态下在记录介质上铺展的同时形成聚集体。由于在记录介质上较宽的区域使着色材料聚集,能够防止着色材料的非均匀性以增加整个图像的光学密度。

[0016] 在以上着色材料的聚集现象中,具有磺酸基的有机酸如何作用的机理不清楚。但是,清楚的是具有磺酸的有机酸发挥有利的作用,原因是在以下实施例、只使用具有羧基的有机酸的比较例和只使用多价金属离子的比较例的结果中,实施例的图像密度显著增加。本发明人假设具有磺酸基的有机酸有助于稳定多价金属离子以致第二反应阶段有效地发生。

[0017] 本发明人发现当含羧基的有机酸含量,相对于液体组合物的总质量,为 3.0 质量% -15.0 质量%时,上述现象 (1)-(3) 能够更高效地发生。其原因可解释如下:

[0018] 含羧基的有机酸的小于 3.0 质量%的含量,由于少量的羧基而不具有足够的酸缓冲能力,并因此不能充分地具有增加光学密度的效果。相反,含羧基的有机酸的大于 15.0 质量%的含量,由于有机酸的过剩的酸缓冲能力而引起大部分着色材料局部聚集。因此,可产生非均匀性,以致可能无法获得足够的光学密度。因此,如果含羧基的有机酸含量在上述范围之外,即使液体组合物同时含有有机酸和多价金属离子,多价金属离子优先使着色材料聚集。因此,如上述 (1)-(3) 中所述两种反应剂彼此高效地相互作用可能变得困难。

[0019] 此外,本发明人发现考虑到与液体组合物接触的着色材料的状态,可将液体组合物的 pH 控制在 5.5 以下。另一方面,如果液体组合物的 pH 太低,喷墨记录装置的部件可被侵蚀。因此可以是液体组合物具有 3.5 以上的 pH 的情形。本文中提及的液体组合物的 pH 是 25℃ 下的值,并且能够用常规的 pH 计测定。在下述的实施例中,使用 pH 计 (型号:F-21, 由 Horiba 制造) 在 25℃ 下测定 pH。

[0020] 相对于液体组合物的总质量,含羧基的有机酸含量为 3.0 质量% -15.0 质量%时并且液体组合物的 pH 为 3.5-5.5 时,能够获得比预期高得多的光学密度。

[0021] 液体组合物

[0022] 现在对液体组合物的组分进行说明。液体组合物可以是无色、奶白色或白色以不影响用墨记录的图像。特别地,可以是:将液体组合物用水稀释到 50 倍 (基于质量) 时,其显示在 400nm-800nm 的范围内不具有峰的吸收谱。根据一个方面,这样的液体组合物可不含有着色材料。

[0023] 含羧基的有机酸

[0024] 本文中提及的有机酸是指具有酸性的有机化合物。在本发明的实施方案的液体组合物中使用的含羧基的有机酸可以是其烷基链 (不包括羧基的碳) 具有 3 以下的碳数的化合物。这样的有机酸在水中的溶解度优异。含羧基的有机酸的实例包括一元羧酸,例如甲酸、乙酸、丙酸和丁酸;二羧酸例如草酸、丙二酸、琥珀酸和戊二酸;和羟基羧酸例如马来酸和酒石酸。

[0025] 从着色材料容易聚集的观点出发,二羧酸可能比单羧酸更适合。原因不清楚,但至少部分解释如下。可能当含羧基的有机酸与着色材料接触时羧基的摩尔浓度与着色材料的摩尔浓度之比越高,酸缓冲能力越高。因此,随着羧基与着色材料的摩尔浓度比增加,进

一步促进着色材料由于酸而聚集。因此通过增加分子中羧基的数目能够提高反应性。但是，三价或更高价的羧酸，例如柠檬酸，可能在水中较难溶，因此能够有利地使用二羧酸。

[0026] 液体组合物中使用的含羧基的有机酸通常是弱酸，并且该酸的强度能够由酸解离常数 (pK_a) 表示。从有效地使着色材料聚集的观点出发，在 25℃ 的水中含羧基的有机酸的 pK_a 值可以是 2.5–6.5。 pK_a 小于 2.5 的含羧基的有机酸具有高酸度，并且可能侵蚀喷墨记录装置的组件或部件。相反， pK_a 大于 6.5 的含羧基的有机酸具有低酸度，并且不能使着色材料充分地聚集以得到充分的光学密度。根据对应于价态的羧基的数目，二价或更高价的羧酸显示出多阶段的电离，并且具有多个酸解离常数 pK_a 。如果含羧基的有机酸具有多个 pK_a 值，可以是所有 pK_a 值在上述范围内的情况。本文中所提及的 pK_a 是使用 0.1mol/L 的氢氧化钠水溶液通过电位滴定测定的值。

[0027] 多价金属离子

[0028] 本发明实施方案的液体组合物中使用的多价金属离子可以是二价或更高价的金属离子。二价金属离子的实例包括碱土金属，例如铍、镁、钙、锶、钡和镭的离子。三价或更高价金属离子的实例包括铝、钪、镧和铁的离子以及其他过渡金属离子。可以以盐的形式例如氢氧化物形式或氯化物盐形式将多价金属离子添加到液体组合物中并且可通过解离而产生。添加具有磺酸基的有机酸的多价金属盐，更具体地碱土金属盐作为多价金属离子可能是有利的。这种盐在液体组合物中能够容易地形成多价金属离子。例如，可以添加甲磺酸钙。

[0029] 本发明实施方案的液体组合物中多价金属离子的量可以是 $7.6 \times 10^{-4} \text{mol}$ – $2.3 \times 10^{-2} \text{mol}$ ，相对于 100g 该液体组合物。即，其可以为 $1.5 \times 10^{-3} \text{mol}$ – $1.1 \times 10^{-2} \text{mol}$ 。也可以是其为 $3.1 \times 10^{-3} \text{mol}$ – $7.2 \times 10^{-3} \text{mol}$ 。如果多价金属离子的量小于 $7.6 \times 10^{-4} \text{mol}$ ，相对于 100g 该液体组合物，由于少量的多价金属离子，可能无法获得足够的光学密度。相反，如果其大于 $2.3 \times 10^{-2} \text{mol}$ ，相对于 100g 该液体组合物，该液体组合物可能具有高粘度以致不能获得足够的喷射稳定性。

[0030] 具有磺酸基的有机酸

[0031] 具有磺酸基的水溶性有机酸能够有利地用于本发明的实施方案中。尽管含有磺酸基的有机酸可具有磺酸基以外的其他阴离子作为极性官能团，但只具有磺酸基作为极性官能团的有机酸可有利地使用。含有磺酸基的有机酸的实例包括甲磺酸、乙磺酸和苯磺酸。尽管含有多价金属离子的有机酸和具有磺酸基的有机酸可分别地添加到液体组合物中，但添加含有磺酸基的有机酸的多价金属盐是有利的。液体组合物中，至少部分含有磺酸基的有机酸为离子形式。本发明的实施方案中，含有具有磺酸基的有机酸的液体组合物包括这种状态。液体组合物中使用的含有磺酸基的有机酸并不具有氨基。

[0032] 根据一个方面，含有磺酸基的有机酸具有 6.5 以下的 pK_a 。如果含有磺酸基的有机酸具有多个极性官能团，给出多个 pK_a 值。可以是所有的 pK_a 值为 6.5 以下。

[0033] 液体组合物中含有磺酸基的有机酸的量可以是 $3.6 \times 10^{-3} \text{mol}$ – $1.1 \times 10^{-1} \text{mol}$ ，相对于 100g 该液体组合物。甚至可以是其为 $7.2 \times 10^{-3} \text{mol}$ – $5.4 \times 10^{-2} \text{mol}$ 。如果含有磺酸基的有机酸的量小于 $3.6 \times 10^{-3} \text{mol}$ ，相对于 100g 该液体组合物，由于少量的磺酸基，可能无法将碱组分充分地中和。相反，如果其大于 $5.4 \times 10^{-2} \text{mol}$ ，相对于 100g 该液体组合物，该液体组合物可能具有高粘度以致不能获得足够的喷射稳定性。

[0034] 含有羧基的有机酸与含有磺酸基的有机酸之比

[0035] 根据一个方面,含有羧基的有机酸含量(质量%)与含有磺酸基的有机酸含量(质量%)之比为0.3-5.0(基于质量)。如果该比率小于0.3,由于含有羧基的有机酸的含量低,液体组合物不能充分地将含有着色材料的墨聚集,因此无法产生增加光学密度的足够效果。相反,如果含量比大于5.0,取决于其含量,含有磺酸基的有机酸的溶解度降低,并且可能沉淀而在记录头中凝固。每种有机酸含量均是相对于液体组合物的总质量的值,并且以酸的形式计算。

[0036] 碱金属离子

[0037] 碱金属离子的实例包括锂离子、钾离子和钠离子。该碱金属离子可以以盐的形式例如氢氧化物形式添加到液体组合物,并且可以通过解离而产生。从容易处理的观点出发,例如,可添加碱金属离子的氢氧化物。例如,可添加氢氧化钾或氢氧化钠。

[0038] 添加碱金属离子以将液体组合物的pH调节在适当的范围内。根据一个方面,盐形式的碱金属离子的含量为0.1质量%-25.0质量%,相对于液体组合物的总质量。甚至可以是其0.5质量%-20.0质量%。

[0039] 水性介质

[0040] 根据本发明实施方案的液体组合物可含有水或水性介质,该水性介质是水和水溶性有机溶剂的混合物。可适合使用去离子水(离子交换水)。液体组合物中的水含量可以是50.0质量%-95.0质量%,相对于液体组合物的总质量。

[0041] 液体组合物中水溶性有机溶剂含量可以是3.0质量%-50.0质量%,相对于液体组合物的总质量。可以使用任何通常在用于喷墨记录方法的液体中使用的水溶性有机溶剂。该水溶性有机溶剂的实例包括具有1-4范围内的碳数的烷基醇、酰胺化合物、酮和酮醇、醚、聚亚烷基二醇、二元醇、含有具有2-6的碳数的亚烷基的亚烷基二醇、由多元醇衍生的烷基醚、烷基醚乙酸酯、和含氮化合物。这些水溶性有机溶剂可单独使用或者组合使用。

[0042] 其他组分

[0043] 液体组合物可进一步含有在室温下为固体的水溶性有机化合物,例如脲、脲衍生物、三羟甲基丙烷或三羟甲基乙烷。此外,可任选地添加其他添加剂例如表面活性剂、pH调节剂、防锈剂、防腐剂、杀真菌剂、抗氧化剂和抗还原剂以使液体组合物具有适合的性能。

[0044] 墨

[0045] 墨着色材料

[0046] 现在对与液体组合物组合使用的墨中的着色材料进行说明。该着色材料可以是至少染料或颜料。在本发明的实施方案中,由于其坚牢性或其他性能,可有利地使用颜料。可将颜料和染料组合使用。着色材料含量适当地为0.1质量%-15.0质量%,甚至可以为1.0质量%-10.0质量%,相对于墨的总质量。

[0047] 染料

[0048] 染料可无特别限制地选自己知的染料。染料的实例包括直接染料、酸性染料、碱性染料、分散染料和食用染料。可选择将液体组合物与墨混合时聚集的染料。

[0049] 颜料

[0050] 颜料可无特别限制地选自己知的无机颜料和有机颜料。该颜料可以是使用聚合作为分散剂分散的聚合物分散型(使用聚合物分散剂的聚合物分散颜料、由其表面用聚合物

涂布的颗粒组成的微胶囊化颜料、或聚合物结合的自分散颜料,其由具有与表面化学键合的包括聚合物的有机基团的颜料颗粒组成)或其颗粒在表面具有亲水性基团的自分散型(自分散颜料)。可以将分散方法不同的两种以上的颜料组合使用。

[0051] 分散剂

[0052] 如果将颜料用作墨的着色材料,可有利地使用聚合物分散颜料。在这种情况下,分散剂可以是其阴离子基团用以将颜料在水性介质中稳定分散的物质。可以将任何在已知墨中使用的聚合物用作分散剂。该分散剂的聚苯乙烯换算的重均分子量可以是1,000-30,000,例如3,000-15,000,其中该聚苯乙烯换算的重均分子量通过凝胶渗透色谱(GPC)测定。用作分散剂的聚合物的酸值可为50.0mg KOH/g-300.0mg KOH/g。根据一个方面,该酸值可以是100.0mg KOH/g-150.0mgKOH/g。

[0053] 水性介质和其他组分

[0054] 墨可含有水或水性介质,该水性介质是水和水溶性有机溶剂的混合物。墨中水溶性有机溶剂含量可以是3.0质量%-50.0质量%,相对于墨的总质量。以上如液体组合物中使用的那些所述的水溶性有机溶剂能够在墨中使用。可适合地使用去离子水(离子交换水)。墨中的水含量可以是50.0质量%-95.0质量%,相对于墨的总质量。墨可含有作为液体组合物中使用的添加剂所述的其他组分中的一些。

[0055] 液体组合物和墨的组

[0056] 根据本发明实施方案的液体组合物可与含有着色材料的墨组合用作组。该组处于如下状态:将本发明实施方案的液体组合物和着色墨例如青色、品红色、黄色、红色、绿色、蓝色和黑色一起使用。对于组合到该组中的墨并无特别限制,只要该组包括至少一种将其与液体组合物混合时能够聚集的墨。根据本发明实施方案的组可以是一体,其中将多个液体盒一体化;包括多个分离的液体盒的组;或包括液体盒和记录头的单元。

[0057] 喷墨记录方法

[0058] 根据本发明实施方案的喷墨记录方法包括通过热能的作用喷射液体组合物的步骤。更具体地,该喷墨记录方法可包括两个步骤:通过热能的作用从记录头将液体组合物喷射到记录介质上的步骤A;和将墨施加到该记录介质上的步骤B。步骤A可在步骤B之间进行,或者步骤B可在先。

[0059] 液体盒

[0060] 根据本发明实施方案的液体盒包括存储部分,在该存储部分中容纳有本发明实施方案的液体组合物。

[0061] 记录单元

[0062] 适用于用本发明实施方案的液体组合物记录的记录单元包括:热喷墨记录头,该热喷墨记录头具有产生用于从喷射孔喷射该液体组合物的热能的热电阻器;和存储部分,在该存储部分中容纳有该液体组合物。该热电阻器在其与液体组合物接触的表面上具有保护层,该保护层含有金属和金属氧化物中的至少一种。该金属或金属氧化物的实例包括金属,例如Ta、Zr、Ti、Ni、Al和W,和它们的金属氧化物。本发明实施方案的记录单元可以是其中使液体盒和记录头一体化的单元。

[0063] 喷墨记录装置

[0064] 根据本发明实施方案的喷墨记录装置包括:热喷墨记录头,该热喷墨记录头具有

产生用于喷射液体组合物的热能的热电阻器 ;和存储部分,在该存储部分中容纳有该液体组合物。该记录头可包括记录元件,该记录元件具有液体组合物喷射孔的列和墨喷射孔的列,或者可包括记录元件,每个记录元件具有液体组合物喷射孔的列或墨喷射孔的列。从墨和液体组合物的可靠性的观点出发,例如,从防止粘附的观点出发,后者的结构可能是有利的,因为通常的喷墨记录装置的记录元件均设置有利于遮盖的盖。如果液体盒具有对记录头施加负压的结构,该液体盒可具有以下结构。可将吸收体设置在液体盒的存储部分中,或者该盒可包括柔性存储袋和在能够使该存储袋的内容积扩大的方向上向该存储袋施加压力的弹簧部分。

[0065] 实施例

[0066] 参照以下实施例和比较例对本发明的方面进一步详细说明。但是,本发明并不限于该实施例,除非脱离了本发明的范围和精神。在以下说明中,颜料分散液、墨和液体组合物的制备的说明中使用的“%”和“份”基于质量,除非另有规定。

[0067] 颜料分散液的制备

[0068] 根据以下程序制备颜料(炭黑)分散液:通过在球磨机中将 37.5 份聚合物水溶液、15.0 份炭黑和 47.5 份水用氧化锆珠粒混合来制备炭黑颜料分散液(颜料含量:15.0%;聚合物含量:7.5%;体积平均粒径:105nm),该聚合物水溶液含有 20.0%的用 1 当量氢氧化钾(KOH)中和的苯乙烯-(丙烯酸正丁酯)-丙烯酸聚合物(组成摩尔比:33:44:23;重均分子量:5,000;酸值:120.2mg KOH/g)。

[0069] 墨的制备

[0070] 将得到的炭黑颜料分散液与以下所示的其他组分混合并且充分搅拌。通过具有 1.2 μm 孔径的醋酸纤维素过滤器(由 Advantec 制造)对该混合物进行压滤以产生墨。将该墨与如下制备的液体组合物组合为组。

[0071] 颜料分散液:20.0%

[0072] 聚乙二醇 600:9.0%

[0073] 甘油:6.0%

[0074] Acetylenol E 100(由 Kawaken Fine Chemical 生产):1.0%

[0075] 水:64.0%

[0076] 液体组合物的制备

[0077] 通过将根据表 1-3 的组分充分地混合和搅拌来制备实施例和比较例的组合物。通过具有 0.45 μm 孔径的醋酸纤维素过滤器(由 Advantec 制造)对每个混合物进行压滤以产生液体组合物。用 8mol/L 的氢氧化钾(KOH)或氢氧化钠(NaOH)的水溶液将 pH 调节到表 1-3 中所示的值。在 25°C 下用由 Horiba 制造的 pH 计 F-21 测定得到的液体组合物的 pH。表中所示的 Acetylenol E 100 是由 Kawaken Fine Chemical 生产的表面活性剂。在 50 倍稀释的液体组合物(基于质量)的吸光度测定中,实施例的每个液体组合物在 400nm-800nm 的范围内没有显示峰。

[0078] 评价

[0079] 保护层的侵蚀

[0080] 将得到的液体组合物装载到喷墨记录装置(产品名:PIXUSiP3300,由 Canon 制造)中,该喷墨记录装置包括通过热能的作用喷射墨和液体组合物的记录头。在以下

记录条件下进行连续喷射试验：每滴的喷射量为 5pL；喷射频率为 15,000Hz；喷射数为 3.0×10^8 。在喷墨记录装置的记录头中，加热电阻器的保护层由钽和氧化钽制成。连续试验后，通过聚焦离子束扫描电子显微镜（FIB-SEM，型号 DB235，由 FEI 制造）观察保护层的截面。由下式计算加热电阻器的保护层的残留厚度：

[0081] 保护层的残留厚度 (%) = {(连续喷射试验后保护层的厚度)/(连续喷射试验前的保护层的厚度)} × 100

[0082] 评价标准如下，并且将结果示于表 1-3 中。在实施例的评价中，A 表示结果处于有利的水平，和 B 表示结果处于不可接受的水平。

[0083] A：保护层的残留厚度为 50% 以上。

[0084] B：保护层的残留厚度小于 50%。

[0085] 光学密度

[0086] 将所得墨和液体组合物装载到喷墨记录装置（产品名：PIXUSPro9500，由 Canon 制造），该喷墨记录装置包括通过热能的作用喷射液体的记录头。在该喷墨记录装置的记录头中，加热电阻器的保护层由钽和氧化钽制成。该记录头具有两个记录元件以致液体组合物和墨能够从设置于不同记录元件的各喷射孔列喷射。在以下条件下进行记录：温度为 23℃，相对湿度为 55%，记录密度为 4,800dpi × 2,400dpi，和喷射量为 3.0pL。以 150% 的墨记录负载 (duty) 和 50% 的液体组合物记录负载在记录介质上形成图像。评价中，100% 的记录负载是如下条件：使用喷墨记录装置以 600dpi × 600dpi 的分辨率将四滴墨施加在 1/600dpi × 1/600dpi 的单位区域中，其中每滴的体积为 3.5pL。将液体组合物施加于记录介质上，随后将墨施加于记录介质上的液体组合物上。将得到的记录物在温度 23℃ 和相对湿度 55% 的条件下干燥 24 小时。将得到的图像用于评价。

[0087] 测定以上形成的图像的光学密度。用光源为 D50 且视角为 2° 的分光光度计（产品名：Spectrolino，由 Gretag Macbeth 生产）测定光学密度。根据以下标准评价光学密度。将结果示于表 1-3。在光学密度的评价标准中，AA-B 表示作为记录物的光学密度，结果处于有利的水平，C 和 D 表示作为记录物的光学密度，结果处于不可接受的水平。

[0088] AA： $1.50 \leq$ 光学密度

[0089] A： $1.45 \leq$ 光学密度 < 1.50

[0090] B： $1.40 \leq$ 光学密度 < 1.45

[0091] C： $1.30 \leq$ 光学密度 < 1.40

[0092] D：光学密度 < 1.30

[0093] 表 1 液体组合物的组成和评价结果（单位：%）

[0094]

实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
乙酸	6.0	--	--	--	--	--	--	--	--
戊二酸	--	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	4.1	13.5
甲磺酸钙	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	9.4	4.1
三羟甲基丙烷	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Acetylenol E 100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水+pH调节剂	69.8	66.4	66.4	66.4	66.4	66.4	66.4	66.4	62.3
pH调节剂(*1)	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	NaOH	KOH	KOH
pH(*2)	3.5	6.0	5.5	4.5	3.0	3.5	3.5	3.5	3.5
含羧基的有机酸含量	6.0	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	4.1	13.5
含羧基的有机酸含量/含磺酸基的有机酸含量	1.46	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	0.44	3.29
保护层侵蚀	A	A	A	A	A	A	A	A	A
光学密度	A	A	AA	AA	A	AA	AA	AA	AA

[0095] (*1) KOH : 氢氧化钾, NaOH : 氢氧化钠

[0096] (*2) 25℃下液体组合物的 pH

[0097] 表 2 液体组合物的组成和评价结果 (单位 : %)

[0098]

实施例	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
戊二酸	2.5	3.0	15.0	15.5	9.4	3.0	10.5	3.0	9.4
甲磺酸钙	4.1	4.1	4.1	4.1	1.9	9.6	1.9	12.0	--
甲磺酸	--	--	--	--	--	--	--	--	4.1
硝酸钪	--	--	--	--	--	--	--	--	5.0
三羟甲基丙烷	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Acetylenol E 100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水+pH 调节剂	73.3	72.8	60.8	60.3	68.6	67.3	67.5	64.9	61.4
pH 调节剂(*1)	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH
pH(*2)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
含羧基的有机酸含量	2.5	3.0	15.0	15.5	9.4	3.0	10.5	3.0	6.5
含羧基的有机酸含量 /含磺酸基的有机酸 含量	0.61	0.73	3.66	3.78	4.95	0.31	5.53	0.25	0.59
保护层侵蚀	A	A	A	A	A	A	A	A	A
光学密度	A	AA	AA	A	AA	AA	A	A	AA

[0099] (*1) KOH : 氢氧化钾, NaOH : 氢氧化钠

[0100] (*2) 25℃下液体组合物的 pH

[0101]

表 3 液体组合物的组成和评价结果(单位: %)

实施例	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9
乙酸	6.0	--	--	6.0	--	--	--	--	--
戊二酸	--	9.4	2.5	--	--	--	3.0	--	9.4
甲磺酸钙	--	--	--	--	13.5	--	--	2.0	4.1
甲磺酸	--	--	--	1.8	--	--	--	--	--
硝酸钙	--	--	1.8	--	--	13.5	--	--	--
牛磺酸	--	--	--	--	--	--	5.6	2.0	--
三羟甲基丙烷	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Acetylenol E 100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水+pH 调节剂	73.9	70.5	75.6	72.1	66.4	66.4	71.3	75.9	66.4
pH 调节剂(*1)	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	--
pH(*2)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	2.0
含羧基的有机酸含量	6.0	9.4	2.5	7.9	0	0	3.0	0	9.4
含羧基的有机酸含量/含磺酸基的有机酸含量	--	--	--	3.33	--	--	1.07	--	2.29
保护层侵蚀	B	B	B	A	B	B	A	A	--
光学密度	D	C	D	D	B	B	D	D	--

(*1) KOH: 氢氧化钾, NaOH: 氢氧化钠

(*2) 25℃下液体组合物的 pH

[0102] 实施例 1 的光学密度为水平 A, 但略微低于其他实施例的 A- 水平图像的光学密度。如果液体组合物的 pH 小于 3.5, 如实施例 5 中那样, 对于与液体组合物接触的部件, 液体组

合物的耐酸性劣于 pH 为 3.5 以上的液体组合物,如实施例 6 中那样。比较例 9 的 pH 太低以致与液体组合物接触的喷墨记录装置的部件被部分侵蚀,并且不能评价。比较例 7 和 9 中,将保护层的侵蚀评价为水平 A,但残留厚度略微小于其他 A- 水平实施例。考察了代替含磺酸基的有机酸而使用作为无机酸的硫酸的液体组合物。但是,由于液体组合物未能被喷射,因此不能进行评价。

[0103] 因此,本发明的方面可提供液体组合物,该液体组合物能够防止连续喷射过程中加热电阻器的保护层被侵蚀,并且将其与含有着色材料的墨组合使用时能够提供高密度图像。此外,本发明的方面可提供包括该液体组合物的组和液体盒以及使用该液体组合物的喷墨记录方法和喷墨记录装置。

[0104] 尽管已参照示例性实施方案对本发明进行了说明,但应理解本发明并不限于公开的示例性实施方案。以下权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形和等同结构和功能。