



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102344717 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 18

(21) 申请号 201110220209. 5

(22) 申请日 2011. 08. 03

(30) 优先权数据

2010-174065 2010. 08. 03 JP

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 合田惠吾 小笠原干史 渡边智成

藤冈文章 永井庄一 安田亚希子

(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.

*C09D 11/322*(2014. 01)

*B41J 2/175*(2006. 01)

*B41J 2/01*(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1232846 A, 1999. 10. 27, 说明书摘要、权

利要求 5、28、34、说明书第 2 页第 7 段至说明书第 3 页第 2 段、第 6 页倒数第 3 段至第 8 页第 2 段、第 10 页第 2 段至 4 段。

CN 1332209 A, 2002. 01. 23, 说明书第 13 页第 1 段、第 15 页第 1 段至说明书第 16 页第 6 段。

EP 1153992 A1, 2001. 11. 14, 全文。

审查员 邢亚晶

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

墨、墨盒和喷墨记录方法

(57) 摘要

本发明中公开了含有自分散性颜料和盐的墨,其中该自分散性颜料是颗粒的表面结合了官能团的颜料,该官能团至少含有具有氢键合性的基团和两个磷酸基团,两个磷酸基团的抗衡离子含有  $K^+$  和  $NH_4^+$  的一种;该盐通过将  $K^+$  和  $NH_4^+$  中的至少一种阳离子与选自  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO^-$ 、 $ClO_2^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $HCOO^-$ 、 $(COO^-)_2$ 、 $COOH(COO^-)$ 、 $CH_3COO^-$ 、 $C_2H_4(COO^-)_2$ 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $C_6H_4(COO^-)_2$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$  和  $H_2PO_4^-$  中的至少一种阴离子结合而构成;该墨中阳离子浓度为 0.04mol/L 以上;并且通过将该墨的 15 质量%蒸发而得到的液体的 25℃ 下的粘度小于 3.5mPa·s。

1. 喷墨用墨,包括自分散性颜料和盐,

其中该自分散性颜料是颗粒的表面结合了官能团的颜料,该官能团至少含有酰胺基和两个膦酸基团,两个膦酸基团的抗衡离子含有  $K^+$  和  $NH_4^+$  的至少一种,

其中该盐通过将  $K^+$  和  $NH_4^+$  中的至少一种阳离子与选自  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO^-$ 、 $ClO_2^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $HCOO^-$ 、 $(COO^-)_2$ 、 $COOH(COO^-)$ 、 $CH_3COO^-$ 、 $C_2H_4(COO^-)_2$ 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $C_6H_4(COO^-)_2$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$  和  $H_2PO_4^-$  中的至少一种阴离子结合而构成,

其中该墨中阳离子浓度为 0.04mol/L 以上,和

其中通过将该墨的 15 质量 % 蒸发而得到的液体的 25°C 下的粘度小于 3.5mPa · s。

2. 根据权利要求 1 的墨,其中该官能团含有  $-Q(PO_3[M_1]_2)_2$  的结构,其中 Q 是氢原子、R、OR、SR 和  $N(R)_2$  中的任一种,R 为氢原子、烷基、酰基、芳烷基和芳基中的任一种,并且  $M_1$  为 H、K 和  $NH_4$  中的任一种并且含有 K 和  $NH_4$  中的至少一种。

3. 根据权利要求 2 的墨,其中 Q 为氢原子。

4. 根据权利要求 1 的墨,其中与该自分散性颜料结合的官能团的引入量为 0.38mmol/g 以下。

5. 根据权利要求 1 的墨,其中构成该盐的阴离子是选自  $C_2H_4(COO^-)_2$ 、 $C_6H_4(COO^-)_2$  和  $SO_4^{2-}$  中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 的墨,其中该墨中阳离子浓度为 0.09mol/L 以下。

7. 墨盒,包括墨和存储该墨的墨存储部,其中该墨为根据权利要求 1 的墨。

8. 喷墨记录方法,包括从喷墨记录头喷射墨以在记录介质上记录图像,其中该墨为根据权利要求 1 的墨。

## 墨、墨盒和喷墨记录方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及墨、墨盒和喷墨记录方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,已要求用于喷墨记录方法的墨进一步改善所记录的图像的图像浓度(image density)。在其上记录图像的的记录介质中,可利用墨渗透性不同的各种普通纸,并且墨渗透性的不同影响图像特性。特别地,墨渗透性高的记录介质倾向于使形成的图像的图像浓度降低。近年来,已广泛地使用喷墨记录方法;因此,不论包括这样的渗透性高的记录介质的记录介质的种类,已要求由此形成的图像实现高图像浓度。

[0003] 为了满足上述要求,有通过含有官能团例如羧酸基与其颗粒的表面结合的自分散性颜料和盐的墨而改善打印的文字质量和图像浓度的提案(参见日本专利申请公开 No. 2000-198955、日本专利申请公开 No. 2008-001891 和日本专利申请公开 No. 2002-080763)。日本专利申请公开 No. 2008-001891 和日本专利申请公开 No. 2002-080763 记载了记录的图像的图像浓度能够通过进一步增加颜料颗粒的表面的官能团的密度而改善。还有基于作为与钙的反应性的指标的钙指数通过含有结合有与钙的反应性高的官能团的自分散性颜料的墨来改善图像浓度的提案(参见日本专利申请公开 No. 2009-515007)。日本专利申请公开 No. 2009-515007 公开了磷酸基团与其颗粒的表面结合的自分散性颜料。

### 发明内容

[0004] 如上所述,目前为止据说通过含有自分散性颜料和盐的墨能够增加图像浓度。但是,根据本发明人的研究,墨的渗透性高的记录介质中的图像浓度尚不足。此外,通过在墨中含有较大量的盐能够进一步增加图像浓度。但是,墨的物流和使用时发生墨的蒸发时,墨中的颜料的分散状态变得不稳定,产生无法实现良好的蒸发稳定性的另一问题。

[0005] 因此,本发明的目的是提供蒸发稳定性优异并且不论使用的记录介质的种类,能够提供图像浓度高的优异的图像的墨,以及使用该墨的墨盒和喷墨记录方法。

[0006] 通过下述的本发明能够实现上述目的。更具体地,根据本发明的墨是包括自分散性颜料和盐的喷墨用墨,其中该自分散性颜料是至少含有具有氢键合性(hydrogen bonding property)的基团和两个磷酸基团的官能团结合(bond)于其颗粒的表面的颜料,该两个磷酸基团的抗衡离子含有 $K^+$ 和 $NH_4^+$ 中的至少一种,其中该盐通过将 $K^+$ 和 $NH_4^+$ 中的至少一种阳离子与选自 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO^-$ 、 $ClO_2^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $HCOO^-$ 、 $(COO^-)_2$ 、 $COOH(COO^-)$ 、 $CH_3COO^-$ 、 $C_2H_4(COO^-)_2$ 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $C_6H_4(COO^-)_2$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 和 $H_2PO_4^-$ 中的至少一种阴离子结合而构成,其中该墨中的阳离子浓度为 $0.04\text{mol/L}$ 以上,并且其中通过蒸发15质量%的墨而得到的液体的 $25^\circ\text{C}$ 下的粘度小于 $3.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0007] 本发明还提供墨盒,其包括存储墨的墨存储部,其中该墨存储部中存储的墨是上述的墨。

[0008] 本发明还提供喷墨记录方法,其包括从喷墨系统的记录头喷射墨以在记录介质上记录图像,其中该墨为上述的墨。

[0009] 根据本发明,能够提供蒸发稳定性优异并且不论使用的记录介质的种类,能够提供图像浓度高的优异的图像的墨,以及使用该墨的墨盒和喷墨记录方法。

[0010] 由以下对示例性实施方案的说明,本发明进一步的特征将变得清楚。

## 具体实施方式

[0011] 现在对本发明的优选实施方案详细说明。顺便提及,在下述说明中,喷墨用墨可只简称为“墨”。两个膦酸基团和具有两个膦酸基团的颜料可分别简称为“双膦酸基团”和“双膦酸型自分散性颜料”。本发明中,除非明确地注明,否则各种物性值是 25℃ 下的值。

[0012] 施加于记录介质的墨中的自分散性颜料的分散状态伴随着由于墨中的水的蒸发和墨的渗透产生的墨的组分比率的变化而变得不稳定,由此引起聚集。这种情况下,已发现如果根据随后说明的本发明将与颜料颗粒的表面结合的官能团的结构和盐组合,由此与通过使用含有羧酸型自分散性颜料和盐的常规墨而得到的图像相比,形成的图像的图像浓度大幅改善。具体地,使用这样的自分散性颜料:至少含有具有氢键合性的基团和两个膦酸基团的官能团与颗粒表面结合并且抗衡离子为  $K^+$  或  $NH_4^+$ 。另一方面,作为与颜料组合使用的盐,组合使用由  $K^+$  或  $NH_4^+$  的至少一种阳离子和选自特定组的阴离子形成的盐。本发明人已发现,与含有自分散性颜料和盐的常规墨相比,通过根据本发明的这样的构成,使记录的图像的图像浓度显著改善。

[0013] 本发明人推测实现这样的效果的机理如下。首先,关于作为官能团含有双膦酸基团的颜料与特定的盐的组合,这样的颜料与记录介质中含有的钙强烈地反应,由此实现上述的改善图像浓度的效果。这甚至得到以下事实的支持:与单膦酸相比,双膦酸与钙具有强反应性。例如,关注钙盐在 20℃ 下的溶解度时,该溶解度是可用于确定与钙的反应性的参数,在单羧酸和双羧酸之间存在以下差异。作为单羧酸的醋酸钙的溶解度为 40g/100mL 水,而作为双羧酸的草酸钙的溶解度为  $6.7 \times 10^{-4}$ g/100mL 水。即使对每 1mol 的羧酸的溶解度进行比较,二元羧酸的溶解度较低。由关于这些羧酸的事实,预期关于膦酸,在钙盐的溶解度上双膦酸低于单膦酸。简言之,推测在与钙的反应性上双膦酸高于单膦酸。甚至通过比较日本专利申请公开 No. 2009-515007 中记载的钙指数也能够确认这点。

[0014] 但是,根据本发明人的研究,即使包含含有双膦酸作为官能团的颜料的墨,如果不将特定的盐添加到墨中,在具有高渗透性的记录介质中,与和钙的反应产生的颜料的聚集相比,更大幅度地受到墨的渗透的影响。这种情况下,颜料没有残留在记录介质的表面附近,并且图像浓度的改善程度有限,以致不能预期改善图像浓度的大效果。另一方面,已发现通过向墨中添加特定的盐,发生墨中的水的蒸发或墨的渗透时,墨中的颜料的分散状态稍微不稳定时,高效地实现图像浓度的改善。换言之,重要的是根据本发明的构成制备墨,由此将墨施加于记录介质后使颜料迅速地与钙反应,以致即使记录介质的渗透性高时大量的颜料残留在记录介质的表面的附近。

[0015] 现在对颜料的官能团中含有的双膦酸的抗衡离子与添加到墨中的盐的组合进行说明。将本发明中使用的颜料的官能团中含有的膦酸视为盐,即磷酸盐(磷酸锂、磷酸钠、磷酸钾、磷酸铵或磷酸钙)时,其溶解度如表 1 中所示。由表 1 可知,与磷酸钙相比,磷酸钾

和磷酸铵的溶解度高。顺便提及,从与解离常数的关系,一些情况下构成本发明中使用的颜料的两个磷酸基团的抗衡离子(M)可包括甚至氢原子。但是,为了方便起见,将该盐视为当量中和的盐。

[0016] 表 1:盐的溶解度

[0017]

阳离子的种类	将羧酸型自分散性颜料的羧酸基视为盐的情形种类(醋酸盐)		将磷酸型自分散性颜料的磷酸基视为盐的情形种类(磷酸盐)	
	溶解度 [mol/100mL 水]	将醋酸钙视为 1 时的比率	溶解度 [mol/100mL 水]	将磷酸钙视为 1 时的比率
Li <sup>+</sup>	0.62	1.2	$2.59 \times 10^{-4}$	16
Na <sup>+</sup>	0.57	1.1	$9.15 \times 10^{-3}$	568
K <sup>+</sup>	2.61	5.1	$2.42 \times 10^{-1}$	15,031
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.92	3.8	$1.04 \times 10^{-1}$	6,460
Ca <sup>2+</sup> (换算为一价)	0.51	-	$1.61 \times 10^{-5}$	-

[0018] 由该结果,推测将磷酸盐的溶解度高的钾和铵的至少一种的盐添加到墨中,由此选择性地产生与钙的反应以通过磷酸钙的沉积等加速颜料的聚集。还认为与多价金属例如钙的反应中,颜料的官能团中含有的磷酸与钙形成络合物,因此形成较大的颜料的聚集体以增加图像浓度。

[0019] 另一方面,将官能团中含有的磷酸视为盐,即磷酸盐时,对于墨中含有锂或钠的盐的情形,如下所述,从图像浓度改善的观点出发是不利的。首先,与钾和铵相比,锂和钠的磷酸盐的溶解度低,以致颜料容易作为碱金属盐(磷酸锂或磷酸钠)聚集。因此,将墨施加于记录介质时希望迅速反应的与钙的反应受到抑制,因此聚集体没有如此大幅度地生长。结果,与使用钾和铵盐的情形相比,不能预期图像浓度的改善。

[0020] 由于下述原因,还认为常规墨中广泛使用的双磷酸型以外的具有含有羧酸基的官能团的另一种自分散性颜料并不具有由根据本发明的双磷酸型自分散性颜料与 K<sup>+</sup> 和 / 或 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的组合所显示的显著的效果。简言之,具有含有羧酸基的官能团的自分散性颜料中,官能团中含有的羧酸基的钙盐与其碱金属盐之间的溶解度之差小,如表 1 中所示,并且在碱金属盐之间溶解度之差也小。由这些事实,羧酸型自分散性颜料不能实现本发明的效果。

[0021] 换言之,根据本发明的墨中,关注官能团中含有的磷酸基团的盐(钙盐和碱金属盐)之间的溶解度之差,由此实现墨的蒸发稳定性和图像浓度两者的改善。本发明中,重要的是以如下方式将抗衡离子与盐的阳离子的种类组合:从作为官能团中含有的磷酸基团的盐添加到墨中的盐由来的阳离子的盐与官能团中含有的磷酸基团的钙盐之间的溶解度之差大。本发明中,优选这样的组合:溶解度比之差为 5,000 以上。

[0022] 本发明人已对关于含有双磷酸型自分散性颜料的墨的蒸发稳定性的官能团的引

入量与添加到墨中的盐的量之间的关系进行了研究。结果,已发现墨的蒸发稳定性取决于墨中的阳离子浓度,而不取决于盐的量。其中,墨中的来源于官能团的阳离子的量根据官能团的引入量而变化。此外,已发现官能团的引入量对图像浓度的改善的影响比较小,而该改善大幅地取决于添加到墨中的盐的量。但是,已发现保持墨的蒸发稳定性的盐的量取决于官能团的引入量。本发明人推测其原因如下。

[0023] 本发明中使用的自分散性颜料中,在官能团的末端部分中存在称为双磷酸基团的体积大的亲水性基团,并且具有氢键合性的基团存在于颜料颗粒的表面与官能团中的双磷酸基团之间,以致颜料的分散状态变得更稳定。具体地,认为具有这种结构的自分散性颜料为这样的状态:在官能团的末端部分与颜料颗粒的表面之间已将水分子捕捉,因此由于水合,颜料的分散状态变得更稳定。这种情况下,随着官能团的引入量越小,官能团的末端部分中的亲水性基团和颜料颗粒的表面上能够存在的水分子的数目变得越大,由于与其相伴的水合排斥的增加,使颜料的分散状态更为稳定。因此,能够共存的电解质的浓度,即盐的量逐渐增加。上述情形意味着保持墨的蒸发稳定性的盐的量取决于自分散性颜料中的官能团的引入量。

[0024] 因此,双磷酸型自分散性颜料的情况下,当官能团的引入量小时,能够增加墨中的电解质浓度以维持墨的蒸发稳定性。结果,与官能团的引入量大的颜料相比,使用该颜料的墨能够通过进一步使将墨施加于记录介质后的水的蒸发和墨的渗透相伴的颜料的聚集加速,在保持墨的蒸发稳定性的同时实现高图像浓度。但是,维持墨的蒸发稳定性的墨中的阳离子浓度可根据墨的组成而变化。例如,墨中的水溶性有机溶剂的介电常数高时,维持蒸发稳定性的盐的量增加。

[0025] 由这些结果,本发明中,从改善图像浓度和蒸发稳定性两者的观点出发,关于图像浓度,已将墨中的阳离子浓度控制为 0.04mol/L 以上以限定实现该效果的浓度范围。此外,关于墨的蒸发稳定性,已将通过蒸发 15 质量%的墨而得到的液体(蒸发率为 15%的液体)在 25°C 下的粘度设定为小于 3.5mPa·s,原因在于能够确保其性能的阳离子浓度的上限可根据墨的组成而变化。规定这些特征产生如下思想:能够改善图像浓度和蒸发稳定性两者而完成本发明。

[0026] 顺便提及,蒸发率的 15%的值,相对于考虑墨的物流和使用时的条件时可能发生的墨的蒸发量,是足够高的值。只要在比实际假设的条件更严格的条件下评价的蒸发稳定性充分,料想根据本发明的墨具有充分的蒸发稳定性。

[0027] 墨:

[0028] 以下对构成根据本发明的墨的各个组分以及墨的物性详细说明。

[0029] 颜料:

[0030] 颜料的实例包括有机颜料和无机颜料例如炭黑,并且只要其能够用于喷墨用墨,可使用任何颜料。为了调色,也可将染料与颜料组合使用。本发明中,特别优选制备使用炭黑作为颜料的黑墨。墨中的颜料的含量(质量%)优选为 0.1 质量% -15.0 质量%,更优选为 1.0 质量% -10.0 质量%,基于墨的总质量。

[0031] 根据本发明的墨中使用的颜料是至少含有具有氢键合性的基团和两个磷酸基团的官能团与其颗粒的表面结合的自分散性颜料,其中两个磷酸基团的抗衡离子含有  $K^+$  和  $NH_4^+$  之一。使用这样的自分散性颜料,由此能够使将颜料分散在墨中的分散剂的添加不必

要,或者能够使分散剂的添加量减少。

[0032] 磷酸基团  $-PO(O[M_1])_2$  可以是部分解离的状态和全部解离的状态的任何状态。简言之,该基团可以采取  $-PO_3H-M_1^+$  (一取代盐) 和  $-PO_3^{2-}(M_1^+)_2$  (二取代盐) 的任何形式。因此,由  $M_1^+$  表示的抗衡离子含有  $K^+$  和  $NH_4^+$  中的至少一种,并且另一个可以是  $H^+$ 。本发明中,优选两个磷酸基团位于官能团的末端,即含有具有氢键合性的基团的原子团存在于颜料颗粒的表面与两个磷酸基团之间。

[0033] 与根据本发明的墨中使用的自分散性颜料颗粒的表面结合的官能团需要含有具有氢键合性的基团。具有氢键合性的基团的具体实例包括酰胺基、氨基、酮基、酯基和羟基。此外,该官能团优选含有具有 1-12 个碳原子的直链或支化的亚烷基、或者亚芳基例如亚苯基或亚萘基。本发明中,该官能团特别优选含有  $-C_6H_4-CONH-$  (苯甲酰胺结构)。

[0034] 本发明中,与颜料颗粒的表面结合的官能团更优选含有  $-CQ(PO_3[M_1])_2$  的结构。其中,式中的 Q 是氢原子、R、OR、SR 和  $N(R)_2$  中的任一种,和 R 是氢原子、烷基、酰基、芳烷基和芳基中的任一种。当 R 为含有碳原子的基团时,该基团中含有的碳原子的数优选为 1-18。这样的基团的具体实例包括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。 $M_1$  是 H、K 和  $NH_4$  中的任一种并且含有 K 和  $NH_4$  中的至少一种。本发明中,特别优选 Q 为氢原子的含有  $-CH(PO_3[M_1])_2$  的结构官能团与颜料颗粒的表面结合。

[0035] 官能团的引入量:

[0036] 如日本专利申请公开 No. 2008-001891 和日本专利申请公开 No. 2002-080763 中研究那样,离子基团例如羧酸基与其结合的这样的常规的自分散性颜料的情况下,其不为双磷酸型自分散性颜料,已通过增加官能团的引入量进行了图像浓度的改善。这是因为由于官能团产生的立体位阻的影响和通过使颜料颗粒的表面上没有官能团结合的部分(该部分对于水溶性有机溶剂具有亲和性)的面积减小,能够使墨中的水溶性有机溶剂难以将颜料溶剂化。

[0037] 但是,与羧酸型相比,双磷酸型自分散性颜料的聚集能力高(参见表 1 中的碱金属盐的溶解度)并且对墨中的阳离子浓度敏感。因此,为了以较高的水平实现墨的蒸发稳定性,由于能够使来自官能团的阳离子的量减少,因此优选使官能团的引入量较小。另一方面,关于图像浓度,双磷酸型自分散性颜料几乎不受官能团的引入量的影响,原因在于这样的颜料与钙非常强烈地反应,但取决于添加到墨中的盐的量。由此,甚至为了实现较高的图像浓度并且为了提高对阳离子浓度的容许度,与上述同样地,优选使官能团的引入量较小。

[0038] 为了以高水平改善图像浓度和蒸发稳定性,不同于常规的羧酸型自分散性颜料,出于上述原因,优选双磷酸型自分散性颜料中官能团的引入量较小。具体地,该引入量优选为 0.38mmol/g 以下。但是,如果官能团的引入量太小,颜料的分散状态变得不稳定,以致在一些情况下可能无法充分地实现墨的保存稳定性。因此,双磷酸型自分散性颜料中官能团的引入量优选为 0.10mmol/g 以上。顺便提及,官能团的引入量的单位为每 1g 颜料固体成分的官能团的毫摩尔数。

[0039] 通过以下述方式进行磷的定量分析,能够测定本发明中向自分散性颜料颗粒的表面的官能团的引入量。具体地,首先以颜料的含量(固体成分)约为 0.03 质量%的方式用纯水将颜料分散液稀释以制备液体 A。在 25℃、80,000rpm 和 15 小时的条件下将颜料分散

液超离心分离以收集已将颜料从中除去的上清液,并且用纯水将该液体稀释约 80 倍以制备液体 B。对于这样得到的液体 A 和 B,采用 ICP 发射光谱分析仪进行磷的定量分析,并且由液体 A 和 B 的测定值确定的磷量的差能够计算出磷酸基团的量。根据(磷酸基团的量)/n(n 表示一个官能团中含有的磷酸基团的数,并且对于单为 1,对于双为 2 和对于三为 3)能够计算出颜料中官能团的引入量。当官能团中含有的磷酸基团的数未知时,通过用 NMR 对其结构进行分析能够获知该数。顺便提及,上面已对使用颜料分散液的测定方法进行了说明。但是,通过使用墨能够进行该测定。当然,官能团的引入量的测定方法并不限于上述方法。

[0040] 使阳离子与阴离子结合而构成的盐:

[0041] 根据本发明的墨含有使阳离子与阴离子结合而构成的盐,这是特征所在。阳离子是  $K^+$  和  $NH_4^+$  的至少一种。阴离子是选自  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO^-$ 、 $ClO_2^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $HCOO^-$ 、 $(COO^-)_2$ 、 $COOH(COO^-)$ 、 $CH_3COO^-$ 、 $C_2H_4(COO^-)_2$ 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $C_6H_4(COO^-)_2$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$  和  $H_2PO_4^-$  中的至少一种。简言之,要求添加到墨中的盐是钾或铵的盐。墨中盐的形式可以是部分解离的状态和全部解离的状态中的任何状态。使用这样的盐,由此能够以高水平改善墨的蒸发稳定性和记录的图像的图像浓度。

[0042] 根据本发明的墨中能够使用的使阳离子与阴离子结合而构成的盐的实例包括下述盐:  $(M_2)Cl$ 、 $(M_2)Br$ 、 $(M_2)I$ 、 $(M_2)ClO$ 、 $(M_2)ClO_2$ 、 $(M_2)ClO_3$ 、 $(M_2)ClO_4$ 、 $(M_2)NO_2$ 、 $(M_2)NO_3$ 、 $(M_2)_2SO_4$ 、 $(M_2)_2CO_3$ 、 $(M_2)HCO_3$ 、 $HCOO(M_2)$ 、 $(COOM_2)_2$ 、 $COOH(COOM_2)$ 、 $CH_3COOM_2$ 、 $C_2H_4(COOM_2)_2$ 、 $C_6H_5COOM_2$ 、 $C_6H_4(COOM_2)_2$ 、 $(M_2)_3PO_4$ 、 $(M_2)_2HPO_4$  和  $(M_2)H_2PO_4$ 。顺便提及,  $M_2$  是钾和铵的至少一种。本发明中,构成盐的阴离子特别优选为选自  $C_2H_4(COO^-)_2$ 、 $C_6H_4(COO^-)_2$  和  $SO_4^{2-}$  中的至少一种。由于即使墨蒸发时得到的墨的保存稳定性也特别优异并且能够以高水平改善图像浓度,因此特别优选含有这样的阴离子而构成的盐。

[0043] 对于墨只需在充分实现本发明的效果的范围内含有盐。具体地,墨中的盐的含量(质量%)优选为 0.05 质量% -10.0 质量%,基于墨的总质量。如果该含量大于 10.0 质量%,在一些情况下可能无法充分地实现保存稳定性。如果该含量小于 0.05 质量%,在一些情况下可能无法充分地实现本发明的效果。

[0044] 关于盐的含量,本发明人已进行了详细的研究。结果发现,特别优选通过确定盐的含量以满足以下的 2 个要求来对墨进行设计。第一,通过蒸发 40 质量%的墨而得到的液体中的颜料的粒径优选为蒸发前的初期墨中的颜料的粒径的 1.2 倍以上。顺便提及,本发明中颜料的粒径表示体积平均粒径,并且在后述的实施例中,采用用于浓缩系的粒度分布测定装置 FPAR-1000(商品名,由 OTSUKA ELECTRONICS CO.,LTD. 制造)测定颜料的粒径。第二,特别优选以如下方式确定盐的含量:通过蒸发 15 质量%的墨而得到的液体在 25℃下的粘度小于 3.5mPa·s。顺便提及,这种情况下“蒸发前的初期墨”意指将存储根据本发明的墨的墨盒的市场中的形式,即其塑料包装袋开封的时间点的墨,并且为与制备墨的时间点的墨等同的状态。

[0045] 根据本发明人的研究,盐的添加对记录介质中颜料的聚集的加速以及由此产生的图像浓度的改善的效果能够在某种程度上通过已将 40 质量%的墨蒸发时的颜料的粒径预测。更具体地,根据本发明人的研究,能够更确切地得到如下结论:通过将 40 质量%的墨蒸发而得到液体中的颜料的粒径为蒸发前的初期墨中的颜料的粒径的 1.2 倍以上时,已实现

了充分增加图像浓度的效果。顺便提及,通过将 40 质量%的墨蒸发而得到的液体中的颜料的粒径优选为蒸发前的初期墨中的颜料的粒径的 10.0 倍以下。此外,根据本发明人的另一研究,还发现通过将 15 质量%的墨蒸发而得到的液体的粘度在 25°C 下为 3.5mPa·s 以上时,一些情况下在喷墨记录系统的可靠性上可能无法实现充分的性能,因此对于这点需要对墨进行设计。顺便提及,通过将 15 质量%的墨蒸发而得到的液体的粘度在 25°C 下优选为 1.0mPa·s 以上。

[0046] 阳离子浓度:

[0047] 根据本发明的墨中存在的阳离子是  $K^+$  和  $NH_4^+$ ,它们来源于颜料的官能团的抗衡离子和构成盐的阳离子。非常自然地,在实现本发明的效果的范围内可含有这些阳离子以外的任何其他的阳离子。本发明中,墨中的阳离子浓度需要为 0.04mol/L 以上。根据本发明人的研究,阳离子浓度小于 0.04mol/L 时没有实现充分的图像浓度。墨中的阳离子浓度的上限也与蒸发时的颜料的粒径和墨的粘度有关并且优选为 0.09mol/L 以下。由于一些情况下可能无法充分地实现墨的蒸发稳定性,因此不优选大于 0.09mol/L 的上限。

[0048] 根据本发明人的研究,墨中  $K^+$  和  $NH_4^+$  的总浓度优选为 73 摩尔%以上,基于墨中的碱金属离子和铵离子的总浓度。换言之,当其小于 73%时,一些情况下可能无法实现充分的图像浓度。顺便提及,如上所述,根据本发明的墨中可存在  $K^+$  和  $NH_4^+$  以外的任何其他的阳离子。但是,为了以高水平实现本发明的效果,优选使  $K^+$  和  $NH_4^+$  相对于墨中存在的阳离子的比例尽可能高。因此,除了作为墨的组分的杂质而非有意地混合的阳离子之外,墨中的所有阳离子特别优选为  $K^+$  和  $NH_4^+$ 。出于相同的原因,优选基本上不含有多价金属例如钙和二价或更高价的阳离子。

[0049] 水性介质:

[0050] 根据本发明的墨可含有水性介质,其为水和水溶性有机溶剂的混合溶剂。优选将去离子水用作水。墨中的水的含量(质量%)优选为 50.0 质量% -95.0 质量%,基于墨的总质量。墨中的水溶性有机溶剂的含量(质量%)优选为 3.0 质量% -50.0 质量%,基于墨的总质量。作为水溶性有机溶剂,可使用能够在喷墨用墨中使用的那些,例如醇类、二醇类、二醇醚类和含氮化合物类中的任何水溶性有机溶剂,并且在墨中可含有一种以上的有机溶剂。

[0051] 其他添加剂:

[0052] 除了上述组分以外,根据本发明的墨可还含有常温下为固体的水溶性有机化合物例如尿素或其衍生物、三羟甲基丙烷或三羟甲基乙烷。墨中常温下为固体的水溶性有机化合物的含量(质量%)优选为 0.1 质量% -20.0 质量%,更优选为 3.0 质量% -10.0 质量%,基于墨的总质量。此外,根据需要墨可含有各种添加剂例如表面活性剂、树脂、pH 调节剂、消泡剂、防锈剂、防腐剂、防霉剂、抗氧化剂、防还原剂和螯合剂。

[0053] 本发明中,墨中优选含有炔属二醇系、含氟系、有机硅系或聚氧乙烯烷基醚系的表面活性剂。墨中表面活性剂的含量(质量%)优选为 0.05 质量% -2.0 质量%,基于墨的总质量。

[0054] 墨的物性:

[0055] 根据本发明的墨在 25°C、50 毫秒寿命下的动态表面张力优选为 40mN/m 以上,更优选为 45mN/m 以上。通过满足这样的性能,能够使颜料特别高效地出现在记录介质的表面上

以实现较高的图像浓度。本发明中,通过使用最大泡压法来测定墨的动态表面张力。根据该方法,测定将从浸入待测定的液体中的探针(毛细管)的顶端部挤出的气泡释放所需的最大压力,并且由该压力求出表面张力。本发明中,“寿命”是指最大泡压法中在探针的顶端部分形成气泡时,气泡已从顶端部分释放后形成新表面的时间点到最大泡压的时间点(气泡的曲率半径变得与探针的顶端部分的半径相等的时间点)的时间段。

[0056] 为了使根据本发明的墨满足动态表面张力的性能,特别优选使用上述表面活性剂中的聚氧乙烯烷基醚。使用的聚氧乙烯烷基醚特别优选具有 13-20 的由 Griffin 法确定的 HLB 值,并且烷基中碳原子数为 12-20。墨中聚氧乙烯烷基醚的含量(质量%)优选为 0.05 质量% -2.0 质量%,更优选为 0.05 质量% -1.0 质量%,基于墨的总质量。

[0057] 如上所述,根据本发明的墨要求通过将 15 质量%的墨蒸发而得到的液体在 25°C 下的粘度小于 3.5mPa·s。为了使墨满足该条件,特别优选将墨中各组分的含量设定在以下各范围内。更具体地,优选地,基于墨的总质量,颜料的含量为 1.0 质量% -5.0 质量%,水溶性有机溶剂的含量为 10.0 质量% -40.0 质量%,和盐的含量为 0.05 质量% -1.0 质量%。通过将含量设定在这样的范围内,能够容易地满足上述的要求,即通过将 40 质量%的墨蒸发而得到的液体中的颜料的粒径为蒸发前的初期墨中的颜料的粒径的 1.2 倍以上。顺便提及,蒸发前的墨在 25°C 下的粘度可与通常的喷墨用墨同等并且在 25°C 下优选为 1.0mP·s-5.0mP·s,更优选为 1.0mP·s-3.0mP·s。

[0058] 本发明中,墨在 25°C 下的静态表面张力优选为 28mN/m-45mN/m。墨在 25°C 下的 pH 优选为 5-8。

[0059] 墨盒:

[0060] 根据本发明的墨盒具有墨和存储该墨的墨存储部,并且该墨存储部中存储的墨是上述的根据本发明的墨。墨盒的结构如下所述:墨存储部由存储用于在通过负压将其含浸的状态下保持墨的负压产生部件的负压产生部件存储室和在没有被负压产生部件含浸的状态下存储墨的墨存储室形成。墨存储部可如下构成:在被负压产生部件含浸的状态下保持墨的总量而不具有如上所述的墨存储室,或者在没有被负压产生部件含浸的状态下存储墨的总量而不具有负压产生部件。此外,墨盒可经构成以具有墨存储部和记录头。

[0061] 喷墨记录方法:

[0062] 根据本发明的喷墨记录方法是从喷墨系统的记录头喷射根据本发明的上述墨以在记录介质上记录图像的方法。作为用于喷射墨的系统,可提及将机械能施加于墨的系统和将热能施加于墨的系统。本发明中,特别优选使用采用热能的喷墨记录方法。除了使用根据本发明的墨以外,喷墨记录方法的工序可以是公知的工序。

[0063] 考虑到上述机理,根据本发明的上述墨更优选用于在含有钙的记录介质上记录图像。这样的记录介质的实例包括光泽纸和普通纸。这些中,特别优选使用普通纸。当然,根据本发明的喷墨记录方法中可使用的记录介质并不限于此。

[0064] 实施例

[0065] 以下通过下述实施例和比较例对本发明更详细地说明。但是,本发明并不受以下实施例的限制,只要不超出本发明的主旨。顺便提及,除非明确地注明,以下使用的“份”或“份”和“%”的所有表示基于质量。

[0066] 颜料分散液的制备:

[0067] 颜料中官能团的引入量：

[0068] 首先对颜料中官能团的引入量的测定方法进行说明。以待测定的颜料的含量约为 0.03% 的方式用纯水稀释颜料分散液以制备液体 A。在 5°C、80,000rpm 和 15 小时的条件下将颜料分散液超离心分离以收集已将双膦酸型自分散性颜料除去的上清液，并且用纯水将该液体稀释到约 80 倍以制备液体 B。关于这样得到的液体 A 和 B，采用 ICP 发射光谱分析仪 (SPS5100, 由 SII NanoTechnology Inc. 制造) 进行磷的定量分析。然后由液体 A 和 B 之间磷量的差异求出膦酸基团的量，并且用该量除以一个官能团中含有的膦酸基团的数以计算出颜料中官能团的引入量。

[0069] 颜料分散液 A：

[0070] 将 20 克 (固体成分) 的炭黑、9mmol 的 ((4-氨基苯甲酰基氨基)-甲烷-1,1-二基) 双膦酸一钠 (处理剂)、20mmol 的硝酸和 200mL 的纯水混合。此时，将 Black Pearls 880 (商品名, CABOT CO. 的产品) 用作炭黑，并且采用 Silverson 混合机在室温和 6,000rpm 下进行混合。30 分钟后，向该混合物中缓慢地添加在少量纯水中溶解的 20mmol 的亚硝酸钠。通过该混合，混合物的温度达到 60°C，并且在该状态下进行反应 1 小时。然后，用氢氧化钠的水溶液将该混合物的 pH 调节到 10。30 分钟后，添加 20mL 的纯水，采用 spectrum membrane 进行渗滤，然后将颜料的含量调节到 10.0% 以得到分散液。以这种方式，得到比较例中使用的如下状态的颜料分散液 A： $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{CH}-(\text{PO}(\text{OH})(\text{ONa}))(\text{PO}(\text{OH})_2)$  基已与其颗粒的表面结合的自分散性颜料分散在水中。官能团的引入量为 0.33mmol/g。

[0071] 颜料分散液 B：

[0072] 通过离子交换法将以上得到的颜料分散液 A 中的钠离子置换为钾离子以得到分散液，其中颜料的含量为 10.0%。以这种方式，得到实施例中使用能够使用的如下状态的颜料分散液 B： $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{CH}-(\text{PO}(\text{OH})(\text{OK}))(\text{PO}(\text{OH})_2)$  基已与其颗粒的表面结合的自分散性颜料分散在水中。官能团的引入量为 0.33mmol/g。

[0073] 颜料分散液 C：

[0074] 通过离子交换法将以上得到的颜料分散液 A 中的钠离子置换为铵离子以得到分散液，其中颜料的含量为 10.0%。以这种方式，得到实施例中使用能够使用的如下状态的颜料分散液 C： $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{CH}-(\text{PO}(\text{OH})(\text{ONH}_4))(\text{PO}(\text{OH})_2)$  基已与其颗粒的表面结合的自分散性颜料分散在水中。官能团的引入量为 0.33mmol/g。

[0075] 颜料分散液 D：

[0076] 根据与颜料分散液 A 中相同的程序制备分散液，不同之处在于将颜料分散液 A 的制备中使用的处理剂的量从 9mmol 变为 7mmol。此外，通过离子交换法将钠离子置换为铵离子以得到分散液，其中颜料的含量为 10.0%。以这种方式，得到实施例中使用能够使用的如下状态的颜料分散液 D： $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{CH}-(\text{PO}(\text{OH})(\text{ONH}_4))(\text{PO}(\text{OH})_2)$  基已与其颗粒的表面结合的自分散性颜料分散在水中。官能团的引入量为 0.28mmol/g。

[0077] 颜料分散液 E：

[0078] 根据与颜料分散液 A 中相同的程序制备分散液，不同之处在于将颜料分散液 A 的制备中使用的处理剂的量从 9mmol 变为 11mmol。此外，通过离子交换法将钠离子置换为铵离子以得到分散液，其中颜料的含量为 10.0%。以这种方式，得到实施例中使用能够使用的如下状态的颜料分散液 E： $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{CH}-(\text{PO}(\text{OH})(\text{ONH}_4))(\text{PO}(\text{OH})_2)$  基已与其颗粒的表面结合

的自分散性颜料分散在水中。官能团的引入量为 0.38mmol/g。

[0079] 颜料分散液 F :

[0080] 根据与颜料分散液 A 中相同的程序制备分散液,不同之处在于将颜料分散液 A 的制备中使用的处理剂的量从 9mmol 变为 14mmol。此外,通过离子交换法将钠离子置换为铵离子以得到分散液,其中颜料的含量为 10.0%。以这种方式,得到实施例中能够使用的如下状态的颜料分散液 F : $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{CH}-(\text{PO}(\text{OH})(\text{ONH}_4))(\text{PO}(\text{OH})_2)$  基已与其颗粒的表面结合的自分散性颜料分散在水中。官能团的引入量为 0.46mmol/g。

[0081] 颜料分散液 G :

[0082] 将阿仑膦酸钠 (sodium alendronate) 用于合成 (4-(4-氨基苯磺酰氨基)-1-羟基丁烷-1,1-二基)-双膦酸钠。此时,将 (4-氨基-1-羟基丁烷-1,1-二基)双膦酸钠 (Zentiva Co. 的产品) 用作阿仑膦酸钠。在 500-mL 烧杯中将 34 克的该阿仑膦酸盐 (alendronate) 添加到 150mL 的纯水中,并且用浓氢氧化钠水溶液将液体的 pH 调节到 11 以将该阿仑膦酸盐溶解。向该溶液中滴加在 100mL 的四氢呋喃中溶解的 25 克 (110mmol) 的硝基苯基磺酰氯。此时,另外添加氢氧化钠水溶液以将液体的 pH 保持在 10-11。滴加完成后,在室温下将该液体再搅拌 2 小时。然后,在真空中将四氢呋喃蒸发,并且将该液体的 pH 调节到 4 以使固体沉积。在 4°C 下冷却整晚后,通过过滤将固体分离,用纯水洗涤并且干燥以得到 (4-(4-氨基苯磺酰氨基)-1-羟基丁烷-1,1-二基)双膦酸钠。

[0083] 将 20 克 (固体成分) 的炭黑、8mmol 的 (4-(4-氨基苯磺酰氨基)-1-羟基丁烷-1,1-二基)双膦酸钠 (处理剂)、20mmol 的硝酸和 200mL 的纯水混合。此时,将 Black Pearls 880 (商品名,CABOT CO. 的产品) 用作炭黑,并且采用 Silverson 混合机在室温和 6,000rpm 下进行混合。30 分钟后,向该混合物中缓慢地添加在少量的纯水中溶解的 20mmol 的亚硝酸钠。通过该混合,混合物的温度达到 60°C,并且在该状态下进行反应 1 小时。然后,用氢氧化钠水溶液将该混合物的 pH 调节到 10。30 分钟后,添加 20mL 的纯水,采用 spectrum membrane 进行渗滤,然后通过离子交换法将钠离子置换为铵离子,并且将颜料的含量调节为 10.0% 以得到分散液。以这种方式,得到实施例中能够使用的如下状态的颜料分散液 G : $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})(\text{PO}(\text{OH})(\text{ONH}_4))-(\text{PO}(\text{OH})_2)$  基已与其颗粒的表面结合的自分散性颜料分散在水中。官能团的引入量为 0.29mmol/g。

[0084] 颜料分散液 H :

[0085] 根据与颜料分散液 A 中相同的程序制备分散液,不同之处在于将颜料分散液 A 的制备中使用的处理剂的量和种类变为 7mmol 的 4-氨基苄基膦酸 (Sigma-Aldrich Co. 的产品)。此外,通过离子交换法将钠离子置换为铵离子以得到分散液,其中颜料的含量为 10.0%。以这种方式,得到比较例中使用的如下状态的颜料分散液 H : $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-(\text{PO}(\text{ONH}_4)_2)$  基已与其颗粒的表面结合的自分散性颜料分散在水中。官能团的引入量为 0.33mmol/g。

[0086] 颜料分散液 I :

[0087] 在 5°C 冷却下,将 1.5g 的 4-氨基-1,2-苯二甲酸 (处理剂, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. 的产品) 添加到使 5g 浓盐酸溶解在 5.5g 水中所得的溶液中。然后将含有该溶液的容器放置在冰浴中,并且搅拌该溶液,由此使该溶液处于长期在 10°C 以下冷却的状态。将 1.8g 亚硝酸钾溶解在 5°C 的 9g 水中所得的溶液添加到该溶液中。将该溶液再搅拌 15 分钟,在搅拌下将 6g 的作为炭黑的 Black Pearls 880 (商品名,CABOT CO. 的产品)

添加到该溶液中。然后,再进行搅拌 15 分钟。采用 spectrum membrane 对得到的浆料进行渗滤,用水将颗粒充分地洗涤并且在 110°C 的烘箱中干燥。此外,通过离子交换法将钾离子置换为铵离子,并且以颜料的含量为 10.0% 的方式添加纯水以使其中的颗粒分散,由此得到分散液。以这种方式,得到了比较例中使用的如下状态的颜料分散液 I:  $-C_6H_3-(COONH_4)_2$  基已与其颗粒的表面结合的自分散性颜料分散在水中。通过采用 ICP 发射光谱分析仪 (SPS5100, 由 SII NanoTechnology Inc. 制造) 测定进行离子交换法之前的分散液中的钾离子浓度并且将这样得到的钾离子浓度换算,来确定官能团的引入量。官能团的引入量为 0.40mmol/g。

[0088] 墨的制备:

[0089] 将表 2 中所示的组分混合并且充分搅拌后,通过孔径大小为 2.5  $\mu$ m 的聚丙烯过滤器 (Pall Corporation 的产品) 在压力下过滤得到的各混合物,由此制备各墨。表 2 中,“NIKKOL BL-9EX”是由 Nikko Chemicals Co., Ltd. 生产的聚氧乙烯月桂醚并且是由 Griffin 法确定的 HLB 值为 13.6 且氧化乙烯基的加成摩尔数为 9 的表面活性剂,和“ACETYLENOLE100”是由 Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. 生产的炔属二醇氧化乙烯加成物并且是氧化乙烯基的加成摩尔数为 10 的表面活性剂。

[0090] 表 2-1:墨的组成

[0091]

	实施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
颜料分散体 A									
颜料分散体 B	30.00		30.00						
颜料分散体 C		30.00			30.00	30.00			
颜料分散体 D				30.00					
颜料分散体 E							30.00		
颜料分散体 F								30.00	
颜料分散体 G									30.00
颜料分散体 H									
颜料分散体 I									
甘油	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
2-吡咯烷酮	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
三甘醇	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
三羟甲基丙烷	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
NIKKOL BL-9EX	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
ACETYLENOL E100									
邻苯二甲酸二铵			0.21	0.51	0.13	0.39	0.25	0.18	0.29
邻苯二甲酸二锂									
邻苯二甲酸二钠									
邻苯二甲酸二钾	0.44	0.43							
硫酸二铵									
琥珀酸二铵									
苯甲酸铵									
纯水	46.44	46.45	46.67	46.37	46.75	46.49	46.63	46.70	46.59

[0092] 表 2-2 : 墨的组成

[0093]

	实施例					
	10	11	12	13	14	15
颜料分散体 A						
颜料分散体 B						
颜料分散体 C	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
颜料分散体 D						
颜料分散体 E						
颜料分散体 F						
颜料分散体 G						
颜料分散体 H						
颜料分散体 I						
甘油	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
2-吡咯烷酮	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
三甘醇	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
三羟甲基丙烷	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
NIKKOL BL-9EX	0.12	0.12	0.12		0.12	0.12
ACETYLENOL E100				0.12		
邻苯二甲酸二铵				0.39	0.63	0.72
邻苯二甲酸二锂						
邻苯二甲酸二钠						
邻苯二甲酸二钾						
硫酸二铵	0.26					
琥珀酸二铵		0.30				
苯甲酸铵			0.47			
纯水	46.62	46.58	46.41	46.49	46.25	46.16

[0094] 表 2-3 : 墨的组成

[0095]

	比较例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
颜料分散体 A			30.00							
颜料分散体 B										
颜料分散体 C	30.00	30.00								
颜料分散体 D					30.00					
颜料分散体 E										
颜料分散体 F				30.00						
颜料分散体 G										
颜料分散体 H										30.00
颜料分散体 I						30.00	30.00	30.00	30.00	
甘油	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
2-吡咯烷酮	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
三甘醇	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
三羟甲基丙烷	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
NIKKOL BL-9EX	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
ACETYLENOL E100										
邻苯二甲酸二铵		0.05			0.80	0.53	0.58	0.33		0.38
邻苯二甲酸二锂	0.07									
邻苯二甲酸二钠			0.03							
邻苯二甲酸二钾										
硫酸二铵										
琥珀酸二铵										
苯甲酸铵										
纯水	46.81	46.83	46.85	46.88	46.08	46.35	46.30	46.55	46.88	46.50

[0096] 墨的主要性能的测定：

[0097] 墨中阳离子浓度：

[0098] 以如下方式将上述得到的各墨用纯水稀释：以吸光度换算，颜料（固体成分）的含量为 0.03%，并且对于该得到的液体，采用 ICP 发射光谱分析仪（SPS5100，由 SII

NanoTechnology Inc. 制造)测定墨中的阳离子浓度。由于 $\text{NH}_4^+$ 浓度不能由 ICP 发射光谱分析仪测定,采用离子/pH计(由 THERMO ELECTRON Co.,Ltd. 制造)测定如上所述相同的液体中的 $\text{NH}_4^+$ 浓度。将结果示于表 3 中。

[0099] 墨的动态表面张力:

[0100] 关于以上得到的各墨,使用采用最大泡压法的 Bubble Pressure Tensiometer BP2 MK2(商品名,由 Kruss Co. 制造)测定 25°C 下的动态表面张力。评价标准如下。将结果示于表 3 中。

[0101] A:50 毫秒寿命下的动态表面张力为 40mN/m 以上;

[0102] B:50 毫秒寿命下的动态表面张力小于 40mN/m。

[0103] 墨中盐含量的确定:

[0104] 通过将蒸发前墨中的颜料的粒径与将 40% 的墨蒸发得到的液体中的颜料的粒径进行比较,能够大致确定是否墨中在对于图像浓度的改善有效的程度上含有盐。首先,测定上述得到的各墨中的颜料的粒径。然后将各墨放置在开放的容器内以在 60°C 的条件下使墨蒸发,由此使墨浓缩到初期质量的 60%,即将 40% 的墨蒸发,以得到液体。测定得到的液体中的颜料的粒径。顺便提及,颜料的粒径是采用用于浓缩系的粒度分布测定装置 FPAR-1000(商品名,由 OTSUKA ELECTRONICS CO.,LTD. 制造)测定的体积平均粒径。求出蒸发之前和之后之间的颜料的粒径的变化率(蒸发后的颜料的粒径/蒸发前的颜料的粒径)以确定墨中的盐含量。评价标准如下。将结果示于表 3 中。本发明中,在下述评价标准中将在对于图像浓度的改善有效的程度上含有盐的情况定级为 A,否则定级为 B。

[0105] A:颜料的粒径的变化率为 1.2 倍以上;

[0106] B:颜料的粒径的变化率小于 1.2 倍。

[0107] 墨的评价:

[0108] 图像浓度:

[0109] 将装有上述得到的各墨的墨盒安装在喷墨记录装置 PIXUS MP480(商品名,由 Canon Inc. 制造),其中安装有利用热能喷射墨的记录头。顺便提及,在上述喷墨记录装置中,将分辨率为 600dpi×600dpi 并且将质量为 25ng±10% 的一个墨滴施加于 1/600 英寸×1/600 英寸的单位区域的条件定义为 100% 的记录负载。在下述 3 种记录介质(普通纸)上记录记录负载为 100% 的实体(solid)图像(2cm×2cm/线)。作为记录介质,使用下述各记录介质。更具体地,使用 Canon Extra Multifunctional Paper 和 Office Planner(均为 Canon Inc. 的产品),并且使用 Xerox 4024 Premium Multipurpose White Paper(Xerox Co. 的产品)。记录一天后,采用反射浓度计 Macbeth RD-918(商品名;由 Macbeth Co. 制造)测定 3 种记录介质上的实体图像的图像浓度以用其平均值对图像浓度进行评价。评价标准如下。将结果示于表 3 中。本发明中,下述评价标准中 AA 和 A 视为可接受的水平,B 和 C 视为不可接受的水平。

[0110] AA:平均值为 1.45 以上;

[0111] A:平均值为 1.35 以上且小于 1.45;

[0112] B:平均值为 1.25 以上且小于 1.35;

[0113] C:平均值小于 1.25。

[0114] 蒸发墨的粘度和蒸发稳定性:

[0115] 将上述得到的各墨放置在开放的容器中以在 30℃ 温度和 10% 相对湿度的条件下将墨蒸发, 由此将墨浓缩到初期质量的 85%, 即将 15% 的墨蒸发, 以得到液体。采用 E 型粘度计 (RE-80L, 由 TOKI Co. 制造) 测定得到的液体在 25℃ 下的粘度以对蒸发稳定性进行评价。顺便提及, 如上所述, 蒸发率 15% 的数值是与考虑墨的物流和使用时的状况时可能发生的墨的蒸发量相比足够高的值, 并且其比实际设想的条件严格。因此, 推想只要在这种更严格的条件下评价的蒸发稳定性充分, 则该墨具有充分的蒸发稳定性。评价标准如下。将结果示于表 3 中。本发明中, 下述评价标准中 A 和 B 视为可接受的水平, C 视为不可接受的水平。

[0116] A: 通过蒸发 15% 的墨而得到的液体的粘度小于  $3.0\text{mPa}\cdot\text{s}$  ;

[0117] B: 通过蒸发 15% 的墨而得到的液体的粘度为  $3.0\text{mPa}\cdot\text{s}$  以上且小于  $3.5\text{mPa}\cdot\text{s}$  ;

[0118] C: 通过蒸发 15% 的墨而得到的液体的粘度为  $3.5\text{mPa}\cdot\text{s}$  以上。

[0119] 表 3: 墨的主要性能和评价结果

[0120]

	墨的主要性能			评价结果	
	墨中阳离子浓度 [mol/L]	墨的动态 表面张力	墨中盐含量 的确定	图像浓度	蒸发墨的粘度 和蒸发稳定性
实施例 1	0.054	A	A	AA	A
实施例 2	0.063	A	A	AA	A
实施例 3	0.040	A	A	AA	A
实施例 4	0.075	A	A	AA	A
实施例 5	0.040	A	A	AA	A
实施例 6	0.066	A	A	AA	A
实施例 7	0.055	A	A	AA	A
实施例 8	0.053	A	A	A	A
实施例 9	0.054	A	A	A	A
实施例 10	0.066	A	A	AA	A
实施例 11	0.066	A	A	AA	A
实施例 12	0.061	A	A	A	A
实施例 13	0.066	B	A	A	A
实施例 14	0.090	A	A	AA	A
实施例 15	0.099	A	A	AA	B
比较例 1	0.026	A	A	B	A
比较例 2	0.032	A	B	C	A
比较例 3	0.028	A	A	C	A
比较例 4	0.035	A	B	C	A
比较例 5	0.116	A	A	AA	C
比较例 6	0.077	A	A	B	A
比较例 7	0.082	A	A	B	A
比较例 8	0.057	A	A	B	A
比较例 9	0.024	A	B	C	A
比较例 10	0.063	A	A	B	A

[0121] 以与实施例 1 和 4 中相同的方式,也对使用实施例中使用的的那些以外的本发明中规定的阴离子的盐的墨进行了评价。具体地,以如上所述相同的方式进行评价,不同之处在于分别使实施例 1 和 4 中的盐的阴离子改变。结果,对于钾盐获得了与实施例 1 几乎相同的结果,对于铵盐获得了与实施例 4 几乎相同的结果。

[0122] 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所公开的示例性实施方案。下述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以及等同的结构和功能。