



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102020888 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 04

(21) 申请号 201010283677. 2

(22) 申请日 2010. 09. 10

(30) 优先权数据

2009-209536 2009. 09. 10 JP

2009-209537 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 玉贯有歌子 袴田慎一 山下知洋
森靖仁

(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 11/30 (2014. 01)

B41J 2/175 (2006. 01)

B41J 2/14 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1181399 A, 1998. 05. 13, 权利要求 1、10
及说明书第 6 页第 17-23 行、第 7 页第 15-25 行、
第 9 页第 23-28 行。

CN 1181399 A, 1998. 05. 13, 权利要求 1、10
及说明书第 6 页第 17-23 行、第 7 页第 15-25 行、
第 9 页第 23-28 行。

EP 0509688 A1, 1992. 10. 21, 说明书第 2 页
第 40 行 - 第 3 页第 16 行。

CN 1373795 A, 2002. 10. 09, 说明书全文。

CN 1320667 A, 2001. 11. 07, 权利要求
22-23。

审查员 郭志强

权利要求书1页 说明书13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和氨基的有机化
合物和氧化胺化合物中的至少一种、具有羧基的
有机酸和水。

1. 喷墨记录方法,包括:从记录头通过热能的作用向记录介质喷射液体组合物的步骤,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;和将含有着色材料的墨施涂于记录介质上的液体组合物上的步骤,其中该液体组合物包括:

氧化胺化合物和具有羧基和氨基的有机化合物中的至少一种;

具有羧基的有机酸;和水,

将液体组合物用水稀释到基于质量的 50 倍时,其显示在 400nm ~ 800nm 的范围内不具有峰的吸收谱,该液体组合物的 pH 为 3.5-5.5,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。

2. 根据权利要求 1 的喷墨记录方法,其中该具有羧基的有机酸包括二羧酸。

3. 根据权利要求 1 的喷墨记录方法,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。当墨与该液体组合物接触时,墨的 pH 变为酸性,以致着色材料聚集。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,日本专利申请公开 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,该电阻器具有含有金属和金属氧化物中的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和氨基的有机化合物和氧化胺化合物中的至少一种、具有羧基的有机酸和水。

[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,可将含有有机化合物或有机酸的液体组合物表示为“含有离子”的液体组合物,因为该有机化合物或有机酸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将加热电阻器的保护层中含有的至少金属或金属氧化物,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] 因此,本发明人已考察了代替可能侵蚀保护层的强碱例如氢氧化钾而使用不引起加热电阻器的保护层的侵蚀的化合物的用于调节 pH 的体系。

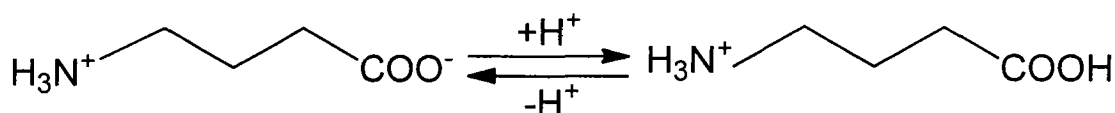
[0011] 发明人首先考察了作为弱碱的三乙醇胺和氨。但是,由于与添加强碱例如氢氧化钾的情况中相同的机理,加热电阻器的保护层周围过量的碱引起保护层的侵蚀。

[0012] 本发明人考察了使用磷酸氢二钠,其为在水溶液中 pH 几乎中性的有机化合物。但是,在这种情况下,将加热电阻器的保护层侵蚀。其原因可解释如下:在低于或等于加热电阻器的最大温度的温度下将磷酸氢二钠加热分解,在加热电阻器的保护层周围的液体组合物中离析出碱金属盐即钠盐。可能地,从碱金属盐和水分子离析的氢氧离子将加热电阻器的保护层中含有的金属和金属氧化物的至少一种,例如钽或氧化钽溶解,因此侵蚀保护层。

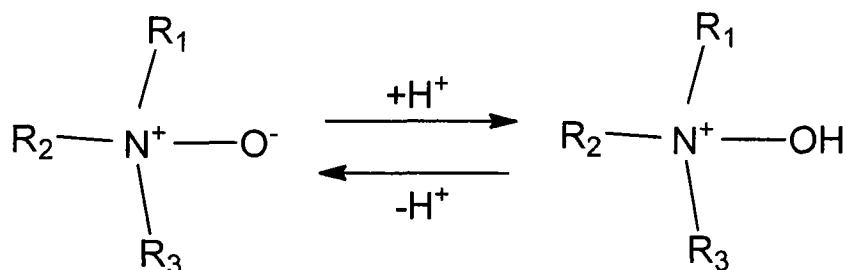
[0013] 因此,本发明人假设,通过使用水溶液中 pH 几乎为中性并且即使在加热电阻器周围通过加热将其分解也不离析碱金属盐的化合物能够防止保护层的侵蚀。本发明人继续对这样的化合物的考察。结果发现通过将具有羧基和氨基的有机化合物和氧化胺化合物中的至少一种添加到液体组合物,能够防止加热电阻器的保护层的侵蚀,同时能够实现高光学密度。换言之,在确保高光学密度的情况下防止保护层的侵蚀也变得可能,这在使用有机酸和具有氨基的磺酸例如牛磺酸的方法中是不可能的。其原因可解释如下:

[0014] 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 1、只含有具有羧基和氨基的有机酸作为反应剂的液体组合物 2 和含有氧化胺化合物的液体组合物 3。液体组合物 1 含有具有羧基的有机酸(以下可称为含羧基的有机酸),其具有酸缓冲能力。该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容易聚集的范围,因此使着色材料聚集。在液体组合物 2 和 3 中,具有羧基和氨基的有机化合物和氧化胺化合物产生分别由下式(1)和(2)表示的平衡反应,因此液体组合物均含有阳离子。在液体组合物 2 和 3 中,该阳离子和着色材料产生阳离子/阴离子静电相互作用。这种静电相互作用使着色材料聚集。

[0015]



(1)



(2)

[0016] 使用液体组合物 1 中,含有着色材料的整个体系变为酸性,以致着色材料聚集。因此,聚集点可存在于混合物的整体中。另一方面,使用液体组合物 2 或 3 中,具有羧基和氨基的有机化合物的阳离子或氧化胺化合物的阳离子作为聚集点发挥作用。因此,液体组合物 1 与液体组合物 2 和 3 相比更容易引起着色材料聚集。因此,可能是液体组合物 1 与液体组合物 2 和 3 相比能够更快地使混合物中的着色材料聚集。

[0017] 如果液体组合物(液体组合物 4)含有两种以不同速度使着色材料聚集的反应剂,即具有羧基的有机酸、和具有羧基和氨基的有机化合物和氧化胺化合物中的至少一种,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。

[0018] (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,具有羧基和氨基的有机化合物和氧化胺化合物中至少一种的阳离子与在第一反应阶段中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。

[0019] (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空间填充。在第二反应阶段中,具有羧基和氨基的有机化合物和氧化胺化合物中的至少一种的阳离子发挥作用以形成着色材料的聚集体。由于将第二反应阶段中形成的着色材料的聚集体沉积在第一反应阶段中形成的着色材料的聚集体上,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空间。于是,光学密度可增加。

[0020] (3) 在上述(1)或(2)的第二反应阶段中与具有羧基和氨基的有机化合物和氧化胺化合物中至少一种的阳离子接触的着色材料在保持温和的聚集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上的光学密度。

[0021] 本发明人发现当液体组合物中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) 能够高效地发生。其原因可解释如下:

[0022] 含羧基的有机酸的小于 3.0 质量%的含量,由于少量的羧基而并不显示出足够的酸缓冲能力,并因此不能充分地产生增加光学密度的效果。相比而言,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,当含羧基的有机酸含量在上述范围之外时,具有羧基和氨基的有机化合物或氧化胺化合物优先使着色材料聚集,即使液体组合物含有含羧基的有机酸和至少是具有羧基和氨基的有机化合物或氧化胺化合物。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。

[0023] 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,将液体组合物的 pH 控制在 5.5 以下是有利的。这是因为氧化胺化合物和具有羧基和氨基的有机化合物之间的平衡反应沿生成阳离子的方向(在化学式 (1) 和 (2) 中朝右)进行,因此有效地向体系供给阳离子。通过高效地供给阳离子,使图像的光学密度和均匀性显著增加。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能被侵蚀。因此可以是液体组合物具有 3.5 以上的 pH。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。

[0024] 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,能够获得比假设高得多的光学密度。

[0025] 液体组合物

[0026] 现在对液体组合物的成分进行说明。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,其可以是: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。

[0027] 含羧基的有机酸

[0028] 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。液体组合物中使用的含羧基的有机酸不具有氨基。因此,含羧基的有机酸不同于具有羧基和氨基的有机化合物。

[0029] 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。原因虽不清楚,但可至少部分地解释如下。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。因此假设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。

[0030] 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(pKa)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 pKa 值可以是 2.5-6.5。pKa 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。

[0031] 具有羧基和氨基的有机化合物

[0032] 在本发明的实施方案的液体组合物中使用的具有羧基和氨基的有机化合物可以是其烷基链(不包括羧基的碳)具有 5 以下的碳数的化合物。这样的有机化合物在水中的溶解度优异。这样的有机化合物的实例包括甘氨酸、 β -丙氨酸、4-氨基丁酸、5-氨基戊酸和 6-氨基己酸。

[0033] 根据本发明人的研究, 使用 4-氨基丁酸能够实现特别高的光学密度。原因可解释如下: 4-氨基丁酸的第一质子的酸解离常数 pK_{a1} 约为 4.0, 并且 4-氨基丁酸具有能够将液体组合物的 pH 调节在适当的范围内的 pH。因此, 在具有调节的 pH 且含有 4-氨基丁酸的液体组合物中, 4-氨基丁酸不仅具有阳离子化合物的性质, 并且具有缓冲作用。因此, 当液体组合物与墨接触时, 4-氨基丁酸有助于通过酸引起的颜料的聚集。因此认为能够实现特别高的光学密度。

[0034] 添加具有羧基和氨基的有机化合物以将液体组合物的 pH 调节在适当的范围内。具有羧基和氨基的有机化合物的含量可以是 0.1 质量% -30.0 质量%, 相对于该液体组合物的总质量。根据一个方面, 其可以是 0.1 质量% -7.0 质量%。

[0035] 氧化胺化合物

[0036] 本发明的实施方案的液体组合物中使用的氧化胺化合物由以下通式 (I) 表示:

[0037]



[0038] R_1 、 R_2 和 R_3 各自表示选自氢、烷基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基中的原子或基团, 并且这些基团可以进一步被取代。 R_1 、 R_2 和 N^+ 可形成五元或六元杂环, 并且该杂环可进一步被取代。

[0039] 从该化合物在水中的溶解性的观点出发, R_1 、 R_2 和 R_3 可独立地是氢、碳数 1-6 的烷基、碳数 1-6 的烯基、碳数 1-6 的炔基、碳数 7-11 的芳烷基、碳数 6-10 的芳基或碳数 3-10 的杂芳基。这些基团可还具有取代基, 该取代基选自卤素、碳数 1-6 的烷基、碳数 1-6 的烷氧基、碳数 1-6 的烷氧羰基和硝基。

[0040] R_1 、 R_2 和 N^+ 可形成五元或六元杂环。五元杂环的实例包括吡咯、吡唑、咪唑、噻唑、异噻唑、噻二唑、噁唑、异噁唑和吡咯啉。六元杂环的实例包括吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、哌啶、哌嗪和吗啉。从氧化胺化合物的稳定性的观点出发, 可选择吡啶环或吗啉环。这些环可进一步具有上述取代基。

[0041] 氧化胺化合物的实例包括N,N-二甲基丁基铵-N-氧化物;N,N,N-三甲基铵-N-氧化物;吗啉-N-氧化物化合物,例如N-甲基吗啉-N-氧化物和N-乙基吗啉-N-氧化物;和吡啶-N-氧化物化合物,例如吡啶-N-氧化物、4-(二甲基氨基)吡啶-N-氧化物和2,6-二甲基吡啶-N-氧化物。

[0042] 在本发明的一个实施方案中,如上所述,氧化胺化合物的平衡反应(其产生阳离子)不仅防止加热电阻器的保护层的侵蚀,而且产生实现高光学密度的效果。因此,由通式(I)表示的任何化合物都能够有效地用在液体组合物中,只要该化合物能够进入产生阳离子的由式(2)表示的平衡反应。

[0043] 根据本发明人的详细研究,使用吗啉-N-氧化物化合物,更具体地,使用N-甲基吗啉-N-氧化物能够实现特别高的光学密度。其原因可解释如下:吗啉-N-氧化物化合物具有约4.5的pKa值,并且具有能够在适当的范围中对液体组合物进行调节的pH。因此,在具有调节的pH且含有吗啉-N-氧化物化合物的液体组合物中,吗啉-N-氧化物化合物不仅具有阳离子化合物的性质,并且具有缓冲作用。因此,当液体组合物与墨接触时,吗啉-N-氧化物化合物有助于由酸引起的颜料的聚集。因此,推测能够实现特别高的光学密度。在吗啉-N-氧化物化合物中,N-甲基吗啉-N-氧化物在水中具有特别高的溶解性,并因此有利地使用。

[0044] 添加氧化胺化合物以在适当的范围中调节液体组合物的pH。氧化胺化合物的含量可以是0.3质量%-15.1质量%,相对于液体组合物的总质量。

[0045] 水性介质

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 其他组分

[0049] 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。

[0050] 墨

[0051] 墨着色材料

[0052] 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。该着色材料可以是染料和颜料中的至少一种。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%,例如1.0质量%-10.0质量%,相对于墨的总质量。

[0053] 染料

[0054] 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。

[0055] 颜料

[0056] 颜料可无特别限制地选自已知的无机颜料和有机颜料。该颜料可以是使用聚合物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。

[0057] 分散剂

[0058] 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。

[0059] 水性介质和其他组分

[0060] 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。

[0061] 液体组合物和墨的组

[0062] 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。

[0063] 喷墨记录方法

[0064] 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。

[0065] 液体盒

[0066] 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。

[0067] 记录单元

[0068] 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加热电阻器；和存储部分，在该存储部分中容纳有该液体组合物。该加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。该金属和金属氧化物的实例

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。

[0069] 喷墨记录装置

[0070] 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用于遮盖的盖。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。

[0071] 实施例

[0072] 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,颜料分散的液体、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。

[0073] 颜料分散的液体的制备

[0074] 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 份水与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)。

[0075] 墨的制备

[0076] 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。

[0077] 颜料分散液:20.0%

[0078] 聚乙二醇 600:9.0%

[0079] 甘油:6.0%

[0080] Acetylenol E100(由 Kawaken Fine Chemical 生产):1.0%

[0081] 水:64.0%

[0082] 液体组合物的制备

[0083] 通过将根据表 1-4 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。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。

[0084] 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。

[0085] 评价

[0086] 保护层的侵蚀

[0087] 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：

[0088] 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

[0089] 评价标准如下，并且将结果示于表 1-4。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。

[0090] A：保护层的残留厚度为 50% 以上。

[0091] B：保护层的残留厚度小于 50%。

[0092] 光学密度

[0093] 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。将液体组合物施涂于记录介质上，随后将墨施涂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。

[0094] 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（商品名：Spectrolino，由 Gretag Macbeth 制造）测定光学密度。根据以下标准评价光学密度。将结果示于表 1-4。在光学密度的评价标准中，AAA-A 表示作为记录物的光学密度，结果处于有利的水平，B-D 表示作为记录物的光学密度，结果处于不可接受的水平。

[0095] AAA：光学密度 ≥ 1.50

[0096] AA： $1.45 \leq$ 光学密度 < 1.50

[0097] A： $1.40 \leq$ 光学密度 < 1.45

[0098] B： $1.35 \leq$ 光学密度 < 1.40

[0099] C： $1.30 \leq$ 光学密度 < 1.35

[0100] D：光学密度 < 1.30 。

[0101] 表 1：液体组合物的组成和评价结果（单位：%）

[0102]

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	实施例 10
乙酸	2.0	0	0	0	0	0	6.9	0	0	0
戊二酸	0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0	3.0	3.0	3.0
4-氨基丁酸	5.0	0.1	0.2	2.0	4.1	6.8	2.0	0.15	0.2	6.8
三羟甲基丙烷	20.0	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	0.1
水	72.9	77.8	77.7	75.9	73.8	71.1	71.0	76.8	76.7	70.1
pH(*1)	5.7	3.3	3.5	4.5	5.5	5.7	3.5	3.3	3.5	5.5
保护层侵蚀	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
光学密度	B	A	AA	AA	AA	A	AA	AA	AAA	AAA

[0103] (*1) 25℃下墨的 pH

[0104] 表 2 液体组合物的组成和评价结果 (单位: %)

[0105]

实施例	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	实施例 19	实施例 20
乙酸	0	0	0	0	0	2.8	0	0	0	0
戊二酸	3.0	9.0	15.0	16.0	3.0	0	2.8	2.8	2.8	2.8
4-氨基丁酸	7.0	0.6	0.8	0.9	0	0	0	0	0	0
β -丙氨酸	0	0	0	0	0.17	0	0	0	0	0
NMO	0	0	0	0	0	11.1	0.3	0.5	1.0	12.2
三羟甲基丙烷	20.0	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	0.1
水	69.9	70.3	64.1	63.0	76.7	66.0	76.8	76.6	76.1	64.9
pH (*1)	5.7	3.5	3.5	3.5	3.5	5.7	3.3	3.5	4.5	5.5
保护层侵蚀	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0106]

光学密度	AA	AAA	AAA	AA	AA	A	AA	AA	AA	AA
------	----	-----	-----	----	----	---	----	----	----	----

[0107] (*1) 25℃下墨的 pH

[0108] 表 3: 液体组合物的组成和评价结果 (单位: %)

[0109]

实施例	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31
乙酸	0	6.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0
戊二酸	2.8	0	3.0	3.0	3.0	3.0	9.0	15.0	15.2	3.3	3.0
4-氨基丁酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
NMO	15.1	2.0	0.4	0.6	13.1	14.0	1.8	2.8	2.8	14.4	0.5
三羟甲基丙烷	20.0	20.0	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	0.1	0.1
水	62.0	71.0	76.5	76.3	63.8	62.9	69.1	62.1	61.9	62.2	76.3
pH (*1)	5.7	3.5	3.3	3.5	5.5	5.7	3.5	3.5	3.5	5.5	3.5
保护层侵蚀	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
光学密度	AA	AA	AA	AAA	AAA	AA	AAA	AAA	AA	AAA	AAA

[0110] (*1) 25℃下墨的 pH

表 4: 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	比较例 10
乙酸	2.0	0	0	0	0	0	0	2.8	0	0
戊二酸	0	2.0	16.0	3.0	0	0	3.0	0	2.8	0
4-氨基丁酸	0	0	0	0	6.8	8.8	0	0	0	0
NMO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15.1
甲磺酸	0	0	0	0	0.1	0.2	0	0	0	15.2
牛磺酸	0	0	0	0	0	0	5.6	0	0	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	20.0
Acetylenol E 100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水+pH 调节剂 (*1)	77.9	77.9	63.9	76.9	73.0	70.9	71.3	77.1	77.1	49.6
pH (*2)	4.0	4.0	4.0	3.5	5.7	5.7	3.5	5.7	5.7	5.7
保护层侵蚀	B	B	B	B	A	A	A	B	B	A
光学密度	D	C	A	C	C	C	D	D	C	C

(*1) pH 调节剂: 氢氧化钾

(*2) 25℃下墨的 pH

[0112] 用氢氧化钾调节比较例 1-4 和 7-9 的组合物的 pH。对于与液体组合物接触的喷墨记录装置的部件,在耐酸性上 pH 小于 3.5 的组合物劣于 pH 为 3.5 以上的组合物。实施例

17-21 在光学密度上处于水平 A,但实施例 18-20 与实施例 17 和 21 相比显示出略微高的光学密度并且形成更均匀的图像。比较例 5 和 6 在光学密度上处于水平 C,但比较例 6 与比较例 5 相比显示出略微高的光学密度。

[0113] 因此,本发明的方面提供液体组合物,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,本发明的方面能够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。

[0114] 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。