



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103717684 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 09

(21) 申请号 201380002485. 1

(22) 申请日 2013. 05. 07

(30) 优先权数据

2012-107453 2012. 05. 09 JP

2013-090481 2013. 04. 23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/002935 2013. 05. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/168409 EN 2013. 11. 14

(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 森部镰志 斋藤有弘 西野勇辉

藤本邦昭 工藤智

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

(51) Int. Cl.

C09D 11/322(2014. 01)

B41J 2/01(2006. 01)

B41M 5/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101379143 A, 2009. 03. 04,

CN 101379143 A, 2009. 03. 04,

US 2012033012 A1, 2012. 02. 09,

审查员 邢亚晶

权利要求书2页 说明书35页

(54) 发明名称

水性墨、墨盒和喷墨记录方法

(57) 摘要

喷墨用水性墨包含自分散颜料,所述自分散颜料中包含磷酸基的第一官能团以及包含羧酸基和磺酸基的至少之一的第二官能团键合至颗粒表面,其中源自包含在上述第一官能团中的磷酸基的表面电荷量为0.3微摩尔/ m^2 以上,源自包含在上述第二官能团中的羧酸基和磺酸基的总表面电荷量为1.0微摩尔/ m^2 以上,以及源自包含在上述第一官能团和上述第二官能团中的阴离子性基团的总表面电荷量为2.0微摩尔/ m^2 以上且8.0微摩尔/ m^2 以下。

1. 一种喷墨用水性墨,其包括自分散颜料,所述自分散颜料中包含磷酸基的第一官能团以及包含羧酸基和磺酸基的至少之一的第二官能团键合至颗粒表面,

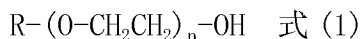
其特征在于,源自包含在所述第一官能团中的所述磷酸基的表面电荷量为 0.3 微摩尔/ m^2 以上且 3.0 微摩尔/ m^2 以下,

源自包含在所述第二官能团中的所述羧酸基和所述磺酸基的总表面电荷量为 1.0 微摩尔/ m^2 以上,和

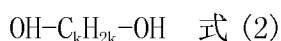
源自包含在所述第一官能团和所述第二官能团中的阴离子性基团的总表面电荷量为 2.0 微摩尔/ m^2 以上且 8.0 微摩尔/ m^2 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的水性墨,其中所述自分散颜料的比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

3. 根据权利要求 1 所述的水性墨,其进一步包括由下述式 (1) 表示的化合物和由下述式 (2) 表示的化合物的至少之一,



其中 n 表示 3 以上且 30 以下的整数,R 表示氢原子或 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$,m 表示 1 以上且 4 以下的整数,



其中 k 表示 4 以上且 6 以下的整数。

4. 根据权利要求 1 所述的水性墨,其进一步包括通过选自由碱金属离子、铵离子和有机铵离子组成的组的至少一种阳离子与选自由 Cl 、 Br 、 I 、 ClO 、 ClO_2 、 ClO_3 、 ClO_4 、 NO_2 、 NO_3 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3 、 HCOO 、 $(\text{COO})_2$ 、 $\text{COOH}(\text{COO})$ 、 CH_3COO 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4 组成的组的至少一种阴离子的组合构成的盐。

5. 根据权利要求 1 所述的水性墨,其进一步包括酸值为 100mgKOH/g 以上且 160mgKOH/g 以下的丙烯酸类树脂和酸值为 40mgKOH/g 以上且 120mgKOH/g 以下的聚氨酯树脂中的至少之一。

6. 根据权利要求 4 所述的水性墨,其中构成所述盐的所述阳离子为碱金属离子。

7. 根据权利要求 1 所述的水性墨,其中所述第一官能团包含两个磷酸基。

8. 根据权利要求 7 所述的水性墨,其中所述第一官能团包含 $-\text{CQ}(\text{PO}_3[\text{M}_1])_2$ 的结构,其中 Q 表示氢原子、R、OR、SR 和 NR_2 的任一种,R 独立地表示氢原子、烷基、酰基、芳烷基和芳基的任一种, M_1 独立地表示选自由氢原子、碱金属、铵和有机铵组成的组的至少一种。

9. 根据权利要求 7 所述的水性墨,其中所述第一官能团包含 $-\text{CH}(\text{PO}_3[\text{M}_1])_2$ 的结构,其中 M_1 独立地表示选自由氢原子、碱金属、铵和有机铵组成的组的至少一种。

10. 根据权利要求 1 所述的水性墨,其中在所述第二官能团中,所述羧酸基和所述磺酸基的至少之一经由其它原子团 -R- 键合至所述颜料的颗粒的表面,其中 -R- 表示具有碳数为 1 至 12 的直链或支链亚烷基、或亚芳基。

11. 根据权利要求 1 所述的水性墨,其中在所述第二官能团中,所述羧酸基和所述磺酸基的至少之一经由亚苯基键合至所述颜料的颗粒的表面。

12. 根据权利要求 1 所述的水性墨,其中所述第二官能团包含 $-\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{M}_1$ 的结构,其中 M_1 独立地表示选自由氢原子、碱金属、铵和有机铵组成的组的至少一种。

13. 根据权利要求 1 所述的水性墨,其中源自包含在所述第二官能团中的羧酸基和磺

酸基的总表面电荷量为 7.7 微摩尔 /m²以下。

14. 根据权利要求 1 所述的水性墨,其进一步包括游离铜离子,

其中所述第二官能团包含磺酸基,源自包含在所述第二官能团中的所述磺酸基的表面电荷量为 1.0 微摩尔 /m²以上,并且所述水性墨适用于通过热能的作用从记录头喷射所述墨的方法。

15. 根据权利要求 14 所述的水性墨,其中源自包含在所述第二官能团中的磺酸基的表面电荷量为 7.7 微摩尔 /m²以下。

16. 根据权利要求 1 所述的水性墨,其进一步包括游离铜离子,

其中源自包含在所述第一官能团中的所述膦酸基的表面电荷量为 2.0 微摩尔 /m²以上,和

在构成与所述水性墨接触的构件的材料中包括合成橡胶。

17. 根据权利要求 16 所述的水性墨,其中所述合成橡胶为聚氨酯橡胶。

18. 根据权利要求 16 所述的水性墨,其中所述构件为擦拭设置有记录头的喷射口的表面的擦拭器。

19. 根据权利要求 14 所述的水性墨,其中所述自分散颜料的颜料种类为具有铜酞菁骨架的颜料。

20. 根据权利要求 19 所述的水性墨,其中所述具有铜酞菁骨架的颜料为 C. I. 颜料蓝 15:3 和 C. I. 颜料蓝 15:4 的至少之一。

21. 根据权利要求 16 所述的水性墨,其中以摩尔比计,包含在所述第一官能团中的膦酸基的总量为所述墨中的所述游离铜离子的量的 10.0 倍以上。

22. 一种墨盒,其包括墨和贮存所述墨的墨贮存部,

其特征在于,所述墨包括根据权利要求 1 至 21 任一项所述的水性墨。

23. 一种喷墨记录方法,其包括通过从喷墨方式的记录头喷射墨而在记录介质上记录图像的步骤,

其特征在于,所述墨为根据权利要求 1 至 21 任一项所述的水性墨。

水性墨、墨盒和喷墨记录方法

技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨用的水性墨、包括上述水性墨的墨盒和喷墨记录方法。

背景技术

[0002] 可以通过喷墨记录方法在各种记录介质上记录。为了记录更好的图像,已提出根据目的的各种墨,例如适合于在光泽纸等上记录具有照片画质的图像的墨和适合于在普通纸等上记录文件的墨。近年来,在使用普通纸等作为记录介质的情况下,利用打印包括文字和图表的商业文件的喷墨记录方法。此类应用的利用频率显著增加。此类应用中,要求进一步提高图像的显色性。此外,记录速度是重要的,因此,比以往要求改进墨的喷射特性。

[0003] 响应于上述要求,提出注意键合至自分散颜料的官能团的类型(参考专利文献 1 和专利文献 2)。专利文献 1 记载了包含例如羧酸基的官能团键合至颗粒表面的自分散颜料和盐的墨,并记载了随着颗粒表面上的官能团的密度变高,图像的显色性得到提高。专利文献 2 记载了包含与钙具有高反应性的官能团键合至颜料颗粒表面的自分散颜料的墨。专利文献 2 还记载了包含具有膦酸基的自分散颜料和具有其它官能团的自分散颜料的墨,以及包含具有包括膦酸基和羧酸基两者的官能团的自分散颜料的墨。

[0004] [引文列表]

[0005] [专利文献]

[0006] [专利文献 1]

[0007] 日本专利特开 2002-080763

[0008] [专利文献 2]

[0009] PCT 日文翻译专利公布 2009-515007

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 为了提高记录的图像的显色性,之前进行了各种研究。关于专利文献 1 中记载的墨,可通过在墨中包含盐至很大的程度而进一步提高显色性,但渗透性高的记录介质的图像的显色性仍然不充分。如果为了提高显色性而在墨中包含盐至很大的程度,则显著发挥盐析效果,从而颜料的粒径显著增加,墨的喷射可能发生问题。

[0012] 同时,如专利文献 2 中记载的,通过使用键合官能团例如膦酸基并且与钙具有高反应性的自分散颜料作为着色材料,可在一定程度上提高记录的图像的显色性。然而,根据本发明人的研究,发现包含此类自分散颜料的墨显示不充分的间歇喷射稳定性。具体地,确认在喷射墨的喷射口处于打开状态一定时间如数秒至数十秒后再次喷射墨的一些情况下,不喷射墨。此外,发现,在与在常温常湿(温度约 25 摄氏度,相对湿度约 50%)的环境下的水蒸发相比墨中的水容易蒸发的情况下,即在高温低湿(温度约 30 摄氏度,相对湿度约 15%)的环境下,显著发生该问题。当在通过喷墨记录方法记录图像时在记录头的扫描期间不从喷射口喷射墨的状态继续一定时间时,由于墨中的水等从一些喷射口蒸发而发生此类

现象。下文中,与此类现象有关的墨的特性称作间歇喷射稳定性,优异的间歇喷射稳定性是指即使当出现上述情形时也不容易发生墨的喷射问题。

[0013] 同样地,包含具有膦酸基的自分散颜料和具有其它官能团的自分散颜料的墨显示不充分的间歇喷射稳定性。另一方面,与包含具有仅包括膦酸基的官能团的自分散颜料的墨相比,包含具有包括膦酸基和羧酸基两者的官能团的自分散颜料的墨显示相对高的间歇喷射稳定性。然而,没有获得近年来要求的水平下的显色性。

[0014] 本发明提供显示优异的间歇喷射稳定性并且能够获得显色性高的图像的水性墨,以及通过使用上述水性墨的墨盒和喷墨记录方法。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 根据本发明方面的喷墨用水性墨包含自分散颜料,所述自分散颜料中包含膦酸基的第一官能团以及包含羧酸基和磺酸基的至少之一的第二官能团键合至颗粒表面,其中源自包含在上述第一官能团中的膦酸基的表面电荷量为 $0.3 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上,源自包含在上述第二官能团中的羧酸基和磺酸基的总表面电荷量为 $1.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上,以及源自包含在上述第一官能团和上述第二官能团中的阴离子性基团的总表面电荷量为 $2.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上且 $8.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以下。

[0017] 发明的效果

[0018] 根据本发明的方面,提供显示优异的间歇喷射稳定性并且能够获得显色性高的图像的水性墨,以及通过使用上述水性墨的墨盒和喷墨记录方法。

具体实施方式

[0019] 以下将参考根据本发明的实施方案详细描述本发明的方面。下文中,喷墨用的水性墨可以简称为墨,自分散颜料可以简称为颜料。

[0020] [第一实施方案]

[0021] 将描述根据本发明的主要实施方案。如上所述,在为了提高在记录介质例如普通纸上记录的图像的显色性而选择膦酸基作为包含在键合至自分散颜料的官能团中的阴离子性基团的情况下,发现间歇喷射稳定性劣化。与此相比,阴离子性基团不是膦酸基而是羧酸基或磺酸基的自分散颜料,显示相对高的墨的间歇喷射稳定性。然而,在使用后者自分散颜料的情况下,通常条件下,如果以使粒径保持在墨喷射时不引起问题的水平下的方式规定盐含量,则不能获得近年来要求的水平下的显色性。

[0022] 之前确认,当通过包含自分散颜料的墨记录的图像的显色性得到提高时,墨的间歇喷射稳定性劣化。本发明人还认识到,两种性能之间存在折衷关系。然而,作为通过本发明人详细研究的结果,发现独立控制各性能的技术。详细内容如下述。

[0023] 墨的间歇喷射稳定性为与喷射墨的喷射口处于打开状态一定时间如数秒至数十秒后是否再次稳定喷射墨有关的性能,并且为与从墨中水等的蒸发密切相关的现象。墨的间歇喷射稳定性取决于包含在键合至自分散颜料的官能团中的阴离子性基团的类型而不同。因此,本发明人注意到自分散颜料与水分子之间的关系。

[0024] 确认自分散颜料与水分子之间的相互作用明显与自分散颜料颗粒表面上存在的官能团的类型和引入量有关。特别地,在阴离子性基团包含在官能团中的情况下,在该阴离子性基团与由于极化带正电的水分子的氢原子之间形成氢键。结果,阴离子性基团具有水

合水,由此自分散颜料的亲水性得到提高。即,认为通过增加包括阴离子性基团的官能团的引入量,可以提高自分散颜料的亲水性。

[0025] 基于上述思想,本发明人注意到包含在键合至自分散颜料的官能团中的阴离子性基团的引入量,并且对于墨的间歇喷射稳定性进行了研究。结果发现,包含具有包括磷酸基的官能团的自分散颜料的墨显示不充分的间歇喷射稳定性,这是因为磷酸基的引入量小。本发明人评价了包含具有增加引入量的包括磷酸基的官能团的自分散颜料的墨,能够遵循上述思想在一定程度上提高墨的间歇喷射稳定性。结果表明,通过增加包括甚至磷酸基的官能团的引入量,能够提高自分散颜料的亲水性。然而,间歇喷射稳定性的水平尚未可接受。特别地,在高温低湿(温度约 30 摄氏度和相对湿度约 15%)的环境下的间歇喷射稳定性不充分。同时,即使当包括磷酸基的官能团的引入量增加时,显色性也没有提高。

[0026] 总结上述事实。在选择磷酸基作为包含在键合至自分散颜料的官能团中的阴离子性基团的情况下,趋势如下述。如果包括磷酸基的官能团的引入量增加,则墨的间歇喷射稳定性在一定程度上得到改进,尽管其水平尚未可接受。特别地,在高温低湿环境下间歇喷射稳定性不充分。图像的显色性未变化。

[0027] 另一方面,在包含在键合至自分散颜料的官能团中的阴离子性基团为羧酸基或磺酸基的情况下,观察不到上述趋势。当包括这些阴离子性基团的官能团的引入量增加时,墨的间歇喷射稳定性得到改进,此外,图像的显色性在一定程度上得到提高。即,在选择羧酸基或磺酸基作为包含在键合至自分散颜料的官能团中的阴离子性基团的情况下,所得趋势显示,包括阴离子性基团的官能团的引入量越高越好。然而,即使当使包括羧酸基或磺酸基的官能团引入至自分散颜料中的引入量最大化时,也没有获得近年来要求的水平下的显色性。

[0028] 推测间歇喷射稳定性取决于阴离子性基团在水中的溶解性而不同。即,羧酸盐和磺酸盐在水中具有相对高的溶解性,而磷酸盐在水中具有相对低的溶解性。结果,当墨中的水等的蒸发进行时,具有羧酸基或磺酸基的自分散颜料可稳定地保持分散状态。另一方面,关于磷酸基,自分散颜料的分散状态容易变得不稳定,从而由于颜料的聚集导致墨的粘度增加和颜料的粒径增加。

[0029] 本发明人认为,为了获得满足近年来要求的水平的显色性,需要使得键合至自分散颜料的颗粒表面的官能团具有磷酸基,并且对于提高墨的间歇喷射稳定性的技术进行研究。结果发现,使用除包括磷酸基的第一官能团以外在颜料表面上还引入包含羧酸基和磺酸基的至少之一的第二官能团的自分散颜料作为墨的着色材料是有效的。此外,发现通过规定包含在各官能团中的阴离子性基团的引入量至预定值,能够确保图像的显色性与墨的间歇喷射稳定性之间的相容性在高水平下。以下将描述详细内容。

[0030] 为了实现图像的显色性的提高,有效的是使用包括包含磷酸基的官能团的自分散颜料和调整上述官能团的引入量至预定值以上。基于以下机理对此进行推测。磷酸基具有能够由两个磷酸基和一个阳离子(填料,例如记录介质中包含的钙)形成螯合结构的特有的性质。结果,通过在颜料颗粒表面上引入预定量以上的包括磷酸基的官能团,变得可以在具有磷酸基和其间的阳离子的颜料颗粒之间形成交联结构。确认,墨施用于记录介质后,颜料颗粒由此有效地聚集,并且获得显色性高的图像。

[0031] 如上所述,为了提高墨的间歇喷射稳定性,增加包括磷酸基的官能团的引入量是

有效的。然而,特别地,仅通过包括磷酸基的官能团在高温低湿环境下不能获得间歇喷射稳定性。因此,需要确保对于提高图像显色性所要求的包括磷酸基的第一官能团的引入量,此外,需要单独引入预定量以上的包括羧酸基和磺酸基的至少之一的第二官能团。以此方式,使用由于第一官能团和第二官能团而增加包括阴离子性基团的官能团的引入量的自分散颜料,从而能够记录显色性高的图像并且能够获得显示优异间歇喷射稳定性的墨。

[0032] 考察由于包括阴离子性基团的官能团的引入量增加引起间歇喷射稳定性改进的机理。当包括阴离子性基团的官能团的引入量增加时,能够与水分子形成氢键的阴离子性基团相应地增加,从而改进自分散颜料的亲水性。在包含具有高引入量的包括阴离子性基团的官能团的自分散颜料的墨的情况下,如上所述,如果墨中的水等从喷射口蒸发,则在喷射口附近的墨中的水的浓度局部降低。结果,自分散颜料沿其中由于与水的亲和性(conformability)而容易保持其更稳定的分散状态的高水浓度的方向,即在记录头的墨流路中沿远离喷射口的方向而移动。结果,推测在喷射口附近的墨中的颜料浓度相对降低,由此抑制由于水等的蒸发引起的墨的粘度增加,从而改进墨的间歇喷射稳定性。

[0033] 然后,考察由于除在第一官能团以外还引入预定量以上的包含在第二官能团中的羧酸基和磺酸基而引起特别地在高温低湿环境下间歇喷射稳定性改进的机理。如上所述,在仅第一官能团键合至自分散颜料的情况下,当墨中的水等的蒸发进行时,磷酸基容易引起自分散颜料的不稳定的分散状态,通过颜料的聚集而增加墨的粘度,并且颜料的粒径增加。如果发生此类现象,则自分散颜料在记录头的墨流路中沿远离喷射口的方向的移动变得困难,没有抑制墨的粘度的进一步增加,从而墨的间歇喷射稳定性劣化。另一方面,推测当预定量以上的第二官能团一起存在时,即使当水蒸发时,通过羧酸基或磺酸基的存在稳定保持自分散颜料的分散状态,从而改进墨的间歇喷射稳定性。

[0034] 如从这些机理理解的,专利文献2中记载的并且包含具有包括磷酸基的官能团的自分散颜料和具有其它官能团的自分散颜料的墨显示不充分的墨的间歇喷射稳定性。这是因为,即使当墨中存在具有其它官能团的自分散颜料时,也没有提高具有包括磷酸基的官能团的自分散颜料的亲水性。

[0035] 考察通过使用具有包括磷酸基的第一官能团和包括羧酸基和磺酸基的至少之一的第二官能团两者的自分散颜料,获得由于所述墨引起显示高显色性的图像的机理。如上所述,确认由于包括磷酸基的官能团的引入引起高的图像显色性是由于基于颗粒之间通过磷酸基形成交联结构的颜料的聚集。因此,确认只要包括磷酸基的第一官能团以大于或等于形成交联结构所要求的量的量存在,则图像显色性的劣化就受限定。然而,如果包括磷酸基的第一官能团和包括羧酸基或磺酸基的第二官能团的引入量过大,则阴离子性基团的总引入量变得过大。在这种情况下,多个颜料颗粒之间发生过强的电排斥,阻碍通过磷酸基形成交联结构,结果,图像的显色性劣化。

[0036] 专利文献2中记载的并且包含具有包括磷酸基和羧酸基两者的官能团的自分散颜料的墨显示可接受水平下的间歇喷射稳定性,但是显示不充分的图像显色性。关于此类自分散颜料,推测通过增加官能团的引入量来增加阴离子性基团的引入量,自分散颜料的亲水性增强,此外,因为存在具有高的在水中的溶解性的羧酸基,所以改进墨的间歇喷射稳定性。然而,确认在包括磷酸基和羧酸基两者的官能团的情况下,存在非常接近于磷酸基的羧酸基,由此,通过羧酸基之间的电排斥阻碍通过磷酸基形成交联结构。结果,确认与具有

包括膦酸基且不包括羧酸基的官能团的自分散颜料相比,图像的显色性劣化。

[0037] 结果,为了提高墨的间歇喷射稳定性,需要满足以下两个条件。要求包含在自分散颜料的第一官能团和第二官能团中的阴离子性基团的总量变为预定值以上,此外,要求包含在第二官能团中的羧酸基和磺酸基的至少之一的量变为预定量以上。同时,为了获得显示高显色性的图像,需要满足以下两个条件。要求包含在自分散颜料的第一官能团中的膦酸基的量变为预定量以上,此外,要求包含在自分散颜料的第一官能团和第二官能团中的阴离子性基团总量变为预定值以下。具体地,需要源自包含在第一官能团中的膦酸基的表面电荷量为 $0.3 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上,源自包含在第二官能团中的羧酸基和磺酸基的总表面电荷量为 $1.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上,以及源自包含在第一官能团和第二官能团中的阴离子性基团的总表面电荷量为 $2.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上且 $8.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以下。

[0038] 本发明中,源自包含在各官能团中的阴离子性基团的表面电荷量表示为基于颜料颗粒的每单位面积的摩尔数。这是因为在颜料颗粒表面上或在其附近发生通过膦酸基的交联结构的形成以及在阴离子性基团与水分子之间氢键的形成两者,因此,基于颜料颗粒的每单位面积的摩尔数对于它们的频率变得占支配。

[0039] [第二实施方案]

[0040] 接着,将描述根据本发明的第二实施方案。

[0041] 如上所述,通过使用键合预定量以上的包括膦酸基的官能团的自分散颜料作为着色材料,提高记录的图像的显色性。然而,根据本发明人的研究,发现,当该墨施用于通过热能的作用从记录头喷射墨的方式并长期进行喷射时,在一些情况下发生不规则喷射和不进行正常喷射。研究此类问题的原因并发现,在墨中存在游离铜离子(稍后详述)的情况下,当重复墨的喷射时,由于因记录头的发热部(加热器)上的结垢(kogation)的堆积而发生不规则喷射。另一方面,在包含在自分散颜料的官能团中的阴离子性基团为羧酸基或磺酸基的情况下,即使当墨中存在游离铜离子时,与膦酸基相比,长期喷射稳定性的劣化也处于低水平下,并且保持可接受的水平。

[0042] 以下说明包含在键合至自分散颜料的官能团中的阴离子性基团的类型与包含游离铜离子的墨的长期喷射稳定性之间的关系。在上述阴离子性基团为膦酸基的情况下,通过膦酸基和铜离子在颜料颗粒之间形成交联结构。因此,与不包含游离铜离子的墨的情况相比,分散自分散颜料的膦酸基减少,并且在一定程度上劣化自分散颜料的分散状态的稳定性。当该墨施用于通过热能作用从记录头喷射墨的方式(热方式)时,通过喷射期间施加至墨的热能而使膦酸基的水合水脱离,因此分散状态的稳定性进一步劣化。结果,一部分自分散颜料失去分散性并且由于结垢而堆积在记录头的加热器上。如果进行长期喷射,则由于该堆积发生墨的不规则喷射。另一方面,在上述阴离子性基团为羧酸基或磺酸基的情况下,这些阴离子性基团不通过铜离子形成交联结构,因此分散状态的稳定性没有劣化。因此,不论墨中是否存在游离铜离子,均不发生长期喷射稳定性的劣化。

[0043] 同时,发现通过所谓的螯合剂捕获墨中的游离铜离子,但是在墨中的含量规定为抑制长期喷射稳定性劣化的水平的情况下,与不使用螯合剂的情况相比在一些情况下显色性有些劣化。确认为此的原因为,因为阳离子被螯合剂剥夺,所以阻碍通过膦酸基和阳离子在颜料颗粒之间的交联结构的形成。

[0044] 为了在上述第一实施方案中的墨进一步包含游离铜离子并将其施用于热方式的

情况下抑制长期喷射稳定性的劣化,本发明人进行了研究。如上所述,在存在游离铜离子的情况下,包含具有包括磷酸基的官能团的自分散颜料的墨的长期喷射稳定性劣化的原因如下。即,原因为基于通过磷酸基和铜离子在颜料颗粒之间的交联结构的形成以及通过热能水合水从磷酸基的脱离,自分散颜料的分散状态的稳定性劣化。它们中,前者的交联结构的形成为与为本发明的效果之一的高显色性的获得的机理相同的机理。因此,长期喷射稳定性和显色性处于折衷的关系中(参考上述的螯合剂的作用)。结果,本发明人认为,后者的水合水通过热能从磷酸基的脱离的抑制是有效的。

[0045] 具体地,对于水合水的结合能取决于阴离子性基团的类型而不同。因此,认为通过规定包括对于水合水显示强的结合能的阴离子性基团的官能团的引入量至预定量以上,能够抑制基于热能的自分散颜料的分散状态的不稳定。本发明人对于阴离子性基团的类型和包括阴离子性基团的官能团的引入量进行研究。结果发现,除上述第一实施方案中自分散颜料要求的条件以外,还需要在第二官能团中包含磺酸基并且源自包含在第二官能团中的磺酸基的表面电荷量满足 $1.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上。即使当包含游离铜离子时,根据第二实施方案的此类墨也使得抑制长期喷射稳定性劣化。

[0046] [第三实施方案]

[0047] 接着,将描述根据本发明的第三实施方案。

[0048] 如上所述,通过使用键合预定量以上的包括磷酸基的官能团的自分散颜料作为着色材料,提高记录图像的显色性。然而,根据本发明人的研究,发现,当该墨施用于在构成与墨接触的构件的材料中包含合成橡胶的喷墨记录设备时,在一些情况下发生与墨接触的合成橡胶的变形或溶胀。研究此类问题的原因并发现,在如在第二实施方案中在墨中存在游离铜离子(稍后详述)的情况下,该游离铜离子用作催化剂,发生合成橡胶的水解反应,由此,发生变形或溶胀。这是已知称为“铜诱导的劣化”的现象。关于通常的措施,有效的是使游离铜离子的量最小化。然而,游离铜离子可能作为构成墨的材料的附带杂质而混入。特别地,在使用具有铜酞菁骨架的颜料作为颜料种类的墨的情况下,可能难以避免其混入。同时,如上所述,通过使用螯合剂在一定程度上抑制合成橡胶的变形或溶胀,尽管可能在一定程度上劣化显色性。

[0049] 为了在上述第一实施方案中的墨进一步包含游离铜离子并将其施用于包括由包含合成橡胶的材料形成的构件的喷墨记录设备的情况下抑制合成橡胶的变形和溶胀,本发明人进行研究。结果发现,除满足上述第一实施方案中的自分散颜料要求的条件以外,还需要满足源自包含在第一官能团中的磷酸基的表面电荷量为 $2.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上。即使当包含游离铜离子时,也使得根据第三实施方案的此类墨抑制包含在喷墨记录设备中的合成橡胶的变形或溶胀。

[0050] 推测获得此类效果的机理为如下所述。即,磷酸基和游离铜离子形成螯合结构。与出于通常目的作为螯合剂使用的乙二胺四乙酸二钠相比,磷酸基的螯合力弱,尽管通过增加包括磷酸基的官能团的引入量至预定量以上而减小铜离子在水性介质中溶解的可能性。结果,认为接近于看来好像不存在游离铜离子的状态,结果,抑制通过游离铜离子用作催化剂促进的合成橡胶的水解反应,即铜诱导的劣化。

[0051] [水性墨]

[0052] 以下,将详细描述构成根据本发明方面的水性墨的各组分和墨的性质。

[0053] [自分散颜料]

[0054] 使用自分散颜料作为根据本发明方面的墨的着色材料。可用的颜料种类的实例包括无机颜料,例如炭黑、碳酸钙和氧化钛;以及有机颜料,例如偶氮、酞菁和喹吖啶酮。出于调色等的目的,可以将染料等与颜料组合使用。墨中自分散颜料的含量(质量%)优选0.1质量%以上且15.0质量%以下,进一步优选1.0质量%以上且10.0质量%以下,相对于墨的总质量。

[0055] 墨中包含的自分散颜料中,包括膦酸基的第一官能团以及包括羧酸基和磺酸基的至少之一的第二官能团化学键合至颜料颗粒表面。包括膦酸基的第一官能团不包括羧酸基和磺酸基。这是因为,如上所述,在墨包含具有包括仅为膦酸基的阴离子性基团的官能团的自分散颜料的情况下,阻碍通过墨提高图像的显色性的效果。

[0056] 墨中,膦酸基 $-PO(O[M_1])_2$,可以处于部分解离的状态或处于全部解离的状态。即,膦酸基可以采取 $-PO_3H_2$ (酸型)、 $-PO_3H M_1^+$ (一碱式盐)和 $-PO_3^{2-}(M_1^+)_2$ (二碱式盐)的任意形式。此处, M_1 独立地表示选自氢原子、碱金属、铵和有机铵组成的组的至少一种。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碳数为1以上且3以下的烷基胺,例如甲胺和乙胺;以及碳数为1以上且4以下的链烷醇胺,例如一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。本发明中,在包括膦酸基的第一官能团中可包含两个膦酸基。当然,即使当在第一官能团中包含一个膦酸基时也可以提高图像的显色性。然而,在第一官能团中包含两个膦酸基的情况下,更加提高图像的显色性。如果在第一官能团中包含三个以上的膦酸基,则在一些情况下没有充分获得墨的贮存稳定性。

[0057] 同时,膦酸基可存在于第一官能团的末端,即,在颜料颗粒表面与膦酸基之间可存在其它原子团。其它原子团 $(-R-)$ 的实例包括碳数为1至12的直链或支链亚烷基,亚芳基例如亚苯基和亚萘基,酰胺基,磺酰基,氨基,羰基,酯基和醚基。此外,实例包括通过这些基团的一些的组合物。特别地,其它原子团可具有亚烷基和亚芳基以及显示氢结合性的基团(酰胺基、磺酰基、氨基、羰基、酯基和醚基)的至少之一。本发明的方面中,特别地 $-C_6H_5-CONH-$ (苯甲酰胺结构)可包含在第一官能团中。

[0058] 此外,本发明的方面中, $-CQ(PO_3[M_1])_2$ 的结构可包括在键合至颜料颗粒表面的第一官能团中。式中,Q表示氢原子、R、OR、SR和 NR_2 的任一种,R独立地表示氢原子、烷基、酰基、芳烷基和芳基的任一种。在R表示包括碳原子的基团的情况下,包含在所述基团中的碳原子数优选1至18。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;以及芳基,例如苯基和萘基。在这点上, M_1 独立地表示选自氢原子、碱金属、铵和有机铵组成的组的至少一种。本发明的方面中,特别地,包括其中上述Q表示氢原子的 $-CH(PO_3[M_1])_2$ 的结构的第一官能团可键合至颜料颗粒的表面。

[0059] 同样在包括羧酸基和磺酸基的至少之一的第二官能团中,这些阴离子性基团可存在于第二官能团的末端,即,可在颜料颗粒表面与这些酸基团之间存在其它原子团 $(-R-)$ 。其它原子团的实例包括与上述基团相同的基团。墨中,羧酸基 $(-COOM_1)$ 或磺酸基 $(-SO_3M_1)$ 可以处于部分解离的状态或处于全部解离的状态。 M_1 的实例包括与上述那些相同的那些。本发明的方面中,特别地,第二官能团中的其它基团 $(-R-)$ 可为碳数为1至12的直链或支链亚烷基,或亚芳基例如亚苯基或亚萘基。第二实施方案中,使用包括磺酸基的第二官能团。

[0060] 本发明的主要实施方案（第一实施方案）中，需要规定各官能团的引入量至如下所述。需要将第一官能团的引入量调整为：源自包含在第一官能团中的磷酸基的表面电荷量变为 $0.3 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上。源自包含在第一官能团中的磷酸基的表面电荷量进一步优选 $0.5 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上。如果源自包含在第一官能团中的磷酸基的表面电荷量小于 $0.3 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ ，则不能获得图像的显色性。源自包含在第一官能团中的磷酸基的表面电荷量的上限优选 $3.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以下。同时，需要将第二官能团的引入量调整为：源自包含在第二官能团中的羧酸基和磺酸基的总表面电荷量变为 $1.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上。如果源自包含在第二官能团中的羧酸基和磺酸基的总表面电荷量小于 $1.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ ，则不能获得间歇喷射稳定性。源自包含在第二官能团中的羧酸基和磺酸基的总表面电荷量的上限优选 $7.7 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以下。

[0061] 此外，需要将第一官能团和第二官能团的总引入量调整为：源自包含在第一官能团和第二官能团中的阴离子性基团的总表面电荷量变为 $2.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上且 $8.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以下。源自包含在第一官能团和第二官能团中的阴离子性基团的总表面电荷量进一步优选 $2.5 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上且 $6.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以下，特别优选 $2.5 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上且 $5.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以下。如果源自包含在第一官能团和第二官能团中的阴离子性基团的总表面电荷量小于 $2.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ ，则不能获得间歇喷射稳定性，如果大于 $8.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ ，则不能获得图像的显色性。

[0062] 根据本发明的第二实施方案中，除第一实施方案中自分散颜料的必须条件以外，第二官能团还可具有磺酸基，并且源自包含在第二官能团中的磺酸基的表面电荷量可调整至 $1.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上。如果源自包含在第二官能团中的磺酸基的表面电荷量小于 $1.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上，则在一些情况下，当包含游离铜离子的墨施用于热方式时不能充分获得长期喷射稳定性。源自包含在第二官能团中的磺酸基的表面电荷量的上限优选 $7.7 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以下。

[0063] 根据本发明的第三实施方案中，除第一实施方案中自分散颜料的必须条件以外，源自包含在第一官能团中的磷酸基的表面电荷量可调整至 $2.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上。如果源自包含在第一官能团中的磷酸基的表面电荷量小于 $2.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ ，则当包含游离铜离子的墨与喷墨记录设备中包含的合成橡胶接触时，在一些情况下不能充分抑制合成橡胶的变形和溶胀。源自包含在第一官能团中的磷酸基的表面电荷量的上限优选 $3.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以下。

[0064] 当然，上述第一实施方案、第二实施方案和第三实施方案可以进行组合。即，在包含游离铜离子的墨施用于在与墨接触的构件中包含合成橡胶并且设置有热方式记录头的喷墨记录设备的情况下，可满足上述条件的组合。具体地，源自包含在第一官能团中的磷酸基的表面电荷量优选 $2.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上，源自包含在第二官能团中的磺酸基的表面电荷量优选 $1.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上，以及源自包含在第一官能团和第二官能团中的阴离子性基团的总表面电荷量 优选 $2.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以上且 $8.0 \text{ 微摩尔}/\text{m}^2$ 以下。

[0065] 通过胶态滴定法进行源自包含在键合至自分散颜料的第一官能团和第二官能团中的阴离子性基团的表面电荷量的测量。该方法具有优点，即，在求得颜料的每单位表面积阴离子性基团的量的情况下，与基于抗衡离子的定量求得阴离子性基团的量的常规方法相比，该方法简单，精度高，并且直接测量阴离子性基团的量。在稍后所述的实施例，通过使用装配有流动电位滴定单元（PCD-500）的自动电位差滴定仪（商品名“AT-510”；由

Kyoto Electronicsmanufacturing Co., Ltd. 生产), 基于利用电位差的胶态滴定, 测量颜料分散液中的颜料的表面电荷量。此时, 使用甲基乙二醇壳聚糖作为滴定剂。当然, 还可以通过适当方法通过使用从墨中提取的颜料来测量表面电荷量。

[0066] 同时, 在源自包含在键合至自分散颜料的官能团中的阴离子性基团的表面电荷量中, 源自包括磷酸基的第一官能团的表面电荷量从基于 ICP 发射光谱分析仪和 NMR 的磷原子的定量值计算。更具体地, 通过使用 ICP 发射光谱分析仪求得磷原子的量。在包含在自分散颜料中的全部磷原子中, 通过基于 NMR 等分析其结构来规定源自包括磷酸基的第一官能团的磷原子的比例。通过使用电位差滴定等求得墨中的磷酸基的解离数。在作为通常使用的墨的 pH 范围的 8 至 10 的 pH 范围内, 磷酸基的解离数为 1。

[0067] 本发明的方面中使用的自分散颜料的比表面积优选 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下。如果比表面积小于 $50\text{m}^2/\text{g}$, 则处于分散在墨中的状态下的颜料的粒径趋于变大, 在一定程度上可能劣化墨的贮存稳定性。另一方面, 如果比表面积大于 $250\text{m}^2/\text{g}$, 则每单位质量的包括磷酸基的第一官能团的引入量增加, 当墨中的水等蒸发进行时由于颜料的聚集而导致墨的粘度增加, 在一定程度上可能劣化墨的间歇喷射稳定性。本发明中的比表面积为通过基于布鲁厄-埃米特-特勒法 (Brunaur-Emmett-Teller method) 的氮吸附法 (BET 法) 测量的值。

[0068] [游离铜离子]

[0069] 根据本发明的第二实施方案和第三实施方案的前提条件是墨中存在游离铜离子。该游离铜离子是指不与其它物质构成配位结构并且以溶解于构成墨的水性介质中的状态存在的铜离子。因此, 例如, 作为酞菁结构的中心原子包含的铜离子, 即构成配位结构的铜离子, 不包括在根据本发明方面的游离铜离子中。构成配位结构的铜离子不引起第二和第三实施方案中要解决的技术问题。

[0070] 作为墨中游离铜离子的存在的原因, 提及各种因素。出于提高显色性等目的, 可以以将游离铜离子添加至墨以有意地增加墨中的电解质浓度的方式进行控制, 由此在记录介质中在水等蒸发后颜料聚集。同时, 可能无意地混入作为构成墨的各种材料例如着色材料和水溶性有机溶剂的杂质的游离铜离子。游离铜离子可能从构成墨盒的构件等溶出, 以及游离铜离子可能混合至墨中。此外, 在使用具有铜酞菁骨架的颜料 (C. I. 颜料蓝 15:3 和 C. I. 颜料蓝 15:4 等) 作为墨的着色材料的情况下, 可以混合游离铜离子作为其杂质。在这点上, 在常用的去离子水或离子交换水中游离铜离子的含量小于或等于检出限。

[0071] 墨中游离铜离子的含量 (ppm) 优选 50ppm 以下, 进一步优选 30ppm 以下, 相对于墨的质量。如果游离铜离子的含量大于 50ppm, 则可能没有充分获得长期喷射稳定性或者可能没有充分抑制合成橡胶的变形或溶胀。第二和第三实施方案中, 墨中的游离铜离子含量 (ppm) 的下限大于 0ppm。另一方面, 第一实施方案中, 墨中的游离铜离子含量 (ppm) 的下限为 0ppm 以上, 即可以不存在游离铜离子。可以通过已知方法测量墨中的游离铜离子含量。例如, 墨在减压下干燥后, 将游离铜离子通过使用盐酸提取并且通过已知方法例如 ICP 发射光谱分析定量, 并且通过换算求得墨中的含量。

[0072] 第三实施方案中, 以摩尔比计, 包含在第一官能团中的磷酸基总量优选为墨中的游离铜离子含量的 10.0 倍以上。如果以摩尔比计包含在第一官能团中的磷酸基的总量小于墨中的游离铜离子含量的 10.0 倍, 则可能没有充分抑制合成橡胶的变形或溶胀。认为这

与磷酸基与游离铜离子形成螯合结构的能力有关,并且认为,如果磷酸基的量小,则没有通过磷酸基有效地捕获游离铜离子。上述摩尔比的上限优选 10,000 倍以下。

[0073] [水性介质]

[0074] 根据本发明方面的墨可包含作为水或水和水溶性有机溶剂的混合溶剂的水性介质。关于水,可使用去离子水或离子交换水。根据本发明方面的墨为至少包含水作为水性介质的水性墨。墨中的水的含量(质量%)优选 40.0 质量%以上且 95.0 质量%以下,相对于墨的总质量。关于水溶性有机溶剂,可以使用可用于喷墨墨的任意溶剂,例如醇类、二元醇类、乙二醇醚类和含氮化合物类,它们中的至少一种可以包含在墨中。水溶性有机溶剂可具有低于水的在 25 摄氏度下的蒸气压。墨中的水溶性有机溶剂的含量(质量%)优选 3.0 质量%以上且 50.0 质量%以下,进一步优选 20.0 质量%以上且 25.0 质量%以下,相对于墨的总质量。在使用稍后所述的由式(1)表示的化合物和由式(2)表示的化合物的至少之一的情况下,该含量的值包括所述化合物的含量。

[0075] 为了进一步提高图像的显色性和墨的间歇喷射稳定性,本发明人寻求提高上述的墨的间歇喷射稳定性的机理并且进行研究。具体地,进行研究以基于与自分散颜料一起包含在墨中的水溶性有机溶剂的类型有意地控制上述自分散颜料对于水的亲和性(conformability),容易更稳定地保持分散状态。结果,通过包含由下述式(1)表示的化合物和由下述式(2)表示的化合物的至少之一作为墨中的水溶性有机溶剂,进一步改进墨的间歇喷射稳定性。由下述式(1)表示的化合物和由下述式(2)表示的化合物的至少之一的含量(质量%)优选 0.5 质量%以上且 10.0 质量%以下,相对于墨的总质量。在组合使用由式(1)表示的化合物和由式(2)表示的化合物的情况下,含量的该范围为其总含量。

[0076] $R-(O-CH_2CH_2)_n-OH$ 式(1)

[0077] (其中,n表示3以上且30以下的整数,R表示氢原子或 C_mH_{2m+1} ,m表示1以上且4以下的整数)

[0078] $OH-C_kH_{2k}-OH$ 式(2)

[0079] (其中,k表示4以上且6以下的整数)

[0080] 式(1)中的R为氢原子的化合物的实例包括三甘醇、四甘醇和数均分子量为200至1,000的聚乙二醇。式(1)中的R为 C_mH_{2m+1} 的化合物的实例包括乙二醇一乙醚、二甘醇一丁基醚、三甘醇一丙基醚和三甘醇一丁基醚。由式(2)表示的化合物的实例包括1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和1,6-己二醇。

[0081] 确认由式(1)和式(2)表示的化合物为显示相对高的疏水性、能够与水形成氢键、并且具有低于水的在25摄氏度下的蒸气压从而起到降低水活性的作用的水溶性有机溶剂。如果墨中存在此类水溶性有机溶剂,则水活性降低,由此阻碍在自分散颜料的阴离子性基团与水分子之间氢键的形成。结果,降低自分散颜料对于水的亲和性。在包含此类水溶性有机溶剂的墨中的水从喷射口蒸发的情况下,在喷射口附近的水的浓度急剧降低,相反,上述水溶性有机溶剂的浓度急剧增加。结果,自分散颜料由于对于水的亲和性在容易更稳定地保持其分散状态的情况下沿高的水浓度的方向移动。结果,进一步改进图像的间歇喷射稳定性。

[0082] 出于比较的目的,本发明人将对于进一步改进墨的间歇喷射稳定性发挥效果的上述水溶性有机溶剂施用于包含现有技术中的具有磷酸基的自分散颜料的墨。然而,在这种

情况下,没有获得改进墨的间歇喷射稳定性的效果。推测为此的原因是,由于此类自分散颜料的低的表面电荷量而固有地显示差的对于水的亲和性,此外,因为自分散颜料形成与水溶性有机溶剂的疏水性 相互作用,所以不容易控制自分散颜料对于水的亲和性。

[0083] [通过将阳离子和阴离子组合构成的盐]

[0084] 根据本发明方面的墨可包含通过将阳离子和阴离子组合构成的盐。结果,获得显示进一步高的显色性的图像。阳离子为选自由碱金属离子、铵离子和有机铵离子组成的组的至少一种。阴离子为选自由 Cl 、 Br 、 I 、 ClO 、 ClO_2 、 ClO_3 、 ClO_4 、 NO_2 、 NO_3 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3 、 HCOO 、 $(\text{COO})_2$ 、 $\text{COOH}(\text{COO})$ 、 CH_3COO 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4 组成的组的至少一种。墨中的盐形式可为处于部分解离的状态或处于全部解离的状态。

[0085] 关于通过将阳离子和阴离子组合构成的盐,提及以下盐。实例包括 $(\text{M}_2)\text{Cl}$ 、 $(\text{M}_2)\text{Br}$ 、 $(\text{M}_2)\text{I}$ 、 $(\text{M}_2)\text{ClO}$ 、 $(\text{M}_2)\text{ClO}_2$ 、 $(\text{M}_2)\text{ClO}_3$ 、 $(\text{M}_2)\text{ClO}_4$ 、 $(\text{M}_2)\text{NO}_2$ 、 $(\text{M}_2)\text{NO}_3$ 、 $(\text{M}_2)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{M}_2)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{M}_2)\text{HCO}_3$ 、 $\text{HCOO}(\text{M}_2)$ 、 $(\text{COO}(\text{M}_2))_2$ 、 $\text{COOH}(\text{COO}(\text{M}_2))$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{M}_2)$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}(\text{M}_2))_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}(\text{M}_2)$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}(\text{M}_2))_2$ 、 $(\text{M}_2)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{M}_2)_2\text{HPO}_4$ 和 $(\text{M}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ 。上述 M_2 表示选自由碱金属离子、铵离子和有机铵离子组成的组的至少一种。碱金属离子的实例包括锂离子、钠离子和钾离子。有机铵的实例包括具有碳数为 1 以上且 3 以下的烷基胺,例如甲胺和乙胺;以及具有碳数为 1 以上且 4 以下的链烷醇胺,例如一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。特别地,从图像的显色性和墨的贮存稳定性的观点, m_2 可为钾离子。

[0086] 根据本发明的方面中,构成盐的阴离子可特别地为选自由 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ 和 SO_4^{2-} 组成的组的至少一种。可采用包含这些阴离子而构成的盐,这是因为即使当墨中的水等蒸发时颜料的分散稳定性也特别优异。发生由于盐引起的显色性的提高,这是因为墨中的电解质浓度增加,双电层更容易压缩,由此促进颜料的聚集。因此,从提高显色性的观点,可以说与构成盐的离子类型相比,墨中的电解质浓度,即盐的摩尔数是更占支配的。

[0087] 墨中的盐的含量(质量%)优选 0.05 质量%以上且 2.0 质量%以下,进一步优选 0.1 质量%以上且 1.0 质量%以下,相对于墨的总质量,尽管其取决于盐的分子量而不同。如果盐的含量小于 0.05 质量%,则在一些情况下没有充分获得作为最初目的的进一步提高记录介质例如普通纸上记录的图像的显色性的效果。另一方面,如果盐的含量大于 2.0 质量%,则在一些情况下没有充分获得高水平的墨的贮存稳定性。

[0088] 本发明人研究了盐添加至墨对于墨的间歇喷射稳定性和图像的显色性的影响。具体地,通过使用两种墨,即,包含预定的自分散颜料的根据本发明方面的墨和包含具有膦酸基的自分散颜料的常规墨进行考察。结果,根据本发明方面的墨的间歇喷射稳定性没有劣化,而常规墨的间歇喷射稳定性显著劣化。确认为此的原因为,处于离子解离状态的膦酸基由于盐的添加而显著减少,此外,在喷射口附近墨中的水等蒸发,颜料的分散状态变得不稳定,由此,迅速发生由于聚集引起的墨的粘度增加。另一方面,关于包含在根据本发明方面的墨中的第二官能团中的羧酸基或磺酸基,即使当添加盐时,处于离子解离状态的阴离子性基团的减少也缓和。于是,确认即使当在喷射口附近墨中的水等蒸发以及处于离子解离状态的膦酸基显著减少时,通过处于离子解离状态的羧酸基或磺酸基的存在,也充分抑制颜料的分散状态变得不稳定。

[0089] 同时,在根据本发明方面的墨和常规墨两者中,确认由于盐的添加引起图像显色

性的提高。根据本发明方面的墨中包含的自分散颜料中,包含在第二官能团中的羧酸基或磺酸基容易以离子解离状态存在,因此,如上所述,抑制颜料的分散状态在喷射口附近变得不稳定。然而,记录图像时,在设置有墨的记录介质中水等的蒸发和固液分离进行以及由于盐而发生双电层的压缩,因此促进墨中的自分散颜料的颗粒的相互接近。结果,即使当第二官能团存在时,也进一步容易形成包含在键合至颜料的第一官能团中的膦酸基之间的交联结构。结果,确认变得可以获得显示较高显色性的图像。

[0090] [水溶性树脂]

[0091] 在根据本发明方面的墨中可包含特定的水溶性树脂。结果,变得可以在相对大的程度上获得相对于一些类型的记录介质(具体地,例如包含多价阳离子例如钙离子的普通纸)而显示较高显色性的图像。关于可包含在根据本发明方面的墨中的水溶性树脂,提及丙烯酸类树脂和聚氨酯树脂的至少之一。丙烯酸类树脂的酸值优选 100mgKOH/g 以上且 160mgKOH/g 以下。聚氨酯树脂的酸值优选 40mgKOH/g 以上且 120mgKOH/g 以下。本说明书中,术语“树脂为水溶性”是指当该树脂通过与酸值当量的碱中和时,没有形成具有可测量粒径的颗粒。满足此类条件的树脂称作本说明书中的水溶性树脂。本说明书中的术语“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基和甲基丙烯酰基。

[0092] 当包含此类水溶性树脂的墨施用于记录介质时,包含在记录介质中的多价阳离子溶解于墨中,溶解状态下的水溶性树脂变得迅速不溶从而析出。同样地,自分散颜料的分散状态由于多价阳离子而变得不稳定。结果,确认变得不溶的水溶性树脂以不稳定的分散状态获取颜料,从而形成较大的聚集物并且获得显示较高显色性的图像。另一方面,在酸值低于如上所述规定的范围的情况下,树脂具有低的水溶性,因此,不以溶解状态而以具有粒径的状态(分散状态,即乳液或分散体的状态)在墨中存在。在这种情况下,即使当记录介质的墨中的多价阳离子浓度增加时,因为树脂最初处于相分离状态并且没有新的析出,所以也没有形成大的聚集物,并且在一些情况下,没有充分获得进一步提高图像显色性的效果。同时,在酸值高于如上所述规定的范围的情况下,树脂具有过高的水溶性,因此,即使当记录介质的墨中的多价阳离子浓度增加时,仍然保持溶解状态的树脂的比例大。同样在这种情况下,没有形成大的聚集物,并且在一些情况下,没有充分获得进一步提高图像显色性的效果。

[0093] 丙烯酸类树脂和聚氨酯树脂的酸值的适合范围不同,因为各树脂的主要结构的亲水性/疏水性不同,由此适合于在记录介质上有效聚集的酸值范围不同。

[0094] 在水溶性树脂添加至包含具有膦酸基的自分散颜料的常规墨的情况下,显色性的提高程度受限制。为此的原因确认为,因为颜料的表面电荷量低所以水溶性树脂被颜料颗粒的表面吸附,并且防止处于溶解状态的水溶性树脂变得迅速不溶。此外,还认为,通过水溶性树脂的吸附使自分散颜料的分散状态稳定。这可能有助于观察不到显色性提高的事实。

[0095] 在水溶性树脂同样添加至包含具有许多羧酸基或磺酸基的自分散颜料的常规墨的情况下,在很大程度上没有提高显色性。推测为此的原因是,颜料的聚集性最初低,在记录介质上水溶性树脂和自分散颜料的聚集物的形成的时机不同。

[0096] 水溶性树脂的重均分子量作为通过凝胶渗透色谱(GPC)获得的换算为苯乙烯的重均分子量优选 5,000 以上且 200,000 以下。如果重均分子量小于 5,000,则即使当包含

在记录介质中的盐例如钙溶解于施用至记录介质的墨中时,也不容易形成大的聚集物,并且在一些情况下,没有充分获得提高图像显色性的效果。另一方面,如果重均分子量大于200,000,则墨的粘度变得过高,并且在一些情况下,没有获得充分高水平的墨的喷射稳定性。

[0097] 墨中的水溶性树脂的含量(质量%)优选0.5质量%以上且5.0质量%以下,相对于墨的总质量。如果水溶性树脂的含量小于0.5质量%,则可能没有充分获得作为最初目的的提高在记录介质例如普通纸上记录的图像的显色性的效果。另一方面,如果水溶性树脂的含量大于5.0质量%,则墨的粘度变得过高,并且在一些情况下,没有获得充分高水平的墨的喷射稳定性。

[0098] 在墨中包含水溶性树脂的情况下,当进一步使用通过使阳离子与阴离子之间键合形成的盐时,作为盐的阳离子可选择碱金属离子。如果作为盐的阳离子使用铵离子或有机铵离子,则容易发生与水溶性树脂的抗衡离子的交换,并且容易降低树脂的水的溶解性。因此,在一些情况下,没有获得充分高水平的墨的贮存稳定性和喷射稳定性。

[0099] 具体地,丙烯酸类树脂可为至少具有如下所述的亲水性单元和疏水性单元作为构成单元的共聚物。

[0100] 关于通过聚合变为亲水性单元并且具有亲水基团的单体,提及以下单体。实例包括具有羧基的酸性单体,例如(甲基)丙烯酸、衣康酸、马来酸和富马酸,具有膦酸基的酸性单体,例如(甲基)丙烯酸-2-膦酸乙基,以及阴离子性单体,例如这些酸性单体的酐和盐;具有羟基的单体,例如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯和(甲基)丙烯酸3-羟丙酯;以及具有环氧乙烷基团的单体,例如甲氧基(单、二、三、多)乙二醇(甲基)丙烯酸酯。构成上述阴离子性单体的盐的阳离子实例包括锂、钠、钾、铵和有机铵的离子。树脂可为通过借助于中和剂例如碱金属(锂、钠和钾等)的氢氧化物和氨水中和而变为水溶性的树脂。

[0101] 关于通过聚合变为疏水性单元并且具有疏水基团的单体,提及以下单体。实例包括具有芳香环的单体,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和(甲基)丙烯酸苄酯;以及具有脂肪族基团的单体,例如(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸(正、异)丙酯、(甲基)丙烯酸(正、异、叔)丁酯和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯。

[0102] 本发明的方面中,特别地,可使用至少具有源自具有羧基的单体的亲水性单元和源自具有芳香环的单体或具有脂肪族基团的单体的疏水性单元的共聚物作为水溶性丙烯酸类树脂。

[0103] 聚氨酯树脂可通过多异氰酸酯与多元醇之间的反应获得,或者可以使扩链剂进一步反应。多异氰酸酯的实例包括脂肪族、脂环族、芳香族和芳香脂肪族多异氰酸酯。多元醇的实例包括聚酯型多元醇、聚醚型多元醇和聚碳酸酯多元醇,这些多元醇可以进一步具有酸基。本发明的方面中,作为多元醇可使用聚醚型多元醇和具有酸基的二元醇两者,并且通过具有酸基的二元醇的比例来调整聚氨酯树脂的酸值。扩链剂为与在通过多异氰酸酯与多元醇之间的反应获得的聚氨酯预聚物的多异氰酸酯单元中未形成氨基甲酸酯键而残留的异氰酸酯基反应的化合物。

[0104] [其它组分]

[0105] 除上述组分以外,根据需要,根据本发明方面的墨可以包含在常温下为固体的有机化合物,例如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和含氮化合物如脲和亚乙基脲。除上述组分以

外,根据需要,还可以在墨中进一步包含各种添加剂,例如表面活性剂、pH 调节剂、消泡剂、防锈剂、防腐剂、杀菌剂、抗氧化剂、还原抑制剂和蒸发促进剂。

[0106] [墨的性质]

[0107] 根据本发明方面的墨在 25 摄氏度下具有墨粘度为 1.0mPas 以上且 5.0mPas 以下,进一步优选 1.5mPas 以上且 4.0mPas 以下。在 25 摄氏度下墨的 pH 优选 5 以上且 9 以下。

[0108] [墨盒]

[0109] 根据本发明方面的墨盒包括墨和贮存墨的墨贮存部。贮存在墨贮存部中的墨为上述根据本发明方面的墨。关于墨盒的结构,提及如下结构:墨贮存部由贮存通过使用负压含浸有墨的同时来保持墨的负压产生构件的负压产生构件贮存室和贮存处于未含浸于负压产生构件中的状态下的墨的墨贮存室形成。可选地,墨贮存部可以具有不配置上述墨贮存室并且全部量的墨在含浸于负压产生构件中的同时来保持的构造,或者不配置负压产生构件并且全部量的墨在未含浸于负压产生构件中的同时来贮存的构造。此外,墨盒可以采用配置为具有墨贮存部和记录头的形式。

[0110] [喷墨记录方法]

[0111] 根据本发明方面的喷墨记录方法为通过从喷墨方式的记录头喷射上述根据本发明方面的墨而在记录介质上记录图像的方法。关于喷射墨的方法,提及将机械能施加至墨的方法和将热能施加至墨的方法。根据本发明的第一和第三实施方案中,可采用上述任何方法。除使用根据本发明方面的墨以外,可以采用已知步骤作为喷墨记录方法的步骤。

[0112] 墨中存在游离铜离子的根据本发明的第二实施方案中,可采用通过利用热能的喷墨记录方法,并且源自包含在第二官能团中的磺酸基的表面电荷量规定为优选 1 微摩尔 /m² 以上。

[0113] 墨中存在游离铜离子的根据本发明的第三实施方案中,可使用包括由包含合成橡胶的材料形成的构件的喷墨记录设备,并且源自包含在第一官能团中的膦酸基的表面电荷量规定为优选 2.0 微摩尔 /m² 以上。关于包含在喷墨记录设备中的、由包含合成橡胶的材料形成并且要与墨接触的构件,提及以下构件。实例包括构成墨盒的构件,构成记录头的墨通道的构件,构成墨盒和记录头的连接部的构件,以及擦拭设置有记录头的喷射口的表面(喷射口表面)的擦拭器。它们中,在擦拭器处,与墨接触后发生水等的蒸发,因此,在蒸发后容易发生游离铜离子的浓度增加的现象。结果,特别地,根据本发明第三实施方案的墨可施用于构成擦拭器的材料为合成橡胶的喷墨记录设备,这是因为获得优异的效果。

[0114] 关于合成橡胶,可以使用通用橡胶。实例包括丙烯酸类橡胶、腈橡胶、异戊二烯橡胶、聚氨酯橡胶、乙丙橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、表氯醇橡胶、氯丁橡胶、硅橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、氟橡胶、丁基橡胶和氯化丁基橡胶。它们中,从成型容易和构件的稳定性的观点,可采用聚氨酯橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶和氯化丁基橡胶,特别地,采用聚氨酯橡胶作为构成擦拭器的材料。

[0115] [实施例]

[0116] 接着,以下将参考例和比较例进一步具体地描述本发明的方面。然而,在不脱离其宗旨的范围内,本发明不限于以下实施例。另外,描述组分的量时,除非另有说明,术语“份”和“%”基于质量。

[0117] [自分散颜料的制备]

[0118] 进行 20g(固成分)示于表 1-1 和 1-2 中的类型和比表面积颜料、示于表 1-1 和 1-2 中的类型和量的处理剂、等于处理剂的(总)量的摩尔数的硝酸以及 200mL 纯水的混合。关于处理剂,“磷酸”表示((4-氨基苯甲酰氨基)-甲烷-1,1-二基)双磷酸,“羧酸”表示对氨基苯甲酸,以及“磺酸”表示对氨基苯磺酸。然而,使用(4-氨基苯基)-2-磷酸基丙酸作为自分散颜料 51 的处理剂,使用(4-氨基苯基)(磷酸基)乙酸作为自分散颜料 52 的处理剂(表 1-1 和 1-2 中的星号)。通过使用 Silverson 混合机在室温下和以 6,000rpm 进行混合,从而获得混合物。30 分钟后,将溶解于少量水中的硝酸钾(摩尔数等于处理剂的(总)量)逐渐添加至该混合物。由于该混合物的温度达到 60 摄氏度,并且在该状态下使反应进行 1 小时。此后,通过使用氢氧化钾水溶液将混合物的 pH 调整至 10。30 分钟后,添加 20mL 纯水,并通过使用光谱膜(spectrum membrane)进行渗滤(diafiltration),从而制备自分散颜料。将水添加至所得自分散颜料,从而制备颜料含量为 10.0% 的颜料分散液。在这点上,颜料分散液的编号以自分散颜料 1 包含在颜料分散液 1 中的方式对应于自分散颜料的编号。

[0119] 关于源自包含在自分散颜料的第一官能团和第二官能团中的阴离子性基团的表面电荷量(表 1-1 和 1-2 中表示为“源自全部阴离子性基团”),测量颜料分散液中的自分散颜料。具体地,通过使用装配有流动电位滴定单元(PCD-500)的自动电位差滴定仪(商品名“AT-510”,由 Kyoto Electronics manufacturing Co., Ltd. 生产)在使用甲基乙二醇壳聚糖作为滴定剂的情况下基于电位差滴定进行测量。

[0120] 如下述测量源自包含在自分散颜料的第一官能团中的磷酸基的表面电荷量(表 1-1 和 1-2 中表示为“源自磷酸基”)。以使作为测量对象的颜料的含量变为约 0.03% 的方式通过用纯水稀释颜料分散液来制备液体 A。同时,将颜料分散液在 5 摄氏度、80,000rpm 和 15 小时的条件下进行超速离心分离,取出从中已除去自分散颜料的上清液,并且将其通过用纯水稀释约 80 倍的程度,从而制备液体 B。由此获得的测量样品的液体 A 和液体 B 的磷通过使用 ICP 发射光谱分析仪(商品名“SPS5100”,由 SII Nano Technology Inc. 生产)来定量。从所得液体 A 和液体 B 的磷量的差求得磷酸基的量。此处,将仅包括包含磷酸基的官能团的自分散颜料 31 的表面电荷量的测量结果与磷酸基相比,确认表面电荷量 1 对应于磷酸基 1。于是,将磷酸基的量取作源自包括磷酸基的官能团的表面电荷量。

[0121] 如下述测量源自包含在自分散颜料的第二官能团中的磺酸基的表面电荷量(表 1-1 和 1-2 中表示为“源自磺酸基”)。以作为测量对象的颜料的含量变为约 0.03% 的方式通过用纯水稀释颜料分散液来制备液体 A。同时,将颜料分散液在 5 摄氏度、80,000rpm 和 15 小时的条件下进行超速离心分离,取出已除去自分散颜料的上清液,并且将其通过用纯水稀释约 80 倍的程度,从而制备液体 B。由此获得的测量样品液体 A 和液体 B 的硫通过使用 ICP 发射光谱分析仪(商品名“SPS5100”,由 SII Nano Technology Inc. 生产)来定量。从所得液体 A 和液体 B 的硫量的差求得磺酸基的量。此处,将仅包括包含磺酸基的官能团的自分散颜料 36 和 38 的表面电荷量的测量结果与磺酸基对比,确认表面电荷量 1 对应于磺酸基 1。于是,将磺酸基的量取作源自磺酸基的表面电荷量。

[0122] 源自包含在自分散颜料的第二官能团中的羧酸基的表面电荷量(表 1-1 和 1-2 中表示为“源自羧酸基”)不能用 ICP 发射光谱分析仪够测量,将其如下述进行计算。该量通过从源自阴离子性基团的表面电荷量减去源自包括磷酸基的官能团的表面电荷量和源自

磺酸基的表面电荷量来计算。即,采用“源自羧酸基”=“源自全部阴离子性基团”-(“源自膦酸基”+“源自磺酸基”)。

[0123] [表 1-1]

[0124] 自分散颜料的制备条件和特性

[0125]

自分散颜料的编号	颜料种类	颜料的比表面积 [m ² /g]	处理剂 [mmol]			表面电荷量 [微摩尔 /m ²]			
			膦酸	羧酸	磺酸	源自膦酸基	源自羧酸基	源自磺酸基	源自全部阴离子性基团
1	炭黑	200	2.2	8.9		1.0	2.0		3.0
2	C.I. 颜料蓝 15:3	90	1.8	7.2		1.0	2.0		3.0
3	C.I. 颜料蓝 15:4	90	1.8	7.2		1.0	2.0		3.0
4	C.I. 颜料红 122	130	6.5	26.0		1.0	2.0		3.0
5	C.I. 颜料黄 74	60	6.0	24.0		1.0	2.0		3.0
6	炭黑	200	2.2		8.9	1.0		2.0	3.0
7	C.I. 颜料蓝 15:4	90	1.8		7.2	1.0		2.0	3.0
8	炭黑	200	2.2	4.4	4.4	1.0	1.0	1.0	3.0
9	炭黑	200	0.7	12.0		0.3	2.7		3.0
10	炭黑	200	4.4	4.4		2.0	1.0		3.0
11	炭黑	200	4.4		4.4	2.0		1.0	3.0
12	炭黑	200	1.1	6.7		0.5	1.5		2.0
13	炭黑	200	1.1		6.7	0.5		1.5	2.0
14	炭黑	200	4.4	13.3		2.0	3.0		5.0
15	炭黑	200	4.4		13.3	2.0		3.0	5.0
16	炭黑	200	4.4	26.7		2.0	6.0		8.0
17	炭黑	200	4.4		26.7	2.0		6.0	8.0
18	C.I. 颜料蓝 15:4	90	0.5		9.7	0.3		2.7	3.0
19	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.6	3.6		2.0	1.0		3.0
20	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.6		3.6	2.0		1.0	3.0
21	C.I. 颜料蓝 15:4	90	0.9	5.4		0.5	1.5		2.0
22	C.I. 颜料蓝 15:4	90	0.9		5.4	0.5		1.5	2.0
23	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.6	10.8		2.0	3.0		5.0
24	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.6		10.8	2.0		3.0	5.0
25	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.6	21.6		2.0	6.0		8.0
26	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.6		21.6	2.0		6.0	8.0
27	C.I. 颜料黄 74	45	4.5	18.0		1.0	2.0		3.0
28	C.I. 颜料黄 74	50	5.0	20.0		1.0	2.0		3.0
29	炭黑	250	2.8	11.1		1.0	2.0		3.0
30	炭黑	260	2.9	11.6		1.0	2.0		3.0
31	炭黑	200	6.7			3.0			3.0
32	C.I. 颜料蓝 15:4	90	5.4			3.0			3.0
33	炭黑	200	0.4	12.4		0.2	2.8		3.0
34	C.I. 颜料蓝 15:4	90	0.4		10.1	0.2		2.8	3.0
35	炭黑	200		13.3			3.0		3.0
36	炭黑	200			13.3			3.0	3.0
37	C.I. 颜料蓝 15:4	90		10.8			3.0		3.0
38	C.I. 颜料蓝 15:4	90			10.8			3.0	3.0
39	炭黑	200	4.7	4.0		2.1	0.9		3.0
40	炭黑	200	4.7		4.0	2.1		0.9	3.0

[0126] [表 1-2]

[0127] 自分散颜料的制备条件和特性

[0128]

自分散颜料的编号	颜料种类	颜料的比表面积 [m ² /g]	处理剂 [mmol]			表面电荷量 [微摩尔 /m ²]			
			磷酸	羧酸	磷酸	源自磷酸基	源自羧酸基	源自磷酸基	源自全部阴离子性基团
41	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.8	3.2		2.1	0.9		3.0
42	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.8		3.2	2.1		0.9	3.0
43	炭黑	200	1.1	6.2		0.5	1.4		1.9
44	炭黑	200	1.1		6.2	0.5		1.4	1.9
45	炭黑	200	4.4	28.9		2.0	6.5		8.5
46	炭黑	200	4.4		28.9	2.0		6.5	8.5
47	C.I. 颜料蓝 15:4	90	0.9	5.0		0.5	1.4		1.9
48	C.I. 颜料蓝 15:4	90	0.9		5.0	0.5		1.4	1.9
49	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.6	23.4		2.0	6.5		8.5
50	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.6		23.4	2.0		6.5	8.5
51	炭黑	200	6.7(*)			1.5	1.5		3.0
52	炭黑	200	6.7(*)			1.5	1.5		3.0
53	C.I. 颜料蓝 15:3	90	1.8		7.2	1.0		2.0	3.0
54	C.I. 颜料蓝 15:4	130	2.6		10.4	1.0		2.0	3.0
55	C.I. 颜料蓝 15:4	90	1.8	7.2	7.2	1.0	2.0	2.0	5.0
56	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.2		4.3	1.8		1.2	3.0
57	C.I. 颜料蓝 15:4	130	2.6	10.4		1.0	2.0		3.0
58	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.6	7.2		2.0	2.0		4.0
59	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.6	7.2	1.8	2.0	2.0	0.5	4.5
60	炭黑	200	5.6	6.7		2.5	1.5		4.0
61	C.I. 颜料蓝 15:3	90	4.5	5.4		2.5	1.5		4.0
62	C.I. 颜料蓝 15:4	90	4.5	5.4		2.5	1.5		4.0
63	C.I. 颜料蓝 15:4	130	6.5	7.8		2.5	1.5		4.0
64	炭黑	200	5.6		6.7	2.5		1.5	4.0
65	C.I. 颜料蓝 15:3	90	4.5		5.4	2.5		1.5	4.0
66	C.I. 颜料蓝 15:4	90	4.5		5.4	2.5		1.5	4.0
67	C.I. 颜料蓝 15:4	130	6.5		7.8	2.5		1.5	4.0
68	C.I. 颜料蓝 15:4	90	4.0		6.5	2.2		1.8	4.0
69	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.6		7.2	2.0		2.0	4.0
70	C.I. 颜料蓝 15:4	90	5.0		5.4	2.8		1.5	4.3
71	C.I. 颜料蓝 15:4	90	5.4		5.4	3.0		1.5	4.5
72	C.I. 颜料蓝 15:4	90	5.9		5.4	3.3		1.5	4.8
73	C.I. 颜料蓝 15:4	90	3.4		7.6	1.9		2.1	4.0

[0129] [树脂的合成]

[0130] 在下述步骤中合成各树脂。通过以下方法确定所得树脂的酸值。通过添加盐酸至树脂水溶液使树脂析出。将树脂在 40 摄氏度下真空干燥一夜。将所得树脂溶解于四氢呋喃中,并且通过使用氢氧化钾甲醇滴定液用自动电位差滴定仪(商品名“AT-510”,由 Kyoto Electronicsmanufacturing Co.,Ltd. 生产)测量酸值。所得树脂的重均分子量作为通过使用借助于凝胶渗透色谱(GPC)的换算为苯乙烯的重均分子量来测量。

[0131] [丙烯酸类树脂]

[0132] 使用示于表 2 中的各单体(单位:份)并且通过常用方法共聚,从而合成水溶性丙烯酸类树脂 A1 至 A7。使用氢氧化钾水溶液,中和树脂中的全部阴离子性基团,并且进一步添加离子交换水,从而制备其中树脂含量(固成分)为 20.0% 的各丙烯酸类树脂的水溶液。丙烯酸类树脂的组成和特性示于表 2 中。

[0133] [表 2]

[0134] 丙烯酸类树脂的组成和特性

[0135]

丙烯酸类 树脂的 编号	组成					特性	
	苯乙烯	α -甲基苯 乙烯	甲基丙烯 酸甲酯	丙烯酸 丁酯	丙烯酸	酸值 [mgKOH/g]	重均分子量
A1	48.4	40.0			11.6	90	10,000
A2	47.1	40.0			12.9	100	10,000
A3	44.6	40.0			15.4	120	10,000
A4	44.6			40.0	15.4	120	10,000
A5			44.6	40.0	15.4	120	10,000
A6	39.4	40.0			20.6	160	10,000
A7	38.1	40.0			21.9	170	10,000

[0136] [聚氨酯树脂]

[0137] 设置有温度计、搅拌器、氮气导入管和回流管的四颈烧瓶装有用示于表 3 中的使用量（单位：份）的单体和 300.0 份甲乙酮，并且在氮气气氛下在 80 摄氏度下诱发反应 10 小时。此后，进行冷却至 40 摄氏度，添加离子交换水，并且用均质混合器进行高速搅拌的同时添加氢氧化钾水溶液，从而获得树脂溶液。将所得树脂溶液加热减压从而通过蒸馏除去甲乙酮，并且进一步添加离子交换水，从而获得其中树脂含量（固成分）为 20.0% 的聚氨酯树脂 U1 至 U7 的水溶液。聚氨酯树脂的组成和特性示于表 3 中。表 3 中，IPDI 表示异佛尔酮二异氰酸酯，HDI 表示六亚甲基二异氰酸酯，PPG2000 表示数均分子量为 2,000 的聚丙二醇，PHCD2000 表示数均分子量为 2,000 的聚六亚甲基碳酸酯二醇，以及 DMPA 表示二羟甲基丙酸。

[0138] [表 3]

[0139] 聚氨酯树脂的组成和特性

[0140]

聚氨酯 树脂的编号	组成					特性	
	IPDI	HDI	PPG 2000	PHCD 2000	DMPA	酸值 [mgKOH/g]	重均分子量
U1	21.6		70.0		8.4	35	20,000
U2	23.3		67.2		9.5	40	20,000
U3	39.9		38.6		21.5	90	20,000
U4		31.0	47.5		21.5	90	20,000
U5		31.0		47.5	21.5	90	20,000
U6	49.9		21.5		28.6	120	20,000
U7	53.2		15.8		31.0	130	20,000

[0141] [墨的制备]

[0142] 将示于表 4 至 6 的上部的各组分（单位：%）混合并且充分搅拌。此后，用孔径为 3.0 微米的微型过滤器（由 FUJIFILM Corporation 制造）进行加压过滤，从而制备各墨。在这点上，比较例 I-23 中，使用 15.0% 的各颜料分散液 31 和颜料分散液 35。同时，Acetylenol E100 为由 Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. 制造的表面活性剂。术语“聚乙二醇”后的数值表示数均分子量。

[0143] 实施例 I-1 至 I-88 和比较例 I-1 至 I-23 对应于第一实施方案, 实施例 II-1 至 II-17 和比较例 II-1 与 II-2 对应于第二实施方案, 以及实施例 III-1 至 III-25 对应于第三实施方案。

[0144] 关于对应于第二和第三实施方案的墨, 以墨中存在的游离铜离子的含量 (ppm) 变为表 4 至 6 的下部中所示的值的方式添加氯化铜 (II), 并且总和用离子交换水调整至 100.0%。因此, 对应于第二和第三实施方案的墨中的离子交换水的含量如包含氯化铜 (II) 的值所示。关于着色材料不是 C. I. 颜料蓝 15:3 或 C. I. 颜料蓝 15:4 的墨, 在不添加氯化铜 (II) 的情况下, 游离铜离子的含量小于检出限 (表中, 表示为 "ND")。另一方面, 关于着色材料是 C. I. 颜料蓝 15:3 或 C. I. 颜料蓝 15:4 的墨, 在不添加氯化铜 (II) 的情况下, 游离铜离子的含量为 23ppm。

[0145] 墨中游离铜离子的含量 (ppm) 示于表 4 至 6 的下部中。如下所述测量该值。将制备的墨在减压下干燥。此后, 通过使用盐酸提取游离铜离子, 并且铜用 ICP 发射光谱分析仪 (商品名 "SPS5100", 由 SII Nano Technology Inc. 生产) 定量。从所得铜的定量值计算墨中的游离铜离子的含量。关于对应于第三实施方案的墨, 还示出 "包含在第一官能团中的磷酸基的总量 / 游离铜离子" 的摩尔比 (倍) 的值。

[0146] [表 4-1]

[0147] 第一实施方案中的墨的组成和特性

[0148]

	实施例												
	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I-11	I-12	I-13
颜料分散液的编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
树脂水溶液中的树脂的编号	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
颜料分散液的量	30.0	30.0	30.0	50.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
树脂水溶液的量													
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	10.0
乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
二甘醇													
三甘醇													
聚乙二醇 200													
聚乙二醇 1000													
聚乙二醇 1500													
三甘醇一戊醚													
三甘醇一丁醚													
1,3-丙二醇													
1,4-丁二醇													
1,6-己二醇													
1,8-辛二醇													
苯甲酸钾													
邻苯二甲酸钠													
邻苯二甲酸钾													
邻苯二甲酸铵													
硫酸钾													
Acetylenol E100	0.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.2	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
离子交换水	49.8	49.2	49.2	29.2	49.2	49.8	49.2	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8
游离铜离子含量 (ppm)	ND	23	23	ND	ND	ND	23	ND	ND	ND	ND	ND	ND

[0149] [表 4-2]

[0150] 第一实施方案中的墨的组成和特性

[0151]

	实施例												
	I-14	I-15	I-16	I-17	I-18	I-19	I-20	I-21	I-22	I-23	I-24	I-25	I-26
颜料分散液的编号	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
树脂水溶液中的树脂的编号	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
颜料分散液的量	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
树脂水溶液的量													
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	10.0
乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
二甘醇													
三甘醇													
聚乙二醇 200													
聚乙二醇 1000													
聚乙二醇 1500													
三甘醇一戊醚													
三甘醇一丁醚													
1,3-丙二醇													
1,4-丁二醇													
1,6-己二醇													
1,8-辛二醇													
苯甲酸钾													
邻苯二甲酸钠													
邻苯二甲酸钾													
邻苯二甲酸铵													
硫酸钾													
Acetylenol E100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
离子交换水	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8
游离铜离子含量 (ppm)	ND	ND	ND	ND	23	23	23	23	23	23	23	23	23

[0152] [表 4-3]

[0153] 第一实施方案中的墨的组成和特性

[0154]

	实施例												
	I-27	I-28	I-29	I-30	I-31	I-32	I-33	I-34	I-35	I-36	I-37	I-38	I-39
颜料分散液的编号	27	28	29	30	1	1	1	3	6	7	1	1	1
树脂水溶液中的树脂的编号	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
颜料分散液的量	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
树脂水溶液的量													
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	10.0
乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
二甘醇					5.0								
三甘醇						5.0							
聚乙二醇 200							5.0	5.0	5.0	5.0			
聚乙二醇 1000											5.0		
聚乙二醇 1500												5.0	
三甘醇一戊醚													5.0
三甘醇一丁醚													
1,3-丙二醇													
1,4-丁二醇													
1,6-己二醇													
1,8-辛二醇													
苯甲酸钾													
邻苯二甲酸钠													
邻苯二甲酸钾													
邻苯二甲酸铵													
硫酸钾													
Acetylenol E100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.2	0.2
离子交换水	49.8	49.8	49.8	49.8	44.8	44.8	44.8	44.2	44.8	44.2	44.8	44.8	44.8
游离铜离子含量 (ppm)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23	ND	23	ND	ND	ND

[0155] [表 4-4]

[0156] 第一实施方案中的墨的组成和特性

[0157]

	实施例												
	I-40	I-41	I-42	I-43	I-44	I-45	I-46	I-47	I-48	I-49	I-50	I-51	I-52
颜料分散液的编号	1	1	1	1	1	1	1	1	6	3	7	1	1
树脂水溶液中的树脂的编号	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
颜料分散液的量	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
树脂水溶液的量													
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	10.0
乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
二甘醇													
三甘醇													
聚乙二醇 200													
聚乙二醇 1000													
聚乙二醇 1500													
三甘醇一戊醚													
三甘醇一丁醚	5.0												
1,3-丙二醇		5.0											
1,4-丁二醇			5.0										
1,6-己二醇				5.0									
1,8-辛二醇					5.0								
苯甲酸钾						0.2							
邻苯二甲酸钠							0.2						
邻苯二甲酸钾								0.2	0.2	0.2	0.2		
邻苯二甲酸铵												0.2	
硫酸钾													0.2
Acetylenol E100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.8	0.2	0.2
离子交换水	44.8	44.8	44.8	44.8	44.8	49.6	49.6	49.6	49.6	49.0	49.0	49.6	49.6
游离铜离子含量 (ppm)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23	23	ND	ND

[0158] [表 4-5]

[0159] 第一实施方案中的墨的组成和特性

[0160]

	实施例												
	I-53	I-54	I-55	I-56	I-57	I-58	I-59	I-60	I-61	I-62	I-63	I-64	I-65
颜料分散液的编号	1	6	1	1	1	6	3	7	1	1	1	1	1
树脂水溶液中的树脂的编号	-	-	A1	A2	A3	A3	A3	A3	A4	A5	A6	A7	U1
颜料分散液的量	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
树脂水溶液的量			10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	5.0
甘油	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
二甘醇													
三甘醇													
聚乙二醇 200	5.0	5.0											
聚乙二醇 1000													
聚乙二醇 1500													
三甘醇一戊醚													
三甘醇一丁醚													
1,3-丙二醇													
1,4-丁二醇													
1,6-己二醇													
1,8-辛二醇													
苯甲酸钾													
邻苯二甲酸钠													
邻苯二甲酸钾	0.2	0.2											
邻苯二甲酸铵													
硫酸钾													
Acetylenol E100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
离子交换水	44.6	44.6	39.8	39.8	39.8	39.8	39.2	39.2	39.8	39.8	39.8	39.8	44.8
游离铜离子含量 (ppm)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23	23	ND	ND	ND	ND	ND

[0161] [表 4-6]

[0162] 第一实施方案中的墨的组成和特性

[0163]

	实施例												
	I-66	I-67	I-68	I-69	I-70	I-71	I-72	I-73	I-74	I-75	I-76	I-77	I-78
颜料分散液的编号	1	1	6	3	7	1	1	1	1	1	1	6	6
树脂水溶液中的树脂的编号	U2	U3	U3	U3	U3	U4	U5	U6	U7	A3	U3	A3	U3
颜料分散液的量	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
树脂水溶液的量	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	5.0	10.0	5.0
甘油	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
二甘醇													
三甘醇													
聚乙二醇 200										5.0	5.0	5.0	5.0
聚乙二醇 1000													
聚乙二醇 1500													
三甘醇一戊醚													
三甘醇一丁醚													
1,3-丙二醇													
1,4-丁二醇													
1,6-己二醇													
1,8-辛二醇													
苯甲酸钾													
邻苯二甲酸钠													
邻苯二甲酸钾													
邻苯二甲酸铵													
硫酸钾													
Acetylenol E100	0.2	0.2	0.2	0.8	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
离子交换水	44.8	44.8	44.8	44.2	44.2	44.8	44.8	44.8	44.8	34.8	39.8	34.8	39.8
游离铜离子含量 (ppm)	ND	ND	ND	23	23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

[0164] [表 4-7]

[0165] 第一实施方案中的墨的组成和特性

[0166]

	实施例									
	I-79	I-80	I-81	I-82	I-83	I-84	I-85	I-86	I-87	I-88
颜料分散液的编号	3	7	1	1	6	6	3	3	7	7
树脂水溶液中的树脂的编号	A3	A3	A3	U3	A3	U3	A3	U3	A3	U3
颜料分散液的量	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
树脂水溶液的量	10.0	10.0	10.0	5.0	10.0	5.0	10.0	5.0	10.0	5.0
甘油	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
二甘醇										
三甘醇										
聚乙二醇 200	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
聚乙二醇 1000										
聚乙二醇 1500										
三甘醇一戊醚										
三甘醇一丁醚										
1,3-丙二醇										
1,4-丁二醇										
1,6-己二醇										
1,8-辛二醇										
苯甲酸钾										
邻苯二甲酸钠										
邻苯二甲酸钾			0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
邻苯二甲酸铵										
硫酸钾										
Acetylenol E100	0.8	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.8	0.8	0.8
离子交换水	34.2	34.2	34.6	39.6	34.6	39.6	34.0	39.0	34.0	39.0
游离铜离子含量 (ppm)	23	23	ND	ND	ND	ND	23	23	23	23

[0167] [表 4-8]

[0168] 第一实施方案中的墨的组成和特性

[0169]

	比较例											
	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I-11	I-12
颜料分散液的编号	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
树脂水溶液中的 树脂的编号	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
颜料分散液的量	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
树脂水溶液的量												
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
乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
二甘醇												
三甘醇												
聚乙二醇 200												
聚乙二醇 1000												
聚乙二醇 1500												
三甘醇一戊醚												
三甘醇一丁醚												
1,3-丙二醇												
1,4-丁二醇												
1,6-己二醇												
1,8-辛二醇												
苯甲酸钾												
邻苯二甲酸钠												
邻苯二甲酸钾												
邻苯二甲酸铵												
硫酸钾												
Acetylenol E100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2
离子交换水	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.2	49.6	49.2	49.8	49.8	49.8	49.8
游离铜离子含量 (ppm)	ND	23	ND	23	ND	ND	23	23	ND	ND	23	23

[0170] [表 4-9]

[0171] 第一实施方案中的墨的组成和特性

[0172]

	比较例										
	I-13	I-14	I-15	I-16	I-17	I-18	I-19	I-20	I-21	I-22	I-23
颜料分散液的编号	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	31/35
树脂水溶液中的 树脂的编号	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
颜料分散液的量	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
树脂水溶液的量											
甘油	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
二甘醇											
三甘醇											
聚乙二醇 200											
聚乙二醇 1000											
聚乙二醇 1500											
三甘醇一戊醚											
三甘醇一丁醚											
1,3-丙二醇											
1,4-丁二醇											
1,6-己二醇											
1,8-辛二醇											
苯甲酸钾											
邻苯二甲酸钠											
邻苯二甲酸钾											
邻苯二甲酸铵											
硫酸钾											
Acetylenol E100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
离子交换水	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8
游离铜离子含量 (ppm)	ND	ND	ND	ND	23	23	23	23	ND	ND	ND

[0173] [表 5-1]

[0174] 第二实施方案中的墨的组成和特性

[0175]

	实施例									
	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-9	II-10
颜料分散液的编号	6	53	7	54	55	7	7	7	56	20
树脂水溶液中的 树脂的编号	-	-	-	-	-	A3	-	-	-	-
颜料分散液的量	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
甘油	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
聚乙二醇 200						5.0				
苯甲酸钾						0.2				
树脂水溶液的 量						10.0				
Acetylenol E100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2
离子交换水	49.8	49.8	49.8	49.8	49.8	34.0	49.8	49.8	49.8	49.8
游离铜离子含量 (ppm)	25	25	25	25	25	25	50	55	25	25

[0176] [表 5-2]

[0177] 第二实施方案中的墨的组成和特性

[0178]

	实施例							比较例	
	II-11	II-12	II-13	II-14	II-15	II-16	II-17	II-1	II-2
颜料分散液的编号	1	2	3	57	58	23	59	38	42
树脂水溶液中的 树脂的编号	-	-	-	-	-	-	-	-	-
颜料分散液的量	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
甘油	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
聚乙二醇 200									
苯甲酸钾									
树脂水溶液的 量									
Acetylenol E100	0.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.2	0.8	0.8	0.2
离子交换水	49.8	49.2	49.2	49.2	49.2	49.8	49.2	49.2	49.8
游离铜离子含量 (ppm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25

[0179] [表 6-1]

[0180] 第三实施方案中的墨的组成和特性

[0181]

	实施例												
	III-1	III-2	III-3	III-4	III-5	III-6	III-7	III-8	III-9	III-10	III-11	III-12	III-13
颜料分散液的编号	60	61	62	63	64	65	66	67	66	68	69	66	70
树脂水溶液中的树脂的编号	-	-	-	-	-	-	-	-	A3	-	-	-	-
颜料分散液的量	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
甘油	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
聚乙二醇 200	5.0								5.0				
苯甲酸钾									0.2				
树脂水溶液的量									10.0				
Acetylenol E100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.8
离子交换水	44.8	49.8	49.8	49.8	49.2	49.2	49.8	49.8	34.6	49.8	49.8	49.2	49.2
游离铜离子含量 (ppm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	50	50
磷酸基的总量 (μmol)	15.0	6.8	6.8	9.8	15.0	6.8	6.8	9.8	6.8	5.9	5.4	6.8	7.6
磷酸基的总量 / 游离铜离子 (倍)	38.1	17.2	17.2	24.8	38.1	17.2	17.2	24.8	17.2	15.1	13.7	8.6	9.6

[0182] [表 6-2]

[0183]

	实施例											
	III-14	III-15	III-16	III-17	III-18	III-19	III-20	III-21	III-22	III-23	III-24	III-25
颜料分散液的编号	71	71	72	1	2	3	57	6	53	7	54	73
树脂水溶液中的树脂的编号	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
颜料分散液的量	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
甘油	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
聚乙二醇 200												
苯甲酸钾												
树脂水溶液的量												
Acetylenol E100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.8	0.3	0.6	0.2	0.6	0.2	0.2
离子交换水	45.8	43.8	42.8	49.8	49.2	49.2	49.2	49.2	49.8	49.2	43.8	45.8
游离铜离子含量 (ppm)	50	55	55	25	25	25	25	25	25	25	25	25
磷酸基的总量 (μmol)	8.1	8.1	8.9	9.8	2.7	2.7	3.9	6.0	2.7	2.7	3.9	5.1
磷酸基的总量 / 游离铜离子 (倍)	10.3	9.4	10.3	15.3	6.9	6.9	8.9	15.2	6.9	6.9	3.9	13.9

[0184] [评价]

[0185] 使用如上所述获得的墨并且进行以下各项目的评价。本发明中,以下各项目的评价标准中,AA、A 和 B 为有利水平,C 为不可接受的水平。评价结果示于表 7 至 9 中。

[0186] [显色性的评价]

[0187] 对于记录图像,使用装配有通过热能的作用喷射液体的记录头的改造的喷墨记录

设备(商品名“PIXUS iP3100”,由CANON KABUSHIKI KAISHA生产)。将如上所述获得的各墨填充至墨盒中,并且将墨盒安装在黑色墨的位置处。记录条件规定为具有对应于记录头喷射口的配置宽度的宽度的图像仅通过从记录头的原始位置开始的扫描来记录的单遍单向记录。本实施例中,将1/600英寸×1/600英寸定义为1像素,并且在记录任务为100%的实心图像的情况下,墨施用至记录介质的量规定为25ng/像素。

[0188] 使用三类记录介质,PB PapergF-500(由CANON KABUSHIKI KAISHA制造)、BUSINESSMULTIPURPOSE4200PAPER(由Xerox Corporation制造)和Bright White Inkjet Paper(由Hewlett-Packard制造)。在上述各记录介质上记录记录任务为100%的1英寸×1英寸的实心图像。一天后,通过使用分光光度计(商品名“Spectrolino”,由Gretag Macbeth生产)在光源:D50和视野:2°的条件下测量实心图像的光学浓度,基于三类记录介质的平均值评价显色性。显色性的评价标准为如下所述。

[0189] 在黑色墨的情况下,

[0190] AA:平均值为1.5以上,

[0191] A:平均值为1.4以上且小于1.5,

[0192] B:平均值为1.2以上且小于1.4,和

[0193] C:平均值为小于1.2。

[0194] 在彩色墨的情况下,

[0195] AA:平均值为1.2以上,

[0196] A:平均值为1.1以上且小于1.2,

[0197] B:平均值为1.0以上且小于1.1,和

[0198] C:平均值为小于1.0。

[0199] [间歇喷射稳定性]

[0200] 在温度30摄氏度和相对湿度15%的环境下,将墨盒安装至与上述图像显色性的评价时使用的相同的喷墨记录设备中。取下覆盖记录头喷射口的帽,在此状态下30秒后,记录5点和8点的文字。目视检查在书写起始阶段时的文字,从而评价间歇喷射稳定性。间歇喷射稳定性的评价标准为如下所述。

[0201] AA:观察不到文字的模糊

[0202] A:轻微观察到文字的模糊,但是可读取5点的文字

[0203] B:轻微观察到文字的模糊,并且不可读取5点的文字,但是可读取8点的文字

[0204] C:由于很大程度上的模糊而不容易读取文字

[0205] [贮存稳定性]

[0206] 将如上所述获得的各墨放入聚四氟乙烯容器中并且密封。将其放入温度为60摄氏度的烘箱中,并且放置2个月。墨恢复至常温后,测量墨的粘度和颜料的粒径。通过使用E型粘度计(商品名“RE-80L”,由TOKI生产)在温度为25摄氏度和50rpm下测量墨的粘度。用浓厚系颗粒分析仪(concentrated system particle analyzer)(商品名“FPAR-1000”,由OTSUKA ELECTRONICS CO.,LTD.生产)测量颜料的粒径。

[0207] A:与贮存前的那些相比,贮存后墨的粘度和颜料的粒径的上升率小于3%

[0208] B:与贮存前的那些相比,贮存后墨的粘度和颜料的粒径的上升率为3%以上且小于5%

[0209] C:与贮存前的那些相比,贮存后墨的粘度和颜料的粒径的上升率为 5% 以上

[0210] [长期喷射稳定性]

[0211] 将墨盒安装至与上述图像显色性的评价时使用的相同的喷墨记录设备中。然后,将 3,000 张记录任务为 50% 的实心图像记录在整个 A4 大小的 PB Paper GF-500(由 CANON KABUSHIKI KAISHA 制造)上。此后,记录 5 点和 8 点的文字。目视检查文字,从而评价长期喷射稳定性。长期喷射稳定性的评价标准为如下所述。

[0212] AA:正常记录构成文字的全部点

[0213] A:构成文字的一部分点在一些位置未正常形成,但是可读取 5 点的文字

[0214] B:构成文字的一部分点在一些位置未正常形成,不可读取 5 点的文字,但是可读取 8 点的文字

[0215] C:构成文字的点在许多位置未正常形成,并且不容易读取全部文字

[0216] [润湿性]

[0217] 将处于浸渍在各墨中的状态下的聚氨酯橡胶擦拭器放置于温度为 60 摄氏度的恒温浴中 1 个月。此后,将擦拭器用离子交换水洗涤,并且安装至与上述图像显色性的评价时使用的相同喷墨记录设备的预定位置。使用该记录设备,将 5 张记录任务为 50% 的实心图像记录在整个 A4 大小的 PB Paper GF-500(由 CANON KABUSHIKI KAISHA 制造)上。进行清洁操作后,记录 5 点和 8 点的文字。目视检查文字和记录头喷射口表面,从而评价润湿性。润湿性的评价标准为如下所述。

[0218] A:可读取 5 点的文字,并且正常擦拭喷射口表面

[0219] B:不可读取 5 点的文字,可读取 8 点的文字,并且未正常擦拭喷射口表面的一些位置,从而残留墨

[0220] C:不容易读取全部文字,并且未正常擦拭喷射口表面,从而残留墨

[0221] [表 7-1]

[0222] 第一实施方案的评价结果

[0223]

		显色性	间歇喷射 稳定性	贮存 稳定性
实施例	I-1	A	A	A
	I-2	A	A	A
	I-3	A	A	A
	I-4	A	A	A
	I-5	A	A	A
	I-6	A	A	A
	I-7	A	A	A
	I-8	A	A	A
	I-9	A	A	A
	I-10	A	A	A
	I-11	A	A	A
	I-12	A	A	A
	I-13	A	A	A
	I-14	A	A	A
	I-15	A	A	A
	I-16	A	A	A
	I-17	A	A	A
	I-18	A	A	A
	I-19	A	A	A
	I-20	A	A	A
	I-21	A	A	A
	I-22	A	A	A
	I-23	A	A	A
	I-24	A	A	A
	I-25	A	A	A
	I-26	A	A	A
	I-27	A	A	B
	I-28	A	A	A
	I-29	A	A	A
	I-30	A	B	A
	I-31	A	A	A
	I-32	A	AA	A
	I-33	A	AA	A
	I-34	A	AA	A
	I-35	A	AA	A
	I-36	A	AA	A
	I-37	A	AA	A
	I-38	A	A	A
	I-39	A	A	A
	I-40	A	AA	A
	I-41	A	A	A
	I-42	A	AA	A
	I-43	A	AA	A
	I-44	A	A	A

		显色性	间歇喷射 稳定性	贮存 稳定性
实施例	I-45	AA	A	A
	I-46	AA	A	A
	I-47	AA	A	A
	I-48	AA	A	A
	I-49	AA	A	A
	I-50	AA	A	A
	I-51	AA	A	A
	I-52	AA	A	A
	I-53	AA	AA	A
	I-54	AA	AA	A
	I-55	A	A	A
	I-56	AA	A	A
	I-57	AA	A	A
	I-58	AA	A	A
	I-59	AA	A	A
	I-60	AA	A	A
	I-61	AA	A	A
	I-62	AA	A	A
	I-63	AA	A	A
	I-64	A	A	A
	I-65	A	A	A
	I-66	AA	A	A
	I-67	AA	A	A
	I-68	AA	A	A
	I-69	AA	A	A
	I-70	AA	A	A
	I-71	AA	A	A
	I-72	AA	A	A
	I-73	AA	A	A
	I-74	A	A	A
	I-75	AA	AA	A
	I-76	AA	AA	A
	I-77	AA	AA	A
	I-78	AA	AA	A
	I-79	AA	AA	A
	I-80	AA	AA	A
	I-81	AA	AA	A
	I-82	AA	AA	A
	I-83	AA	AA	A
	I-84	AA	AA	A
	I-85	AA	AA	A
	I-86	AA	AA	A
	I-87	AA	AA	A
	I-88	AA	AA	A

[0224] [表 7-2]

[0225] 第一实施方案的评价结果

[0226]

		显色性	间歇喷射 稳定性	贮存 稳定性
比较例	I-1	A	C	A
	I-2	A	C	A
	I-3	C	A	A
	I-4	C	A	A
	I-5	C	A	A
	I-6	C	A	A
	I-7	C	A	A
	I-8	C	A	A
	I-9	A	C	A
	I-10	A	C	A
	I-11	A	C	A
	I-12	A	C	A
	I-13	A	C	A
	I-14	A	C	A
	I-15	C	A	A
	I-16	C	A	A
	I-17	A	C	A
	I-18	A	C	A
	I-19	C	A	A
	I-20	C	A	A
	I-21	C	A	A
	I-22	C	A	A
	I-23	C	C	A

[0227] [表 8]
[0228] 第二实施方案的评价结果
[0229]

		显色性	间歇喷射稳定性	贮存 稳定性	长期喷射稳定性
实施例	II-1	A	A	A	A
	II-2	A	A	A	A
	II-3	A	A	A	A
	II-4	A	A	A	A
	II-5	A	A	A	A
	II-6	AA	AA	A	A
	II-7	A	A	A	A
	II-8	A	A	A	B
	II-9	A	A	A	A
	II-10	A	A	A	A
	II-11	A	A	A	C
	II-12	A	A	A	C
	II-13	A	A	A	C
	II-14	A	A	A	C
	II-15	A	A	A	C
	II-16	A	A	A	C
	II-17	A	A	A	C
比较例	II-1	C	A	A	A
	II-2	A	C	A	C

[0230] [表 9]
[0231] 第三实施方案的评价结果
[0232]

		显色性	间歇喷射稳定性	贮存稳定性	润湿性
实施例	III-1	A	AA	A	A
	III-2	A	A	A	A
	III-3	A	A	A	A
	III-4	A	A	A	A
	III-5	A	A	A	A
	III-6	A	A	A	A
	III-7	A	A	A	A
	III-8	A	A	A	A
	III-9	AA	AA	A	A
	III-10	A	A	A	A
	III-11	A	A	A	A
	III-12	A	A	A	B
	III-13	A	A	A	B
	III-14	A	A	A	A
	III-15	A	A	A	B
	III-16	A	A	A	B
	III-17	A	A	A	C
	III-18	A	A	A	C
	III-19	A	A	A	C
	III-20	A	A	A	C
	III-21	A	A	A	C
	III-22	A	A	A	C
	III-23	A	A	A	C
	III-24	A	A	A	C
	III-25	A	A	A	C

[0233] 虽然参考示例性实施方案描述了本发明,但是要理解的是,本发明不限于公开的示例性实施方案。以下权利要求的范围要符合最宽泛的解释,从而涵盖全部该改进和等同的结构与功能。

[0234] 本申请要求 2012 年 05 月 09 日提交的日本专利申请 2012-107453 和 2013 年 04 月 23 日提交的 2013-090481 的权益,将其全部内容在此引入以作参考。