

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580020687.4

[51] Int. Cl.

C09D 11/00 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月30日

[11] 公开号 CN 1973005A

[22] 申请日 2005.6.28

[21] 申请号 200580020687.4

[30] 优先权

[32] 2004.6.28 [33] JP [31] 190545/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/012295 2005.6.28

[87] 国际公布 WO2006/001547 日 2006.1.5

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.22

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 辻村政史 真田干雄 仁藤康弘  
须釜定之

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所  
代理人 刘新宇

权利要求书2页 说明书45页 附图8页

[54] 发明名称

青色墨水及成套墨水

[57] 摘要

本发明涉及一种适用于具有如下所述多个水性墨水的成套墨水中的青色墨水，所述多个水性墨水分别至少含有水、水不溶性色料、包含该水不溶性色料的良溶剂和该水不溶性色料的不良溶剂的多个水溶性有机溶剂。该青色墨水中所包含的良溶剂和不良溶剂的比例在特定的范围内，且上述多个水溶性有机溶剂的各自的Ka值中显示出最大Ka值的水溶性有机溶剂为上述不良溶剂，并且上述成套墨水所具备的除青色墨水以外的任意水性墨水中的良溶剂和不良溶剂的比例与青色墨水中的良溶剂和不良溶剂的比例满足特定的关系。

1. 一种青色墨水，其适用于具有青色墨水、品红色墨水、黄色墨水、以及黑色墨水这4种水性墨水的成套墨水中，所述4种水性墨水分别至少含有水、水不溶性色料、包含该水不溶性色料的良溶剂和该水不溶性色料的不良溶剂的多个水溶性有机溶剂，其特征在于，

当将该青色墨水中所包含的良溶剂的总含量(质量%)设为 $A_1$ 、不良溶剂的总含量(质量%)设为 $B_1$ 时， $B_1/A_1$ 为0.5~3.0，

且，在通过Bristow法求得的所述多个水溶性有机溶剂的各自的Ka值中显示出最大Ka值的水溶性有机溶剂为所述不良溶剂，

并且，当将所述成套墨水所具备的除青色墨水之外的任意水性墨水中所包含的良溶剂的总含量(质量%)设为A、不良溶剂的总含量(质量%)设为B时，满足下式(I)：

$$(B_1/A_1)/(B/A) < 1 \quad (I).$$

2. 根据权利要求1所述的青色墨水，其中，所述青色墨水满足下式(I')：

$$(B_1/A_1)/(B/A) < 0.6 \quad (I').$$

3. 根据权利要求1或2所述的青色墨水，其中，所述青色墨水中所包含的不良溶剂的含量(质量%)相对于所述青色墨水的总质量为4质量%以上。

4. 一种成套墨水，其特征在于，具有4种水性墨水：

权利要求1~3任一项所述的青色墨水、以及

分别至少含有水、水不溶性色料、包含该水不溶性色料的良溶剂和该水不溶性色料的不良溶剂的多个水溶性有机溶剂的品红色墨水、黄色墨水和黑色墨水。

5. 一种青色墨水，其适用于使用青色墨水、品红色墨水、黄色墨水的图像形成装置中，所述青色墨水、品红色墨水、黄色墨水分别至少含有水、水不溶性色料、包含该水不溶性色料的良溶

剂和该水不溶性色料的不良溶剂的多个水溶性有机溶剂，其特征在于，

当将该青色墨水中所包含的良溶剂的总含量(质量%)设为 $A_1$ 、不良溶剂的总含量(质量%)设为 $B_1$ 时， $B_1/A_1$ 为0.5~3.0，

且，在通过Bristow法求得的所述多个水溶性有机溶剂的各自的Ka值中显示出最大Ka值的水溶性有机溶剂为所述不良溶剂，

并且，当将适用于所述图像形成装置的除青色墨水之外的任意水性墨水中所包含的良溶剂的总含量(质量%)设为A、不良溶剂的总含量(质量%)设为B时，满足下式(I)：

$$(B_1/A_1)/(B/A) < 1 \quad (I)。$$

## 青色墨水及成套墨水

### 技术领域

本发明涉及一种含有水不溶性色料的青色墨水以及具有其的成套墨水，更详细地说，涉及一种适用于喷墨记录方式的青色墨水。

### 背景技术

传统上，已知利用包含水不溶性色料例如颜料作为着色剂的墨水(颜料墨水)，提供耐水性、耐光性等坚牢度优异的图像。近年来，为了进一步提高通过这样的墨水所形成的图像的图像浓度，提出了各种技术方案。

例如，提出了通过使用含有自分散型炭黑和特定的盐而成的墨水，实现图像浓度的进一步的提高的方案(参考例如日本专利特开2000-198955号公报)。另外，还提出了通过使作为包含颜料、聚合物微粒、水溶性有机溶剂和水的组合物的喷墨记录用墨水与含多价金属盐的水溶液附着到记录介质上，使该墨水组合物与多价金属盐水溶液发生反应，形成高品质图像的技术方案(参考例如日本专利特开2000-63719号公报)。在这些技术中，在任何情况下，都通过使以分散状态存在于墨水中的颜料强制性地记录在记录介质表面聚集，从而抑制颜料向记录介质中渗透，得到更高浓度的图像。

另外，颜料墨水由于使颜料在记录介质上聚集，因而颜料容易残留在记录介质表面上。特别是当使用不含树脂等的颜料墨水在普通纸上进行打印时，由于颜料颗粒自身会残留在记录介质上，因而即使在打印后经过充分长的时间之后，当用力擦拭图像时也会产生污损。

## 发明内容

然而，根据本发明人的研究，在上述技术中，由于在记录介质上使颜料颗粒聚集，因此，与墨滴的体积相比，能够以色料覆盖记录介质表面的面积(所谓的面积因子)不充分。这意味着在上述技术中，与现有的利用高分子分散剂等分散颜料而成的颜料墨水相比，为了得到相同的图像浓度所需要的墨水的施加量会增加，而在这一点上，还有改善的余地。另外，还有通过提高墨水对记录介质的渗透性，即使小体积的墨滴也能够得到大的面积因子的方法。但是，在提高墨水的渗透性的情况下，该墨水不仅在记录介质的表面，而且还会向记录介质的深度方向渗透，无法得到充分的图像浓度。

本发明人探询现有墨水的各自的优点和缺点，对图像本身的特征进行了分析。结果明确了：墨水中的色料越是高浓度，则在记录介质的表面越是大量存在多余的色料，或者越是形成视觉上形状散乱的点，或者，在记录介质中会产生与显色无关的无用的色料。

另外，本发明人针对下述问题，认识到有必要进行进一步的改进，所述问题是：用手指等擦试绿色、蓝色等青色墨水所形成的二次色图像部分时出现的打印部的剥落和空白部的污损，其与使用其它墨水形成的二次色等的图像部分相比，更加明显。

本发明人发现：通过解决至少一个上述技术问题，能够形成比以往更优异的图像。以下列举出本发明人所发现的问题，本发明要解决下述问题中的至少1个。

(1)在使以分散状态存在于墨水中的颜料强制性地记录在记录介质表面聚集的情况下，与墨滴的体积相比，能够以色料覆盖记录介质表面的面积(所谓的面积因子)不足。因此，为了获得相同的图像浓度所需要的墨水施加量会增加的问题。

(2)在提高墨水的渗透性的情况下,该墨水不仅在记录介质的表面,而且还向记录介质的厚度方向渗透,不能使色料在记录介质的表面附近以高浓度分布,不能实现高图像浓度的问题。

因此,本发明的目的在于提供一种青色墨水,该青色墨水即使很少的墨水液滴量也具有足够大的面积因子,并且能够得到高图像浓度的图像,而且保存稳定性优异。

另外,本发明的另一个目的在于提供一种青色墨水,其是能够提高使用多个显示出如下特性的墨水形成图像时的耐擦性,所述特性是:即使少量的墨水液滴量也具有足够大的面积因子,并且能够得到高图像浓度的图像。

另外,本发明的另一个目的在于提供一种成套墨水,其即使很少的墨水液滴量也具有足够大的面积因子,并且能够得到高图像浓度的图像,而且保存稳定性优异。

上述目的可以通过下述的本发明实现。即,本发明的青色墨水,其适用于具有青色墨水、品红色墨水、黄色墨水、以及黑色墨水这4种水性墨水的成套墨水中,所述4种水性墨水分别至少含有水、水不溶性色料、以及包含该水不溶性色料的良溶剂和该水不溶性色料的不良溶剂的多个水溶性有机溶剂,其特征在于,当将该青色墨水中所包含的良溶剂的总含量(质量%)设为 $A_1$ 、不良溶剂的总含量(质量%)设为 $B_1$ 时, $B_1/A_1$ 为0.5~3.0,且在通过Bristow法求得的所述多个水溶性有机溶剂的各自的Ka值中显示出最大Ka值的水溶性有机溶剂为所述不良溶剂,并且,当将所述成套墨水所具备的除青色墨水之外的任意水性墨水中所包含的良溶剂的总含量(质量%)设为A、不良溶剂的总含量(质量%)设为B时,满足下式(I):

$$(B_1/A_1)/(B/A) < 1 \quad (I).$$

另外,本发明的成套墨水,其特征在于,具有上述组成的青

色墨水、以及分别至少含有水、水不溶性色料、包含该水不溶性色料的良溶剂和该水不溶性色料的不良溶剂的多个水溶性有机溶剂的品红色墨水、黄色墨水和黑色墨水这4种水性墨水。

另外，本发明的青色墨水，其适用于使用青色墨水、品红色墨水和黄色墨水的图像形成装置中，所述青色墨水、品红色墨水和黄色墨水分别至少含有水、水不溶性色料、包含该水不溶性色料的良溶剂和该水不溶性色料的不良溶剂的多个水溶性有机溶剂，其特征在于，当将该青色墨水中所包含的良溶剂的总含量(质量%)设为 $A_1$ 、不良溶剂的总含量(质量%)设为 $B_1$ 时， $B_1/A_1$ 为0.5~3.0，且在通过Bristow法求得的所述多个水溶性有机溶剂的各自的Ka值中显示出最大Ka值的水溶性有机溶剂为所述不良溶剂，并且，当将适用于所述图像形成装置的除青色墨水之外的任意水性墨水中所包含的良溶剂的总含量(质量%)设为A、不良溶剂的总含量(质量%)设为B时，满足下式(I)：

$$(B_1/A_1)/(B/A) < 1 \quad (I).$$

另外，如果从思想上概括本发明的技术要点的话，本发明是一种青色墨水，其为至少含有水、水不溶性色料、多个水溶性有机溶剂的水性墨水，其特征在于，该多个水溶性有机溶剂为上述水不溶性色料的良溶剂和上述水不溶性色料的不良溶剂，且通过Bristow法求得的上述多个水溶性有机溶剂的各自的Ka值中显示出最大Ka值的水溶性有机溶剂为上述不良溶剂，并且上述不良溶剂比上述良溶剂先行渗透到记录介质中，并有助于在记录介质表面侧的富含上述良溶剂的液体介质中的上述水不溶性色料的聚集。

通过该组成，能够得到如下效果：不必像现有的水性墨水那样，使墨水中大量含有由于在记录介质中扩散存在而无助于图像浓度、无用的色料。另外，能够使图像处于理想的状态。即，不

使记录介质的记录面上存在大量的色料，同时，在记录介质的内部，色料不会到达与记录面相反的面(双面记录成为可能)，其结果能够在记录介质的记录面侧形成图像浓度高、且均匀的图像。

另外，如果从思想上概括本发明的其它的技术要点的话，本发明是一种青色墨水，其适用于使用多个墨水形成图像的情况下，其特征在于，使该青色墨水中的不良溶剂和良溶剂的比例与除青色墨水之外的墨水中的不良溶剂和良溶剂的比例相比，相对更低。

通过该组成，在使用多个墨水形成图像的情况下，存在于记录介质的记录面上的青色墨水中的水不溶性色料比其它墨水中的水不溶性色料相对更少，因此，能够提高二次色等多次色图像的耐擦性。

根据本发明，能够提供一种青色墨水，其即使很少的墨水液滴量也具有足够大的面积因子，并且能够得到高图像浓度的图像，而且保存稳定性优异。另外，根据本发明的其它实施方式，可以提供一种青色墨水，其能够提高在使用多个显示出下述特性的墨水形成图像时的耐擦性，所述特性是即使很少的墨水液滴量也具有足够大的面积因子，并且能够得到高图像浓度的图像。另外，根据本发明的另一个实施方式，可以提供一种成套墨水，其即使很少的墨水液滴量也具有足够大的面积因子，并且能够得到高图像浓度的图像，而且保存稳定性优异。

## 附图说明

图1为表示喷墨记录装置的一个例子的立体简图。

图2为表示记录头的结构的一个例子的图。

图3为表示记录头的结构的一个例子的图。

图4为表示记录头的结构的一个例子的图。

图5为表示记录头的结构的一个例子的图。

图6为表示记录头的结构的一个例子的图。

图7为表示记录头的结构的一个例子的图。

图8为用于示意地说明本发明的水性墨水的墨滴着落到记录介质(普通纸)表面上时的状态的说明图,(a)表示着落前的状态、(b)表示刚刚着落后的状态、(c)表示点的形成过程中的状态、(d)表示点形成后的状态。

图9为用于示意地说明由青色墨水(B/A值小的墨水)和品红色墨水形成二次色时的形态的说明图,(a)表示着落前的状态、(b)表示刚刚着落后的状态、(c)表示点的形成过程中的状态、(d)表示点形成后的状态。

图10为用于示意地说明由青色墨水(B/A值大的墨水)和品红色墨水形成二次色时的形态的说明图,(a)表示着落前的状态、(b)表示刚刚着落后的状态、(c)表示点的形成过程中的状态、(d)表示点形成后的状态。

另外,图中的附图标记表示以下部件。

51: 供纸部; 52: 送纸辊; 53: 排纸辊; 61: 刮板; 62: 盖;  
63: 墨水吸收体; 64: 喷出恢复部; 65: 记录头; 66: 滑架; 67:  
导引轴; 68: 马达; 69: 皮带; 1300: 记录介质; 1301: 墨滴;  
1302: 墨点的外周; 1303: 墨点的中心部; 1304: 水不溶性色料;  
1305: 墨点; 1306: 水溶性有机溶剂和水; 1307: 不良溶剂; 1308:  
青色墨水; 1309: 青色墨水中的水溶性有机溶剂; 1310: 青色墨  
水中的水不溶性色料; 1311: 品红色墨水; 1312: 品红色墨水  
中的水溶性有机溶剂; 1313: 品红色墨水中的水不溶性色料; 1314:  
记录介质表面

## 具体实施方式

下面,通过列举用于实施本发明的最佳实施方式对本发明进

行更详细的说明。

首先，对本发明的不良溶剂和良溶剂进行说明。其定义将在后面详细描述，与用作色料的水不溶性色料的分散方法无关，将所述水不溶性色料对该水溶性有机溶剂的分散稳定性好的作为良溶剂，所述水不溶性色料对该水溶性有机溶剂的分散稳定性差的作为不良溶剂。

本发明涉及的水性墨水的特征在于，着眼于与水不溶性色料一起包含在墨水中的水溶性有机溶剂，将具有溶解或分散水不溶性色料的功能的水溶性有机溶剂分成对该水不溶性色料显示出上述不良溶剂的特性的水溶性有机溶剂以及对该水不溶性色料显示出上述良溶剂的特性的水溶性有机溶剂，将墨水中的不良溶剂和良溶剂的比例(B/A值)调整到特定的范围内来设计墨水。另外，本发明的墨水的另一个特征在于，除了水溶性有机溶剂采用上述特定的构成之外，在通过Bristow法求得的多个水溶性有机溶剂的各自的Ka值(测定方法如后所述)中显示出最大Ka值的水溶性有机溶剂为上述不良溶剂。

其结果是，墨水中的水不溶性色料的分散稳定性变得非常优异的同时，在记录介质特别是普通纸上进行打印的情况下，即使很少的墨水液滴量也具有充分大的面积因子。并且能够得到高图像浓度的图像，而且保存稳定性优异的墨水。

#### [图像形成的机理]

在此，针对本发明的图像形成的机理进行举例说明。本发明的水性墨水被打印到记录介质特别是普通纸上的情况下，根据如下所述的理由，可以认为能够得到非常优异的打印浓度和打印品质。

即，如图8(a)所示，当本发明的墨滴1301被打印到记录介质1300例如普通纸上的情况下，从墨水着落到记录介质上的瞬间开

始，墨水中的水、水不溶性色料的良溶剂和不良溶剂、水不溶性色料之间的比例发生变化。即，如图8(b)和(c)所示，可以认为：在墨滴1301着落到记录介质1300表面之后，随着墨滴固着到记录介质中，水蒸发的同时，墨水中的水溶性有机溶剂中Ka值高的不良溶剂1307比Ka值低的良溶剂先以近似圆形的形状在记录介质表面附近扩散，形成墨点。

图8的(b)~(d)是表示从墨水着落到记录介质1300上开始到固着为止的墨水的形态的示意图。着眼于该情况下的墨点的扩展状态，可以认为：与墨点的中心部1303相比，在墨水与纸的接触部分中的墨点的外周1302处的不良溶剂的浓度升高。其结果是墨点在记录介质表面附近以近似圆形的形状扩散，在该扩散过程中，不良溶剂1307的浓度相对于水不溶性色料显著增加。伴随于此，水不溶性色料的分散急剧地不稳定化，引起水不溶性色料的聚集或分散破坏。此时，在记录介质表面上边采取近似圆形的轮廓边扩散(参考图8(b))，引起水不溶性色料1304停留在记录介质1300的表面，导致在墨点的外缘部分犹如形成水不溶性色料的堤坝。这样，水不溶性色料的墨点形成正圆形，并且在该状态下被固定化在记录介质表面上(参考图8(c))。此时，水不溶性色料的墨点的形成已结束，但是墨水中的水溶性有机溶剂和水1306进一步扩散并呈放射状展开。亦即，在形成水不溶性色料的点之后，水溶性有机溶剂和水1306在记录介质表面附近继续扩散。接着，通过富含良溶剂的中央部分1303的水溶性有机溶剂的蒸发或渗透，在该部分也析出水不溶性色料，形成墨点1305(参考图8(c))。通过上述过程形成的图像即使很少的液滴量也具有足够大的面积因子，能够形成图像浓度高、有效抑制渗色的高品质的图像。

接着，本发明人认为：通过将所述组成的水性墨水也适用到除青色墨水之外的水性墨水，即，品红色墨水、黄色墨水、和黑

色墨水中，可以得到色彩平衡比现有的墨水更优异的图像。因此，本发明人改变各种颜色墨水的良溶剂和不良溶剂的比例，对形成于普通纸等上的图像所要求的各种性能进行了研究。结果确认：通过在除青色墨水之外的水性墨水，即品红色墨水、黄色墨水和黑色墨水中适用上述那样的水性墨水的组成，提高了所得到的图像的色彩平衡。

青色墨水通常明度低。因此，即使存在于记录介质表面上的水溶性色料的量相同，使用青色墨水所得到的图像与使用品红色墨水、黄色墨水得到的图像相比，让人感觉耐擦性差。结果是，使用青色墨水所得到的图像与其它色彩相比，表观上感觉耐擦性差。因此本发明人经过讨论后的结果确认：通过使青色墨水中的不良溶剂和良溶剂的比(B/A)值与其它色彩相比相对降低，能够减少在擦拭以绿色、黑色等二次色打印所得图像时产生的图像的磨损和空白部的污染。另外，如上所述，在本发明中，将上述表观上感觉差的耐擦试性成为“耐擦性差”。另外，在本发明中，将表观上耐擦性提高称为“耐擦性提高”。

本发明人对得到上述效果的理由推断如下。在此，使用图9和图10对得到上述效果的机理进行说明。图9(a)~(d)和图10(a)~(d)中，以使用青色墨水和其它墨水(在这里是品红色墨水)形成二次色(在这里是蓝色)图像的过程作为例子，示意地表示出从墨滴被施加到普通纸等记录介质上到形成图像的过程。图9为青色墨水的(B/A)值小于其它墨水(在这里是品红色墨水)的(B/A)值的情况，图10为青色墨水的(B/A)值大于其它墨水(在这里是品红色墨水)的(B/A)值的情况。

图9和图10的墨水向记录介质渗透的过程基本上与上述使用图8说明的过程的机理相同。可知存在如下倾向：青色墨水的(B/A)值越是比其它墨水的(B/A)值大，青色墨水中的水不溶性色料就越

容易在记录介质的更加表层部分析出。例如，如图9所示，青色墨水的(B/A)值比其它墨水(在这里是品红色墨水)的(B/A)值相对更小的情况下，青色墨水中的水不溶性色料与品红色墨水中的水不溶性色料相比，存在于沉入到记录介质深度方向的位置的比例增加。另一方面，如图10所示，在青色墨水的(B/A)值比其它墨水(在这里是品红色墨水)的(B/A)值相对更大的情况下，青色墨水中的水不溶性色料与品红色墨水中的水不溶性色料相比，存在于记录介质的表面附近的比例增加。进而，通过考虑各个墨水的打入时间差、在记录介质上被混合的墨水中的不良溶剂和良溶剂的比例等，可以使青色墨水中的水不溶性色料与其它墨水(在这里是品红色墨水)中的水不溶性色料相比存在于沉入到记录介质深度方向的位置。特别是在青色墨水的(B/A)值小于1.0、而且其它墨水(在这里是品红色墨水)的(B/A)值大于2.5的情况下，当在施加其它的墨水(在这里是品红色墨水)之后将青色墨水施加到记录介质上形成图像时，与使用不满足本发明的关系式(I)的青色墨水和其它墨水(在这里是品红色墨水)形成图像的情况相比，能够显著提高耐擦性。

进而，用手指擦拭青色墨水的(B/A)值和其它墨水(在这里是品红色墨水)的(B/A)值如上所述地进行设定而得到的2种图像，确认耐擦性的程度。其结果判定存在如下倾向：青色墨水中的水不溶性色料在记录介质的表面附近存在越多，即越是处于如图10那样的状态，则擦拭图像时所产生的图像的磨损和空白部的污染变得越显著。

本发明人对色料的特性和耐擦试性的关系进行了研究，结果发现，在墨水施加量有增多的倾向的二次色等的图像中，明度低的水不溶性色料在记录介质表面附近存在越多，则越是表观上感觉耐擦性变差。另外，在上述说明中，作为与青色墨水组合形成

二次色的墨水列举出品红色墨水，但是本发明并不限于此。

另外，在使用多个墨水形成多次色图像的情况下，将墨水施加到记录介质上的顺序为，如果明度低的墨水相对更早施加，则可以使水不溶性色料的大多数存在于沉入记录介质深度方向的位置，因而能够进一步提高耐擦性。

#### [良溶剂·不良溶剂的判定方法]

在上述推定的机理之下，本发明所使用的良溶剂和不良溶剂是基于能否良好地保持水不溶性色料的分散状态，即与水不溶性色料、或与水不溶性色料以及有助于其分散的物质(后述的分散剂、表面活性剂等)的关系来决定的。因此，调制本发明的水性墨水时，在选择良溶剂和不良溶剂的情况下，优选观察所使用的水不溶性色料的分散状态的稳定度，并根据其结果进行选择。于是，本发明人在与本发明效果的关联之下，对获得本发明效果的良溶剂和不良溶剂的判定基准进行了各种研究，结果发现下述判定方法是有效的。

首先，调制出水不溶性色料分散液，其含有50质量%作为判定对象的水溶性有机溶剂和45质量%的水，并且以分散状态含有该墨水中所使用的水不溶性色料5质量%。然后，在60℃下将所制得的分散液保存48小时，此时，该液体中的水不溶性色料的平均粒径与含有5质量%的上述水不溶性色料和95质量%的水的水分散液中的水不溶性色料的平均粒径相比增加了的认为是不良溶剂，另外，该分散液的水不溶性色料的平均粒径没有变化或者减小了的认为是良溶剂。

更具体来说，通过下述方法，判定所使用的水溶性有机溶剂对某不溶性色料来说是良溶剂还是不良溶剂。首先，调制出下述列举的2种分散液：含有作为判定对象的水溶性有机溶剂的某水不溶性色料的分散液A，以及该水不溶性色料的水分散液B。

分散液A: 是如下组成的水不溶性色料分散液, 所述组成是作为判定对象的水溶性有机溶剂的浓度为50质量%, 水不溶性色料的浓度或者水不溶性色料以及有助于其分散的物质的总量的浓度为5质量%, 水的浓度为45质量%。

水分散液B: 是如下组成的水不溶性色料的水分散液, 所述组成是水不溶性色料的浓度或者水不溶性色料以及有助于其分散的物质的总量的浓度为5质量%, 水的浓度为95质量%。

接着, 使用光导纤维粒子分析器(商品名: FPAR-1000; 大塚电子制造)等, 测定将上述分散液在60℃下保存48小时后冷却至常温时的分散液A的水不溶性色料的平均粒径。另外, 与上述相同地使用光导纤维粒子分析器, 测定上述水分散液B在未进行加温保存的状态下的水不溶性色料的平均粒径。并且, 将上述分散液A和水分散液B中的各个水不溶性色料的平均粒径值设为粒径(A)、粒径(B)时, 将它们的值按照如下定义判定为良溶剂和不良溶剂。

•不良溶剂: 在上述中, 粒径(A)比粒径(B)大的情况下, 将该作为判定对象的水溶性有机溶剂定义为不良溶剂。

•良溶剂: 粒径(A)与粒径(B)相同、或者粒径(A)比粒径(B)更小的情况下, 将该作为判定对象的水溶性有机溶剂定义为良溶剂。

使用经这样判定的良溶剂和不良溶剂调制出具有本发明组成的墨水, 其结果可以确认可得到上述那样良好的效果。

#### [水溶性有机溶剂的Ka值]

在本发明中, 除了水溶性有机溶剂采用上述特定的组成以外, 在通过Bristow法求得的多个水溶性有机溶剂的各自的Ka值中显示出最大Ka值的水溶性有机溶剂是不良溶剂的情况下, 能够体现出上述图像形成的机理。

在此, 就通过Bristow法求得的Ka值进行说明。该值用作显示液体对记录介质的渗透性的尺度。下面, 以墨水为例举例说明。

若以每 $1\text{m}^2$ 的墨水量 $V$ 表示墨水的渗透性, 则从喷出墨滴到经过预定时间 $t$ 后的墨水对记录介质的渗透量 $V(\text{mL}/\text{m}^2 = \mu\text{m})$ 是由下面所示的Bristow公式(式(1))表示的。

$$V=V_r+K_a(t-t_w)^{1/2} \quad \text{式(1)}$$

刚被施加到记录介质上的墨水, 其大部分立即被记录介质表面的凹凸部分(记录介质表面的粗糙部分)吸收, 而几乎未渗透到记录介质的内部(深度方向)。此期间的时间为接触时间( $t_w$ ), 在接触时间内被记录介质的凹凸部吸收的墨水量为 $V_r$ 。又, 在将墨水施加到记录介质上之后, 超过接触时间, 则与该超过了接触时间的的时间即 $(t-t_w)$ 的 $1/2$ 次方成比例的墨水量渗透到记录介质的内部(深度方向), 渗透量增加。 $K_a$ 为该增加部分的比例系数, 并取与渗透速度对应的值。另外,  $K_a$ 值可以使用利用Bristow法的液体动态渗透性试验装置(例如, 商品名: 动态渗透性试验装置S; 东洋精机制作所制造)等求得。

另外, 本发明的通过Bristow法求得的 $K_a$ 值是使用普通纸(例如采用电子照相方式的复印机或页式打印机(激光束打印机)或者采用喷墨记录方式的打印机用的PB纸(佳能公司制造), 作为采用电子照相方式的复印机用紙的PPC用紙等)作为记录介质测定的值。另外, 测定环境设定为通常的办公室等的环境, 例如温度 $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 、湿度 $40\% \sim 60\%$ 。

#### [水性墨水]

本发明的水性墨水, 必须使墨水成分中的水溶性有机溶剂在其与所使用水不溶性色料的关系上采用上述说明的组成, 但除此之外, 与现有的水性墨水相同的组成就可以。下面, 对于构成本发明的水性墨水的各个成分进行说明。

另外, 品红色墨水、黄色墨水以及黑色墨水只要是分别含有水、水不溶性色料、包含该水不溶性色料的良溶剂和该水不溶性

色料的不良溶剂的多个水溶性有机溶剂的墨水，就没有特别的限制，除了下述按色相分别记载的项目之外，其它优选采用与青色墨水相同的组成。

#### <水性介质>

对于构成本发明的水性墨水的水性介质进行说明。所述水性介质为水和水溶性有机溶剂的混合溶剂。在本发明的青色墨水中，通过前述方法将水溶性有机溶剂辨别为该水不溶性色料的良溶剂和不良溶剂。并且，基于该判定结果，必须适当选择水溶性有机溶剂进行混合以调制墨水，以使在水性墨水中至少混合存在良溶剂和不良溶剂，并且各个水溶性有机溶剂的含量在本发明规定的范围内，进而，通过Bristow法求得的多个水溶性有机溶剂的Ka值中显示出最大Ka值的水溶性有机溶剂为不良溶剂。

水溶性有机溶剂，具体来说，可以列举出例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇等碳原子数为1~4的烷基醇类；二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺类；丙酮、二丙酮醇等酮或酮醇类；四氢呋喃、二噁烷等醚类；聚乙二醇、聚丙二醇等聚亚烷基二醇类；乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、1,2,6-己三醇、硫二甘醇、己二醇、二乙二醇等亚烷基含2~6个碳原子的烷二醇类；聚乙二醇单甲醚乙酸酯等低级烷基醚乙酸酯；甘油；乙二醇单甲基(或乙基)醚、二乙二醇甲基(或乙基)醚、三乙二醇单甲基(或乙基)醚等多元醇的低级烷基醚类；N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。另外，水优选使用去离子水。

在本发明的青色墨水中，至少混合存在良溶剂和不良溶剂，并且选择水溶性有机溶剂以使Ka值最大的水溶性有机溶剂为不良溶剂，另外，当将相对于水性墨水的总质量的良溶剂的总含量(质量%)设为A、将相对于水性墨水的总质量的不良溶剂的总含量(质

量%)设为B时,将B/A调整到0.5~3.0。另外,本发明的青色墨水的优选的形态是上述B/A为0.5~1.0,进一步优选为0.6~1.0。

在此,对青色墨水中的不良溶剂和良溶剂的比例B/A与成套墨水所具备的其它颜色的水性墨水中的不良溶剂和良溶剂的比例B/A之间的关系进行说明。当将本发明的青色墨水中的不良溶剂和良溶剂的比例设为 $B_1/A_1$ 时,相对成套墨水所具备的除青色墨水以外的任意水性墨水中的不良溶剂和良溶剂的比例B/A的值,满足下式(I)。下式(I)表示本发明的青色墨水在成套墨水所具备的水性墨水中B/A值最小。

$$(B_1/A_1)/(B/A) < 1 \quad (I)$$

在本发明的优选的实施方式中,特别优选满足下式(I')

$$(B_1/A_1)/(B/A) < 0.6 \quad (I')$$

根据本发明人的详细研究,在水性墨水中所包含的良溶剂的含量较多的情况下,成为保存稳定性优异的水性墨水,但是特别是在记录介质为普通纸的情况下,难以得到高的图像浓度。另外,相反地,在水性墨水中所包含的良溶剂的含量较少的情况下,能够得到高的图像浓度,但是水性墨水的保存稳定性却不充分。

相对于此,如像上述那样控制墨水中的水溶性有机溶剂的良溶剂和不良溶剂的比例,可以同时实现水性墨水的保存稳定性和高图像浓度。另外,如前所述,在决定墨水中所含有的各水溶性有机溶剂时,通过控制作为表示对记录介质的渗透性的尺度的通过Bristow法求得的Ka值的值,即使很少的墨水液滴量也具有充分大的面积因子,并且能够实现高的图像浓度,可以实现这些以往不能得到的效果。

在本发明的成套墨水所具备的除青色墨水之外的品红色墨水、黄色墨水和黑色墨水中,优选至少混合存在良溶剂和不良溶剂,且选择水溶性有机溶剂以使Ka值最大的水溶性有机溶剂为不

良溶剂。另外，当将各个相对于水性墨水的总质量的良溶剂的总含量(质量%)设为A、不良溶剂的总含量(质量%)设为B时，B/A优选为 $0.5\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2} \sim 3.0\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ ，进一步优选B/A为 $0.5\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2} \sim 1.0\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ ，特别优选B/A为 $0.6\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2} \sim 1.0\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 。

在此，对于品红色墨水、黄色墨水和黑色墨水中的不良溶剂和良溶剂的比例B/A与成套墨水所具备的其它颜色的水性墨水中的不良溶剂和良溶剂的比例B/A之间的关系进行说明。另外，将品红色墨水中的B/A的值设为 $B_2/A_2$ ，将黄色墨水中的B/A的值设为 $B_3/A_3$ ，将黑色墨水中的B/A的值设为 $B_4/A_4$ 。此时，在各种颜色的水性墨水中，优选满足如下公式。

· 品红色墨水

$$0.6 \cong (B_2/A_2)/(B/A) < 1.8 \quad (\text{II})$$

· 黄色墨水

$$0.6 \cong (B_3/A_3)/(B/A) < 1.8 \quad (\text{III})$$

· 黑色墨水

$$0.6 \cong (B_4/A_4)/(B/A) < 1.8 \quad (\text{IV})$$

另外，在上式(II)~(IV)中的B/A为成套墨水所具备的除该水性墨水以外的任意水性墨水中所包含的不良溶剂和良溶剂的比例B/A。即，优选对于成套墨水所具备的该水性墨水以外的任何水性墨水来说也满足上述公式。上式(II)~(IV)的各式中，最左边的值0.6特别优选为0.8，上式(II)~(IV)的各式中，最右边的值1.8特别优选为1.3。

另外，根据本发明人的研究，从进一步提高所形成的记录图像的品质观点出发，优选调整为水性墨水的Ka值小于1.5，进一步优选调整为0.2以上小于1.5。即，如果是水性墨水的Ka值小于1.5的组成，则在水性墨水渗透到记录介质中的过程的早期阶段，

发生固液分离，能够形成渗色极少的高品质的图像。

本发明的水性墨水中的水溶性有机溶剂的含量并没有特别的限制，但相对于墨水的总质量，优选为3质量%~50质量%的范围，进一步优选为10质量%~35质量%的范围。另外，水性墨水中的水的含量(质量%)，相对于墨水总质量，优选为50质量%~95质量%的范围，进一步优选为60质量%~95质量%的范围。

另外，在本发明的水性墨水中，从能够同时满足高图形浓度和保存稳定性的观点出发，更优选不良溶剂的总含量(质量%)相对于墨水的总质量为4质量%以上的情况。另外，不良溶剂的总含量(质量%)相对于墨水总质量优选为37.5质量%以下，进一步优选为5质量%~20质量%。

#### <水不溶性色料>

对于构成本发明的水性墨水的水不溶性色料进行说明。构成本发明的水性墨水的水不溶性色料，可以与其分散方式无关地使用任意的水不溶性色料。其中，特别优选使用颜料。颜料具体来说可以是例如使用分散剂、表面活性剂的所谓树脂分散型的颜料(树脂分散型颜料)、表面活性剂分散型的颜料，也可以是提高颜料自身的分散性而可以不使用分散剂等进行分散的微胶囊型颜料、在颜料颗粒表面导入了亲水性基团的所谓自分散型的颜料(自分散型颜料)、另外还可以使用在颜料颗粒的表面化学键合有含有高分子的有机基团的改性的颜料(聚合物键合型自分散颜料)等。当然，还可以组合使用这些分散方法不同的颜料。

另外，本发明的水不溶性色料是上述树脂分散型颜料、自分散型颜料、聚合物键合型自分散颜料等水不溶性色料在水性介质中分散的状态的物质。即，本发明的水不溶性色料的良溶剂和不良溶剂是指树脂分散型颜料、自分散型颜料、聚合物键合型自分散颜料等的良溶剂和不良溶剂，这是不言而喻的。下面，对于可

用于本发明的水不溶性色料进行说明。

在本发明的水性墨水中，水不溶性色料的含量(质量%)相对于墨水的总质量优选为0.1质量%~15.0质量%，进一步优选为1.0质量%~10.0质量%。

(颜料)

本发明的水性墨水中所能够使用的颜料并没有特别的限制，可以使用下述列举的任何颜料。

黑色墨水中所使用的颜料适合为炭黑。可使用例如炉黑、灯黑、乙炔黑、槽法炭黑等炭黑的任何一种。具体来说可以使用例如Raven 7000、Raven 5750、Raven 5250、Raven 5000 ULTRA、Raven 3500、Raven 2000、Raven 1500、Raven 1250、Raven 1200、Raven 1190 ULTRA-II、Raven 1170、Raven 1255(以上由Columbia公司制造)、Black Pearls L、Regal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400、Monarch 2000、Valcan XC-72R(以上由Cabot公司制造)、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex 140V、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4(以上由Degussa公司制造)、No.25、No.33、No.40、No.47、No.52、No.900、No.2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100(以上由三菱化学制造)等市售品。另外，也可以使用为了本发明另外新调制的炭黑。然而，本发明并不限于这些，可以使用任意现有公知的炭黑。另外，并不限于炭黑，也可以使用磁铁矿、铁氧化物等磁性体微粒、钛黑等作为黑色颜料。

黑色墨水以外的其它墨水中所使用的颜料颗粒可以列举出各种有机颜料颗粒。有机颜料具体可以列举出甲苯胺红、甲苯胺紫红、汉撒黄、联苯胺黄、吡唑啉酮红等不溶性偶氮颜料、立索尔红、赫里奥枣红、颜料猩红、永久红2B等可溶性偶氮颜料、茜素、阴丹士林、硫靛紫红等由瓮染料得到的衍生物、酞菁蓝、酞菁绿等酞菁系颜料、喹吡啶酮红、喹吡啶酮品红等喹吡啶酮系颜料、芘红、芘猩红等芘系颜料、异吲哚啉酮黄、异吲哚啉酮橙等异吲哚啉酮系颜料、苯并咪唑酮黄、苯并咪唑酮橙、苯并咪唑酮红等咪唑酮系颜料、皮葱酮红、皮葱酮橙等皮葱酮系颜料、靛系颜料、缩合偶氮系颜料、硫靛系颜料、二酮基吡咯并吡咯系颜料、黄烷士林黄、酰胺黄、喹酞酮黄、镍偶氮黄、铜偶氮次甲基黄、perinone橙、葱酮橙、二葱醌红、二噁嗪紫等。当然，并不限于这些，也可以使用其它有机颜料。

另外，如果以染料索引(C.I.)来表示能够在本发明中使用的有机颜料，可以列举出例如下述颜料。

C.I.颜料黄12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、97、109、110、117、120、125、128、137、138、147、148、150、151、153、154、166、168、180、185等

C.I.颜料橙16、36、43、51、55、59、61、71等

C.I.颜料红9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、175、176、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、254、255、272等

C.I.颜料紫19、23、29、30、37、40、50等

C.I.颜料蓝15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、60、64等

C.I.颜料绿7、36等

C.I.颜料褐23、25、26等

(树脂分散型颜料)

可用于本发明的水性墨水中的水不溶性色料，如上所述可使用利用分散剂的树脂分散型颜料。在该情况下，用于分散如上述列举的疏水性颜料的表面活性剂、树脂分散剂等化合物是必要的。

表面活性剂优选阴离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂。阴离子系表面活性剂的具体例子可以列举出脂肪酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、二烷基硫代琥珀酸盐、烷基磷酸酯盐、萘磺酸甲醛缩合物、聚氧乙烯烷基硫酸酯盐、以及这些的取代衍生物等。另外，非离子系表面活性剂的具体例子，可以列举出聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、山梨聚糖脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨聚糖脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、甘油脂肪酸酯、氧乙烯氧丙烯嵌段共聚物、以及这些的取代衍生物等。

树脂分散剂的具体例子，可以列举出选自苯乙烯及其衍生物、乙烯基萘及其衍生物、 $\alpha,\beta$ -烯属不饱和羧酸的脂肪醇酯等、丙烯酸及其衍生物、马来酸及其衍生物、衣康酸及其衍生物、富马酸及其衍生物、醋酸乙烯酯、乙烯基醇、乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺、及其衍生物等中的至少2种单体(其中至少1种为亲水性单体)所形成的嵌段共聚物、无规共聚物和接枝共聚物、以及这些的盐等。另外，也可以并用嵌段共聚物和无规共聚物等。

#### (微胶囊型颜料)

可用于本发明的水性墨水中的水不溶性色料，如上所述可使用以有机高分子类包覆水不溶性色料而微胶囊化的微胶囊型颜料。以有机高分子类包覆水不溶性色料而微胶囊化的方法，可以列举出化学制法、物理制法、物理化学方法、机械制法等。具体来说，可以列举出界面聚合法、原位(in-situ)聚合法、液中硬化被覆法、凝聚(相分离)法、溶液干燥法、融化分散冷凝法、空气悬浮被覆法、喷雾干燥法、酸析法、转相乳化法等。

作为构成微胶囊的壁膜物质的材料所使用的有机高分子类的具体例子可以列举出例如聚酰胺、聚氨酯、聚酯、聚脲、环氧树脂、聚碳酸酯、尿素树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、多糖类、明胶、阿拉伯橡胶、葡聚糖、酪蛋白、蛋白质、天然橡胶、羧基聚甲烯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚醋酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、纤维素、乙基纤维素、甲基纤维素、硝基纤维素、羟乙基纤维素、醋酸纤维素、聚乙烯、聚苯乙烯、(甲基)丙烯酸的聚合物或共聚物、(甲基)丙烯酸酯的聚合物或共聚物、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、藻酸钠、脂肪酸、石蜡、蜂蜡、白蜡、固化牛油、巴西棕榈蜡、白蛋白等。其中,优选具有羧酸基或磺酸基等阴离子性基团的有机高分子类。另外,非离子性有机高分子的具体例子可以列举出例如聚乙烯醇、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、聚丙二醇单甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯或它们的(共)聚合物、2-噁唑啉的阳离子开环聚合物等。特别是,聚乙烯醇的完全皂化物由于具有水溶性低、容易在热水中溶解而不易在冷水中溶解的性质,故特别优选。

在选择转相法或酸析法作为微胶囊化的方法的情况下,构成微胶囊的壁膜物质的有机高分子类使用阴离子性有机高分子类。

转相法是如下所述的方法:使用对水具有自分散能力或溶解能力的阴离子性有机高分子类与自分散性有机颜料或自分散型炭黑等色料的复合物或复合体、或者自分散性有机颜料或自分散型炭黑等色料、固化剂和阴离子性有机高分子类的混合物作为有机溶剂相,在该有机溶剂相中加入水或者将该有机溶剂相加入到水中,边进行自分散(转相乳化)化边进行微胶囊化。另外,在转相法中,可以通过在有机溶剂相中混入用于墨水的水溶性有机溶剂或添加剂进行制造。特别是,从能够直接制造墨水用的分散液的观点

点出发，优选混入墨水的水性介质。

酸析法是如下所述的方法。首先，通过由如下工序构成的制造方法得到含水饼，所述工序为：以碱性化合物中和含有阴离子性基团的有机高分子类的阴离子性基团的一部分或全部，在水性介质中与自分散型有机颜料或自分散型炭黑等色料一同混炼的工序，以及使用酸性化合物将pH调整为中性或酸性而使含阴离子性基团的有机高分子类析出并固着在颜料上的工序。然后，通过使用碱性化合物中和阴离子性基团的一部分或全部，使上述含水饼微胶囊化的方法。通过酸析法，可以制造微细的包含大量颜料的阴离子性微胶囊化颜料。

另外，在上述列举的微胶囊化时所使用的有机溶剂的具体例子，可以列举出例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等烷基醇类；苯、甲苯、二甲苯等芳烃类；醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯等酯类；氯仿、二氯乙烷等氯化烃类；丙酮、甲基异丁基酮等酮类；四氢呋喃、二噁烷等醚类；甲基溶纤剂、丁基溶纤剂等溶纤剂类等。

另外，也可以通过离心分离或过滤等将由上述方法制得的微胶囊从这些有机溶剂中一次分离，将其与水和必要的溶剂一起搅拌，进行再次分散，制成目标的微胶囊型颜料。通过上述方法得到的微胶囊型颜料的平均粒径优选为50nm~180nm。

#### (自分散型颜料)

可用于本发明的水性墨水中的水不溶性色料，如上所述可以使用提高颜料本身的分散性、不使用分散剂等也能够分散的自分散型颜料。自分散型颜料优选亲水基团直接或者通过其它原子团化学键合到颜料颗粒表面上。例如，导入到颜料颗粒表面上的亲水性基团适合使用选自 $-COOM_1$ 、 $-SO_3M_1$ 和 $-PO_3H(M_1)_2$ (式中的 $M_1$ 表示氢原子、碱金属、铵或有机铵)所组成的组中的基团等。另外，上述其它原子团可以适合使用碳原子数为1~12的亚烷基、

取代或未取代的亚苯基、或者取代或未取代的亚萘基等。此外，也适合使用通过如下所述的方法等得到的表面氧化处理型的自分散型颜料，所述方法是：使用次氯酸钠对炭黑进行氧化处理的方法；通过水中臭氧处理对炭黑进行氧化的方法；在实施了臭氧处理之后通过氧化剂进行湿式氧化，对炭黑表面进行改性的方法。

#### (聚合物键合型自分散型颜料)

可用于本发明的水性墨水中的水不溶性色料，如上所述可以使用提高颜料本身的分散性、不使用分散剂也能够分散的聚合物键合型自分散型颜料。所述聚合物键合型自分散颜料优选使用包含如下所述反应物的物质，该反应物是直接或通过其它原子团化学键合到颜料的表面上的官能团与离子性单体和疏水性单体的共聚物之间的反应物。这是由于可以适当改变作为在表面改性的情况下所使用的共聚物的形成材料的离子性单体和疏水性单体的共聚比例，由此可以适当调整被改性的颜料的亲水性。另外，由于可以适当改变所使用的离子性单体和疏水性单体的种类、两者的组合，因此能够对颜料表面赋予各种特性。

#### [官能团]

聚合物键合型自分散颜料的官能团直接或者通过其它原子团化学键合到颜料表面上。上述官能团用于通过与后述共聚物的反应而构成有机基团，官能团的种类可以与所述共聚物所持有的官能团相关联来选择。关于官能团和共聚物的反应，考虑到该颜料是分散到水性介质中的，优选是形成不发生水解的键例如酰胺键等的反应。因此，通过官能团使用氨基、并使共聚物持有羧基，可以通过酰胺键将共聚物导入到颜料颗粒表面。或者，通过官能团使用羧基、并使共聚物持有氨基，也能够与上述相同地通过酰胺键将共聚物导入到颜料颗粒表面。

在此，化学键合到颜料表面上的官能团可以直接结合到颜料

表面上，或者可以通过其它原子团结合到颜料表面上。但是，在将分子量较大的共聚物导入到颜料表面上的情况下，为了避免共聚物彼此之间的立体位阻，官能团优选通过其它原子团导入到颜料表面。另外，所谓其它原子团只要是多价的元素或有机基团，就没有特别的限制。但是，基于上述理由，从控制官能团到颜料表面的距离的观点出发，优选使用例如2价有机残基。2价有机残基的具体例子可以列举出亚烷基和亚芳基(亚苯基)等。

更具体地说，例如后述的实施例中，通过使颜料与氨基苯基(2-磺乙基)砒反应，在颜料表面导入氨基苯基(2-磺乙基)磺基，然后，通过使五亚乙基六胺的氨基与氨基苯基(2-磺乙基)磺基反应，导入作为官能团的氨基。这种情况下，氨基通过包含苯基(2-磺乙基)的原子团化学键合到颜料表面。当然，本发明并不限于这些。

#### (共聚物)

离子性单体与疏水性单体的共聚物优选例如具有阴离子性的阴离子性共聚物、或者具有阳离子性的阳离子性共聚物。

上述阴离子性共聚物的例子可以列举出疏水性单体与阴离子性单体的共聚物、或者它们的盐等。

上述疏水性单体的具体例子，可以列举出苯乙烯、乙烯基萘、甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸2-三甲基硅氧基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸对甲苯酯、甲基丙烯酸山梨醇酯、丙烯酸甲酯等丙烯酸烷基酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苯甲酯、丙烯腈、丙烯酸2-三甲基硅氧基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸对甲苯酯、丙烯酸山梨醇酯等。另外，上述阴离子性单体的具体例子可以列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸等。当然，本发明并不限于这些。

阴离子性单体与疏水性单体的阴离子性共聚物是由选自上述列举的疏水性单体中的任意一种与选自上述列举的阴离子性单体中的至少1种这至少2种以上的单体形成的。上述阴离子性共聚物可以列举出嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物、或者它们的盐等。

该阴离子性共聚物，其酸价优选在100~500的范围，且酸价的偏差优选为平均酸价的20%以内。在酸价高于上述范围的情况下，由于颜料表面的亲水性变得过高，打印后的墨水中的水和溶剂留在颜料表面，在向记录介质打印后的耐擦性的出现变迟。另外，在酸价低于上述范围的情况下，颜料表面的亲水性变得过低，颜料难以稳定地分散在墨水中。

另外，上述阴离子性共聚物的盐可以列举出钠、锂、钾等碱金属盐，除此之外还有铵盐、烷基胺盐、烷醇胺盐等。另外，这些盐可以单独使用，也可以适当组合多种使用。

其次，上述阳离子性共聚物的例子可以列举出疏水性单体与阳离子性单体的共聚物、或者它们的盐等。

疏水性单体可以使用此前所列举的单体。另外，所述阳离子性单体的具体例子可以列举出烯丙胺、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、N-乙基哌啶、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺以及二甲基丙烯酰胺等。当然，本发明并不限于这些。

阳离子性单体与疏水性单体的阴离子性共聚物可以是由选自此前所列举的疏水性单体中的任意一种与选自上述列举的阳离子性单体中的至少1种这至少2种以上的单体形成的。上述阳离子性共聚物可以列举出嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物、或者这些的盐等。

该阳离子性共聚物，其胺价优选在100~500的范围，且胺价的偏差为平均胺价的20%以内。胺价是指中和1g试样，对应于酸价以KOH的mg数表示的值。

另外，上述阳离子性共聚物的盐可以列举出醋酸、盐酸、硝酸等。另外，这些盐可以单独使用或者适当组合多种使用。

上述说明的阴离子性或阳离子性共聚物，其重均分子量(Mw)优选在1000~20000的范围，进一步优选在3000~20000的范围。另外，阳离子性共聚物片段的多分散度Mw/Mn(重均分子量Mw、数均分子量Mn)优选为3以下。这样的阴离子性或阳离子性共聚物的质量，在墨水中，相对于由上述共聚物表面改性的颜料颗粒的质量，其含有率优选为5%~40%。另外，在共聚物的多分散度大的情况下，共聚物的分子量分布变宽，难以表现出基于共聚物分子量的上述性质，因此，共聚物的分子量分布集中的是优选的。

接着，以炭黑为例，对于在颜料颗粒表面化学键合有机基团而对颜料进行改性的方法进行说明。此时所能够使用的方法只要是使颜料颗粒表面的官能团、或者在颜料颗粒的表面导入官能团后使这些官能团与由离子性单体和疏水性单体形成的共聚物键合，从而使上述共聚物化学键合到颜料颗粒表面上的方法就可以，可以是通常使用的任何方法，没有特别的限制。

这些方法的具体例子例如可以使用下面列举的方法：在炭黑等颜料颗粒的表面上导入多亚乙基亚胺等，通过重氮化反应，在其末端官能团上键合具有氨基的由离子性单体和疏水性单体形成的共聚物的方法；或者通过重氮化反应，在炭黑等颜料颗粒表面上键合分子内具有氨基和羧基的共聚物的方法等。其它方法中最典型的例子是WO 01/51566 A1所公开的方法。

在上述方法中，例如，在将阴离子性共聚物化学键合到炭黑颗粒表面上的情况下，包括如下3个工序。

•第1工序：由重氮化反应，在炭黑上加成氨基苯基(2-磺乙基)磺基(APSES)的工序。

•第2工序：在实施了APSES处理的炭黑上加成多亚乙基亚胺、五亚乙基六胺(PEHA)的工序。

•第3工序：加上疏水性单体与具有羧基的离子性单体的共聚物的工序。

在上述第2工序中，通过使第1工序中化学键合到炭黑表面的苯基(2-磺乙基)磺基与APSES的氨基反应，导入作为化学键合到炭黑表面上的官能团的氨基。然后，在上述工序3中，通过例如使共聚物的离子性单体部分所具有的羧基的一部分与氨基反应以形成酰胺键，从而借助包含APSES的残基苯基(2-磺乙基)和PEHA的残基的原子团将共聚物导入炭黑表面。

另外，在上述方法中，例如，在将阳离子性共聚物化学键合到炭黑颗粒表面上的情况下，包括如下2个工序。

•第1工序：由重氮化反应，在炭黑上加成氨基苯基(2-磺乙基)磺基(APSES)的工序。

•第2工序：加上疏水性单体与阳离子性单体的共聚物的工序。

在上述第1工序中，作为化学键合到炭黑表面上的官能团导入磺基。然后，在上述工序2中，通过例如使共聚物的离子性单体部分所具有的氨基的一部分与磺基反应(亲核取代)，可以借助包含APSES的残基苯基(2-磺乙基)的原子团将共聚物导入到炭黑表面。

#### <其它成分>

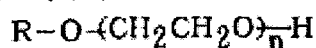
本发明的水性墨水，为了保持保湿性，除了上述成分之外，还可以使用尿素、尿素衍生物、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷等保湿性固体成分作为墨水成分。尿素、尿素衍生物、三羟甲基丙烷等保湿性固体成分在水性墨水中的含量通常是相对于墨水的总

质量为0.1质量%~20.0质量%，进一步优选在3.0质量%~10.0质量%的范围。

另外，在本发明的水性墨水中，除了上述成分之外，还可以根据需要含有表面活性剂、pH调节剂、防锈剂、防腐剂、防霉剂、抗氧化剂、抗还原剂、蒸发促进剂、螯合剂等各种添加剂。

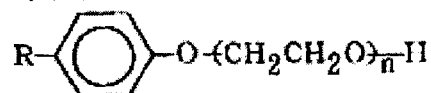
在本发明的水性墨水中，为了调整表面张力、改善喷出性，优选添加非离子系表面活性剂。非离子系表面活性剂的具体例子可以列举出具有下述结构式(1)~(4)的任何结构的化合物。

结构式(1)



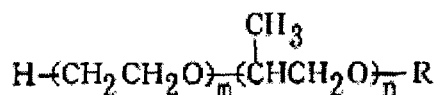
(结构式(1)中，R为烷基，n为整数。)

结构式(2)



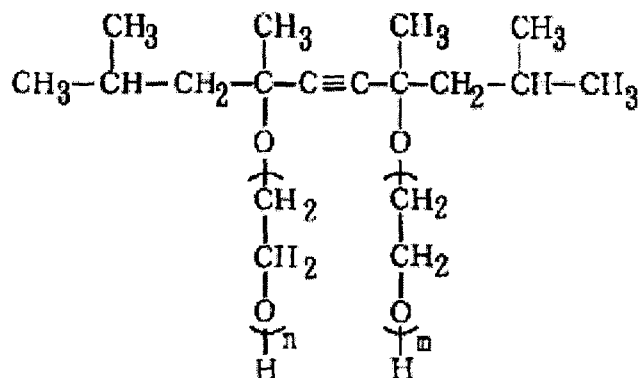
(结构式(2)中，R为烷基，n为整数。)

结构式(3)



(结构式(3)中，R为氢原子或烷基，m和n分别为整数。)

结构式(4)



(结构式(4)中，m和n分别为整数。)

上述结构式(1)中，R优选为碳原子数为8~21的直链或支链烷

基， $n$ 优选为5~40的整数。另外，还可以使用 $R$ 和/或 $n$ 的值不同的2种以上化合物的混合物。

上述结构式(2)中， $R$ 优选为碳原子数为8~21的直链或支链烷基， $n$ 优选为5~40的整数。另外，还可以使用 $R$ 和/或 $n$ 的值不同的2种以上化合物的混合物。

在上述结构式(3)中， $m$ 优选为1~10的整数、 $n$ 优选为1~10的整数。另外， $m$ 表示环氧乙烷单元数， $n$ 表示环氧丙烷单元数，可以是嵌段共聚物、交替共聚物、无规共聚物中的任一种。还可以使用 $m$ 和/或 $n$ 的值不同的2种以上化合物的混合物。

在上述结构式(4)中， $m$ 优选为1~10的整数、 $n$ 优选为1~10的整数。还可以使用 $m$ 和/或 $n$ 的值不同的2种以上化合物的混合物。

具有上述结构式(1)~(4)的任何结构的化合物在水性墨水中的含量优选相对于水性墨水的总质量为0.05质量%~5质量%，进一步优选为0.1质量%~2质量%。

#### <墨水的物性>

由如上述说明那样的构成成分组成的本发明中所使用的水性墨水，优选具有能够从喷墨记录头良好地喷出的特性。基于从喷墨记录头的喷出性的观点，墨水的特性优选为：例如其粘度为1~15mPa·s、表面张力为25mN/m(dyne/cm)以上，进一步优选粘度为1~5mPa·s、表面张力为25~50mN/m(dyne/cm)。

#### [成套墨水]

本发明的青色墨水适合与如下所述的品红色墨水、黄色墨水、和黑色墨水组合而形成具有4种水性墨水的成套墨水，所述品红色墨水、黄色墨水、和黑色墨水分别含有水、水不溶性色料、包含该水不溶性色料的良溶剂和该水不溶性色料的不良溶剂的多个水溶性有机溶剂。

另外，本发明中所谓的成套墨水只要是由多个墨水组合而成

的，就可以是下述列举的任何形态。例如，分别容纳有青色墨水、品红色墨水、黄色墨水、黑色墨水的罐成为一体的结构的墨水罐或其带喷墨头的墨水罐所构成的成套墨水，或者分别容纳有青色墨水、品红色墨水、黄色墨水的罐成为一体的结构的墨水罐或其带喷墨头的墨水罐所构成的成套墨水，或者，容纳有上述墨水的各自单独的墨水罐对记录装置可装拆地构成的结构的成套墨水等。无论是哪一种形态，在本发明中，是将本发明的单个墨水的特性相对于所使用的(在记录装置内或者以墨罐的形式)其它墨水加以相对规定的成套墨水，并不限于上述这些形态，可以是任意变换的形态。

#### [喷墨记录方法、记录单元、墨盒和喷墨记录装置]

在图1中，示出喷墨记录装置的一个例子。在图1中，附图标记61为作为清洁部件的刮板，其一端通过刮板保持部件被保持固定，采取悬臂形态。刮板61被配置在与记录头65所确定的记录区域相邻的位置上，另外，在本例子的情况下，以突出到记录头65的移动路径中的状态被保持。

附图标记62为记录头65的突出口面的盖，其具备如下结构：配置在与刮板61相邻的原始位置上，并沿着与记录头65的移动方向垂直的方向移动，从而与墨水喷出口面抵靠，并将其盖住。另外，附图标记63为与刮板61相邻设置的墨水吸收体，与刮板61同样，以突出到记录头65的移动路径中的状态被保持。由上述刮板61、盖62和墨水吸收体63构成喷出恢复部64，通过刮板61和墨水吸收体63除去喷出口面的水分、灰尘等。另外，通过盖并利用未图示的泵抽吸位于记录头的各个墨水喷出口的墨水，构成使记录头恢复本来的墨水喷出性能的恢复系统。

附图标记65是具备喷出能量生成部件并配有喷出口的、将墨水喷出到与喷出面相对的记录介质上进行记录的记录头，附图标

记66是用于搭载记录头65并使记录头65移动的滑架。滑架66与导引轴67可滑动地卡合，滑架66的一部分与由马达68驱动皮带69连接在一起(未图示)。由此，滑架66可沿着导引轴67移动，可以在记录头65所确定的记录区域及与其相邻的区域内进行移动。

附图标记51是用于插入记录介质的供纸部，附图标记52是由未图示的马达驱动的送纸辊。借助于这样的结构，记录介质被送到与记录头65的喷出口面相对的位置，并随着记录的进行其被排纸到配有排纸辊53的排纸部。在上述结构中，记录头65终止记录回到原始位置时，喷出恢复部64的盖62从记录头65的移动路径中退避，而刮板61突出到移动路径中。结果是，记录头65的喷出口被清洁。

另外，在盖62抵靠到记录头65的喷出口面上而将其盖住的情况下，盖62以突出到记录头的移动路径中的方式移动。在记录头65从原始位置向记录开始位置进行移动的情况下，盖62和刮板61位于与上述清洁时的位置相同的位置。其结果是，在该移动中，记录头65的喷出口面也被清洁。上述记录头向原始位置的移动不仅在记录结束时和喷出恢复时发生，而且在记录头为了进行记录而在记录区域进行移动的期间以规定的间隔向与记录范围相邻的原始位置移动，并随着该移动进行上述清洁。

#### [图像形成方法]

下面，通过列举具体例子对本发明的图像形成方法进行说明。本发明的图像形成方法是如下方法：使用黑色墨水与至少1种颜色的彩色墨水以喷墨记录方式在普通纸等记录介质上进行记录，其特征在于，当形成黑色墨水所形成的图像与彩色墨水所形成的图像相邻而成的图像时，进行施加黑色墨水的扫描形成图像之后，在形成有该图像的区域进行施加彩色墨水的扫描。下面对于具体的方法进行说明。

图2是实施本发明的图像形成方法时所使用的记录头的一个例子。记录头如图2所示，具有用于喷出黑色墨水的喷出口列(Bk)和分别用于喷出作为彩色墨水的青色(C)、品红色(M)和黄色(Y)3种颜色的墨水的喷出口列。

在本发明的图像形成方法中，在形成全色图像的情况下，优选使用用于喷出黑色墨水的黑色墨水用喷出口列和用于喷出彩色墨水的彩色墨水喷出口列在副扫描方向上错开配置了的记录头。具体来说，例如，当使用图2所示的记录头进行图像形成时，在形成仅为黑色的图像的情况下，使用黑色墨水用喷出口列整个区域，在形成黑色图像与彩色图像混合存在的全色图像的情况下，优选黑色墨水使用黑色墨水用喷出口列的a部分、而C、M和Y的彩色墨水使用彩色墨水用喷出口列的b部分来形成图像。下面，对于形成黑色图像与彩色图像混合存在的图像的情况进行更详细的说明。

图2是可以用于本发明的记录头的一个例子。记录头具备：用于喷出黑色墨水的喷出口列(Bk)和分别用于喷出青色(C)、品红色(M)和黄色(Y)3种颜色彩色墨水的喷出口列。首先，使用黑色墨水用喷出口列的a部分，沿着图中的横向(主扫描方向)扫描打印头，从而以一次通印(one pass printing)，在记录介质上形成黑色图像。接着，在图中的纵向(副扫描方向)上将记录介质移送a距离，在下一打印头的主扫描的往方向的过程中，使用彩色墨水用喷出口列的b部分，在此前由黑色墨水用喷出口列的a部分形成的图像区域，以一次通印，在记录介质上形成彩色图像。此时，黑色墨水喷出口列的a部分在下一区域形成图像。通过重复该操作，进行黑色图像与彩色图像混合存在的图像的形成。

图3是可以用于本发明的记录头的另一个例子。在图3中，也与图2的情况相同，黑色墨水使用黑色墨水用喷出口列的a部分，而C、M和Y的彩色墨水使用相当于彩色墨水用喷出口列的整个区

域的b部分，与上述同样地进行黑色图像与彩色图像混合存在的图像的形成。

图4是可以用于本发明的记录头的另一个例子。在图6中，与图2的情况同样地，黑色墨水使用黑色墨水用喷出口列的a部分，而C、M和Y的彩色墨水使用相当于彩色墨水用喷出口列的整个区域的b部分，进行黑色图像与彩色图像混合存在的图像的形成。在此，在图4所示的记录头中，在黑色墨水用喷出口列的a部分与彩色墨水用喷出口列的b部分之间，隔开1次份的送纸量a'份的距离。因此，在该结构的记录头中，从黑色图像的形成到彩色图像的形成之间，多出往复1次扫描份的时间差。因此，图4所示的记录头与图3所示的记录头的结构相比，是对黑色图像和彩色图像之间的渗色的抑制更有利的结构。

图5是可以用于本发明的记录头的另一个例子。如图5所示的记录头那样，使用黑色墨水用喷出口列和彩色墨水用喷出口沿着副扫描方向依次排列成一列的记录头的情况下，相应于送纸，在形成黑色图像之后形成彩色图像。

图6是可以用于本发明的记录头的另一个例子。在图6所示的记录头中，彩色墨水用喷出口列沿着主扫描方向分别对称设置有青色墨水(C1、C2)、品红色墨水(M1、M2)、黄色墨水(Y1、Y2)各两列，以使彩色墨水的打入顺序在主扫描方向的往方向和复方向中相同。其结果是，在黑色图像与彩色图像混合存在的图像的形成中，能够进行双向打印。这种情况下，首先使用黑色墨水用喷出口列的a部分形成黑色图像，接着，沿着副扫描方向将记录介质移送a份距离，在下一打印头中的主扫描的复方向的过程中，使用彩色墨水用喷出口列的b部分，在此前由黑色墨水用喷出口列的a部分形成的图像区域，以一次通印，在记录介质上形成彩色图像。此时，黑色墨水用喷出口列的a部分在下一区域形成图像。通过重

复该操作，进行黑色图像与彩色图像混合存在的图像的形成。

如图6所示的与双向打印相对应的记录头，也与图4中所说明的记录头同样地采用如下构成：配置成在黑色墨水用喷出口列的a部分与彩色墨水用喷出口列的b部分之间，隔开1次份的送纸量a'份距离(参考图7)，在从黑色图像的形成到彩色图像的形成之间，设置往复1次扫描份的时间差，从而对黑色图像和彩色图像之间的渗色的抑制更有利。

以上，对于本发明的图像形成方法进行说明。当然，可以用于本发明的图像形成方法的记录头的形态，并不限于图2~图7的形态。并且，pass数因记录装置而不同，因此并不限于1次通印。

#### [记录介质]

使用本发明的水性墨水形成图像时所使用的记录介质，只要是施加墨水进行记录的记录介质就可以使用任何记录介质。特别是在本发明中，优选使用普通纸、或在至少一个面上具有接收水性墨水的涂层的记录介质。当然，本发明并不限于这些。

具有接收水性墨水的涂层的记录介质可以列举出在至少一个面上具有至少含有亲水性聚合物和/或无机多孔质体的接收水性墨水的涂层的记录介质，当在这些记录介质上形成图像时，能够发挥特别优异的效果。上述具有接收水性墨水的涂层的记录介质，因表面状态、涂层厚度、吸收水性墨水的细孔的大小、构成墨水吸收层的材料的不同、以及基材的种类等的不同而存在多种记录介质。例如，可以列举出表面光泽高的强光泽纸或光泽薄膜、通过表面光泽加工等进行调整的微光泽纸或半光泽纸或无光泽的无光泽纸、涂层少的微量涂布纸等。

用于喷墨记录的记录介质，可以根据需要选择各种记录介质，例如可以使用可得到具有与银盐照相印相纸同样的光泽度的图像的光泽纸，以及为了良好地表现绘画或照片、以及图画图像等，

使用发挥基材手感(图画纸风格、画布风格、日本纸风格)的铜版纸(art paper)等。

构成上述记录介质的涂层的亲水性聚合物可以使用现有公知的物质。例如可以列举出淀粉、羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、藻酸、明胶、聚乙烯醇、聚乙烯缩醛、聚环氧乙烷、聚丙烯酸钠、交联型聚丙烯酸、聚乙烯甲醚、聚苯乙烯磺酸、季胺化的聚乙烯基吡啶、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚胺、水性聚氨酯树脂、水溶性丙烯酸类树脂、水溶性环氧化合物、水溶性聚酯等。另外,也适合使用上述聚合物的改性物,例如阳离子改性聚乙烯醇、阳离子改性聚乙烯吡咯烷酮等阳离子改性物等。另外,作为用于构成上述记录介质的墨水接收层的无机多孔质体,可以列举出硅胶、氧化铝、沸石和多孔质玻璃等。

#### [实施例]

接着,列举实施例、比较例和参考例对本发明进行更具体的说明。在不超过本发明的精神的范围内,本发明并不限于下述实施例。另外,文中的“份”和“%”,只要没有特别的限定,就都是以质量基准计的。

#### [颜料分散液·反应液的调制]

##### (黑色颜料分散液的调制)

将10份比表面积为 $210\text{m}^2/\text{g}$ 且DBP吸油量为 $74\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑、20份酸价为200且重均分子量为10000的苯乙烯-丙烯酸共聚物经10质量%的氢氧化钠水溶液中和而得到的水溶液、70份离子交换水混合,使用间歇式立式砂磨机使之分散3小时。通过对所得到的分散液进行离心分离处理以除去粗大颗粒,然后使用孔径为 $3.0\mu\text{m}$ 的微滤器(富士フィルム制造)加压过滤,调制出树脂分散型黑色颜料。另外,在由上述得到的树脂分散型黑色颜料中加入水

进行分散以使颜料浓度成为10质量%，调制出分散液。通过上述方法，得到黑色颜料分散液。

#### (青色颜料分散液的调制)

将10份颜料(C.I.颜料蓝15:3)、20份酸价为200且重均分子量为10000的苯乙烯-丙烯酸共聚物经10质量%的氢氧化钠水溶液中和而得到的水溶液、70份离子交换水混合，使用间歇式立式砂磨机使之分散3小时。通过对所得到的分散液进行离心分离处理以除去粗大颗粒，然后使用孔径为 $3.0\mu\text{m}$ 的微滤器(富士フイルム制造)加压过滤，调制出树脂分散型青色颜料。另外，在由上述得到的树脂分散型青色颜料中加入水进行分散以使颜料浓度成为10质量%，调制出分散液。通过上述方法，得到青色颜料分散液。

#### (品红色颜料分散液的调制)

将10份颜料(C.I.颜料红122)、20份酸价为200且重均分子量为10000的苯乙烯-丙烯酸共聚物经10质量%的氢氧化钠水溶液中和而得到的水溶液、70份离子交换水混合，使用间歇式立式砂磨机使之分散3小时。通过对所得到的分散液进行离心分离处理以除去粗大颗粒，然后使用孔径为 $3.0\mu\text{m}$ 的微滤器(富士フイルム制造)加压过滤，调制出树脂分散型品红色颜料。另外，在由上述得到的树脂分散型品红色颜料中加入水进行分散以使颜料浓度成为10质量%，调制出分散液。通过上述方法，得到品红色颜料分散液。

#### (黄色颜料分散液的调制)

将10份颜料(C.I.颜料黄74)、20份酸价为200且重均分子量为10000的苯乙烯-丙烯酸共聚物经10质量%的氢氧化钠水溶液中和而得到的水溶液、70份离子交换水混合，使用间歇式立式砂磨机使之分散3小时。通过对所得到的分散液进行离心分离处理以除去粗大颗粒，然后使用孔径为 $3.0\mu\text{m}$ 的微滤器(富士フイルム制造)

加压过滤，调制出树脂分散型黄色颜料。另外，在由上述得到的树脂分散型黄色颜料中加入水进行分散以使颜料浓度成为10质量%，调制出分散液。通过上述方法，得到黄色颜料分散液。

#### [水溶性有机溶剂的良溶剂·不良溶剂的判定]

为了选择对上述颜料分散液中的颜料起到良溶剂或不良溶剂作用的水溶性有机溶剂，进行下述试验。首先，调制出由上述得到的各色颜料分散液的固体成分浓度为10质量%的水溶液，使用该水溶液和各水溶性有机溶剂，以下述配比调制出良溶剂·不良溶剂判定用分散液A、判定用水分散液B。

#### (判定用分散液A)

- 各色颜料分散液的固体成分浓度为10质量%的水溶液 50份
- 表1记载的各种水溶性有机溶剂 50份

#### (判定用水分散液B)

- 各色颜料分散液的固体成分浓度为10质量%的水溶液 50份
- 纯水 50份

#### (判定方法)

接着，将10g由上述调制的良溶剂·不良溶剂判定用分散液A放入透明的玻璃制带盖的试样瓶中，盖上盖子后，充分搅拌，在60℃的烘箱内将其静置48小时。然后，将从烘箱内取出的分散液作为测定用试样，使用光导纤维粒子分析器(商品名：FPAR-1000；大塚电子制造)测定该分散液中的颜料的平均粒径。将其作为60℃保存48小时后的判定用分散液A中的颜料的平均粒径(在未经稀释的条件下测定的颜料的平均粒径)。另一方面，判定用水分散液B不进行加热保存，与上述同样地使用光导纤维粒子分析器测定该分散液中的颜料的平均粒径。并且，在判定用分散液A和判定用水分散液B中的颜料的平均粒径的关系中，将判定用分散液A大于判定用水分散液B时的水溶性有机溶剂判定为不良溶剂，将判定

用分散液A的平均粒径等于或小于判定用水分散液B时的水溶性有机溶剂判定为良溶剂。

### [对水溶性有机溶剂的Ka值的测定]

首先, 在进行各个水溶性有机溶剂的Ka值的测定时, 调制出具有下述组成的染料浓度为0.5质量%的染料水溶液。使用该染料水溶液, 是为了通过对无色透明的试样进行着色而可视化, 使得Ka值的测定变得容易。

- 水溶性染料C.I.直接蓝199 0.5份
- 纯水 99.5份

接着, 由该0.5质量%的染料水溶液和测定对象的各个水溶性有机溶剂, 分别调制出具有下述组成的被着色的水溶性有机溶剂的20%水溶液。

- 上述0.5质量%的染料水溶液 80份
- 表1中记载的水溶性有机溶剂 20份

使用上述调制的各个水溶性有机溶剂的20质量%水溶液作为测定用试样, 使用动态渗透性试验装置(商品名: 动态渗透性试验装置S; 东洋精机制作所制造), 通过Bristow法分别求出各个水溶性有机溶剂的20质量%水溶液的Ka值。

### [判定和测定结果]

针对上述测定的可以用于墨水中的水溶性有机溶剂, 表1给出对黑色颜料分散液、青色颜料分散液、品红色颜料分散液、黄色颜料分散液是良溶剂还是不良溶剂进行判定的结果、以及各个水溶性有机溶剂的20质量%水溶液中的Ka值的测定结果。另外, 表中的○、×分别表示良溶剂、不良溶剂。

表1

水溶性有机溶剂	水不溶性色料				水溶性有机溶剂的20质量%水溶液的Ka值 [ml/m <sup>2</sup> /msec <sup>1/2</sup> ]
	黑色颜料分散液	青色颜料分散液	品红色颜料分散液	黄色颜料分散液	
甘油	○	○	○	○	0.13

三羟甲基丙烷	○	○	○	○	0.19
聚乙二醇600	×	×	×	×	0.17

### [墨水的调制]

#### (实施例1~4)

将下表2~5所示的各成分混合，充分搅拌后，使用孔径为3.0 $\mu\text{m}$ 的微滤器(富士フィルム制造)进行加压过滤，调制出实施例1~4的各水性墨水和成套墨水。另外，表中的B/A表示将各水性墨水中的良溶剂的总含量(质量%)设为A、不良溶剂的总含量(质量%)设为B时的B/A的值。另外，在实施例的水性墨水的调制中，将B/A的值调整到0.5~3.0，且在成套墨水所具备的水性墨水中，将青色墨水的B/A的值调整到最小。

表2: 实施例1

	黑色墨水	青色墨水	品红色墨水	黄色墨水
黑色颜料分散液	50.0			
青色颜料分散液		50.0		
品红色颜料分散液			50.0	
黄色颜料分散液				50.0
甘油	10.0	13.0	10.0	10.0
聚乙二醇600	10.0	7.0	10.0	10.0
Acetylenol E-100(*)	0.1	0.1	0.1	0.1
纯水	剩余量	剩余量	剩余量	剩余量
B/A值	1.00	0.54	1.00	1.00

(\*)乙炔二醇环氧乙烷加成物(表面活性剂; 川研フラインケミカル制造)

表3: 实施例2

	黑色墨水	青色墨水	品红色墨水	黄色墨水
黑色颜料分散液	50.0			
青色颜料分散液		50.0		
品红色颜料分散液			50.0	
黄色颜料分散液				50.0
甘油	10.0	11.0	10.0	10.0
聚乙二醇600	10.0	9.0	10.0	10.0
Acetylenol E-100(*)	0.1	0.1	0.1	0.1
纯水	剩余量	剩余量	剩余量	剩余量
B/A值	1.00	0.82	1.00	1.00

(\*)乙炔二醇环氧乙烷加成物(表面活性剂; 川研ファインケミカル制造)

表4: 实施例3

	黑色墨水	青色墨水	品红色墨水	黄色墨水
黑色颜料分散液	50.0			
青色颜料分散液		50.0		
品红色颜料分散液			50.0	
黄色颜料分散液				50.0
甘油	10.0	13.0	11.0	10.0
聚乙二醇600	10.0	7.0	9.0	10.0
Acetylenol E-100(*)	0.1	0.1	0.1	0.1
纯水	剩余量	剩余量	剩余量	剩余量
B/A值	1.00	0.54	0.82	1.00

(\*)乙炔二醇环氧乙烷加成物(表面活性剂; 川研ファインケミカル制造)

表5: 实施例4

	黑色墨水	青色墨水	品红色墨水	黄色墨水
黑色颜料分散液	50.0			
青色颜料分散液		50.0		
品红色颜料分散液			50.0	
黄色颜料分散液				50.0
甘油	6.0	4.0	7.0	6.0
聚乙二醇600	9.0	3.5	11.0	9.0
Acetylenol E-100(*)	0.1	0.1	0.1	0.1
纯水	剩余量	剩余量	剩余量	剩余量
B/A值	1.50	0.88	1.57	1.50

(\*)乙炔二醇环氧乙烷加成物(表面活性剂; 川研ファインケミカル制造)

(参考例1和2)

将下表6和表7所示的各成分混合, 充分搅拌后, 使用孔径为3.0 $\mu$ m的微滤器(富士フィルム制造)进行加压过滤, 调制出参考例1和2的各水性墨水和成套墨水。另外, 表中的B/A表示将各水性墨水的良溶剂的总含量(质量%)设为A、不良溶剂的总含量(质量%)设为B时的B/A的值。另外, 在实施例的水性墨水的调制中, 将B/A的值调整到0.5~3.0。

表6: 参考例1

	黑色墨水	青色墨水	品红色墨水	黄色墨水
黑色颜料分散液	50.0			
青色颜料分散液		50.0		
品红色颜料分散液			50.0	
黄色颜料分散液				50.0
甘油	10.0	10.0	8.0	10.0
聚乙二醇600	10.0	10.0	10.0	9.0
Acetylenol E-100(*)	0.1	0.1	0.1	0.1
纯水	剩余量	剩余量	剩余量	剩余量
B/A值	1.00	1.00	1.25	0.90

(\*)乙炔二醇环氧乙烷加成物(表面活性剂; 川研フアインケミカル制造)

表7: 参考例2

	黑色墨水	青色墨水	品红色墨水	黄色墨水
黑色颜料分散液	50.0			
青色颜料分散液		50.0		
品红色颜料分散液			50.0	
黄色颜料分散液				50.0
甘油	10.0	9.0	10.0	10.0
聚乙二醇600	10.0	11.0	10.0	10.0
Acetylenol E-100(*)	0.1	0.1	0.1	0.1
纯水	剩余量	剩余量	剩余量	剩余量
B/A值	1.00	1.22	1.00	1.00

(\*)乙炔二醇环氧乙烷加成物(表面活性剂; 川研フアインケミカル制造)

(比较例1~3)

将下表8~表10所示的各成分混合, 充分搅拌后, 使用孔径为3.0 $\mu$ m的微滤器(富士フィルム制造)进行加压过滤, 调制比较例1~3的各水性墨水和成套墨水。另外, 表中的B/A表示将各水性墨水中的良溶剂的总含量(质量%)设为A、不良溶剂的总含量(质量%)设为B时的B/A的值。

表8: 比较例1

	黑色墨水	青色墨水	品红色墨水	黄色墨水
黑色颜料分散液	50.0			
青色颜料分散液		50.0		
品红色颜料分散液			50.0	
黄色颜料分散液				50.0
甘油	10.0	16.0	10.0	10.0
聚乙二醇600	10.0	5.0	10.0	10.0
Acetylenol E-100(*)	0.1	0.1	0.1	0.1
纯水	剩余量	剩余量	剩余量	剩余量
B/A值	1.00	0.31	1.00	1.00

(\*)乙炔二醇环氧乙烷加成物(表面活性剂; 川研ファインケミカル制造)

表9: 比较例2

	黑色墨水	青色墨水	品红色墨水	黄色墨水
黑色颜料分散液	50.0			
青色颜料分散液		50.0		
品红色颜料分散液			50.0	
黄色颜料分散液				50.0
甘油	10.0	4.5	10.0	10.0
聚乙二醇600	10.0	16.0	10.0	10.0
Acetylenol E-100(*)	0.1	0.1	0.1	0.1
纯水	剩余量	剩余量	剩余量	剩余量
B/A值	1.00	3.56	1.00	1.00

(\*)乙炔二醇环氧乙烷加成物(表面活性剂; 川研ファインケミカル制造)

表10: 比较例3

	黑色墨水	青色墨水	品红色墨水	黄色墨水
黑色颜料分散液	50.0			
青色颜料分散液		50.0		
品红色颜料分散液			50.0	
黄色颜料分散液				50.0
甘油	10.0	8.0	10.0	10.0
三羟甲基丙烷		5.0		
聚乙二醇600	10.0	7.0	10.0	10.0
Acetylenol E-100(*)	0.1	0.1	0.1	0.1
纯水	剩余量	剩余量	剩余量	剩余量
B/A值	1.00	0.54	1.00	1.00

(\*)乙炔二醇环氧乙烷加成物(表面活性剂; 川研ファインケミカル制造)

カル制造)

[评价1: 图像浓度]

使用上述调制的实施例1~3、参考例1和2、比较例1~3的各个墨水制造记录物。另外,在记录物的制造中,使用喷墨记录装置PIXUS950i(佳能制造)的改造机,该喷墨记录装置具有根据记录信号对墨水施加热能从而喷出墨水的请求服务型多记录头。具体来说,在下述记录介质上,进行包含2cm×2cm的满图案部的文字打印,制造记录物。将所得到的记录物放置1日后,测定满图案部的图像浓度。在图像浓度的测定中,使用反射浓度计(商品名:マクベスRD-918;マクベス制造)。图像浓度的评价基准如下所示。表11给出评价结果。

打印机驱动程序选择缺省模式。缺省模式的设定条件如下所示。

- 用纸的种类: 普通纸
- 打印品质: 标准
- 色彩调整: 自动

记录介质使用下述普通纸。

- PPC用纸PB Paper(佳能制造)
- PPC用纸SC250C(佳能制造)
- PPC用纸4200(ゼロックス制造)
- PPC用纸4024(ゼロックス制造)
- 超亮白纸SW-101(佳能制造)

(评价基准)

AA: 全部的纸能够得到充分的图像浓度。

A: 一部分纸不能得到充分的图像浓度,但实际使用上没有问题。

B: 一部分纸不能得到充分的图像浓度。

C: 全部的纸不能得到充分的图像浓度。

[评价2: 保存稳定性]

将上述调制的实施例1~4、参考例1和2、比较例1~3的各个墨水分别装入shot bottle中并盖严, 在60℃的烘箱中保存2周后, 观察墨水的状态。保存稳定性的评价标准如下所述。表11给出评价结果。

(评价基准)

A: 色料均匀、稳定地分散在墨水中。

B: 墨水变成凝胶状, 或者墨水的上部变透明, 或者墨水显著增稠。

[评价3: 耐擦试性]

在上述制备的实施例1~4、参考例1和2、比较例1~3的各个成套墨水中, 组合青色墨水、品红色墨水、黄色墨水3种墨水, 制备打印了二次色图像的记录物。另外, 在记录物的制造中, 使用喷墨记录装置BJF 900(佳能制造)的改造机, 该喷墨记录装置具有根据记录信号对墨水施加热能从而喷出墨水的请求服务型多记录头。具体来说, 在记录介质(PPC用纸PB Paper; 佳能制造)上, 以1英寸×0.5英寸打印绿色和蓝色的满图像。另外, 在打印时, 明度较低的墨水即青色墨水比其它的墨水先施加到记录介质上。另外, 将各墨水的施加量的比例设为1: 1、2: 1、1: 2这3种, 将墨水施加量设为14.4g/m<sup>2</sup>。将所得到的记录物放置10分钟后, 在上述打印物的满图像上放置擦镜纸和表面压力为40g/cm<sup>2</sup>的砝码, 使记录介质与擦镜纸互相摩擦。然后, 除去擦镜纸和砝码, 通过目视观察满图像的污损状况、向空白部的转印。耐擦性的评价基准如下所述。表11给出评价结果。

AA: 绿色图像、蓝色图像均未观察到任何空白部的污染、满图案部的磨损。

A: 绿色图像、蓝色图像中的任一方观察到若干空白部的污染、或者满图案部的磨损。

B: 绿色图像、蓝色图像中的任一方观察到若干空白部分的污染和满图案部的磨损，但没有实际使用上的问题。

C: 绿色图像、蓝色图像中均能够观察到空白部分的污染和满图案部的磨损。

表 11

		图像浓度				保存稳定性				耐擦性
		黑色	青色	品红色	黄色	黑色	青色	品红色	黄色	
实施例	1	AA	AA	AA	AA	A	A	A	A	AA
	2	AA	AA	AA	AA	A	A	A	A	A
	3	AA	AA	AA	AA	A	A	A	A	A
	4	AA	A	AA	AA	A	A	A	A	AA
参考例	1	AA	AA	AA	AA	A	A	A	A	B
	2	AA	AA	AA	AA	A	A	A	A	B
比较例	1	AA	B	AA	AA	A	A	A	A	AA
	2	AA	AA	AA	AA	A	C	A	A	C
	3	AA	C	AA	AA	A	A	A	A	AA

本申请要求享有于2004年6月28日提出的日本专利申请第2004-190545号的优先权，引用其内容作为本申请的一部分。

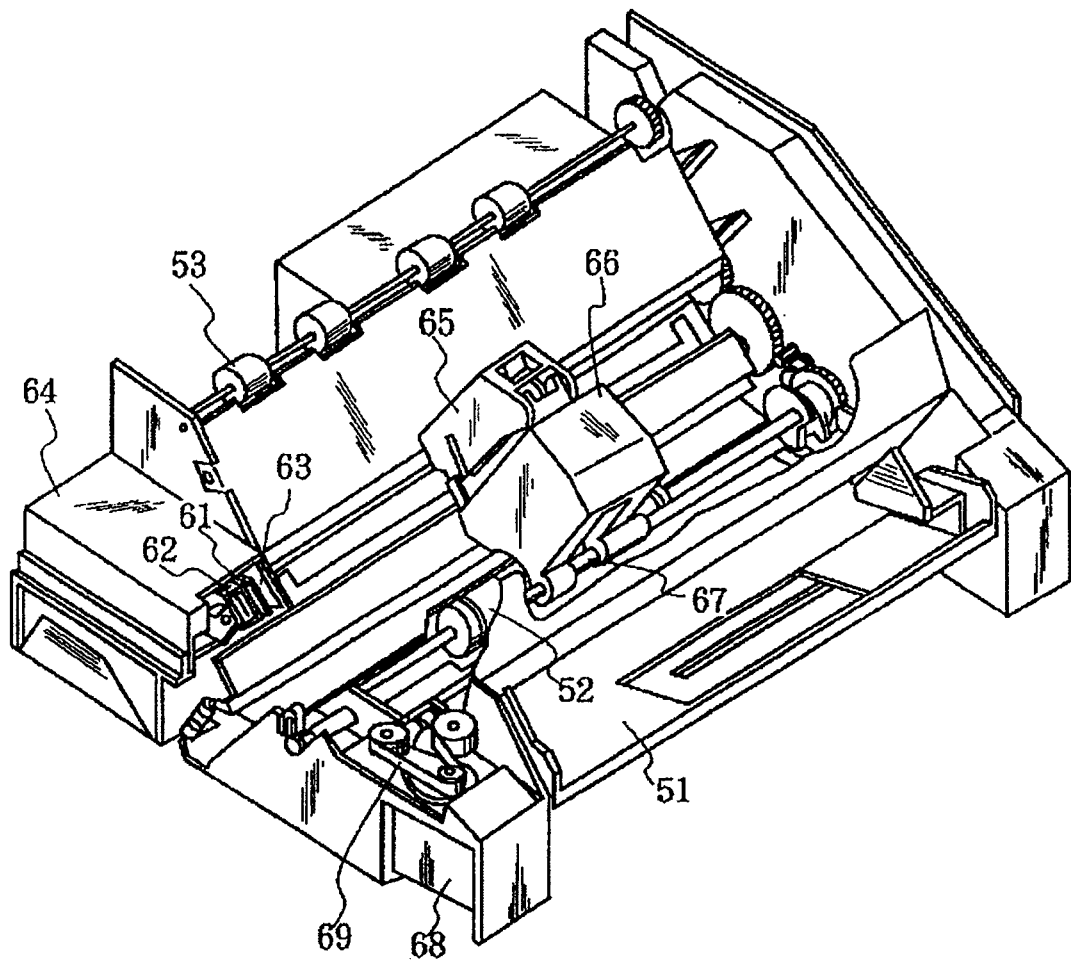


图 1

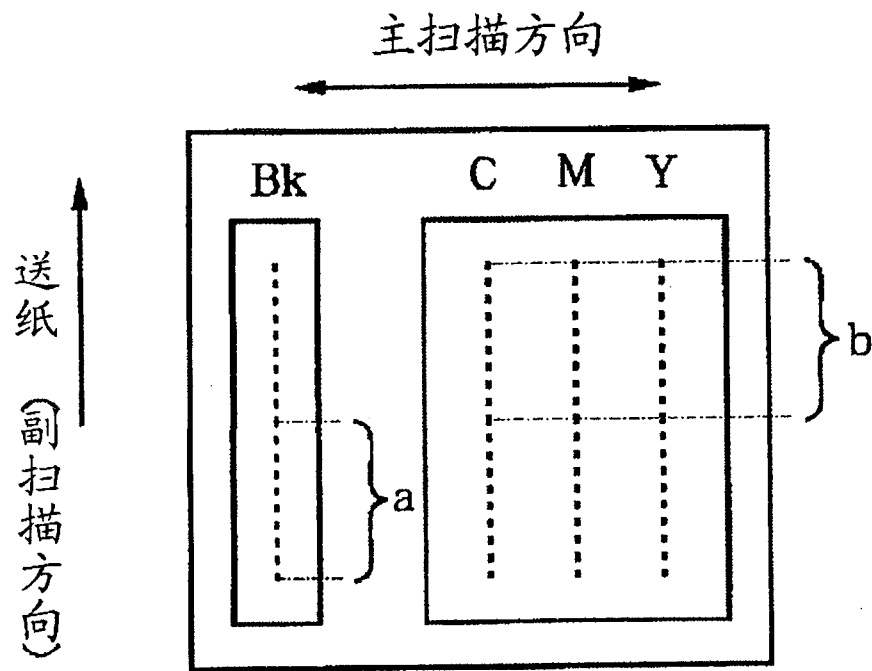


图 2

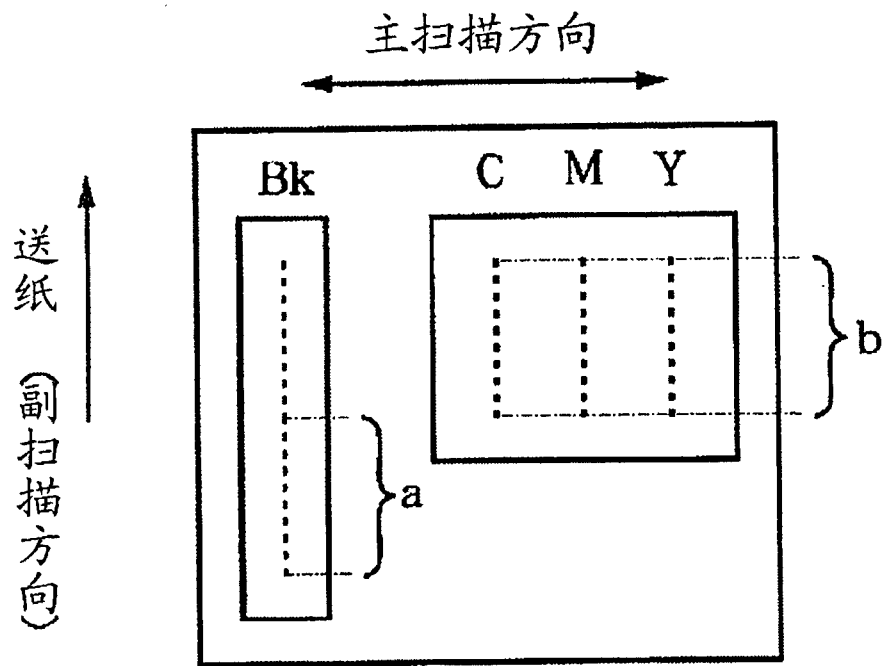


图 3

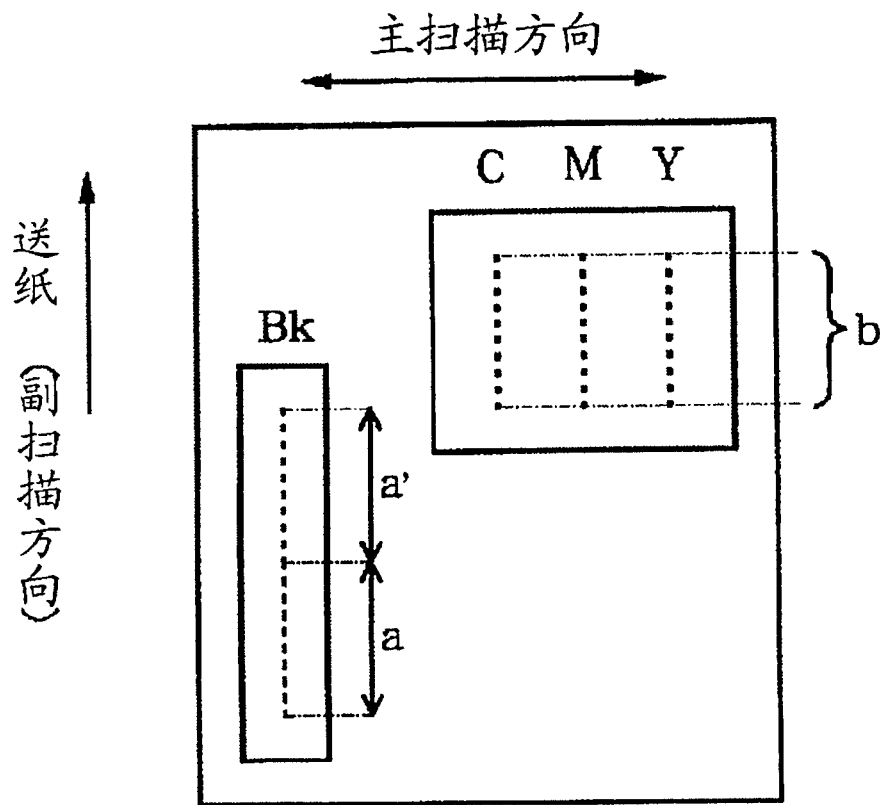


图 4

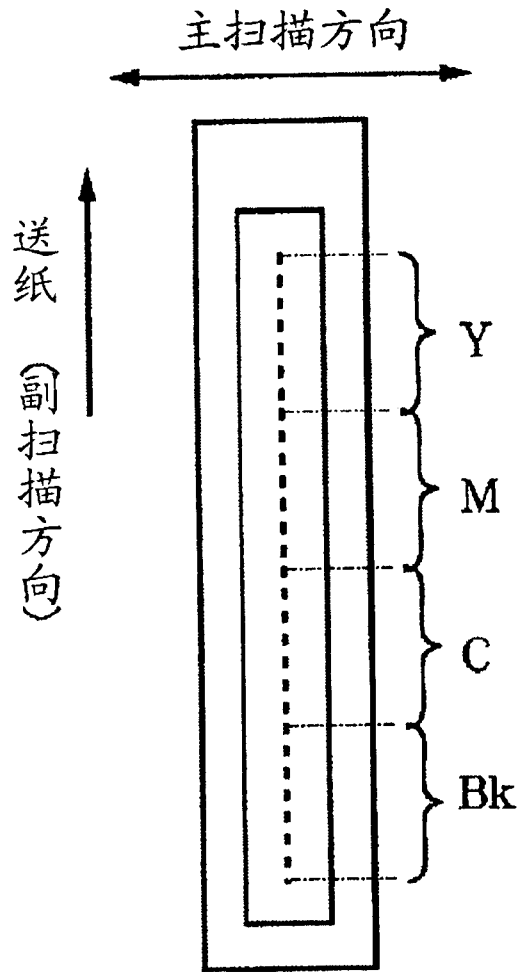


图 5

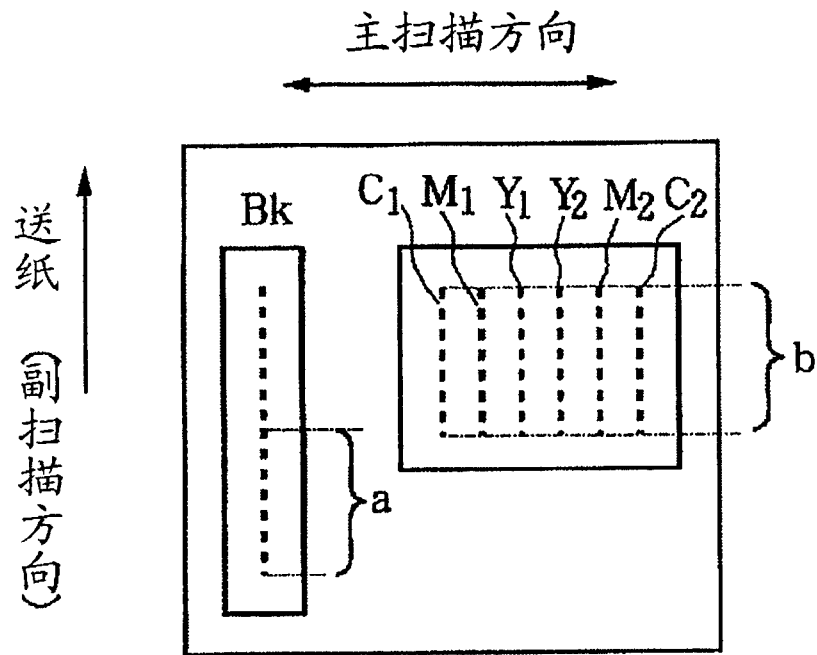


图 6

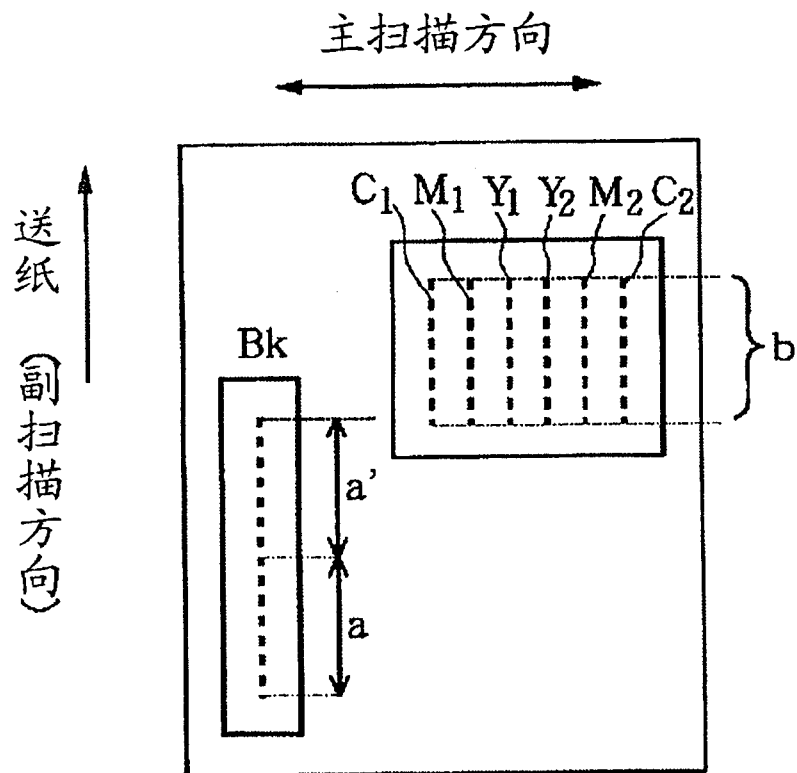


图 7

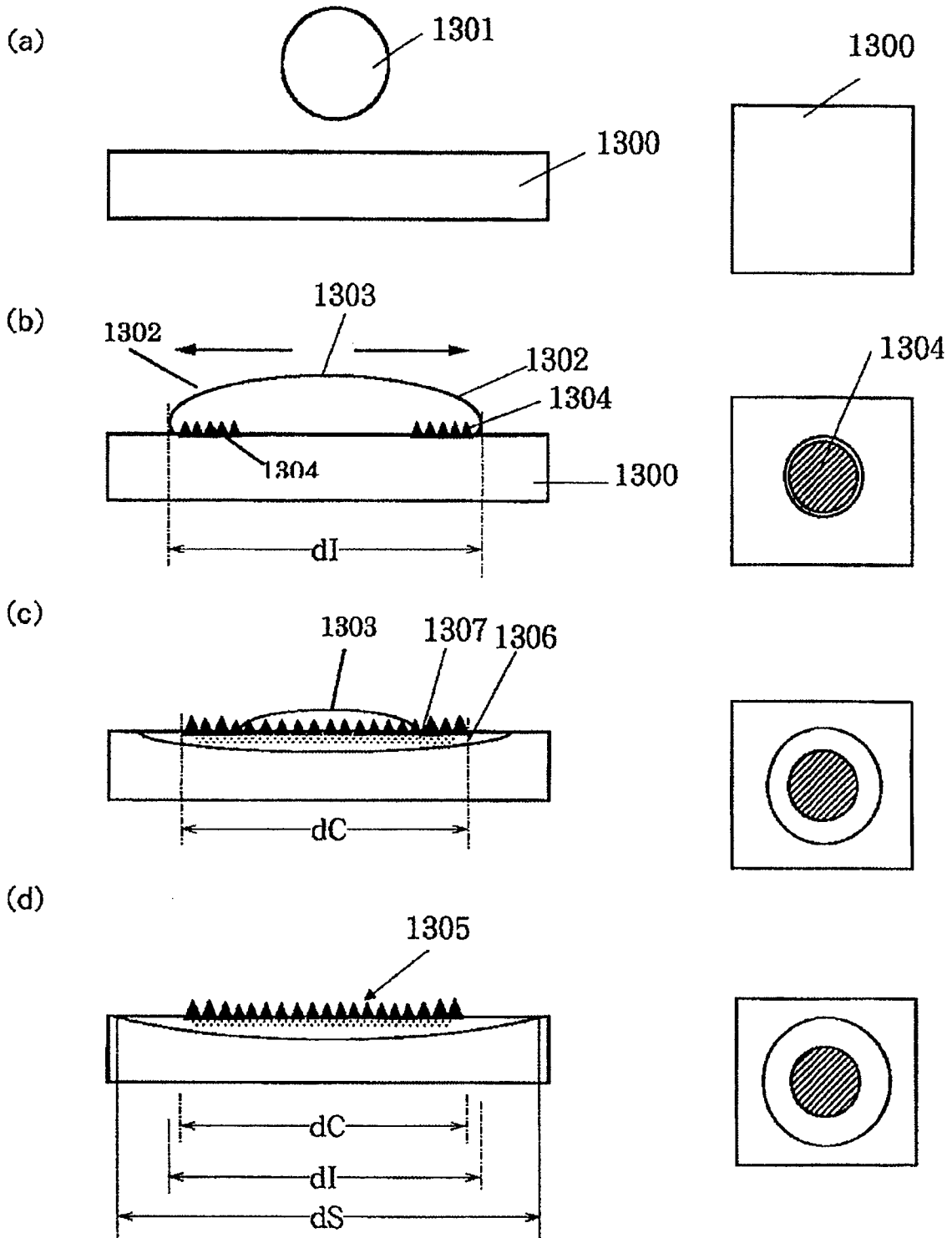


图 8

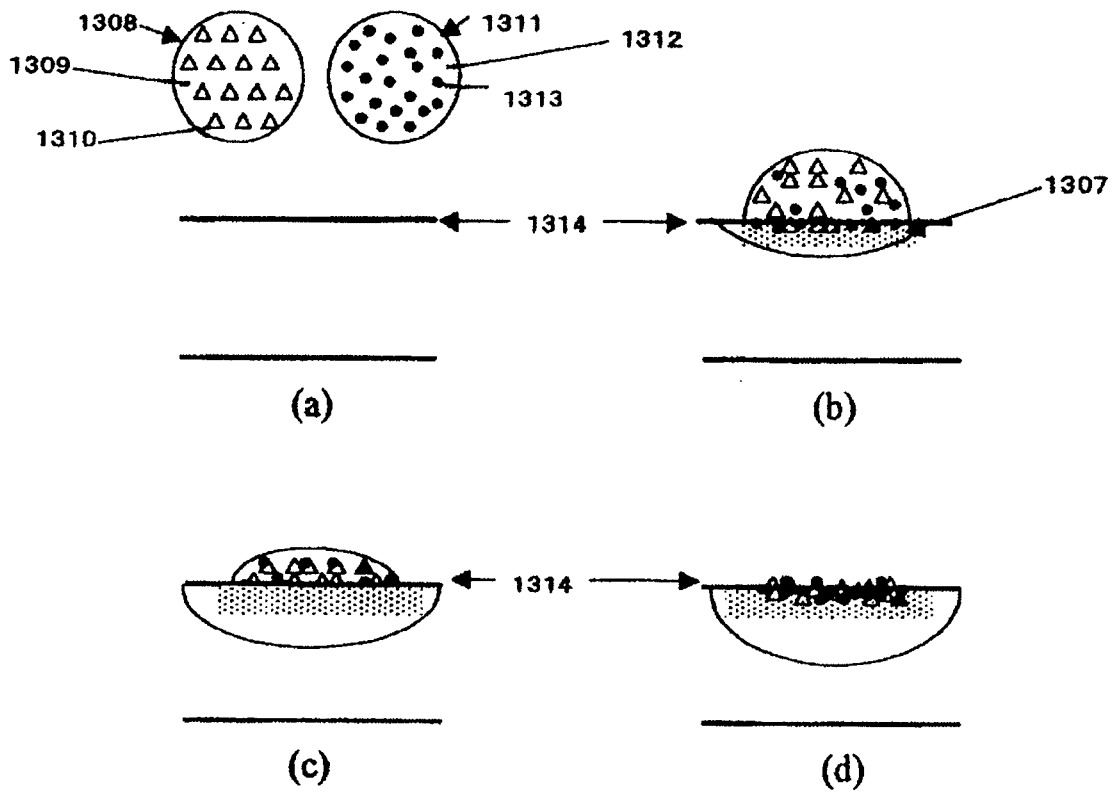


图 9

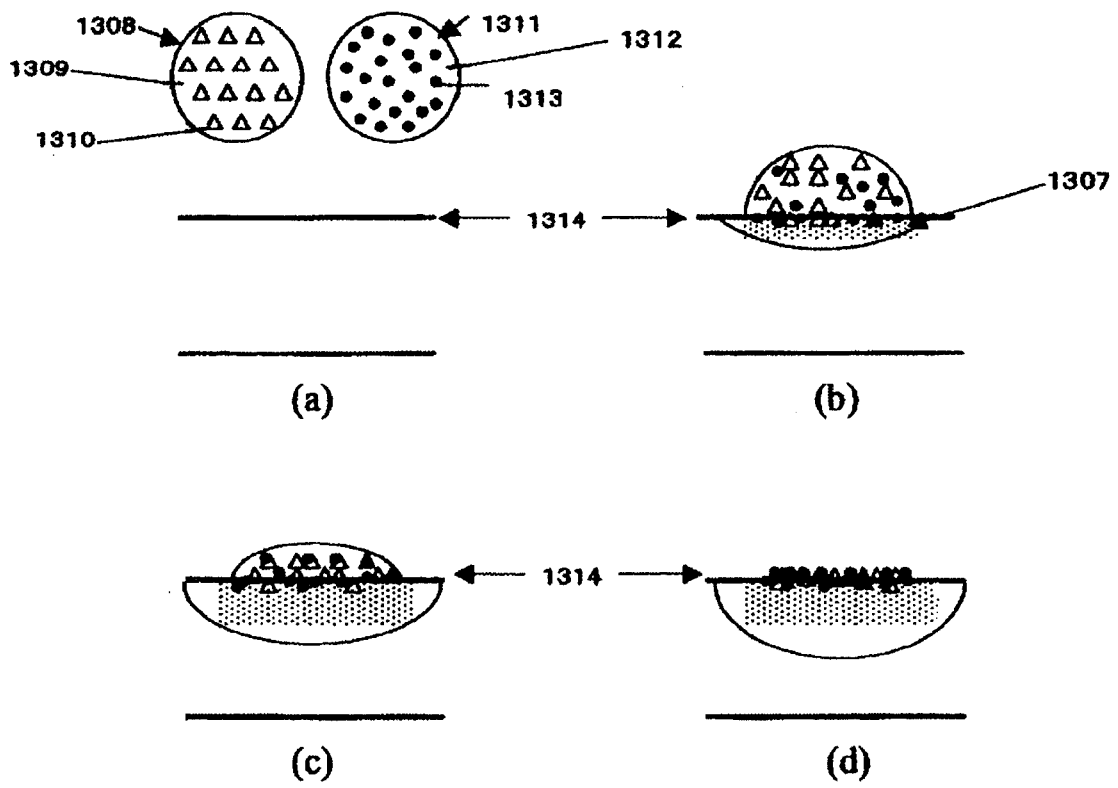


图 10