



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101120065 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 200680004855. 5

(22) 申请日 2006. 02. 17

(30) 优先权数据

042141/2005 2005. 02. 18 JP

065926/2005 2005. 03. 09 JP

137395/2005 2005. 05. 10 JP

137394/2005 2005. 05. 10 JP

039707/2006 2006. 02. 16 JP

039706/2006 2006. 02. 16 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 08. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/302883 2006. 02. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02006/088158 JA 2006. 08. 24

(73) 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 田之上刚 佐野强

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 李贵亮

(51) Int. Cl.

*G09D 11/00* (2006. 01)

*B41M 5/00* (2006. 01)

*B41J 2/01* (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1527865 A, 2004. 09. 08,

CN 1478829 A, 2004. 03. 03,

JP 2004315751 A, 2004. 11. 11,

CN 1542066 A, 2004. 11. 03,

审查员 郝洪波

权利要求书 2 页 说明书 56 页 附图 5 页

(54) 发明名称

水性墨液组合物及水性墨液组合物用聚氨酯  
树脂组合物

(57) 摘要

本发明的目的在于, 提供一种可以获得有效地抑制了记录物上的微细的表面缺陷的记录物的黑色墨液组合物。为了达成该目的, 本发明中, 制成含有水、炭黑、水溶性聚氨酯树脂的黑色墨液组合物, 另外, 在炭黑的含量为 0. 4 重量%以上而小于 1. 5 重量%时, 所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量为所述炭黑的含量的 0. 67 倍以上 2. 5 倍以下, 在所述炭黑的含量小于 0. 4 重量%时, 所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在所述炭黑的含量的 7. 5 倍以上。

1. 一种组合物,是含有水、炭黑、水溶性聚氨酯树脂的黑色墨液组合物,其中,所述炭黑的含量小于 1.5 重量%,

在所述炭黑的含量为 0.4 重量%以上而小于 1.5 重量%时,所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量为所述炭黑的含量的 0.67 倍以上且 2.5 倍以下,

在所述炭黑的含量小于 0.4 重量%时,所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在所述炭黑的含量的 7.5 倍以上,

在所述炭黑的含量在 0.4 重量%以上而小于 1.5 重量%时,所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分在 0.2 重量%以上且 4 重量%以下,

在所述炭黑的含量小于 0.4 重量%时,所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分在 1 重量%以上且 10 重量%以下。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,含有微粒乳液。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中,所述微粒乳液选自聚亚烷基型乳液。

4. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中,所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分与所述微粒乳液的固形成分的合计含量为 0.5 重量%以上且 20 重量%以下。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中,含有互补色用着色剂。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中,所述水溶性聚氨酯树脂的至少一部分,被作为含有水溶性聚氨酯树脂、水溶性有机溶剂和水,且没有实质性的粘度变化的聚氨酯树脂组合物添加。

7. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中,所述水溶性有机溶剂为 1 种或 2 种以上的二元醇。

8. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中,相对于所述水溶性聚氨酯树脂固形成分含有 10wt% 以上且 50wt% 以下的所述水溶性有机溶剂。

9. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中,所述水溶性有机溶剂包含 1 种或 2 种以上的二元醇和 1 种或 2 种以上的三元醇。

10. 根据权利要求 9 所述的组合物,其中,所述三元醇包含丙三醇。

11. 根据权利要求 9 所述的组合物,其中,相对于水溶性聚氨酯树脂固形成分含有 10wt% 以上且 100wt% 以下的所述三元醇。

12. 根据权利要求 9 所述的组合物,其中,所述二元醇包含 1,2-己二醇,所述三元醇包含丙三醇。

13. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中,所述聚氨酯树脂组合物含有 0.5wt% 以上且 20wt% 以下的所述水溶性有机溶剂。

14. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中,所述聚氨酯树脂组合物含有 5wt% 以上且 50wt% 以下的所述水溶性聚氨酯树脂。

15. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中,所述聚氨酯树脂组合物是实施了伴随着加热的熟化而得的。

16. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中,将所述聚氨酯树脂组合物的规定量密封而在 70°C ± 3°C 的恒温下静置 24 小时,测定该静置期间开始时和结束后的粘度,由这些粘度基于下式 (1) 得到的粘度变化率 ( $\Delta V$ ) 在 2.5% 以下,

$$\Delta V(\%) = |V - V_0| / V_0 \times 100 \cdots (1),$$

其中  $V_0$  是静置期间开始时的粘度,  $V$  是静置期间结束后的粘度。

17. 权利要求 1 ~ 16 中任意一项所述的组合物在喷墨记录中的用途。

18. 一种墨液组, 其含有权利要求 1 ~ 16 中任意一项所述的 1 种或 2 种以上的黑色墨液组合物和炭黑浓度高于这些黑色墨液组合物的炭黑浓度的其他的黑色墨液组合物。

19. 根据权利要求 18 所述的墨液组, 其中, 所述的 1 种或 2 种以上的所述黑色墨液组合物是炭黑的含量小于 0.4 重量%的黑色墨液组合物与炭黑的含量在 0.4 重量%以上而小于 1.5 重量%的黑色墨液组合物, 所述其他的黑色墨液组合物是炭黑的含量在 1.5 重量%以上的组合物。

20. 根据权利要求 18 所述的墨液组, 其中, 所述其他的黑色墨液组合物含有 6 重量%以上的炭黑。

21. 根据权利要求 20 所述的墨液组, 其中, 所述其他的黑色墨液组合物含有自分散型炭黑。

22. 根据权利要求 18 所述的墨液组, 其中, 还含有蓝绿色墨液组合物、品红色墨液组合物及黄色墨液组合物。

23. 根据权利要求 22 所述的墨液组, 其中, 还含有浅蓝绿色墨液组合物和浅品红色墨液组合物。

24. 根据权利要求 22 所述的墨液组, 其中, 黑色墨液组合物以外的彩色墨液组合物含有水溶性聚氨酯树脂。

25. 根据权利要求 24 所述的墨液组, 其中, 所述彩色墨液组合物中的所述水溶性聚氨酯树脂的至少一部分, 被作为含有水溶性聚氨酯树脂、水溶性有机溶剂和水, 并且没有实质性的粘度变化的聚氨酯树脂组合物添加。

26. 一种记录方法, 是将墨液组合物的液滴喷出而使该液滴附着于记录介质上形成图像的记录方法, 其中,

使用权利要求 18 ~ 25 中任意一项所述的墨液组。

27. 一种记录物, 是在记录介质上具有图像的记录物, 其中,

在所述记录介质上具有由权利要求 18 ~ 25 中任意一项所述的墨液组中所含的墨液组合物的附着物层构成的图像。

## 水性墨液组合物及水性墨液组合物用聚氨酯树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种水性墨液组合物, 具体来说, 涉及黑色墨液组合物及含有该黑色墨液组合物的墨液组、使用该墨液组的记录方法以及由该墨液组的记录物及水性墨液组合物用聚氨酯树脂。

### 背景技术

[0002] 在喷墨记录方法等中, 出于获得良好的单色图像或灰色标度的目的, 有时使用含有炭黑浓度不同的两种或三种以上的黑色墨液的墨液组。作为该种黑色墨液, 公布有规定了炭黑浓度和与该炭黑浓度对应的规定量的微粒乳液的固形成分浓度的黑色墨液组合物(特开 2004—225036 号公报、特开 2004—225037 号公报)。在此种黑色墨液组合物当中的颜料浓度低的组合物, 其树脂含量高于通常的水性墨液组合物。如果利用这些黑色墨液组合物, 则可以抑制在使用稀的黑色墨液组合物记录的图像中反射了荧光灯或外来光时产生的反射光产生金色之类的光泽 (golden gloss) 的现象; 或在使用中间灰度用黑色墨液组合物记录的图像中, 发生相位偏移(通过相对于打印在记录介质上的记录图像改变观察者的观察角度或改变光源的照射角度, 而观察到在记录区域的一部分中原来的灰色的亮度向黑色侧或白色侧偏移的现象)。

[0003] 另外, 作为喷墨打印机等中所用的墨液已知使用了颜料的水性墨液组合物, 而颜料与染料相比, 在耐光性及耐水性方面优良, 可以作为从记录后开始更长时间地实现良好的发色状态的墨液的着色剂利用。由于颜料一般来说不溶于水, 因此在将颜料用于墨液中的情况下, 需要将颜料与树脂等分散剂一起混合, 稳定地分散于水中。为了将颜料稳定地分散于水中, 就需要研究颜料的种类、粒径、所用的树脂的种类及分散机构等, 迄今为止已经提出过很多的分散方法及喷墨记录用墨液组合物。在特开 2000—1639 号中, 记载有可以在水性墨液组合物中使用作为水性树脂的聚氨酯树脂来提高喷出稳定性和耐摩擦性等覆盖膜物性的情况。

[0004] 在使墨液组合物附着而在记录纸等记录介质上形成图像后, 直到从打印机中排出的工序中, 有时打印机内所设置的记录纸压板等记录物接触构件会接触到记录图像。考虑到记录纸压板构件对图像的影响, 图像接触部分多为形成了微细的突起状的齿轮状的旋转体。本发明人等对于所述的规定组成的以往的黑色墨液组合物的记录物进行了调查, 其结果是, 有在连续印刷后的记录物中以线状形成极为微小的凹状点的情况。此种记录物上的所见结果在其他的墨液组合物中无法看到, 在进行了仔细考察后, 发现凹状点是记录纸压板等记录物接触构件的接触轨迹。

### 发明内容

[0005] 所以, 本发明的目的在于, 提供可以获得有效地抑制了这样的记录物上的微细的表面缺陷的记录物的黑色墨液组合物、墨液组及使用了该墨液组的记录方法及记录物。另外, 本发明的另一个目的是, 提供可以获得有效地抑制了表面缺陷并且具备良好的单色图

像或灰色标度图像的记录物的黑色墨液组合物、墨液组及使用了该墨液组的记录方法及记录物。

[0006] 另外,在水性墨液组合物中,当使用聚氨酯树脂等可以分散于水中的树脂,用以往那样的方法配制颜料分散液,其后在颜料分散液中混合含有水溶性有机溶剂的墨液的载色剂而配制墨液等水性墨液组合物时,则会有在配制后不久墨液的粘度急剧地上升,其后墨液的粘度缓慢地下降的情况。此种墨液的粘度变化除了有可能损害贮藏稳定性以外,在作为喷墨打印机用的墨液组合物配制的情况下,还有可能损害墨液从喷嘴中的喷出稳定性。另外,在如上所述的黑色墨液组合物等树脂含量多的墨液中则越发明显。

[0007] 所以,本发明的一个目的是,提供可以有效地避免或抑制如上所述的黑色墨液组合物等聚氨酯树脂含量高的水性墨液组合物的粘度变化等物性变化的聚氨酯树脂组合物及其制造方法。另外,本发明的另一个目的是,提供可以有效地避免或抑制粘度变化等物性变化的水性墨液组合物及其制造方法。

[0008] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过使此种黑色墨液组合物中含有规定量水溶性聚氨酯树脂,就可以抑制或避免金色光泽或相位偏移,并且可以避免或抑制记录物上的表面缺陷的产生。

[0009] 另外,本发明人等对于墨液组合物的粘度变化进行了各种研究,结果发现,粘度等物性变化是在水性墨液组合物的配制时因混合聚氨酯树脂和水溶性有机溶剂而产生的,另外,在水性墨液组合物的制造工序中,通过将预先混合聚氨酯树脂和水溶性有机溶剂并经过时间放置的聚氨酯树脂组合物添加到颜料分散液或其他的墨液成分中,就可以抑制或避免粘度等物性变化而获得稳定性优良的水性墨液组合物。

[0010] 根据这些见解,关于含有黑色墨液组合物的水性墨液组合物及其制造,可以提供以下的途径。

[0011] 根据本发明,可以提供一种组合物,是含有水、炭黑、水溶性聚氨酯树脂的黑色墨液组合物,其中,

[0012] 在所述炭黑的含量为 0.4 重量%以上而小于 1.5 重量%时,所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量为所述炭黑的含量的 0.67 倍以上 2.5 倍以下,

[0013] 在所述炭黑的含量小于 0.4 重量%时,所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在所述炭黑的含量的 7.5 倍以上。

[0014] 可以使所述水溶性聚氨酯树脂的酸价在 10 以上 300 以下,重均分子量在 100 以上 20 万以下,玻璃化温度在 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上  $200^{\circ}\text{C}$ 以下,最大粒径在  $0.3\mu\text{m}$  以下。另外,在该组合物中,在所述炭黑的含量在 0.4 重量%以上而小于 1.5 重量%时,可以使所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分在 0.2 重量%以上 4 重量%以下,在所述炭黑的含量小于 0.4 重量%时,可以使所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分在 1 重量%以上 10 重量%以下。

[0015] 另外,本发明的组合物的其他的优选的方式可以含有微粒乳液。另外,该微粒乳液可以选自聚亚烷基型乳液。另外,所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分与所述微粒乳液的固形成分的合计含量可以设为 0.5 重量%以上 20 重量%以下。

[0016] 另外,根据本发明,可以提供一种组合物,是含有水、炭黑的黑色墨液组合物,是用于与炭黑浓度高于该黑色墨液组合物的炭黑浓度的其他的黑色墨液组合物组合使用的墨液组合物,其中,

[0017] 含有水溶性聚氨酯树脂，

[0018] 该水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在 0.2 重量%以上 10 重量%以下。

[0019] 本发明的优选的方式为，所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在 0.5 重量%以上 5 重量%以下，其他的优选的方式为，是含有微粒乳液的组合物。另外，在含有微粒乳液时，所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量优选所述水溶性聚氨酯树脂与所述微粒乳液的固形成分的合计量的 40 重量%以上 80 重量%以下。另外，其他的优选的方式为，所述其他的黑色墨液组合物是含有 1.5 重量%以上的炭黑的组合物。所述其他的黑色墨液组合物可以含有 6 重量%以上的炭黑。该其他的黑色墨液组合物可以含有自分散型炭黑。

[0020] 另外，其他的优选方式之一是，所述炭黑的含量在 0.4 重量%以上而小于 1.5 重量%，所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在 0.2 重量%以上 4 重量%以下，另一个优选方式是，所述炭黑的含量小于 0.4 重量%，所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在 1 重量%以上 10 重量%以下的黑色墨液组合物。

[0021] 另外，其他的优选方式之一是如下的黑色墨液组合物，即，所述水溶性聚氨酯树脂的至少一部分，被作为含有水溶性聚氨酯树脂和水溶性有机溶剂和水，且没有实质性的粘度变化的聚氨酯树脂组合物添加。

[0022] 该方式中，所述水溶性有机溶剂优选 1 种或 2 种以上的二元醇类。另外，相对于所述水溶性聚氨酯树脂固形成分优选含有 10wt% 以上 50wt% 以下的所述水溶性有机溶剂。另外，所述聚氨酯树脂组合物的所述水溶性有机溶剂优选包含 1 种或 2 种以上的二元醇类和 1 种或 2 种以上的三元醇类，所述三元醇类优选包含丙三醇。

[0023] 另外，所述聚氨酯树脂组合物也可以相对于水溶性聚氨酯树脂固形成分含有 10wt% 以上 100wt% 以下的所述三元醇类，所述二元醇类也可以包含 1,2-己二醇，所述三元醇类也可以包含丙三醇。另外，所述聚氨酯树脂组合物可以含有 0.5wt% 以上 20wt% 以下的所述水溶性有机溶剂，可以含有 5wt% 以上 50wt% 以下的所述水溶性聚氨酯树脂，另外，所述聚氨酯树脂组合物优选实施了伴随着加热的熟化而得的组合物。另外，是将所述聚氨酯树脂组合物的规定量密封而在 70°C ± 3°C 的恒温下静置 24 小时，测定该静置期间开始时和结束后的粘度，由这些粘度基于下式 (1) 得到的粘度变化率 ( $\Delta V$ ) 在 2.5% 以下的技术方案 15 ~ 24 中任意一项所述的组合物。

[0024] 
$$\Delta V(\%) = |V - V_0| / V_0 \times 100 \cdots (1)$$

[0025] 另外，这些各种方式的黑色墨液组合物可以含有互补色用着色剂。另外，可以作为喷墨记录用的墨液组合物。

[0026] 根据本发明，还提供一种墨液组，其含有所述任意的方式的 1 种或 2 种以上的黑色墨液组合物、炭黑浓度高于这些黑色墨液组合物的炭黑浓度的其他的黑色墨液组合物。

[0027] 该发明的优选的方式为，所述任意的方式的 1 种或 2 种以上的所述黑色墨液组合物是炭黑的含量小于 0.4 重量%的黑色墨液组合物与炭黑的含量在 0.4 重量%以上而小于 1.5 重量%的黑色墨液组合物，所述其他的黑色墨液组合物是炭黑的含量在 1.5 重量%以上的组合物。

[0028] 另外，所述其他的黑色墨液组合物可以含有 6 重量%以上的炭黑。该其他的黑色墨液组合物可以含有自分散型炭黑。

[0029] 另外，其他的优选方式是含有蓝绿色墨液组合物、品红色墨液组合物、黄色墨液组

合物的墨液组。另外,优选含有浅蓝绿色墨液组合物、浅品红色墨液组合物。

[0030] 另外,黑色墨液组合物以外的彩色墨液组合物可以含有水溶性聚氨酯树脂,彩色墨液组合物中的所述水溶性聚氨酯树脂的至少一部分优选被作为含有水溶性聚氨酯树脂、水溶性有机溶剂和水,且没有实质性的粘度变化的聚氨酯树脂组合物添加。

[0031] 另外,根据本发明,提供一种记录方法,是将墨液组合物的液滴喷出而使该液滴附着于记录介质上形成图像的记录方法,其中,

[0032] 使用所述任意的方式的墨液组。

[0033] 该发明的优选的方式提供一种记录物,是在记录介质上具有图像的记录物,其中,

[0034] 在所述记录介质上具有由所述任意的方式的墨液组中所含的墨液组合物的附着物层构成的图像。

[0035] 根据本发明的一个方式,提供一种组合物,是水性墨液组合物用的聚氨酯树脂组合物,其含有水溶性聚氨酯树脂、水溶性有机溶剂和水,且没有实质性的粘度变化。该方式中,所述水溶性有机溶剂最好选自二元醇类。所述水溶性有机溶剂也可以设为1,2-己二醇。另外,可以相对于所述水溶性聚氨酯树脂固形成分含有10wt%以上50wt%以下的所述水溶性有机溶剂。

[0036] 另外,该方式中,所述水溶性有机溶剂可以包含1种或2种以上的二元醇类和1种或2种以上的三元醇类。所述三元醇类优选包含丙三醇,另外,相对于水溶性聚氨酯树脂固形成分优选含有10wt%以上100wt%以下的所述三元醇类。另外,最好所述二元醇类包含1,2-己二醇,所述三元醇类包含丙三醇。

[0037] 另外,该方式中,所述水溶性有机溶剂可以包含1种或2种以上的二元醇类和1种或2种以上的三元醇类。另外,所述三元醇类可以包含丙三醇,所述三元醇类相对于水溶性聚氨酯树脂固形成分可以含有10wt%以上100%以下。

[0038] 该方式中,所述二元醇类可以包含1,2-己二醇,所述三元醇类可以包含丙三醇。

[0039] 该方式中,也可以含有0.5wt%以上20wt%以下的所述水溶性有机溶剂,也可以含有5wt%以上50wt%以下的所述水溶性聚氨酯树脂,另外,也可以是实施了伴随着加热的熟化而得的组合物。另外,该方式中,最好将所述聚氨酯树脂组合物的规定量密封而在70°C±3°C的恒温下静置24小时,测定该静置期间开始时和结束后的粘度,由这些粘度基于下式(1)得到的粘度变化率(ΔV)在2.5%以下。

[0040] 
$$\Delta V(\%) = |V - V_0| / V_0 \times 100 \dots (1)$$

[0041] 而且,这样的方式的聚氨酯树脂组合物都是可以用作如下的水性墨液组合物,即所述水性墨液组合物是含有炭黑的黑色墨液组合物,并且在所述炭黑的含量为0.4重量%以上而小于1.5重量%时,所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量为所述炭黑的含量的0.67倍以上2.5倍以下,在所述炭黑的含量小于0.4重量%时,所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在所述炭黑的含量的7.5倍以上。其中,优选作为具有浓淡的黑色墨液组的墨液组合物的配制用途使用。

[0042] 根据本发明的另一个方式,提供一种聚氨酯树脂组合物的制造方法,其具备降低包含水溶性聚氨酯树脂、水溶性有机溶剂和水的混合物的粘度的熟化工序。该方式中,所述熟化工序也可以将所述混合物设为60°C以上80°C以下,另外也可以将熟化工序设为120小时以上216小时以下来实施。熟化工序优选是将所述混合物静置的工序。另外,所述水溶

性有机溶剂也可以包含 1 种或 2 种以上的二元醇类和 1 种或 2 种以上的三元醇类。

[0043] 另外,根据本发明的另一个方式,还提供利用所述的聚氨酯树脂组合物的制造方法得到的聚氨酯树脂组合物。

[0044] 另外,根据本发明的其他的方式,还提供一种制造方法,是水性墨液组合物的制造方法,具备使用以下的 (a) ~ (c) :

[0045] (d) 包含水和颜料的颜料分散液、

[0046] (e) 含有水溶性聚氨酯树脂、水溶性有机溶剂和水,没有实质性的粘度变化的聚氨酯树脂组合物及

[0047] (f) 所述 (a) 及 (b) 以外的所述水性墨液组合物的成分来配制所述水性墨液组合物的工序。该方式中,所述 (a) 的颜料分散液也可以含有水分散性苯乙烯-丙烯酸树脂。另外,所述聚氨酯树脂组合物也可以是将包含所述水溶性聚氨酯树脂、所述水溶性有机溶剂和水的混合物熟化而得的组合物。

[0048] 另外,该方式中,也可以设为如下的组合物,即,所述水性墨液组合物是含有炭黑的黑色墨液组合物,在所述炭黑的含量为 0.4 重量%以上而小于 1.5 重量%时,所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量为所述炭黑的含量的 0.67 倍以上 2.5 倍以下,在所述炭黑的含量小于 0.4 重量%时,所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在所述炭黑的含量的 7.5 倍以上。

[0049] 另外,根据本发明的另一个方式,提供如下的含有彩色颜料的彩色墨液组合物,其含有所述任意的方式的聚氨酯树脂组合物,并且在所述彩色颜料的含量为 1.5 重量%以上而小于 7 重量%时,水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在所述彩色颜料的 0.04 倍以上 0.35 倍以下,在所述彩色颜料的含量为 0.5 重量%以上而小于 1.5 重量%时,所述水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在所述彩色颜料的 0.67 倍以上 2.5 倍以下。

[0050] 另外,根据本发明的另一个方式,提供利用所述任意一项中所述的水性墨液组合物的制造方法得到的水性墨液组合物。另外,根据本发明的另一个方式,提供一种组合物,是水性墨液组合物,是在颜料分散液中混合所述任意一项中所记载的聚氨酯树脂组合物而得的。

## 附图说明

[0051] 图 1 是示意性地表示在使用 3 种黑色墨液组合物印刷灰色标度的情况下产生相位偏移及金色光泽的区域的图。

[0052] 图 2 是表示灰色标度为 140、100、50 及 20 的黑色墨液组合物的灰度水平与印字载荷的关系的图表。

[0053] 图 3 是表示在打印机 A 中制作良好的灰色标度补丁时的各墨液组合物的墨液使用量与灰度水平的关系的图。

[0054] 图 4 是表示在打印机 B 中制作良好的灰色标度补丁时的各墨液组合物的墨液使用量与灰度水平的关系的图。

[0055] 图 5 是表示各种黑色墨液组合物的印字载荷与光学浓度的关系的图。

[0056] 图 6 是表示各种黑色墨液组合物的印字载荷与光学浓度的关系的图。

[0057] 图 7 是表示浅品红色墨液组合物的印字载荷与光泽度的关系的图。

- [0058] 图 8 是表示浅蓝绿色墨液组合物的印字载荷与光泽度的关系的图。
- [0059] 图 9 是表示品红色墨液组合物的印字载荷与光泽度的关系的图。
- [0060] 图 10 是表示蓝绿色墨液组合物的印字载荷与光泽度的关系的图。
- [0061] 图 11 是表示黄色墨液组合物的印字载荷与光泽度的关系的图。
- [0062] 图 12 是表示中浓度黑色墨液组合物的印字载荷与光泽度的关系的图。
- [0063] 图 13 是表示低浓度黑色墨液组合物的印字载荷与光泽度的关系的图。

### 具体实施方式

[0064] 本发明的实施方式包含黑色墨液组合物、墨液组、使用了该墨液组的记录方法及记录物等各种方式。这些的各种发明的方式都与黑色墨液组合物有关。如果利用本发明的黑色墨液组合物,则通过含有规定量的水溶性聚氨酯树脂,可以提供避免或抑制了表面缺陷等的良好的状态的记录物。另外,本发明的黑色墨液组合物可以提供具备如下的单色图像或灰色标度图像的记录物,即,可以避免或抑制表面缺陷,并且通过含有规定量的炭黑,有效地避免或抑制了金色光泽或相位偏移等。如果利用本发明的黑色墨液组合物,则通过含有规定量的水溶性聚氨酯树脂,可以降低墨液组合物的树脂成分向记录物接触构件等上的附着性,这样就可以抑制附着物固化而使接触构件膨胀化等不佳状况。由此,即使接触构件反复接触记录物,也不会将接触部分膨胀化,从而难以残留接触的痕迹。另外可以认为,黑色墨液组合物通过含有规定量的水溶性聚氨酯树脂,就可以在一定期间内保持如下的程度的流动性(粘性)即,即使接触构件与记录物上的固化前的黑色墨液组合物接触,也不会残留其接触痕迹。

[0065] 另外,本发明的其他的实施方式包含:一种组合物,是聚氨酯树脂组合物,其含有水溶性聚氨酯树脂、水溶性有机溶剂和水,没有实质性的粘度变化;该组合物的制造方法;使用了该组合物的水性墨液组合物的制造方法;及水性墨液组合物等各种方式。通过使用本发明的组合物来配制水性墨液组合物,就可以获得避免或抑制了粘度变化的水性墨液组合物。本发明的聚氨酯树脂组合物最好可以通过对包含水溶性聚氨酯树脂、水溶性有机溶剂和水的混合物实施降低该混合物的粘度的熟化工序来获得。另外,水性墨液组合物可以使用本发明的聚氨酯树脂组合物、含有水和颜料的颜料分散液、剩余的成分来配制。通过在颜料分散液中混合本发明的聚氨酯树脂组合物,就可以容易地获得避免或抑制了粘度变化的水性墨液。在将如此制造的水性墨液组合物作为喷墨打印机用的墨液组合物使用的情况下,可以提供确保了从喷嘴中的喷出稳定性的墨液。另外,如果利用这样的水性墨液组合物,则由于不需要等待粘度等稳定化而向市场供应,因此可以实现有效的生产及供应。

[0066] 以下,为了说明上的方便,首先对作为本发明的第一实施方式的黑色墨液组合物、墨液组、记录方法及记录物的各种方式进行说明,其后对作为第二实施方式的聚氨酯树脂组合物等进行说明。而且,本发明的第二实施方式虽然是适于作为本发明的第一实施方式的黑色墨液组合物的配制的材料,然而可以用于一般的水性墨液组合物。

[0067] (黑色墨液组合物)

[0068] 本发明的黑色墨液组合物是有时被与 1 种或 2 种以上的其他的黑色墨液组合物组合使用的黑色墨液组合物。利用这样的组合,就可以避免或抑制「相位偏移」或「金色光泽」。

[0069] 所谓「相位偏移」,如前所述,当对于打印在记录介质上的记录图像,改变观察者的观察角度,或改变光源的照射角度时,则在用中间灰度用黑色墨液组合物记录的区域的一部分中灰色的亮度发生偏移,可以观察到比原来的灰色向黑色侧或白色侧偏移的现象。当发生相位偏移时,由于该区域看起来是比原来的灰色更淡的灰色或更暗的灰色,或者完全地变为乌黑,因此就非常难以判别出图像的轮廓。这样的现象在向光泽色调或亚光色调之类的光泽类的记录介质上记录时特别容易发生,在粗面色调的记录介质中则比较难以发生。

[0070] 对于产生相位偏移的区域,基于图 1 进行说明。如图 1 中示意性地表示那样,通过改变浓的黑色墨液组合物 K1、中间灰度用黑色墨液组合物 K2、淡的黑色墨液组合物 K3 的使用比例,就可以恰当地制成从黑色到白色的灰色标度。当像这样使用 3 种黑色墨液组合物 K1、K2 及 K3 时,如前所述,可以大幅度改善灰色平衡的稳定性和条件配色 (metamerism)。但是,如图 1 的「相位偏移产生区域」中所示,主要在利用中间灰度用黑色墨液组合物 K2 记录的区域中产生相位偏移。

[0071] 所述的「相位偏移产生区域」以灰度水平约 35 ~ 约 55 的区域为中心,延及约 30 ~ 约 60 的区域 (这里以灰度水平 0 作为绝对黑,以灰度水平 255 作为绝对白)。另外,「相位偏移产生区域」的亮度范围以约 25 ~ 约 30 为中心区域,延及约 20 ~ 约 35 的区域。在使用 2 种以上的黑色墨液组合物记录黑白单色图像的情况下,在记录相位偏移产生区域中所用的黑色墨液组合物通常来说是相对于该黑色墨液组合物的总重量以 0.4 重量%以上 1.5 重量%以下的量具有炭黑的中间灰度用黑色墨液组合物 (以下特别将含有该浓度范围的炭黑的黑色墨液组合物称作第一黑色墨液组合物。)

[0072] 另一方面,所谓「金色光泽」(golden gloss; 以下有时简称为 GG),如前所述,是当相对于打印在记录介质上的记录图像,改变观察者的观察角度,或改变光源的照射角度时,以较淡的黑色墨液组合物记录的区域的一部分呈金色闪耀发光的现象。根据本发明人的研究,金色光泽仅发生于某个特定区域。当发生该金色光泽时,不仅在该发生区域,就连其附近区域也无法进行记录物的色调的判别,非常难以判别出记录图像的轮廓。

[0073] 发生金色光泽的区域如图 1 的「GG 发生区域」(即金色光泽发生区域)中所示,主要是利用较淡的黑色墨液组合物 K3 记录的区域。所述的「GG 发生区域」以灰度水平约 100 ~ 约 140 的区域为中心,延及约 90 ~ 约 160 的区域 (这里以灰度水平 0 作为绝对黑,以灰度水平 255 作为绝对白)。另外,「GG 发生区域」的亮度范围以约 50 ~ 约 60 为中心区域,延及约 40 ~ 约 70 的区域。在使用 2 种以上的黑色墨液组合物记录黑白单色图像的情况下,在记录 GG 发生区域中所用的黑色墨液组合物通常来说是相对于该黑色墨液组合物的总重量以小于 0.4 重量%的量 (特别是在 0.01 重量%以上而小于 0.4 重量%的量) 具有炭黑的浓度比较淡的黑色墨液组合物 (以下特别将含有该浓度范围的炭黑的黑色墨液组合物称作第二黑色墨液组合物)。

[0074] (水溶性聚氨酯树脂)

[0075] 本黑色墨液组合物含有水溶性聚氨酯树脂。水溶性聚氨酯树脂没有特别限制,可以使用将二异氰酸酯化合物与二醇化合物反应而得的水溶性聚氨酯树脂。作为二异氰酸酯化合物,例如可以举出六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯等脂环式

二异氰酸酯化合物；苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯化合物；甲苯二异氰酸酯、苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯化合物；它们的二异氰酸酯改性物（含有碳二亚胺、urethodione、urethoimine 的改性物等）等。

[0076] 作为二醇化合物，例如可以举出将环氧乙烷、环氧丙烷等环氧烷烃或四氢呋喃等杂环式醚（共）聚合而得的二醇化合物。作为该种二醇化合物的具体例，可以举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚乙二醇、聚六亚甲基醚乙二醇等聚醚二醇；聚己二酸亚乙基酯、聚己二酸亚丁基酯、聚己二酸新戊基酯、聚己二酸 3-甲基戊基酯、聚己二酸亚乙基 / 亚丁基酯、聚己二酸新戊基 / 己基酯等聚酯二醇；聚己内酯二醇等聚内酯二醇；聚碳酸酯二醇。它们当中，优选聚醚类、聚酯类及聚碳酸酯类当中的一种以上。

[0077] 另外，除了所述以外，还可以使用具有羧酸基、磺酸基等酸性基的二醇化合物，作为其具体例，可以举出二羟甲基乙酸、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸等。它们当中，优选二羟甲基丙酸。这些二醇化合物也可以并用 2 种以上。

[0078] 在合成水溶性聚氨酯类树脂之时，也可以添加低分子量的多羟基化合物。作为低分子量的多羟基化合物，可以举出被作为聚酯二醇的原料使用的乙二醇、环氧烷烃低摩尔加成物、丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷等三元醇及其环氧烷烃低摩尔加成物。另外，如此得到的聚氨酯预聚物可以在将来源于二羟甲基烷烃酸的酸基中和后或中和的同时进行水延长或用二（三）胺进行链延长。作为在链延长之时所使用的聚胺，可以举出六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、胍、哌嗪等，也可以将它们并用 2 种以上。

[0079] 作为水溶性聚氨酯树脂，可以优选举出作为二醇化合物使用聚醚类、聚酯类、聚碳酸酯类的二醇得到的聚醚类聚氨酯树脂、聚酯类聚氨酯树脂、聚碳酸酯类聚氨酯树脂。水溶性聚氨酯树脂的形态也没有特别限定。作为代表性的例子，可以举出乳液型，例如自乳化乳液；或自稳定化型。所述的化合物中，特别优选使用了具有羧酸基、磺酸基等酸性基的二醇的聚氨酯树脂；或添加了低分子量的多羟基化合物的聚氨酯树脂；或导入了酸性基的聚氨酯树脂，其中优选具有羧基的聚氨酯树脂。另外，从提高光泽、改善耐摩擦性等方面考虑，最好利用后述的交联处理，将这些羧基等官能基交联。

[0080] 水溶性聚氨酯树脂也可以使用中和了的树脂。作为在中和中所使用的碱，例如可以举出丁胺、三乙胺等烷基胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等烷醇胺、吗啉、氨、氢氧化钠等无机碱等。

[0081] 从抑制记录物上的表面缺陷及金色光泽或相位偏移的观点考虑，聚氨酯树脂的酸价优选 10 ~ 300，更优选 20 ~ 100。而且，酸价是在中和 1g 树脂时所必需的 KOH 的 mg 量。另外，从抑制记录物上的表面缺陷及金色光泽或相位偏移的观点考虑，聚氨酯树脂的交联前的重均分子量 (Mw) 优选 100 ~ 20 万，更优选 1000 ~ 5 万。Mw 例如是利用 GPC (凝胶渗透色谱) 测定的。从抑制记录物上的表面缺陷及金色光泽或相位偏移的观点考虑，聚氨酯树脂的玻璃化温度 (T<sub>g</sub>；依照 JIS K6900 测定) 优选 -50 ~ 200℃，更优选 -50 ~ 100℃。另外，虽然聚氨酯树脂在本发明的颜料分散液中有以微粒状分散的情况和吸附于颜料上的情况，然而从抑制记录物上的表面缺陷及金色光泽或相位偏移的观点考虑，聚氨酯树脂的最大粒径优选 0.3 μm 以下，更优选平均粒径在 0.2 μm 以下（进一步优选 0.1 μm 以下）。而且，所谓平均粒径是作为颜料实际上在分散液中形成的粒子的分子直径（体积 50% 直径）的平均值，例如可以使用 Microtrac UPA (Microtrac Inc. 公司) 来测定。

[0082] 作为水溶性聚氨酯树脂的优选的具体例,可以举出 NeoRez R—960(Zeneca 制)、NeoRez R—989(Zeneca 制)、NeoRez R—9320(Zeneca 制)、NeoRad NR—440(Zeneca 制)、Hydran AP—30(大日本油墨工业(株)制)、Hydran APX—601(大日本油墨工业(株)制)、Hydran SP—510(大日本油墨工业(株)制)、Hydran SP—97(大日本油墨工业(株)制)、Elastron MF—60(第一工业制药(株)制)、Elastron MF—9(第一工业制药(株)制)、M—1064(第一工业制药(株)制)、Izelax S—1020(保土谷化学(株)制)、Izelax S—1040(保土谷化学(株)制)、Izelax S—1085C(保土谷化学(株)制)、Izelax S—4040N(保土谷化学(株)制)、NeothanUE—5000(东亚合成(株)制)、RU—40 系列(Stal Japan 制)、U Coat UWS—145(三洋化成(株)制)、Parmalin UA—150(三洋化成(株)制)、WF—41 系列(Stal Japan 制)、WPC—101(日本聚氨酯工业(株)制)。

[0083] 而且,在本发明的黑色墨液组合物中,可以与水溶性聚氨酯树脂一起,或者作为水溶性聚氨酯树脂,使用被熟化了的水溶性聚氨酯树脂组合物。关于被熟化了的聚氨酯树脂组合物,将在后段详细说明。

[0084] 本发明的黑色墨液组合物将水溶性聚氨酯树脂作为树脂固形成分,优选含有 0.2 重量%以上 10 重量%以下。当处于该范围时,则可以有效地降低黑色墨液组合物的附着性或粘度,可以避免或抑制记录物上的表面缺陷。另外,还可以同时更为有效地避免或抑制相位偏移或金色光泽。更优选 0.5 重量%以上,以及 5 重量%以下。

[0085] 特别是在第一黑色墨液组合物中,水溶性聚氨酯树脂的固形成分优选 0.2 重量%以上 4 重量%以下。当处于该范围时,则可以在第一黑色墨液组合物的炭黑浓度区域中有效地避免或抑制表面缺陷。另外,还可以有效地避免或抑制相位偏移。更优选 0.5 重量%以上,以及 2 重量%以下。这是因为,当在 0.5 重量%以上时,则可以对第一黑色墨液组合物所形成的墨液层赋予恰当的膜厚的树脂层而进一步避免或抑制金色光泽。当在 2 重量%以下时,则容易将第一黑色墨液组合物的粘度保持为恰当的范围,可以确保喷出稳定性。进一步优选 1.5 重量%以下。

[0086] 另外,在第二黑色墨液组合物中,水溶性聚氨酯树脂的固形成分优选 1 重量%以上 10 重量%以下。当处于该范围时,则可以在第二黑色墨液组合物的炭黑浓度区域中有效地避免或抑制表面缺陷。另外,还可以有效地避免或抑制金色光泽。更优选 2 重量%以上,以及 6 重量%以下。这是因为,当在 2 重量%以上时,则可以对第二黑色墨液组合物所形成的墨液层赋予恰当的膜厚的树脂层而进一步避免或抑制金色光泽。当在 6 重量%以下时,则容易将第二黑色墨液组合物的粘度保持为恰当的范围,可以确保喷出稳定性。进一步优选 4 重量%以下。

[0087] 另外,例如在将第一黑色墨液组合物、第二黑色墨液组合物和炭黑浓度更高的其他的黑色墨液组合物(例如 1.5 重量%以上)组合使用的情况下,在第一黑色墨液组合物与第二黑色墨液组合物的关系中,最好第二黑色墨液组合物中的水溶性聚氨酯树脂的固形成分浓度高于第一的对应固形成分浓度。这是因为,在炭黑的含量少时,如果水溶性聚氨酯树脂的固形成分的绝对量多,则可以形成具备了稳定的膜厚的树脂膜的墨液层。第二黑色墨液组合物中的水溶性聚氨酯树脂的树脂固形成分浓度优选第一黑色墨液组合物的相同树脂的固形成分浓度的 2 倍以上,更优选 3 倍以上。如果考虑第一黑色墨液组合物与第二黑色墨液组合物的炭黑浓度差,则当该浓度比在 2 倍以上时,无论炭黑浓度如何,都可以形成

稳定的膜厚的树脂膜,在各个组合物中可以有效地避免或抑制记录物上的表面缺陷、相位偏移或金色光泽。

[0088] 另外,在第一黑色墨液组合物中,水溶性聚氨酯树脂的固形成分优选为炭黑含量的 0.67 倍以上 2.5 倍以下。当为该范围的浓度比时,则可以在避免或抑制相位偏移的同时,抑制记录物上的表面缺陷。更优选 1.0 倍以上,进一步优选 1.2 倍以上。另外,更优选 2.0 倍以下,进一步优选 1.6 倍以下。

[0089] 另外,在第二黑色墨液组合物中,水溶性聚氨酯树脂的固形成分优选炭黑含量的 7.5 倍以上。当在 7.5 倍以上时,则可以在避免或抑制金色光泽的同时,抑制记录物上的表面缺陷。更优选 10 倍以上,进一步优选 12 倍以上,最优选 13 倍以上。

[0090] (微粒乳液)

[0091] 本发明的黑色墨液组合物也可以含有微粒乳液。本发明的黑色墨液组合物所可以含有的微粒乳液可以采用分散剂为水而分散质为聚合物微粒的水类分散液的形态。该微粒乳液中所含的聚合物微粒的最低造膜温度 (MFT) 没有特别限定,然而优选 25℃ 以下,更优选 0 ~ 25℃,进一步优选 10 ~ 20℃。MFT 是依照 JIS K6800 测定的。通过使用含有 MFT 在所述范围内的乳液的本发明的墨液组合物向记录介质上打印,就可以自动地形成在室温下将印字面覆盖的保护膜。

[0092] 从将该乳液的 MFT 调整为所述范围内的观点考虑,微粒乳液中所含有的所述聚合物微粒的玻璃化温度 (T<sub>g</sub>) 优选 -15 ~ 10℃,更优选 -5 ~ 5℃。T<sub>g</sub> 是依照 JIS K6900 测定的。作为将乳液的 MFT 调整为所述范围内的其他的方法,可以举出使用市售的 MFT 降低剂的方法。

[0093] 从在墨液组合物中的分散稳定性的观点考虑,所述聚合物微粒的平均粒径优选 5 ~ 200nm,更优选 5 ~ 100nm。

[0094] 另外,所述聚合物微粒最好具有亲水性部分和疏水性部分。所述聚合物微粒的构造无论是单相构造、多相构造(芯壳构造)等的哪种都可以。该芯壳构造只要是不同的 2 种以上的聚合物相分离地存在的构造即可,例如可以是壳部将芯部完全覆盖的构造、壳部将芯部的一部分覆盖的构造、壳部聚合物的一部分在芯部聚合物内形成畴的构造、在芯部与壳部的中间还包含一层以上组成不同的层的 3 层以上的多层构造。

[0095] 在作为所述聚合物微粒,使用所述芯壳构造的材料的情况下,最好芯部由具有环氧基的聚合物构成,壳部由具有羧基的聚合物构成。由于通过使墨液组合物中含有此种聚合物微粒,在所述保护膜的形成时,所述芯部的环氧基与所述壳部的羧基就会结合而形成网络构造,因此可以提高该保护膜的强度。

[0096] 另外,最好所述聚合物微粒具有 1 重量%以上 10 重量%以下的来源于具有羧基的不饱和乙烯基单体的构造,并且具有 0.2 重量%以上 4 重量%以下的利用具有优选 2 个以上、更优选 3 个以上的可以聚合的双键的交联性单体交联的构造(来源于交联性单体的构造)。由于通过使墨液组合物中含有此种聚合物微粒,喷嘴平板表面就很难被该墨液浸润,因此可以防止该墨液液滴的飞行弯曲,可以进一步提高喷出稳定性。

[0097] 作为所述具有羧基的不饱和乙烯基单体,例如可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、马来酸等,特别优选甲基丙烯酸。

[0098] 作为所述交联性单体,例如可以举出聚乙二醇丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、1,

3—丁二醇二丙烯酸酯、1,6—丁二醇二丙烯酸酯、1,6—己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,9—壬二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、2,2'—双(4—丙烯酰氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2'—双(4—丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷等二丙烯酸酯化合物；三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三丙烯酸酯等三丙烯酸酯化合物；双三羟甲基四丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯等四丙烯酸酯化合物；二季戊四醇六丙烯酸酯等六丙烯酸酯化合物；乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3—丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4—丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6—己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸二丙二醇酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丁二醇二甲基丙烯酸酯、2,2'—双(4—甲基丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷等二甲基丙烯酸酯化合物；三羟甲基丙烷甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯等三甲基丙烯酸酯化合物；亚甲基双丙烯酰胺、二乙烯基苯等。

[0099] 所述聚合物微粒被作为所述乳液而在本发明的墨液组合物中含有,而该乳液可以利用公知的乳化聚合来制造。例如,通过将不饱和乙烯基单体在表面活性剂(乳化剂)、聚合催化剂、聚合引发剂、分子量调整剂及中和剂等的存在下,在水中进行乳化聚合,就可以制造所述聚合物微粒的所述乳液。

[0100] 作为所述不饱和乙烯基单体(构成所述聚合物微粒的单体),可以举出一般在乳化聚合中所使用的丙烯酸酯单体类、甲基丙烯酸酯单体类、芳香族乙烯基单体类、乙烯基酯单体类、乙烯基氰化合物单体类、卤化单体类、烯炔单体类及二烯单体类等。具体来说,可以举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2—乙基己基酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸环己基酯、丙烯酸苯基酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸缩水甘油基酯等丙烯酸酯类;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2—乙基己基酯、甲基丙烯酸辛基酯、甲基丙烯酸癸基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯等甲基丙烯酸酯类;乙酸乙烯酯等乙烯酯类;丙烯腈等乙烯基氰类、偏氯乙烯、氯乙烯等卤化单体类;苯乙烯、2—甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯、氯代苯乙烯、乙烯基苯甲醚、乙烯基萘等芳香族乙烯基单体类;乙烯、丙烯、异丙烯等烯炔类;丁二烯、氯丁二烯等二烯类;乙烯基醚、乙烯基酮、乙烯基吡咯烷酮等乙烯基单体类。

[0101] 作为所述表面活性剂,例如可以举出阴离子类表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠、月桂酸钠、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯的铵盐等)及非离子性表面活性剂(聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基酰胺等),可以使用它们的1种或2种以上。另外,也可以使用乙炔二醇[OlefinY以及Surfinol 82,104,440,465及485(都是Air Products and Chemicals Inc.制)]。

[0102] 在所述乳液(所述聚合物微粒)的制造时,从提高印刷稳定性的观点考虑,在所述乳化聚合之际,最好除了所述不饱和乙烯基单体以外,还配合选自由丙烯酰胺类及含羟基单体构成的组中的1种或2种以上。作为该丙烯酰胺类,例如可以举出丙烯酰胺及N,N'—

二甲基丙烯酰胺等,在使用之时,可以使用它们的 1 种或 2 种以上。另外,作为该含羟基单体,例如可以举出丙烯酸 2-羟基乙基酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯及甲基丙烯酸 2-羟基丙基酯等,可以使用它们的 1 种或 2 种以上。

[0103] 另外,在作为所述聚合物微粒,使用所述芯壳构造的物质的情况下,含有它的乳液例如可以利用特开平 4-76004 号公报中所公布的方法(所述不饱和和乙烯基单体的多阶段的乳化聚合)等来制造。而且,如前所述,芯壳构造的聚合物微粒最好其芯部由具有环氧基的聚合物构成,而作为环氧基向芯部的导入方法,例如可以举出将作为具有环氧基的不饱和和乙烯基单体的缩水甘油基丙烯酸酯、缩水甘油基甲基丙烯酸酯、烯丙基缩水甘油基醚等与其他的不饱和和乙烯基单体共聚的方法;或者在将一种以上的不饱和和乙烯基单体聚合而制备芯部(芯粒子)之时,同时添加环氧化合物,将它们复合化的方法等。考虑到聚合的容易度或聚合稳定性等方面,特别优选前者的方法。

[0104] 黑色墨液组合物中的微粒乳液的固形成分浓度优选 0.5 重量%以上 20 重量%以下。更优选 1 重量%以上。另外,更优选 0.5 重量%以上 10 重量%以下。更优选 1 重量%以上。当添加量在 0.5 重量%以上时,则可以抑制金色光泽、相位偏移而容易获得良好的印字质量,当在 10 重量%以下时,则可以确保墨液的保存稳定性或堵塞复原性。

[0105] 另外,第一黑色墨液组合物中的所述微粒乳液的固形成分浓度优选 0.5 重量%以上 5 重量%以下。更优选 3 重量%以下。另外,第二黑色墨液组合物中的微粒乳液的固形成分浓度优选 1 重量%以上 10 重量%以下。更优选 8 重量%以下。进一步优选 5 重量%以下。

[0106] 在本黑色墨液组合物含有微粒乳液时,水溶性聚氨酯树脂的固形成分与微粒乳液的固形成分的合计量优选 0.5 重量%以上 20 重量%以下。这是因为,当处于该范围时,则容易将黑色墨液组合物的粘度维持为恰当的范围,可以确保喷出稳定性。更优选 1 重量%以上,进一步优选 1.5 重量%以上。另外,更优选 10 重量%以下,进一步优选 8 重量%以下。

[0107] 另外,在第一黑色墨液组合物含有微粒乳液的情况下,水溶性聚氨酯树脂的固形成分与微粒乳液的固形成分的合计量优选 0.8 重量%以上 10 重量%以下。这是因为,当处于该范围时,则容易将黑色墨液组合物的粘度维持为恰当的范围,可以确保喷出稳定性。更优选 1 重量%以上,进一步优选 1.5 重量%以上。另外,更优选 8 重量%以下,进一步优选 5 重量%以下。

[0108] 在第二黑色墨液组合物含有微粒乳液的情况下,水溶性聚氨酯树脂的固形成分与微粒乳液的固形成分的合计量优选 0.2 重量%以上 20 重量%以下。这是因为,当处于该范围时,则可以确保良好的印字质量和喷出稳定性,还可以确保墨液的可靠性。更优选 0.5 重量%以上,进一步优选 1 重量%以上。另外,更优选 15 重量%以下,进一步优选 8 重量%以下。

[0109] 在本发明的第一黑色墨液组合物中,所述微粒乳液的固形成分含量在所述炭黑的含量的 2 倍量以上。虽然上限没有特别限定,然而当达到所述炭黑的含量的 10 倍量以上时,则会有造成喷出不良的情况。当所述微粒乳液的含量小于所述炭黑的含量的 2 倍量时,则无法充分地抑制相位偏移。

[0110] 在本发明的第二黑色墨液组合物中,所述微粒乳液的固形成分含量在所述炭黑的含量的 20 倍量以上。虽然上限没有特别限定,然而当达到所述炭黑的含量的 50 倍量以上

时,则会有造成喷出不良的情况。当所述微粒乳液的含量小于所述炭黑的含量的 20 倍量时,则无法充分地抑制金色光泽。

[0111] 而且,水溶性聚氨酯树脂的固形成分可以设为与微粒乳液的固形成分的合计量的 40 重量%以上 80 重量%以下。这是因为,当小于 40 重量%时,则难以抑制或避免记录物上的表面缺陷、金色光泽、相位偏移,当超过 80 重量%时,则难以将黑色墨液组合物的粘度保持为恰当的范围,难以确保喷出稳定性。另外,第一黑色墨液组合中,水溶性聚氨酯树脂的固形成分优选所述合计量的 40 重量%以上 60 重量%以下,在第二黑色墨液组合中,优选 50 重量%以上 80 重量%以下。另外,在第一黑色墨液组合与第二黑色墨液组合物的关系中,最好第二黑色墨液组合物中的水溶性聚氨酯树脂的固形成分相对于合计量的比例较高。

[0112] (聚亚烷基型乳液)

[0113] 作为构成聚合物微粒的树脂成分,特别是可以使用聚亚烷基类树脂。即,本黑色墨液组合物可以含有聚亚烷基类树脂的乳液(以下称作聚亚烷基型乳液。)。作为聚亚烷基类树脂,可以使用以烯烃类骨架为主体的聚合物。

[0114] 本发明中作为聚亚烷基类树脂的优选的例子,可以举出高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚-4-甲基戊烯-1、乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚物、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丁基橡胶、丁二烯橡胶、低结晶性乙烯-丙烯共聚物、丙烯-丁烯共聚物、乙烯-乙烯基酯共聚物。也可以将这些树脂使用两种以上。作为聚亚烷基类树脂,可以举出聚乙烯或聚丙烯等聚烯烃类树脂的乳液。其中,优选使用聚丙烯类聚合物。聚亚烷基类树脂可以利用公知的方法作为乳液的形态使用。聚亚烷基型乳液通常被作为水性乳液应用于本黑色墨液组合物中。

[0115] 而且,聚亚烷基树脂也可以被利用不饱和羧酸或其酸酐改性。作为用于改性的不饱和羧酸或其酸酐,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、肉桂酸、衣康酸、柠康酸、富马酸等;及马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐等不饱和羧酸酐。

[0116] 在本发明的黑色墨液组合物含有聚亚烷基型乳液的情况下,聚亚烷基型乳液的固形成分优选 0.5 重量%以上 10 重量%以下。更优选 1 重量%以上。另外,更优选 5 重量%以下,进一步优选 3 重量%以下。另外,第一黑色墨液组合物中的聚亚烷基型乳液的固形成分浓度优选 0.5 重量%以上 5 重量%以下。更优选 3 重量%以下。另外,第二黑色墨液组合物中的聚亚烷基型乳液的固形成分浓度优选 1 重量%以上 10 重量%以下。更优选 8 重量%以下。进一步优选 5 重量%以下。

[0117] 另外,水溶性聚氨酯树脂的固形成分与聚亚烷基型乳液的固形成分的合计量优选 0.5 重量%以上 20 重量%以下。这是因为,当处于该范围时,则容易将黑色墨液组合物的粘度保持为恰当的范围,可以确保喷出稳定性。更优选 1 重量%以上,进一步优选 1.5 重量%以上。另外,更优选 10 重量%以下,进一步优选 8 重量%以下。

[0118] 在第一黑色墨液组合物含有聚亚烷基型乳液的情况下,水溶性聚氨酯树脂的固形成分与聚亚烷基型乳液的固形成分的合计量优选 0.8 重量%以上 10 重量%以下。这是因为,当处于该范围时,则可以确保良好的印字质量和喷出稳定性。更优选 1 重量%以上,进一步优选 1.5 重量%以上。另外,更优选 8 重量%以下,进一步优选 5 重量%以下。

[0119] 在第二黑色墨液组合物含有聚亚烷基型乳液的情况下,水溶性聚氨酯树脂的固形

成分与聚亚烷基型乳液的固形成分的合计量优选 0.2 重量%以上 20 重量%以下。这是因为,当处于该范围时,则可以确保良好的印字质量和喷出稳定性。更优选 0.5 重量%以上,进一步优选 1 重量%以上。另外,更优选 15 重量%以下,进一步优选 8 重量%以下。

[0120] (其他的树脂成分)

[0121] 另外,本发明的黑色墨液组合物根据情况也可以含有其他的树脂成分。所谓其他的树脂成分是指在黑色墨液组合物的制造中所通常使用的树脂成分,例如树脂类分散剂,例如可以举出聚乙烯醇类、聚乙烯基吡咯烷酮类、聚丙烯酸、丙烯酸—丙烯腈共聚物、丙烯酸钾—丙烯腈共聚物、乙酸乙烯酯—丙烯酸酯共聚物、丙烯酸—丙烯酸酯共聚物等丙烯酸类树脂;苯乙烯—丙烯酸共聚物、苯乙烯—甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯—甲基丙烯酸—丙烯酸酯共聚物、苯乙烯— $\alpha$ -甲基苯乙烯—丙烯酸共聚物、苯乙烯— $\alpha$ -甲基苯乙烯—丙烯酸—丙烯酸酯共聚物等苯乙烯—丙烯酸树脂;苯乙烯—马来酸共聚物、苯乙烯—马来酸酐共聚物、乙烯基萘—丙烯酸共聚物、乙烯基萘—马来酸共聚物及乙酸乙烯酯—乙烯共聚物、乙酸乙烯酯—脂肪酸乙烯基乙烯共聚物、乙酸乙烯酯—马来酸酯共聚物、乙酸乙烯酯—巴豆酸共聚物、乙酸乙烯酯—丙烯酸共聚物等乙酸乙烯酯类共聚物及它们的盐;以及树脂类表面活性剂,例如可以举出聚氧亚烷基醚、聚氧亚烷基酯、聚氧亚烷基山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧亚烷基苯基醚、聚氧亚烷基胺、聚氧亚烷基酰胺等。

[0122] (炭黑)

[0123] 作为本发明的黑色墨液组合物中所用的炭黑,除了氧化钛及氧化铁以外,还可以使用利用接触法、高温炉法、热解法等公知的方法制造的炭黑。

[0124] 另外,本发明中,因在粗面类介质或普通纸的发色性方面特别优良,也可以使用自分散型炭黑。自分散型炭黑是可以不使用分散剂地分散及/或溶解于水性介质中的炭黑。这里所谓「不用分散剂地分散及/或溶解于水性介质中」是指,即使不使用用于分散炭黑的分散剂,也会在水性介质中稳定地存在的状态。这样的自分散型炭黑可以举出在表面直接或借助烷基、烷基醚基、芳基等间接地结合了多个亲水性官能基及/或其盐(以后称作分散性赋予基)的炭黑。

[0125] 作为亲水性赋予基,可以例示出—COOH、—CO、—OH、—SO<sub>3</sub>H、—PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>等酸性基及季铵及它们的盐。

[0126] 自分散型炭黑例如可以通过对炭黑表面实施物理的处理或化学的处理,使得所述分散性赋予基或具有所述分散性赋予基的活性种结合(接枝)在炭黑的表面来制造。作为所述物理的处理,例如可以例示出真空等离子体处理等。另外,作为所述化学的处理,例如可以例示出在水中利用氧化剂将颜料表面氧化的湿式氧化法、通过在颜料表面结合 p-氨基安息香酸而借助苯基结合羧基的方法等。

[0127] 本发明中,从高发色性方面考虑,优选利用次卤酸及/或次卤酸盐的氧化处理或臭氧的氧化处理进行表面处理的自分散型颜料。作为本发明的自分散型炭黑的典型的例子,可以举出利用这样的氧化处理导入了所述酸性基或其盐的氧化处理炭黑。

[0128] 根据以上所说明的,作为本发明中所用的炭黑,具体来说,可以举出三菱化学(株)制的 No. 2300, No. 900, HCF88, No. 33, No. 20B, No. 40, No. 45, No. 52, MA7, MA8, MA100, No2200B 等,哥伦比亚公司制的 Raven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700 等, Cabot 公司制的 Regal1400R, Regal1330R, Regal1660R, Mogul L, Monarch700,

Monarch800, Monarch880, Monarch900, Monarch1000, Monarch1100, Monarch1300, Monarch1400 等, Degussa 公司制的 Color BlackFW1, ColorBlackFW2, Color BlackFW2V, Color BlackFW18, Color BlackFW200, ColorBlackS150, Color BlackS160, Color BlackS170, Printex35, Printex U, PrintexV, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, SpecialBlack 4, Special Black 250 等,然而并不限于它们。

[0129] 炭黑的粒径虽然没有特别限定,然而优选  $10\mu\text{m}$  以下,更优选  $0.1\mu\text{m}$  以下。另外,本发明的墨液组中,各黑色墨液组合物所含有的炭黑可以分别相同,也可以分别不同。

[0130] 本发明的第一黑色墨液组合物中,炭黑的含量是可以在相位偏移发生区域的记录中使用的量,具体来说,相对于黑色墨液组合物的总重量在 0.4 重量%以上而小于 1.5 重量%,更优选在 0.5 重量%以上 1.2 重量%以下,特别优选 0.6 重量%以上 1.0 重量%以下。另外,第二黑色墨液组合物中的炭黑的含量是可以在 GG 发生区域的记录中使用的量,具体来说,相对于黑色墨液组合物的总重量小于 0.4 重量%,特别是在 0.01 重量%以上而小于 0.4 重量%,优选 0.05 重量%以上 0.3 重量%以下,更优选 0.1 重量%以上 0.25 重量%以下。

[0131] 另外,本发明的黑色墨液组合物也可以用于使炭黑本来所具有的带色性(浓色部的带红色性,或者特别是淡色部的带黄色性)无彩色化的互补色用的着色剂。所谓互补色用的着色剂是指,为了减少或消除黑色墨液造成的在记录图像中产生的带色,获得无彩色的图像,而使黑色墨液组合物中含有的着色剂,例如可以举出色指数颜料蓝 60(C. I. PB60)、色指数颜料蓝 15 :3 及色指数颜料蓝 15 :4 等。

[0132] 所述颜料蓝 60 优选用于炭黑含量在 0.01 重量%以上 1 重量%以下的黑色墨液组合物中,其含量虽然没有特别限定,然而例如相对于所述黑色墨液组合物的总重量,优选 0.01 ~ 0.5 重量%的量。另外,所述颜料蓝 15 :3 及颜料蓝 15 :4 优选用于炭黑含量在 1 重量%以上 10 重量%以下的黑色墨液组合物中,其含量虽然也没有特别限定,然而例如相对于所述黑色墨液组合物的总重量,优选 0.1 重量份以上 5 重量份以下。

[0133] (黑色墨液组合物的组成与制造方法)

[0134] 本发明的黑色墨液组合物可以作为含有与以往公知的黑色墨液组合相同的配合成分的水系墨液配制。另外,可以作为以往公知的各种记录方法用墨液利用,可以优选作为喷墨记录用墨液利用。

[0135] 以下对于本发明的黑色墨液组合物为喷墨记录用,特别是作为水系墨液组合物的情况下的所述以外的成分和墨液的制造方法进行简单说明。

[0136] 本发明的黑色墨液组合物中,炭黑例如最好作为用分散剂分散于水性介质中的颜料分散液添加到墨液组合物中。作为在配制颜料分散液时所用的分散剂,可以使用一般配制颜料分散液时所用的分散剂,例如可以使用高分子分散剂或表面活性剂。

[0137] 本发明的黑色墨液组合物中所含有的分散剂的量虽然没有特别限定,然而优选 0.01 重量%以上 10 重量%以下,更优选 0.1 重量%以上 5 重量%以下的范围。当分散剂的含量小于 0.01 重量%时,则无法充分地获得表面活性效果,当超过 10 重量%时,则可以看到由晶体的析出、液晶的形成或者颜料的稳定性降低等造成的成为喷出不良的原因的情况。

[0138] 作为分散剂,除了惯用的表面活性剂以外,还可以合适地使用在配制颜料分散液中所惯用的分散剂,例如高分子分散剂。而且,对于本领域技术人员来说,很明显该颜料分散液中所含的分散剂也作为黑色墨液组合物的分散剂及表面活性剂发挥作用。作为更为优选的分散剂,可以使用高分子分散剂,特别是可以使用树脂分散剂。作为高分子分散剂的优选的例子,可以举出天然高分子。作为其具体例,可以举出胶、明胶、酪蛋白或清蛋白等蛋白质类;阿拉伯橡胶或西黄蓍树胶等天然橡胶类;皂角苷等糖苷类;藻酸或者藻酸丙二醇酯、藻酸三乙醇胺或藻酸铵等藻酸衍生物;甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟甲基纤维素或乙基羟甲基纤维素等纤维素衍生物等。

[0139] 另外,作为高分子分散剂的优选的例子还可以举出合成高分子。作为其具体例,可以举出聚乙烯醇类、聚乙烯基吡咯烷酮类、聚丙烯酸、丙烯酸—丙烯腈共聚物、丙烯酸盐—丙烯腈共聚物、乙酸乙烯酯—丙烯酸酯共聚物或丙烯酸—丙烯酸酯共聚物等丙烯酸类树脂;苯乙烯—丙烯酸共聚物、苯乙烯—甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯—甲基丙烯酸—丙烯酸酯共聚物、苯乙烯— $\alpha$ —甲基苯乙烯—丙烯酸共聚物、苯乙烯— $\alpha$ —甲基苯乙烯—丙烯酸—丙烯酸酯共聚物等苯乙烯—丙烯酸树脂;苯乙烯—马来酸共聚物、苯乙烯—马来酸酐共聚物、异丁烯—马来酸树脂、松香改性马来酸树脂、乙烯基萘—丙烯酸共聚物、乙烯基萘—马来酸共聚物、乙酸乙烯酯—乙烯共聚物、乙酸乙烯酯—脂肪族乙烯基乙烯共聚物、乙酸乙烯酯—马来酸酯共聚物、乙酸乙烯酯—巴豆酸共聚物或乙酸乙烯酯—丙烯酸共聚物等乙酸乙烯酯类共聚物及它们的盐。它们当中,作为所述分散剂优选苯乙烯—丙烯酸共聚物、苯乙烯—甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸—丙烯酸酯共聚物及苯乙烯—马来酸酐共聚物。

[0140] 另外,作为树脂分散剂,可以使用市售的物质,作为其具体例,可以举出 Johnson Polymer 株式会社制 Johncryl 68(分子量 10000,酸价 195)、Johncryl 61J(分子量 10000,酸价 195)、Johncryl 680(分子量 3900,酸价 215)、Johncryl 682(分子量 1600,酸价 235)、Johncryl 550(分子量 7500,酸价 200)、Johncryl 555(分子量 5000,酸价 200)、Johncryl 586(分子量 3100,酸价 105)、Johncryl 683(分子量 7300,酸价 150)、JohncrylB—36(分子量 6800,酸价 250)等。

[0141] 本发明的黑色墨液组合物可以含有表面活性剂。作为表面活性剂的具体例,可以举出阴离子性表面活性剂(例如十二烷基苯磺酸钠、月桂酸钠或聚氧乙烯烷基醚硫酸酯的铵盐等)、非离子性表面活性剂(例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基胺或聚氧乙烯烷基酰胺等)、两性表面活性剂(例如 N,N—二甲基—N—烷基—N—羧基甲基铵甜菜碱、N,N—二烷基氨基亚烷基羧酸盐、N,N,N—三烷基—N—硫代亚烷基铵甜菜碱、N,N—二烷基—N,N—双聚氧乙烯铵硫酸酯甜菜碱或 2—烷基—1—羧基甲基—1—羟基乙基咪唑鎓甜菜碱)等,它们既可以单独使用,也可以组合两种以上使用。

[0142] 利用该添加可以提高黑色墨液组合物向记录介质中的渗透性,在各种记录介质中可以期待浸渗少的记录。作为本发明中所用的黑色墨液组合物中所用的乙炔二元醇类表面活性剂的优选的具体例,可以举出以通式(1):

[0143]



明中所用的黑色墨液组合物的总重量优选 0.03 ~ 3 重量%，更优选 0.1 ~ 2 重量%左右，进一步优选 0.3 ~ 1 重量%左右。

[0152] 以所述通式 (2) 表示的硅类表面活性剂在市面上有售，可以利用市售品。例如可以利用由 Bigchemie Japan 株式会社销售的硅类表面活性剂 BYK—347 或 BYK—348。

[0153] 当表面活性剂的含量小于 0.01 重量%时，则无法充分地获得表面活性效果，当超过 10 重量%时，则可以看到由结晶的析出、液晶的形成或者颜料的稳定性降低等造成的成为喷出不良的原因的情况。

[0154] 添加到各黑色墨液组合物中的水溶性有机溶剂的含量相对于黑色墨液组合物的总重量优选 0.5 重量%以上 40 重量%以下的程度，更优选 2 重量%以上 30 重量%以下。作为所述的水溶性有机溶剂，可以使用配合到通常的水性颜料墨液组合物中的水溶性有机溶剂，具体来说，可以举出乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、丙二醇、一缩二丙二醇、丁二醇、1,2,6—己三醇、硫甘醇、己二醇、丙三醇、三羟甲基乙烷或者三羟甲基丙烷等多元醇类；乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丁醚、三甘醇单甲醚、三甘醇单乙醚或者三甘醇单丁醚等多元醇的烷基醚类；或者 2—吡咯酮、N—甲基—2—吡咯烷酮、1,3—二甲基—2—咪唑啉酮或三乙醇胺。

[0155] 另外，本发明的黑色墨液组合物最好还含有防腐剂、金属离子捕获剂及 / 或防锈剂。这里，防锈剂优选自由烷基异噻唑酮 (alkylisothiazolone)、氯烷基异噻唑酮、苯并异噻唑酮、溴硝基醇、噁唑烷类化合物及氯二甲苯酚构成的组中的 1 种以上的化合物，金属离子捕获剂优选乙二胺四乙酸盐，防锈剂优选硝酸二环己基胺及 / 或苯并三唑。

[0156] 此外，作为提高墨液成分的溶解性，以及提高对记录介质，例如对纸的渗透性，或者防止喷嘴的堵塞的成分，可以举出乙醇、甲醇、丁醇、丙醇或异丙醇等碳数 1 ~ 4 的烷基醇类；甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、山梨糖醇、山梨糖醇酐、乙酸甘油酯、二乙酸甘油酯、三乙酸甘油酯、环丁砜等，可以适当地选择使用它们。

[0157] 另外，作为 pH 调整剂，可以举出二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、吗啉等胺类及它们的变质物、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂等无机氢氧化物、氢氧化铵、季铵盐（四甲基铵等）、碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂等碳酸盐类，此外还可以举出磷酸盐等。作为其他的添加剂，还可以使用尿素、硫脲、四甲基尿素等尿素类、脲基甲酸酯 (allophanates)、甲基脲基甲酸酯 (methyl allophanates) 等脲基甲酸酯类、缩二脲、二甲基缩二脲、四甲基缩二脲等缩二脲类等、L—抗坏血酸及其盐、市售的抗氧化剂、紫外线吸收剂等。

[0158] 另外，本发明的黑色墨液组合物的表面张力优选 45mN/m 以下，更优选 25 ~ 45mN/m 的范围。当表面张力超过 45mN/m 时，则印字的干燥性变差，容易产生渗透，发生渗色等，因此难以获得良好的记录图像。另外，如果表面张力小于 25mN/m，则由于容易浸湿打印机喷头的喷嘴周围，因此会发生墨滴的飞行弯曲等，在喷出稳定性方面容易产生问题。所述表面张力可以利用通常所用的表面张力仪来测定。墨液的表面张力可以通过调整构成墨液的各种成分的种类或组成比等来设为所述范围内。本发明的喷墨记录用墨液组中所含的第一黑色墨液组合物及第二黑色墨液组合物可以利用通常的方法来配制。

[0159] 另外，本发明的黑色墨液组合物作为 pH 调整剂优选含有叔胺。可以添加到本发明的黑色墨液组合物中的叔胺可以举出三甲基胺、三乙基胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、三异丙醇胺、丁基二乙醇胺等。它们既可以单独使用，也可以并用。这些叔胺向本

发明的黑色墨液组合物中的添加量优选 0.1 重量%以上 10 重量%以下,更优选 0.5 重量%以上 5 重量%以下。

[0160] 另外,在本发明的黑色墨液组合物中,也可以含有浸透促进剂、糖及 / 或藻酸衍生物。作为所述浸透促进剂,例如可以举出多元醇的碳数 3 以上的烷基醚衍生物,例如二甘醇单丁醚、三甘醇单丁醚、丙二醇单丁醚或一缩二丙二醇单丁醚等,可以使用它们的 1 种或 2 种以上。作为糖的例子,可以举出单糖类、二糖类、低聚糖类(包括三糖类及四糖类)及多糖类,可以优选地举出葡萄糖、甘露糖、果糖、核糖、木糖、阿拉伯糖、半乳糖、糖醛酸、葡萄糖醇、(山梨糖醇)、麦芽糖、纤维二糖、乳糖、蔗糖、海藻糖、麦芽三糖等。这里,所谓多糖类是指广义的糖,用于包含藻酸、 $\alpha$ -环糊精、纤维素等自然界中广泛存在的物质的意思。另外,作为这些糖类的衍生物,可以举出所述的糖类的还原糖(例如糖醇(以通式  $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (这里  $n$  表示 2 ~ 5 的整数)表示)、氧化糖(例如醛糖糖酸、糖醛酸等)、氨基酸、硫糖等。特别优选糖醇,作为具体例,可以举出麦芽糖醇、山梨糖醇等。另外,作为市售品可以使用 HS-500 或 HS-300(林原生物化学研究所制)等。这些糖类的添加量优选 0.1 ~ 40 重量%左右,更优选 1 ~ 30 重量%左右。

[0161] 作为藻酸衍生物的优选的例子,可以举出藻酸碱金属盐(例如钠盐、钾盐)、藻酸有机盐(例如三乙醇胺盐)、藻酸铵盐等。该藻酸衍生物向黑色墨液组合物中的添加量优选 0.01 ~ 1 重量%左右,更优选 0.05 ~ 0.5 重量%左右。利用藻酸衍生物的添加可以获得良好的图像的理由虽然尚不明确,但是可以认为是由以下的情况引起的,即,存在于反应液中的多价金属盐与黑色墨液组合物中的藻酸衍生物反应,改变着色剂的分散状态,促进着色剂向记录介质上的固定。在本发明的黑色墨液组合物中,除此以外,根据需要,还可以添加防腐剂、防霉剂及 / 或磷类抗氧化剂等。

[0162] 本发明的黑色墨液组合物可以利用常法来配制,例如可以通过将所述的各成分用适当的方法分散及混合而配制。最好首先将颜料、高分子分散剂和离子交换水用适当的分散机(例如球磨机、混砂机、立式球磨机、辊式研磨机、搅拌器、亨舍尔搅拌器、胶体磨、超声波均化器、喷射研磨机、ongmill 等)混合,配制均匀的颜料分散液。然后,将所述的微粒乳液[特别是 pH 调整树脂乳液、聚亚烷基型乳液]、离子交换水、水溶性有机溶剂、防腐剂及 / 或防霉剂等常温下充分地搅拌而配制墨液溶剂。在将该墨液溶剂用适当的分散机搅拌了的状态的时候,缓慢地滴下所述颜料分散液而充分地搅拌。在充分地搅拌后,为了除去成为堵塞的原因的粗大粒子及异物,进行过滤,就可以得到所需的黑色墨液组合物。而且,所述的聚亚烷基型乳液可以使用市售的材料。例如可以利用由 Bigchemie Japan 株式会社所销售的 AQ593 或 AQ513 或 PEM-17。

[0163] (墨液组)

[0164] 所述的各种方式的黑色墨液组合物可以构成含有炭黑浓度与该黑色墨液组合物的炭黑浓度不同的黑色墨液组合物的 1 种或 2 种以上的墨液组。第一黑色墨液组合物及 / 或第二黑色墨液组合物可以组合炭黑浓度更高的其他的黑色墨液组合物。作为该其他的黑色墨液组合物,可以举出炭黑浓度为 1.5 重量%以上的黑色墨液组合物。更优选炭黑浓度在 2 重量%以上的黑色墨液组合物。该黑色墨液组合物最好炭黑浓度小于 6 重量%,另外,炭黑是并非自分散型的炭黑。另外,作为该其它黑色墨液组合物,可以举出炭黑浓度在 6 重量%以上的黑色墨液组合物,优选举出含有已经说明了的自分散型炭黑的黑色墨液组

合物。作为该其他的黑色墨液组合物,既可以包含炭黑浓度在 1.5 重量%以上而小于 6 重量%的黑色墨液组合物与炭黑浓度在 6 重量%以上的黑色墨液组合物的双方,也可以包含任意一方。

[0165] 本发明的墨液组的优选方式为,除了作为本发明的黑色墨液组合物的第一黑色墨液组合物与第二黑色墨液组合物以外,还含有炭黑浓度在 1.5 重量%以上(优选含有小于 6 重量%、另外并非自分散型的炭黑)的黑色墨液组合物的墨液组。如果利用该墨液组,则可以避免或抑制相位偏移及 GG,还可以避免或抑制记录物上的表面缺陷,获得具有高画质的单色图像或灰色标度图像的记录物。另外,根据这样的方式,特别可以在光泽性介质中,不仅可以获得所述的效果,还可以获得优良的光学浓度和灰度平衡。

[0166] 本发明的墨液组的其他的优选方式为,除了作为本发明的黑色墨液组合物的第一黑色墨液组合物与第二黑色墨液组合物以外,还含有炭黑浓度在 6 重量%以上(优选自分散型炭黑)的黑色墨液组合物的墨液组。

[0167] 如果利用该墨液组,则特别是在粗面纸等非光泽性介质中,可以获得高画质的单色图像或灰色标度图像、优良的光学浓度和灰度平衡。

[0168] 本发明的墨液组的其他的优选方式为,除了作为本发明的黑色墨液组合物的第一黑色墨液组合物与第二黑色墨液组合物以外,还含有炭黑浓度在 1.5 重量%以上(优选含有小于 6 重量%、另外并非自分散型的炭黑)的黑色墨液组合物、炭黑浓度在 6 重量%以上(优选自分散型炭黑)的黑色墨液组合物的墨液组。如果利用该墨液组,则可以通过与介质的种类对应地切换使用其他的黑色墨液组合物,来获得所述的双方的方式的效果,无论介质是否光泽性,都可以获得不仅具有所述效果,还具有良好的光学浓度和灰度平衡的记录图像。

[0169] 本发明的墨液组可以是单色记录用的墨液组或彩色记录用的墨液组。在单色记录用的情况下,由多种黑色墨液组合物构成墨液组。各黑色墨液组合物既可以分别含有适当的互补色用着色剂,在单色记录用墨液组中,例如还可以含有能够印刷互补色的彩色墨液组合物,例如浅品红色与浅蓝绿色的组合;浅品红色、浅蓝绿色和黄色的组合的彩色墨液组合物。

[0170] (彩色记录用墨液组)

[0171] 在彩色记录用墨液组的情况下,除了黑色墨液组合物以外,还由蓝绿色、品红色、黄色等彩色的彩色墨液组合物来构成墨液组。作为典型的本发明的墨液组,例如可以举出添加了黄色墨液组合物、蓝绿色墨液组合物、品红色墨液组合物、第一黑色墨液组合物及含有更高浓度的炭黑的黑色墨液组合物的 5 色墨液组;在所述 5 色墨液组中添加了浅蓝绿色墨液组合物及浅品红色墨液组合物的 7 色墨液组;在所述 7 色墨液组中添加了深黄色墨液组合物的 8 色墨液组;在所述 5 色墨液组中添加了红色墨液组合物、绿色墨液组合物及蓝色墨液组合物的 8 色墨液组;在所述 5 色墨液组中添加了橙色墨液组合物、绿色墨液组合物及蓝色墨液组合物的 8 色墨液组;以及在所述 5 色墨液组中添加了橙色墨液组合物、绿色墨液组合物及紫色墨液组合物的 8 色墨液组;以及在所述各墨液组中添加了第二黑色墨液组合物的墨液组。

[0172] 而且,所谓「浅品红色」及「浅蓝绿色」的各墨液组合物,一般来说是以利用浓度调节实现的记录图像的画质提高为目的,分别降低了品红色墨液组合物及蓝绿色墨液组合物

的色材浓度的墨液组合物。另外,所谓「深黄色」的墨液组合物,是出于提高对阴影部等暗色的色彩再现性的目的,使用了比黄色墨液组合物的亮度·色度更低的色材(颜料)的黄色墨液组合物。此外,「红色」、「橙色」、「绿色」、「蓝色」及「紫色」的各墨液组合物是为了提高色彩再现范围,被作为构成黄色、品红色、蓝绿色的中间色的要素使用的墨液组合物。

[0173] (彩色墨液组合物)

[0174] 在本发明的墨液组中所用的各种彩色墨液组合物及与本发明的墨液组独立地使用的彩色墨液组合物中,也可以使用所述的水溶性聚氨酯树脂及被熟化了的水溶性聚氨酯树脂组合物。即,只要是含有黑色以外的彩色颜料的彩色墨液组合物,则使用水溶性聚氨酯树脂及被熟化了的水溶性聚氨酯树脂组合物就是有效的。此外,与本发明的黑色墨液组合物相同,对于浓度不同的品红色墨液组合物(品红色、浅品红色)及浓度不同的蓝绿色墨液组合物(蓝绿色、浅蓝绿色),可以根据组合物中所含的颜料浓度,设定所述水溶性聚氨酯树脂等的浓度。而且,浅品红色墨液组合物或浅蓝绿色墨液组合物可以分别与通常的品红色墨液组合物及蓝绿色墨液组合物组合使用。

[0175] 例如,作为浅彩色墨液组合物,可以举出彩色颜料浓度在 0.5wt% 以上而小于 1.5wt% 的水性墨液组合物。作为彩色颜料的含量在 0.5wt% 以上而小于 1.5wt% 的浅彩色墨液组合物,例如可以将水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量设为所述彩色颜料的含量的 0.67 倍以上 2.5 倍以下。另外,在该浅彩色墨液组合物中,可以将水溶性聚氨酯树脂固形成分量设为 0.3wt% 以上 4wt% 以下。这样的浅彩色墨液组合物中,由于以水溶性聚氨酯树脂作为主要树脂,因此使用熟化了的水溶性聚氨酯树脂是有效的。

[0176] 而且,有时也与这样的浅彩色墨液组合物组合使用的彩色墨液组合物可以将彩色颜料的含量设为 1.5wt% 以上而小于 7wt%。在这样的彩色墨液组合物中,例如可以将水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量设为所述彩色颜料的含量的 0.04 倍以上 0.35 倍以下。另外,在该彩色墨液组合物中,水溶性聚氨酯树脂固形成分量也可以在 0.05wt% 以上 2.5wt% 以下。即使是这样的彩色墨液组合物,由于以水溶性聚氨酯树脂作为主要树脂,因此使用熟化了的水溶性聚氨酯树脂是有效的。

[0177] 通过与颜料浓度对应地使用水溶性聚氨酯树脂及/或被熟化了的水溶性聚氨酯树脂组合物,则可以获得无论打印载荷(duty)如何表面光泽度都稳定的墨液组合物,即,可以获得避免或抑制了光泽不均的墨液组合物。当用光泽不均大的墨液记录时,则由于在记录图像上打入量多的区域和少的区域中光泽水平不同,因此图像看上去变暗淡或与周围产生差异感。所以,通过使用改善了光泽不均的墨液组合物,就可以获得没有此种问题的良好的图像。特别是,在颜料浓度低的彩色墨液组合物中,由于容易出现光泽不均,因此在颜料浓度低的彩色墨液组合物中是有效的。

[0178] 这样的彩色墨液组合物除了水溶性聚氨酯树脂或被熟化了的水溶性聚氨酯树脂组合物以外,可以使用与本发明的黑色墨液组合物相同的墨液构成成分,可以同样地制造。

[0179] 而且,作为黄色墨液组合物中所用的颜料,可以举出 C. I. 颜料黄 1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、128、129、138、150、151、154、155、180、185 等,优选自由 C. I. 颜料黄 74、109、110、128 及 138 构成的组中的 1 种或 2 种以上的混合物。

[0180] 另外,作为品红色墨液组合物及浅品红色墨液组合物中所用的颜料,可以举出

C. I. 颜料红 5、7、12、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、15 :1、112、122、123、168、184、202、209 及 C. I. 颜料紫 19 等, 优选自由 C. I. 颜料红 122、202、209 及 C. I. 颜料紫 19 构成的组中选择的 1 种或 2 种以上的混合物。

[0181] 另外, 作为蓝绿色墨液组合物及浅蓝绿色墨液组合物中所用的颜料, 可以举出 C. I. 颜料蓝 1、2、3、15 :3、15 :4、15 :34、16、22、60 及 C. I. VatBlue4、60 等, 优选自由 C. I. 颜料蓝 15 :3、15 :4 及 60 构成的组中选择的 1 种或 2 种以上的混合物。

[0182] 作为颜料的具体例, 作为红色墨液组合物中所用的颜料, 可以举出 C. I. 颜料红 177、C. I. 颜料红 178、C. I. 颜料红 254、C. I. 颜料红 264, 更优选 C. I. 颜料红 177、C. I. 颜料红 264。

[0183] 本发明的墨液组可以作为以往公知的各种记录方法用墨液利用。优选的墨液组为水系, 特别是喷墨记录用墨液组。另外, 本发明的记录方法是喷出墨液组合物的液滴, 使所述液滴附着于记录介质上而进行记录的记录方法, 使用本发明的墨液组。这里, 对于记录方法, 可以将收容了本发明的墨液组的墨盒 (分别收容了各黑色墨液组合物的墨盒) 搭载于公知的喷墨记录装置上, 通过对记录介质进行记录而合适地进行。这里, 作为喷墨记录装置, 优选如下构成的喷墨记录装置, 即, 搭载有可以基于电信号进行振动的电致变形元件, 并且可以利用所述电致变形元件的振动, 将本发明的墨液组所含的墨液喷出。另外, 作为收容墨液组的墨盒 (收容盒), 可以合适地使用公知的墨盒。另外, 本发明的记录物具有由各种方式的本发明的墨液组的附着物层构成的图像。该图像可以良好地抑制相位偏移的发生或 GG, 并且还可以避免或抑制微小的凹状点等表面缺陷。

[0184] 本发明的黑色墨液组合物及墨液组可以用于任意的记录方法中, 例如可以作为水性凹版印刷墨液、水性橡皮凸版墨液合适地使用, 特别可以作为喷墨记录用水性墨液合适地使用。另外, 还可以作为水性涂料使用。

[0185] 另外, 本发明的黑色墨液组合物作为记录介质, 优选用于如下的记录介质中, 即, 将黑色墨液组合物中所含的着色剂 (特别是颜料)、水溶性聚氨酯树脂和微粒乳液 [聚亚烷基型乳液] 的树脂成分实质性地残留于其表面上, 而将所述黑色墨液组合物的液体成分实质性地吸收。这样的记录介质例如表面的平均孔径小于所述颜料的平均粒径。优选的记录介质是包含具有分别小于所述颜料的平均粒径的平均孔径的墨液接受层的记录介质。

[0186] 作为对于本发明的黑色墨液组合物及墨液组来说理想的记录介质, 可以使用在基材上设置了含有多孔颜料的墨液接受层的记录介质。墨液接受层可以是记录介质的最上层, 或者也可以是在其上具有光泽层的中间层。作为此种记录介质, 已知在其墨液接受层中含有多孔颜料及粘合剂树脂的所谓吸收型 (也称作空隙型) 的记录介质; 在所述墨液接受层中还含有酪蛋白、改性聚乙烯醇 (PVA)、明胶或改性聚氨酯等树脂的所谓膨胀型的记录介质, 本发明的黑色墨液组合物可以用于任意的记录介质中。作为吸收型记录介质的墨液接受层中所含有的所述多孔颜料, 例如可以举出沉淀法、凝胶型或气相法等的氧化硅类、拟勃姆石等氧化铝水合物、氧化硅 / 氧化铝混杂溶胶、蒙脱石粘土、碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、二氧化钛、高岭土、石膏粉、滑石、硅酸镁或硅酸钙等, 可以使用它们的 1 种或 2 种以上。

[0187] 另外, 作为吸收型记录介质的墨液接受层中所含的所述粘合剂树脂, 只要是具有粘结能力, 可以提高墨液接受层的强度的化合物, 就没有特别限定, 例如可以举出聚乙烯醇、硅烷醇改性聚乙烯醇、乙酸乙烯酯、淀粉、羧甲基纤维素等纤维素衍生物、酪蛋白、明胶、

苯乙烯-丁二烯共聚物等共轭二烯类共聚物乳胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等乙烯基类共聚物乳胶、丙烯酸及甲基丙烯酸的聚合物等丙烯酸类共聚物乳胶等。

[0188] 在所述墨液接受层中,无论是吸收型记录介质的墨液接受层的情况,还是膨胀型的记录介质的墨液接受层的情况,都可以根据需要,含有固定剂、荧光增白剂、耐水化剂、防霉剂、防腐剂、分散剂、表面活性剂、增稠剂、pH 调整剂、消泡剂及 / 或保水剂等各种添加剂。作为设置所述的各墨液接受层的所述基材,可以举出纸(包括上浆处理纸);在纸上涂覆了聚乙烯、聚丙烯或聚酯等的树脂涂覆纸;钡氧纸;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯或聚丙烯等热塑性树脂薄膜;合成纸;用合成纤维形成的薄片状物等。

[0189] 特别优选的方式的记录介质是具有所述基材、作为设于其上的最上层的所述墨液接受层的记录介质,这些基材及墨液接受层例如最好具有以下物性。作为所述基材,优选纸(含有木材浆液的),其面密度优选  $100\text{g}/\text{m}^2$  以上  $350\text{g}/\text{m}^2$  以下,更优选  $180 \sim 260\text{g}/\text{m}^2$ 。另外,厚度优选  $100 \mu\text{m}$  以上  $400 \mu\text{m}$  以下,更优选  $180 \mu\text{m}$  以上  $260 \mu\text{m}$  以下。所述墨液接受层从墨液吸收性及印字牢固性等方面考虑,最好以墨液接受层整体的重量为基准,以固形成分换算,作为所述多孔颜料以 50 重量%以上 60 重量%以下的量含有湿式法硅胶,作为所述粘合剂树脂以 30 重量%以上 40 重量%以下的量含有聚乙烯醇。另外,所述墨液接受层的涂刷量从墨液吸收性的观点考虑,以固形成分换算,优选  $5\text{g}/\text{m}^2$  以上  $50\text{g}/\text{m}^2$  以下。而且,作为墨液接受层自身的厚度,优选  $10 \mu\text{m}$  以上  $40 \mu\text{m}$  以下,更优选  $20 \mu\text{m}$  以上  $30 \mu\text{m}$  以下。记录本发明的黑色墨液组合物的记录介质的所述记录介质的表面(特别是墨液接受层)的平均孔径优选  $50\text{nm}$  以下,更优选  $30\text{nm}$  以下。当平均孔径超过  $300\text{nm}$  时,则会有颜料浸透至墨液接受层内部,使发色性降低的情况。

[0190] (熟化聚氨酯树脂组合物)

[0191] 可以与水溶性聚氨酯树脂一起,或者作为水溶性聚氨酯树脂,使用熟化聚氨酯树脂组合物。所谓熟化聚氨酯树脂组合物是含有水溶性聚氨酯树脂、水溶性有机溶剂和水,没有实质性的粘度变化的组合物。

[0192] 通过使用熟化聚氨酯树脂组合物,就可以抑制含有水溶性聚氨酯树脂的水性墨液组合物的粘度变化。特别是,在本发明的黑色墨液组合物或浅彩色墨液组合物中,由于相对地含有较多水溶性聚氨酯树脂固形成分,因此可以认为经时的墨液组合物的粘度变化的影响很大,然而通过将熟化聚氨酯树脂至少作为水溶性聚氨酯树脂的一部分含有,优选将水溶性聚氨酯树脂作为熟化聚氨酯树脂组合物含有,就不用特别地对墨液组合物施加用于抑制粘度变化的处理,或者向墨液组合物中添加用于该目的的添加剂,而可以将墨液组合物的粘度稳定化。而且,即使使用熟化聚氨酯树脂组合物,也可以不妨碍本发明的黑色墨液组合物等中所含有的水溶性聚氨酯树脂的本来的目的地确保粘度稳定性。

[0193] 熟化聚氨酯树脂组合物含有水溶性聚氨酯树脂、水溶性有机溶剂和水。另一方面,熟化聚氨酯树脂组合物不含有颜料。这里,所谓水溶性是指可以分散,最好可以溶解于水或含有水的水性介质中。本组合物中所用的聚氨酯树脂没有特别限定,可以使用已经说明的聚氨酯树脂。

[0194] 熟化聚氨酯树脂组合物中的聚氨酯树脂优选为,要最终配制的水性墨液组合物中所含的该聚氨酯树脂的 80wt% 以上。这是因为,当小于 80wt% 时,则无法充分地获得熟化的效果。更优选 90wt% 以上,最优选全量。

[0195] 另外,熟化聚氨酯树脂组合物中的聚氨酯树脂的浓度优选 5wt% 以上 50wt% 以下。这是因为,当小于 5wt% 时,则难以获得熟化的效果,当超过 50wt% 时,则难以配制稳定的组合物。更优选 10wt% 以上 40wt% 以下。

[0196] (水溶性有机溶剂)

[0197] 熟化聚氨酯树脂组合物可以含有 1 种或 2 种以上的水溶性有机溶剂。作为水溶性有机溶剂,只要是与水混合的有机溶剂,可以没有特别限定地使用,然而优选使用如下的水溶性有机溶剂,即,是构成水性墨液组合物的水性介质的溶剂,其在与聚氨酯树脂混合之时,使得混合物的粘度上升或变化。作为这样的水溶性有机溶剂,可以举出多元醇的低级烷基醚类、吡咯烷酮类、二元醇类。其中,优选二元醇类。作为二元醇类,优选碳数 5~7 的直链烷基二元醇类,更优选 1,2-己二醇。这是因为,1,2-己二醇是在水性墨液组合物中理想的水溶性有机溶剂,并且在与聚氨酯树脂混合之时粘度上升。所以,通过预先混合聚氨酯树脂和 1,2-己二醇而将粘度稳定化,就可以获得粘度等的稳定性优良的熟化树脂。而且,不需要由聚氨酯树脂组合物供给水性墨液组合物中所用的水溶性有机溶剂的全量,在聚氨酯树脂组合物中,只要含有对于将聚氨酯树脂熟化来说是有效量的水溶性有机溶剂即可。

[0198] 作为水溶性有机溶剂,还优选三元醇类。这是因为,三元醇类除了与水或二元醇类的相容性良好以外,在低温下保存聚氨酯树脂组合物的情况下,三元醇类还可以抑制树脂组合物的冻结及由冻结造成的粘度上升。作为这样的三元醇类,优选碳数 3~5 的直链烷基三元醇类,更优选丙三醇(1,2,3-丙三醇)。由于丙三醇还是水性墨液组合物的保湿剂成分,因此可以不较大地改变使用了本聚氨酯树脂组合物的水性墨液组合物的组成或物性地使用。

[0199] 另外,熟化聚氨酯树脂组合物中的水溶性有机溶剂的浓度优选 0.5wt% 以上 20wt% 以下。这是因为,当小于 0.5wt% 时,则难以获得熟化的效果,当超过 20wt% 时,则无法配制稳定的组合物。更优选 1wt% 以上 15wt% 以下。

[0200] 熟化聚氨酯树脂组合物中的聚氨酯树脂与水溶性有机溶剂的重量比没有特别限定。虽然根据最终所要得到的水性墨液组合物的树脂量来决定,然而本混合物中的水溶性有机溶剂相对于聚氨酯树脂的固形成分可以设为 10wt% 以上 100wt% 以下。这是因为,在该范围中,可以有效地熟化。

[0201] 二醇等水溶性有机溶剂相对于聚氨酯树脂的固形成分可以设为 50wt% 以上 100wt% 以下。当处于该范围时,则可以在炭黑等颜料浓度为 1.5wt% 以上的水性墨液组合物中获得有效的粘度稳定化效果。更优选 80wt% 以下,进一步优选 73wt% 以下。另外,下限更优选 60wt% 以上。

[0202] 另外,二元醇类等水溶性有机溶剂相对于聚氨酯树脂的固形成分优选 10wt% 以上而小于 50wt%。当处于该范围时,则在炭黑等颜料的含量小于 1.5wt% (特别是小于 0.4wt%) 的水性墨液组合物中,可以获得有效的粘度稳定化效果。在这样的颜料含量低的水性墨液组合物中相对地含有大量的水溶性聚氨酯树脂的情况下,通过以所述比率含有水溶性有机溶剂,就可以有效地抑制水溶性聚氨酯树脂所造成的粘度变化等。更优选 15wt% 以上,进一步优选 20wt% 以上。另外,上限更优选 40wt% 以下。而且,对于颜料浓度小于 1.5wt% 的水性墨液组合物将在后面叙述。

[0203] 三元醇类等水溶性有机溶剂相对于聚氨酯树脂的固形成分优选 10wt% 以上

100wt%以下。更优选 15wt%以上。更优选 30wt%以上,进一步优选 50wt%以上。

[0204] (其他成分)

[0205] 熟化聚氨酯树脂组合物至少含有水溶性聚氨酯树脂及水溶性有机溶剂,虽然也可以仅由它们构成,但是由于它们都可以分散或溶解于水中,因此混合物最好含有水。例如,本组合物可以仅由聚氨酯树脂、水溶性有机溶剂和水构成。水在水性墨液组合物及墨液组合物中是主要的介质成分,通过在含有水的状态下熟化,可以有效地进行熟化。水优选使用过滤了的离子交换水以上的级别的水。而且,本组合物最好不含有颜料。

[0206] 在熟化聚氨酯树脂组合物中,为了能够将聚氨酯树脂分散或溶解于水中,也可以含有碱或胺类等碱性化合物。另外,在组合物中,除此以外,在不对熟化工序造成不良影响的范围,可以含有颜料以外的其他的水性墨液组合物的成分。例如,还可以添加在配制水性墨液组合物时所用的表面活性剂、pH 调整剂等成分。对于表面活性剂、pH 调整剂等将在后面叙述。

[0207] 混合物的配制方法没有特别限定。在混合了聚氨酯树脂和水溶性有机溶剂的规定量后,既可以根据需要地添加水,也可以大致同时地混合聚氨酯树脂、水溶性有机溶剂和水,还可以在配制了聚氨酯树脂或者水溶性有机溶剂的某种与水的混合液后,添加剩余部分而混合。从确保聚氨酯树脂的稳定性的观点考虑,最好在混合物中使用聚氨酯树脂的水溶液。

[0208] 熟化聚氨酯树脂组合物不具有实质性的粘度变化。这里所谓不具有实质性的粘度变化是指,粘度不随着时间的经过较大地变化,基本上一定。具体来说,这样的特性可以在能够密封的容器(可以排除蒸发等对粘度的影响的程度的密封性容器)中封入聚氨酯树脂组合物规定量,在规定温度(例如  $70^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ )的恒温下静置规定期间,测定该静置期间开始时和结束后的粘度,根据这些粘度,基于利用下式(1)得到的粘度变化率( $\Delta V$ )进行判断。

$$[0209] \quad \Delta V(\%) = |V - V_0| / V_0 \times 100 \cdots (1)$$

[0210] 其中,  $V_0$  是静置期间开始时的粘度,  $V$  是静置期间结束后的粘度。而且,粘度的测定温度优选设为  $20^{\circ}\text{C}$ 。

[0211] 对于熟化聚氨酯树脂组合物,在将静置时间设为 1 天时,所述粘度变化率优选 3.0%以下,更优选 2.5%以下,进一步优选 2.0%以下。如果在 3.0%以下,则可以避免或抑制最终所要得到的水性墨液组合物的粘度变化。

[0212] 而且,熟化聚氨酯树脂组合物的粘度可以作为动态粘度(单位  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )测定,其测定优选使用了逆流式粘度管的测定方法或可以得到与之同等的精度及正确性的测定方法。具体来说,可以使用 Cannon Fenske 型的逆流式粘度管(典型的是离合公司制的 VMC—252 型),根据  $20^{\circ}\text{C}$  的管内的液体(墨液)的移动时间来测定。

[0213] 另外,在含有丙三醇等三元醇类的熟化聚氨酯树脂组合物中,在低温下没有实质性的粘度变化。而且,本说明书中所谓低温是指  $5^{\circ}\text{C}$  以下,优选  $0^{\circ}\text{C}$  以下,更优选  $-5^{\circ}\text{C}$  以下,进一步优选  $-10^{\circ}\text{C}$  以下。另外,所谓没有实质性的粘度变化与已述的同义。对于这样的低温时的特性,具体来说,可以在能够密封的容器(可以排除蒸发等对粘度的影响的程度的密封性容器)中封入聚氨酯树脂组合物规定量,在规定的低温(例如  $-20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ )的恒温下静置规定期间,测定该静置期间开始时和结束后的粘度,根据这些粘度,基于利用所

述式(1)得到的粘度变化率( $\Delta V$ )判断。而且,粘度的测定温度优选设为 20℃。

[0214] 对于含有三元醇类的熟化聚氨酯树脂组合物,在将-20℃ $\pm$ 3℃的静置期间设为 4 天时,所述粘度变化率优选小于 10.0%,更优选小于 6.0%。如果小于 10.0%,则可以避免或抑制最终所要得到的水性墨液组合物的粘度变化。

[0215] (熟化聚氨酯树脂组合物的制造方法)

[0216] 为了对聚氨酯树脂组合物赋予这样的特性,可以实施降低水溶性聚氨酯与水溶性有机溶剂的混合物(以下将到达没有实质性的粘度变化的状态前的聚氨酯树脂组合物称作混合物。)的粘度的熟化工序。本发明中,所谓熟化是指,物质随着时间的经过引起化学变化或其他的现象的现象,或者用于引起此种现象的操作。所以,本发明的熟化工序只要是以与不实施熟化的情况相比,在水性墨液组合物配制时及/或配制后,粘度等液体的物性可以改善或稳定化的程度,对所述混合物进行的使时间经过的工序即可,不一定需要从外部人为地赋予任何作用(温度等)。所以,熟化工序既可以是工序间的待机或保管时的气氛下的一定时间的经过,也可以不是独立工序,而是附属于其他的工序的工序。

[0217] 熟化工序例如可以进行至混合物自身的粘度稳定化,或者可以进行至以可以将最终所要得到的墨液组合物的配制后一定期间的粘度变化抑制为一定值以下的程度稳定化。而且,混合物的粘度例如只要是墨液等领域中所用的粘度测定法即可,例如可以采用使用 Cannon Fenske 型逆流式粘度管的方法。

[0218] 熟化工序的温度优选 40℃以上。这是因为,如果在 40℃以上,则可以在恰当的期间内结束熟化工序。更优选 50℃以上,进一步优选 60℃以上。另外,该温度优选 80℃以下。这是因为,如果在 80℃以下,则可以维持作为墨液用的聚氨酯树脂组合物的物性等。所以,在熟化工序中,优选 40℃以上 80℃以下,更优选 60℃以上 80℃以下。最优选大约 70℃。为了确保这样的熟化温度,最好伴随着加热地实施熟化工序。

[0219] 熟化工序的时间优选设为 24 小时以上。这是因为,如果在 24 小时以上,则可以获得熟化的效果。更优选 48 小时以上,进一步优选 72 小时以上。也有优选 120 小时以上的情况。另外,熟化工序可以设为 216 小时以下。这是因为,如果在 216 小时以内,则容易获得与时间对应的效果。从生产效率的观点考虑,优选 168 小时以下。更优选 144 小时以下。所以,作为熟化工序的优选的所需时间的范围的例子,可以举出 24 小时以上 168 小时以下、48 小时以上 144 小时以下、72 小时以上 216 小时以下、120 小时以上 216 小时以下等。

[0220] 熟化工序的所需时间有时根据混合物中的水溶性有机溶剂量而不同。例如,水溶性有机溶剂量相对于水溶性聚氨酯树脂(固形成分)量越多,则有熟化所需时间相对地变得越短的倾向,水溶性有机溶剂量越少,则有熟化所需时间相对地变得越长的倾向。所以,对于水溶性有机溶剂相对于水溶性聚氨酯树脂的固形成分在 10wt%以上而小于 50wt%的混合物,优选 120 小时以上 216 小时以下,更优选 168 小时以上 216 小时以下。另外,对于水溶性有机溶剂在 50wt%以上 100wt%以下的混合物,优选 24 小时以上 168 小时以下,更优选 72 小时以上 120 小时以下。

[0221] 根据以上的情况,作为优选的熟化工序,可以举出在大约 70℃下进行 48 小时以上 144 小时以下。可以更优选地举出在大约 70℃下进行 72 小时以上 120 小时以下。另外,只要可以赋予与利用这些熟化条件对混合物赋予的熟化效果相同的效果,也可以是其他的熟化条件(以下,将此种其他的熟化条件称作与该条件等价的熟化条件)。一个与熟化条件等

价的熟化条件可以通过评价在改变了时间及 / 或温度的条件下实施熟化工序而得的效果来取得。

[0222] 另外,作为其他的熟化工序,可以举出在大约 70°C 下进行 120 小时以上 216 小时以下。可以更优选地举出在大约 70°C 下进行 168 小时以上 216 小时以下。另外,可以举出能够获得与这些条件等价的熟化效果的熟化条件。

[0223] 像这样经过熟化工序而得的熟化聚氨酯树脂组合物因熟化而减少了粘度等的经时变化,从而被稳定化,包括粘度等物性的物理化学的特征与将它们简单地混合的材料不同。所以,熟化工序后的聚氨酯树脂组合物就成为适于水性墨液组合物的配制的聚氨酯树脂组合物。

[0224] 另外,将含有三元醇类的混合物熟化而得的聚氨酯树脂组合物除了所述的特征以外,即使在以低温保存的情况下,也可以抑制冻结及由冻结造成的聚氨酯树脂组合物的变性(例如粘度上升等),维持适于水性墨液组合物的配制的物性。

[0225] (水性墨液组合物及其制造方法)

[0226] 对于使用了熟化聚氨酯树脂组合物水性墨液组合物的制造方法已经有所言及。水性墨液组合物至少含有水溶性聚氨酯树脂、水溶性有机溶剂、水及颜料,水性墨液组合物可以使用颜料分散液、熟化聚氨酯树脂组合物和它们以外的剩余的墨液成分来制造。

[0227] 在使用熟化聚氨酯树脂组合物配制水性墨液组合物时,没有特别限定,可以采用以往公知的各种方法。典型的方法是,将颜料与颜料的分散剂混合,配制均匀的颜料分散液,将该颜料分散液、熟化聚氨酯树脂组合物与水、浸透促进剂、水溶性有机溶剂、pH 调整剂、防腐剂、防霉剂等剩余的成分混合,充分地搅拌,将其溶解。在充分地搅拌后,为了除去构成堵塞的原因的粗大粒径及异物而进行过滤等,就可以得到水性墨液组合物。在这样的水性墨液组合物的配制中,剩余的成分可以预先添加混合到聚氨酯树脂组合物中。特别优选用苯乙烯-丙烯酸树脂来配制颜料分散液。

[0228] 而且,所述典型例中,虽然与熟化聚氨酯树脂组合物分开地配制颜料分散液,但是也可以使用熟化聚氨酯树脂和颜料来配制颜料分散液,与另外配制的含有剩余的成分的载色剂混合而配制水性墨液组合物。另外,也可以将熟化聚氨酯树脂组合物与构成水性墨液组合物的其他的全部成分以任意的配合顺序适当地混合而制成水性墨液组合物。

[0229] 而且,在配制水性墨液组合物时,可以使用适当的分散机(例如球磨机、混砂机、立式球磨机、辊式研磨机、搅拌器、亨舍尔搅拌器、胶体磨、超声波均化器、喷射研磨机、ongmill 等)。

[0230] 而且,在使用了熟化聚氨酯树脂组合物水性墨液组合物中,像已经在黑色墨液组合物中所说明的那样,除了颜料以外,根据需要,可以含有分散剂、水溶性有机溶剂、喷嘴的防堵塞剂、抗氧化剂、氧吸收剂、导电率调整剂、表面张力调整剂、浸透促进剂、保湿剂、pH 调整剂、表面活性剂、粘度调整剂、消泡剂、防霉剂、溶解助剂等。

[0231] 颜料可以适当地使用第一实施方式中所说明的各种颜料。根据本发明的优选方式,颜料的平均粒径优选 150nm 以下,更优选 50nm 以上 100nm 以下的程度的材料。颜料的添加量虽然可以在能够实现充分的图像浓度的范围内适当地决定,然而在成为最终产品的水性墨液组合物中,优选设为 0.1wt% 以上 20wt% 以下,更优选 0.2wt% 以上 10wt% 以下。

[0232] 而且,颜料的配合量可以与浓淡墨液组合物等墨液组合物的种类对应地适当变

更。作为颜料浓度小于 1.5wt% 的水性墨液组合物,可以举出浅黑色墨液组合物。浅黑色墨液组合物是与炭黑在 1.5wt% 以上的黑色墨液组合物组合而作为喷墨记录用等使用的组合物。作为这样的黑色墨液组合物,有特开 2004—225036 号公报及特开 2004—225037 号公报中记载的炭黑含量在 0.4wt% 以上而小于 1.5wt% 的浅黑色墨液组合物或炭黑含量在 0.01wt% 以上而小于 0.4wt% 的浅黑色墨液组合物。

[0233] 作为使用熟化聚氨酯树脂组合物的水性墨液组合物,优选用于炭黑的含量在 0.4wt% 以上而小于 1.5wt% 的浅黑色墨液组合物中。例如,可以举出水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在所述炭黑的含量的 0.67 倍以上 2.5 倍以下的组合物。在该浅黑色墨液组合物中,水溶性聚氨酯树脂固形成分含量也可以在 0.2wt% 以上 4wt% 以下,优选 0.5wt% 以上 2wt% 以下。这样的浅黑色墨液组合物中,由于以水溶性聚氨酯树脂作为主要树脂,因此使用熟化了的水溶性聚氨酯树脂是有效的。这样的浅黑色墨液组合物中的颜料的含量优选 0.1wt% 以上 1.3wt% 以下,更优选 0.4wt% 以上 1.0wt% 以下。

[0234] 另外,作为炭黑的含量小于 0.4wt% 的浅黑色墨液组合物,可以举出水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在所述炭黑的含量的 7.5 倍以上的组合物。在该浅黑色墨液组合物中,水溶性聚氨酯树脂固形成分量也可以在 1wt% 以上 10wt% 以下,优选 2wt% 以上 6wt% 以下。由于此种浅黑色墨液组合物中,聚氨酯树脂为主要树脂,另外相对于颜料含有大量的水溶性聚氨酯树脂,因此使用熟化了的水溶性聚氨酯树脂更为有效。

[0235] 另外,作为使用熟化聚氨酯树脂组合物的水性墨液,作为浓度小于 1.5wt% 的水性墨液组合物,可以举出含有黑色以外的彩色颜料的浅彩色墨液组合物。例如浅品红色组合物、浅蓝绿色墨液组合物等。这些浅彩色墨液组合物通常来说被与彩色颜料在 1.5wt% 以上的彩色墨液组合物组合而作为喷墨记录用等使用。

[0236] 作为彩色颜料的含量在 0.5wt% 以上而小于 1.5wt% 的浅彩色墨液组合物,例如可以举出水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在所述彩色颜料的含量的 0.67 倍以上 2.5 倍以下的组合物。在该浅彩色墨液组合物中,水溶性聚氨酯树脂固形成分量可以设为 0.3wt% 以上 4wt% 以下。这样的浅彩色墨液组合物中,由于以水溶性聚氨酯树脂作为主要树脂,因此使用熟化了的水溶性聚氨酯树脂是有效的。

[0237] 而且,作为彩色颜料的含量在 1.5wt% 以上而小于 7wt% 的通常浓度的各种彩色的彩色墨液组合物,例如可以举出水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量在所述彩色颜料的含量的 0.04 倍以上 0.35 倍以下的组合物。在该彩色墨液组合物中,水溶性聚氨酯树脂固形成分量也可以在 0.05wt% 以上 2.5wt% 以下。即使是这样的彩色墨液组合物,由于是以水溶性聚氨酯树脂作为主要树脂,因此使用熟化了的水溶性聚氨酯树脂是有效的。

[0238] (分散剂)

[0239] 作为适于用作颜料分散液等中所用的颜料的分散剂的高分子材料,可以举出第一实施方式中所例示的分散材料,其中,特别优选使用具有羧基(优选盐的形态)的高分子化合物(例如所述的苯乙烯—丙烯酸树脂、苯乙烯—马来酸树脂、苯乙烯—马来酸酐树脂、乙烯基萘—丙烯酸共聚物、乙烯基萘—马来酸共聚物、乙酸乙烯酯—丙烯酸共聚物);具有疏水性基的单体和具有亲水性基的单体的共聚物;及由在分子构造中同时具有疏水性基和亲水性基的单体构成的聚合体。更优选苯乙烯—丙烯酸树脂。作为所述的盐,可以举出二乙胺、氨、乙胺、三乙胺、丙胺、异丙胺、二丙胺、丁胺、异丁胺、三乙醇胺、二乙醇胺、氨基甲基丙

醇、吗啉等的盐。这些（共）聚合体优选重均分子量为 3,000 ~ 30,000 的,更优选 5,000 ~ 15,000。

[0240] 作为其他的优选的高分子材料,可以举出天然高分子,作为其具体例,可以举出胶、明胶、酪蛋白或清蛋白等蛋白质类;阿拉伯橡胶或黄耆树胶等天然橡胶类;皂角苷等糖苷类;藻酸或者藻酸丙二醇酯、藻酸三乙醇胺或藻酸铵等藻酸衍生物;甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素或乙基羟基纤维素等纤维素衍生物等。

[0241] 作为分散剂,还可以举出脂肪酸盐类、高级烷基二羧酸盐、高级醇硫酸酯盐类、高级烷基磺酸盐、高级脂肪酸与氨基酸的缩合物、磺基琥珀酸酯盐、环烷酸盐、液体脂肪油硫酸酯盐类、烷基烯丙基磺酸盐类等阴离子表面活性剂;脂肪酸胺盐、季铵盐、铈盐、磷盐等阳离子表面活性剂;聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基酯类、山梨糖醇酐烷基酯类、聚氧乙烯山梨糖醇酐烷基酯类等非离子性表面活性剂等。所述的表面活性剂通过添加到墨液组合物中,则还起到作为表面活性剂的作用。而且,已述的聚氨酯树脂也可以作为分散剂使用,另外,熟化了的聚氨酯树脂也可以作为分散剂使用。

[0242] 另外,在本发明中所用的墨液组合物中,也可以取代所述的颜料,使用在颜料粒子表面直接化学地导入了分散性赋予基的所谓表面处理颜料(自分散颜料)。

[0243] (水溶性有机溶剂)

[0244] 作为水溶性有机溶剂,既可以使用熟化聚氨酯树脂组合物中所含有的水溶性有机溶剂,也可以使用该水溶性有机溶剂以外的其他的水溶性有机溶剂,也可以将它们组合使用。作为这样的水溶性有机溶剂,可以举出丙三醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、一缩二丙二醇、三丙二醇、 $M_w$  在 2000 以下的聚乙二醇、1,3-丙二醇、异丙二醇、异丁二醇、中赤藓糖醇、季戊四醇等多元醇类;吡咯烷酮类。而且,作为多元醇类,更优选丙三醇。这些水溶性有机溶剂在提高水性墨液组合物中的其他成分的向墨液组合物中的溶解性,以及提高对记录介质例如纸的渗透性,有效地防止喷嘴的堵塞等方面是理想的。这样的水溶性有机溶剂的添加量虽然可以适当地决定,然而优选在水性墨液组合物中为约 1wt% 以上约 30wt% 以下,更优选约 5wt% 以上约 20wt% 以下。

[0245] 另外,作为其他的优选的水溶性有机溶剂,可以举出甲醇、乙醇、异丙醇等低级醇类;乙二醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丁醚、三甘醇单丁醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单丁醚等多元醇的低级烷基醚类;二元醇类。可以使用它们的 1 种或 2 种以上。而且,所谓低级烷基及低级醇是指碳数为 1 ~ 5 左右的直链及支链烷基或其醇。这些水溶性有机溶剂可以提高纸等的浸润性而提高向记录介质中的渗透性。作为二元醇类,如已经说明所示,例如优选碳数 5 ~ 7 的直链烷基二元醇类,更优选 1,2-己二醇。这些水溶性有机溶剂在水性墨液组合物中,优选约 1wt% 以上约 15wt% 以下,更优选约 2% 以上约 10wt% 以下。

[0246] 另外,作为浸透促进剂,可以使用阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂等各种表面活性剂。作为所述浸透促进剂,也可以使用第一实施方式中所说明的以通式 (1) 表示的乙炔二元醇类化合物、以通式 (2) 表示的聚硅氧烷类化合物。作为该乙炔二元醇类化合物,可以使用市售的物质,例如 Surfino182, 440, 465, STG(商品名, Air Products and Chemicals 公司制), Olefin Y, Olefin E1010(商品名, 日信化学工业制)等,可以使用它们的 1 种或 2 种以上。另外,作为该聚硅氧烷类化合物,例如可以利用由 Bigchemie Japan 株式会社销售的硅类表面活性剂 BYK-345、BYK-346、BYK-347 或

BYK—348。该乙炔二元醇类化合物及 / 或聚硅氧烷类化合物在所述墨液中优选含有 0.1 ~ 5wt%，更优选含有 0.5 ~ 2wt%。

[0247] 另外,作为防腐剂·防霉剂的例子,可以举出安息香酸钠、五氯苯酚钠、2—吡啶硫羟—1—氧化物钠盐、山梨酸钠、脱氢乙酸钠、1,2—二苯噻唑啉—3—鎓 (1,2—dibenzinethiazoline-3-one) (Avecia 公司的 ProxelCRL、Proxel BND、Proxel GXL、Proxel XL—2、Proxel TN) 等。

[0248] 另外,作为 pH 调整剂或溶解助剂的例子,可以举出二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、吗啉等胺类及它们的变质物;氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂等无机盐类;氢氧化铵、季铵氢氧化物(四甲基铵等);碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂等碳酸盐类,此外,还可以举出磷酸盐等;或者 N—甲基—2—吡咯烷酮、尿素、硫脲、四甲基尿素等尿素类;allophanates、methylallophanates 等 allophanates 类;缩二脲、二甲基缩二脲、四甲基缩二脲等缩二脲类等;L—抗坏血酸及其盐。

[0249] 作为抗氧化剂及紫外线吸收剂的例子,可以举出 Ciba-Geigy 公司的 Tinuvin328、900、1130、384、292、123、144、622、770、Irgacor252、153、Irganox1010、1076、1035、MD1024、镧族元素的氧化物等。

[0250] 如果利用熟化聚氨酯树脂组合物,则可以将含有水溶性聚氨酯树脂的水性墨液组合物的配制时及配制后的水性墨液组合物的粘度等物性变化稳定化。所以,特别可以提供如下的墨液组合物,即,避免或抑制了水溶性聚氨酯树脂含量多的水性墨液组合物的粘度变化,可以发挥稳定的喷出性能,并且在图像形成能力方面优良。

[0251] 另外,如果利用熟化聚氨酯树脂组合物,则通过在不含有颜料的状态下将含有聚氨酯树脂和水溶性有机溶剂的聚氨酯树脂组合物熟化,就可以用较小的规模(scale)及 / 或较少的时间获得熟化效果。由此,就能够实现有效的制造,而生产调整也变得容易。

[0252] 如此得到的水性墨液组合物与未使用聚氨酯树脂组合物的情况相比,在其配制后不久或者其后,粘度等物性被稳定化。所以,就成为例如作为喷墨打印机用的水性墨液组合物具备了良好的喷出稳定性的墨液组合物。本发明的水性墨液组合物的优选方式为,将所述聚氨酯树脂组合物的规定量密封在能够密封的容器中,在规定温度(最好在目标温度  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ ) 的恒温下持续静置经过规定期间的期间,测定该静置期间开始时和结束后的粘度,由这些粘度基于下式(1)算出的粘度变化率( $\Delta V$ )在预先确定的数值以下或小于它。

[0253] 
$$\Delta V(\%) = |V - V_0| / V_0 \times 100 \cdots (1)$$

[0254] 其中, $V_0$  是静置期间开始时的粘度, $V$  是静置期间结束后的粘度。

[0255] 而且,静置期间可以从在规定温度下开始静置时开始。例如,也可以从水性墨液组合物的制造时开始。所谓水性墨液组合物的制造时,可以设为水性墨液组合物在罐内等被配制好的时刻(第一时刻)、从罐中向贮留用容器填充的时刻(第二时刻)或者水性墨液组合物被填充到包装容器或与之类似的容器中的时刻(第三时刻)。

[0256] 另外,作为使用了熟化聚氨酯树脂组合物的水性墨液组合物的评价基准,可以将所述目标温度设为  $50^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$  的范围的一个温度。具体来说,为  $50^{\circ}\text{C}$ 、 $60^{\circ}\text{C}$ 、 $70^{\circ}\text{C}$  等。另外,作为所述静置期间,也可以适当地设定,然而可以设为 3 天以上。另外,作为所述粘度变化率,虽然根据水性墨液组合物的用途或基于喷嘴构造而要求的特性等不同,然而例如在  $70^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  下保存的情况下,可以设为在 6 天中小于 10%,优选小于 7%,可以更优选地

设为小于 4%。

[0257] 而且,水性墨液组合物的粘度被作为动态粘度(单位 Pa·s)测定,其测定优选利用使用了逆流式粘度管的测定方法或可以获得与之同等的精度及正确性的测定方法。具体来说,可以使用 Cannon Fenske 型的逆流式粘度管(典型的是离合公司制的 VMC—252 型),根据 20℃的管内的液体(墨液)的移动时间来测定。

[0258] 另外,在水性墨液组合物中,水溶性聚氨酯树脂的固形成分优选 0.5wt% 以上 10wt% 以下。这是因为,当水溶性聚氨酯树脂小于 0.5wt% 时,则不会作为喷墨组合物发挥作用,当超过 10wt% 时,则组合物的粘度上升,仍然无法发挥作为墨液的作用。水溶性聚氨酯树脂的固形成分更优选 1wt% 以上 8wt% 以下。

[0259] 本发明的水性墨液组合物特别优选所述的浅黑色墨液组合物。这是因为,本发明的水性墨液组合物的水溶性聚氨酯树脂的含量越高则越有效。因以水溶性聚氨酯树脂作为主要树脂的浅黑色墨液组合物具备良好的粘度稳定性,从而可以再现性良好地获得精度高的单色图像或灰色标度。

[0260] 本发明的水性墨液组合物中,优选含有 0.5wt% 以上 20wt% 以下的所述水溶性有机溶剂。这是因为,当处于该范围时,则可以抑制组合物的粘度上升,并且充分地发挥熟化效果。更优选水溶性有机溶剂在 1wt% 以上 10wt% 以下。特别优选在本发明的水性墨液组合物中,含有 1wt% 以上 10wt% 以下的 1,2—己二醇等 1,2—二醇。另外,优选含有 5wt% 以上 25wt% 以下的丙三醇等保湿成分。

[0261] 另外,在水性墨液组合物中,最好作为分散剂含有水分散性苯乙烯—丙烯酸树脂。优选含有 0.5wt% 以上 10wt% 以下水分散性苯乙烯—丙烯酸树脂。这是因为,当小于 0.5wt% 时,则分散变得不稳定,当超过 10wt% 时,则分散仍然变得不稳定。更优选 1wt% 以上 10wt% 以下。

[0262] 而且,根据本发明,可以提供在记录介质上附着墨液组合物而进行印刷的记录方法,是使用所述的墨液组合物的记录方法。例如,可以举出喷墨记录方式、利用钢笔等笔文具的记录方式、其他的各种印刷方式。特别是,根据本发明,可以提供将墨液组合物的液滴喷出,使该液滴附着于记录介质上而进行印刷的喷墨记录方法,是作为墨液组合物使用所述的墨液组合物的记录方法。另外,根据本发明,可以提供利用所述的记录方法印刷的记录物。

[0263] 实施例

[0264] 以下,将利用实施例对本发明进行更为具体的说明,然而它们并不是限定本发明的范围的例子。而且,实施例中的「%」及「份」只要没有特别指出,则为重量基准。

[0265] 实施例 1

[0266] (1) 黑色墨液组合物的配制

[0267] 关于以下的表 1 中所记载的 9 种黑色墨液组合物,如下所述地配制颜料分散液,其后,添加水溶性聚氨酯树脂等而混合,得到了黑色墨液组合物。

[0268] 具体来说,将表 1 中所示的颜料(炭黑、颜料蓝 15:3)及水溶性树脂(分散剂)混合而配制颜料分散液,继而添加水溶性聚氨酯树脂(聚酯类聚氨酯树脂,酸价 50,三乙胺中和)等,在混砂机(安川制作所制)中与玻璃珠[直径=1.7mm;混合物的 1.5 倍量(重量)]一起分散 2 小时,得到了 9 种黑色墨液组合物。即,对于 1 种炭黑,得到了高浓度的高

浓度黑色墨液组合物 K1 ;4 种作为中间灰度用的中浓度黑色墨液组合物的 K2、K4 ( 实施例 ) 及 K6、K8 ( 比较例 ) ;以及 4 种作为低浓度黑色墨液组合物的 K3、K5 ( 实施例 ) 及 K7、K9 ( 比较例 ) 。作为表 1 中记载的水溶性树脂 ( 分散剂 ) ,使用了苯乙烯—丙烯酸共聚物 ( 分子量 = 15000 ;酸价 = 100 ) 。另外, AQ593 是聚丙烯型乳液 ( Bigchemie Japan 株式会社制 ) , BYK348 是硅类表面活性剂。表 1 中,单位除了从最下栏起 3 行以外都是重量 % ,在各墨液中,含有除它以外将整体设为 100 % 的纯水。

[0269] 表 1

[0270]

炭黑组合物的种类	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9
炭黑 (c)	1.50	0.73	0.21	0.72	0.20	0.73	0.21	0.72	0.20
颜料蓝 15:3	0.19	0.09	0.03	—	—	0.09	0.03	—	—
水溶性树脂 (分散剂)	1.69	0.81	0.24	0.72	0.20	0.81	0.24	0.72	0.20
水溶性聚氨酯树脂 (固形成分 15%)	—	6.67	20	6.67	20	—	—	—	—
AQ593 (固形成分 30%)	0.33	3.33	5	3.33	5	3.33	5	3.33	5
丙三醇	18	21	18	22	17	25	25	26	24
1,2-己二醇	8	5	5	5	5	5	5	5	5
三乙胺	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
BYK348	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
EDTA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
纯水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合计 (重量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
树脂固形成分 (重量%)	水溶性聚氨酯树脂 (a)	—	1	3	1	3	—	—	—
	AQ593 (b)	0.1	1	1.5	1	1.5	1	1.5	1
	合计量 (a+b)	0.1	2	4.5	2	4.5	1	1.5	1
a/c	—	1.34	14.3	1.39	15	—	—	—	—
(a+b)/c	—	2.73	21.4	2.78	22.5	1.37	7.14	1.37	7.5
a/(a+b)	—	50%	66.70%	50%	66.70%	—	—	—	—

[0271] a/c :水溶性聚氨酯树脂的固形成分含量与炭黑的比

[0272] (a+b)/c :树脂固形成分合计量与炭黑的比

[0273] a/(a+b) :水溶性聚氨酯树脂固形成分相对于总树脂固形成分量的比例 (%)

[0274] (2) 墨液组

[0275] 将表 1 中所示的各黑色墨液组合物与浅蓝绿色墨液组合物、浅品红色组合物、黄色墨液组合物如表 2 所示地组合,构成了实施例 1 及 2 的墨液组和比较例 1 及 2 的墨液组。而且,在浅蓝绿色墨液组合物 (1%)、浅品红色组合物 (1%) 及黄色墨液组合物 (5.0%) 的颜料中,分别使用了 PB—15 :3、PV—19、PY—74。

[0276] 表 2

[0277]

墨液组	高浓度	中浓度	低浓度	Lm	Lc	Y
实施例 1	K1	K2	K3	共同	共同	共同
实施例 2	K1	K4	K5			
比较例 1	K1	K6	K7			
比较例 2	K1	K8	K9			

[0278] (3) 评价方法 1 ( 相位偏移及金色光泽 )

[0279] 记录方法

[0280] 将实施例 1~2 及比较例 1~2 的各墨液组分别填充到喷墨打印机 (PM—4000PX ; 精工爱普生株式会社制) 的专用墨盒的黑色墨液室 (高浓度黑色墨液组合物 K1)、灰色墨液室 (K2、K4、K6、K8 的中间灰度用黑色墨液组合物) 及蓝绿色墨液室 (K3、K5、K7、K9 的低浓度黑色墨液组合物) 中。另外, 同样地将浅蓝绿色墨液组合物、浅品红色墨液组合物及黄色墨液组合物也分别填充到以下的表 3 中所示的墨液室中。

[0281] 表 3

[0282]

所使用的墨液组合物	所使用的墨液室
高浓度黑色墨液组合物 K1	黑色墨液室
中浓度黑色墨液组合物 K2、K4、K6、K8	灰色墨液室
低浓度黑色墨液组合物 K3、K5、K7、K9	蓝绿色墨液室
浅蓝绿色墨液组合物	浅蓝绿色墨液室
浅品红色墨液组合物	品红色墨液室
黄色墨液组合物	浅品红色墨液室

[0283] 输出是对各墨液组, 向喷墨用专用记录用纸 (PM 照片用纸: 精工爱普生株式会社制) 上以 1440×720dpi 的析像度进行, 不划分灰度地无阶段地分别进行从白色到黑色的灰色的层次图案 (灰色标度) 记录。而且, 输出是分配各墨液的喷出量而进行的。

[0284] 相位偏移的确认评价

[0285] 相位偏移的评价是由 5 名观察者进行的。将所输出的记录物设于作为室内光的荧光灯的正下方 1.5m 的桌子上, 使观察者站立于桌旁。观察者从直立的状态起, 以不遮挡光的方式, 从印刷物的右端直至左端, 以各种视角移动视线而观察印刷物。将其观察结果表示于以下的表 4 中。而且, 在产生相位偏移的记录物中, 或者在利用一定的角度的视线观察的情况下, 在灰度水平 40~60 的范围的黑色输出色中, 荧光灯的光呈白色强烈地反射, 从而看上去颜色反转。表 4 中, 分母表示全部观察者的人数 (5 人), 分子表示确认了相位偏移的人的数目。

[0286] 表 4

[0287]

相位偏移的确认 评价	实施例		比较例	
	1	2	1	2
	0/5	0/5	4/5	5/5

[0288] 金色光泽的确认评价

[0289] 金色光泽的评价是由 5 名观察者进行的。将所输出的记录物设于作为室内光的荧光灯的正下方 1.5m 的桌子上, 使观察者站立于桌旁。观察者从直立的状态起, 以不遮挡光的方式, 从印刷物的右端直至左端, 以各种视角移动视线而观察印刷物。将其观察结果表示于以下的表 5 中。而且, 在产生金色光泽的记录物中, 或者在利用一定的角度的视线观察的情况下, 在灰度水平 140 左右的范围黑色输出色中, 荧光灯的光看上去带有金色地强烈地反射。表 5 中, 分母表示全部观察者的人数 (5 人), 分子表示确认了金色光泽的人的数目。

[0290] 表 5

[0291]

金色光泽的确认 评价	实施例		比较例	
	1	2	1	2
	0/5	0/5	5/5	5/5

[0292] 如表 4 及表 5 所示,可知如果利用实施例的墨液组,则都避免了相位偏移及金色光泽。所以可知,如果利用实施例的墨液组,则可以获得有效地避免或抑制了相位偏移及 GG 的记录物。

[0293] (4) 评价方法 2(表面缺陷)

[0294] 记录方法

[0295] 将实施例 1~2 及比较例 1~2 的各墨液组分别填充到喷墨打印机(PX—G900;精工爱普生株式会社制)的专用墨盒的黑色墨液室(高浓度黑色墨液组合物 K1)、粗面黑色(mat black)墨液室(K2、K4、K6、K8 的中间灰度用黑色墨液组合物)及黄色墨液室(K3、K5、K7、K9 的低浓度黑色墨液组合物)中。另外,同样地将浅蓝绿色墨液组合物、浅品红色墨液组合物及黄色墨液组合物也分别填充到以下的表 6 中所示的墨液室中。

[0296] 表 6

[0297]

所使用的墨液组合物	所使用的墨液室
高浓度黑色墨液组合物 K1	黑色墨液室
中浓度黑色墨液组合物 K2、K4、K6、K8	粗面黑色墨液室
低浓度黑色墨液组合物 K3、K5、K7、K9	黄色墨液室
浅蓝绿色墨液组合物	蓝绿色墨液室
浅品红色墨液组合物	品红色墨液室
黄色墨液组合物	光泽优化墨液室(Gloss optimizer ink chamber)

[0298] 输出是向喷墨专用记录用纸(PM 照片用纸:精工爱普生株式会社制)上,以 2880×1440dpi 的析像度,连续印刷了 100 页图 2 所示的灰度水平 140、100、50、20 的 4 点的浓度的分割灰色满版图案(divided gray plainpatterns)。

[0299] 表面缺陷的确认评价

[0300] 对于连续印刷后的记录物,由 5 名观察者观察了输出物的由记录纸压板构件的接触痕迹形成的表面缺陷。该接触痕迹是因作为记录纸压板的齿轮状的薄板的辊的突状物或者在其上附着固化了树脂成分的构件与记录物的图像表面接触而形成的。将观察结果表示于表 7 中。表 7 中,分母表示全部观察者的人数(5 人),分子表示确认了表面缺陷的人的人数。

[0301] 表 7

[0302]

表面缺陷的确认 评价	实施例		比较例	
	1	2	1	2
	0/5	0/5	5/5	5/5

[0303] 如图 2 及表 7 所示,可知如果利用实施例的墨液组,则可以遍及很宽的灰度水平地避免辊痕迹等表面缺陷。所以,可知如果利用实施例的墨液组,则可以提供有效地避免或抑制相位偏移或 GG,并且具有没有表面缺陷的高质量的表面的记录物。

[0304] 实施例 II

[0305] 下面,对于将 K1(照片黑墨液组合物—并非自分散型的炭黑)替换为 K10(粗面黑色墨液组合物—自分散型炭黑)的墨液,继而与中浓度、低浓度黑色墨液组合物组合而在非光泽性介质(粗面类介质)上印刷图像而得的记录物的实施例进行说明。

[0306] (1) 黑色墨液组合物的配制

[0307] 关于以下的表 8 中记载的 K10 的黑色墨液组合物,如下所示地添加混合水性介质等,得到了黑色墨液组合物。

[0308] 具体来说,基于表 8 将颜料(自分散型炭黑)与水性介质混合,在混砂机(安川制作所制)中与玻璃珠[直径=1.7mm;混合物的 1.5 倍量(重量)]一起分散 2 小时,得到了含有 K10 的自分散型炭黑的黑色墨液组合物。

[0309] 表 8

[0310]

墨液 No.	K10
炭黑(自分散型)	6
颜料蓝 15 :3	-
水溶性树脂(分散剂)	-
水溶性聚氨酯树脂(固形成分 15%)	-
AQ593(固形成分 30%)	-
丙三醇	15
1,2-己二醇	3
三甘醇单丁醚	1
2-吡咯烷酮	2.4
三甘醇	2
三乙醇胺	0.9
BYK348	
Olefine E1010	1
EDTA	0.02
纯水	残量
合计(%)	100

[0311] (重量%)

[0312] (2) 墨液组

[0313] 将表 1 中所示的 K2 及 K3 的各黑色墨液组合物;利用所述的方法配制的 K10 的黑色墨液组合物以及蓝绿色墨液组合物、浅蓝绿色墨液组合物、品红色组合物、浅品红色组合物及黄色墨液组合物如表 9 所示地组合,构成了实施例 3 的墨液组。另外,将这些墨液组的各墨液组合物如表 9 所示,填充到喷墨打印机 A(PX—G900;精工爱普生株式会社制)的专用墨盒的各墨液室中。以下,将该打印机称作打印机 A(实施例 3)。

[0314] 而且,在蓝绿色墨液组合物(4.0%)、浅蓝绿色墨液组合物(1%)、品红色墨液组合物(5.5%)、浅品红色组合物(1%)及黄色墨液组合物(5.0%)的颜料中,分别使用了PB—15;3、PV—19、PY—74。而且,作为比较例,将市售的PX—G900的墨盒(在各墨液室中填充了照片黑墨液组合物(炭黑浓度1.5%)、粗面黑色墨液组合物(炭黑浓度6%)、蓝绿色墨液组合物、品红色墨液组合物、蓝色墨液组合物、红色墨液组合物及光泽优化墨液组合物的墨液组的墨盒)安装在喷墨打印机A(PX—G900;精工爱普生株式会社制)。以下,将该打印机称作打印机B(比较例3)。

[0315] 表9

[0316]

所使用的墨液组合物	所使用的墨液室
粗面黑色墨液组合物(K10)	黑色墨液室
中浓度黑色墨液组合物(K2)	粗面黑色墨液室
低浓度黑色墨液组合物(K3)	黄色墨液室
蓝绿色墨液组合物	红色墨液室
浅蓝绿色墨液组合物	蓝绿色墨液室
品红色墨液组合物	蓝色墨液室
浅品红色墨液组合物	品红色墨液室
黄色墨液组合物	光泽优化墨液室

[0317] (3) 评价方法(由墨液重量不均的产生造成的色度变化的评价)

[0318] 使用打印机A及B,在专用记录纸(精工爱普生公司制,照片粗面纸)上以1440×720的析像度进行印刷,输出了具有18个层次的补丁(patch)的灰色标度。另外,此时,仅将各墨液组中所含的1个墨液组合物的喷出墨液重量减少10%,依次改变减少10%喷出墨液重量的墨液组合物的种类,对于各个墨液重量的组合输出相同数据。而且,用于获得规定的墨液重量的驱动电压是通过改变驱动喷头的电压而喷出墨液,实际测定该墨液重量而决定的。

[0319] 对利用通常的墨液重量得到的输出数据、减少墨液重量而得的输出数据分别使用Gretag公司制GretagMacbeth SPM50进行测色,对于各补丁,求得了CIE规定的 $a^*b^*$ 值。测定条件采用光源D50,没有光源过滤器,以白色基准作为绝对白,视角设为2度。算出利用通常的墨液重量得到的输出数据、减少墨液重量而得的输出数据的变化度 $\Delta a^*b^*$ ,利用以下的基准评价。将结果表示于表10中。

[0320] A:在全部的补丁中 $a^*b^*$ 在2以下

[0321] B:虽然在3个以内的补丁中 $\Delta a^*b^*$ 超过2,然而其他的补丁在2以下

[0322] C:虽然在6个以内的补丁中 $\Delta a^*b^*$ 超过2,然而其他的补丁在2以下

[0323] D:在7个以上的补丁中 $\Delta a^*b^*$ 超过2

[0324] 表10

[0325]

由墨液重量不均的产生造成的	打印机A(实施例3)	打印机B(比较例3)
色度变化的评价	A	C

[0326] 如表10所示,打印机A中,在全部的补丁中 $\Delta a^*b^*$ 都在2以下,结果为A,与之不

同,在使用了打印机B的情况下,结果为C。根据以上的情况可知,如果利用在打印机A中使用的墨液组,则在照片粗面纸等非光泽介质中,可以稳定地获得理想的灰色标度。将在打印机A及B中制作良好的灰色标度补丁时的各墨液组合物的墨液使用量与灰度水平的关系例示于图3及图4中。

[0327] 而且,对于黑色墨液组合物K1、K2、K3及K10的各墨液组合物,使用喷墨打印机A(PX—G900;精工爱普生株式会社制),将打印载荷设为10~100%的范围而在2种专用记录纸(照片粗面纸及PM照片纸(光泽纸),都是精工爱普生株式会社制)上以1440×720的析像度印字,使用Gretag公司制GretagMacbeth SPM50进行测色,测定了光学浓度。测定条件采用光源D50,没有光源过滤器,以白色基准作为绝对白,视角设为2度。将结果表示于表11以及图5及图6中。

[0328] 表11

[0329]

	K1	K2	K3	K10
MaxOD 值 (PM 照片纸)	2.30	1.40	0.53	2.04
MaxOD 值 (照片粗面纸)	1.40	1.23	0.75	1.80

[0330] 如表11以及图5及图6中所示,黑色墨液组合物K1在PM照片纸中显示出优良的光学浓度,黑色墨液组合物K10在照片粗面纸中显示出优良的光学浓度。所以,通过将黑色墨液组合物K1和黑色墨液组合K10分别用于光泽性介质及非光泽性介质中,则无论介质的光泽性如何,都可以没有表面缺陷地获得良好的灰色标度的记录图像,并且可以获得良好的光学浓度的记录图像。

[0331] 实施例 III

[0332] (1) 熟化了的的水溶性聚氨酯树脂液的配制

[0333] 配制水分散性聚酯类聚氨酯树脂(酸价50,三乙胺中和)的树脂固形成分为15%的聚氨酯树脂组合物(树脂溶液),使之达到表12中所示的组成。将该树脂溶液填充到密闭容器中,在一并表示于表12中的条件下静置,实施熟化工序,得到了聚氨酯树脂水溶液。而且,该树脂水溶液相对于水溶性聚氨酯树脂固形成分含有33.3%的1,2-己二醇。而且,水溶性聚氨酯树脂水溶液虽然在熟化工序开始前显示出高粘度,但是在熟化开始后经过5天后粘度明显地降低,其后稳定化,在熟化工序结束时,成为实质上没有粘度变化的液体。

[0334] 表12

[0335] 熟化聚氨酯树脂水溶液的制作

[0336]

配制树脂水溶液	PU	1,2-HG	丙三醇	水	熟化条件
熟化 PU 树脂水溶液	15	5	10	70	70°C × 7 天

[0337] (重量%)

[0338] (2) pH 调整树脂乳液的配制

[0339] 将甲基丙烯酸乙酯60份、甲基丙烯酸甲酯36份、甲基丙烯酸4份、作为分子量调整剂的巯基乙酸辛酯3份、聚乙烯醇1份及离子交换水280份搅拌混合,配制了单体混合物的分散物。向另外的带有搅拌机的反应器中,加入离子交换水130份及过硫酸钾2份,升温到80°C,此后花4小时连续添加所述单体混合物的分散物而将其聚合。在结束连续添加后,在80°C下,进行了30分钟的后反应。聚合转化率在99%以上。然后,将相当于与加入的甲

基丙烯酸等摩尔量的氢氧化钠的量的 10% 氢氧化钠水溶液添加到反应器中,又在 80℃ 下热处理了 1 小时后,添加适量的离子交换水,得到了固形成分浓度为 15% 的 pH 调整树脂乳液 A。该 pH 调整树脂乳液 A 的酸价为 30。

[0340] (3) 黑色墨液组合物的配制

[0341] 然后,依照以下的表 13 中记载的组成,配制了 4 种黑色墨液组合物 (K11 ~ K14) 及 2 种黑色墨液组合物 (K15、K16)。具体来说,将表 13 中所示的颜料 (炭黑、颜料蓝 15 : 3) 及水溶性树脂 (分散剂) 混合而配制颜料分散液,继而添加 (1) 中配制的熟化聚氨酯树脂水溶液或 pH 调整树脂乳液 A,在混砂机 (安川制作所制) 中与玻璃珠 [直径 = 1.7mm ;混合物的 1.5 倍量 (重量)] 一起分散 2 小时,得到了 6 种黑色墨液组合物。即,得到了 3 种作为中间灰度用的中浓度黑色墨液组合物的 K11、K13 (实施例) 及 K16 (比较例) 以及 3 种作为低浓度黑色墨液组合物的 K12、K14 (实施例) 及 K16 (比较例)。而且,作为表 13 中记载的水溶性树脂 (分散剂),使用了苯乙烯-丙烯酸共聚物 (分子量 = 15000 ;酸价 = 100)。另外,HS-500 是以糖作为主成分的溶剂。

[0342] 表 13

[0343] 熟化后的水溶液聚氨酯树脂水溶液

[0344]

墨液 No	K11	K12	K13	K14	K15	K16
炭黑	0.73	0.21	0.72	0.20	0.8	0.20
颜料蓝 15:3	0.09	0.03	-	-	-	-
炭黑 (自分散型)	-	-	-	-	-	-
水性树脂 (分散剂)	0.81	0.24	0.72	0.20	0.4	0.1
水性聚氨酯树脂水溶液 (固形成分 15%)	-	-	-	-	-	-
水溶性聚氨酯树脂水溶液 *	6.67	20	6.67	20	-	-
熟化后的水溶性聚氨酯树脂水溶液 *	-	-	-	-	2	13.3
pH 调整树脂乳液 A (固形成分 15%)	-	-	-	-	6.7	9.9
AQ593 (固形成分 30%)	3.33	5	3.33	5	6	5
HS-500 (林原商事)	-	-	-	-	6	5
丙三醇	20	16	21	15	19	17
1,2-己二醇	4.67	4	4.67	4	5	5
三甘醇单丁醚	-	-	-	-	-	-
2-吡咯烷酮	-	-	-	-	-	-
三甘醇	-	-	-	-	-	-
三乙醇胺	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
BYK348	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Olefin E1010	-	-	-	-	-	-
EDTA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
纯水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合计 (重量%)	100	100	100	100	100	100
墨液中的聚氨酯树脂添加量 (%)	1	3	1	3	0	0

[0345]

\*:树脂固形成分 15%

[0346] (4) 墨液组的构成

[0347] 将所配制的黑色墨液组合物及浅蓝绿色墨液组合物、浅品红色墨液组合物及黄色墨液组合物如表 14 所示地组合,构成了实施例 4~7 的墨液组及比较例 4~6 的墨液组。而且,对于黑色墨液组合物 K1~K9,使用了与实施例 1、2 中已经配制的组合物相同的组合物。

[0348] 表 14

[0349]

墨液组	高浓度 Bk	中浓度 Bk	低浓度 Bk	Lc	Lm	Y
实施例 4	K1	K2	K3	共同	共同	共同
实施例 5	K1	K4	K5			
实施例 6	K1	K11	K12			
实施例 7	K1	K13	K14			
比较例 4	K1	K6	K7			
比较例 5	K1	K8	K9			
比较例 6	K1	K15	K16			

[0350] (5) 评价方法 1(相位偏移及金色光泽)

[0351] 记录方法

[0352] 将实施例 4~7 及比较例 4~6 的各墨液组如表 15 中所示那样分配地分别填充到喷墨打印机(PM-4000PX;精工爱普生株式会社制)的专用墨盒的各种墨液室中。输出对于各墨液组与实施例 1、2 相同地进行。

[0353] 表 15

[0354] 相位偏移·金色光泽评价 PX4000PX

[0355]

所使用的墨液组合物	所使用的墨液室
高浓度黑色墨液组合物(K1)	黑色墨液室
中浓度黑色墨液组合物(K2、K4、K6、K8、K11、K13、K15)	灰色墨液室
低浓度黑色墨液组合物(K3、K5、K7、K9、K12、K14、K16)	蓝绿色墨液室
浅蓝绿色墨液组合物	浅蓝绿色墨液室
浅品红色墨液组合物	品红色墨液室
黄色墨液组合物	浅品红色墨液室

[0356] 相位偏移及金色光泽的确认评价

[0357] 相位偏移的评价及金色光泽的评价分别由 5 名观察者与实施例 1、2 相同地进行。将结果表示于表 16 中。

[0358] 表 16

[0359]

评价项目	实施例				比较例		
	4	5	6	7	4	5	6

相位偏移的确认	0/5	0/5	0/5	0/5	4/5	5/5	0/5
	实施例				比较例		
评价项目	4	5	6	7	4	5	6
金色光泽的确认	0/5	0/5	0/5	0/5	5/5	5/5	0/5

[0360] 如表 16 所示,可知如果利用实施例的墨液组,则都避免了相位偏移及金色光泽。即可知,取代 pH 调整树脂乳液 A 而使用了水溶性聚氨酯树脂溶液或熟化了的水溶性聚氨酯树脂溶液,也可以改善相位偏移及金色光泽。

[0361] (6) 评价方法 2(表面缺陷)

[0362] 记录方法

[0363] 将实施例 4~7 及比较例 4~6 的各墨液组如表 17 中所示那样分配地分别填充到喷墨打印机(PX—G900;精工爱普生株式会社制)的专用墨盒的各种墨液室中。输出与实施例 1、2 相同地进行。

[0364] 表 17

[0365] 表面缺陷评价 G900

[0366]

所使用的墨液组合物	所使用的墨液室
高浓度黑色墨液组合物(K1)	黑色墨液室
中浓度黑色墨液组合物(K2、K4、K6、K8、K11、K13、K15)	粗面黑色墨液室
低浓度黑色墨液组合物(K3、K5、K7、K9、K12、K14、K16)	黄色墨液室
蓝绿色墨液组合物	红色墨液室
浅蓝绿色墨液组合物	蓝绿色墨液室
品红色墨液组合物	蓝色墨液室
浅品红色墨液组合物	品红色墨液室
黄色墨液组合物	光泽优化墨液室

[0367] 表面缺陷的确认评价

[0368] 对于连续印刷后的记录物,由 5 名观察者观察了输出物的由记录纸压板构件的接触痕迹形成的表面缺陷。将结果表示于表 18 中。

[0369] 表 18

[0370]

评价项目	实施例				比较例		
	4	5	6	7	4	5	6
表面缺陷的确认	0/5	0/5	0/5	0/5	5/5	5/5	5/5

[0371] 如表 18 所示,可知如果利用实施例的墨液组,则可以遍及很宽的灰度水平地避免辊痕迹等表面缺陷。即,通过取代 pH 调整树脂乳液 A 而使用水溶性聚氨酯树脂溶液或熟化了的水溶性聚氨酯树脂溶液,可以提供改善了相位偏移及金色光泽,并且具有没有表面缺陷的高质量的表面的记录物。

[0372] (7) 评价方法 3(墨液保存稳定性)

[0373] 下面,对于实施例的墨液组(实施例 4~7)及比较例的墨液组(比较例 4~6)中所用的各种黑色墨液组合物(K2~K9、K11~K16),进行了墨液保存稳定性的评价。评价方法是在配制了水性墨液组合物后立即向墨液包中封入 50cc,在 70℃的环境下放置了 6 天(144 小时)。使用 Physica 公司制粘弹性试验机测定放置前后的墨液组合物的粘度(测

定温度 20℃), 利用下式求得了粘度变化率 ( $\Delta V$ )。用以下的基准评价了粘度变化率。将结果表示于表 19 中。

$$[0374] \quad \Delta V(\%) = |V - V_0| / V_0 \times 100$$

[0375] 其中,  $V_0$  是放置时的粘度,  $V$  是经过 6 天时的粘度。

[0376] 评价 A: 墨液的粘度变化小于 4%。

[0377] 评价 B: 墨液的粘度变化在 4% 以上而小于 7%。

[0378] 评价 C: 墨液的粘度变化在 7% 以上。

[0379] 表 19

[0380] 黑色墨液组合物的保存稳定性结果

[0381]

墨液组合物	墨液种类	保存稳定性 (墨液)
K2	中浓度 Bk	B
K3	低浓度 Bk	C
K4	中浓度 Bk	B
K5	低浓度 Bk	C
K11	中浓度 Bk	A
K12	低浓度 Bk	A
K13	中浓度 Bk	A
K14	低浓度 Bk	A
K6	中浓度 Bk	A
K7	低浓度 Bk	A
K8	中浓度 Bk	A
K9	低浓度 Bk	A
K15	中浓度 Bk	A
K16	低浓度 Bk	A

[0382] 如表 19 中所示, 使用了熟化了的水溶性聚氨酯树脂的黑色墨液组合物 (K11 ~ K14) 显示了良好的保存稳定性。与之不同, 使用了未熟化的水溶性聚氨酯树脂的黑色墨液组合物 K2 ~ K5 的保存稳定性都不良好。由此可知, 通过使用熟化了的水溶性聚氨酯树脂水溶液, 可以获得良好的保存稳定性。而且, 未使用水溶性聚氨酯树脂的黑色墨液组合物 (K6 ~ K9 及 K15 及 K16 (使用 pH 调整树脂乳液 A)) 也显示出良好的保存稳定性, 很明显水溶性聚氨酯树脂的使用会降低墨液组合物的保存稳定性。

[0383] 另外, 对黑色墨液组归纳了以上的评价方法 1 ~ 3 的结果, 将其表示于表 20 中。

[0384] 表 20

[0385]

	墨液组合物 中所用的树脂	表面光泽性		表面缺陷	墨液保存稳定性	
		相位偏移	金色光泽		中浓度 Bk	低浓度 Bk
实施例 4	聚氨酯树脂 水溶液	0/5	0/5	0/5	B	C
实施例 5	聚氨酯树脂 水溶液	0/5	0/5	0/5	B	C
实施例 6	熟化聚氨酯 树脂水溶液	0/5	0/5	0/5	A	A
实施例 7	熟化聚氨酯 树脂水溶液	0/5	0/5	0/5	A	A
比较例 4	无	4/5	5/5	5/5	A	A
比较例 5	无	5/5	5/5	5/5	A	A
比较例 6	pH 调整树 脂乳液 A	0/5	0/5	5/5	A	A

[0386] 如表 20 中所示,使用了熟化了的水溶性聚氨酯树脂的黑色墨液组合物的实施例 6 ~ 7 的墨液组具有因水溶性聚氨酯树脂的使用而造成的优良的特性(相位偏移及金色光泽的改善以及表面缺陷的抑制),并且消除了由水溶性聚氨酯树脂引起的保存不稳定性而具有良好的保存稳定性。即,通过使用熟化了的水溶性聚氨酯树脂,可以在维持利用水溶性聚氨酯树脂得到的良好的表面特性的同时,提高保存稳定性。

[0387] 实施例 IV

[0388] 在以下的实施例中配制各种彩色墨液组合物,对光泽不均及保存稳定性进行了评价。

[0389] (1) 彩色墨液组合物的配制

[0390] 依照表 21 中所示的组成,配制了实施例的 10 种彩色墨液组合物和比较例的 5 种彩色墨液组合物。具体来说,将表 21 中所示的各种颜料及水溶性树脂(分散剂)混合而配制颜料分散液,继而添加实施例 III 中配制的熟化聚氨酯树脂水溶液或该熟化前的聚氨酯树脂水溶液,在混砂机(安川制作所制)中与玻璃珠[直径=1.7mm;混合物的 1.5 倍量(重量)]一起分散 2 小时,得到了合计 15 种彩色墨液组合物。而且,作为表 21 中记载的水溶性树脂(分散剂),使用了苯乙烯-丙烯酸共聚物(分子量=15000;酸价=100)。

[0391] 表 21

[0392] 彩色墨液组合物

[0393]

墨液 No	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
颜料紫 19	1.0	1.0	1.0				5.5	5.5	5.5
颜料蓝 15:3				1.0	1.0	1.0			
颜料黄 74									
水性树脂 (分散剂)	0.15	0.15	0.15	0.3	0.3	0.3	0.15	0.15	0.15
水性聚氨酯树脂水溶液 (固形成分 15%)	6.67			6.67			5.5		
熟化后的水性聚氨酯树脂水溶液 *		6.67			6.67			5.5	
AQ593 (固形成分 30%)	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.87			
丙三醇	19	19	20	19	20	20	14.5	14.5	18
12-己二醇	4.75	4.75	5	4.75	4.75	5	4.7	4.7	5
三乙醇胺	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
BYK348	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	0.8	0.8
EDTA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
纯水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合计 (重量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
墨液中的聚氨酯树脂添加量 (%)	1.0	1.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.8	0.8	0.0

[0394]

\*:树脂固形成分 15%

[0395]

墨液 No.	C10	C11	C12	C13	C14	C15
颜料紫 19						
颜料蓝 15:3	4.0	4.0	4.0			
颜料黄 74				5.0	5.0	5.0
水溶性树脂(分散剂)	0.3	0.3	0.3	0.25	0.25	0.25
水溶性聚氨酯树脂水溶液(固形成分 15%)	8.0			6.67		
熟化后的水溶性聚氨酯树脂水溶液*		8.0			6.67	
AQ593(固形成分 30%)						
丙三醇	9	9	15	13.5	13.5	18
1,2-己二醇	4.6	4.6	5	4.67	4.67	5
三乙醇胺	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
BYK348	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
EDTA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
纯水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合计(重量%)	100	100	100	100	100	100
墨液中的聚氨酯树脂添加量(%)	1.2	1.2	0.0	1.0	1.0	0.0

[0396]

\*:树脂固形成分 15%

[0397] (2) 评价方法 1(光泽不均)

[0398] 将所配制的各种彩色墨液组合物(C1~C15)和黑色墨液组合物(K1~K3、K6、K7、K11及K12、参照实施例 I 及 III)如表 22 中所示那样分配地分别填充到喷墨打印机(PX—G900;精工爱普生株式会社制)的专用墨盒的各种墨液室中。

[0399] 表 22

[0400] 表面光泽度测定

[0401]

所使用的墨液组合物	所使用的墨液室
高浓度黑色墨液组合物(K1)	黑色墨液室
中浓度黑色墨液组合物(K2、K6、K11)	粗面黑色墨液室
低浓度黑色墨液组合物(K3、K7、K12)	黄色墨液室
蓝绿色墨液组合物(C10、C11、C12)	红色墨液室
浅蓝绿色墨液组合物(C4、C5、C6)	蓝绿色墨液室
品红色墨液组合物(C7、C8、C9)	蓝色墨液室
浅品红色墨液组合物(C1、C2、C3)	品红色墨液室
黄色墨液组合物(C13、C14、C15)	光泽优化墨液室

[0402] 输出是向喷墨专用记录用纸(PM 照片用纸:精工爱普生株式会社制)上,以 1440×720dpi 的析像度,以单色将各墨液印刷了 Duty10~100% 的 10 个补丁。在将印字样品干燥了 1 天后,使用自动变角光度计(GP—200 株式会社村上色彩技术研究所),进行了 45 度光泽度测定。将结果表示于表 23 及图 7~图 11 中。而且,对于黑色墨液组合物也同样地进行了测定。将结果表示于表 24 及图 12、图 13 中。另外,将对于光泽不均基于以下的基准评价的评价结果表示于表 25 中。

[0403] A: Duty10~100% 的 10 个补丁的 45 度光泽的 Max 值与 Min 值的差在 0 以上而小于 30

[0404] B: Duty10~100% 的 10 个补丁的 45 度光泽的 Max 值与 Min 值的差在 30 以上而小于 60

- [0405] C :Duty10 ~ 100%的 10 个补丁的 45 度光泽的 Max 值与 Min 值的差在 60 以上
- [0406] 表 23
- [0407] 由树脂添加造成的 45 度光泽度变化 (彩色)
- [0408]

墨液 No.	墨液种类	添加树脂	打入量 (Duty: %)										Max	Min	差
			10	20	30	40	50	60	70	80	90	100			
C1	浅品红色	A	21.0	34.0	40.0	36.0	35.0	41.0	38.0	35.0	35.0	30.0	41.0	21.0	20
C2		B	20.8	32.4	43.2	36.7	35.3	42.6	39.6	34.0	33.3	28.3	49.2	20.9	22
C3		无	13.0	24.0	32.2	59.0	73.0	41.0	24.1	38.2	43.2	35.8	73.0	13.0	60
C4	浅蓝绿色	A	25.0	36.0	42.0	38.0	37.0	36.0	37.0	33.0	30.0	31.0	42.0	25.0	17
C5		B	27.0	38.0	41.0	39.0	39.0	38.0	35.0	34.0	32.0	28.0	41.0	27.0	14
C6		无	18.1	31.5	45.1	36.3	63.0	33.0	23.7	34.2	34.3	27.5	70.3	18.1	60
C7	品红色	A	5.3	9.5	14.2	15.3	16.8	17.1	15.5	15.6	18.2	22.0	22.0	5.3	17
C8		B	6.0	12.0	16.0	18.0	18.0	16.0	16.5	17.0	20.0	23.0	23.0	6.0	17
C9		无	6.2	8.2	12.5	25.3	32.3	18.5	23.2	20.8	18.9	18.7	32.9	6.2	28
C10	蓝绿色	A	12.7	20.8	24.7	22.6	27.2	28.0	30.4	31.2	27.6	23.5	31.2	12.7	19
C11		B	14.0	21.0	26.0	20.0	26.0	29.0	31.0	34.0	29.0	25.0	34.0	14.0	20
C12		无	8.0	20.0	28.0	34.0	44.0	30.0	33.0	30.0	25.0	22.0	44.0	8.0	36
C13	黄色	A	9.2	12.5	13.9	15.2	13.9	10.0	14.8	11.8	11.0	11.7	18.0	9.2	7
C14		B	9.2	12.5	13.9	15.2	13.9	16.0	14.8	11.8	11.0	11.7	18.0	9.2	7
C15		无	7.3	18.4	20.8	28.8	19.3	15.2	17.0	14.3	17.0	14.3	26.8	7.3	20

- [0409] A :聚氨酯树脂
- [0410] B :熟化处理了的聚氨酯树脂水溶液
- [0411] 表 24
- [0412] 由树脂添加造成的 45 度光泽度变化 (黑色)
- [0413]

墨液 No.	墨液种类	添加树脂	打入量 (Duty: %)										Max	Min	差
			10	20	30	40	50	60	70	80	90	100			
K2	中浓度 Bk	A	25.0	46.2	54.5	44.2	28.4	46.5	38.5	32.7	34.5	27.9	54.3	25.0	29
K11		B	24.8	45.3	53.6	42.7	25.5	43.0	40.2	33.8	33.3	29.0	53.6	24.8	29
K6		无	16.6	31.2	44.6	76.5	99.4	90.5	70.5	53.9	49.1	53.5	99.4	16.6	83
K3	低浓度 Bk	A	21.3	28.4	33.6	22.1	28.4	28.7	28.4	21.4	18.6	17.5	33.6	21.3	18
K12		B	18.8	28.0	32.5	20.1	29.5	27.9	24.2	18.7	16.9	15.3	32.5	18.8	17
K7		无	11.0	13.8	17.5	25.2	34.1	55.1	64.9	77.9	86.4	99.3	99.3	11.0	88

- [0414] 表 25
- [0415] 彩色墨液组合物的评价结果
- [0416]

墨液组合物	墨液种类	墨液组合物中所用的树脂	墨液保存稳定性结果	光泽不均判定结果
C1	浅品红色	聚氨酯树脂水溶液	B	A
C2		熟化聚氨酯树脂水溶液	A	A
C3		无	A	C
C4	浅蓝绿色	聚氨酯树脂水溶液	B	A
C5		熟化聚氨酯树脂水溶液	A	A
C6		无	A	C
C7	品红色	聚氨酯树脂水溶液	B	A
C8		熟化聚氨酯树脂水溶液	A	A
C9		无	A	A
C10	蓝绿色	聚氨酯树脂水溶液	B	A
C11		熟化聚氨酯树脂水溶液	A	A
C12		无	A	B
C13	黄色	聚氨酯树脂水溶液	B	A
C14		熟化聚氨酯树脂水溶液	A	A
C15		无	A	A

[0417] 表 26

[0418] 黑色墨液组合物的评价结果

[0419]

墨液组合物	墨液种类	墨液组合物中所用的树脂	墨液保存稳定性结果	光泽不均判定结果
K2	中浓度 Bk	聚氨酯树脂水溶液	B	A
K11		熟化聚氨酯树脂水溶液	A	A
K6		无	A	C
K3	低浓度 Bk	聚氨酯树脂水溶液	C	A
K12		熟化聚氨酯树脂水溶液	A	A
K7		无	A	C

[0420] 如表 23 及图 7 ~ 图 11 中所示, 实施例的彩色墨液组合物 (C1、C2、C4、C5、C7、C8、C10、C11、C13、C14) 分别与比较例的彩色墨液组合物 (C3、C6、C9、C12、C15) 相比, 在很宽的范围的打入量下具有稳定的光泽度。特别是在颜料浓度低的彩色墨液组合物中十分明显,

可知通过使用水溶性聚氨酯树脂可以避免或抑制这样的不佳状况。另外,如表 24 以及图 12 及图 13 中所示,在黑色墨液组合物中,通过使用水溶性聚氨酯树脂,也可以避免或抑制光泽不均。

[0421] (3) 评价方法 2(墨液保存稳定性)

[0422] 下面,对实施例的彩色墨液组合物和比较例的彩色墨液组合物,进行了墨液保存稳定性的评价。评价方法是在配制了水性墨液组合物后立即向墨液包中封入 50cc,在 70℃ 的环境下放置了 6 天(144 小时)。使用 Physica 公司制粘弹性试验机测定放置前后的墨液组合物的粘度(测定温度 20℃),利用下式求得了粘度变化率( $\Delta V$ )。用以下的基准评价了粘度变化率。将结果表示于表 25 中。

$$[0423] \quad \Delta V(\%) = |V - V_0| / V_0 \times 100$$

[0424] 其中, $V_0$  是放置时的粘度, $V$  是经过 6 天时的粘度。

[0425] 评价 A:墨液的粘度变化小于 4%。

[0426] 评价 B:墨液的粘度变化在 4% 以上而小于 7%。

[0427] 评价 C:墨液的粘度变化在 7% 以上。

[0428] 如表 25 中所示,使用了熟化了的水溶性聚氨酯树脂的彩色墨液组合物(C2、C5、C8、C11、C14)显示了良好的保存稳定性。与之不同,使用了未熟化的水溶性聚氨酯树脂的黑色墨液组合物(C1、C4、C7、C10、C13)的保存稳定性都不良好。由此可知,在彩色墨液组合物中,通过使用熟化了的水溶性聚氨酯树脂水溶液,可以获得良好的保存稳定性。而且,未使用水溶性聚氨酯树脂的彩色墨液组合物(C3、C6、C9、C12、C15)也显示出良好的保存稳定性,很明显水溶性聚氨酯树脂的使用会降低墨液组合物的保存稳定性。

[0429] 根据以上的情况可知,如表 25 中所示,使用了熟化了的水溶性聚氨酯树脂的彩色墨液组合物具有由水溶性聚氨酯树脂的使用所造成的优良的特性(光泽不均的避免或抑制),并且可以消除由水溶性聚氨酯树脂引起的保存不稳定性,具有良好的保存稳定性。即,通过使用熟化了的水溶性聚氨酯树脂,可以在维持利用水溶性聚氨酯树脂得到的良好的表面特性的同时,提高保存稳定性。

[0430] 实施例 V

[0431] (熟化树脂的配制)

[0432] 配制了水分散性聚酯类聚氨酯树脂(分子量约为 6000)的树脂固形成分为 15% 的聚氨酯树脂组合物(树脂溶液)的试样 A~F,使之成为表 27 中所示的组成。试样 A~C 是在溶液中含有 1,2-己二醇的实施例试样,试样 D~F 是在溶液中不含有 1,2-己二醇的比较例试样。将这些试样 A~F 填充到密闭容器中,在一并表示于表 28 中的各条件下静置,实施熟化工序,得到了聚氨酯树脂水溶液 A~F。而且,树脂水溶液 A~C 相对于水溶性聚氨酯树脂固形成分含有 33.3% 的 1,2-己二醇。

[0433] 表 27

[0434]

成分	聚氨酯树脂水溶液的种类					
	A	B	C	D	E	F
水溶性聚氨酯树脂	15	15	15	15	15	15
1, 2-己二醇	5	5	5	—	—	—
纯水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
熟化温度℃	70℃					
熟化时间 (天、hr)	5天 (120hr)	7天 (168hr)	9天 (216hr)	5天 (120hr)	7天 (168hr)	9天 (216hr)

[0435]

单位 :wt%

[0436] 将使用 Physica 公司制粘弹性试验机测定了各熟化树脂水溶液 A ~ F 的粘度的结果 (测定温度 20℃) 表示于表 28 中。如表 28 中所示,在与 1,2-己二醇一起熟化的实施例的聚氨酯树脂水溶液 A ~ C 中,虽然在熟化工序开始前显示出高粘度,然而其后经过 5 天后粘度明显地降低,其后基本上稳定化。另一方面,比较例的聚氨酯树脂水溶液 D ~ F 在熟化工序开始时及其后的任意的时刻,粘度都比实施例低,然而粘度的降低程度小且缓慢。

[0437] 表 28

[0438]

聚氨酯树脂水溶液的种类	1,2-HD	熟化时间,天	粘度 mPa·s
初期	5wt%	0	7.13
A	↓	5	5.32
B	↓	7	5.11
C	↓	9	4.95
初期	0wt%	0	4.06
D	↓	5	3.82
E	↓	7	3.65
F	↓	9	3.51

[0439] (墨液组合物的配制)

[0440] 然后,配制了表 29 中所示的组成的水性墨液组合物。而且,这些水性墨液组合物都是炭黑含量小于 0.4% 的浅黑色墨液组合物。具体来说,将针对以下的表 3 中记载的各黑色墨液组合物的各配合成分混合,通过在混砂机 (安川制作所制) 中与玻璃珠 [直径 = 1.7mm; 混合物的 1.5 倍量 (重量)] 一起分散 2 小时而配制,形成了实施例 3 种及比较例 3 种的共计 6 种黑色墨液组合物。而且,作为表 3 中记载的水溶性树脂 (分散剂),使用了苯乙烯-丙烯酸共聚物 (分子量 = 15000; 酸价 = 100)。另外, AQ593 是聚丙烯型乳液 (Bigchemie Japan 株式会社制), BYK348 是硅类表面活性剂。另外,在表 29 中,在各墨液中,除其以外还含有用于将整体设为 100wt% 的纯水。

[0441] 表 29

[0442]

墨液成分	墨液的种类					
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3
炭黑	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
颜料蓝 15:3	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
水溶性树脂 (分散剂)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
聚氨酯树脂水溶液 A (固形成分 15%)	20					
聚氨酯树脂水溶液 B (固形成分 15%)		20				
聚氨酯树脂水溶液 C (固形成分 15%)			20			
聚氨酯树脂水溶液 D (固形成分 15%)				20		
聚氨酯树脂水溶液 E (固形成分 15%)					20	
聚氨酯树脂水溶液 F (固形成分 15%)						20
AQ593 (固形成分 30%)	5	5	5	5	5	5
丙三醇	18	18	18	18	18	18
1,2-己二醇	4	4	4	4	4	4
三乙醇胺	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
BYK348	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
EDTA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
纯水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合计 (%)	100	100	100	100	100	100

[0443]

单位:wt%

[0444] (墨液保存稳定性的评价)

[0445] 然后,使用如上所述地配制的实施例 1~3 及比较例 1~3 的水性墨液组合物,进行了墨液保存稳定性的评价。评价方法是在配制了水性墨液组合物后立即向墨液包中封入 50cc,在 70℃ 的环境下放置了 6 天 (144 小时)。使用 Physica 公司制粘弹性试验机测定放置前后的墨液组合物的粘度 (测定温度 20℃),利用下式求得了粘度变化率 ( $\Delta V$ )。用以下的基准评价了粘度变化率。将结果表示于表 30 中。

[0446]  $\Delta V(\%) = |V - V_0| / V_0 \times 100$ [0447] 其中,  $V_0$  是放置时的粘度,  $V$  是经过 6 天时的粘度。

[0448] 评价 A:墨液的粘度变化小于 4%。

[0449] 评价 B:墨液的粘度变化在 4% 以上而小于 7%。

[0450] 评价 C:墨液的粘度变化在 7% 以上。

[0451] 表 30

[0452]

墨液的种类	评价
实施例 1	B
实施例 2	A
实施例 3	A
比较例 1	C
比较例 2	C
比较例 3	C

[0453] 如表 30 中所示,实施例 1~3 的水性墨液组合物的粘度变化率都小于 7%,显示了良好的稳定性。其中,实施例 2 及 3 小于 4%,显示出更为良好的稳定性。与之不同,比较例 1~3 的水性墨液组合物都为 7% 以上的粘度变化率。由这些情况可以看出,根据本实施例,通过将水溶性聚氨酯树脂与水性墨液组合物中所用的水溶性有机溶剂预先混合熟化,与仅用聚氨酯树脂与水进行熟化相比,在水性墨液组合物的配制时可以将该组合物的粘度稳定

化。另外看出,在将水溶性聚氨酯树脂熟化时,与 1,2-己二醇熟化是理想的。

[0454] 另外看出,根据本实施例,通过将本实施例的聚氨酯树脂组合物 A~C 在 70°C 下熟化 5 天 (120 小时) 以上 9 天 (216 小时) 以下,可以获得理想的浅黑色墨液组合物。另外看出,更优选在 70°C 下熟化 7 天 (168 小时) 以上 9 天 (216 小时) 以下。

[0455] 实施例 VI

[0456] (熟化树脂的配制)

[0457] 配制了水分散性聚醚类聚氨酯树脂 (分子量约为 6000) 的树脂固形成分为 15% 的水溶性聚氨酯树脂组合物 (树脂溶液) 的试样 2A~2H,使之成为表 31 中所示的组成。试样 2A~2F 是在溶液中含有 1,2-己二醇和丙三醇的实施例试样,试样 2G 是仅含有 1,2-己二醇的实施例试样,2H 是溶液中不含有 1,2-己二醇的比较例试样。将这些试样 2A~2H 填充到密闭容器中,在一并显示于表 31 中的各条件下静置,实施熟化工序。得到了聚氨酯树脂水溶液 2A~2H。而且,树脂水溶液 2A~2G 相对于水溶性聚氨酯树脂固形成分含有 33.3% 的 1,2-己二醇,2A~2C 相对于水溶性聚氨酯树脂固形成分含有 33.3% 的丙三醇,从 2D 到 2F 含有相同的 66.6%。

[0458] 表 31

[0459]

配制树脂水溶液	添加比例 (wt%)				熟化条件
	聚氨酯树脂	1, 2-己二醇	丙三醇	水	
树脂 2A	15	5	5	75	70°C × 5day
树脂 2B	15	5	5	75	70°C × 7day
树脂 2C	15	5	5	75	70°C × 9day
树脂 2D	15	5	10	70	70°C × 5day
树脂 2E	15	5	10	70	70°C × 7day
树脂 2F	15	5	10	70	70°C × 9day
树脂 2G	15	5	0	80	70°C × 7day
树脂 2H	15	0	0	85	70°C × 7day

[0460] (低温保存评价)

[0461] 对于如此熟化的各水溶性聚氨酯树脂水溶液 2A~2H,利用以下所示的方法进行了低温保存评价。即,将聚氨酯树脂水溶液 50ml 封入玻璃瓶中,在 -20°C 的环境下放置 4 天,使用 Physica 公司制粘弹性试验机测定放置前后的聚氨酯树脂水溶液的粘度 (测定温度 20°C),算出了粘度变化率。而且,低温评价是用以下的基准进行的。将结果表示于表 32 中。

[0462] 评价 A:聚氨酯树脂水溶液的粘度变化小于 6%。

[0463] 评价 B:聚氨酯树脂水溶液的粘度变化在 6% 以上而小于 10%。

[0464] 评价 C:聚氨酯树脂水溶液的粘度变化在 10% 以上。

[0465] 表 32

[0466]

聚氨酯树脂水溶液	低温保存结果
树脂 2A	A
树脂 2B	A
树脂 2C	A
树脂 2D	A
树脂 2E	A
树脂 2F	A
树脂 2G	C
树脂 2H	C

[0467] 如表 32 中所示,含有 1,2-己二醇和丙三醇的 2A ~ 2G 的水溶性聚氨酯树脂水溶液,即使在低温下保存,也具有好的粘度稳定性,然而仅含有 1,2-己二醇的树脂水溶液 2G 及仅为聚氨酯树脂而不含有有机溶剂的树脂水溶液 2H 在从冻结开始解冻时粘度都上升,形成粘度变化率超过 10%的结果。

[0468] (墨液组合物的配制)

[0469] 然后,使用所配制的水溶性聚氨酯树脂水溶液 2A ~ 2H,以表 33 中所示的组成配制了水性墨液组合物。而且,这些水性墨液组合物都是炭黑含量小于 0.4wt%的浅黑色墨液组合物。具体来说,将针对以下的表 7 中记载的各黑色墨液组合物的各配合成分混合,通过在混砂机(安川制作所制)中与玻璃珠[直径=1.7mm;混合物的 1.5 倍量(重量)]一起分散 2 小时而配制,形成了实施例 3 种及比较例 3 种共 6 种黑色墨液组合物。而且,作为表 33 中记载的水溶性树脂(分散剂),使用了苯乙烯-丙烯酸共聚物(分子量=15000;酸价=100)。另外,AQ593 是聚丙烯型乳液(Bigchemie Japan 株式会社制),BYK348 为硅类表面活性剂。另外,在表 33 中,在各墨液中,除此以外还含有用于将整体设为 100wt%的纯水。

[0470]

表 33

	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	比较例 4
炭黑	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
颜料蓝 15:3	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
水性树脂 (分散剂)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
聚氨酯树脂水溶液 2A (固形成分 15%)	20							
聚氨酯树脂水溶液 2B (固形成分 15%)		20						
聚氨酯树脂水溶液 2C (固形成分 15%)			20					
聚氨酯树脂水溶液 2D (固形成分 15%)				20				
聚氨酯树脂水溶液 2E (固形成分 15%)					20			
聚氨酯树脂水溶液 2F (固形成分 15%)						20		
聚氨酯树脂水溶液 2G (固形成分 15%)							20	
聚氨酯树脂水溶液 2H (固形成分 15%)								20
AD593 (固形成分 30%)	5	5	5	5	5	5	5	5
丙三醇	18	18	18	18	18	18	18	18
1,2-己二醇	4	4	4	5	5	5	5	5
三乙醇胺	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
BYK348	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
EDTA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
纯水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合计 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100

(重量%)

[0471] (墨液保存稳定性的评价)

[0472] 然后,使用如上所述地实施熟化工序而配制的水溶性聚氨酯树脂水溶液 2A ~ 2H,使用实施例 4 ~ 10 及比较例 4 的水性墨液组合物,进行了墨液保存稳定性的评价。评价方法是在配制了水性墨液组合物后立即向墨液包中封入 50cc,在 70℃的环境下放置了 6 天(144 小时)。使用 Physica 公司制粘弹性试验机测定放置前后的墨液组合物的粘度(测定温度 20℃),利用下式求得了粘度变化率(ΔV)。用以下的基准评价了粘度变化率。将结果

表示于表 34 中。

$$[0473] \quad \Delta V(\%) = |V - V_0| / V_0 \times 100$$

[0474] 其中,  $V_0$  是放置时的粘度,  $V$  是经过 6 天时的粘度。

[0475] 评价 A: 墨液的粘度变化小于 4%。

[0476] 评价 B: 墨液的粘度变化在 4% 以上而小于 7%。

[0477] 评价 C: 墨液的粘度变化在 7% 以上。

[0478] 表 34

[0479]

墨液组合物	保存稳定性的结果
实施例 4	B
实施例 5	A
实施例 6	A
实施例 7	B
实施例 8	A
实施例 9	A
实施例 10	A
比较例 4	C

[0480] 如表 34 中所示, 实施例 4 ~ 10 的水性墨液组合物的粘度变化率都小于 7%, 显示了良好的稳定性。其中, 实施例 5、6、8、9 及 10 小于 4%, 显示出更为良好的稳定性。与之不同, 比较例 4 的水性墨液组合物为 7% 以上的粘度变化率。由这些情况可以看出, 通过将水溶性聚氨酯树脂与水性墨液组合物中所用的二元醇类和三元醇类预先混合熟化, 与仅用聚氨酯树脂与水进行熟化相比, 另外, 与将聚氨酯树脂与 1,2-己二醇熟化相比, 低温保存稳定性更为优良, 并且即使含有这样的三元醇类, 也不需要改变熟化条件, 而且在水性墨液组合物的配制时可以将该组合物的粘度稳定化。

[0481] 实施例 VII

[0482] ( 墨液组合物的配制 )

[0483] 使用实施例 VI 中所配制的熟化树脂 2E、2G 及 2H, 以表 35 中所示的组成配制了实施例 11 ~ 20 及比较例 5 ~ 9 的合计 15 种的各种水性墨液组合物。具体来说, 将针对以下的表 35 中记载的各彩色墨液组合物的各配合成分混合, 通过在混砂机 ( 安川制作所制 ) 中与玻璃珠 [ 直径 = 1.7mm ; 混合物的 1.5 倍量 ( 重量 ) ] 一起分散 2 小时而配制。而且, 作为表 35 中记载的水溶性树脂 ( 分散剂 ), 使用了苯乙烯-丙烯酸共聚物 ( 分子量 = 15000 ; 酸价 = 100 )。

[0484] 表 35

[0485]

墨液成分	实施例					
	11	12	13	14	15	16
颜料紫 19	1.0	1.0			5.5	5.5
颜料蓝 15:3			1.0	1.0		
颜料黄						
水溶性树脂 (分散剂)	0.15	0.15	0.3	0.3	0.15	0.15
聚氨酯树脂水溶液 2E (固形成分 15%)	6.67		6.67		5.5	
聚氨酯树脂水溶液 2G (固形成分 15%)		6.67		6.67		5.5
聚氨酯树脂水溶液 2H (固形成分 15%)						
AQ593 (固形成分 30%)	0.67	0.67	0.67	0.67		
丙三醇	19	20	19	20	14.5	15
1,2-己二醇	4.5	4.5	4.5	4.5	4.7	4.7
三乙醇胺	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
BYK348	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	0.8
EDTA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
纯水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合计 (%)	100	100	100	100	100	100
墨液中的聚氨酯树脂添加量%	1.00	1.00	1.00	1.00	0.83	0.83

[0486]

单位:wt%

[0487]

墨液成分	实施例				比较例				
	17	18	19	20	5	6	7	8	9
颜料紫 19					1.0		5.5		
颜料蓝 15:3	4.0	4.0				1.0		4.0	
颜料黄			5.0	5.0					5.0
水溶性树脂 (分散剂)	0.3	0.3	0.25	0.25	0.15	0.3	0.15	0.3	0.25
聚氨酯树脂水溶液 2E (固形成分 15%)	8		6.67						
聚氨酯树脂水溶液 2G (固形成分 15%)		8		6.67					
聚氨酯树脂水溶液 2H (固形成分 15%)					6.67	6.67	5.5	8	6.67
AQ593 (固形成分 30%)					0.67	0.67			
丙三醇	9	10	13.5	14	20	20	15	10	14
1,2-己二醇	4.6	4.6	4.67	4.67	5	5	5	5	5
三乙醇胺	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
BYK348	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	0.5	0.5
EDTA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
纯水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合计 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
墨液中的聚氨酯树脂添加量%	1.20	1.20	1.00	1.00	1.00	1.00	0.83	1.20	1.00

[0488]

单位:wt%

[0489] (墨液保存稳定性的评价)

[0490] 然后,对于实施例 11 ~ 10 及比较例 5 ~ 9 的合计 15 种的彩色墨液组合物,进行了墨液保存稳定性的评价。

[0491] 评价是在配制了水性墨液组合物后立即向墨液包中封入 50cc,在 70℃ 的环境下放置了 6 天 (144 小时)。使用 Physica 公司制粘弹性试验机测定放置前后的墨液组合物的粘度 (测定温度 20℃),利用下式求得了粘度变化率 ( $\Delta V$ )。用以下的基准评价了粘度变化率。将结果表示于表 36 中。

[0492] 
$$\Delta V(\%) = |V - V_0| / V_0 \times 100$$

[0493] 其中,  $V_0$  是放置时的粘度,  $V$  是经过 6 天时的粘度。

[0494] 评价 A:墨液的粘度变化小于 4%。

[0495] 评价 B :墨液的粘度变化在 4%以上而小于 7%。

[0496] 评价 C :墨液的粘度变化在 7%以上。

[0497] 表 36

[0498]

墨液的种类		评价
实施例	11	A
	12	A
	13	A
	14	A
	15	A
	16	A
	17	A
	18	A
	19	A
	20	A
比较例	5	C
	6	C
	7	C
	8	C
	9	C

[0499] 如表 36 中所示,实施例 11 ~ 20 的彩色墨液组合物的粘度变化率都小于 7%,显示了良好的稳定性。与之不同,比较例 5 ~ 9 的彩色墨液组合物都为 7%以上的粘度变化率。由这些情况可以看出,通过将水溶性聚氨酯树脂与水性墨液组合物中所用的二元醇类或二元醇类和三元醇类一同预先混合熟化,与仅用聚氨酯树脂与水进行熟化相比,在水性墨液组合物的配制时可以将该组合物的粘度稳定化。

[0500] 本发明以 2005 年 2 月 18 日申请的日本国专利申请第 2005—042141 号、2005 年 3 月 9 日申请的日本国专利申请第 2005—065926 号、2005 年 5 月 10 日申请的日本国专利申请第 2005—137394 号、2005 年 5 月 10 日申请的日本国专利申请第 2005—137395 号、2006 年 2 月 16 日申请的日本国专利申请第 2006—039706 号、2006 年 2 月 16 日申请的日本国专利申请第 2006—039707 号作为主张优先权的基础,将它们的全部内容利用引用包含于本说明书中。

[0501] 工业上的利用可能性

[0502] 本发明可以用于墨液、打印机及印刷领域中。

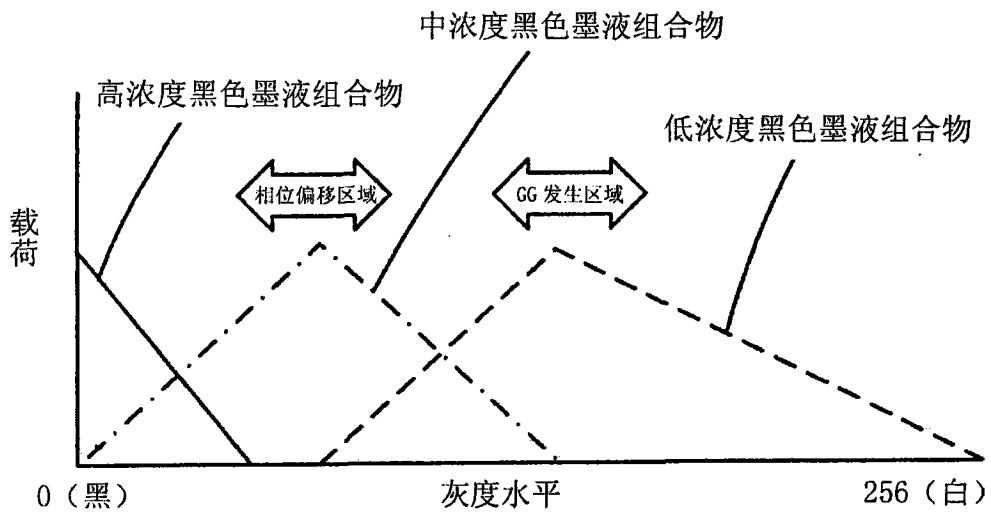


图 1

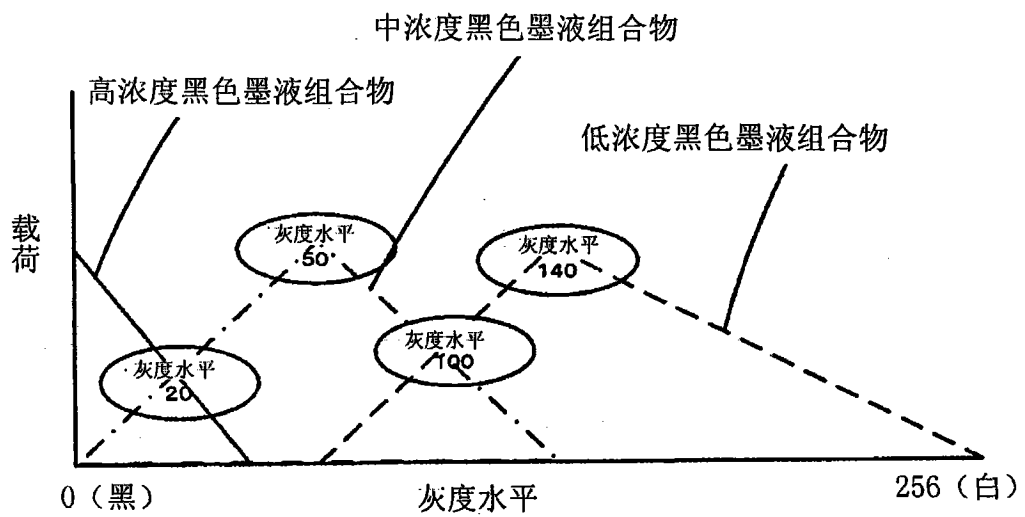


图 2

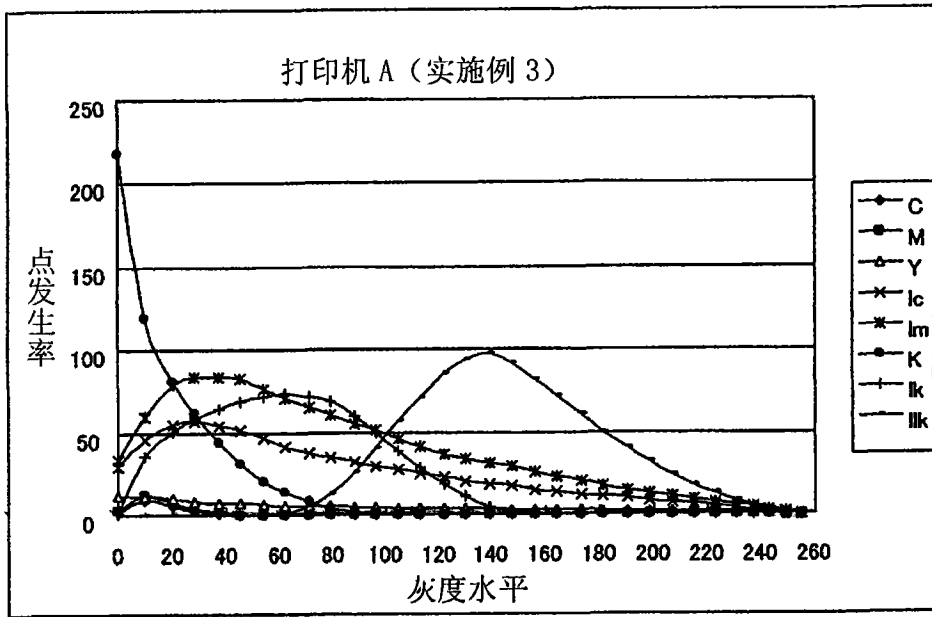


图 3

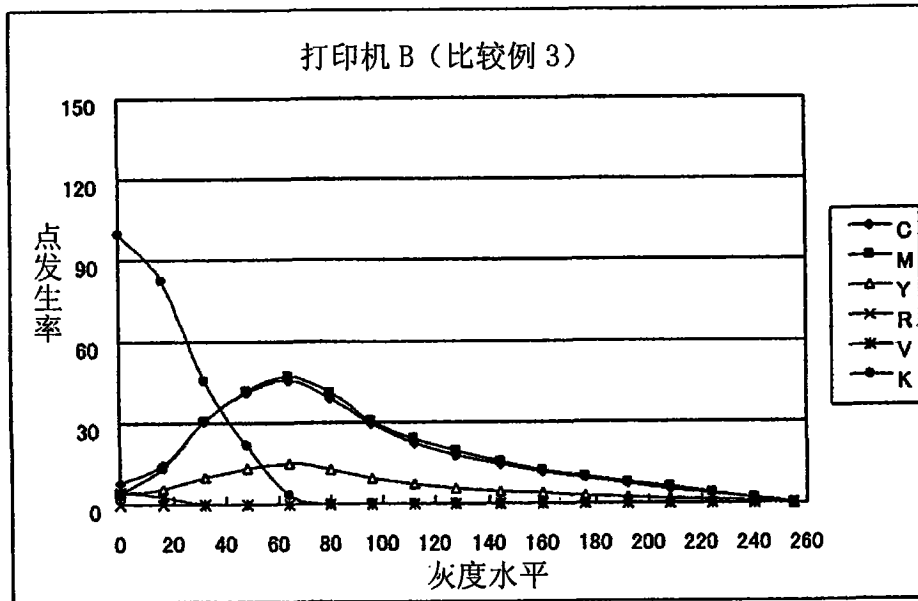


图 4

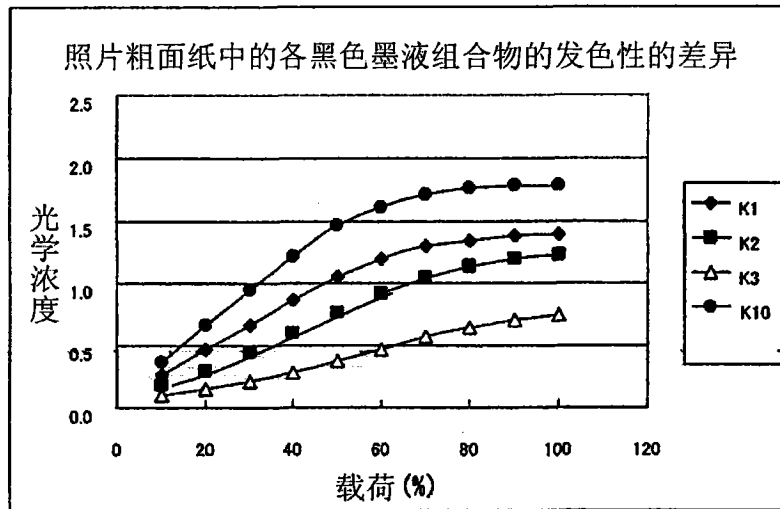


图 5

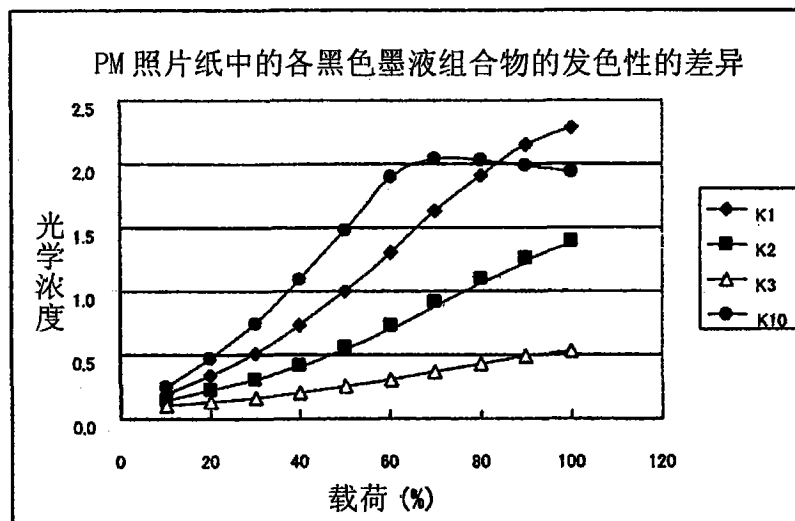


图 6

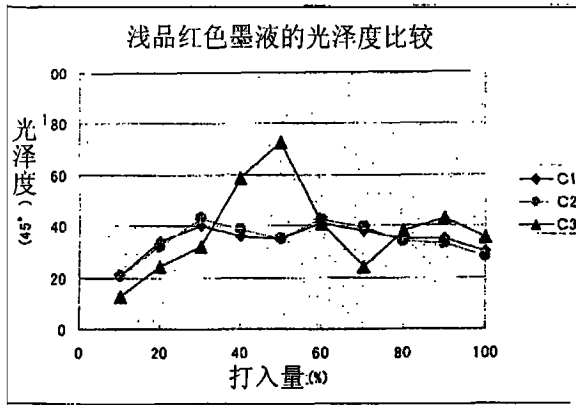


图 7

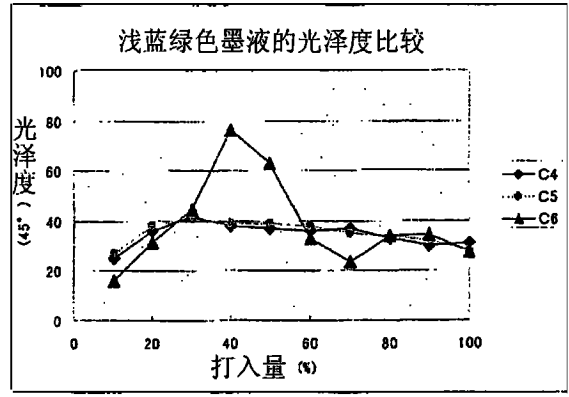


图 8

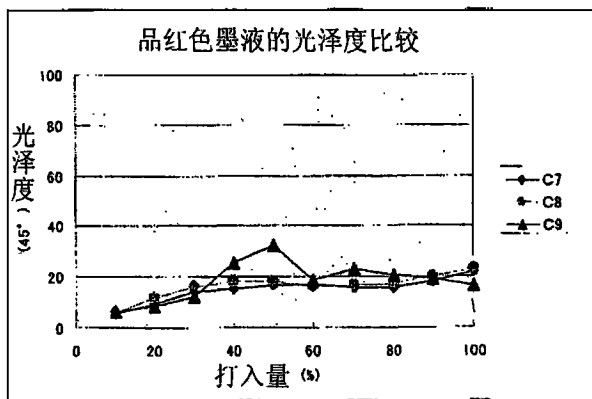


图 9

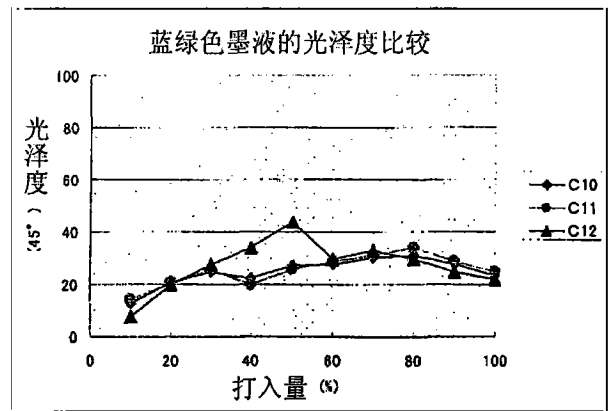


图 10

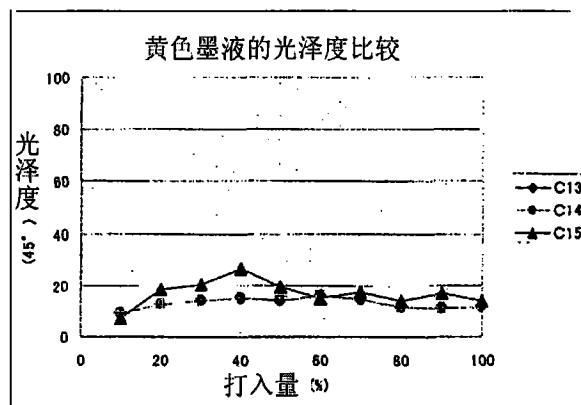


图 11

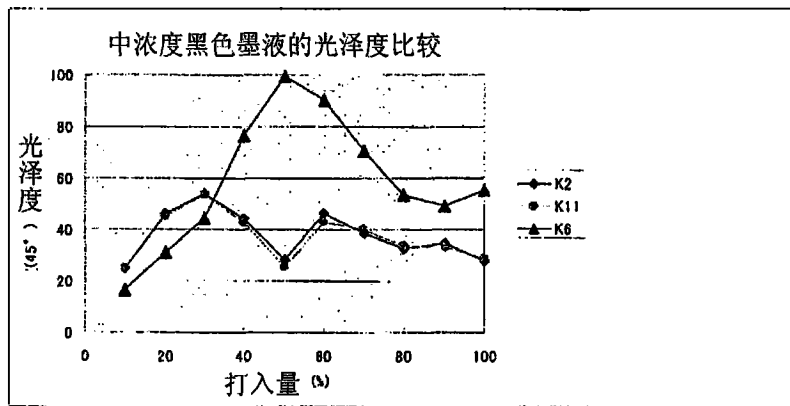


图 12

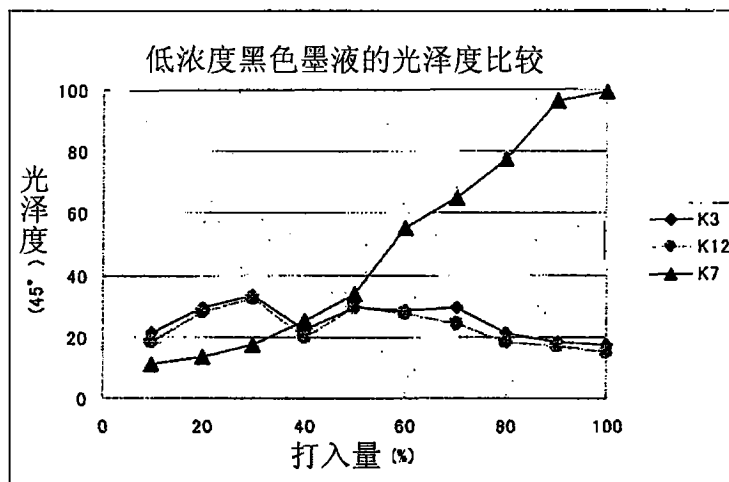


图 13