



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102732090 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201210088659. 8

US 6034154 A, 2000. 03. 07, 全文.

(22) 申请日 2012. 03. 29

US 5556925 A, 1996. 09. 17, 全文.

JP 2009249388 A, 2009. 10. 29, 全文.

(30) 优先权数据

2011-075882 2011. 03. 30 JP

2011-075885 2011. 03. 30 JP

审查员 贺丽娜

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番
2 号

(72) 发明人 山崎康介 岸宏光 冈村大二

森部镰志 奥村晃一郎 椎叶贤一

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

(51) Int. Cl.

C09D 11/322 (2014. 01)

B41J 2/175 (2006. 01)

B41M 5/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101838485 A, 2010. 09. 22, 权利要求
1-6, 8.

权利要求书1页 说明书25页

(54) 发明名称

喷墨墨、墨盒和喷墨记录法

(57) 摘要

本发明涉及喷墨墨、墨盒和喷墨记录法。喷墨墨包含聚氨酯树脂和颜料。聚氨酯树脂具有衍生自多异氰酸酯、不含酸基的聚醚型多元醇和含酸基二醇的单元。将颜料采用与所述聚氨酯树脂不同的聚合物分散。聚氨酯树脂中的氨基甲酸酯键的百分数与聚氨酯树脂中的脲键的百分数的比例是 85.0/15.0 至 98.5/1.5。

1. 一种喷墨墨,其包括:聚氨酯树脂和颜料,所述聚氨酯树脂具有衍生自多异氰酸酯、不含酸基的聚醚型多元醇和含酸基二醇的单元,所述颜料采用与所述聚氨酯树脂不同的聚合物来分散,

其中,所述不含酸基的聚醚型多元醇包括选自聚乙二醇、聚丙二醇、聚 1,2-丁二醇和聚 1,3-丁二醇中的至少一种,并具有通过凝胶渗透色谱法测定的 450 至 4,000 的聚苯乙烯换算的数均分子量,

所述聚氨酯树脂中的氨基甲酸酯键的以摩尔%计的百分数与所述聚氨酯树脂中的脲键的以摩尔%计的百分数的比例为 85.0/15.0 至 98.5/1.5,

所述含酸基二醇是选自二羟甲基丙酸和二羟甲基丁酸中的至少一种,

由在所述聚氨酯树脂末端的衍生自含酸基二醇的单元相对于衍生自所述含酸基二醇的全部单元所占的以摩尔%计的百分数为 10 摩尔%至 60 摩尔%,和

由衍生自所述含酸基二醇的单元产生的所述聚氨酯树脂的酸值为 40mgKOH/g 至 140mgKOH/g;

所述聚氨酯树脂具有通过 GPC 测定的大于 30,000 至 150,000 的苯乙烯换算的重均分子量;

所述墨中使用的聚氨酯树脂的以质量%计的百分数为所述墨总质量的 0.1 质量%至 10.0 质量%;

所述聚氨酯树脂中衍生自所述不含酸基的聚醚型多元醇的单元的质量百分数为 0.1 至 80.0 质量%;

所述聚氨酯树脂中衍生自所述不含酸基的聚醚型多元醇的单元相对于衍生自聚醚型多元醇的全部单元所占的摩尔百分数为 80 摩尔%至 100 摩尔%;

其中基于所述墨的总质量,所述墨中的所述聚氨酯树脂的以质量%计的含量与所述颜料的以质量%计的含量之比为 0.05 至 2.00。

2. 根据权利要求 1 所述的喷墨墨,其中所述不含酸基的聚醚型多元醇包括聚丙二醇。

3. 一种墨盒,其包括配置为贮存墨的墨贮存部,其中所述墨是根据权利要求 1 所述的喷墨墨。

4. 一种喷墨记录法,其包括通过喷墨法喷射墨,其中所述墨是根据权利要求 1 所述的喷墨墨。

5. 一种喷墨记录法,其包括:将包含颜料和聚氨酯树脂的墨通过喷墨记录头喷射至记录介质上;和将液体组合物施涂至所述记录介质,以使得所述液体组合物至少部分地重叠在所述墨上,所述液体组合物使得所述墨中颜料的分散状态去稳定,并降低所述聚氨酯树脂的溶解性,其中所述墨是根据权利要求 1 所述的喷墨墨;所述液体组合物包含多价金属离子或有机酸。

喷墨墨、墨盒和喷墨记录法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种喷墨墨、包含喷墨墨的墨盒和喷墨记录法。

背景技术

[0002] 在一些喷墨墨中,采用聚合物来分散颜料。同样,在这类聚合物分散的颜料墨中,近来对于高的墨可靠性(包括喷射稳定性和喷射精确度)、图像品质(包括高的光学浓度)和图像坚牢性(包括耐擦拭性和耐高亮性)存在需求。为改进这些特性,研究了包含聚氨酯树脂的各种聚合物分散的颜料墨(日本专利特开 2005-290044 和日本专利特开 2008-266595)。日本专利特开 2005-290044 公开了一种包含采用聚氨酯树脂分散的颜料的墨。日本专利特开 2008-266595 公开了一种包含聚合物分散的颜料和具有羧基的聚氨酯树脂的墨。

[0003] 已经研究了包含聚氨酯树脂的墨,其中聚氨酯树脂中的脲键数量考虑到脲键与墨的特性之间的相关性而规定(日本专利特开 9-291242 和日本专利特开 2004-285344)。日本专利特开 9-291242 公开了一种水性印刷墨,其包含具有特定的氨基甲酸酯键与脲键的比例的聚氨酯树脂。所述水性印刷墨具有改进的对塑料薄膜的粘合性和改进的层压强度。日本专利特开 2004-285344 公开了一种包含丙烯酸类聚合物分散的颜料和不含脲键的聚氨酯树脂的墨。所述墨具有改进的贮存稳定性和改进的光泽性。

[0004] 本发明人发现,常规的包含聚氨酯树脂的颜料墨具有改进的墨可靠性和图像坚牢性,但仍然不能充分满足要求。

[0005] 本发明人发现,采用如日本专利特开 2005-290044 所述的聚氨酯树脂分散的颜料的使用,导致了差的喷墨稳定性。这是因为日本专利特开 2005-290044 中所述的聚氨酯树脂的亲水性不足以分散颜料。日本专利特开 2005-290044 中所述的聚氨酯树脂包含衍生自聚醚型多元醇的非离子性组分。本发明人发现,采用具有这类结构的聚合物分散的颜料在记录介质上缓慢聚集,这导致差的显色性。

[0006] 在日本专利特开 2008-266595 中描述的聚氨酯树脂仅采用聚(丁二醇)作为多元醇而合成。这类聚氨酯树脂的亲水性低,从而导致喷墨稳定性不良。日本专利特开 2008-266595 还公开了一种采用分子量为 400 的聚(丙二醇)而合成的聚氨酯树脂。然而,发现多元醇的短分子链导致聚氨酯树脂相对于其强度的挠性低,导致图像差的耐擦拭性和耐高亮性。

[0007] 在日本专利特开 9-291242 公开的聚氨酯树脂中,氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比在 80/20-50/50 范围内。本发明人发现包含如日本专利特开 9-291242 中公开的聚氨酯树脂的墨通过喷墨记录头的喷射,导致墨中聚合物组分沉积在上面配置喷出口的记录头表面(以下称作“面”)上。该现象称作“面润湿”。沉积在面上的聚合物组分可能改变喷射的墨滴的预期飞行方向。该偏移在液滴喷射后即刻时可能小,但在到达记录介质前增加,这导致图像中部分点偏移的问题(以下称作“图像偏移”)。该图像偏移不仅在热喷墨法中发生,而且也在涉及采用压电元件的喷墨法中发生。

[0008] 在日本专利特开 2004-285344 中公开的聚氨酯树脂不含脲键。从而,在日本专利特开 2004-285344 中公开的水性颜料墨很少导致图像偏移。然而,如在日本专利特开 2008-266595 中记载的,所述聚氨酯树脂仅采用聚(丁二醇)作为多元醇而合成。这导致喷墨稳定性差。

发明内容

[0009] 因此,本发明方面在于提供一种喷墨墨,其生产具有高的耐擦拭性和耐高亮性的图像,具有优异的喷墨稳定性,并可降低面润湿导致的图像偏移。本发明方面还在于提供一种包含根据本发明实施方案的墨的墨盒和喷墨记录法。

[0010] 上述这些目的可通过下述本发明方面而实现。根据本发明一个方面的喷墨墨包含聚氨酯树脂和颜料。所述聚氨酯树脂具有衍生自多异氰酸酯、不含酸基的聚醚型多元醇和含酸基的二元醇的单元。颜料采用与所述聚氨酯树脂不同的聚合物分散。不含酸基的聚醚型多元醇包括选自聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、聚(1,2-丁二醇)和聚(1,3-丁二醇)中的至少一种,并具有 450 以上至 4,000 以下的数均分子量。聚氨酯树脂中氨基甲酸酯键的百分数(摩尔%)与聚氨酯树脂中脲键的百分数(摩尔%)的比例为 85.0/15.0 以上至 98.5/1.5 以下。含酸基二醇是选自二羟甲基丙酸和二羟甲基丁酸中的至少一种。由在聚氨酯树脂末端衍生自含酸基二醇的单元相对于衍生自含酸基二醇的全部单元所占的百分数(摩尔%)为 10 摩尔%以上至 60 摩尔%以下。由衍生于含酸基二醇的单元产生的聚氨酯树脂酸值为 40mgKOH/g 以上至 140mgKOH/g 以下。

[0011] 本发明方面可提供一种生产具有高的耐擦拭性和耐高亮性图像,具有优异的喷墨稳定性,并可降低因面润湿导致的图像偏移的喷墨墨。本发明还可提供一种包含根据本发明实施方案的墨的墨盒,以及喷墨记录法。

[0012] 通过以下示例性实施方案的描述,本发明的进一步特征将变得显而易见。

具体实施方式

[0013] 将参考以下实施方案更详细地描述本发明。根据本发明实施方案的喷墨墨(以下简称作“墨”)包含聚氨酯树脂和颜料。聚氨酯树脂具有衍生自多异氰酸酯、不含酸基的聚醚型多元醇以及选自二羟甲基丙酸和二羟甲基丁酸中至少一种的单元。颜料采用与所述聚氨酯树脂不同的聚合物来分散。不含酸基的聚醚型多元醇包括选自聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、聚(1,2-丁二醇)和聚(1,3-丁二醇)中的至少一种,并具有 450 以上至 4,000 以下的数均分子量。聚氨酯树脂中氨基甲酸酯键的百分数(摩尔%)与聚氨酯树脂中脲键的百分数(摩尔%)的比例为 85.0/15.0 以上至 98.5/1.5 以下。由末端二羟甲基丙酸与末端二羟甲基丁酸相对于衍生自二羟甲基丙酸与二羟甲基丁酸的全部单元所占的百分数(摩尔%)为 10 摩尔%以上至 60 摩尔%以下。由衍生自二羟甲基丙酸和二羟甲基丁酸的单元产生的聚氨酯树脂酸值为 40mgKOH/g 以上至 140mgKOH/g 以下。

[0014] 本发明人研究了多种包含聚氨酯树脂的聚合物分散的颜料墨。根据常规方法,为改进喷墨稳定性,研究了具有高酸值或高亲水性的聚氨酯树脂。结果,发现一些聚氨酯树脂提供明显差的图像坚牢性(耐擦拭性和耐高亮性)。作为广泛研究的结果,本发明人发现,构成聚氨酯树脂的化合物明显导致差的图像坚牢性。详述如下。

[0015] 聚氨酯树脂主要由两种链段构成：硬链段和软链段。硬链段主要由多异氰酸酯、短链二醇和扩链剂构成。软链段主要由多元醇构成。硬链段实质上有助于高强度，同时软链段实质上有助于挠性。所述两种链段的微相分离结构赋予聚氨酯薄膜高的强度和挠性（即高弹性）。此类薄膜特性与图像坚牢性密切相关。

[0016] 如上所述，亲水性聚氨酯树脂通常通过提高聚氨酯树脂的酸值而得到。聚氨酯树脂的酸值基本上取决于聚氨酯树脂中衍生自含酸基化合物的单元数。从而，为提高聚氨酯树脂的酸值，必须提高用于聚氨酯树脂合成的含酸基化合物的量。通常，用于聚氨酯树脂合成的含酸基化合物可以是含酸基的多元醇（a）或含酸基的二醇（b）。

[0017] 含酸基多元醇（a）可以是酸改性的多元醇，例如羧酸改性的聚己内酯二醇。然而，发现仅采用含酸基二醇作为含酸基化合物合成的聚氨酯树脂导致图像的耐擦拭性和耐高亮性显著下降。该现象不仅在高酸值情况下发生，而且还在低酸值情况下（即在含酸基多元醇的量小的情况下）发生。这可能因为采用含酸基多元醇合成的聚氨酯树脂在软链段中具有酸基，从而强度与挠性之间的平衡差。因此，发现即使将仅采用含酸基多元醇作为含酸基化合物合成的聚氨酯树脂用于墨中，也不能获得高的喷墨稳定性和图像坚牢性。

[0018] 含酸基二醇（b）可以是二羟甲基丙酸（以下称作 DMPA）或二羟甲基丁酸（以下称作 DMBA）。增加 DMPA 或 DMBA 的量以提高聚氨酯树脂的酸值导致羟基数增加。从而，DMPA 或 DMBA 用量的增加必须通过多元醇组分的量的相对减少来补偿，所述多元醇组分具有与 DMPA 或 DMBA 类似的与异氰酸酯反应的羟基。这减少软链段数量，降低了聚氨酯树脂的挠性，并提高得到的聚氨酯树脂薄膜的刚性，由此降低图像坚牢性。从而，发现因含酸基二醇如 DMPA 或 DMBA 而具有高酸值的聚氨酯树脂在墨中的使用，可改进喷墨稳定性，但降低图像坚牢性。

[0019] 本发明人发现，通过采用具有高酸值或高亲水性的聚氨酯树脂导致图像坚牢性显著差的因素与聚氨酯树脂的结构明显相关。本发明人还发现，所述聚氨酯树脂必须特别根据作为聚氨酯树脂特性的两链段结构—硬链段和软链段，而不是相对于其酸值改变聚氨酯树脂的亲水性和疏水性而设计。

[0020] 考虑到这些结果，本发明人研究了多种聚氨酯树脂，并发现重要的是使用选自 DMPA 和 DMBA 中的至少一种含酸基二醇作为用于合成聚氨酯树脂的含酸基化合物。同样重要的是由衍生自含酸基二醇的单元引起的聚氨酯树脂酸值为 40mgKOH/g 以上至 140mgKOH/g 以下，以及同样重要的是在不含酸基的聚醚型多元醇中，使用选自数均分子量分别为 450 以上至 4,000 以下的聚（乙二醇）、聚（丙二醇）、聚（1,2-丁二醇）和聚（1,3-丁二醇）中的至少一种作为多元醇。原因详述如下。

[0021] 通常，在聚氨酯树脂合成中，使用聚酯型多元醇、聚醚型多元醇、聚碳酸酯型二醇或聚己内酯型多元醇作为多元醇。其中，聚醚型多元醇非常柔软。从而，即使当在聚氨酯树脂合成中使用含酸基二醇时，如上所述，由聚醚型多元醇构成的软链段也很少导致由于如上所述的软链段数量的减少引起的挠性下降。因此，即使具有略高的酸值，聚氨酯树脂也能够具有高挠性。本发明人发现，当由衍生自含酸基二醇的单元产生的聚氨酯树脂的酸值为 140mgKOH/g 以下时，聚氨酯树脂可具有高的挠性和优异的图像坚牢性。另一方面，当由衍生自含酸基二醇的单元产生的聚氨酯树脂的酸值低于 40mgKOH/g 时，可能降低必要的喷墨稳定性。从而，当使用聚醚型多元醇和含酸基二醇时，由衍生自含酸基二醇的单元引起的聚氨

酯树脂的酸值必须为 40mgKOH/g 以上至 140mgKOH/g 以下。

[0022] 还发现,聚醚型多元醇的挠性同样很大程度上取决于其类型和分子量。本发明人研究了聚醚型多元醇的类型和分子量,发现聚醚型多元醇必须包含衍生于选自各自具有通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的 450 以上至 4,000 以下的聚苯乙烯换算的数均分子量的聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、聚(1,2-丁二醇)和聚(1,3-丁二醇)中至少一种的单元。这是因为在聚醚型多元醇中,聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、聚(1,2-丁二醇)和聚(1,3-丁二醇)是特别亲水的。此外,具有导致聚氨酯树脂高的强度和挠性的分子量的多元醇的使用,进一步改进图像的耐擦拭性和耐高亮性以及喷墨稳定性。当聚醚型多元醇具有低于 450 的分子量时,聚醚型多元醇因其短分子链而具有低的挠性,并且得到的聚氨酯树脂具有相对于其强度的低的挠性。另一方面,当聚醚型多元醇具有大于 4,000 的分子量时,聚醚型多元醇因其长分子链而具有过高的挠性,并且得到的聚氨酯树脂具有相对于其挠性的低的强度。在这两种情况下,聚氨酯树脂均具有强度与挠性之间的差的平衡,这导致图像低的耐擦拭性和耐高亮性。

[0023] 上述聚氨酯树脂可用于显著改进喷墨稳定性和图像坚牢性(耐擦拭性和耐高亮性)。然而,本发明人发现,这类聚氨酯树脂通过喷墨记录头的喷射可能引起另一面润湿问题,这会导致图像偏移。

[0024] 本发明人研究了多种聚氨酯树脂,发现具有大量脲键的聚氨酯树脂更经常引起面润湿。这可能因为每个脲键中的两个 N-H 键与面相互作用,从而将聚氨酯树脂沉积在面上。

[0025] 基于这些发现,研究了具有的氨基甲酸酯键与脲键不同摩尔比的聚氨酯树脂的图像偏移。除上述结构外,还发现聚氨酯树脂中氨基甲酸酯键百分数(摩尔%)与脲键百分数(摩尔%)的比例必须为 85.0/15.0 以上至 98.5/1.5 以下,由在聚氨酯树脂末端衍生自含酸基二醇的单元相对于衍生自 DMPA 和 DMBA 的全部单元所占的百分数(摩尔%)必须为 10 摩尔%以上至 60 摩尔%以下。为此的原因如下所述。以下描述控制摩尔比的方法。

[0026] 当聚氨酯树脂中氨基甲酸酯键与脲键的比例为 85.0/15.0 以上时,该少量脲键与表面存在较弱的相互作用,这导致抑制面润湿。此外,特定量(10 摩尔%以上)的在聚氨酯树脂末端的含酸基二醇扩展了聚氨酯树脂的分子链,并促进了与水分子的加合。这抑制了聚氨酯树脂在面上沉积,或促进了沉积于面上的聚氨酯树脂再溶解。这可降低图像偏移并且改进喷墨稳定性。另一方面,当聚氨酯树脂中氨基甲酸酯键与脲键的比例大于 98.5/1.5 时,尽管降低面润湿,但由脲键产生的氢键数量下降,这导致图像坚牢性不良。此外,当在聚氨酯树脂末端衍生于含酸基二醇的单元百分数(摩尔%)大于 60 摩尔%时,这导致高亲水性和低耐高亮性。

[0027] 因此,这些构成可协同地产生其效果,以获得根据本发明方面的优点。

[0028] 喷墨墨

[0029] 以下将描述根据本发明实施方案的喷墨墨的组分。

[0030] 聚氨酯树脂

[0031] 以下将详细描述用于根据本发明实施方案的墨的聚氨酯树脂。

[0032] 多异氰酸酯

[0033] 如这里使用的,术语“多异氰酸酯”是指具有两个以上异氰酸酯基的化合物。用于本发明实施方案的多异氰酸酯的例子包括但不限于脂肪族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸

酯、芳香族多异氰酸酯和芳脂族多异氰酸酯。聚氨酯树脂中,衍生自多异氰酸酯的单元的百分数(质量%)可以为10质量%以上至80质量%以下。

[0034] 脂肪族多异氰酸酯的例子包括但不限于四亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯和3-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯。脂环族多异氰酸酯的例子包括但不限于异佛尔酮二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、甲基环亚己基二异氰酸酯和1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷。芳香族多异氰酸酯的例子包括但不限于甲苯二异氰酸酯、2,2-二苯甲烷二异氰酸酯、2,4-二苯甲烷二异氰酸酯、4,4-二苯甲烷二异氰酸酯、4,4-二苄基二异氰酸酯、1,5-萘基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯和1,4-亚苯基二异氰酸酯。芳脂族多异氰酸酯的例子包括但不限于二烷基二苯甲烷二异氰酸酯、四烷基二苯甲烷二异氰酸酯和 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯。这些多异氰酸酯可单独或组合使用。

[0035] 不含酸基的聚醚型多元醇

[0036] 如上所述,本发明实施方案中使用的不含酸基的聚醚型多元醇是选自各自具有通过GPC测定的450以上至4,000以下的聚苯乙烯换算的数均分子量的聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、聚(1,2-丁二醇)和聚(1,3-丁二醇)中的至少一种(以下称作“特定聚醚型多元醇”)。这些聚醚型多元醇中,可使用聚(丙二醇)。聚(丙二醇)的使用可特别地改进聚氨酯树脂薄膜的强度与挠性之间的平衡。聚氨酯树脂中衍生自所述特定聚醚型多元醇的单元百分数(质量%)可以为0.1质量%以上至80.0质量%以下。聚氨酯树脂中,由衍生自特定聚醚型多元醇的单元相对于衍生自聚醚型多元醇的全部单元所占的百分数(摩尔%)可以为80摩尔%以上至100摩尔%以下。

[0037] 在本发明的一个实施方案中,特定聚醚型多元醇可与与所述特定聚醚型多元醇不同的另一种不含酸基的多元醇组合使用,以合成聚氨酯树脂。在此情况下,聚氨酯树脂中,由衍生自特定聚醚型多元醇的单元相对于衍生自不含酸基的多元醇的全部单元所占的百分数(摩尔%)可为80摩尔%以上至100摩尔%以下。特别地,考虑到喷墨稳定性,可使用非蓖麻油改性的多元醇。

[0038] 含酸基二醇

[0039] 在根据本发明实施方案的墨中使用的聚氨酯树脂具有衍生自选自作为含酸基二醇的DMPA和DMBA中至少一种的单元。含酸基二醇可以是碱金属如Li、Na或K的盐形式,或有机胺形式,如氨水或二甲胺。这些二醇可单独或组合使用。聚氨酯树脂中衍生自含酸基二醇的单元的百分数可以为5.0质量%以上至40.0质量%以下。如上所述,在本发明的一个实施方案中,由在聚氨酯树脂末端衍生于含酸基二醇的单元相对于衍生自含酸基二醇的全部单元所占的百分数(摩尔%)必须是10摩尔%以上至60摩尔%以下。

[0040] 扩链剂

[0041] 扩链剂是可与聚氨酯预聚物的多异氰酸酯单元中残余异氰酸酯基反应的化合物。所述残余异氰酸酯基是未形成氨基甲酸酯键的异氰酸酯基。在本发明的一个实施方案中,扩链剂可用于合成聚氨酯树脂,条件是聚氨酯树脂中氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比为85.0/15.0以上至98.5/1.5以下。扩链剂的例子包括但不限于多元胺化合物,例如三羟甲

基三聚氰胺及其衍生物、二羟甲基脲及其衍生物、二羟甲基乙胺、二乙醇甲胺、二丙醇乙胺、二丁醇甲胺、乙二胺、丙二胺、二亚乙基三胺、亚己基二胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、异佛尔酮二胺、苯二甲胺、二苯甲烷二胺、氢化二苯甲烷二胺和胍、聚酰胺多胺以及聚乙烯多亚胺。扩链剂的例子还包括但不限于乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、聚(乙二醇)、3-甲基-1,5-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、氢化双酚 A、甘油、三羟甲基丙烷和季戊四醇。这些扩链剂可单独或组合使用。

[0042] 氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比

[0043] 如上所述,在根据本发明实施方案的墨中使用的聚氨酯树脂中,氨基甲酸酯键的百分数(摩尔%)与脲键的百分数(摩尔%)的比例为 85.0/15.0 以上至 98.5/1.5 以下。在本发明一个实施方案中,氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比可以是 85.0/15.0 以上至 97.5/2.5 以下。当氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比为 97.5/2.5 以下时,进一步改进图像的耐擦拭性和耐高亮性。

[0044] 在本发明的一个实施方案中,聚氨酯树脂的氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比可通过以下两种方法中的任一种而控制。

[0045] 根据第一种方法,控制用于合成聚氨酯树脂的胺化合物的量。这是因为胺化合物与异氰酸酯基反应,以形成脲键。胺化合物可以是胺扩链剂。更具体地,聚氨酯树脂通过以下方法合成。首先,采用不同量的胺化合物来合成聚氨酯树脂。通过下述方法测量每种聚氨酯树脂中氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比。在这些结果的基础上,研究胺化合物用量和氨基甲酸酯键与脲键摩尔比之间的相关性,以确定用于具有预定的氨基甲酸酯键与脲键摩尔比的聚氨酯树脂的原料量。预先研究胺化合物用量与摩尔比之间相关性的原因如下。即使采用相同的胺化合物,不同类型的其它原料的使用可导致反应速率等变化,产生具有氨基甲酸酯键与脲键不同摩尔比的聚氨酯树脂。

[0046] 根据第二种方法,在聚氨酯树脂向水的相转变时,控制未反应异氰酸酯基的百分数。这是因为水与异氰酸酯基反应,以形成脲键。更具体地,通过以下方法合成聚氨酯树脂。首先,采用傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 测量聚氨酯树脂合成中未反应异氰酸酯基的百分数。当未反应异氰酸酯基的百分数达到预定的氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比时,向反应体系中添加离子交换水。例如,合成具有 95.0/5.0 的氨基甲酸酯键与脲键摩尔比的聚氨酯树脂时,当未反应异氰酸酯基百分数为 5 摩尔%时,添加离子交换水。通过反应时间或多异氰酸酯的初始量,可控制未反应异氰酸酯基的百分数。在下述例子中,通过第二种方法控制聚氨酯树脂中的氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比。

[0047] 聚氨酯树脂的特性

[0048] 在根据本发明实施方案的墨中使用的聚氨酯树脂的百分数(质量%)可以是墨总质量的 0.1 质量%以上至 10.0 质量%以下。低于 0.1 质量%的聚氨酯树脂在改进图像的耐擦拭性和耐高亮性方面可能具有不充分的效果。超过 10.0 质量%的聚氨酯树脂在改进喷墨稳定性方面可能具有不充分的效果。所述墨在不影响本发明方面优点的情况下,可进一步包含另一种聚合物。

[0049] 墨中聚氨酯树脂含量(质量%)与基于下述墨总质量的颜料含量(质量%)之比可以是 0.05 以上至 2.00 以下。低于 0.05 的质量比可能导致改进图像的耐擦拭性和耐高

亮性的效果不足。高于 2.00 的质量比可能导致改进喷墨稳定性的效果不足。

[0050] 用于在根据本发明实施方案的墨中的聚氨酯树脂,可以具有通过 GPC 测定的大于 30,000 至 150,000 以下的苯乙烯换算的重均分子量 (Mw)。当苯乙烯换算的重均分子量 (Mw) 为 30,000 以下时,聚氨酯树脂可能具有低的强度和不充分的改进图像的耐擦拭性和耐高亮性的效果。当苯乙烯换算的重均分子量 (Mw) 大于 150,000 时,墨趋于具有高粘性,这可能导致不充分的改进喷墨稳定性的效果。

[0051] 在根据本发明实施方案的墨中使用的聚氨酯树脂可具有 40mgKOH/g 以上至 150mgKOH/g 以下的酸值。如上所述,由衍生自含酸基二醇的一个以上单元产生的聚氨酯树脂的酸值必须是 40mgKOH/g 以上至 140mgKOH/g 以下。由衍生自含酸基二醇的一个以上单元产生的聚氨酯树脂的酸值可以是 45mgKOH/g 以上至 100mgKOH/g 以下。

[0052] 聚氨酯树脂的合成方法

[0053] 根据本发明实施方案的聚氨酯树脂的合成方法可以是任意的已知方法。在聚氨酯树脂末端的含酸基二醇的百分数可通过以下方法控制。使多异氰酸酯、不含酸基的多元醇和部分含酸基二醇以使得异氰酸酯基过量的当量比,在存在或不存在沸点为 100℃ 以下的有机溶剂下反应,以合成具有末端异氰酸酯基的聚氨酯预聚物。然后,使剩余的含酸基二醇和如果需要的扩链剂反应,以生产预定的聚氨酯树脂。

[0054] 本发明人发现,当使用两种多异氰酸酯(第一多异氰酸酯和第二多异氰酸酯)合成具有降低数量的脲键的聚氨酯树脂时,可通过以下方法生产高分子量聚氨酯树脂,同时控制氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比。更具体地,使第一多异氰酸酯、不含酸基的多元醇和含酸基二醇反应。反应继续直至通过 FT-IR 测量,反应体系中未反应的异氰酸酯基的百分数变为零,产生预聚物溶液。该预聚物不含第一多异氰酸酯的异氰酸酯基。向所述预聚物溶液中添加第二多异氰酸酯,并使其反应直至通过 FT-IR 测量,反应体系中未反应异氰酸酯基的百分数达到预定值。然后向预聚物溶液中添加扩链剂或交联剂,并使其反应,以产生聚氨酯树脂溶液。聚氨酯树脂向水的相转变产生具有预定的氨基甲酸酯键与脲键摩尔比的聚氨酯树脂分散体。在该合成方法中,当第一多异氰酸酯是异佛尔酮二异氰酸酯时,改进图像的耐擦拭性和耐高亮性。可通过以下方法确定是否通过该合成方法合成聚氨酯树脂。当第一多异氰酸酯与含酸基二醇之间形成的氨基甲酸酯键与第一多异氰酸酯的摩尔比 X,大于第二多异氰酸酯与含酸基二醇之间形成的氨基甲酸酯键与第二多异氰酸酯的摩尔比 Y 时,认为聚氨酯树脂是通过上述合成方法合成的。X 和 Y 可通过如下所述的核磁共振 (NMR) 测定。

[0055] 聚氨酯树脂的分析方法

[0056] 可通过研究所述墨离心分离后的沉淀物和上清液,分析得到的聚氨酯树脂的组成、分子量和酸值。由于颜料不溶于有机溶剂,因此还可通过溶剂提取而分离聚氨酯树脂。尽管可分析墨本身,但聚氨酯树脂的分离可改进测量精度。更具体地,将墨在 80,000rpm 下离心分离后,采用盐酸沉淀上清液并干燥。

[0057] (1) 聚氨酯树脂的组成

[0058] 将干燥的沉淀物溶解于氘代二甲基亚砷(氘代 DMSO)中,并实施质子核磁共振(¹H-NMR)。通过质子核磁共振的峰位置以及热解气体色谱的干燥沉淀物的测量,可确定多异氰酸酯、不含酸基的聚醚型多元醇和含酸基二醇的类型。由化学位移峰的积分值比例计

算组分比例。

[0059] (2) 聚氨酯树脂的氨基甲酸酯键与脲键摩尔比的测量方法

[0060] 聚氨酯树脂的氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比可通过借助于碳核磁共振 (^{13}C -NMR) 测量的溶解于氘代 DMSO 中的聚氨酯树脂沉淀物的氨基甲酸酯键峰的积分值与脲键峰的积分值的比例而确定。氨基甲酸酯键与脲键的峰位置取决于聚氨酯树脂的原料化合物 (多异氰酸酯、不含酸基的聚醚型多元醇和含酸基二醇) 的类型。从而, 必须通过以下方法研究对于聚氨酯树脂的原料化合物的氨基甲酸酯键和脲键的峰位置。

[0061] 首先, 制备聚氨酯树脂的原料化合物 (多异氰酸酯、不含酸基的聚醚型多元醇和含酸基二醇)。得到 (i) 多异氰酸酯与不含酸基的聚醚型多元醇之间的反应产物, (ii) 多异氰酸酯与含酸基二醇之间的反应产物, 和 (iii) 多异氰酸酯与水之间的反应产物。然后将各产物干燥, 溶解于氘代 DMSO 中, 并实施 ^{13}C -NMR 测量。可从 (i) 和 (ii) 的结果中识别出各反应产物中氨基甲酸酯键的峰位置。可从 (iii) 的结果中识别出各反应产物中脲键的峰位置。例如, 当多异氰酸酯是异佛尔酮二异氰酸酯时, 氨基甲酸酯键的峰位置为约 155ppm, 和脲键的峰位置为约 158ppm。

[0062] (3) 在聚氨酯树脂末端衍生自含酸基二醇的单元的百分数的测定方法

[0063] 在聚氨酯树脂末端衍生自含酸基二醇 (DMPA 和 DMBA) 的单元的百分数可通过以下方法测定。首先, 对溶解于氘代 DMSO 中的聚氨酯树脂沉淀物实施 ^{13}C -NMR 测量。末端 DMPA 或 DMBA 的羧基碳 ($-\text{COOH}$ 中的碳) 的峰出现在低磁场 (对于 DMPA 为约 175.7ppm, 和对于 DMBA 为约 175.1ppm) 中。另一方面, 内部 DMPA 或 DMBA 的羧基碳的峰出现在高磁场 (对于 DMPA 为约 174.7ppm, 和对于 DMBA 为约 174.1ppm) 中。确定这些峰的积分值, 以计算在聚氨酯树脂末端含酸基二醇的百分数 (摩尔%)。

[0064] (4) 聚氨酯树脂的酸值的测量方法

[0065] 聚氨酯树脂的酸值可通过滴定法测量。在下述例子中, 通过使用自动电位滴定计 AT510 (Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd. 生产), 采用氢氧化钾-乙醇滴定剂, 电位滴定溶解于 THF 中的聚合物而测量聚氨酯树脂的酸值。

[0066] 含酸基二醇 (DMPA 或 DMBA) 的酸值可通过以下方法测量。首先, 对溶解于氘代 DMSO 中的聚氨酯树脂沉淀物实施 ^{13}C -NMR 测量。通过 DMPA 或 DMBA 的季碳原子峰的积分值与其它化合物羧基峰的积分值的比例, 计算 DMPA 或 DMBA 与具有酸基的另一种化合物 (例如丙烯酸) 的摩尔比。用聚氨酯树脂的酸值乘以 DMPA 或 DMBA 的摩尔比, 以计算含酸基二醇-DMPA 或 DMBA 的酸值。衍生自 DMPA 或 DMBA 的季碳原子的羧基的峰位置分别为约 65 或 60ppm。当不使用与 DMPA 或 DMBA 不同的含酸基化合物时, 可通过滴定法测量含酸基二醇的酸值。

[0067] (5) 聚氨酯树脂平均分子量的测量方法

[0068] 聚氨酯树脂的平均分子量可通过 GPC 来测量。在 GPC 测量中, 使用装置 Alliance GPC 2695 (Waters 制)、四个串联的 Shodex KF-806M 柱 (Showa Denko K.K. 制) 和 RI (折射率) 检测器。采用聚苯乙烯标准样品 PS-1 和 PS-2 (Polymer Laboratories 制) 计算平均分子量。

[0069] (6) 不含酸基的聚醚型多元醇数均分子量的测量方法

[0070] 对溶解于氘代 DMSO 中的聚氨酯树脂实施碳核磁共振 (^{13}C -NMR), 以计算不含酸基的聚醚型多元醇的数量, 和聚醚型多元醇的数均分子量。

[0071] 聚合物分散的颜料

[0072] 根据本发明实施方案的墨包含采用与所述聚氨酯树脂不同的聚合物分散的颜料。

[0073] 颜料

[0074] 根据本发明实施方案的墨中使用的颜料例子包括但不限于无机和有机颜料,例如炭黑。任意已知的颜料可用于根据本发明实施方案的喷墨墨中。本发明人发现,聚氨酯树脂比有机颜料更易于物理吸附在无机颜料上。因此,无机颜料的使用更有效地改进图像的耐擦拭性和耐高亮性。基于墨的总质量,墨中颜料的量(质量%)介于0.1质量%以上至15.0质量%以下之间,例如1.0质量%以上至8.0质量%以下。低于1.0质量%的自分散颜料含量可能导致光学浓度不足。大于8.0质量%的自分散颜料含量可能导致喷墨特性如耐固着性(sticking resistance)不良。

[0075] 确定是否采用聚合物分散颜料的方法

[0076] 以下描述确定是否采用聚合物分散颜料的方法。将浓缩或稀释至约10质量%固成分的墨在12,000rpm下离心1小时。将水溶性有机溶剂和无助于颜料分散的聚合物转移至液体层后,收集包含颜料的沉淀组分。如果包含颜料的沉淀组分含有聚合物,则认为颜料是聚合物分散的颜料。在含有颜料的沉淀组分中作为主要组分包含的聚合物是在颜料分散中涉及的聚合物(聚合物分散剂)。液体层中作为主要组分包含的聚合物是无助于颜料分散的聚合物。在本发明的一个实施方案中,在包含颜料的沉淀组分中作为主要组分包含的聚合物可以是与所述聚氨酯树脂不同的聚合物。这意味着包含颜料的沉淀组分可包含聚氨酯树脂,但与聚氨酯树脂不同的聚合物的量可以大于聚氨酯树脂的含量。

[0077] 聚合物分散剂

[0078] 在根据本发明实施方案的墨中使用的聚合物分散剂可以是用于喷墨墨的任意已知聚合物分散剂。在本发明的一个实施方案中,聚合物分散剂可以是水溶性的。如这里使用的,语句“聚合物分散剂是水溶性的”是指,采用当量的碱中和的聚合物不具有粒径。所述聚合物分散剂可以由下述至少两种单体组成。至少一种单体是亲水性单体。该单体的例子包括但不限于苯乙烯、乙烯基萘、 α , β -烯键式不饱和羧酸的脂肪醇酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、富马酸、乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺及其衍生物。亲水性单体可以是丙烯酸或甲基丙烯酸。特别地,在本发明的一个实施方案中,聚合物分散剂可以是包含衍生自苯乙烯和(甲基)丙烯酸的单元的共聚物。所述聚合物分散剂可以是嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物或其盐。聚合物分散剂还可以是中性聚合物,例如松香、紫胶或淀粉。在本发明的一个实施方案中,所述聚氨酯树脂不是聚合物分散剂。

[0079] 聚合物分散剂可具有通过GPC测定的1,000以上至30,000以下如3,000以上至15,000以下的聚苯乙烯换算的重均分子量。在本发明的一个实施方案中,聚合物分散剂可具有90mgKOH/g以上至180mgKOH/g以下的酸值。具有该范围内酸值的聚合物分散剂可改进颜料的分散稳定性和喷墨稳定性。聚合物分散剂的含量(质量%)可以是墨的总质量的0.1质量%以上至5.0质量%以下,例如0.5质量%以上至3.0质量%以下。墨中颜料含量(质量%)与聚合物含量(质量%)的比例可以是0.3以上至5.0以下,例如为0.5以上至2.0以下。在本发明的实施方案中,以质量比计的组分含量基于墨的总质量。

[0080] 水性介质

[0081] 根据本发明实施方案的墨可包含水或水性介质,如水与水溶性有机溶剂的混合溶

剂。墨中水溶性有机溶剂的量（质量%）可为墨总质量的 3.0 质量%以上至 50.0 质量%以下。水溶性有机溶剂可以是通常用于喷墨墨的任意已知溶剂。水溶性有机溶剂的例子包括但不限于具有 1-4 个碳原子的烷基醇类、酰胺类、酮类、酮醇类、醚类、聚（亚烷基二醇）类、二醇类、其中亚烷基具有 2-6 个碳原子的亚烷基二醇类、多元醇类、烷基醚乙酸酯类、多元醇的烷基醚类、含氮化合物类和含硫化合物类。这些水溶性有机溶剂可单独或组合使用。水可以是去离子水（离子交换水）。墨的水含量（质量%）可以是墨总质量的 50.0 质量%以上至 95.0 质量%以下。墨在 25℃下的粘度可为 6cps 以下。墨的粘度可通过水性介质组成和用量而控制。墨在 25℃下的粘度大于 6cps 可导致改进喷墨稳定性的效果不足。

[0082] 其它添加剂

[0083] 除上述组分外，根据本发明实施方案的墨还可进一步包含常温下为固体的水溶性有机化合物，例如多元醇，如三羟甲基丙烷或三羟甲基乙烷；脲或脲衍生物，如亚乙基脲。根据本发明实施方案的墨还可包含添加剂，如与聚氨酯树脂不同的聚合物、表面活性剂、pH 调节剂、防腐剂、杀菌剂、抗氧化剂、还原抑制剂、蒸发促进剂和 / 或螯合剂。在墨包含与聚氨酯树脂不同的聚合物和聚合物分散剂的情况下，墨的聚合物总含量可以为墨的总质量的 0.01 质量%以上至 10.00 质量%以下。

[0084] 墨盒

[0085] 根据本发明实施方案的墨盒包括用于储存根据本发明实施方案的墨的墨贮存部。所述墨贮存部可包括墨室和用于容纳负压产生构件的室。所述墨室可储存液体墨。负压产生构件可通过负压作用储存墨。可选择地，根据本发明实施方案的墨盒可不包括墨室，而包括含有用于储存全部墨的负压产生构件的墨贮存部。可选择地，根据本发明实施方案的墨盒可包括墨贮存部和记录头。

[0086] 喷墨记录法

[0087] 根据本发明实施方案的喷墨记录法涉及将根据本发明实施方案的墨，通过响应于记录信号的喷墨法，从记录头的喷出口喷射至记录介质上。所述墨可通过热能作用从记录头的喷出口喷出。在本发明的一个实施方案中，可对记录头的面可实施防水处理。可通过任意方法对记录头的面实施防水处理。例如，可采用硅酮材料或氟化材料制成的防水剂来处理记录头的面。防水剂的例子包括但不限于 KP-801 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制)、Defensa (DIC Corp. 制)、Cytop CTX-105、805 (Asahi Glass Co., Ltd. 制) 和 Teflon (注册商标) AF (Du Pont 制)。还可使用含氟硅烷化合物作为防水剂。如这里使用的，术语“记录”包括采用根据本发明实施方案的墨在记录介质上记录，或采用根据本发明实施方案的墨在具有较低渗透性的基材上印刷，所述基材例如玻璃基材、塑料基材或非渗透性膜。所述记录介质可以是普通纸或光泽纸。光泽纸包括位于渗透性载体（如纸）上的多孔墨吸收层。所述多孔墨吸收层包含无机颜料和粘结剂。在本发明的一个实施方案中，记录介质可以是光泽纸。

[0088] 根据本发明实施方案的喷墨记录法可包括将墨通过喷墨记录头喷射至记录介质上的工艺 (A)；和将下述液体组合物施涂至记录介质上，以使得液体组合物至少部分地重叠在墨上的工艺 (B)。工艺 (A) 可在工艺 (B) 之前或之后进行。相同工艺可实施两次以上；例如可实施工艺 (A)、工艺 (B) 和然后工艺 (A)，或者工艺 (B)、工艺 (A) 和然后工艺 (B)。特别地，在工艺 (B) 后实施工艺 (A) 对于改进图像的耐擦拭性和光学浓度具有大的效果。

[0089] 液体组合物

[0090] 根据本发明实施方案的墨可与可使墨中的颜料分散状态去稳定,并降低聚氨酯树脂的溶解性的液体组合物组合使用。所述颜料可与液体组合物中的反应剂反应,以迅速聚集并保持在记录介质表面上,从而提高光学浓度。聚氨酯树脂还与液体组合物中的反应剂反应。这降低聚氨酯树脂的溶解性,并导致聚氨酯树脂沉淀。从而,聚氨酯树脂存在于聚集颜料附近,并改进图像的耐擦拭性和耐高亮性。如这里使用的,表述“使墨中的颜料分散状态去稳定”是指由于使得颜料颗粒分散于墨中的静电排斥力下降,导致颜料颗粒聚集。如这里使用的,表述“降低聚氨酯树脂的溶解性”是指通过将水分子加合至聚氨酯树脂的酸基上(水合作用)而已经溶解(分散)于墨中的聚氨酯树脂,由于抑制水合作用而不溶。

[0091] 在本发明的一个实施方案中,所述液体组合可以是无色、乳白或白色的,以使得不影响由墨记录的图像。由此,在 400 以上至 780nm 以下的可见光波长中,最大吸光度 $A_{\max}$ 与最小吸光度 $A_{\min}$ 之比 $A_{\max}/A_{\min}$ 可为 1.0 以上至 2.0 以下。这意味着在可见光波长区域内基本上不存在或存在极小的吸收峰。根据本发明实施方案的液体组合物可不含着色材料。吸光度可在液体组合物稀释后测量。这是因为液体组合物的最大吸光度 $A_{\max}$ 和最小吸光度 $A_{\min}$ 与稀释比成比例,因此, $A_{\max}/A_{\min}$ 不依赖于稀释比。液体组合物的组分如下所述。

[0092] 反应剂

[0093] 在本发明的一个实施方案中,液体组合物可包含能使颜料分散状态去稳定,并降低墨中聚氨酯树脂溶解性的反应剂。更具体地,反应剂可以是多价金属离子或有机酸。液体组合物的反应剂含量(质量%)可以为液体组合物总质量的 3.0 质量%以上至 20.0 质量%以下。低于 3.0 质量%的反应剂不能充分地使颜料分散状态去稳定,且改进光学浓度的效果可能不足。超过 20.0 质量%的反应剂可能引起反应剂沉淀,并导致喷墨特性不良。

[0094] 多价金属离子

[0095] 在本发明的一个实施方案中,液体组合物的多价金属离子可至少为二价。二价金属离子的例子包括但不限于碱土金属,如铍、镁、钙、锶、钡和镭。至少三价金属离子的例子包括但不限于铝、钪、钇、铁和其它过渡金属离子。在本发明的一个实施方案中,可将多价金属离子以盐如氢氧化物、氯化物或硝酸盐的形式,添加至液体组合物中。所述多价金属离子还可以是离解的离子。

[0096] 在本发明的一个实施方案中,考虑到反应性,可使用选自钙离子、铝离子和钪离子中的至少一种。特别地,可使用钙离子。考虑到盐的溶解性,可使用硝酸盐。硝酸盐的一个例子为硝酸钙。

[0097] 有机酸

[0098] 如这里使用的,术语“有机酸”是指有机化合物的酸。在本发明的一个实施方案中,液体组合物的有机酸可以是单羧酸,例如甲酸、乙酸、丙酸或丁酸;二羧酸,例如草酸、丙二酸、琥珀酸或戊二酸;或羟基羧酸,例如苹果酸或酒石酸。在本发明的一个实施方案中,可将有机酸以碱金属离子盐的形式添加至液体组合物中,或其也可作为离解的离子。

[0099] 当反应剂是有机酸时,液体组合物可具有 3.5 以上至 5.5 以下的 pH。当液体组合物具有小于 3.5 的 pH 时,这可能导致喷墨记录设备的构件酸腐蚀。当液体组合物具有大于 5.5 的 pH 时,这可能导致图像的耐擦拭性和耐高亮性改进效果不足。液体组合物的 pH 在

25℃下测量,并可采用常规 pH 计测量。当反应剂是有机酸时,液体组合物可具有 pH 缓冲作用。如这里使用的,表述“液体组合物具有 pH 缓冲作用”是指液体组合物与墨的当量混合物具有与液体组合物基本相同的 pH。如这里使用的,表述“与液体组合物基本相同的 pH”是指 pH 变化小于 0.1。

[0100] 水性介质和其它添加剂

[0101] 液体组合物可包括水或水性介质,例如水和水溶性有机溶剂的混合溶剂。液体组合物中水溶性有机溶剂的量(质量%)可以为液体组合物总质量的 3.0 质量%以上至 50.0 质量%以下。水溶性有机溶剂可以是可在上述墨中使用的水溶性有机溶剂。水可以是去离子水(离子交换水)。液体组合物中的水含量(质量%)可以为液体组合物总质量的 50.0 质量%以上至 95.0 质量%以下。液体组合物可包含用于墨的上述添加剂。特别地,在本发明的一个实施方案中,可采用 pH 调节剂将液体组合物的 pH 调节至 3.5 以上至 5.5 以下。pH 调节剂的例子包括但不限于有机酸如乙酸和甲磺酸、无机酸如硫酸和硝酸以及碱如碱金属氢氧化物。

[0102] 实施例

[0103] 本发明方面将通过以下实施例和比较例进一步描述。然而,本发明不限于这些实施例。除非特别说明,否则实施例中的“份”基于质量。以下为简称。

[0104] IPDI :异佛尔酮二异氰酸酯

[0105] MDI :二环己基甲烷二异氰酸酯

[0106] HDI :六亚甲基二异氰酸酯

[0107] PPG :聚(丙二醇)

[0108] PEG :聚(乙二醇)

[0109] P(12BG) :聚(1,2-丁二醇)

[0110] P(13BG) :聚(1,3-丁二醇)

[0111] PTMG :聚(丁二醇)

[0112] PC :聚碳酸酯二醇

[0113] PES :聚酯型多元醇

[0114] DMPA :二羟甲基丙酸

[0115] DMBA :二羟甲基丁酸

[0116] EDA :乙二胺

[0117] HMDA :己二胺

[0118] IPDA :异佛尔酮二胺

[0119] 聚氨酯树脂分散体的制备

[0120] 使在装配有温度计、搅拌器、氮气入口和回流冷凝器的四颈烧瓶中的多异氰酸酯(A 份)、多元醇(B 份)、部分含酸基二醇(C 份)和甲乙酮(200 份),在氮气气氛和 80℃下反应 6 小时。向烧瓶中加入扩链剂(D 份)、剩余的含酸基二醇(E 份)和甲乙酮(100 份),并使其在 80℃下反应,直至获得预定的氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比,同时采用 FT-IR 测量未反应的异氰酸酯基的百分数。氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比可通过上面详述的方法控制。反应完成并冷却至 40℃后,将离子交换水添加至烧瓶中,并向烧瓶中添加氢氧化钾水溶液,同时采用均化器高速搅拌。将聚合物溶液在减压下加热,以蒸发甲乙酮,产生各自具有

20 质量%固成分的聚氨酯树脂分散体 PU-1 至 PU-35。表 1 显示了聚氨酯树脂分散体的制备条件。通过上述方法测量聚氨酯树脂的酸值、重均分子量、氨基甲酸酯键与脲键的摩尔比及其末端 DMPA 和 DMBA 的百分数。表 2 显示了聚氨酯树脂分散体的特性。

[0121] 表 1

[0122] 聚氨酯 (PU) 聚合物分散体的制备条件

[0123]

PU 聚合物 分散体编号	多异氰酸酯		多元醇			含羟基二醇			扩链剂	
	类型	A (份)	类型	数均分子量	B (份)	类型	C (份)	E (份)	类型	D (份)
PU-1	IPDI	62.6	PPG	2000	107.9	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.9
PU-2	MDI	72.5	PPG	2000	98.0	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.8
PU-3	HDI	48.6	PPG	2000	121.9	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.9
PU-4	IPDI	62.3	PPG	2000	105.2	DMBA	23.5	8.2	EDA	0.8
PU-5	IPDI	65.4	PPG	2000	105.7	DMPA	21.2	7.5	-	-
PU-6	IPDI	62.5	PPG	2000	107.2	DMPA	21.2	7.5	HMDA	1.6
PU-7	IPDI	62.4	PPG	2000	106.5	DMPA	21.2	7.5	IPDA	2.4
PU-8	IPDI	70.8	PPG	2000	97.2	DMPA	21.2	7.5	EDA	3.4
PU-9	IPDI	61.2	PPG	2000	109.7	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.4
PU-10	IPDI	60.7	PPG	2000	110.4	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.3
PU-11	IPDI	48.7	PPG	2000	131.5	DMPA	14.1	5.0	EDA	0.7
PU-12	IPDI	52.2	PPG	2000	125.6	DMPA	15.9	5.6	EDA	0.7
PU-13	IPDI	90.4	PPG	2000	60.6	DMPA	35.4	12.4	EDA	1.2
PU-14	IPDI	118.2	PPG	2000	13.3	DMPA	49.5	17.4	EDA	1.6
PU-15	IPDI	91.0	PPG	450	79.1	DMPA	21.2	7.5	EDA	1.2
PU-16	IPDI	56.7	PPG	4000	113.9	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.8
PU-17	IPDI	62.6	PPG	2000	107.9	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.9
PU-18	IPDI	62.6	PPG	2000	107.9	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.9
PU-19	IPDI	62.6	PPG	2000	107.9	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.9
PU-20	IPDI	62.6	PEG	2000	107.9	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.9
PU-21	IPDI	62.6	P(12BG)	2000	107.9	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.9
PU-22	IPDI	62.6	P(13BG)	2000	107.9	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.9
PU-23	IPDI	62.6	PPG	2000	107.9	DMPA	28.4	0.3	EDA	0.9
PU-24	IPDI	62.6	PPG	2000	110.5	DMPA	14.1	14.6	EDA	0.9
PU-25	IPDI	71.8	PPG	2000	95.8	DMPA	21.2	7.5	EDA	3.7
PU-26	IPDI	60.6	PPG	2000	110.5	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.2
PU-27	IPDI	45.2	PPG	2000	137.5	DMPA	12.4	4.3	EDA	0.6
PU-28	IPDI	121.7	PPG	2000	7.4	DMPA	51.3	18.0	EDA	1.7
PU-29	IPDI	94.3	PPG	400	75.8	DMPA	21.2	7.5	EDA	1.3
PU-30	IPDI	54.5	PPG	6000	116.1	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.7
PU-31	IPDI	62.6	PES	2000	107.9	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.9
PU-32	IPDI	62.6	PC	2000	107.9	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.9
PU-33	IPDI	62.6	PTMG	2000	107.9	DMPA	21.2	7.5	EDA	0.9
PU-34	IPDI	62.6	PPG	2000	107.9	DMPA	28.7	0	EDA	0.9
PU-35	IPDI	62.6	PPG	2000	110.5	DMPA	13.8	14.9	EDA	0.9

[0124] 表 2

[0125] 聚氨酯 (PU) 聚合物分散体的特性

[0126]

PU 聚合物分散体编号	酸值 (mgKOH/g)		重均分子量	氨基甲酸酯键/脲键(摩尔比)	由在 PU 聚合物末端的衍生自含酸基二醇的单元相对于衍生自含酸基二醇的全部单元所占的百分数(mol%)
	PU 聚合物的酸值	由衍生自含酸基二醇的单元产生的 PU 聚合物酸值			
PU-1	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-2	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-3	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-4	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-5	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-6	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-7	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-8	60	60	50000	85.0/15.0	35
PU-9	60	60	50000	97.5/2.5	35
PU-10	60	60	50000	98.5/1.5	35
PU-11	40	40	50000	95.0/5.0	35
PU-12	45	45	50000	95.0/5.0	35
PU-13	100	100	50000	95.0/5.0	35
PU-14	140	140	50000	95.0/5.0	35
PU-15	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-16	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-17	60	60	30000	95.0/5.0	35
PU-18	60	60	35000	95.0/5.0	35
PU-19	60	60	100000	95.0/5.0	35
PU-20	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-21	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-22	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-23	60	60	50000	95.0/5.0	10
PU-24	60	60	50000	95.0/5.0	60
PU-25	60	60	50000	84.0/16.0	35
PU-26	60	60	50000	98.6/1.4	35
PU-27	35	35	50000	95.0/5.0	35
PU-28	145	145	50000	95.0/5.0	35
PU-29	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-30	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-31	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-32	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-33	60	60	50000	95.0/5.0	35
PU-34	60	60	50000	95.0/5.0	9
PU-35	60	60	50000	95.0/5.0	61

[0127] 颜料分散体的制备

[0128] 颜料分散体 A 的制备

[0129] 采用 10 质量%的氢氧化钾水溶液中和酸值为 200mgKOH/g 和重均分子量 10,000 的苯乙烯-丙烯酸共聚物。将 10 份比表面积为 210m²/g 和 DBP 吸收值为 74mL/100g 的炭

黑、20 份中和的苯乙烯-丙烯酸共聚物(固成分)和 70 份水混合。并采用砂磨机将该混合物分散 1 小时,离心除去粗颗粒,并通过孔径为 $3.0\ \mu\text{m}$ 的微型过滤器(FUJIFILM Co. 制)加压下过滤。通过这些步骤,制备其中将炭黑通过聚合物分散于水中的颜料分散体 A。颜料分散体 A 具有 10.0 质量%的颜料含量(固成分)和 10.0 的 pH。颜料具有 120nm 的平均粒径。

[0130] 颜料分散体 B 的制备

[0131] 将可商购获得的 Cab-O-Jet 400(Cabot Corp. 制)在水中充分搅拌,以产生颜料分散体 B。Cab-O-Jet 400 是表面上存在亲水性基团的自分散炭黑颜料。颜料分散体 B 具有 15.0 质量%的颜料含量(固成分)和 9.0 的 pH。颜料具有 130nm 的平均粒径。

[0132] 颜料分散体 C 的制备

[0133] 除了通过聚氨酯树脂分散体 PU-1 代替苯乙烯-丙烯酸共聚物以外,采用与颜料分散体 A 中相同的方式,制备其中通过聚氨酯树脂将炭黑分散于水中的颜料分散体 C。颜料分散体 C 具有 10.0 质量%的颜料含量(固成分)和 10.0 的 pH。颜料具有 120nm 的平均粒径。

[0134] 墨的制备

[0135] 将表 3 所示的颜料分散体与聚氨酯树脂分散体的组合与以下组分混合。离子交换水的量(余量)为使得墨的组分的总量为 100.0 质量%。

[0136] - 颜料分散体 见表 3

[0137] - 聚氨酯树脂分散体(聚合物含量(固成分)为 20.0 质量%)

[0138] 见表 3

[0139] - 甘油 9.0 质量%

[0140] - 二甘醇 5.0 质量%

[0141] - 三甘醇 5.0 质量%

[0142] -Acetylenol(商品名)E100(表面活性剂, Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. 制) 0.1 质量%

[0143] - 离子交换水 余量

[0144] 将所述混合物充分分散,并在加压下通过孔径为 $3.0\ \mu\text{m}$ 的微型过滤器(FujiFilm Corp. 制),以制备墨。

[0145] 表 3

[0146] 墨的制备条件

[0147]

实施例编号	颜料分散体		PU 聚合物分散体		PU 聚合物含量/颜料含量(倍数)
	序号	含量(质量%)	序号	含量(质量%)	
实施例 1	A	30.00	PU-1	15.00	1.00
实施例 2	A	30.00	PU-1	0.75	0.05
实施例 3	A	30.00	PU-1	30.00	2.00
实施例 4	A	30.00	PU-1	0.60	0.04
实施例 5	A	30.00	PU-1	31.50	2.10
实施例 6	A	30.00	PU-2	15.00	1.00
实施例 7	A	30.00	PU-3	15.00	1.00
实施例 8	A	30.00	PU-4	15.00	1.00
实施例 9	A	30.00	PU-5	15.00	1.00
实施例 10	A	30.00	PU-6	15.00	1.00
实施例 11	A	30.00	PU-7	15.00	1.00
实施例 12	A	30.00	PU-8	15.00	1.00
实施例 13	A	30.00	PU-9	15.00	1.00
实施例 14	A	30.00	PU-10	15.00	1.00
实施例 15	A	30.00	PU-11	15.00	1.00
实施例 16	A	30.00	PU-12	15.00	1.00
实施例 17	A	30.00	PU-13	15.00	1.00
实施例 18	A	30.00	PU-14	15.00	1.00
实施例 19	A	30.00	PU-15	15.00	1.00
实施例 20	A	30.00	PU-16	15.00	1.00
实施例 21	A	30.00	PU-17	15.00	1.00
实施例 22	A	30.00	PU-18	15.00	1.00
实施例 23	A	30.00	PU-19	15.00	1.00
实施例 24	A	30.00	PU-20	15.00	1.00
实施例 25	A	30.00	PU-21	15.00	1.00
实施例 26	A	30.00	PU-22	15.00	1.00
实施例 27	A	30.00	PU-23	15.00	1.00
实施例 28	A	30.00	PU-24	15.00	1.00
比较例 1	A	30.00	PU-25	15.00	1.00
比较例 2	A	30.00	PU-26	15.00	1.00
比较例 3	A	30.00	PU-27	15.00	1.00
比较例 4	A	30.00	PU-28	15.00	1.00
比较例 5	A	30.00	PU-29	15.00	1.00
比较例 6	A	30.00	PU-30	15.00	1.00
比较例 7	A	30.00	PU-31	15.00	1.00
比较例 8	A	30.00	PU-32	15.00	1.00
比较例 9	A	30.00	PU-33	15.00	1.00
比较例 10	C	30.00	PU-1	15.00	1.00
比较例 11	A	30.00	PU-34	15.00	1.00
比较例 12	A	30.00	PU-35	15.00	1.00
参考例 1	B	20.00	PU-1	7.50	0.50

[0148] 如下所述制备根据比较例 13-15 的聚氨酯树脂分散体和墨。

[0149] 比较例 13

[0150] 根据比较例 13 的墨如下所述参考日本专利特开 2004-285344 的实施例 1 而制备。

使 35 份聚（四亚甲基醚）二醇、3 份三甘醇、16 份二羟甲基丙酸、9 份四亚甲基苯二亚甲基二异氰酸酯和 25 份异佛尔酮二异氰酸酯，在氮气流下在丙酮中反应，以产生氨基甲酸酯预聚物。将氨基甲酸酯预聚物逐滴添加并分散于包含 12 份三乙胺的去离子水中。真空除去丙酮，以产生聚氨酯树脂分散体 PU-36。PU-36 具有 30 质量%的固成分，20,840 的重均分子量和 69mgKOH/g 的酸值。将 10.4 份 25 质量%的苯乙烯-丙烯酸共聚物 Joncryl 683 (Johnson Polymer 制；酸值 160mgKOH/g，重均分子量 8,000) 的钾盐水溶液、71.5 份离子交换水、5 份甘油、0.1 份 Proxel GXL(S) (Avecia Ltd. 制) 和 13 份炭黑 MCF 88 (Mitsubishi Chemical Corp. 制) 采用 0.8mm 氧化锆珠在珠磨机中分散，使得分散颗粒的平均直径变为 61.9nm。离心分离后，通过 5 μ m 过滤器除去粗颗粒，以产生炭黑分散体。将炭黑分散体与 26 份 PU-36 混合。将 32.5 份三甘醇单丁醚、32.5 份甘油、3.25 份 Surfynol 465 (Air Products and Chemicals, Inc. 制) 和 130.75 份离子交换水添加至混合物中，以产生比较例 13 的墨。

[0151] 比较例 14

[0152] 根据比较例 14 的墨通过参考日本专利特开 2008-280363 实施例 1 的下述方法而制备。将 202 份蓖麻油改性二醇 (Hokoku Corp. 制，数均分子量 732)、32 份蓖麻油改性二醇 (Hokoku Corp. 制，数均分子量 431)、79 份二羟甲基丙酸、43 份聚氧化乙烯醚二醇 PEG#600 (NOF Corp. 制)、13 份丙二醇、76 份 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、155 份氢化 MDI (二环己基甲烷二异氰酸酯) 和 400 份甲乙酮，在装配有搅拌器、回流冷凝管、氮气入口和温度计的反应器中加热至 75℃。1 小时后，将 0.3 份月桂酸二丁基锡添加至混合物。将混合物保持在 75℃ 下，从而使异氰酸酯基降至 0.1 摩尔% 以下。然后冷却反应产物至 45℃ 以下。添加 40 份 25 质量% 氨水和 1,400 份纯水，同时搅拌以实施相转变。真空下除去甲乙酮，同时在 20-60℃ 范围内的温度下搅拌，以产生固成分为 33 质量% 且 pH 为 6.7 的聚氨酯树脂分散体 PU-37。将 500 份自分散炭黑分散体 Aqua-Black 174 (Tokai Carbon Co., Ltd. 制，固成分为 20 质量%) 添加至 3 份聚氨酯树脂分散体 PU-37 中，在室温下搅拌两小时，以制备根据比较例 14 的墨。

[0153] 比较例 15

[0154] 通过参考 PCT 日文翻译的专利公布 2005-515289 中实施例 1 的下述方法制备根据比较例 15 的墨。将 6.5 份根据国际公布 W001/94476 生产并通过臭氧氧化的表面处理的自分散炭黑、0.1 份聚氨酯分散体 Hybridur 580 (Air Products and Chemicals, Inc. 制)、1.5 份聚氨酯分散体 Mace 85-302-1 (Mace Adhesives And Coatings Company Inc. 制)、9.5 份甘油、6 份乙二醇、0.8 份 Surfynol465 (Air Products and Chemicals, Inc. 制) 和 75.6 份水混合，以制备根据比较例 15 的墨。

[0155] 评价

[0156] 在以下评价中，标准 AAA-B 是指可接受水平，标准 C 和 D 是指不可接受水平。评价采用喷墨记录设备 PIXUS ip3100 (CANON KABUSHIKI KAISHA 制) 实施。记录条件包括 23℃ 温度、55% 相对湿度和 28ng ($\pm 10\%$ 内) 的墨滴重量。采用喷墨记录设备，将在将约 28ng/墨滴以 600dpi*600dpi 的分辨率施涂至 1/600 英寸 $\times$ 1/600 英寸的单位面积的条件下记录的图像，被假设是 100% 打印任务 (print duty)。

[0157] 图像的耐擦拭性

[0158] 将采用上述制备的墨填充的墨盒放置在所述喷墨记录设备中。在 PPC 纸

GF-500 (CANON KABUSHIKI KAISHA 制) 上记录 1.0 英寸 × 0.5 英寸的实心图像 (100% 打印任务)。记录后十分钟和一天, 将 Silbon 纸和接触压力为 40g/cm² 的砝码 (weight) 放置在实心图像上, 并将实心图像和 Silbon 纸一起摩擦。除去 Silbon 纸和砝码后, 目视检查实心图像上的污迹和向 Silbon 纸的白底部的转印。以下为图像耐擦拭性的评价标准。表 4 显示了结果。

[0159] AAA : 在十分钟后的试验和一天后的试验中, 没有观察到白底上的污迹。

[0160] AA : 在十分钟后的试验中, 观察到白底部上的少量污迹。在一天后的试验中, 没有观察到白底上的污迹。

[0161] A : 在十分钟后的试验和一天后的试验中, 观察到白底上的少量污迹。

[0162] B : 在十分钟后的试验中, 观察到白底上的不明显污迹。在一天后的试验中, 观察到白底上的少量污迹。

[0163] C : 在十分钟后的试验和一天后的试验中, 观察到白底上的污迹。

[0164] D : 在十分钟后的试验和一天后的试验中, 观察到白底上的明显污迹。

[0165] 图像耐高亮度

[0166] 将采用如上述制备的墨填充的墨盒放置在喷墨记录设备中。在 PPC 纸 GF-500 (CANON KABUSHIKI KAISHA 制) 上记录宽度 1/10 英寸的竖线 (vertical rule)。记录后五分钟和 1 天, 采用黄色荧光笔 OPTEX2 (ZEBRA Co., Ltd. 制) 描画该竖线, 此后即刻在记录介质的白底上采用黄色荧光笔绘制线条, 以检测笔尖污染和白底上线的污染。以下是图像耐高亮性的评价标准。表 4 显示了结果。

[0167] AAA : 在 5 分钟后的试验和 1 天后的试验中, 未观察到笔尖污染和白底上的线条污染。

[0168] AA : 在 5 分钟后的试验中, 尽管观察到笔尖上的着色, 但观察到白底上线条的少量污染。在 1 天后的试验中, 不存在笔尖污染和白底上的线条污染。

[0169] A : 在 5 分钟后的试验和 1 天后的试验中, 尽管观察到了笔尖上的着色, 但观察到白底上线条的少量污染。

[0170] B : 在 5 分钟后的试验中, 尽管观察到笔尖上的着色, 但白底上的线条污染不明显。在 1 天后的试验中, 尽管观察到笔尖上的着色, 但观察到白底上线条的少量污染。

[0171] C : 在 5 分钟后的试验和 1 天后的试验中, 存在笔尖着色和白底上的线条污染。

[0172] D : 在 5 分钟后的试验和 1 天后的试验中, 存在笔尖上的显著着色和白底上的显著线条污染。

[0173] 喷墨稳定性

[0174] 将采用上述制备的墨填充的墨盒放置在所述喷墨记录设备中。在十张 GF-500PPC 纸 (CANON KABUSHIKI KAISHA 制) 上记录 19cm × 26cm 的实心图像 (打印任务 100%)。目视检查第十张上的实心图像, 以评价喷墨稳定性。以下是喷墨稳定性的评价标准。表 4 示出结果。

[0175] A : 未观察到白色条纹或模糊条纹, 实心图像记录适当。

[0176] B : 观察到少量不明显的白色条纹或模糊条纹。

[0177] C : 喷墨去稳定, 在图像上观察到白色条纹或模糊条纹。

[0178] 图像偏移的抑制

[0179] 将采用上述制备的墨填充的墨盒放置在喷墨记录设备中。在两张 GF-500PPC 纸 (CANON KABUSHIKI KAISHA 制) 上记录 19cm×26cm 的实心图像 (打印任务 100%)。将喷墨记录设备放置 30 分钟后,实施在两页 GF-500PPC 纸上记录图像十次。然后采用喷墨记录设备 (PIXUS iP3100) 记录喷嘴检测图案。目视检查喷嘴检测图案的图像偏移。除去记录头后,采用显微镜观察记录头的面,以检查面润湿。以下是图像偏移和面润湿的评价标准。表 4 示出结果。

[0180] AA :未观察到喷嘴检测图案混乱,显示图像偏移得到抑制。未观察到面润湿。
[0181] A :未观察到喷嘴检测图案混乱,显示图像偏移得到抑制。观察到轻微面润湿。
[0182] B :观察到不明显的喷嘴检测图案混乱,显示图像偏移得到抑制。观察到少量面润湿。
[0183] C :观察到显著的喷嘴检测图案混乱,未得到满意图像,显示发生图像偏移。还观察到面润湿。

[0184] 表 4

[0185] 评价结果

[0186]

实施例编号	图像评价		墨的评价	
	耐擦拭性	耐高亮度	喷射稳定性	图像偏移的抑制
实施例 1	A	A	A	AA
实施例 2	A	A	A	AA
实施例 3	A	A	A	AA
实施例 4	B	B	A	AA
实施例 5	A	A	B	AA
实施例 6	A	A	A	AA
实施例 7	A	A	A	AA
实施例 8	A	A	A	AA
实施例 9	A	A	A	AA
实施例 10	A	A	A	AA
实施例 11	A	A	A	AA
实施例 12	A	A	A	A
实施例 13	A	A	A	AA
实施例 14	B	B	A	AA
实施例 15	A	A	B	AA
实施例 16	A	A	A	AA
实施例 17	A	A	A	AA
实施例 18	B	B	A	AA
实施例 19	A	A	A	AA
实施例 20	A	A	A	AA
实施例 21	B	B	A	AA
实施例 22	A	A	A	AA
实施例 23	A	A	B	AA
实施例 24	B	B	A	AA
实施例 25	A	A	B	AA
实施例 26	A	A	B	AA
实施例 27	A	A	A	AA
实施例 28	A	A	A	AA
比较例 1	A	A	A	C
比较例 2	D	D	A	AA
比较例 3	A	A	C	AA
比较例 4	D	D	A	AA
比较例 5	D	D	A	AA
比较例 6	D	D	A	AA
比较例 7	B	B	C	AA
比较例 8	B	B	C	AA
比较例 9	A	A	C	AA
比较例 10	B	C	C	A
比较例 11	A	A	A	C
比较例 12	A	C	A	AA
比较例 13	D	D	B	A
比较例 14	C	C	C	A
比较例 15	C	C	C	A
参考例 1	B	B	A	A

[0187] 墨的制备

[0188] 墨 1

[0189] 将颜料分散体 A 和聚氨酯树脂分散体 PU-1 与如下所述其它组分混合。

- [0190] - 颜料分散体 A(颜料含量 (固成分) 为 10.0 质量 %)
- [0191] 30 质量 %
- [0192] - 聚氨酯树脂分散体 PU-2(聚合物含量 (固成分) 为 20.0 质量 %)
15.0 质量 %
- [0193] - 甘油 9.0 质量 %
- [0194] - 二甘醇 5.0 质量 %
- [0195] - 三甘醇 5.0 质量 %
- [0196] -Acetylenol(商品名)E 100(表面活性剂, Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.
制) 1.0 质量 %
- [0197] - 离子交换水 35.0 质量 %
- [0198] 将混合物充分分散, 并使其在加压下通过孔径 3.0 μm 的微型过滤器 (Fujiilm Corp. 制), 以制备墨 1。
- [0199] 液体组合物的制备
- [0200] 液体组合物 1
- [0201] 混合以下组分。离子交换水的量 (余量) 为使得墨的组分总量达到 100.0 质量 %。
- [0202] - 反应剂 : 硝酸钙 5.0 质量 %
- [0203] - 甘油 5.0 质量 %
- [0204] -1,5- 戊二醇 5.0 质量 %
- [0205] - 丙二醇 7.0 质量 %
- [0206] -Acetylenol(商品名)E100(表面活性剂, Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.
制) 0.1 质量 %
- [0207] - 离子交换水 余量
- [0208] 将混合物充分分散, 并使其在加压下通过孔径 3.0 μm 的微型过滤器 (Fujiilm Corp. 制), 以制备液体组合物 1。
- [0209] 液体组合物 2
- [0210] 除了采用硝酸铝代替反应剂硝酸钙以外, 采用与液体组合物 1 相同的方式制备液体组合物 2。
- [0211] 液体组合物 3
- [0212] 除了采用硝酸铋代替反应剂硝酸钙以外, 采用与液体组合物 1 相同的方式制备液体组合物 3。
- [0213] 液体组合物 4
- [0214] 除了采用硝酸镁代替反应剂硝酸钙以外, 采用与液体组合物 1 相同的方式制备液体组合物 4。
- [0215] 液体组合物 5
- [0216] 混合以下组分。离子交换水的量 (余量) 为使得墨的组分总量达到 100.0 质量 %。
- [0217] - 反应剂 : 柠檬酸钠 5.0 质量 %
- [0218] - 甘油 5.0 质量 %
- [0219] -1,5- 戊二醇 5.0 质量 %
- [0220] - 三羟甲基丙烷 7.0 质量 %

[0221] -NIKKOL BC-20(表面活性剂, Nikko Chemicals Co., Ltd. 制) 1.0 质量%

[0222] -离子交换水 余量

[0223] 将混合物充分分散,并使其在加压下通过孔径 $3.0\mu\text{m}$ 的微型过滤器 (Fujifilm Corp. 制)。然后用硫酸处理所述混合物,以制备 pH 为 4.0 的液体组合物 5。

[0224] 液体组合物 6

[0225] 除了 pH 为 3.0 以外,采用与液体组合物 5 相同的方式制备液体组合物 6。

[0226] 液体组合物 7

[0227] 除了 pH 为 3.5 以外,采用与液体组合物 5 相同的方式制备液体组合物 7。

[0228] 液体组合物 8

[0229] 除了 pH 为 5.5 以外,采用与液体组合物 5 相同的方式制备液体组合物 8。

[0230] 液体组合物 9

[0231] 除了 pH 为 6.0 以外,采用与液体组合物 5 相同的方式制备液体组合物 9。

[0232] 采用 Hitachi 双束分光光度计 U-2900 (Hitachi High-Technologies Corp. 制) 测量未经稀释的液体组合物 1-9 的吸光度。采用这些液体组合物,在 400 至 780nm 范围内的波长中,最大吸光度 A_{max} 与最小吸光度 A_{min} 之比 $A_{\text{max}}/A_{\text{min}}$ 为 1.0 以上至 2.0 以下。

[0233] 评价

[0234] 在以下评价中,标准 AAA-B 是指可接受水平,和标准 C 与 D 是指不可接受水平。采用喷墨记录设备 PIXUS Pro9500 (CANON KABUSHIKI KAISHA 制) 评价光学浓度、图像的耐擦拭性和图像的耐高亮性。记录条件包括 23°C 温度和 55% 相对湿度。将采用表 5 所列的墨和液体组合物单独填充的墨盒放置在喷墨记录设备 PIXUS Pro 9500 内。将墨容纳于黄色室中,液体组合物容纳于灰色室中。由初始位置向相反位置实施单向记录。记录宽度对应于记录头的喷嘴宽度。施涂液体组合物后,将墨以相同的路径施涂至液体组合物上,以形成图像。采用喷墨记录设备,将在将约 16ng/ 墨滴以 $600\text{dpi} \times 600\text{dpi}$ 的分辨率施涂至 $1/600$ 英寸 $\times 1/600$ 英寸的单位面积 (一个像素) 的条件下记录的图像,被假设是 100% 打印任务。将在将约 7ng/ 一滴液体组合物施涂至一个像素上的条件下记录的图像被假设是具有 100% 的液体组合物打印任务。

[0235] 光学浓度

[0236] 将采用如上所述制备的墨和液体组合物填充的墨盒放置于喷墨记录设备中。在四种记录介质上打印 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 实心图像 (墨和液体组合物的打印任务为 100%) : PPC 纸 GF-500 (CANON KABUSHIKI KAISHA 制)、PPC 纸 4024 (Xerox Corp. 制)、PPC 纸 Bright White (Hewlett-Packard Co. 制) 和 PPC 纸 Hammermill Jet Print (International Paper 制)。将实心图像静置一天后,采用反射浓度计 Macbeth RD-918 (Macbeth 制) 测量光学浓度。以下是光学浓度的评价标准。表 5 示出结果。

[0237] AA : 四种记录介质的平均光学浓度为 1.40 以上,最高光学浓度为 1.60 以上。

[0238] A : 四种记录介质的平均光学浓度为 1.40 以上,但最高光学浓度为 1.55 以上且低于 1.60。

[0239] B : 四种记录介质的平均光学浓度为 1.40 以上,但最高光学浓度低于 1.55。

[0240] C : 四种介质的平均光学浓度低于 1.40。

[0241] 图像的耐擦拭性

[0242] 将采用上述制备的墨和液体组合物填充的墨盒放置在喷墨记录装置中。在 PPC 纸 GF-500 (CANON KABUSHIKI KAISHA 制) 上记录 1.0 英寸 × 0.5 英寸实心图像 (墨和液体组合物打印任务为 100%)。记录后 10 分钟和 1 天, 将 Silbon 纸和接触压力为 40g/cm² 的砝码放置在实心图像上, 将实心图像和 Silbon 纸一起摩擦。除去 Silbon 纸和砝码后, 目视观察实心图像上的污迹和向 Silbon 纸的白底的转印。图像耐擦拭性评价标准如下。结果示于表 5。

[0243] AAA : 在 10 分钟后的试验和 1 天后的试验中, 未观察到白底上的污迹。

[0244] AA : 在 10 分钟后的试验中, 观察到白底上的少量污迹。在 1 天后的试验中, 未观察到白底上的污迹。

[0245] A : 在 10 分钟后的试验和 1 天后的试验中, 观察到白底上的少量污迹。

[0246] B : 在 10 分钟后的试验中, 观察到白底上的不明显污迹。在 1 天后的试验中, 观察到白底上的少量污迹。

[0247] C : 在 10 分钟后的试验和 1 天后的试验中, 观察到白底上的污迹。

[0248] D : 在 10 分钟后的试验和 1 天后的试验中, 观察到白底上的明显污迹。

[0249] 图像的耐高亮性

[0250] 将采用上述制备的墨和液体组合物填充的墨盒放置在喷墨记录设备中。在 PPC 纸 GF-500 (CANON KABUS HIKI KAISHA 制) 上记录宽度 1/10 英寸的竖线。记录后 5 分钟和 1 天, 采用黄色荧光笔 OPTEX2 (ZEBRA Co., Ltd. 制) 描画该竖线, 此后即刻在记录介质的白底上采用黄色荧光笔绘制线条, 以检测笔尖污染和白底上的线污染。以下是图像耐高亮性的评价标准。表 5 示出结果。

[0251] AAA : 在 5 分钟后的试验和 1 天后的试验中, 未观察到笔尖污染和白底上的线条污染。

[0252] AA : 在 5 分钟后的试验中, 尽管观察到笔尖上的着色, 但观察到白底上的少量线条污染。在 1 天后的试验中, 不存在笔尖污染和白底上的线条污染。

[0253] A : 在 5 分钟后的试验和 1 天后的试验中, 尽管观察到笔尖上的着色, 但观察到白底上的少量线条污染。

[0254] B : 在 5 分钟后的试验中, 尽管观察到笔尖上的着色, 但白底上的线条污染不明显。在 1 天后的试验中, 尽管观察到笔尖上的着色, 但观察到白底上的少量线条污染。

[0255] C : 在 5 分钟后的试验和 1 天后的试验中, 存在笔尖着色和白底上的线条污染。

[0256] D : 在 5 分钟后的试验和 1 天后的试验中, 存在笔尖的显著着色和白底上的显著线条污染。

[0257] 表 5

[0258] 液体组合物与墨的组合和评价结果

[0259]

实施例	液体组合物编号	墨编号	图像评价		
			光学浓度	耐擦拭性	耐高亮性
实施例 29	液体组合物 1	墨 1	AA	AAA	AAA
实施例 30	液体组合物 2	墨 1	AA	AAA	AAA
实施例 31	液体组合物 3	墨 1	AA	AAA	AAA
实施例 32	液体组合物 4	墨 1	AA	AA	AA
实施例 33	液体组合物 5	墨 1	AA	AAA	AAA
实施例 34	液体组合物 6	墨 1	AA	AAA	AAA
实施例 35	液体组合物 7	墨 1	AA	AAA	AAA
实施例 36	液体组合物 8	墨 1	AA	AAA	AAA
实施例 37	液体组合物 9	墨 1	AA	A	A

[0260] 如实施例 34 所示,当液体组合物具有低于 3.5 的 pH 时,与液体组合物接触的构件的润湿性低于具有 3.5 以上 pH 的液体组合物 (如实施例 35)。

[0261] 尽管已经参考示例性实施方案描述了本发明,但要理解本发明不限于公开的示例性实施方案。以下权利要求的范围应遵循最宽的解释,以涵盖所有此类改进和等同结构与功能。