

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97190394.8

[45] 授权公告日 2001 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1076373C

[22] 申请日 1997.4.17

[21] 申请号 97190394.8

[30] 优先权

[32] 1996.4.19 [33] JP [31] 98070/1996

[86] 国际申请 PCT/JP97/01330 1997.4.17

[87] 国际公布 WO97/40109 日 1997.10.30

[85] 进入国家阶段日期 1997.12.19

[73] 专利权人 通用株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 林寿人 矶部浩三

[56] 参考文献

JP51085804A 1976.7.27 C09D11/10

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 喷射打印油墨和使用它的打印方法

[57] 摘要

本发明的油墨用于应求型喷墨打印系统,其中,油墨滴通过加热经喷嘴排出,油墨中含(i)着色剂,(ii)同金属离子结合形成水溶性配合物的螯合剂,以及(iii)水或水同水溶性有机溶剂的混合物。其中,螯合剂的含量足以将油墨中金属离子转变成配合物,油墨的 pH 为 6—10。这样,可以防止由金属离子衍生的不溶物粘附在加热头,引起孔的阻塞和不能打印。

权 利 要 求 书

1. 用于应求型喷墨打印系统的油墨, 其中油墨滴由加热从喷嘴排出, 油墨中含有:

(i) 着色剂, (ii) 可同金属离子结合形成水溶性配合物的螯合剂, 以及 (iii) 水或水和水溶性有机溶剂的混合物, 其中螯合剂的含量足以将油墨中的金属离子转变成配合物, 油墨的 pH 为 6-9.

2. 权利要求 1 的油墨, 其中着色剂是水溶性染料或颜料.

3. 权利要求 1 的油墨, 其中配合物的热解温度不低于 300℃.

4. 权利要求 1 的油墨, 其中在加热表面最高温度 700℃, 周期 2 千赫和加热时间 1 秒条件下加热的情况下, 螯合剂同金属离子结合形成的配合物的热解率不高于 24%.

5. 权利要求 4 的油墨, 其中螯合物同金属离子结合形成的配合物的热解率不高于 10%.

6. 权利要求 1 的油墨, 其中在加热表面最高温度 700℃, 周期 2 千赫和加热时间 1 秒的条件下, 加热时螯合物同钙离子结合形成的配合物的热解率不高于 4.0%.

7. 权利要求 1 的油墨, 其中在加热表面最高温度 700℃, 周期 2 千赫和加热时间 1 秒的条件下加热时, 螯合剂同铁离子结合形成的配合物的热解率不高于 4.0%.

8. 权利要求 1 的油墨, 其中在加热表面最高温度 700℃, 周期 2 千赫和加热时间 1 秒的条件下加热时, 螯合剂同镁离子结合形成的配合物的热解率不高于 4.0%.

9. 权利要求 1 的油墨, 其中, 在加热表面最高温度 700℃, 周期 2 千赫和加热时间 1 秒的条件下加热时, 螯合剂同硅离子结合形成的配合物的热解率不高于 4.0%.

10. 权利要求 1 的油墨, 其中, 在加热表面最高温度 700℃, 周期 2 千赫和加热时间 1 秒的条件下加热时, 螯合剂同锰离子结合形成的配合物的热解率不高于 4.0%.

11. 权利要求 1 的油墨,其中螯合剂至少是选自乙二胺四醋酸、次氮基三醋酸、尿嘧啶二醋酸、1,10-菲咯啉、甘醇酸、甘油酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸、扁桃酸、水杨酸和多聚磷酸或其盐中的一种。

12. 权利要求 11 的油墨,其中螯合剂是乙二胺四醋酸或其盐。

13. 权利要求 11 的油墨,其中油墨中的螯合剂含量是油墨中金属离子的等摩尔量或更多。

14. 用于应求型喷墨系统的打印方法,此方法包含将油墨装进喷嘴,油墨中含(i)着色剂,(ii)可同金属离子结合形成水溶性配合物的螯合剂,以及(iii)水或水和水溶性有机溶剂的混合物,其中螯合剂的含量足以将油墨中的金属离子转变成配合物,油墨的 pH 为 6—9;瞬间加热加热头表面,喷嘴中形成气泡;以及通过气泡的压力排出油墨滴。

说明书

喷射打印油墨和使用它的打印方法

本发明涉及喷射打印油墨和使用它的打印方法。更具体地讲，本发明涉及用于应求型的喷墨打印系统的喷射打印油墨及其打印方法。应求型喷墨系统是一种热喷射系统（气泡喷射系统），其中：油墨滴通过瞬间加热经喷咀排出。

最近，有关喷墨打印系统，应求型已经取代了传统的连续型。应求型是只在打印记录时才经过喷咀排出油墨，而连续型是通过在经喷咀连续排出的油墨滴上施加电荷或电场，使油墨滴溅落在预定的位置。

作为喷射打印油墨，一般使用的是将一种染料或颜料溶解于或分散于一种溶剂如水中，而制成的。但是，应求型的喷射打印油墨的特点是，与连续型比较，由于频繁重复油墨的排出与停止，常常发生喷咀的阻塞。因此，应求型的油墨对物理性能（例如粘度）和各种杂质含量的要求，比连续型更为苛刻。

应求型喷墨打印系统可粗分为使用压电元件的所谓压电系统和所谓的热喷射系统（气泡喷射）。在它们中，热喷射系统有许多优点，例如，打印机可以小型化，油墨排出量小，而且，得到的高密度图象很少模糊，以及印刷速度快。因此，在应求型中受到特别的注意。

在热喷射系统中，在加热头（加热器）上瞬时加热油墨以形成气泡，从而排出油墨，进行打印。

图 1，说明热喷射系统的油墨排出原理。如图 1 的 1(a)所示，喷咀 1 装满油墨 2，在这种状态下，加热头 3 开始迅速加热。结果，在加热头 3（图 1(b)）的表面产生气泡 4。随着气泡的增大，由气泡的压力经排出孔 5 将油墨挤出（图 1(c)），最后，排出油墨 2 的滴 6（图 1(d)-(g)）。在油墨 2 排出的瞬间，结束加热头 3 的充电，气泡 4 自动地收缩（图 1(e)-(f)）直到消失，随后准备重新加热（图 1(g)）。

将加热头 3 的表面瞬间加热到约 1000 °C，加热时间通常约 3 - 5 微秒。即在热喷射系统中，由油墨滴 6 排出而打印一个点所需的时间约为几微秒。

在图 1 所示的系统中，加热头 3 与喷嘴 1 的轴成垂直。

另外，在示于图 2 的另一系统中，在喷嘴 7 的背部装有加热头 8，在此系统中，如图 2 所示，在底层 9 和孔板 10 之间或喷嘴 7 中装满油墨 2，如上述的相同方式通过喷嘴排出油墨 2。各个喷嘴 7,7 用挡板 11 分开。

如果在图 1 或图 2 所示的热喷射系统打印机中所用的油墨 2 含大量杂质，则这些物质会粘在加热头 3、8 的表面。引起喷嘴 1,7 的阻塞，导致不能打印。因此，用在热喷射系统中的油墨应几乎不含杂质。这些杂质的实例是含在油墨中的多价金属离子（例如，铝离子、钙离子、铁离子、镁离子、锰离子）。这些杂质在加热头的表面的不溶和粘附现象称为“凝化”。当这种现象出现时，油墨难以再排出。在应求型系统尤其存在这种问题，因为油墨在喷嘴中滞留的时间长。因此，需要减少油墨中多价金属离子的含量（日本专利公报.3-48950-48953）。

但是，很难降低油墨中杂质，尤其是多价金属的含量。为提纯油墨要花费不少时间和费用，从而油墨本身相当昂贵。因为几乎所有着色剂含有多价金属离子，需要用高科技方法除去多价金属离子，因此，如使用含少量多价金属离子的着色剂时，可选用的着色剂很少。因此，有时在全色油墨中得不到所需要的色调。

本发明的一个主要目的是提供适用于应求的热喷射打印系统的喷射打印油墨及其打印方法，因为这种油墨即使含有大量金属离子，也能防止在加热头上的表面生成粘附于上的由金属离子衍生的不溶物质。

本发明的另一目的是提供应求喷射打印油墨和使用它的打印方法，其中，所用的着色剂的种类和用量不受限制。

本发明还有一个目的是提供应求喷射打印油墨及其打印方法，这种油墨具有许多卓越的特性，如贮存性、再排出稳定性等。

为解决上述问题，本发明人深入地进行了研究并发现了下面的新事实。即，当用螯合剂通过结合油墨中的金属离子进行掩蔽时，防止了不

溶的金属离子粘附在加热头的表面，因此，提供了具有许多卓越特性的油墨，例如耐贮性、再排出稳定性。这种油墨极适用于应求喷墨打印系统，从而完成了本发明。

即，本发明的喷射打印油墨用在应求的喷墨打印系统，其中，油墨滴通过加热经过喷嘴排出，油墨中含有（i）着色剂。（ii）螯合剂，它不同金属离子形成水溶性配合物（螯合物）以及（iii）水或水和水溶性有机溶剂的混合物。其中，螯合剂的含量应足以将油墨中金属离子转变成配合物，油墨的 pH 为 6 - 10。

结果，本发明简单而肯定地不用复杂的提纯方法，可以解决这样一个问题：粘附在加热头表面的由金属离子衍生的不溶物质恶化了油墨的再排出稳定性。

因此，本发明即使在含大量金属离子的着色剂情况下，应用也不会受到限制。因此，可以使用各种水溶性染料和颜料作为着色剂。生成的配合物是水溶性的，在加热时是稳定的。

为了防止喷嘴阻塞，油墨的 pH 值优选为 6 - 10。如果 pH 值低于 6，由螯合剂生成的配合物会分解放出金属离子，并且，由于油墨成为酸性液体，担心会引起一些问题，如用在喷墨喷嘴中的金属板（特别是加热板）的腐蚀以及着色剂（特别碱性染料）变色。相反，当 pH 超过 10 时，和 pH 值低于 6 一样，也会出现一些问题，如由于螯合剂生成的配合物的分解而放出金属离子，以及喷嘴用的金属板（特别是加热板）的腐蚀和着色剂（特别是酸性染料）的变色。为确保防止这些问题的发生，油墨的 pH 值优选为 7 - 9。

因为本发明的油墨在记录时由加热头加热，所以，配合物优选具有卓越的热稳定性。特别是配合物的热解温度优选不应低于 300 °C。此处所用的“热解”一词指的是在此温度下原来具有高溶解度的配合物降低了溶解度而转变成不溶的物质。热解温度要调至不低于 300 °C 的原因如下，即如上所述，加热头 3 的表面被加热至约 1000 °C，但水的加热临界温度是约 300 °C，这时油墨是水溶液油墨，用水作溶剂。在油墨中所含的除水以外的着色剂。添加剂和溶剂的加热临界温度不高于 300 °C，因此，油墨不会加热到高于 300 °C。

图 1 是解释热喷射系统的油墨排出原理的流程图。

图 2 是说明不同于图 1 系统的热喷射系统的剖面图。

作为本发明的螯合剂，任何不溶于水，具有高热稳定性并可同金属离子结合以阻止金属离子反应的螯合剂都可以使用。特别优选的是形成的配合物对加热头加热是稳定的那些螯合剂。

即，当在加热器表面最高温度 700°C ，周期为 2 千赫（即每 $1/2000$ 秒重复产生热）以及加热时间为 1 秒的条件下加热油墨时，螯合剂同金属离子结合形成的配合的热解率优选不超过 24 %，以避免金属离子衍生的不溶物粘附在加热头的表面。在通常的热喷墨打印机的情况下，进行打印的条件是：加热头的加热器表面最高温度约 1000°C ，加热周期 20 千赫（即每 $1/2000$ 秒重复产生热）。因此，这表明，与实际的打印机比较，如果在苛刻的条件（如上所述的 700°C ，周期 2 千赫）下金属配合物对加热是稳定的，则可以防止不溶物粘附在加热头上。

配合物热解率的测定是用后面的评价试验中所讨论的方法进行。即，在加热器表面最高温度 700°C ，加热周期 2 千赫以及加热时间 1 秒的条件下加热预定量的油墨。然后，通过加热转变成不溶物的金属离子的量可以从加热前油墨中金属离子的浓度（ppm）减去加热后的油墨中金属离子的浓度（ppm）而测定。用加热前油墨中金属离子的浓度（ppm）除上述得到的结果，即得到配合物的热解率。油墨中金属离子的含量可以用原子吸收分光计测定。

能够引起在加热头粘附的金属离子的典型实例包括钙、铁、镁、硅和锰。

当在加热器表面最高温度 700°C ，周期为 2 千赫和加热时间为 1 秒条件下加热油墨时，每种金属离子同螯合剂结合形成的配合物的热解率优选不高于 4.0 %。可以认为，当热解率不高于 4.0 % 时，上述的在加热头的粘附就不会发生。即，在油墨中钙离子的浓度为 1000ppm，如果加入过量螯合剂使所有的钙离子转变为配合物，当热解率不超过 4.0 % 时，不会发生不溶物粘附在加热头上。即使在打印对某种配合物发生热分解也会如此。

如果油墨含有各种金属离子，当在加热器表面最高温度为 700°C ，

加热周期 2 千赫以及加热时间 1 秒的条件下加热油墨，每种金属离子的总热解率优选不高于 24 %，更优选的为不高于 10 %。

整合剂的实例包括多氨基羧酸，如 EDTA（乙二胺四醋酸），NTA（次氨基三醋酸），UDA（尿嘧啶三醋酸）和 1,10-菲咯啉；含氧羧酸，如甘醇酸，甘油酸，乳酸，马来酸，酒石酸，柠檬酸，扁桃酸和水杨酸；缩聚磷酸，如多聚磷酸；或它们的盐。其中，特别优选的是使用 EDTA 或它们的盐（例如碱盐），以便同金属离子结合成水溶性和稳定的配合物。

要加入的整合剂用量应足以将油墨中的金属离子转变成配合物。一般地说，整合剂的用量应大于按照金属离子总量所需要的化学计算的量。因为某种打印油墨（不够纯）中含有的金属离子量超过几百 ppm，则整合剂的加入可以是等摩尔量或更多。即，整合剂量可以在油墨中每摩尔金属离子加入 1 - 4 摩尔，优选为 1 - 2 摩尔。

考虑到油墨的排出特性，在油墨中加入的整合剂浓度应不超过 15000ppm。

对着色剂没有特别的限制，除去迄今已知的各种颜料和染料外，可以使用金属颜料，而迄今认为，金属颜料用于使用加热头的喷墨系统是困难的。在这种情况下，可以使用通过将适当纯的着色剂过滤，不用精密的提纯操作得到的着色剂。结果，可以廉价进行喷射打印油墨的生产，因为在本方法中，不再产生不溶物（例如金属氧化物或金属氢氧化物的胶体）。

本发明可以使用的颜料实例，对单色（黑和白）打印来说，包括炭黑，如炉法炭黑、灯黑、乙炔黑和槽法炭黑；金属或金属氧化物，如铜、铁和二氧化钛；以及有机颜料，如邻硝基苯胺黑。对于彩色打印的颜料，可以使用例如甲苯胺红，永固胭脂红 FB，第一黄 AAA，二重氮橙 PMP，色淀红 C、艳胭脂红 6B、酞菁兰、奎吡啶酮红，二噁烷紫。维多利亚纯兰、碱性兰色原、坚牢黄 10G、二重氮黄 AAMX、二重氮黄 AAOT、二重氮黄 AAOA、黄氧化铁、二重氮黄 HR、邻硝基苯胺橙、二硝基苯胺橙、弗尔肯橙、甲苯胺红、氯代对位红、坚牢艳猩红、色酚红 23、吡唑啉酮红、钡红 2B、钙红 2B、镉红 2B、锰红 2B、索姆钡红、颜料猩

红 3B 色淀、色淀枣红 10B、安妥新 3B 色淀、安妥新 5B 色淀、若丹明 6G、曙红色淀、红氧化铁、凡夫妥红 FCR、若丹明 B 色淀、甲基紫色淀、二噁嗪紫。碱性兰 5B 色淀、碱性兰 6G 色淀、坚牢天兰、碱性兰 T 色原、闪光兰色淀、普鲁士兰、群青、射光兰 2G、射光兰 R、艳绿色淀、金刚绿硫黄素色淀、酞菁绿 G、绿宝、酞菁绿 Y、氧化铁粉、铁锈粉、锌白、氧化钛、氧化钙。粘土、硫酸钡、氧化铝白、铝粉、青铜粉、日光荧光颜料、珠光颜料、色酚胭脂红 FB、色酚红 M、永固胭脂红 FB、坚牢黄 G、二重氮黄 AAA、二重氮橙 PMP、色淀红 C、二噁烷紫、碱性兰和用树脂处理颜料表面制备的加工颜料，如接枝碳。在所用的颜料中，通过粉碎使颗粒直径调节到不大于 5 微米，优选不大于 0.1 微米是适用的。这样可防止喷嘴阻塞。

本发明所用的水溶性染料的实例包括吡啶染料、苯胺黑染料、蒽醌染料。吡嗪染料、偶氮甲烷染料、苯醌染料、萘醌染料、酞类染料、酞酚染料、酞苯胺染料、吲达胺染料、硝基染料、亚硝基染料、噁嗪染料。二噁嗪染料、氧化染料、酞菁染料、聚甲炔染料、哇啉黄染料、三酰基甲烷染料、二酰基甲烷染料、噻嗪染料。噁唑染料、咕吨染料和氰基染料。

着色剂加入量为油墨总重量的 1 - 30 %，优选为 3 - 12 %。

在本发明中，溶解着色剂所用溶剂，例如是水（优选为超纯水），但也可用含多价金属离子的溶剂。

水可以单独或同水溶性有机溶剂混合使用。

水溶性有机溶剂的实例包括 $C_1 - C_5$ 烷基醇，如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇；酰胺，如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺；酮或酮醇，如丙酮，双丙酮醇；醚，如二噁烷；聚亚烷基二醇，如聚亚乙基二醇、聚亚丙基二醇；亚烷基有 1 - 6 个碳原子的亚烷基二醇，如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三甘醇。1, 2, 6 - 己三醇、硫二甘醇、己二醇、二甘醇；甘油；多元醇的低级烷基醚，如乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、三甘醇单甲基醚、三甘醇单乙基醚；多元醇的低级二烷基醚，如三甘醇二甲基醚、三甘醇二乙基醚、四甘醇二甲基醚、四甘醇二乙基醚；环丁

砒。N-甲基-2-吡咯烷酮和1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

油墨中水溶性有机溶剂的含量一般为油墨总重量的0-80%，优选为2-80%，更优选的为3-70%，特别是4-60%。作为优选液体介质水的用量一般为油墨总重量的10%，优选为10-97.5%，更优选的为35-97.5%，特别是45-97.5%。当油墨中水溶性有机溶剂的含量超过80%重量，或油墨中水的含量低于10%重量，则生成的图象中会保留大量的低挥发性有机溶剂，会发生图象模糊等问题。

除了上述成分外，如果需要，还可适当地含有pH调节剂，粘度调节剂、表面张力调节剂、粘合剂、湿润剂、防霉剂等。pH调节剂的实例包括各种有机胺，如二乙醇胺、三乙醇胺；以及无机碱试剂，如碱金属的氢氧化物（例如氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾）。

本发明油墨的pH为6.0-10.0，优选为7-9，目的是防止加热头的腐蚀和增加着色剂的稳定性，从而防止其沉淀。

在25℃用R型粘度计测定的本发明的油墨的粘度是1-20毫帕.秒，优选为1-15毫帕.秒，更优选的为1-5毫帕.秒。表面张力是不低于20达因/厘米，优选为20-65达因/厘米，更优选30-65达因/厘米。本发明的油墨的密度优选为约1克/厘米³。

本发明的油墨可适用如在图1和图2所示的应求型喷墨打印系统，特别是热喷射系统（气泡喷射系统）的打印方法中。即按照这一打印方法，将油墨装于喷咀中，瞬间将加热头表面加热使喷咀中形成气泡。然后，由于气泡的压力，使油墨滴经喷咀排出，从而在记录纸上留下记录。

由于使用这种打印方法叙述的本发明的油墨，可以有效地防止金属离子衍生的不溶物粘附在打印头的表面。因此，油墨的再排出稳定性是卓越的。喷咀的阻塞和不能打印得到了防止。

如上所述，在本发明中，因为螯合剂同多价金属离子反应生成水溶性的稳定的配合物，从而显著降低了粘附在加热头表面的由金属离子衍生的不溶物的数量。因此，可以防止发生喷咀的阻塞和不能打印。

加入上述的螯合剂对pH变化很小，色调几乎不发生变化，而且，再排出稳定性和贮存稳定性极好。因此，本发明的油墨适用于应求型喷

墨打印系统，在这系统中，油墨滴由于加热而从喷嘴排出。

按照本发明，不需要精确地除去或控制在溶剂以及作为油墨成份的着色剂和其它添加剂中所含的金属量，因此，喷射打印油墨可以很方便地以低价操作。

实施例 1 - 6

按照表 1 中所示的配方，制备了各种喷射打印油墨。通过改变多价金属（例如 Fe、Mg、Ca、Mn、Si）的 1000ppm 溶液的量同时保持油墨成份如着色剂（染料或颜料）、水溶性溶剂等的种类和用量以改变油墨中金属的浓度，以及加入与金属等摩尔量的螯合剂（EDTA. 2Na），制得了各个实施例的油墨。

用于实施例 1 - 5 的染料是黑色偶氮染料，以含固体 23 % 的水溶液液体形式使用。用于实施例 6 中的颜料分散液是炭黑颜料（颗粒直径：0.05 微米）在水中的分散液（固体含量 20 %）。作为表面张力调节剂用的是非离子表面活性剂（乙炔二醇的环氧乙烷加成物）。防霉剂用的是羟甲基混合物。

用下述方法制备表 1 中所示的每种金属元素的 1000 ppm 溶液和 pH 调节剂。

Fe: 将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在超纯水中，使 Fe 的浓度成为 1000 ppm 而制得溶液。

Mg: 将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在超纯水中，使 Mg 的浓度成为 1000 ppm 而制得溶液。

Ca: CaCl_2 将溶解在超纯水中，使 Ca 的浓度成为 1000ppm 而制得溶液。

Mn: 将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解在超纯水中，使 Mn 的浓度成为 1000 ppm 而制得溶液。

Si: 将 Na_2SiO_3 溶解在超纯水中，使 Si 的浓度成为 1000 ppm 而制得溶液。

pH 调节剂: 将磷酸钾二氢钾（0.102 克），0.1 摩尔/升的 NaOH 水溶液（7.02 克）和超纯水（7.878 克）在搅拌下混合而制得。

对于所谓得到的油墨，测定了在 25℃ 的粘度，电阻值，表面张力和粘度。电阻值是用 CM - 40S 电导仪（Toa Denpa Co. 制造）测定的。表面张力是由数字张力计 K10ST（Kruss Co. 制造）测定的。粘度是由 R 型粘度计（Toki Sangyo Co. 制造）测定的。得到的物理性能数值也列于表 1。

对比实施例 1

除了不加 EDTA. 2Na 外，按照在实施例 3 中叙述的方法制备了油墨，这样，加入的每种金属的浓度为 20ppm。配方和物理性能值示于表 1。

对比实施例 2

除了将油墨的 pH 值调至约为 10 外，按照实施例 3 中叙述的方法，通过加入预定量的 EDTA. 2Na 制成具有每种金属为 20ppm 浓度的油墨。配方和物理性能数值列于表 1。在表 1 中，每种成分的用量单位是重量份。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
染料水溶液	37.60	37.60	37.60	37.60
颜料分散液	—	—	—	—
甘油	21.00	21.00	21.00	21.00
异丙醇	15.00	15.00	15.00	15.00
表面张力调节剂	0.12	0.12	0.12	0.12
防霉剂	0.30	0.30	0.30	0.30
pH 调节剂	15.00	15.00	15.00	15.00
Fe 的 1000ppm 溶液	1.80	3.00	6.00	12.00
Mg 的 1000ppm 溶液	1.80	3.00	6.00	12.00
Ca 的 1000ppm 溶液	1.80	3.00	6.00	12.00
Mn 的 1000ppm 溶液	1.80	3.00	6.00	12.00
Si 的 1000 ppm 溶液	1.80	3.00	6.00	12.00
EDTA.2Na	0.09	0.15	0.30	0.60
1 摩尔/升的 NaOH 水溶液	—	—	—	—
0.1 摩尔/升的 NaOH 水溶液	—	—	—	—
超纯水	216.89	195.83	180.68	150.38
pH (25 ℃)	7.98	7.95	7.91	7.85
电阻值 (欧姆.厘米)	363.00	363.00	324.00	273.00
表面张力 (毫牛顿/米)	37.60	37.50	37.30	37.40
粘度 (毫帕.秒)	1.71	1.72	1.70	1.71
加入的每种金属的浓度 (ppm)	6.00	10.00	20.00	40.00
每种金属的总浓度 (ppm)	30.00	50.00	100.00	200.00

表 1 (续)

	实施例 5	实施例 6	对比实施 例 1	对比实施 例 2
染料水溶液	37.60	-	37.60	37.60
颜料分散液	-	43.20	-	-
甘油	21.00	21.00	21.00	21.00
异丙醇	15.00	15.00	15.00	15.00
表面张力调节剂	0.12	0.12	0.12	0.12
防霉剂	0.30	0.30	0.30	0.30
pH 调节剂	15.00	15.00	15.00	15.00
Fe 的 1000ppm 溶液	24.00	6.00	6.00	6.00
Mg 的 1000ppm 溶液	24.00	6.00	6.00	6.00
Ca 的 1000ppm 溶液	24.00	6.00	6.00	6.00
Mn 的 1000ppm 溶液	24.00	6.00	6.00	6.00
Si 的 1000ppm 溶液	24.00	6.00	6.00	6.00
EDTA. 2Na	1.20	0.30	-	0.30
1 摩尔/升的 NaOH 水溶液	-	-	-	25.80
0.1 摩尔/升的 NaOH 水溶液	-	-	-	21.20
超纯水	89.78	175.08	180.98	133.68
pH (25 ℃)	7.66	6.81	7.94	10.30
电阻值 (欧姆.厘米)	214.00	757.00	353.00	191.00
表面张力 (毫牛顿/米)	37.60	38.60	37.60	37.60
粘度 (毫帕.秒)	1.71	1.52	1.70	1.71
加入的每种金属的浓度 (ppm)	80.00	20.00	20.00	20.00
每种金属的总浓度 (ppm)	400.00	100.00	100.00	100.00

评价试验 1

在加热表面最高温度 700 ℃，加热周期 2 千赫和加热时间 1 秒的条

件下，用脉冲型加热表面加热器（加热面积：0.1 毫米²）加热在实施例 1 - 6 和对比实施例 1 和 2 获得的喷射打印油墨（每种 0.5 毫升）。加热后，用原子吸收分光计（“AA6400”，由 SHIMADZU CORPORATION 制造）测定油墨中每种金属的浓度（ppm）。然后，用下面的方程式测定热解率 H（%）：

$$H = [(I_1 - I_2) / I_1] \times 100$$

I_1 ：加热前油墨中金属离子的浓度

I_2 ：加热后油墨中金属离子的浓度

测定结果列于表 2

表 2

实 施 例 1				实 施 例 2		
金 属 离 子	加 热 前 (ppm)	加 热 后 (ppm)	热 解 率 (%)	加 热 前 (ppm)	加 热 后 (ppm)	热 解 率 (%)
Fe	6.00	6.00	0	10.00	10.00	0
Mg	6.00	6.00	0	10.00	10.00	0
Ca	6.00	6.00	0	10.00	10.00	0
Mn	6.00	6.00	0	10.00	10.00	0
Si	6.00	6.00	0	10.00	10.00	0
总计	30.00	30.00	0	50.00	50.00	0

表 2（续）

实 施 例 3				实 施 例 4		
金 属 离 子	加 热 前 (ppm)	加 热 后 (ppm)	热 解 率 (%)	加 热 前 (ppm)	加 热 后 (ppm)	热 解 率 (%)
Fe	20.00	20.00	0	40.00	39.99	0.02
Mg	20.00	20.00	0	40.00	40.00	0
Ca	20.00	19.99	0.05	40.00	39.99	0.02
Mn	20.00	19.99	0.05	40.00	40.00	0
Si	20.00	20.00	0	40.00	40.00	0
总计	100.00	99.98	0.02	200.00	199.98	0.01

表 2 (续)

实 施 例 5				实 施 例 6		
金 属 离 子	加 热 前 (ppm)	加 热 后 (ppm)	热 解 率 (%)	加 热 前 (ppm)	加 热 后 (ppm)	热 解 率 (%)
Fe	80.00	79.99	0.01	20.00	20.00	0
Mg	80.00	79.98	0.02	20.00	20.00	0
Ca	80.00	79.99	0.01	20.00	20.00	0
Mn	80.00	80.00	0	20.00	20.00	0
Si	80.00	80.00	0	20.00	20.00	0
总计	400.00	399.96	0.01	100.00	100.00	0

表 2 (续)

对 比 实 施 例 1				对 比 实 施 例 2		
金 属 离 子	加 热 前 (ppm)	加 热 后 (ppm)	热 解 率 (%)	加 热 前 (ppm)	加 热 后 (ppm)	热 解 率 (%)
Fe	20.00	14.29	28.55	20.00	17.32	13.40
Mg	20.00	14.25	28.75	20.00	17.63	11.85
Ca	20.00	10.66	46.70	20.00	14.39	28.05
Mn	20.00	14.52	27.40	20.00	18.36	8.20
Si	20.00	14.99	25.05	20.00	19.11	4.45
总计	100.00	68.70	31.30	100.00	86.81	13.19

从表 2 可明显地知道, 在实施例 1 - 6 中, 由于每种金属离子的热解率小于所用的原子吸收分光计的检测极限, 所以几乎不产生不溶物, 因此, 配合物是稳定的。相反, 在对比实施例 1 中, 因不含螯合剂, 所以每种金属离子的热解率很高。

另外, 由实施例 3 和对比实施例 2 之间的比较可看出, 当油墨的 pH 调节到 10 或更高, 尤其 Fe、Mn 和 Ca 很容易成为不溶的。

评价试验 2

使用实施例 1 - 6 和对比实施例 1 - 2 得到的油墨, 按照喷墨

法进行打印。所用的打印机是 Canon BJ-220 JCII (由 Canon Co. 制造), 利用气泡 - 喷射系统。所用的油墨盒是 Canon BC-02 (Canon Co. 制造)。评价纸用的是 XEROX P 纸 (Xerox Co. 制造)。评价试验在室温下进行。

评价方法如下。即, 把约 20 毫升的油墨装在上述油墨盒中, 用上述打印机重复打印。然后, 用肉眼观察所得到的打印图象, 同时, 通过观察喷嘴的核校图案以检查喷嘴状态。当油墨用完时, 用约 20 毫升油墨再装入油墨盒, 重复进行相同的评价。装油墨的操作进行五次, 第一次装墨, 第二次装墨, 第三次装墨, 第四次装墨和第五次装墨各被称为“再装入第一次”, “再装入第二次”, “再装入第三次”, “再装入第四次”和“再装入第五次”。

结果, 就实施例 1 - 4 和实施例 6 来说, 直到再装入第五次, 打印状态一直是满意的, 未发生阻塞喷嘴。在实施例 5 中, 直到再装入第三次未出现问题, 但有时稍微发生油墨遗漏 (打印遗漏) 和阻塞喷嘴。这时, 如果进行对打印机喷嘴的清洗操作, 则这些问题可以解决。

在对比实施例 1 和对比实施例 2 中, 发生打印品的明显淡薄。因此, 可以认为, 它们不适于实际应用。即使对打印机的喷嘴进行清洗后, 这些问题仍不能解决。这些试验结果列于表 3。

表 3

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
再装入第一次	好	好	好	好
再装入第二次	好	好	好	好
再装入第三次	好	好	好	好
再装入第四次	好	好	好	好
再装入第五次	好	好	好	好
加入的每种金属量	6ppm	10ppm	20ppm	40ppm
注	染料油墨	染料油墨	染料油墨	染料油墨

表 3 (续)

	实施例 5	实施例 6	对比实施 例 1	对比实施 例 2
再装入第一次	好	好	*1	*1
再装入第二次	好	好	*2	*2
再装入第三次	好	好	—	—
再装入第四次	*3	好	—	—
再装入第五次	*4	好	—	—
加入的每种金属量	80ppm	20ppm	20ppm	20ppm
注	染料油墨	颜料油墨	*5	*6

*1 常发生油墨遗漏，常发生喷咀阻塞

*2 停止进一步评价

*3 有一次喷咀阻塞

*4 证实有 3 次喷咀阻塞，常发生油墨遗漏

*5 未加螯合剂

*6 油墨的 pH 为 10.3

由表 3 可看出，由于加入了螯合剂，即使含有特定的金属，也不发生不溶物粘在加热头上。因此，防止了喷咀阻塞和可以长时间进行满意的打印。

图 1

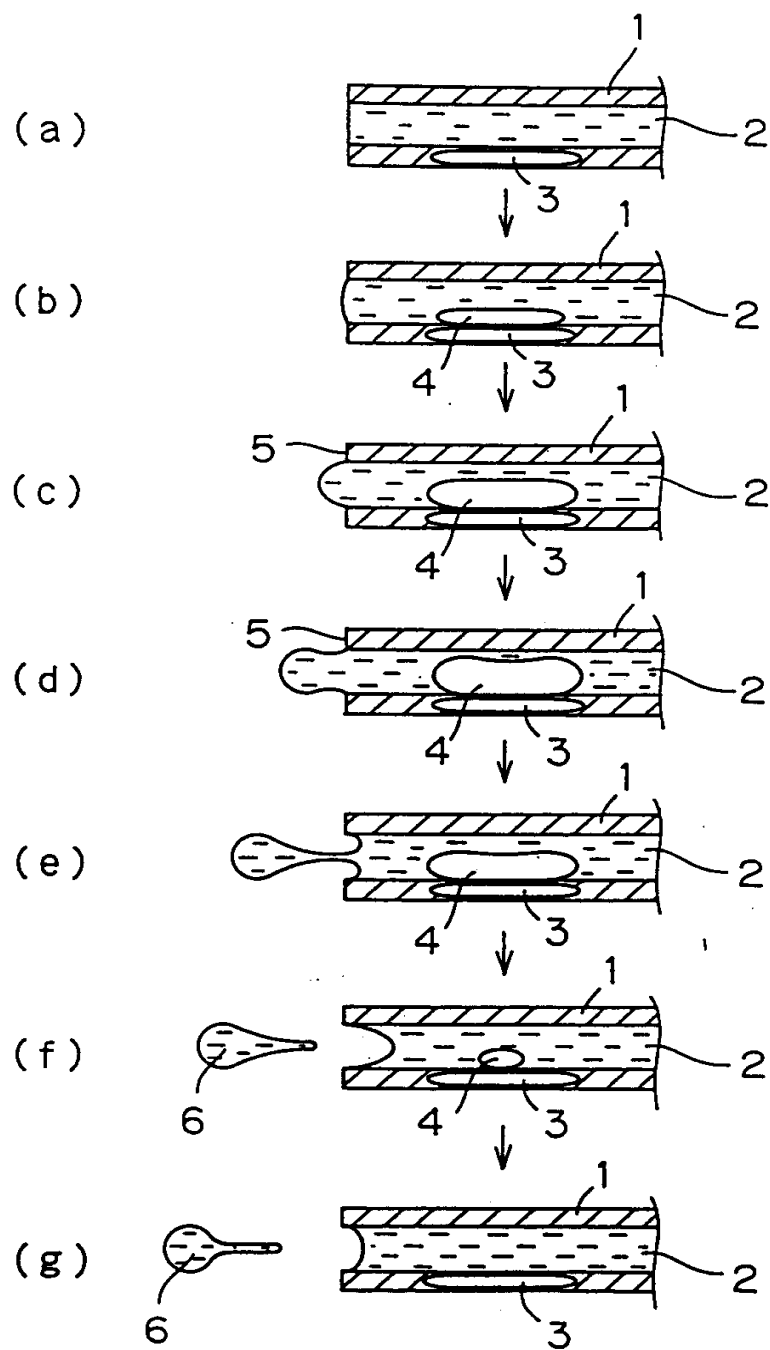


图 2

