



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106916483 B

(45) 授权公告日 2021.07.02

(21) 申请号 201611258066.6

C09D 11/03 (2014.01)

(22) 申请日 2016.12.28

C09D 11/322 (2014.01)

B41J 2/01 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106916483 A

(43) 申请公布日 2017.07.04

(30) 优先权数据

2015-255631 2015.12.28 JP

(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 藤冈文章 山下佳久 根岸优子

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所
11398

代理人 魏启学

(56) 对比文件

CN 102746729 A, 2012.10.24

CN 102066123 A, 2011.05.18

US 2012190868 A1, 2012.07.26

CN 101712830 A, 2010.05.26

CN 101855302 A, 2010.10.06

CN 101092530 A, 2007.12.26

CN 102203192 A, 2011.09.28

CN 101143982 A, 2008.03.19

CN 103619912 A, 2014.03.05

CN 102317420 A, 2012.01.11

WO 2009026552 A3, 2009.10.22

审查员 张迪

(51) Int. Cl.

C09D 11/037 (2014.01)

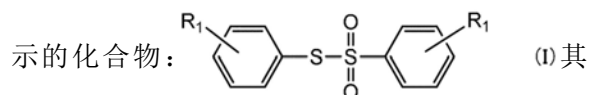
权利要求书1页 说明书21页 附图2页

(54) 发明名称

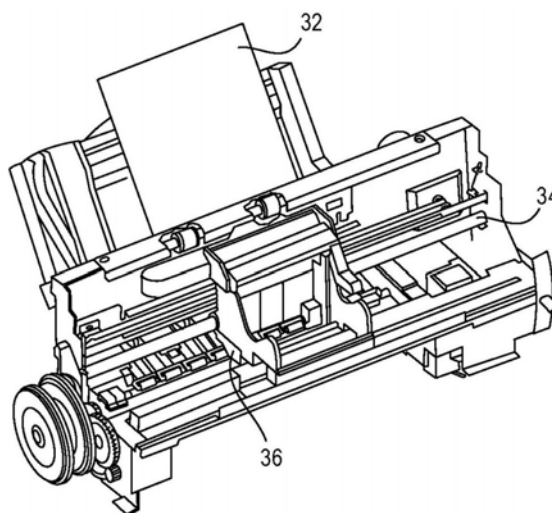
墨、墨盒和喷墨记录方法

(57) 摘要

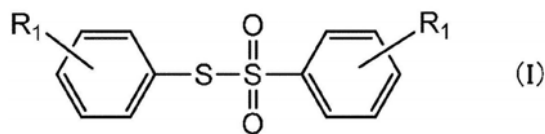
本发明涉及墨、墨盒和喷墨记录方法。一种喷墨用水性墨,其包括自分散颜料、由通式(I)表示的化合物:



中通式(I)中,各R₁独立地表示氢原子或烷基。



1. 一种喷墨用水性墨,其包括自分散颜料,其特征在于,所述水性墨包括由通式(I)表示的化合物:



其中通式(I)中,各 R_1 独立地表示氢原子或烷基,

所述自分散颜料的表面电荷量为0.025mmol/g以上且1.000mmol/g以下,

所述由通式(I)表示的化合物的浓度为0.50mmol/kg以上且5.00mmol/kg以下,

所述自分散颜料为阴离子性基团直接地或通过其它原子团键合至颜料颗粒表面的自分散颜料。

2. 根据权利要求1所述的水性墨,其中所述自分散颜料包括颜料的颗粒表面通过其它原子团键合有阴离子性基团的自分散颜料。

3. 根据权利要求1所述的水性墨,其中所述自分散颜料的颜料种类是炭黑。

4. 根据权利要求1所述的水性墨,其进一步包括以下(i)和(ii)的至少一种组分:(i)通过将选自由碱金属离子、铵离子和有机铵离子组成的组的至少一种阳离子与选自由 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 $HCOO^-$ 、 $(COO^-)_2$ 、 $COOH(COO^-)$ 、 CH_3COO^- 、 $C_2H_4(COO^-)_2$ 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $C_6H_4(COO^-)_2$ 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 组成的组的至少一种阴离子结合构成的盐;和(ii)具有32以下的介电常数的水溶性有机溶剂。

5. 一种喷墨记录方法,其包括从喷墨记录头喷出墨从而在记录介质上记录图像,其特征在于,所述墨包括根据权利要求1-4任一项所述的水性墨。

墨、墨盒和喷墨记录方法

技术领域

[0001] 本发明涉及墨、墨盒和喷墨记录方法。

背景技术

[0002] 喷墨记录设备的记录速度作为技术进步的结果已经显著地改善。这样的喷墨记录设备已经逐渐引入商务文件印刷的领域中来代替激光记录设备。作为欲用于在如普通纸等记录介质上记录图像的文本用墨,考虑到高光学浓度,喷墨记录设备典型地使用含有自分散颜料作为着色材料的水性墨。

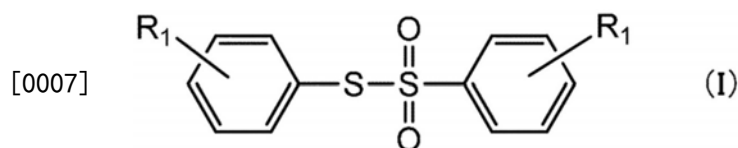
[0003] 为了改善要记录的图像的光学浓度和如字符质量等图像品质,已经研究了用于含有自分散颜料作为着色材料的水性墨的各种组分。例如,已经公开了能够记录高品质图像的墨。该墨包括不太可能稳定地分散自分散颜料的水溶性有机溶剂,从而使在液体组分蒸发之后颜料的分散状态不稳定(日本专利申请特开No.2006-045514)。已公开了能够记录高品质图像的其它墨。该墨包括单价阳离子盐从而使在液体组分蒸发之后颜料的分散状态不稳定(日本专利申请特开No.2000-198955)。

[0004] 然而,通过本发明的发明人的研究结果显示,一些含有自分散颜料作为着色材料的水性墨不能维持贮存稳定性。特别是,随着喷墨记录方法的应用领域迅速扩展,与传统墨相比,要求墨具有更加高的品质并且具有更高的贮存稳定性。

[0005] 因此,本发明的目的是提供一种水性墨,其含有自分散颜料作为着色材料,但是与传统墨相比具有明显更高的贮存稳定性。本发明还旨在提供包括所述水性墨的墨盒和使用所述水性墨的喷墨记录方法。

发明内容

[0006] 上述目的通过以下本发明来实现。换言之,本发明提供含有自分散颜料的喷墨用水性墨,并且所述水性墨包括由通式(I)表示的化合物。



[0008] (通式(I)中,各R₁独立地表示氢原子或烷基。)

[0009] 本发明可以提供一种水性墨,其含有自分散颜料作为着色材料,但是与传统墨相比具有明显更高的贮存稳定性。本发明还可以提供包括所述水性墨的墨盒和使用所述水性墨的喷墨记录方法。

[0010] 参考附图,从以下示例性实施方案的描述中本发明的进一步特征将变得显而易见。

附图说明

[0011] 图1是示出本发明的墨盒的实施方案的示意性截面图。

[0012] 图2A和2B是示出用于本发明的喷墨记录方法的示例性喷墨记录设备的示意图；图2A是喷墨记录设备的主要部分的立体图；和图2B是头盒的立体图。

具体实施方式

[0013] 现在将参考附图详细地描述本发明的优选实施方案。

[0014] 现在将说明本发明的各实施方案，但是本发明不意欲局限于以下实施方案。在本发明中，盐或盐形式的阴离子性基团可以在墨中离解为离子，但是为了方便起见表示为“盐”或“阴离子性基团”。自分散颜料和喷墨用水性墨也可以简称为“颜料”和“墨”。本说明书中的各种物理性质值是在常温(25℃)下测定的值，除非另有注明。本发明的墨是水性墨，因而本发明中的单位“mmol/kg”在墨具有“1g/mL”的比重(即密度)的情况下计算。

[0015] 本发明的发明人已经发现，除了含有由通式(I)表示的化合物以外还含有自分散颜料作为着色材料的墨与传统墨相比具有明显更高的贮存稳定性。本发明的发明人推测这样的效果可以通过以下机理来实现。

[0016] 自分散颜料通过以下来制备：将如阴离子性基团等亲水性基团、或含有亲水性基团的官能团(下文中也统称为“官能团”)键合至颜料颗粒的表面以使本质上疏水性的颜料颗粒分散在水系介质中。然而，官能团不完全地覆盖颜料的颗粒表面，因而存在其中颜料颗粒表面露出的区域(疏水部)。颜料颗粒表面的露出的区域是疏水性的，因而依赖于墨的组成或墨的贮存环境，由于疏水性相互作用使得颜料颗粒可能聚集。这会使颗粒的分散状态不稳定从而使墨的贮存稳定性劣化。

[0017] 作为用于疏水性颜料的颗粒表面的假亲水化(pseudo hydrophilization)的传统公知技术，添加树脂或表面活性剂。然而，树脂是高分子化合物，因而具有大的分子尺寸。基于该原因，树脂不太可能进入自分散颜料的官能团之间的微细间隙并且不太可能被吸附至疏水部，因而难以发挥预期的效果。另外，当过量添加树脂时，一部分树脂无法吸附至颜料的颗粒表面的疏水部并且防止颜料在记录介质上聚集。这损害通过使用自分散颜料得到的有利效果。与此同时，当使用具有相当小的分子量的表面活性剂时，表面活性剂进入自分散颜料的官能团之间的间隙并且容易被吸附至疏水部。然而，表面活性剂具有高亲水性，因而容易溶解于水中。基于该原因，即使当表面活性剂被吸附至颜料的颗粒表面(疏水部)时，该表面活性剂也容易脱离。因而墨的贮存稳定性难以改善。

[0018] 因此，本发明的发明人专注于可以确定地被吸附至颜料的颗粒表面的疏水性化合物进行了进一步研究。结果，发现了，通过使用由通式(I)表示的化合物，可以生产具有明显优异的贮存稳定性的墨。本发明的发明人推测这样的效果可以通过以下机理来实现。

[0019] 由通式(I)表示的化合物不具有可发生离子解离的结构，因而基本上是疏水性化合物，并且被有效地吸附至颜料的颗粒表面的疏水部。然而，疏水性化合物对疏水部的简单的保护不能减少由于疏水性相互作用而引起的颜料的聚集。与此同时，由通式(I)表示的化合物在分子中具有极性非常高的磺酰基，并且磺酰基以硫原子具有 δ^+ 和两个氧原子各自具有 δ^- 这样的方式极化。换言之，认为由通式(I)表示的化合物中磺酰基的 δ^- 极化部分显示亲水性，因而吸附的部分获得较高的亲水性，并且可以防止颜料聚集。

[0020] 另外，由通式(I)表示的化合物是在分子中具有通过-S-S(=O)₂-基相互连接的两个苯环的化合物，因而显示特别地改善墨的贮存稳定性的效果。相反，分子中具有3个以上

的苯环的化合物不充分地显示改善墨的贮存稳定性的效果。这认为是因为分子中具有3个以上的苯环的化合物具有大的分子量,空间体积大,并且难以进入自分散颜料的官能团之间的间隙。从疏水性的观点,认为具有代替苯环的诸如烷基等结构的化合物得到类似的效果,然而,针对该预测不能得到类似的效果。苯环与烷基相比具有更高的疏水性,具有紧凑的分子尺寸,因而认为更容易被吸附至颜料的颗粒表面的疏水部。

[0021] 还揭示了当使用由通式(I)表示的化合物时,与当使用具有磺酰基($-\text{SO}_2-$)但是不具有硫醚基($-\text{S}-$)的化合物时相比,墨的贮存稳定性明显改善。这认为是因为硫醚基作为连接基团的存在提高分子中磺酰基的自由度,并且该化合物很可能在远离颜料的颗粒表面的地方显示极性。还揭示了当使用具有代替 $-\text{S}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 基的羰基($-\text{C}(=\text{O})-$)的化合物时,墨的贮存稳定性未充分地改善。这认为是因为 $-\text{S}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 基与羰基($-\text{C}(=\text{O})-$)相比具有更高的热稳定性,因而在诸如长期贮存等严苛条件下发挥对贮存稳定性的效果。

[0022] 水性墨

[0023] 本发明的水性墨是包含自分散颜料和由通式(I)表示的化合物的喷墨用水性墨。本发明的墨不必须是所谓的“固化型墨”。因而,该墨不必须包含如聚合性单体等通过外部能量的施加可聚合的化合物。接下来将详细地描述构成本发明的墨的各组分、和墨的物理性质等。

[0024] 自分散颜料

[0025] 本发明的墨中包含的自分散颜料具有键合至颜料的颗粒表面的官能团。更具体而言,阴离子性基团直接或通过其它原子团键合至颜料颗粒表面。

[0026] 官能团

[0027] 键合至颜料颗粒表面的官能团是阴离子性基团、或通过将其它原子团与阴离子性基团结合而成的基团。阴离子性基团的实例包括羧酸基、磺酸基、磷酸基和膦酸基。这种阴离子性基团可以形成盐。当阴离子性基团形成盐时,基团上的至少一个质子被阳离子替换。阳离子的实例包括碱金属离子、铵离子和有机铵离子。碱金属离子的实例包括诸如锂离子、钠离子和钾离子等离子。有机铵离子的实例包括诸如单至三烷基胺等脂族胺的阳离子;诸如单至三链烷醇胺等脂族醇胺的阳离子;及其盐。阴离子性基团特别优选为诸如钠盐和钾盐等碱金属盐的形式、或铵盐形式。

[0028] 所述其它原子团的实例包括例如亚甲基、亚乙基、和亚丙基等亚烷基;例如亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚菲基(phenanthrenylene group)、和亚联苯基等亚芳基;例如亚吡啶基、亚咪唑基、亚吡唑基、亚噻吩基、和亚噻唑基等亚杂芳基(heteroarylene group);羰基;例如羧酸酯基、磺酸酯基、磷酸酯基和膦酸酯基等酯基;亚氨基;酰氨基;磺酰基;和醚基。所述其它原子团可以是它们的组合基团。与具有直接键合至颜料颗粒表面的阴离子性基团的自分散颜料相比,优选使用具有通过其它原子团键合至颜料颗粒表面的阴离子性基团的自分散颜料。颜料颗粒表面具有各种环境,因此直接键合至颗粒表面的阴离子性基团具有各种性质。因而,很可能生成易受到氧化影响的阴离子性基团。基于该原因,具有直接键合至颜料颗粒表面的阴离子性基团的自分散颜料因此会变为易受到氧化影响的自分散颜料。这是上述优选使用的原因。另外,具有通过其它原子团键合至颜料颗粒表面的阴离子性基团的自分散颜料具有能够进一步改善要记录的图像的光学浓度的优点,因而优选使用。

[0029] 自分散颜料优选为具有通过其它原子团键合至颜料颗粒表面的阴离子性基团的

自分散颜料。具体地,键合至颜料颗粒表面的官能团特别优选为邻苯二甲酸基团。

[0030] 颜料种类和物理性质值

[0031] 关于构成自分散颜料的颜料(颜料种类),例如,可以使用如炭黑、碳酸钙和氧化钛等无机颜料,或如偶氮、酞菁和喹吖啶酮等有机颜料。这些当中,有利地使用炭黑或有机颜料,并且特别有利地使用炭黑作为颜料,因为与其它颜料相比炭黑在颗粒表面上具有较多的反应活性点,所以官能团的引入量容易增加。作为炭黑,可以使用诸如炉黑、灯黑、乙炔黑和槽法炭黑等任意的炭黑。

[0032] 炭黑的DBP吸油量有利地为50ml/100g以上且200ml/100g以下,更有利地为120ml/100g以上且170ml/100g以下,特别有利地为120ml/100g以上且150ml/100g以下。DBP吸油量可以通过遵循JIS K 6221或ASTM D 2414的方法来测量。这些方法是以下那些方法:其中将邻苯二甲酸二丁酯在搅拌下滴加至100g炭黑中,然后在最大扭矩的时间点测量邻苯二甲酸二丁酯的添加量。

[0033] 炭黑的根据BET法的比表面积有利地为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以下。根据BET法的比表面积可以通过遵循JIS K 6217或ASTM D 6556的方法来测量。这些方法是以下那些方法:其中将脱气的炭黑浸渍于液氮中,然后当达到平衡时测量炭黑的颗粒表面上吸附的氮量。

[0034] 炭黑的一次粒径有利地为10nm以上且40nm以下。炭黑通常以多个一次颗粒像葡萄串那样立体地连续这样的状态存在。一次粒径意指形成一个颜料颗粒的最小单位的炭黑(一次颗粒)的粒径。炭黑的一次粒径可以通过借助透射或扫描型电子显微镜在约100个点处观察和测量形成颜料颗粒的最小单位的炭黑的粒径、并且计算其算术平均值来求得。

[0035] 炭黑的平均粒径有利地为50nm以上且200nm以下。平均粒径意指作为普通存在形式的炭黑的粒径。在本发明中,平均粒径可以通过使用动态光散射型粒度分布测量装置等作为在体积基准的粒径分布中的50%累计值 $[D_{50}(\text{nm})]$ 来测量。

[0036] 有机颜料的一次粒径有利地为50nm以上且150nm以下。另外,有机颜料的平均粒径有利地为50nm以上且250nm以下。有机颜料的一次粒径和平均粒径的定义分别与炭黑的一次粒径和平均粒径的定义相同。

[0037] 当颜料具有过大或过小粒径时,通过胶体滴定的表面电荷量的测量可能受到粒径的影响。为了改善测量精确度且为了实现作为喷墨用墨的高水平的喷出性能,颜料优选具有60nm以上且120nm以下的平均粒径(D_{50})。颜料优选具有100nm以上且300nm以下的 D_{90} (体积基准的粒径分布中的90%累计值)。

[0038] 含量

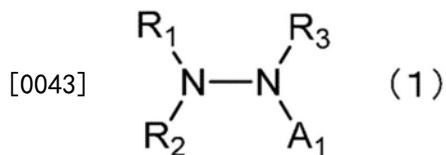
[0039] 在墨中,自分散颜料的含量(质量%)基于墨的总质量优选为0.10质量%以上且15.00质量%以下,且更优选为1.00质量%以上且10.00质量%以下。

[0040] 自分散颜料的生產方法

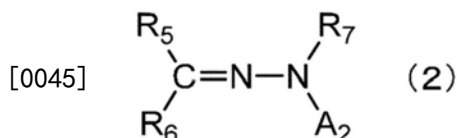
[0041] 自分散颜料的生產方法粗分类为氧化型和表面改性型。用于本发明的水性墨中的自分散颜料可以通过任一种方法来生产。

[0042] 氧化型的自分散颜料的生產方法可以示例为用如次氯酸等氧化剂氧化颜料的方法;在水中用臭氧氧化颜料的方法;和在臭氧处理之后用氧化剂氧化颜料的方法。表面改性型的自分散颜料的生產方法可以示例为用能够生成重氮盐的化合物、二氮烯化合物、取代

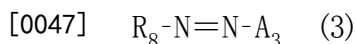
的三嗪化合物、或具有阴离子性基团的化合物作为处理剂来化学处理颜料的方法。用作处理剂的具有阴离子性基团的化合物的实例包括由通式(1)、(2)和(3)表示的化合物。当自分散颜料通过氧化来生产时,易受到氧化影响的官能团,如醛和酮,很可能在颜料颗粒表面的氧化期间生成。基于该原因,优选使用通过表面改性型生产方法生产的自分散颜料。特别地,该方法能够有效生产具有通过其它原子团键合至颜料颗粒表面的阴离子性基团的自分散颜料,因而是优选的。



[0044] (通式(1)中, R_1 、 R_2 和 R_3 相互独立地为氢原子、具有脂族基和芳族基中的至少一种的基团、羧酸酯基或 $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}_4$,条件是 R_1 、 R_2 和 R_3 不同时为氢原子, R_4 是羟基、或具有脂族基和芳族基中的至少一种的基团,和 A_1 选自由羧酸基,磺酸基,磷酸基,膦酸基,以及具有脂族基和芳族基中的至少一种且被选自由羧酸基、磺酸基、磷酸基和膦酸基组成的组中的至少一种亲水性基团取代的基团组成的组)



[0046] (通式(2)中, R_5 和 R_6 相互独立地为氢原子、具有脂族基和芳族基中的至少一种的基团、卤素原子、氰基、硝基、氨基、烷氧基、硫代烷氧基、酰基、羧酸酯基、芳氧基、羧酸基、磺酸基、磷酸基、或膦酸基,条件是 R_5 和 R_6 不同时为氢原子, R_7 是氢原子、具有脂族基和芳族基中的至少一种的基团、或羧酸酯基,和 A_2 选自由羧酸基,磺酸基,磷酸基,膦酸基,以及具有脂族基和芳族基中的至少一种且被选自由羧酸基、磺酸基、磷酸基和膦酸基组成的组中的至少一种亲水性基团取代的基团组成的组)



[0048] (通式(3)中, R_8 是氰基,或具有(i)选自由酯基、醚基、硫醚基、酮基和磺酰基组成的组中的至少一种基团和(ii)具有脂族基和芳族基中的至少一种的基团的原子团,和 A_3 表示具有脂族基和芳族基中的至少一种且被选自由羧酸基、磺酸基、磷酸基和膦酸基组成的组中的至少一种亲水性基团取代的基团)。

[0049] 通式(1)、(2)和(3)中,脂族基可以示例为烷基、烯基和炔基。烷基、烯基和炔基可以是任意的直链基团、支链基团和环状基团。直链或支链烷基、烯基或炔基优选具有约1至12的碳数。环状烷基、烯基或炔基可以是单环基团或多环基团,并且构成环的元素的数目优选为约3至8。脂族基的实例包括例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基等直链饱和烷基;例如异丙基、异丁基和2-乙基己基等支链饱和烷基;例如乙烯基、丙烯基和丁烯基等烯基;例如乙炔基、丙炔基和丁炔基等炔基;以及例如环丙基、环丁基、环戊基和环己基等脂环族基团。脂族基可以具有包括如氟原子、氯原子和溴原子等卤素原子以及羟基的取代基。

[0050] 通式(1)、(2)和(3)中,芳族基可以示例为芳基和杂芳基。芳基和杂芳基可以是单环基团或多环基团,并且构成环的元素的数目优选为约3至8。芳基的实例包括苯基、萘基、蒽基、菲基和联苯基。杂芳基的实例包括咪唑基、吡唑基、吡啶基、噻吩基和噻唑基。其中,例

如,优选苯基、萘基、蒽基、菲基、联苯基和吡啶基,更优选苯基和萘基。

[0051] 通式(1)、(2)和(3)中,具有脂族基和芳族基的基团可以示例为使如在上述中列举的那些基团彼此直接或通过典型的连接子结构(linker structure)如-O-、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、-N=N-、-SO-和-SO₂-结合的基团。为了提高官能团的亲水性,具有脂族基和芳族基的基团优选具有连接子结构。

[0052] 通式(1)和(2)中,羧酸酯基是其中如上述中列举的脂族基键合至羧酸的酯键-C(=O)-O-的基团。羧酸酯基的实例包括甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基和叔丁氧基羰基。羧酸酯基可以在反应期间经历酯水解以得到相应的亲水性基团(任选地得到盐或酸酐)。当在酸或碱的存在下进行加热或搅拌时,很可能引起酯水解。

[0053] 在通式(2)的R₅和R₆中,将说明卤素原子、烷氧基、硫代烷氧基、酰基、和芳氧基。卤素原子的实例包括氟原子、氯原子、和溴原子。烷氧基是其中如上述中列举的脂族基键合至醚键(-O-)的基团。烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、和叔丁氧基。硫代烷氧基是其中如上述中列举的脂族基键合至硫醚键(-S-)的基团。硫代烷氧基的实例包括硫代甲氧基、硫代乙氧基、硫代正丙氧基、硫代异丙氧基、硫代正丁氧基、和硫代叔丁氧基。酰基是其中如上述中列举的脂族基键合至羰基键(-C(=O)-)的基团。酰基的实例包括甲酰基、乙酰基、正丙酰基、和异丙酰基。芳氧基是其中如上述中列举的芳族基键合至醚键(-O-)的基团。芳氧基的实例包括苯氧基和萘氧基。

[0054] 通式(1)、(2)和(3)中,亲水性基团是选自羧酸基、磺酸基、磷酸基和膦酸基组成的组的至少一种基团。例如,这种亲水性基团可以是化学存在的盐形式或酸酐形式。当羧酸基、磺酸基、磷酸基和膦酸基形成盐时,这种基团上的至少一个质子被阳离子替换。阳离子的实例包括碱金属离子、铵离子和有机铵离子。碱金属离子的实例包括如锂离子、钠离子和钾离子等离子。有机铵离子包括如单至三烷基胺等脂族胺的阳离子;如单至三链烷醇胺等脂族醇胺的阳离子;及其盐。在水性墨中,盐可以离解为离子,但是方便起见表述为“盐”。

[0055] 在由通式(1)、(2)和(3)表示的化合物中,作为取代基的亲水性基团的数目理论上等于具有脂族基和芳族基中的至少一种的基团上存在的氢原子的数目。例如,作为取代基的亲水性基团的数目是甲基上1至3个,乙基上1至5个,苯基上1至5个,萘基上1至7个,蒽基上1至9个,吡啶基上1至4个。依赖于结构,实际上当具有脂族基和芳族基中的至少一种的单个基团用1至2个亲水性基团取代时,颜料可以自分散。

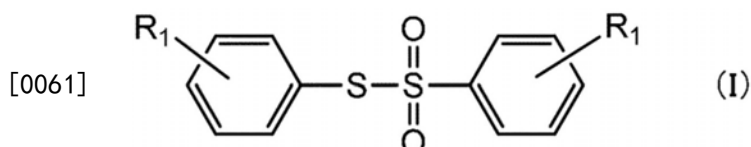
[0056] 表面电荷量

[0057] 直接或通过其它原子团键合至自分散颜料的颗粒表面的阴离子性基团的量可以以颜料的表面电荷量来测定。表面电荷量可以通过利用电位差的胶体滴定来测定。表面电荷量的值越大表明阴离子性基团的数目越多,值越小表明阴离子性基团的数目越少。自分散颜料的表面电荷量由相对于自分散颜料的1g固成分的量来表示。在后述实施例中,使用装备有流动电位滴定单元(PCD-500)的自动电位差滴定仪(商品名“AT-510”,由Kyoto Electronics Manufacturing制造)通过使用电位差的胶体滴定来测定颜料分散液中的自分散颜料的表面电荷量。作为滴定剂,使用甲基乙二醇壳聚糖。可选地,通过适当的方法从墨中提取的自分散颜料可以用于测定表面电荷量。

[0058] 自分散颜料优选具有0.025mmol/g以上且1.000mmol/g以下的表面电荷量 (mmol/g)。如果表面电荷量小于0.025mmol/g,则仅少量的官能团键合至颜料颗粒表面,并且颗粒表面上存在过多露出的疏水部。基于该原因,即使当含有由通式(I)表示的化合物时,露出的部分也未充分地覆盖,并且这会稍微降低墨的贮存稳定性的改善效果。如果表面电荷量大于1.000mmol/g,则许多官能团键合至颜料颗粒表面,因此存在许多阴离子性基团。这很可能使得颜料颗粒通过盐析而聚集。另外,不太可能发挥通过使用由通式(I)表示的化合物而得到的效果,并且这会稍微降低墨的贮存稳定性的改善效果。

[0059] 由通式(I)表示的化合物

[0060] 本发明的水性墨含有由通式(I)表示的化合物。



[0062] (通式(I)中,各 R_1 独立地表示氢原子或烷基。)

[0063] 通式(I)中,由 R_1 表示的烷基优选具有1以上且3以下的碳数。所述烷基的具体实例包括甲基、乙基、正丙基和异丙基。其中,优选甲基。2个 R_1 各自的取代位置优选为在对应的苯环上相对于硫原子的键合位置的对位。在由通式(I)表示的化合物当中,特别优选(苯基磺酰基)苯基硫醚((phenylsulfonyl)phenyl sulfide)和S-对甲苯基对甲苯硫代磺酸酯(S-p-tolyl p-toluenesulfonothioate)。

[0064] 在墨中,由通式(I)表示的化合物的含量优选由每单位质量(kg)的墨的摩尔数(mmol)来规定,这是因为优选的范围根据分子量而改变。具体地,由通式(I)表示的化合物在墨中的浓度(mmol/kg)优选为0.50mmol/kg以上且5.00mmol/kg以下。如果由通式(I)表示的化合物的含量小于0.50mmol/kg,则颜料颗粒表面不能被充分地覆盖,这会稍微降低墨的贮存稳定性的改善效果。如果由通式(I)表示的化合物的含量大于5.00mmol/kg,则过量的该化合物彼此相互作用从而很可能形成聚集体等,这会稍微降低墨的贮存稳定性的改善效果。

[0065] 由通式(I)表示的化合物可以通过包括原料化合物的氧化、还原和缩合的常规方法来合成。合成的产物可以通过液相色谱法或其它技术来进行分离和纯化,从而得到高纯度的化合物。由通式(I)表示的化合物不限于通过上述方法合成的化合物,并且也可使用商购可得的化合物。

[0066] 当由通式(I)表示的化合物与自分散颜料具有高亲和性时,该由通式(I)表示的化合物很可能更接近颜料颗粒表面,并且可以有效地覆盖露出的部分,这可以进一步改善墨的贮存稳定性。基于该原因,自分散颜料的官能团优选具有芳族基作为其它原子团。另外,键合至颜料颗粒表面的官能团优选为邻苯二甲酸基团。由通式(I)表示的化合物也具有苯环,因而当采用这样的组合时,自分散颜料的官能团和由通式(I)表示的化合物具有共同的结构,从而显示出高亲和性。

[0067] 盐、具有32以下的介电常数的水溶性有机溶剂

[0068] 水性墨可以含有(i)后述的盐、或(ii)具有32以下的介电常数的水溶性有机溶剂。当含有这种盐时,墨具有较高的离子浓度,因而自分散颜料形成松散的聚集体。具有低介电常数的水溶性有机溶剂显示出减少自分散颜料的阴离子性基团的离子解离的作用。墨含有

水,因而自分散颜料不聚集,而是形成松散的聚集体。当盐或具有32以下的介电常数的水溶性有机溶剂添加至墨中时,可以进一步改善要记录的图像的光学浓度。

[0069] 盐

[0070] 所述盐可以示例为通过将如下所述那样的阳离子和阴离子结合而构成的那些。阳离子为选自自由碱金属离子、铵离子和有机铵离子组成的组的至少一种阳离子。阴离子为选自自由 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 HCOO^- 、 $(\text{COO}^-)_2$ 、 COOH (COO^-)、 CH_3COO^- 、 C_2H_4 (COO^-) $_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 C_6H_4 (COO^-) $_2$ 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、和 H_2PO_4^- 组成的组的至少一种阴离子。

[0071] 碱金属离子的实例包括锂离子、钠离子和钾离子。有机铵离子的实例包括诸如甲胺和乙胺等具有1以上且3以下的碳数的烷基胺类的阳离子;以及诸如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺等具有1以上且4以下的碳数的链烷醇胺类的阳离子。

[0072] 通过将阳离子和阴离子结合构成的盐的实例包括 $(\text{M}_2)\text{Cl}$ 、 $(\text{M}_2)\text{Br}$ 、 $(\text{M}_2)\text{I}$ 、 $(\text{M}_2)\text{ClO}$ 、 $(\text{M}_2)\text{ClO}_2$ 、 $(\text{M}_2)\text{ClO}_3$ 、 $(\text{M}_2)\text{ClO}_4$ 、 $(\text{M}_2)\text{NO}_2$ 、 $(\text{M}_2)\text{NO}_3$ 、 $(\text{M}_2)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{M}_2)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{M}_2)\text{HCO}_3$ 、 $\text{HCOO}(\text{M}_2)$ 、 $(\text{COO}(\text{M}_2))_2$ 、 $\text{COOH}(\text{COO}(\text{M}_2))$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{M}_2)$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}(\text{M}_2))_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}(\text{M}_2)$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}(\text{M}_2))_2$ 、 $(\text{M}_2)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{M}_2)_2\text{HPO}_4$ 、和 $(\text{M}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$,其中 (M_2) 是单价阳离子。其中,例如,优选乙酸钠、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸铵、柠檬酸三钠、邻苯二甲酸钾和邻苯二甲酸铵。

[0073] 在墨中,所述盐的浓度(mmol/kg)基于墨的总质量优选为 2.00mmol/kg 以上且 100.00mmol/kg 以下,且更优选为 5.00mmol/kg 以上且 20.00mmol/kg 以下。除了上述盐以外,可以使用如氨基酸类、牛磺酸和甜菜碱化合物等分子内盐(intermolecular salt)。

[0074] 具有32以下的介电常数的水溶性有机溶剂

[0075] 在水性墨中,具有32以下的介电常数的水溶性有机溶剂的含量(质量%)基于墨的总质量优选为0.50质量%以上且20.00质量%以下,且更优选为2.00质量%以上且8.00质量%以下。

[0076] 水溶性有机溶剂和水的介电常数可以通过使用介电常数计(例如,商品名“BI-870”,由BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION制造)在10kHz的频率下来测定。在25℃的温度下为固体的水溶性有机溶剂的介电常数可以通过测量50质量%水溶液的介电常数并且根据下式(A)计算目标介电常数来确定。虽然“水溶性有机溶剂”通常意指液体,但在25℃(常温)下为固体的溶剂也包括在本发明的水溶性有机溶剂中。

$$[0077] \quad \epsilon_{\text{sol}} = 2\epsilon_{50\%} - \epsilon_{\text{水}} \quad (\text{A})$$

[0078] ϵ_{sol} :在25℃下固体水溶性有机溶剂的介电常数

[0079] $\epsilon_{50\%}$:在25℃下固体水溶性有机溶剂的50质量%水溶液的介电常数

[0080] $\epsilon_{\text{水}}$:水的介电常数

[0081] 通常用于水性墨中且在25℃下为固体的水溶性有机溶剂的具体实例包括1,6-己二醇、三羟甲基丙烷、乙烯脲、脲和具有1,000的数均分子量的聚乙二醇。

[0082] 在25℃下固体水溶性有机溶剂的介电常数由50质量%水溶液的介电常数计算的原因如下:在25℃下为固体且可用作水性墨的组分的一些水溶性有机溶剂难以得到具有大于50质量%的高浓度的水溶液。与此同时,具有10质量%以下的低浓度的水溶液的介电常数由水的介电常数占主导。因此,难以确定这样的水溶性有机溶剂的可能的(实际的)介电常数值。因此,本发明的发明人研究并发现,在25℃下为固体且可用于墨中的大多数水溶性

有机溶剂可以得到可测量的水溶液,并且计算出的介电常数与本发明的有利效果相一致。出于上述原因,在本发明中,在25℃下固体水溶性有机溶剂的介电常数意欲由50质量%水溶液的介电常数来计算。对于在25℃下为固体但在水中具有低溶解度且不能得到50质量%水溶液的水溶性有机溶剂,使用饱和浓度下的水溶液,并且介电常数根据上述 ϵ_{sol} 的计算而算出且便利地使用。

[0083] 具有32以下的介电常数的水溶性有机溶剂的具体实例包括N-甲基-2-吡咯烷酮(32)、三乙醇胺(32)、二甘醇(32)、1,4-丁二醇(31)、1,3-丁二醇(30)、1,2-丙二醇(29)、1,2,6-己三醇(29)、2-甲基-1,3-丙二醇(28)、2-吡咯烷酮(28)、1,5-戊二醇(27)、3-甲基-1,3-丁二醇(24)、3-甲基-1,5-戊二醇(24)、乙醇(24)、1-(羟甲基)-5,5-二甲基乙内酰胺(24)、三甘醇(23)、四甘醇(21)、具有200的数均分子量的聚乙二醇(19)、2-乙基-1,3-己二醇(19)、异丙醇(18)、1,2-己二醇(15)、正丙醇(12)、具有600的数均分子量的聚乙二醇(11)、三甘醇单丁基醚(10)、四甘醇单丁基醚(9)、1,6-己二醇(7)、和具有1,000的数均分子量的聚乙二醇(5) (括号内的值为25℃下的介电常数)。具有32以下的介电常数的水溶性有机溶剂优选具有比水低的25℃下的蒸气压。

[0084] 具有较低介电常数的水溶性有机溶剂根据其分子结构很可能影响自分散颜料的分散状态。基于该原因,例如,当使用具有10以下的介电常数且在常温下为液体的水溶性有机溶剂时,其含量(质量%)基于墨的总质量优选为0.50质量%以下,且更优选为0.10质量%以下。具体地,特别优选不使用具有10以下的介电常数且在常温下为液体的水溶性有机溶剂。具有10以下的介电常数且在常温下为液体的水溶性有机溶剂示例为二醇醚类。

[0085] 水系介质

[0086] 水性墨可含有为水与水溶性有机溶剂的混合溶剂的水系介质。作为水,优选使用去离子水或离子交换水。在水性墨中,水的含量(质量%)基于墨的总质量优选为50.00质量%以上且95.00质量%以下。

[0087] 水溶性有机溶剂可以是任意的的水溶性溶剂,并且例如,可以是醇、多元醇、聚二醇、二醇醚、含氮极性溶剂、或含硫极性溶剂。在墨中,水溶性有机溶剂(包括具有32以下的介电常数的水溶性有机溶剂)的含量(质量%)基于墨的总质量优选为5.00质量%以上且90.00质量%以下。该含量更优选为10.00质量%以上且50.00质量%以下。

[0088] 水溶性有机溶剂的具体实例(包括具有32以下的介电常数的水溶性有机溶剂的具体实例)包括例如甲醇(33)、乙醇(24)、正丙醇(12)、异丙醇(18)、正丁醇、仲丁醇和叔丁醇等具有1至4个碳原子的一元醇类;例如1,2-丙二醇(29)、1,3-丁二醇(30)、1,4-丁二醇(31)、1,5-戊二醇(27)、1,2-己二醇(15)、1,6-己二醇(7)、2-甲基-1,3-丙二醇(28)、3-甲基-1,3-丁二醇(24)、3-甲基-1,5-戊二醇(24)、和2-乙基-1,3-己二醇(19)等二元醇类;例如1,2,6-己三醇(29)、甘油(42)、三羟甲基丙烷(34)和三羟甲基乙烷等多元醇类;例如乙二醇(40)、二甘醇(32)、三甘醇(23)、四甘醇(21)、丁二醇、己二醇、和硫二甘醇等亚烷基二醇类;例如二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、三甘醇单乙基醚、三甘醇单丁基醚(10)、和四甘醇单丁基醚(9)等二醇醚类;例如具有200的数均分子量的聚乙二醇(19)、具有600的数均分子量的聚乙二醇(11)、具有1,000的数均分子量的聚乙二醇(5)、和聚丙二醇等具有200至1,000的数均分子量的聚亚烷基二醇类;例如2-吡咯烷酮(28)、N-甲基-2-吡咯烷酮(32)、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮(38)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-甲基吗啉、脲(110)、乙烯脲

(50)、三乙醇胺(32)、和1-羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲(24)等含氮化合物类;例如二甲基亚砷(49)和双(2-羟乙基砷)等含硫化合物类;和例如 γ -丁内酯(42)等环状醚类(括号内的值为25℃下的介电常数)。水溶性有机溶剂优选具有3以上的介电常数。水溶性有机溶剂优选具有比水低的25℃下的蒸气压。

[0089] 树脂

[0090] 水性墨可含有树脂。例如,出于(i)进一步使自分散颜料的分散状态稳定化和(ii)改善要记录的图像的耐擦拭性的目的,可以将树脂添加至墨中。即使当含有树脂时,由通式(I)表示的化合物具有高的疏水性和紧凑的分子尺寸,因而也基本上不认为其通过树脂防止被吸附至自分散颜料。在墨中,树脂的含量(质量%)基于墨的总质量优选为0.10质量%以上且10.00质量%以下,且更优选为1.00质量%以上且5.00质量%以下。

[0091] 作为树脂,优选具有阴离子性基团的树脂。树脂的具体实例包括丙烯酸系树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、脲醛树脂、多糖类和多肽类。其中,丙烯酸系树脂和聚氨酯树脂是优选的,因为容易实现墨的喷出稳定性。树脂的结构示例为嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物、以及它们的组合。

[0092] 水性墨中的树脂可以是水系介质中的溶解状态或水系介质中的作为树脂颗粒的分散状态。在本发明中,水溶性树脂是如下的树脂:当该树脂用与酸值当量的碱中和时不形成其粒径可以通过动态光散射法而测定的这样的颗粒。树脂优选具有30mg KOH/g以上且350mg KOH/g以下的酸值。树脂优选具有1,000以上且100,000以下,且更优选5,000以上且50,000以下的重均分子量(通过凝胶渗透色谱法求得的以聚苯乙烯换算的重均分子量)。

[0093] 染料

[0094] 水性墨为了调色等,除了包含自分散颜料以外,还可以包含染料作为着色材料。染料不限于特别种类。染料的具体实例包括直接染料、酸性染料、碱性染料、分散染料和食用染料,并且优选使用具有阴离子性基团的染料。染料骨架的具体实例包括偶氮、三苯基甲烷、酞菁、氮杂酞菁(azaphthalocyanine)、咕吨和蒽吡啶酮(anthrapyridone)。优选使用与自分散颜料具有共同的色相的染料,其中色相分类为黑色、青色、品红色、黄色、红色、蓝色和绿色。在墨中,染料的含量(质量%)基于墨的总质量优选为0.20质量%以上且8.00质量%以下,且更优选为0.50质量%以上且3.00质量%以下。

[0095] 其它添加剂

[0096] 根据需要,本发明的墨可含有各种添加剂,例如表面活性剂、pH调节剂、防锈剂、防腐剂、抗真菌剂、蒸发促进剂、抗氧化剂、还原抑制剂、蒸发促进剂和螯合剂。

[0097] 表面活性剂的实例包括阴离子性、阳离子性和非离子性表面活性剂。在墨中,表面活性剂的含量(质量%)基于墨的总质量优选为0.10质量%以上且5.00质量%以下,且更优选为0.10质量%以上且2.00质量%以下。

[0098] 作为表面活性剂,优选使用例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物、和乙炔二醇系化合物等非离子性表面活性剂。表面活性剂的疏水性基团很可能被吸附至自分散颜料的颗粒表面。因此,可以稳定地维持墨中自分散颜料的分散状态。这是因为表面活性剂当中的非离子性表面活性剂不具有离子性基团,因而不大可能与自分散颜料的官能团相互作用,但是很可能被吸附至颜料颗粒表面。即使当存在非离子性表面活性剂时,由通式(I)表示的化合物具有高的疏水性和紧凑的

分子尺寸,因而也很难认为其通过表面活性剂防止被吸附至自分散颜料。当使用离子性表面活性剂时,其含量(质量%)基于墨的总质量优选为0.10质量%以下,且更优选0.05质量%以下。具体地,特别优选不使用离子性表面活性剂。

[0099] 墨的物理性质

[0100] 本发明的水性墨是施加至喷墨系统的墨。因此,其物理性质值优选控制为适当的值。具体地,墨在25℃下的表面张力优选为10mN/m以上且60mN/m以下,且更优选20mN/m以上且60mN/m以下。更具体地,表面张力优选为30mN/m以上且50mN/m以下,且特别优选为30mN/m以上且40mN/m以下。墨在25℃下的粘度优选为1.0mPa·s以上且10.0mPa·s以下,更优选1.0mPa·s以上且5.0mPa·s以下,且特别优选1.0mPa·s以上且3.0mPa·s以下。墨在25℃下的pH优选为5.0以上且10.0以下。具体地,pH优选为6.0以上且8.5以下。当pH在该范围内时,改善自分散颜料的分散稳定性并且确保了由通式(I)表示的化合物的溶解性。因此,墨得到优异的贮存稳定性。

[0101] 反应液

[0102] 本发明的水性墨可以与反应液组合使用。反应液当与墨接触时引起自分散颜料聚集,并且含有反应剂。反应剂的实例包括例如多价金属离子和阳离子性树脂等阳离子性组分,以及有机酸。

[0103] 多价金属离子的实例包括例如 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 、和 Ba^{2+} 等二价金属离子;和例如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、和 Y^{3+} 等三价金属离子。为将多价金属离子添加至反应液,可以使用通过将多价金属离子与阴离子结合而构成的多价金属盐(其可以为水合物)。阴离子的实例包括例如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、和 H_2PO_4^- 等无机阴离子;和例如 HCOO^- 、 $(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{COOH}(\text{COO}^-)$ 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 、和 CH_3SO_3^- 等有机阴离子。当多价金属离子用作反应剂时,反应液中以多价金属盐换算的含量(质量%)基于反应液的总质量优选为1.00质量%以上且10.00质量%以下。

[0104] 阳离子性树脂的实例包括具有伯胺至叔胺结构的树脂和具有季铵盐结构的树脂。具体实例包括具有诸如乙烯胺、烯丙胺、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、亚乙基亚胺和胍等结构的树脂。为了改善在反应液中的溶解性,阳离子性树脂可以与酸性化合物组合使用,或者阳离子性树脂可以进行季铵化处理(quaternarization treatment)。当阳离子性树脂用作反应剂时,阳离子性树脂在反应液中的含量(质量%)基于反应液的总质量优选为1.00质量%以上且10.00质量%以下。

[0105] 含有有机酸的反应液在酸性区域(小于pH 7.0,优选pH 2.0至pH 5.0)中具有缓冲能力,因而使墨中的自分散颜料的阴离子性基团为酸形式,并且引起自分散颜料聚集。有机酸的实例包括例如甲酸、乙酸、丙酸、和丁酸等单羧酸及其盐;例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、马来酸、富马酸、衣康酸、癸二酸、二聚酸、和均苯四酸等二羧酸,及其盐和氢盐;例如柠檬酸、和偏苯三酸等三羧酸,及其盐和氢盐;和例如羟基琥珀酸、DL-苹果酸、和酒石酸等羟基羧酸,及其盐。形成盐的阳离子的实例包括如锂离子、钠离子和钾离子等碱金属离子;铵离子;和有机铵离子。在反应液中,有机酸的含量(质量%)基于反应液的总质量优选为1.00质量%以上且40.00质量%以下。

[0106] 除了反应剂之外,反应液可含有与作为水性墨中可用的组分在上述中例举的那些基本上相同的水、水溶性有机溶剂和其它添加剂等。

[0107] 透明墨

[0108] 本发明的水性墨也可以与不含有着色材料的透明墨组合使用。将透明墨施加至用含有着色材料的墨记录的图像上。例如,为了改善用含有着色材料的墨记录的图像的性能(光泽性、和耐擦拭性等)而使用透明墨。透明墨不含有着色材料,但是可含有与作为可用于水性墨中的组分在上述中列举的那些基本上相同的水、水溶性有机溶剂和其它添加剂等。

[0109] 墨盒

[0110] 本发明的墨盒包括墨和贮存墨的墨贮存部。墨贮存部中贮存的墨是本发明上述的墨。图1是示出本发明的墨盒的实施方案的示意性截面图。如图1中所示,墨盒的底面具有用于将墨供给至记录头的墨供给口12。墨盒的内部是用于贮存墨的墨贮存部。墨贮存部包括墨贮存室14和吸收体贮存室16,并且墨贮存室14和吸收体贮存室16通过连通孔18而彼此连通。吸收体贮存室16与墨供给口12连通。墨贮存室14贮存液体墨20。吸收体贮存室16贮存浸渍有墨以保持墨的吸收体22和24。墨贮存部不必须具有贮存液体墨的墨贮存室,并且可以是其中贮存的全部墨通过吸收体来保持的部分。墨贮存部不必须具有吸收体,并且可以是贮存全部为液体状态的墨的部分。墨贮存部可以与记录头集成而形成墨盒。

[0111] 喷墨记录方法

[0112] 本发明的喷墨记录方法是其中上述本发明的墨从喷墨记录头喷出从而在记录介质上记录图像的方法。喷墨系统示例为将机械能施加至墨的系统和将热能施加至墨的系统。在本发明中,特别优选采用将热能施加至墨以喷出墨的系统。除了使用本发明的墨以外,该喷墨记录方法可以包括已知的步骤。

[0113] 图2A和2B是示出用于本发明的喷墨记录方法的示例性喷墨记录设备的示意图;图2A是喷墨记录设备的主要部分的立体图;图2B是头盒的立体图。喷墨记录设备包括用于输送记录介质32的输送单元(未示出)和滑架轴(carriage shaft)34。在滑架轴34上,可以放置头盒36。头盒36包括记录头38和40,并且以放置墨盒42而构造。在头盒36沿着滑架轴34以主扫描方向输送的同时,墨(未示出)从记录头38和40朝向记录介质32喷出。然后记录介质32通过输送单元(未示出)沿副扫描方向输送,由此图像记录在记录介质32上。

[0114] 实施例

[0115] 下面参考实施例和比较例进一步详细地描述本发明,但是本发明在不偏离本发明的范围的情况下不意欲局限于以下实施例。“份”和“%”的组分量都基于质量,除非另有注明。

[0116] 颜料分散液的制备

[0117] (自分散颜料的表面电荷量的测量方法)

[0118] 使用装备有流动电位滴定单元(PCD-500)的自动电位差滴定仪(商品名“AT-510”,由Kyoto Electronics Manufacturing制造)通过使用甲基乙二醇壳聚糖作为滴定剂的电位滴定而测定颜料分散液中的自分散颜料的表面电荷量。

[0119] 颜料分散液1

[0120] 将通过使5.0g浓盐酸溶解于5.5g水中制备的溶液冷却至5℃,并且将1.6g的4-氨基邻苯二甲酸(处理剂)添加至该溶液中。将容纳该溶液的容器放在冰浴中,并且向被搅拌以维持10℃以下的温度的溶液中,添加通过使1.8g亚硝酸钠溶解于9.0g 5℃的离子交换水中制备的溶液。在搅拌15分钟之后,在搅拌下添加6.0g颜料(炭黑,商品名“NIPex 170IQ”,

由Orion Engineered Carbons制造,BET比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$,DBP吸油量为 $135\text{ml}/100\text{g}$),并且将整体进一步搅拌15分钟,得到浆料。将所得浆料通过滤纸(商品名“标准滤纸No.2”,由ADVANTEC制造)过滤,并且将颗粒用水彻底洗涤且在 110°C 下的烘箱中干燥。作为抗衡离子的钠离子通过离子交换法用钾离子替换,然后添加适当量的离子交换水以调节颜料含量,得到具有15.0%的颜料含量的颜料分散液1。颜料分散液1中的自分散颜料具有 $0.340\text{mmol}/\text{g}$ 的表面电荷量。

[0121] 颜料分散液2

[0122] 将通过使5.0g浓盐酸溶解于5.5g水中制备的溶液冷却至 5°C ,并且将1.6g的4-氨基邻苯二甲酸(处理剂)添加至该溶液中。将容纳该溶液的容器放在冰浴中,并且向被搅拌以维持 10°C 以下的温度的溶液中,添加通过使1.8g亚硝酸钠溶解于9.0g 5°C 的离子交换水中制备的溶液。在搅拌15分钟之后,在搅拌下添加6.0g颜料(炭黑,商品名“NIPex 170IQ”,由Orion Engineered Carbons制造,BET比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$,DBP吸油量为 $135\text{ml}/100\text{g}$),并且将整体进一步搅拌15分钟,得到浆料。然后添加 $8\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钾水溶液以将液体pH调节为10,得到分散液。超滤设备(商品名“RP-2100”,由Eyela制造)和过滤器(铅笔形状的组件“SAP-0013”,由Asahi Kasei Chemicals制造)用于从分散液中除去杂质来纯化。通过以下过程进行纯化:将分散液用超滤设备浓缩至20mL(去除180mL滤液);然后添加180mL离子交换水以稀释分散液;将该操作重复4次;并且确认滤液具有 $50\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下的导电率。作为抗衡离子的钠离子通过离子交换法用铵离子替换。在离子交换之后,将液体在5,000rpm的转速下离心分离30分钟从而除去粗颗粒,然后添加适当量的离子交换水以调节颜料含量,得到具有15.0%的颜料含量的颜料分散液2。颜料分散液2中的自分散颜料具有 $0.340\text{mmol}/\text{g}$ 的表面电荷量。

[0123] 颜料分散液3

[0124] 除了将颜料变为C.I.颜料蓝15:3(商品名“Heliogen Blue D7079”,由BASF制造)以外,以与颜料分散液1的制备相同的方式来制备具有15.0%的颜料含量的颜料分散液3。颜料分散液3中的自分散颜料具有 $0.190\text{mmol}/\text{g}$ 的表面电荷量。

[0125] 颜料分散液4

[0126] 在容量为400mL的容器(由Aimex制造)中,放入并混合18.0g颜料、180g离子交换水和 $1.0\text{mmol}/\text{g}$ 处理剂(相对于颜料的量)。作为颜料,使用炭黑(商品名“NIPex 170IQ”,由Orion Engineered Carbons制造,BET比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$,DBP吸油量为 $135\text{ml}/100\text{g}$)。作为处理剂,使用4-(2-叔丁氧羰基胍基)邻苯二甲酸(由Sumika Technoservice制造)。该处理剂是由通式(1)表示的化合物,其中 R_1 和 R_3 是氢原子, R_2 是叔丁基羧酸酯基,和 A_1 是3,4-二羧基苯基。添加 $8\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钾水溶液以将液体pH调节为3,然后将液体在 25°C 下以2,000rpm的转速搅拌12小时。然后添加 $8\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钾水溶液以将液体pH调节为10,得到分散液。超滤设备(商品名“RP-2100”,由Eyela制造)和过滤器(铅笔形状的组件“SAP-0013”,由Asahi Kasei Chemicals制造)用于从分散液中除去杂质来纯化。通过以下过程进行纯化:将分散液用超滤设备浓缩至20mL(去除180mL滤液);然后添加180mL离子交换水以稀释分散液;将该操作重复4次;并且确认滤液具有 $50\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下的导电率。在纯化之后,将液体在5,000rpm的转速下离心分离30分钟从而除去粗颗粒,得到具有10.0%的颜料含量的颜料分散液4。颜料分散液4中的自分散颜料具有 $0.260\text{mmol}/\text{g}$ 的表面电荷量。

[0127] 颜料分散液5

[0128] 作为材料,准备4-氨基邻苯二甲酸(由Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)和对苯磺酰氯(由Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)。对苯磺酰氯是4-氨基邻苯二甲酸的2倍量(摩尔比)。这些准备的材料用于根据国际公布No.WO 2001/002351中的记载来得到4-(1,2-双苯基磺酰基胍基)邻苯二甲酸。该化合物是由通式(1)表示的化合物,其中 R_1 是氢原子, R_2 和 R_3 是苯基磺酰基,和 A_1 是3,4-二羧基苯基。除了将处理剂变为4-(1,2-双苯基磺酰基胍基)邻苯二甲酸以外,进行与颜料分散液4相同的过程,得到具有15.0%的颜料含量的颜料分散液5。颜料分散液5中的自分散颜料具有0.250mmol/g的表面电荷量。

[0129] 颜料分散液6

[0130] 除了将处理剂变为丙酮3,4-二羧基苯腈(由WDB Functional Chemistry制造)以外,以与颜料分散液4相同的方式来制备具有15.0%的颜料含量的颜料分散液6。该处理剂是由通式(2)表示的化合物,其中 R_5 和 R_6 各自是甲基, R_7 是氢原子,和 A_2 是3,4-二羧基苯基。颜料分散液6中的自分散颜料具有0.240mmol/g的表面电荷量。

[0131] 颜料分散液7

[0132] 除了将处理剂变为4-(苯基磺酰基偶氮)邻苯二甲酸(由WDB Functional Chemistry制造)以外,以与颜料分散液4相同的方式来制备具有15.0%的颜料含量的颜料分散液7。该处理剂是由通式(3)表示的化合物,其中 R_8 是苯基磺酰基,和 A_3 是3,4-二羧基苯基。颜料分散液7中的自分散颜料具有0.250mmol/g的表面电荷量。

[0133] 颜料分散液8

[0134] 参考日本专利申请特开No.2003-535949中的“实施例3”的记载,颜料的颗粒表面用臭氧气体氧化从而制备自分散颜料。具体地,将颜料首先预分散于离子交换水中,然后用臭氧处理6小时。作为颜料,使用炭黑(商品名“NIPex170IQ”,由Orion Engineered Carbons制造,BET比表面积为200m²/g,DBP吸油量为135ml/100g)。接下来,在添加氢氧化钾以将混合物的pH调节为约7的同时,将混合物用液-液碰撞型分散机循环3小时。添加适当量的离子交换水以调节颜料含量,得到具有10.0%的颜料含量的颜料分散液8。颜料分散液8中的自分散颜料具有0.320mmol/g的表面电荷量。

[0135] 颜料分散液9

[0136] 含有通过用氧化剂氧化颜料(炭黑)的颗粒表面生产的自分散颜料的商购可得的颜料分散液(商品名“BONJET BLACK CW-1”,由Orient Chemical Industries制造)用作颜料分散液9。颜料分散液9具有20.0%的颜料含量,并且自分散颜料具有0.330mmol/g的表面电荷量。

[0137] 颜料分散液10

[0138] 含有通过用氧化剂氧化颜料(炭黑)的颗粒表面生产的自分散颜料的商购可得的颜料分散液(商品名“Aqua-Black 162”,由Tokai Carbon制造)用作颜料分散液10。颜料分散液10具有19.0%的颜料含量,并且自分散颜料具有0.320mmol/g的表面电荷量。

[0139] 颜料分散液11

[0140] 将通过使5.0g浓盐酸溶解于5.5g水中制备的溶液冷却至5℃,并且将0.16g的4-氨基邻苯二甲酸(处理剂)添加至该溶液中。将容纳该溶液的容器放在冰浴中,并且向被搅拌以维持10℃以下的温度的溶液中,添加通过使0.18g亚硝酸钠溶解于9.0g 5℃的离子交换

水中制备的溶液。在搅拌15分钟之后,在搅拌下添加6.0g颜料(炭黑,商品名“NIPex 170IQ”,由Orion Engineered Carbons制造,BET比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$,DBP吸油量为 $135\text{ml}/100\text{g}$),并且将整体进一步搅拌2分钟。添加氢氧化钾水溶液以猝灭通过该处理剂与亚硝酸钠的反应生成的重氮化合物。之后,进行与颜料分散液1相同的过程,得到具有15.0%的颜料含量的颜料分散液11。颜料分散液11中的自分散颜料具有 $0.020\text{mmol}/\text{g}$ 的表面电荷量。

[0141] 颜料分散液12

[0142] 除了颜料添加之后的搅拌时间是2分钟以外,以与颜料分散液11中相同的方式来制备具有15.0%的颜料含量的颜料分散液12。颜料分散液12中的自分散颜料具有 $0.025\text{mmol}/\text{g}$ 的表面电荷量。

[0143] 颜料分散液13

[0144] 除了将2.0g的5-氨基-1,2,3-苯三羧酸用作处理剂以外,在烘箱中干燥之前,进行与颜料分散液1相同的过程。然后,2.0g的5-氨基-1,2,3-苯三羧酸用于重复相同的处理。该处理重复4次,然后进行与颜料分散液1相同的过程,得到具有15.0%的颜料含量的颜料分散液13。颜料分散液13中的自分散颜料具有 $1.000\text{mmol}/\text{g}$ 的表面电荷量。

[0145] 颜料分散液14

[0146] 除了使用处理剂的处理重复8次以外,以与颜料分散液13中相同的方式来制备具有15.0%的颜料含量的颜料分散液14。颜料分散液14中的自分散颜料具有 $1.050\text{mmol}/\text{g}$ 的表面电荷量。

[0147] 颜料分散液15

[0148] 首先,将20.0份颜料、8.0份丙烯酸系树脂(商品名“Joncryl 683”,由BASF制造,酸值为 $160\text{mg KOH}/\text{g}$)、1.0份氢氧化钾、和71.0份离子交换水混合以得到混合物。作为颜料,使用炭黑(商品名“NIPex 170IQ”,由Orion Engineered Carbons制造,BET比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$,DBP吸油量为 $135\text{ml}/100\text{g}$)。将所得混合物与玻璃珠一起放入油漆搅拌器中并且分散8小时。将所得混合物进行离心分离以除去粗颗粒,然后将未被吸附至颜料的树脂通过超滤除去,并且添加离子交换水。将所得液体通过孔径为 $3.0\mu\text{m}$ 的微滤器(由Fujifilm制造)进行压滤,然后将氢氧化钾水溶液用于调节pH。添加适当量的离子交换水以调节颜料含量,得到具有15.0%的颜料含量和6.0%的丙烯酸系树脂含量的颜料分散液15。颜料分散液15中通过树脂分散的颜料具有 $0.39\text{mmol}/\text{g}$ 的表面电荷量。

[0149] 颜料分散液16

[0150] 首先,将20.0份颜料、4.0份萘磺酸钠甲醛缩合物(商品名“DEMOL N”,由Kao制造)、和76.0份离子交换水混合以得到混合物。除了使用上述混合物以外,进行与颜料分散液15相同的过程,得到具有15.0%的颜料含量和3.0%的萘磺酸钠甲醛缩合物含量的颜料分散液16。颜料分散液16中通过分散剂分散的颜料具有 $0.33\text{mmol}/\text{g}$ 的表面电荷量。表面电荷量通过硫的元素分析值的换算来计算。

[0151] 树脂水溶液的制备

[0152] 在容量为200mL的烧杯中,放入10.0份丙烯酸系树脂(商品名“Joncryl683”,由BASF制造)、1.0份氢氧化钾和70.0份离子交换水且在 50°C 下搅拌2小时,并且树脂溶解。将溶液通过孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的微滤器(由Fujifilm制造)进行压滤,然后添加氢氧化钾水溶液以调节pH。进一步添加适当量的离子交换水,得到具有10.0%的丙烯酸系树脂含量的树脂水

溶液。

[0153] 墨的制备

[0154] 将表1的上段中示出的各组分(单位:%)混合并充分搅拌,并且将混合物通过孔径为 $2.5\mu\text{m}$ 的膜滤器(商品名“HDCII Filter”,由Pall制造)进行压滤,得到对应的墨。离子交换水的量是使各组分的总量为100.00%这样剩余的量。在表1中,“Acetylenol E100”是由Kawaken Fine Chemicals制造的非离子性表面活性剂(乙炔二醇的环氧乙烷加成物)的商品名。水溶性有机溶剂后缀的括号内的数值是对应的水溶性有机溶剂的介电常数。在表1的下段中,示出由通式(I)表示的化合物的浓度A(mmol/kg)。

[0155] 表1:墨的组成和性能

[0156]

	实施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
颜料分散液1	20.00							20.00	20.00	20.00	
颜料分散液2		20.00									
颜料分散液3			20.00								
颜料分散液4				30.00							
颜料分散液5					30.00						
颜料分散液6						30.00					
颜料分散液7							30.00				
颜料分散液8											30.00
颜料分散液9											
颜料分散液10											
颜料分散液11											
颜料分散液12											
颜料分散液13											
颜料分散液14											
颜料分散液15											
颜料分散液16											
C.I.直接蓝199									0.30		
C.I.酸性黑1											
(苯基磺酰基)苯基硫醚	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025		0.025
S-对甲苯基对甲苯硫代磺酸酯										0.025	
苯甲酸苯酯											
二苯二硫											
S-甲基硫代苯磺(S-Methyl benzenethiosulfone)											
二苯基砷											
邻苯二甲酸铵	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硫酸钾											
甘油(42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
三羟甲基丙烷(34)											
二甘醇(32)											
2-吡咯烷酮(28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
三甘醇(23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-己二醇(15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
树脂水溶液								15.00	15.00		
Acetylenol E100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
离子交换水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
通式(I)的浓度A(mmol/kg)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.90	1.00

[0157] 表1 (续)

	实施例										
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
颜料分散液1							20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
颜料分散液2											
颜料分散液3											
颜料分散液4											
颜料分散液5											
颜料分散液6											
颜料分散液7											
颜料分散液8											
颜料分散液9	15.00										
颜料分散液10		15.79									
颜料分散液11			20.00								
颜料分散液12				20.00							
颜料分散液13					20.00						
颜料分散液14						20.00					
颜料分散液15											
颜料分散液16											
C.I.直接蓝199											
C.I.酸性黑1											
(苯基磺酰基)苯基硫醚	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.012	0.014	0.120	0.130	0.025
S-对甲基苯基对甲苯硫代磺酸酯											
苯甲酸苯酯											
二苯二硫											
S-甲基硫代苯磺											
二苯基磺											
邻苯二甲酸铵	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
硫酸钾											
甘油(42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
三羟甲基丙烷(34)											
二甘醇(32)											
2-吡咯烷酮(28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
三甘醇(23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-己二醇(15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
树脂水溶液											
Acetylenol E100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
离子交换水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
通式(I)的浓度A (mmol/kg)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.48	0.56	4.79	5.19	1.00

[0159] 表1 (续)

[0160]

	实施例									参考例	
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	1	2
颜料分散液1	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00			
颜料分散液2											
颜料分散液3											
颜料分散液4											
颜料分散液5											
颜料分散液6											
颜料分散液7											
颜料分散液8									30.00		
颜料分散液9											
颜料分散液10											
颜料分散液11											
颜料分散液12											
颜料分散液13											
颜料分散液14											
颜料分散液15										20.00	20.00
颜料分散液16											
C.I.直接蓝199											
C.I.酸性黑1											
(苯基磺酰基)苯基硫醚	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025		0.025	
S-对甲基苯基对甲苯硫代磺酸酯									0.013		
苯甲酸苯酯											
二苯二硫											
S-甲基硫代苯磺											
二苯基砷											
邻苯二甲酸铵		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20			0.20	0.20
硫酸钾	0.16										
甘油(42)	12.00	20.00						12.00	20.00	12.00	12.00
三羟甲基丙烷(34)			20.00					8.00			
二甘醇(32)				20.00							
2-吡咯烷酮(28)	2.00				20.00					2.00	2.00
三甘醇(23)	5.00					20.00	15.00			5.00	5.00
1,2-己二醇(15)	1.00						5.00			1.00	1.00
树脂水溶液											
Acetylenol E100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		0.15	0.15
离子交换水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
通式(I)的浓度A (mmol/kg)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.47	1.00	0.00

[0161] 表1 (续)

[0162]

	比较例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
颜料分散液1	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00				45.00	30.00
颜料分散液2											
颜料分散液3									20.00		
颜料分散液4											
颜料分散液5											
颜料分散液6											
颜料分散液7											
颜料分散液8											
颜料分散液9											
颜料分散液10											
颜料分散液11											
颜料分散液12											
颜料分散液13											
颜料分散液14											
颜料分散液15											
颜料分散液16							20.00	20.00			
C.I.直接蓝199											
C.I.酸性黑1						0.30					
(苯基磺酰基)苯基硫醚								0.025			
S-对甲基苯基对甲苯硫代磺酸酯											
苯甲酸苯酯		0.020									
二苯二硫			0.020								
S-甲基硫代苯磺				0.020							
二苯基磺					0.020						
邻苯二甲酸铵	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20		
硫酸钾											1.00
甘油(42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	10.00	6.00
三羟甲基丙烷(34)											6.00
二甘醇(32)											6.00
2-吡咯烷酮(28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00		
三甘醇(23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
1,2-己二醇(15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		
树脂水溶液											
Acetylenol E100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.10	0.20
离子交换水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
通式(I)的浓度A (mmol/kg)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00

[0163] 评价

[0164] 计数上述制备的各墨中的粗颗粒的数目 $D_{ini} (\times 10^7)$ 。计数之后,将墨放在密闭容器中,并且在80℃的温度下贮存一个月,然后计数墨中的粗颗粒的数目 $D_{aft} (\times 10^7)$ 。墨中的粗颗粒的数目(具有500nm以上的粒径的颗粒的数目)通过使用颗粒计数型粒度分布分析仪(商品名“Accusizer 780APS”,由Particle Sizing Systems制造)来测定。粗颗粒的变化率C根据以下等式来计算,并且评价墨的贮存稳定性。在本发明中,具有3.0以下的变化率的样

品视为可接受的水平,具有大于3.0的变化率的样品视为不可接受的水平。变化率C越小表明墨的贮存稳定性越好。在本发明中,确定具有3.0以下的变化率C的样品具有充分的可应用于喷墨记录方法的贮存稳定性。评价结果示于表2中。

[0165] 变化率 $C = D_{\text{aft}} / D_{\text{ini}}$

[0166] 光学浓度

[0167] 将上述得到的各墨填充在墨盒中,并且将墨盒设置在装备有通过热能喷出墨的记录头的喷墨记录设备(商品名“PIXUS MP480”,由Canon制造)中。在实施例中,在将具有 $25\text{ng} \pm 10\%$ 重量的墨施涂在 $1/600$ 英寸 $\times 1/600$ 英寸的单位区域的条件下记录的实心图像定义为“100%的记录任务”。将具有100%的记录任务的实心图像($2\text{cm} \times 2\text{cm}/\text{行}$)记录在记录介质(普通纸,商品名“Canon Plain Paper, White SW-101”,由Canon制造)上。记录后一天,使用反射浓度计(商品名“Macbeth RD-918”,由Macbeth制造)来测定实心图像的光学浓度,并且基于以下基准来评价图像的光学浓度。在本发明中,评价为“A”或“B”的样品视为可接受的水平,并且评价为“C”的样品视为不可接受的水平。评价结果示于表2中。

[0168] A:光学浓度为1.50以上。

[0169] B:光学浓度为不小于1.40且小于1.50。

[0170] C:光学浓度为小于1.40。

[0171] 表2:评价结果

[0172]

		D_{ini} (*10 ⁷)	D_{aft} (*10 ⁷)	变化率C (%)	光学浓度
实施例	1	4.0	5.5	1.4	A
	2	3.6	4.7	1.3	A
	3	40.0	91.0	2.3	B
	4	3.8	5.9	1.6	A
	5	3.0	4.2	1.4	A
	6	4.3	6.4	1.5	A
	7	6.0	10.0	1.7	A
	8	6.1	10.3	1.7	A
	9	6.1	17.0	2.8	A
	10	3.2	4.6	1.4	A
	11	4.2	8.9	2.1	A
	12	6.0	15.0	2.5	A
	13	5.0	13.0	2.6	A
	14	4.6	12.0	2.6	A
	15	4.7	11.0	2.3	A
	16	4.5	9.2	2.0	A
	17	4.2	11.0	2.6	A
	18	4.0	9.0	2.3	A
	19	4.0	8.1	2.0	A
	20	4.0	8.2	2.1	A
	21	4.0	9.1	2.3	A
	22	3.5	4.8	1.4	A
	23	3.3	4.8	1.5	A
	24	4.0	4.9	1.2	A
	25	4.0	5.3	1.3	A
	26	4.0	8.2	2.1	A
	27	4.2	9.5	2.3	A
	28	4.5	11.0	2.4	A
	29	4.8	12.0	2.5	A
	30	3.6	4.4	1.2	B
	31	4.2	7.9	1.9	B
参考例	1	4.0	6.2	1.6	C
	2	4.0	7.5	1.9	C
比较例	1	4.1	15.0	3.7	A
	2	4.0	14.0	3.5	A
	3	4.1	21.0	5.1	A
	4	4.3	14.0	3.3	A
	5	4.2	15.0	3.6	A
	6	4.1	15.0	3.7	A
	7	4.0	7.1	1.8	C
	8	4.0	6.5	1.6	C
	9	42.0	250.0	6.0	A
	10	4.2	13.5	3.2	A
	11	6.0	32.0	5.3	A

[0173] 虽然已参考示例性的实施方案描述了本发明,但要理解本发明不局限于所公开的示例性的实施方案。所述权利要求的范围应符合最宽泛的解释,以涵盖所有此类改变以及等同的结构和功能。

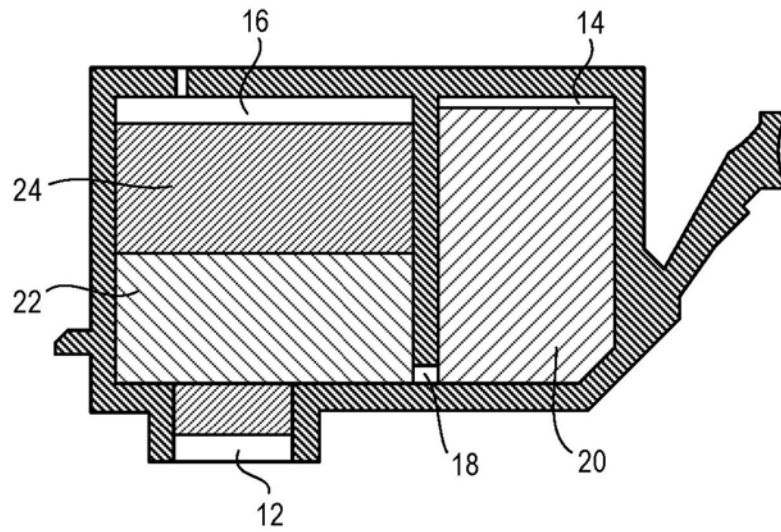


图1

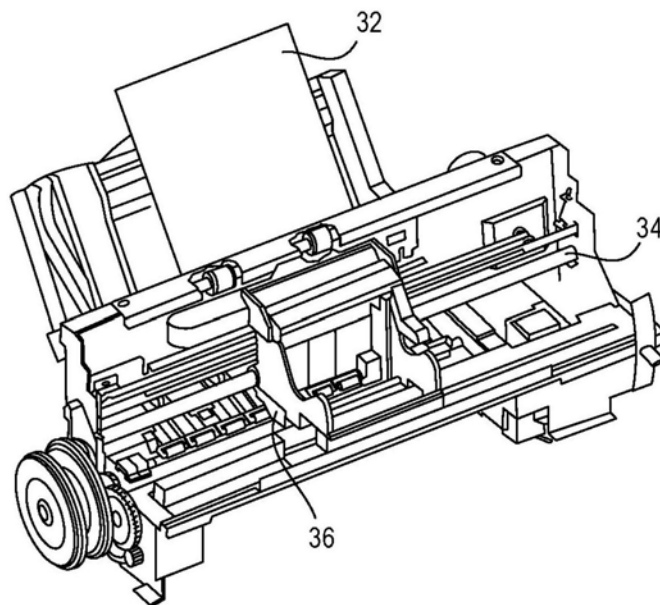


图2A

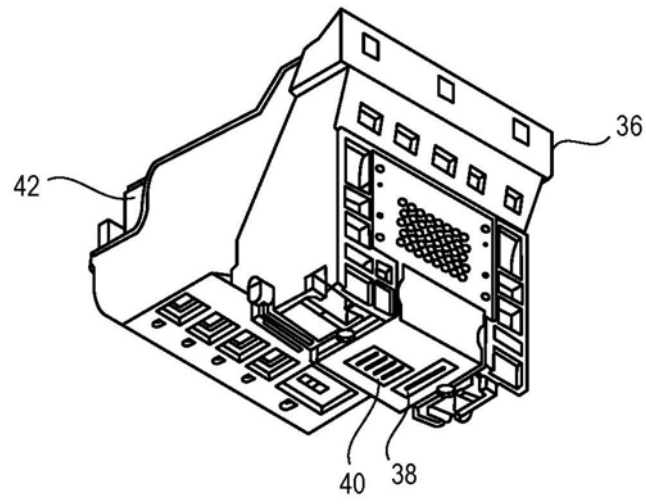


图2B