[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C09D 11/00
B41J 2/01

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94101931.4

[45]授权公告日 2001 年 3 月 7 日

[11]授权公告号 CN 1062883C

[22]申请日 1994.2.26 [24]颁证日 2000.12.1

[21]申请号 94101931.4

[30]优先权

[32]1993.2.26 [33]JP [31]61333/1993

[32]1993.6.24 [33]JP [31]153632/1993

[32]1993.9.30 [33]JP [31]244963/1993

[32]1993.10.1 [33]JP [31]267814/1993

[32]1993.11.29 [33]JP [31]298201/1993

[73]专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 真船久美子 荣田毅 村井启一
服部能史 山本真由美 西胁理
潼泽吉久 山本高夫 永岛聪
殿垣雅彦 佐藤真一 葛城隆司
真田干雄 寺冈恒 斋藤绘理子

[56]参考文献

EP－A－0415581 1991. 3. 1 C09D11/00

[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

审查员 殷朝辉

权利要求书 8 页 说明书 84 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 油墨、喷墨式记录方法和使用该油墨的机器

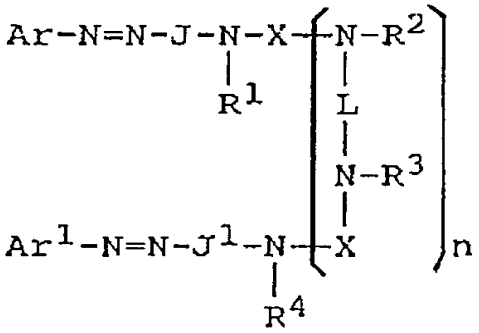
[57]摘要

公开了一种油墨，它包括一种调色材料和一种将该调色材料溶于其中的液体介 质，其中，油墨包括一种具有至少一种铵离子作为抗衡离子的染料和一种无机 或有机酸的铵盐。

ISSN1008-4274

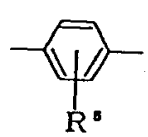
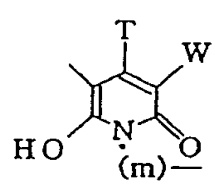
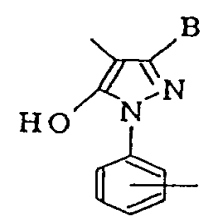
权 利 要 求 书

1. 含一种着色材料和一种该着色材料在其中溶解的液体介质的油墨，其中该油墨含有至少一种染料，其中由以下结构式(b)－(e)表示的每一种化合物中的至少一个－COOH 或－COSH 能与一个铵离子成盐；一种有机伯至叔醇胺；以及一种选自脲、硫脲、亚乙基脲、烷基脲、烷基硫脲、二烷基脲和二烷基硫脲的含氮化合物：



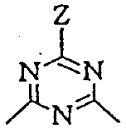
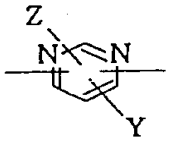
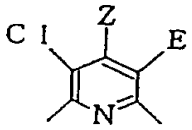
(b)

其中，Ar 和 Ar^1 分别独立地为芳基或取代的芳基，至少其中之一具有一个选自－COOH 和－COSH 的取代基，J 和 J^1 独立地为下式所示的基团：

(1)  ，(2)  或 (3) 

其中，R^5 为选自氢原子、烷基、取代烷基、烷氧基、卤原子、

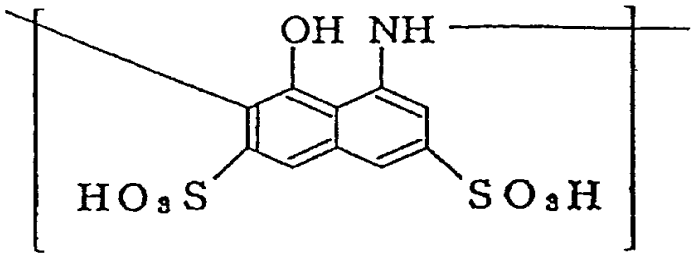
氰基、脲基和 $NHCOR^6$ 的一个原子或基团，而 R^6 为一个氢原子、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、芳烷基或取代的芳烷基，T 为一个烷基，W 为选自氢原子、氰基、$-CONR^{10}R^{11}$、吡啶 和 -COOH 的一个原子或基团，m 为一个 C_{2-8} 的亚烷基链，B 为一个氢原子、烷基或 -COOH，R^1、R^2、R^3、R^4、R^{10} 和 R^{11} 独立地为一个氢原子、烷基或取代的烷基，L 为一个二价的有机键合基团，n 为 0 或 1，X 是一个羰基或一个下式基团：

(4)  ，(5)  或 (6) 

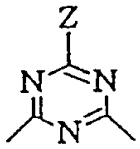
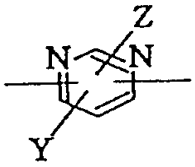
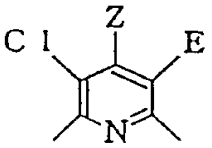
其中，Z 是 OR^7、SR^7 或 NR^8R^9，Y 是一个氢原子、氯原子或氰基，E 是一个氯原子或氰基，R^7、R^8 和 R^9 独立地为一个氢原子、链烯基、取代的链烯基、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、芳烷基或取代的芳烷基，或 R^8 和 R^9 与它们所键合的 N 原子共同形成一个 5 或 6 元环，其条件是，当其上不含有 SO_3H 时，染料(b)具有至少两个选自 -COOH 和 -COSH 的基团，或当染料(b)含有一个或多个 SO_3H 基时，其带有与 SO_3H 基数量相同的、选自 -COOH 和 COSH 的基团；

$$Ar^2-N=N-J^2-X^1-(NR^{12}-L^1-NR^{13}-X^1)_n-J^2-N=N-Ar^3 \qquad (c)$$

其中 J^2 为一个下式基团：



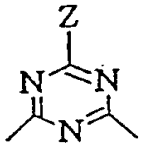
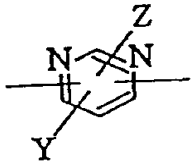
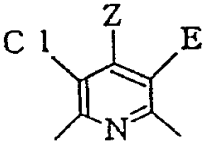
Ar^2和Ar^3独立地为一个芳基或取代的芳基，至少其中之一具有至少一个选自－COOH和－COSH的取代基，R^{12}和R^{13}独立地为一个氢原子、烷基、取代的烷基、链烯基或取代的链烯基，L^1为一个二价的有机键合基团，n为0或1，X^1为一个羧基或下式基团：

(4)  ， (5)  或 (6) 

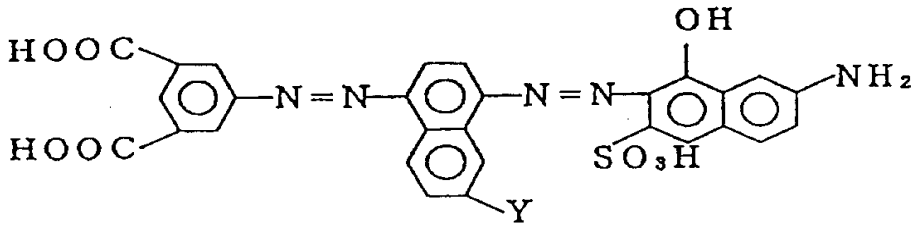
其中Z为$NR^{14}R^{15}$、SR^{16}或OR^{16}，Y为一个氢原子、氯原子、Z、SR^{17}或OR^{17}，E为一个氯原子或氰基，R^{14}、R^{15}、R^{16}和R^{17}独立地为一个氢原子、烷基、取代的烷基、链烯基、取代的链烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基或取代的芳烷基，或R^{14}和R^{15}与它们键合的N原子共同形成一个5或6元环，其条件是，染料(c)具有与SO_3H基团数目相同个数的、选自－COOH和－COSH的基团：

$$Pc(SO_3H)_t(SO_2-NR^{18}-L^2-NR^{19}-X^2-NR^{20}-G)_q \qquad (d)$$

其中，Pc为一个含一个金属的酞菁环，R^{18}、R^{19}和R^{20}独立地为一个氢原子、烷基、取代的烷基、链烯基、取代的链烯基、芳烷基或取代的芳烷基，L^2为一个二价的有机键合基团，X^2为一个羧基或下式基团：

(4)  ， (5)  或 (6) 

其中 Z 为 $NR^{21}R^{22}$、SR^{23} 或 OR^{23}，Y 为一个氢原子、氯原子、Z、SR^{24} 或 OR^{24}，E 为一个氯原子或氰基，R^{21}、R^{22}、R^{23} 和 R^{24} 独立地为一个氢原子、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、芳烷基或取代的芳烷基，或 R^{21} 和 R^{22} 与它们键合的 N 原子共同形成一个 5 或 6 元环，G 为一个无色的、被一个或两个选自 - COSH 和 - COOH 的基团取代的有机基团，(t+q)为 3 或 4，其条件是染料(d)具有至少一个 SO_3H 基，还具有选自 - COSH 和 - COOH 的基团，其数目与 SO_3H 的数目相同；以及



(e)

其中 y 为一个氢原子或 SO_3H，

以油墨的总重计，所述染料的含量为 0.2 - 10% 重量；所述有机伯至叔醇胺的含量为 0.01 - 10% 重量且所述含氮化合物的含量为 0.01 - 20% 重量。

2. 按照权利要求 1 的油墨，进一步包含一种表面活性剂。

3. 按照权利要求 1 的油墨，进一步包含至少一种选自氢氧化物和碱金属盐的化合物。

4. 按照权利要求 1 的油墨，进一步包含一种硫酸盐。

5. 按照权利要求 1 的油墨，其中的染料具有至少一个羧基。

6. 按照权利要求 1 的油墨，其中的染料具有一种二价的有机

键合基团。

7. 按照权利要求 1 的油墨，包含至少一种式(e)所示染料与至少一种选自黄色染料和蓝色染料的染料的组合体。

8. 按照权利要求 7 的油墨，其中的黄色染料为至少一种选自结构式(b)化合物、C. I. 酸黄 17: 1、C. I. 酸黄 23、C. I. 酸黄 49、C. I. 酸黄 65、C. I. 酸黄 104、C. T. 酸黄 183、C. I. 酸黄 155、C. I. 酸黄 194、C. I. 直接黄 86、C. I. 直接黄 106、C. I. 直接黄 142 和 C. I. 直接黄 194 的物质。

9. 按照权利要求 7 的油墨，其中，蓝色染料为至少一种选自下列的物质: 结构式(d)化合物、C. I. 酸蓝 9、C. I. 酸蓝 13、C. I. 酸蓝 68、C. I. 酸蓝 69、C. I. 酸蓝 138、C. I. 酸蓝 185、C. I. 酸蓝 249、C. I. 酸蓝 258、C. I. 直接蓝 83、C. I. 直接蓝 86、C. I. 直接蓝 87、C. I. 直接蓝 95、C. I. 直接蓝 143、C. I. 直接蓝 166、C. I. 直接蓝 176 和 C. I. 直接蓝 199。

10. 按照权利要求 7 的油墨，其中，结构式(e)所示染料与黄色染料的混合比为 40: 1 至 4: 1 重量。

11. 按照权利要求 9 的油墨，其中，结构式(e)所示染料与蓝色染料的混合比为 40: 1 至 4: 1 重量。

12. 按照权利要求 1 的油墨，其中的有机伯至叔醇胺选自单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单丙醇胺、二丙醇胺和三丙醇胺。

13. 按照权利要求 1 的油墨，其中，以油墨的总重量计，有机胺的含量为 0.01 - 5.0 重量%。

14. 按照权利要求 2 的油墨，其中，表面活性剂是一种离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、两性表面活性剂，或两种或

两种以上表面活性剂的混合物。

15. 按照权利要求 2 的油墨，其中的表面活性剂为非离子型表面活性剂。

16. 按照权利要求 2 的油墨，其中的表面活性剂为至少一种选自下列的物质：高级醇的环氧乙烷加合物、烷基酚的环氧乙烷加合物、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物和乙炔二醇的环氧加合物。

17. 按照权利要求 2 的油墨，其中，以油墨的总重量计，表面活性剂的含量为 0.01－10 重量%。

18. 按照权利要求 3 的油墨，其中，氢氧化物选自氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾和氢氧化铵。

19. 按照权利要求 3 的油墨，其中，以油墨的总重量计，氢氧化物的含量为 0.01－5.0 重量%。

20. 按照权利要求 3 的油墨，其中，碱金属盐选自醋酸钠、醋酸锂、醋酸钾、硝酸钠、硝酸锂、硝酸钾、磷酸钠、磷酸锂、磷酸钾、碳酸钠、碳酸锂和碳酸钾。

21. 按照权利要求 3 的油墨，其中，以油墨的总重量计，碱金属盐的含量为 0.01－5.0 重量%。

22. 按照权利要求 4 的油墨，其中，硫酸盐选自硫酸钠、硫酸锂、硫酸钾和硫酸铵。

23. 按照权利要求 4 的油墨，其中，以油墨的总重量计，硫酸盐的含量为 0.01－5.0 重量%。

24. 权利要求 1－23 中任一项的油墨用于喷墨记录方法的用途，所述方法包括按照记录信号通过一个小孔喷出油墨，以便在记录材料上作出记录。

25. 按照权利要求 24 的用途，其中通过向油墨提供热能而喷出油墨滴。

26. 权利要求 1－23 中任一项的油墨用于记录单元的用途，所述记录单元包括一种油墨容器部分，该部分带有油墨容器和一种打印头，油墨以油墨滴的形式从该头喷出。

27. 按照权利要求 26 的用途，其中打印头是使热能作用于油墨以使它以小滴形式喷出的一种打印头。

28. 按照权利要求 26 的用途，其中油墨容器部分由聚氨基甲酸乙酯、纤维素或醋酸聚乙烯酯构成的。

29. 权利要求 1－23 中任一项的油墨用于墨盒，所述墨盒包含一种带油墨容器的油墨容器部分。

30. 按照权利要求 29 的用途，其中的油墨容器部分与油墨接触的表面是由聚烯烃制成的。

31. 权利要求 1－23 中任一项的油墨用于喷墨记录仪的用途，所述记录仪包括一个其中带一个油墨容器的油墨容器部分和一个打印头，油墨以油墨滴的形式从打印头喷出。

32. 按照权利要求 31 的用途，其中打印头是使热能作用于油墨上以喷出小滴的打印头。

33. 按照权利要求 31 的用途，其中油墨容器部分由聚氨基甲酸乙酯、纤维素或醋酸聚乙烯酯制成。

34. 权利要求 1－23 中任一项的油墨用于喷墨记录仪的用途，所述记录仪包括一个油墨以小滴形式从中喷出的打印头，一个墨盒，该墨盒带有一个其中带油墨容器的油墨容器部分，一个油墨加料器，以便从墨盒向记录打印头提供油墨。

35. 按照权利要求 34 的用途，其中记录打印头是使热能作用于油墨以喷出小滴的打印头。

36. 按照权利要求 34 的用途，其中的油墨容器部分与油墨接触的表面是由聚烯烃制得的。

说　　明　　书

油墨、喷墨式记录方法和使用该油墨的机器

本发明涉及一种油墨、油墨喷射式记录方法和使用该油墨的机器。具体讲，本发明涉及能在非涂层纸例如复印纸、报告纸、记录纸、信纸、证券纸和连续公函表格（即所说的平板纸）等通常用于办公和家庭的纸上提供优异的耐水图像，溶液稳定性好，且适用于采用喷泡打印机的高质量图像记录系统的油墨；涉及喷墨式记录方法以及使用该油墨的机器。

本发明还涉及喷墨记录油墨，特别是能在所有记录材料，尤其是非涂层纸例如复印纸、报告纸、记录纸、信纸、证券纸和连续公函表格（即所说的平板纸）等通常用于办公和家庭的纸上提供优异的耐水图像，具有理想的黑色，溶液稳定性好，且适用于采用喷泡打印机的高质量图像记录系统的油墨；涉及记录方法以及使用该油墨的机器。

本发明还涉及能在普通纸上进行无洇纸和无色彩不均记录的油墨以及使用该油墨的喷墨式记录方法。

本发明还涉及防止染料缔合的方法。

此外，本发明还涉及一种无金属腐蚀性的液体组合物，可以有效地防止液体与金属接触造成金属腐蚀，借以提高各种设备和机器使用中其构件的金属面与液体接触时的使用可靠性。具体讲，本发明涉及一种无金属腐蚀性组合物和一种无金属腐蚀性油墨，借以有效地防止

非接触式记录设备中，特别是在喷射墨滴进行记录的设备如复印机、传真机终端、文字处理机、打印机和绘图机中的金属部件如加热电阻和导电体由于在使用中与油墨直接接触可能造成的腐蚀；以及使用该油墨的喷墨式记录方法。

用于喷墨式记录的油墨迄今已有许多关于其各种组成的报导。特别是近年来，因为需要改善记录在普通纸如复印纸、报告纸、记录纸、信纸、证券纸和连续公函表格等常用于办公室的纸上的图像的耐水性，已经从不同方面如油墨的组成和物理性能等进行了详细的研究和开发。

例如，公开号为2-296878和2-255876的日本专利申请提出在水基油墨组合物中包含一种多胺。

然而，在所述油墨中该多胺与油墨中所含染料的亲水基团形成盐，因而降低了油墨的溶液稳定性。因此，存在可靠性降低的潜在问题，例如喷孔的顶端堵塞和在记录材料上呈现揩金（染料的缔合），这可导致打印不均匀和／或低色度。为了改善油墨的溶液稳定性，还考虑在其中加入一种溶解稳定剂。在此情况下，油墨中含有的溶解稳定剂的量必然很高，致使该油墨形成的打印图像质量变差。

此外，公开号为3-91577的日本专利申请提出通过使用含有至少一个羧基的染料来改善图像的耐水性，其中所述的羧基形成铵盐或挥发性取代的铵盐，在记录材料上氨或胺蒸发，形成游离酸。

然而，即使在此情形下，油墨中的氨或胺不断蒸发，使染料的溶解性降低。尽管油墨的初始溶解性不错，上述问题也会造成喷孔的堵塞和油墨稳定性的降低。由于相同的原因，在记录材料，特别是在酸性纸上，也易形成揩金。

公开号为3-91577的日本专利申请中描述的染料的色调近似深

紫色，因此色调的问题仍待解决。

随着彩色记录的发展，上述色调问题尤显重要。具体地讲，当进行黑色打印时，理想的是黑色油墨具有最接近原色的黑色。此外，全色打印需要得到色彩平衡的复制，即除红、黄和蓝外，黑色油墨应能产生贴近原色的颜色。EP0468647A1，EP0468648A1和EP0468649A1也描述了具有至少一个羧基的双偶氮染料和酞菁染料。

此外，美国专利4，963，189描述了具有至少一个羧基的双偶氮染料。

这些染料难溶于水，故由含有该染料的油墨形成的打印图像的耐水性与常规油墨相比得以提高。然而，这些染料也易于导致以下缺陷，例如，当将该染料溶于水或溶剂制成油墨后，在含有油墨的油墨盒放置时间较长时，水和溶剂蒸发，致使油墨的粘度增大、变干和最终固化，以致不能打印（这种状况以后称之为“硬化”）。同样，这也可导致打印中不能进行油墨的稳定的喷射的缺陷，或是在油墨自喷孔喷出后，油墨的喷射推迟一段时间（例如1分钟），然后自喷孔喷射出第一滴油墨，导致打印的图像不均匀（这种状况以后称之为“不良首次喷墨”）。

美国专利4，963，189，5，062，893和5，062，892公开了降低结垢（即油墨的某些成分热解，积聚在加热元件上的现象）的方法和在油墨中添加0.2%（重量）硫酸钠（0.02mol／l，0.58／mol／mol染料）作为PH缓冲剂。这些美国专利还公开了添加氧代阴离子以降低在加热件上结垢的技术。

上述技术措施不能使图像免除不均匀色度和不能使图像的色度效

果令人满意。

关于记录设备，迄今已报导了诸多不同的系统。例如，公开号为58-36465的日本专利申请公开了一种使用含油墨毛细管的油墨即时（On-Demand）打印系统，毛细管具有喷射油墨的喷孔。

在所述油墨即时打印系统中，油墨加热件置于每个喷孔的附近。因此，每个含油墨的毛细管或其邻近的加热电阻被快速加热，近而将大量热能传至喷孔附近的油墨，从而使毛细管中少量的油墨蒸发产生墨泡。随后，墨泡产生压力波，使墨滴自喷孔喷射至记录材料的表面。若油墨加热元件至喷孔的位置设定适当，且自加热元件至油墨的能量传递得到精确控制，墨泡在加热元件上或在其邻近处消失，然后自喷孔射出。

已知所述热喷墨打印机的使用寿命取决于特别是其电导体和加热电阻的使用寿命。由于墨泡消失造成的气穴损伤和油墨造成的化学损伤使电导体和加热电阻极易出现故障。为此，为了延长热喷墨打印机的使用寿命，有必要防止加热电阻由于化学变化导致的疲劳和将气穴造成的损伤调节至最小。

在此方面，例如，公开号为59-109372的日本专利申请公开了一种降低加热电阻器疲劳的解决方案。具体地讲，加热电阻通常覆盖有一惰性保护层以使其在使用中免除化学疲劳和机械疲劳。在该公开的日本专利申请中，公开的惰性保护层为碳化硅、氧化硅或氧化铝薄层。

公开号为59-95157的日本专利申请还公开了使用包括二氧化硅在内的氧氮化硅、氧化铝或氧化钠作为惰性层或保护层，其中首先在喷孔板上形成保护层，加热电阻和电导体也由这些保护层覆盖。

此外，公开号为58-221341的日本专利申请公开了在加热电阻（钛／铝合金）和电导体（铝）上覆盖由二氧化硅或碳化硅形成的惰性保护层，二者的保护层均是事先成型的。

再者，公开号为59-100214的日本专利申请公开了由碳化硅和氮化硅或氧化硅二层构成的惰性层结构。

在上述任一公开文献中，利用所述的惰性物质保护加热电阻等的表面在疲劳性能上的效果是完全令人满意的。

然而，若加热电阻表面上的由惰性物质构成的惰性层或表面保护层上存在裂缝或针眼，表面保护层的问题就是它不能发挥其所需的作用。具体地讲，当表面保护层与液体（例如油墨）接触，油墨通过裂缝和／或针眼与加热电阻接触，腐蚀加热电阻的金属，造成加热电阻断电。结果，热不能传递到油墨，自喷墨头不能以均匀速率和固定轨迹喷射出均匀的墨滴。

另一方面，在加热电阻的实际生产工艺中很难避免表面保护层的裂缝和针眼。因此，存在着对上述问题进行早期解决的需求。

再有，美国专利5,062,892也公开了用于热喷墨的油墨，所述油墨含有氧代阴离子如磷酸根、硫酸根或草酸根。所述油墨的问题在于他们溶解电导体和加热电阻上的表面保护层，造成因结垢产生的化学损伤，使喷墨失败。

因此，本发明的一个目的是提供一种黑色油墨和彩色油墨，在非涂层纸如复印纸、报告纸、记录纸、信纸、证券纸和连续公函表格（即所说的平板纸）等常用于办公室和家庭的纸上进行记录时，可以防止在记录材料上产生揩金现象，同时不影响耐水性和图像质量，还能解决堵塞和储存稳定性的问题，本发明还提供了一种喷墨记录方法

和使用该油墨的机器。

本发明的另一目的是提供一种在各种平板纸上产生耐水性好的印刷图像，即使在长时间储存后在喷墨孔没有堵塞现象且不影响图像质量、并能保证可靠性如储存稳定性的油墨，提供喷墨式记录方法以及使用该油墨的仪器。

本发明的另一目的是提供一种可靠性优异的油墨，其中在油墨的喷射中断然后再恢复时也能形成稳定的墨滴，没有不规则的印刷图像产生。

本发明的另一目的是提供一种能在普通纸上产生耐水性优异的图像、具有理想的黑色和溶液稳定性好的油墨，以及一种喷墨式记录方法和使用所述油墨的机器。

本发明的另一目的是提供一种油墨，这种油墨能提供密度高且没有模糊的或不规则的洇纸的高质量图像，而且能解决喷嘴堵塞和贮存稳定性的问题；以及一种利用这种油墨的油墨喷射式记录方法和仪器。

本发明的又一目的是提供一种油墨，这种油墨抑制了在喷墨式记录设备的极微小喷嘴中形成染料的缔合态，例如J－缔合产物，以降低动态粘滞力，从而能以不同的记录特性优良地进行记录，对各种记录纸没有色泽强度不均匀性；以及一种利用这种油墨的喷墨式记录方法和仪器。

本发明的再一目的是提供一种对金属无腐蚀性的液体组合物，这种组合物能解决现有技术所涉及的上述问题。用这种组合物，由与金属保持接触的液体造成的金属腐蚀可最大限度地得到防止。

本发明的另一目的是提供一种新型的对金属无腐蚀性的油墨，用这种油墨可最大限度地防止金属部件如安装在喷墨式记录设备中的加

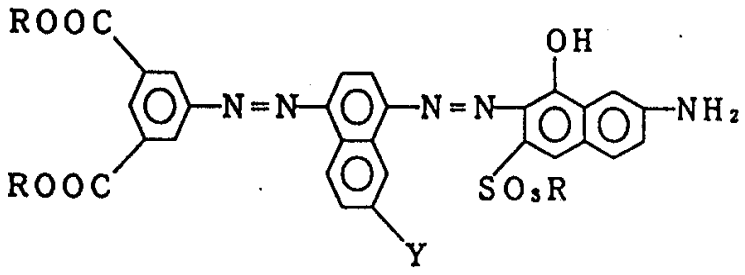
热电阻器（ heating resistors ）可能被油墨造成的腐蚀，从而可明显延长油墨喷头的使用寿命，于是喷墨式记录设备的可靠性得到增强，而且设备的故障率可降低到相当低的程度；以及利用这种油墨的喷墨式记录方法。

通过以下介绍的本发明可实现上述目的。

本发明的第一方面是提供一种油墨，它包含一种着色物质和一种该着色物质在其中溶解的液体介质，其中所述油墨含一种具有至少一种铵离子作为抗衡离子的染料和无机酸或有机酸的铵盐；以及一种利用这种油墨的喷墨式记录方法和仪器。

本发明的第二方面是提供一种油墨，它包含一种着色物质和一种该着色物质在其中溶解的液体介质，其中所述油墨含一种具有至少一种铵离子作为抗衡离子的染料和一种有机胺；以及利用这种油墨的喷墨式记录方法和仪器。

本发明的第三方面是提供一种油墨，它包含一种着色物质和一种该着色物质在其中溶解的液体介质，其中所述着色物含至少一种以下结构式表示的染料：



(a)

其中R是NH_4，Y是H或SO_3R，和至少一种黄色染料，后者选自C．I．酸性黄17：1，C．I．酸性黄23，C．I．酸性黄49，

C. I. 酸性黄65，C. I. 酸性黄104，C. I. 酸性黄183，C. I. 酸性黄155，C. I. 酸性黄194，C. I. 直接黄86，C. I. 直接黄106，C. I. 直接黄142和C. I. 直接黄194，以及所述液体介质包含至少一种多元醇和脂族一元醇并含有脲、无机酸的铵盐和氢氧化物。

本发明的第四方面是提供一种油墨，它至少包含一种几乎不溶于水的染料、水溶性有机溶剂、水和一种碱金属化合物，其中所述碱金属化合物的含量比例为每摩尔染料0.8－6.0摩尔，以及一种喷墨式记录方法，该方法包括根据记录迅号往这种油墨中施加能量、最好是施加热能以从微孔中以液滴形式喷出油墨，由此进行记录。

本发明的第五方面是提供一种对金属无腐蚀性的液体组合物和一种用于与金属部件保持接触状态时对金属无腐蚀性的油墨，含0.1－1.0wt%硫酸盐和／或0.1－1.0wt%氢氧化物；以及一种利用这种油墨的喷墨式记录方法。

图1是用于本发明喷墨式记录系统的喷头的轴向剖面示意图。

图2是沿图1A－B线的喷头的横向剖面示意图。

图3是表明举例说明的多－喷头外观的示意图，其中多－喷头是图1所示的喷头的排列。

图4是表明加入了喷头的喷墨式记录设备的透视示意图。

图5是表明给喷头送油墨的油墨盒的轴向剖面示意图。

图6是表明喷墨射式记录设备主要部件的示意图，其中喷头和油墨盒已连为一体。

图7是用于本发明实施方案的耐压表示意图。

本发明人对油墨组合物的不同组成方式进行了广泛的研究，目的

是改善给打印品提供优良的耐水性的油墨的溶液稳定性，并防止在记录材料上揩金。结果发现：包括一种着色物质和一种溶解该着色物质的液体介质的油墨（其中油墨含有一种具有至少一种铵离子作为抗衡离子的染料和无机或有机酸的铵盐）溶液稳定性优良，不损坏染料中固有的良好的耐水性，也就是说，油墨不在孔口堵塞，很好地防止了在记录材料上发生揩金，因此导致完成了本发明的第一方面。

据信原因归于以下事实：由于无机或有机酸的铵盐解离，因此在油墨中总存在铵离子，染料既不会变成游离酸，也不沉积，即使氨从孔口挥发出或在油墨的长期贮存过程亦如此。

除此之外，在打印时，在使用没有无机或有机酸的铵盐的油墨情况下，染料立即以游离酸的形式沉积，造成在记录材料上揩金。反之，当使用含无机或有机酸的铵盐的油墨时，染料以比较慢的速率沉积。因此，据信染料适度地透入记录材料，于是不发生揩金现象。

在这类油墨中，含碳酸铵或磷酸铵的油墨特别适用于达到本发明第一方面的目的，这是因为不发生氨挥发可能伴生的*PH*值的下降。

本发明人对油墨组合物的不同组成方式进行了另外的广泛研究，目的是改善给打印品提供优良的耐水性的油墨的溶液稳定性，以及打印之后图像的质量，以确保其可靠性。结果发现，包括一种着色物质和一种溶解该物质的液体介质的油墨（其中油墨含有一种具有至少一种铵离子作为抗衡离子的染料和有机胺），其溶液稳定性优良，不破坏该染料中固有的良好的耐水性，在喷头（孔口）不造成堵塞，以及在打印后提供良好的图像质量，由此完成了本发明的第二方面。

据信原因归于以下事实：虽然若氨从喷头挥发出或在油墨的长期贮存的过程中染料的溶解性下降，由此染料会成为游离酸，然而由于

染料含有有机胺，染料不会成为游离酸。所以，染料的溶解性提高，防止了其不溶性。

还发现，如果染料进一步含有一种表面活性剂，则它具有协同作用，即：由于表面活性剂的加溶作用，防止了分子缔合，从而改善了溶液形式的油墨的稳定性，所以防止了在喷头发生堵塞或硬结。

此外，还发现如果油墨进一步含有一种含氮化合物，则它具有另一种协同作用，即：染料的溶解性得到进一步提高。

再有，已发现如果油墨另外含有氢氧化物和碱金属盐中至少一种的话，则油墨的溶液稳定性得到改进，不破坏染料中所固有的耐水性，也就是说，油墨不造成在喷头堵塞，并提供记录后良好的图像质量。

此外，已发现若油墨进一步含有一种硫酸盐，也改善了所得打印品的耐水性。

本发明人对油墨组合物的不同组成方式进行了进一步广泛研究，目的是获得一种油墨，这种油墨给打印品提供了优良的耐水性，溶液稳定性优良，具有近于本色的黑色。结果发现，当与结构式〔a〕表示的染料一起使用作为着色物质的具体染料和使用具体介质时，获得了一种能提供高密度、无模糊或不规则毛刺、不破坏结构式〔a〕的染料中所固有的耐水性的高质量图像、不造成喷嘴堵塞且具有良好的贮存稳定性的理想的黑色油墨，从而导致完成了本发明的第三方面。

本发明人对油墨组合物的不同组成方式还进行了进一步深入研究，目的是改善抗洇纸性、干燥性和油墨对普通纸的渗透性。结果发现，用几乎不溶于水的染料作为着色物质连同碱金属化合物一起制得的油墨可靠性很高，从而防止了从孔口喷出的油墨量降低，就洇纸和色泽强度不均匀而言，获得了良好的结果，并防止了堵塞，没有不利影响，

从而导致完成了本发明的第四方面。

更确切地说，按照本发明，从能量的角度看，油墨中的染料分子旨在保持稳定态，因此在所有可能的方面可以多分子形式存在。具体地说，当油墨以高剪切速率通过喷墨式打印机等等的极微小喷嘴移动时，据认为这种现象是显然的。即，染料分子与另一染料分子的π电子云在其附近通过平面上扩展的π电子云相互作用，形成了染料分子的J－缔合产物。为此，油墨中的染料分子的溶解性更进一步下降，造成油墨粘度增大。之后，当油墨中加入碱金属化合物时，抑制了π电子云的相互作用，从而降低了J－缔合产物的形成。结果，增强了染料的溶解性，降低了油墨的动态粘滞力。

本发明人另外进行了进一步的研究，旨在解决上述金属腐蚀的问题。结果发现，当用于与金属部件保持接触状态的液体中含有硫酸盐和／或氢氧化物时，由于这些化合物具有成膜性，因而得到了一种对金属无腐蚀性的液体组合物，从而导致完成了本发明的第五方面。

还发现，当以上述同样方式含有硫酸盐和／或氢氧化物来制备对金属无腐蚀性的油墨时，可有效地防止与油墨接触的金属部件的腐蚀，从而可延长喷墨式记录设备的使用寿命，和增强记录的可靠性。也就是说，当制备本发明第五方面的对金属无腐蚀性油墨，即：加入和混合所谓记录剂如染料或颜料、分散该记录剂的液体介质和选加的添加剂如表面张力改进剂和粘度改进剂以制备油墨，然后往油墨中加入硫酸盐和／或氢氧化物，并用于进行记录时，与使用常用的油墨进行记录的情况相比，记录头的使用寿命通过跳跃和耦合得到增强，而且还能改善记录的可靠性。

除油墨领域外，根据本发明第五方面，该对金属无腐蚀性的液体

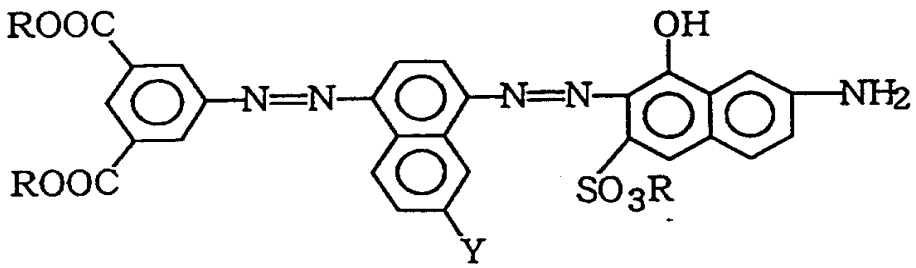
组合物也可充分应用到包括类似问题的技术领域，即其中金属（包括半导体）与液体接触用于某些目的且由于与该液体接触产生的金属腐蚀是可预测的其它领域。

本发明第一方面在后面参照优选实施方案予以更详细描述。

在本发明第一方面实施中使用的无机或有机铵盐的具体实例包括碳酸铵，磷酸铵（磷酸三铵，磷酸二氢铵，磷酸氢二铵，硼酸铵，乙酸铵，硫酸铵等。在这些铵盐中，特别优选碳酸铵和磷酸铵。在本发明第一方面中，铵盐不局限于上述这些铵盐。

加到油墨中的上述化合物量可根据着色材料种类和所用的其它液体介质而变化。但优选加入的量为0.01－10%（重量），更优选0.1－5%（重量）。

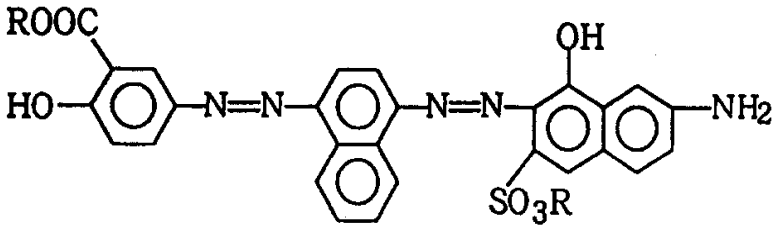
作为在本发明第一方面使用的且具有至少一种铵离子作为抗衡离子的黑色染料可采用各种已知染料。但优选采用由下面式（a）表示且具有至少一个羧基的染料。除此以外，也可采用下面所示的那些染料，但不限于此。另外，氰基，品红和黄色染料可优选用作在下面所述的本发明第三方面中使用的那些染料。



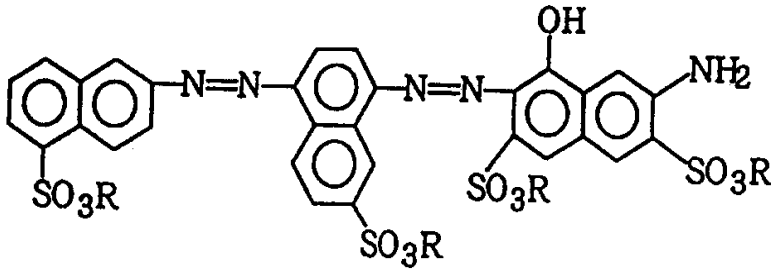
(a)

其中R为NH_4和Y为H或SO_3R。

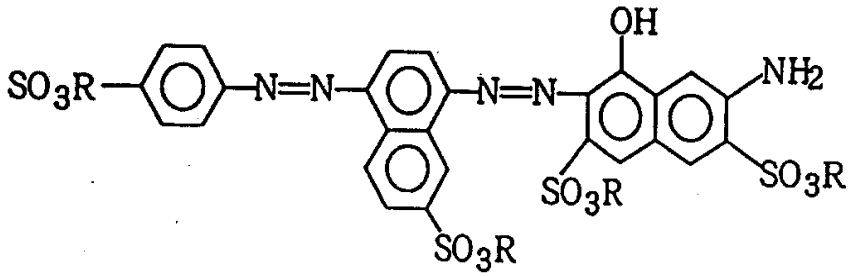
（化合物1）



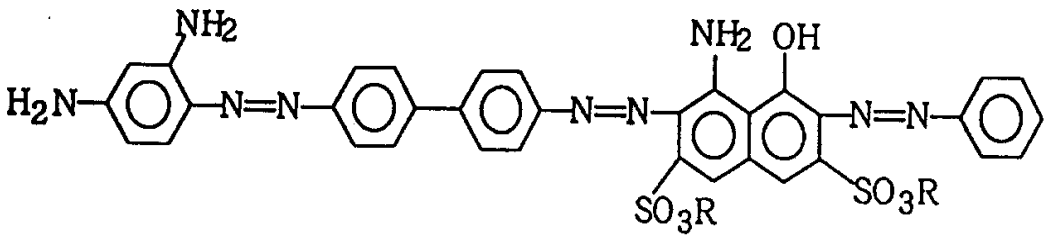
（化合物2）



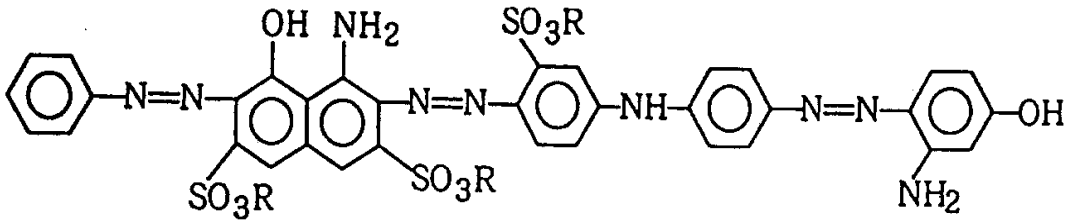
（化合物3）



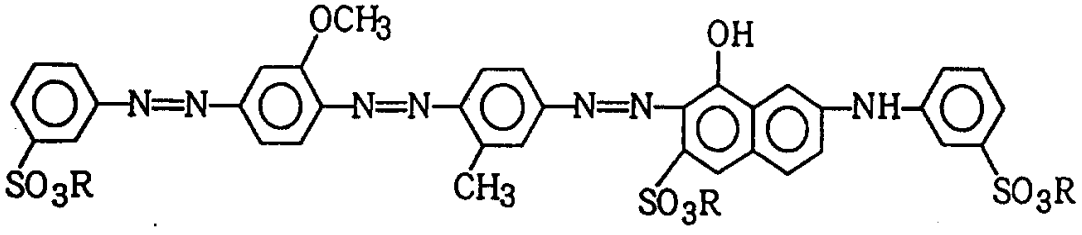
（化合物4）



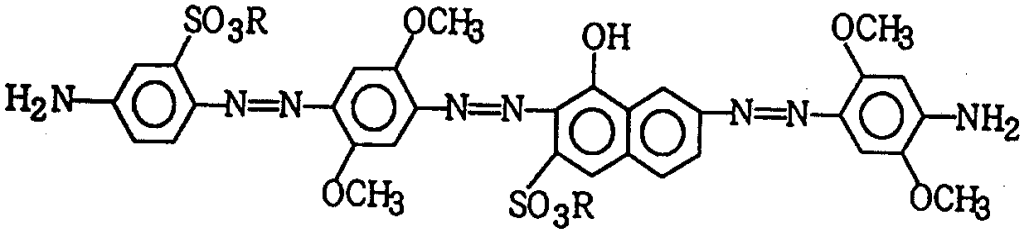
（化合物5）



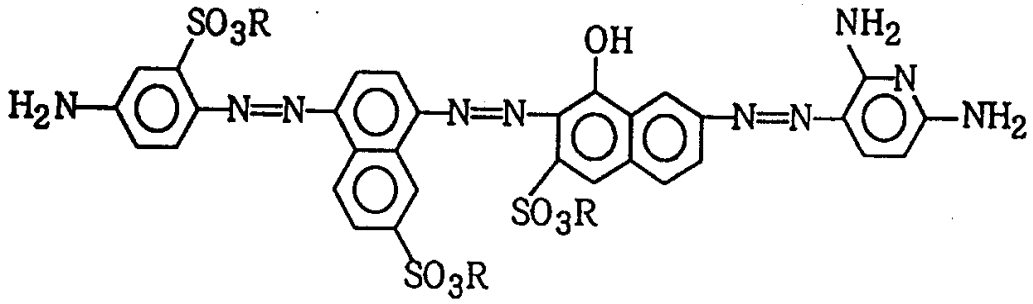
（化合物6）



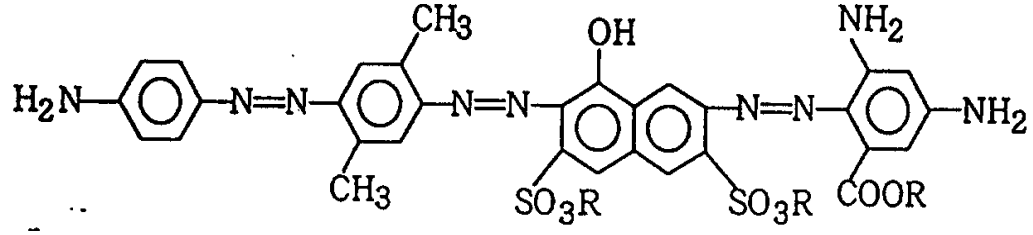
（化合物7）



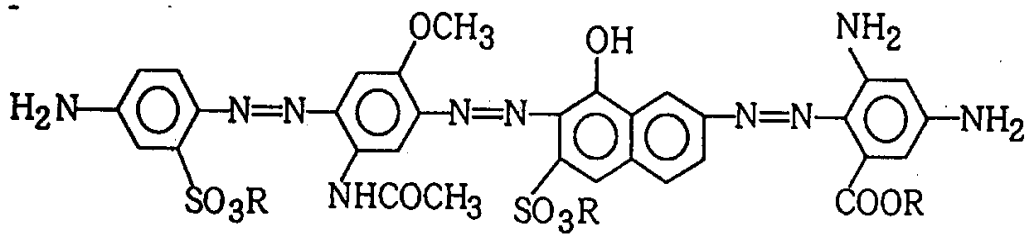
（化合物8）



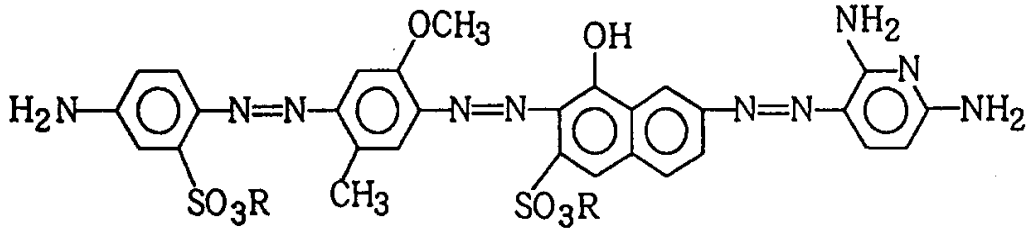
（化合物9）



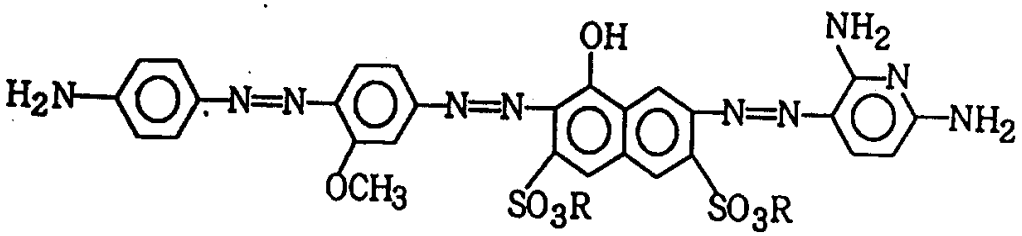
（化合物10）



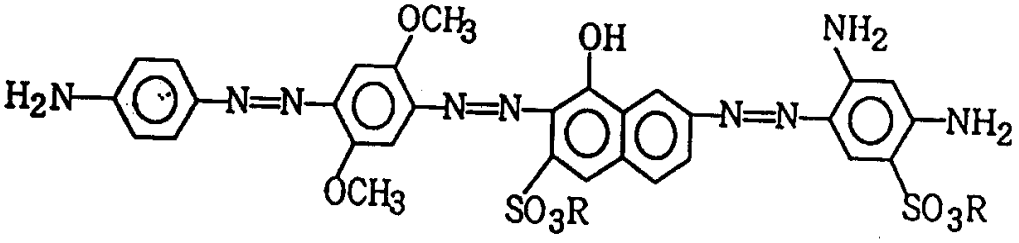
（化合物11）



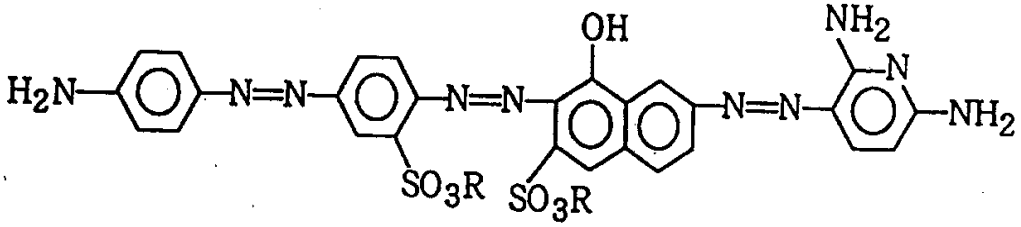
（化合物12）



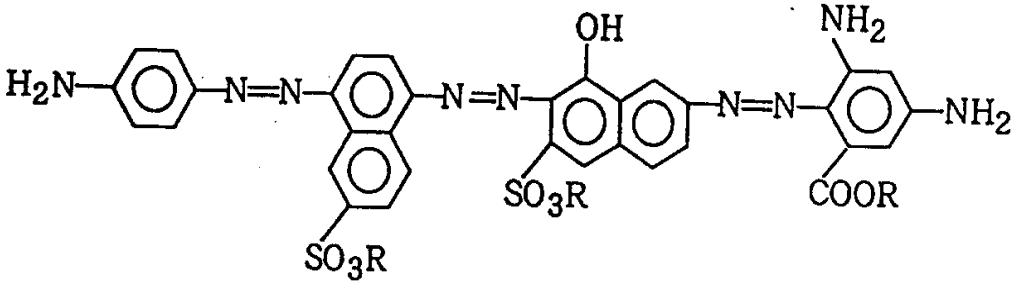
（化合物13）



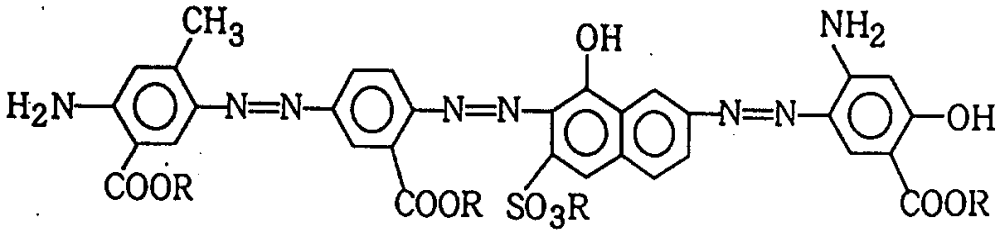
（化合物14）



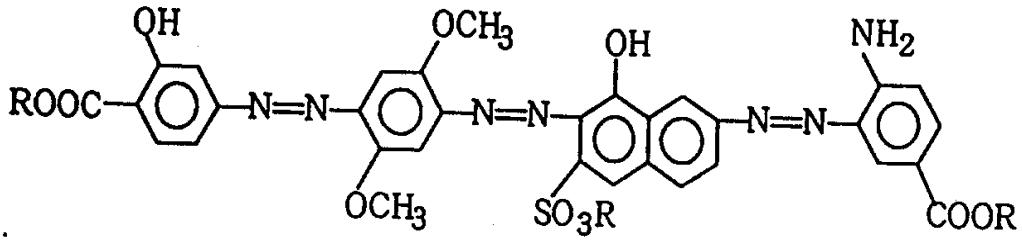
（化合物15）



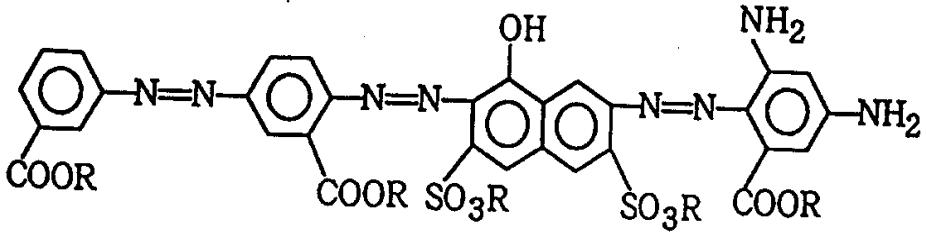
（化合物16）



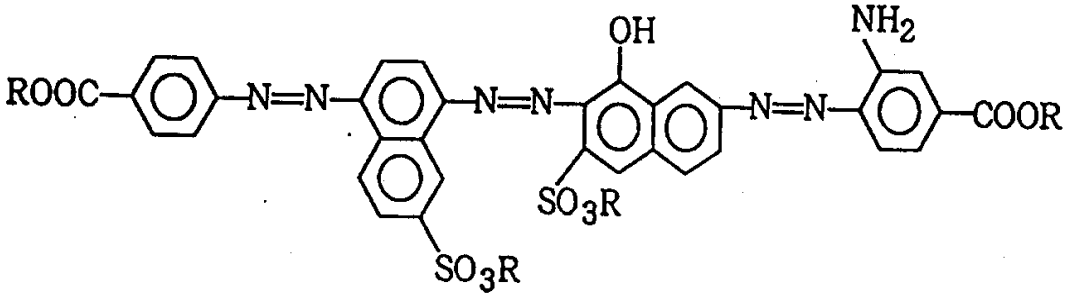
（化合物17）



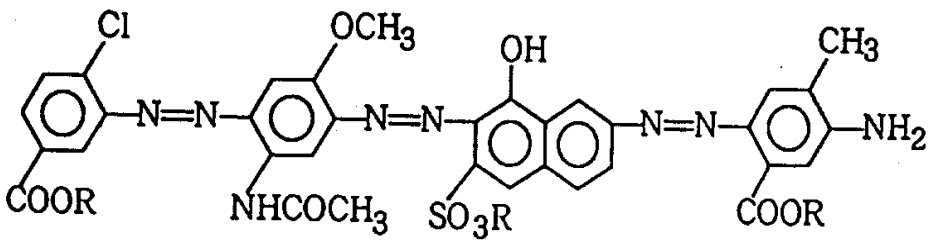
（化合物18）



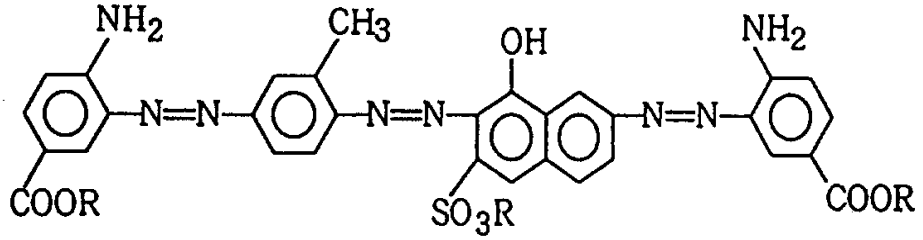
（化合物19）



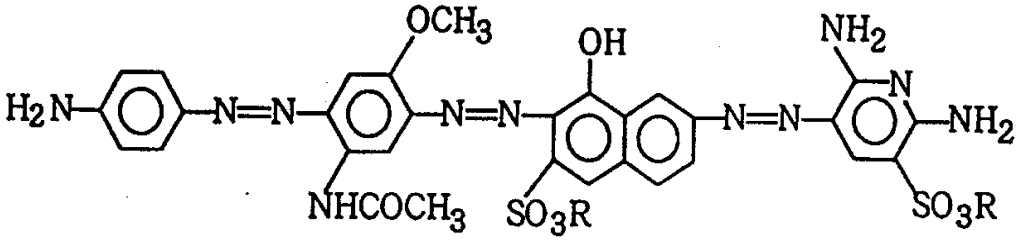
（化合物20）



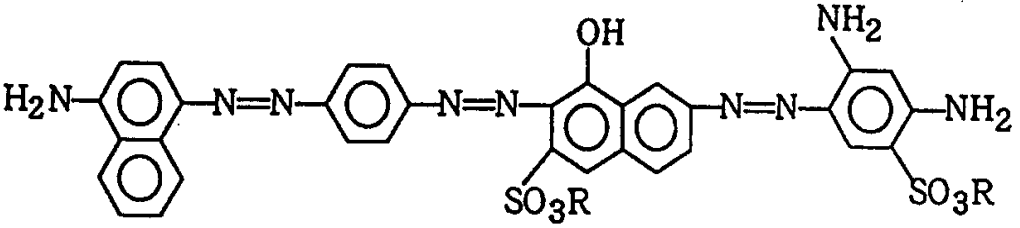
（化合物21）



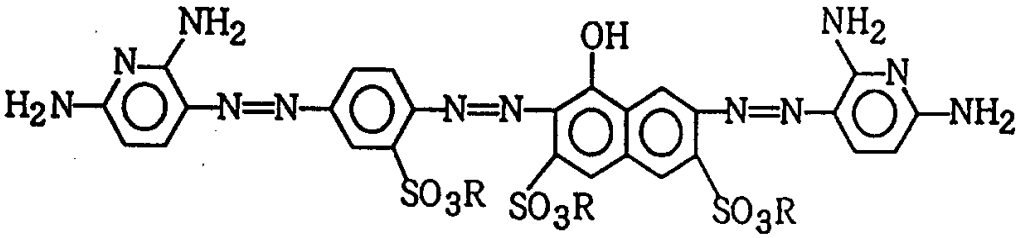
（化合物22）



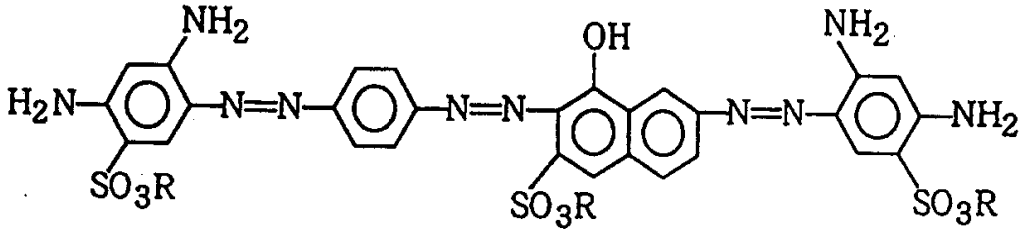
（化合物23）



〔化合物24〕



〔化合物25〕



加到油墨中染料的量为0.1－15%（重量），优选0.1－10%（重量）。

根据本发明第一方面，油墨除含上述成份外，还可含各种添加剂如水溶性有机溶剂，表面活性剂，PH调节剂，防锈剂，防腐剂，防霉剂，抗氧化剂，蒸发促进剂，螯合剂和必要的水溶剂聚合物。

在本发明第一方面实施中使用的液体介质优选的是水和水溶性有机溶剂的混合溶剂。水溶性有机溶剂的具体实施包括酰胺如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺；酮如丙酮；醚如四氢呋喃和二噁烷；聚亚烷基二醇如聚乙二醇和聚丙二醇；亚烷基二醇，其中亚烷基部分有2－6个碳原子，如乙二醇，丙二醇，丁二醇，三乙二醇，己二醇和三己二醇；硫二甘醇；甘油；1，2，6－己三醇；多元醇的低烷基醚，如乙二醇单甲基（或单乙基）醚，二乙二醇单甲基（或乙基）醚和三乙

二醇单甲基（或单乙基）醚；N－甲基－2－吡咯烷酮；1，3－二甲基－2－咪唑啉酮；三乙醇胺；环丁砜；二甲亚砜；环酰胺化合物如2－吡咯烷酮和ε－己内酰胺；酰亚胺化合物如琥珀酰亚胺；等等。

在油墨中水溶性有机溶剂的含量优选是油墨总重的1%－40%（重量），更优选3%－30%（重量）。在油墨中的用水量为30－95%（重量）。如水的量少于30%，则着色材料的溶解度会变坏，且所得油墨的粘度会增加。因此最好不用该少量的水。另一方面，如果水的量高于95%（重量），则蒸发组分太多以至不能满足足够的结皮性质。

根据本发明第一方面，该油墨特别适用于油墨喷射类型的记录系统，其中油墨是通过由热能产生的油墨飞溅现象而喷出的。该记录系统具有这样的特征，即油墨的喷射极其稳定且不产生附带的墨点。

在这种情况下，油墨的热性质（如比热，热膨胀系数，热导率等）可在一些情况下得到控制。

根据本发明第一方面，当油墨被记录在平纸等上面且与此同时使油墨与良好的油墨喷射开始相匹配时，从解决印刷品的耐水性问题观点看，该油墨应根据需要调整以便使其（其自身物理性质）于25℃测量的表面张力为30－68达因／cm和粘度为15cp或更低，优选10cp或更低。

因此，为了将油墨的物理性质调整到上述值并解决平纸上的问题，优选将本发明第一方面油墨中的水量调节在不少于50%－不多于98%（重量）范围内，优选从不少于60%－不多于95%（重量）范围内。

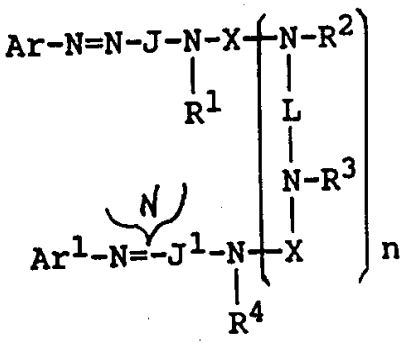
本发明第二方面将参照优选实施方案在下面做更详细描述。

在本发明第二方面实施中采用的有机胺例子包括伯-叔胺，如单乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺，乙基单乙醇胺，正丁基单乙醇胺，二甲基乙醇胺，二乙基乙醇胺，乙基二乙醇胺，正丁基二乙醇胺，二-正丁基乙醇胺，单异丙醇胺，二异丙醇胺，三异丙醇胺等，但不限于所举例的这些。

有机胺的含量无具体限制，但其优选为油墨总重的0.01-10%（重量）范围内，更优选0.1-5.0%（重量）。

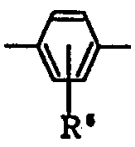
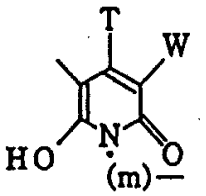
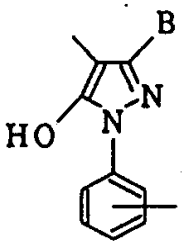
在本发明第一和第二方面中使用的染料是具有至少一个铵离子作为抗衡离子的染料。优选使用这样的染料，其中由下式(b)-(e)代表的每一化合物的至少一个-COOH或-COSH与一个铵离子成盐，但所用的染料不限于此。

下面化合物的铵盐形成可通过任何常规已知方法进行。

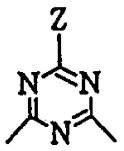
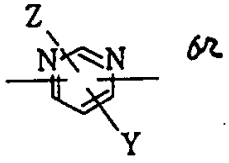
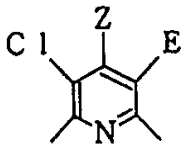


(b)

其中Ar和Ar^1独立地为芳基或取代的芳基，这二个基团中至少一个具有至少一个选自-COOH和-COSH的取代基，J和J^1是独立地由下式代表的基团：

(1)  ，(2)  or (3) 

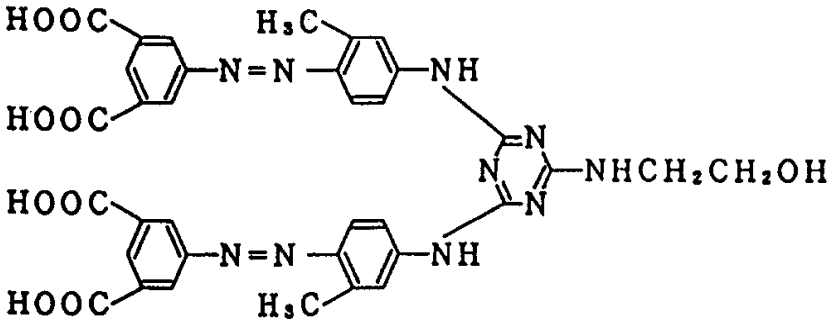
其中R^5是一原子或基团，选自氢原子，烷基，取代的烷基，烷氧基，卤原子，氰基，脲基和NHR^6（R^6为氢原子，烷基，取代的烷基，芳基，取代的芳基，芳烷基或取代的芳烷基），T为烷基，W为一原子或基团，选自氢原子，氰基，$-CONR^{10}R^{11}$，吡啶鎓和-COOH，m为含2－8个碳原子的亚烷基链，B为氢原子，烷基或-COOH，R^1，R^2，R^3，R^4，R^{10}和R^{11}独立地为氢原子，烷基或取代的烷基，L为二价有机结合基团，n为0或1，X为羰基或下式代表的基团

(4)  ，(5)  or (6) 

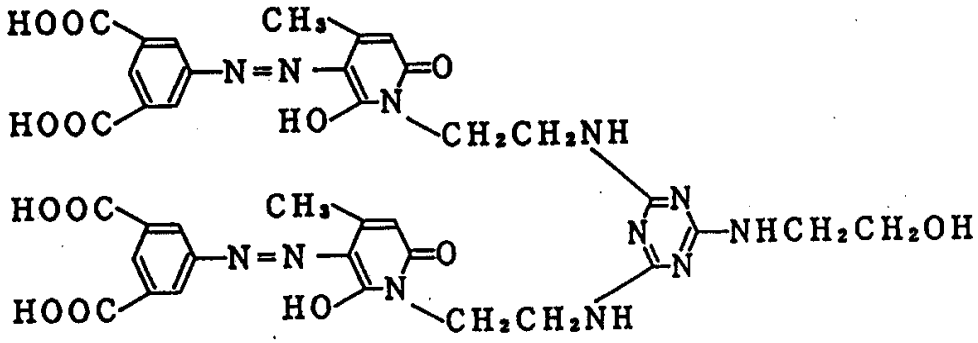
其中Z为OR^7，SR^7或NR^8R^9，Y为氢原子，氯原子或氰基，E为氯原子或氰基，R^7，R^8和R^9独立地为氢原子，链烯基，取代的链烯基，烷基，取代的烷基，芳基，取代的芳基，芳烷基或取代的芳烷基，或R^8和R^9与和它们相连的N原子一起形成5－或6－元环，条件是染料（b）具有至少两个选自-COOH和-COSH的基团且其中不含SO_3H，或染料（b）具有与SO_3H基团同样多数目的选自-COOH和-COSH的基团且其中染料（b）含一或多个SO_3H基团。

式（b）代表的更优选化合物的特殊实施例如下所示：

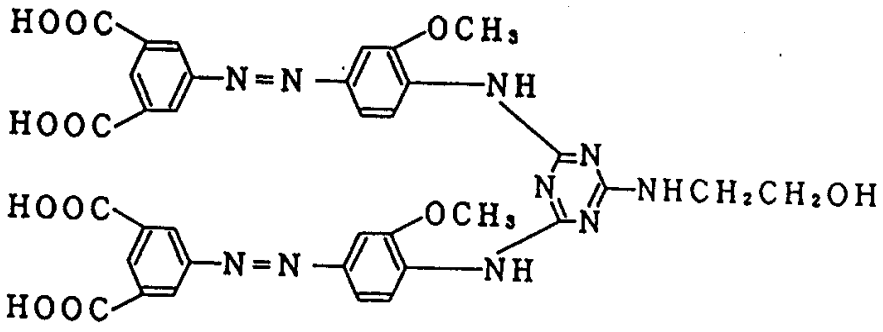
说明化合物b－*1*：



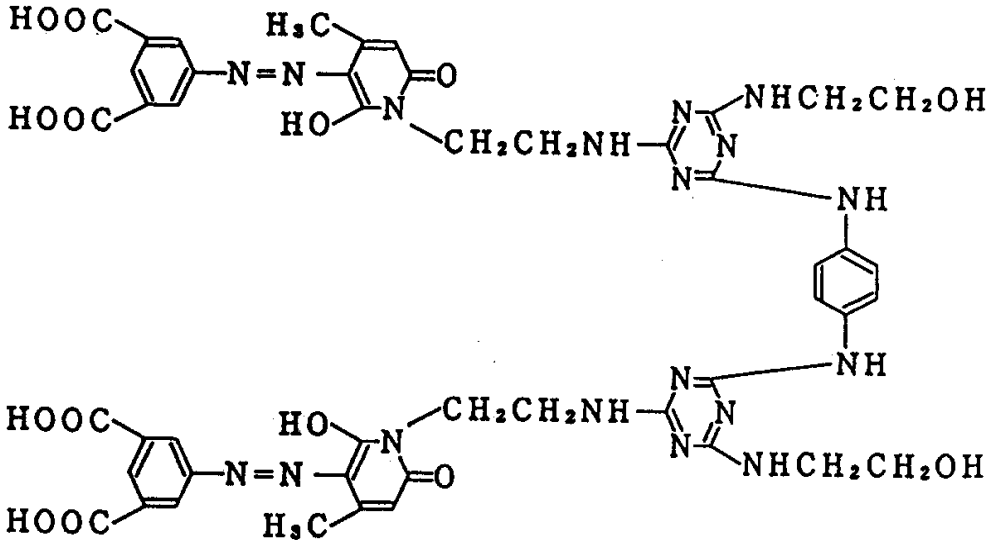
说明化合物b－*2*：



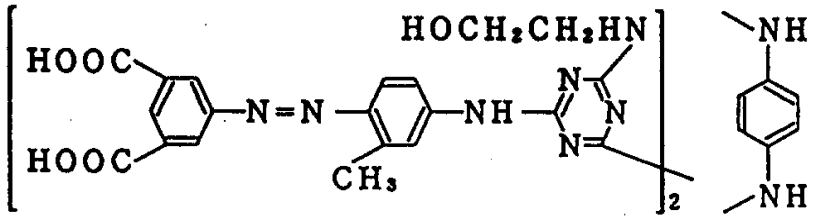
说明化合物b－3：



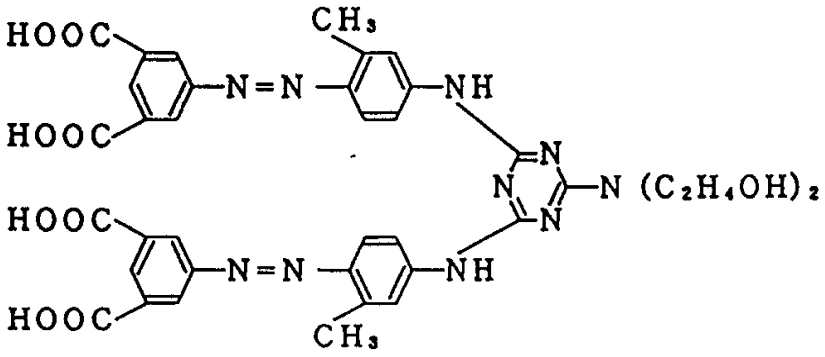
说明化合物b－4：



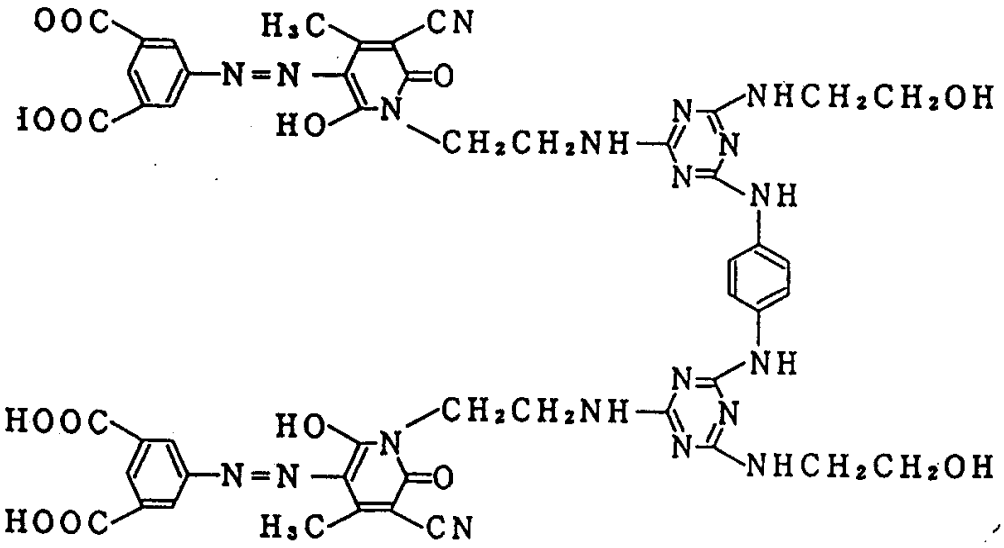
说明化合物b－5：



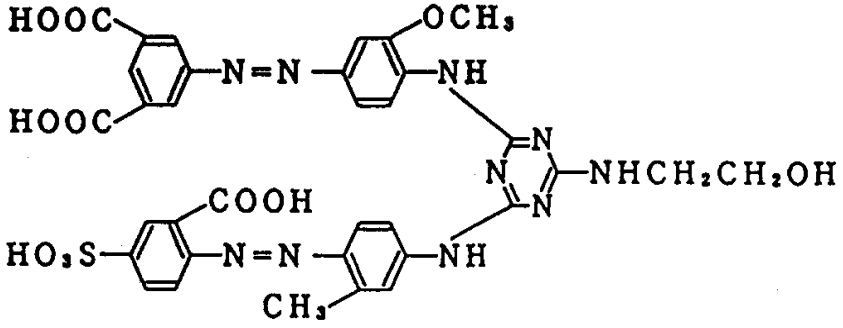
说明化合物b－6：



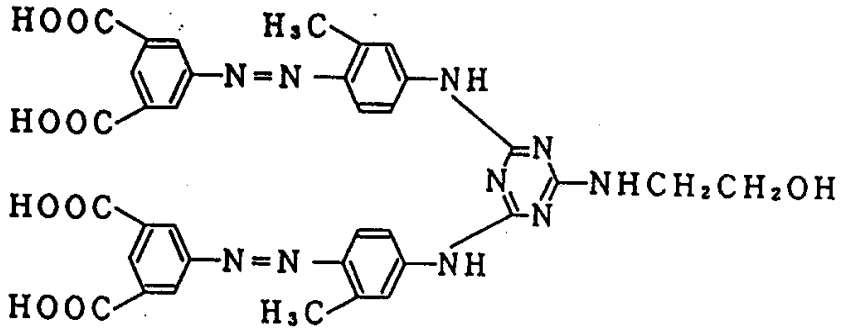
说明化合物b－7：



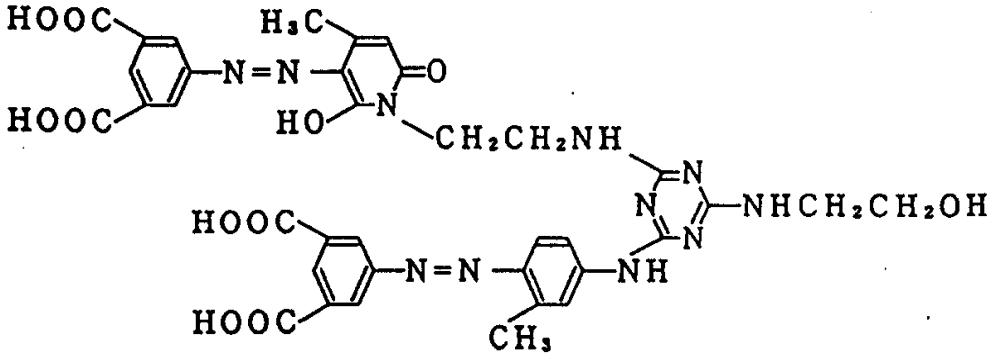
说明化合物b－8：



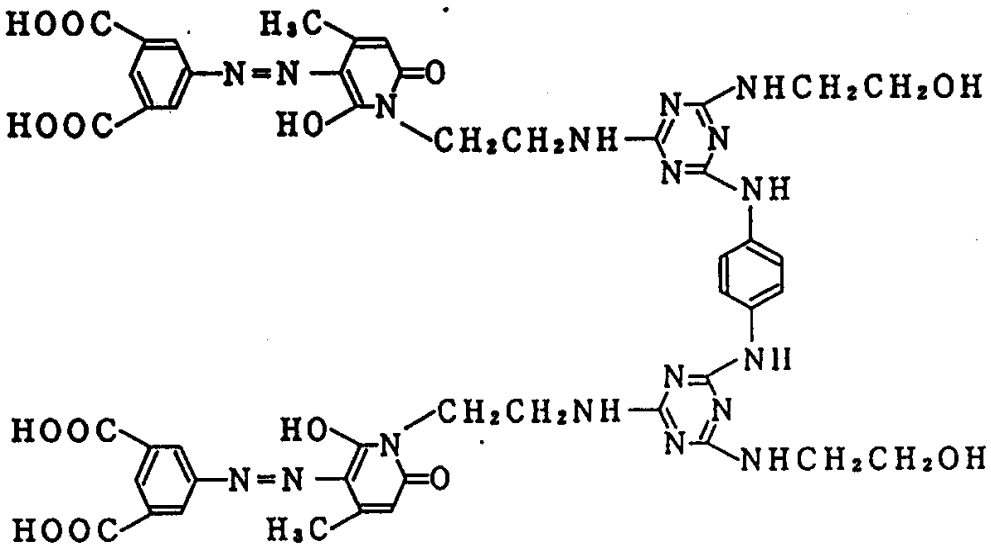
说明化合物b－9：



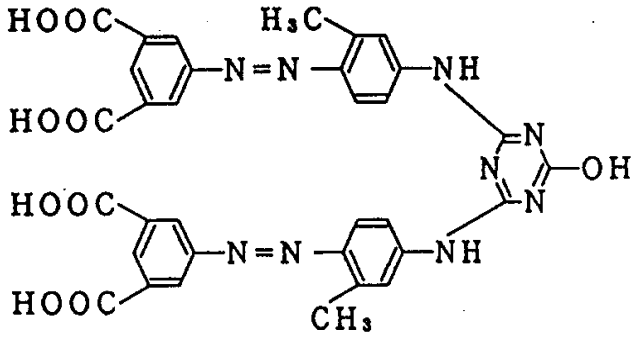
说明化合物b－10：



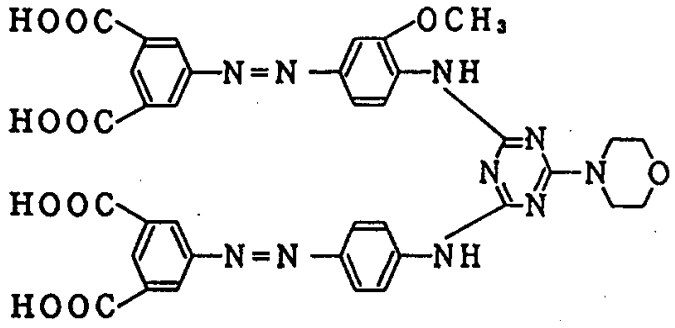
说明化合物b－11：



说明化合物b－12：

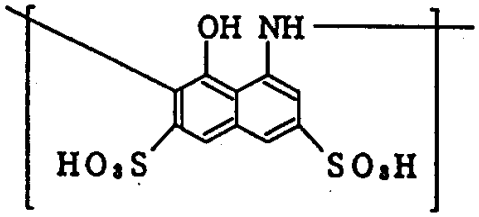


说明化合物b－13：

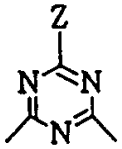


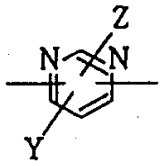
$$Ar^2-N=N-J^2-X^1-(NR^{12}-L^1-NR^{13}-X^1)_n-J^2-N=N-Ar^3 \qquad (C)$$

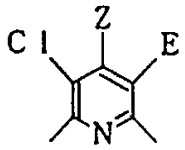
其中J^2是下式基团



Ar^2和Ar^3独立地为芳基或取代芳基，二个基团中至少一个具有一个选自-COOH和-COSH的取代基，R^{12}和R^{13}独立地为氢原子，烷基，取代的烷基，链烯基，取代的链烯基，L^1是二价有机结合基团，n为*0*或*1*，X^1为羰基或下式(4)，(5)或(6)代表的基团：

(4) 

(5) 

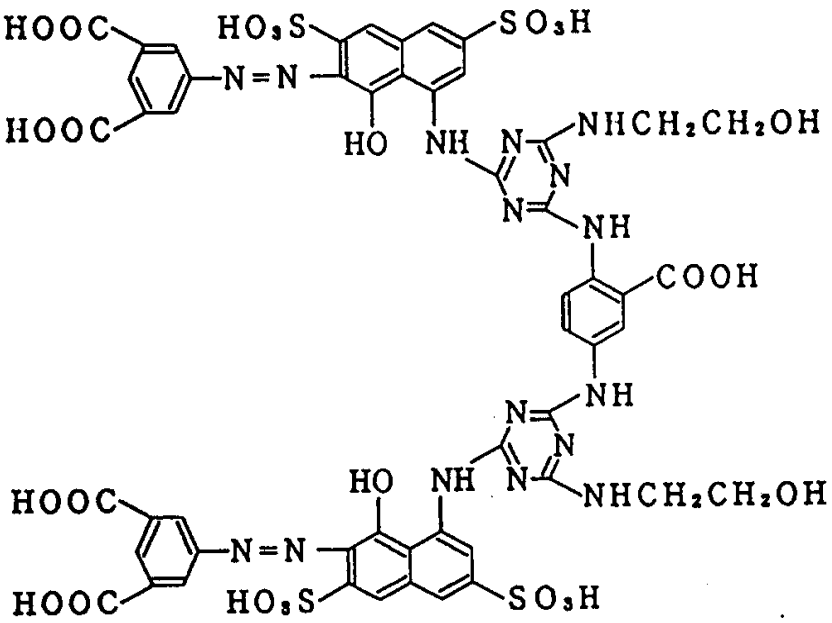
(6) 

其中Z为$NR^{14}R^{15}$，SR^{16}或OR^{16}，Y为氢原子，氯原子，Z，SR^{17}或OR^{17}，E为氯原子或氰基，R^{14}，R^{15}，R^{16}和R^{17}独立地为氢原子，烷基，取代的烷基，链烯基，取代的链烯基，芳基，取代的芳基，芳烷基或取代的芳烷基，或R^{14}和R^{15}与和它们相连的N原子一起形成5-或6-元环，条件是染料(C)含有与SO_3H基团同样多数目的选自-COOH和-COSH基团。

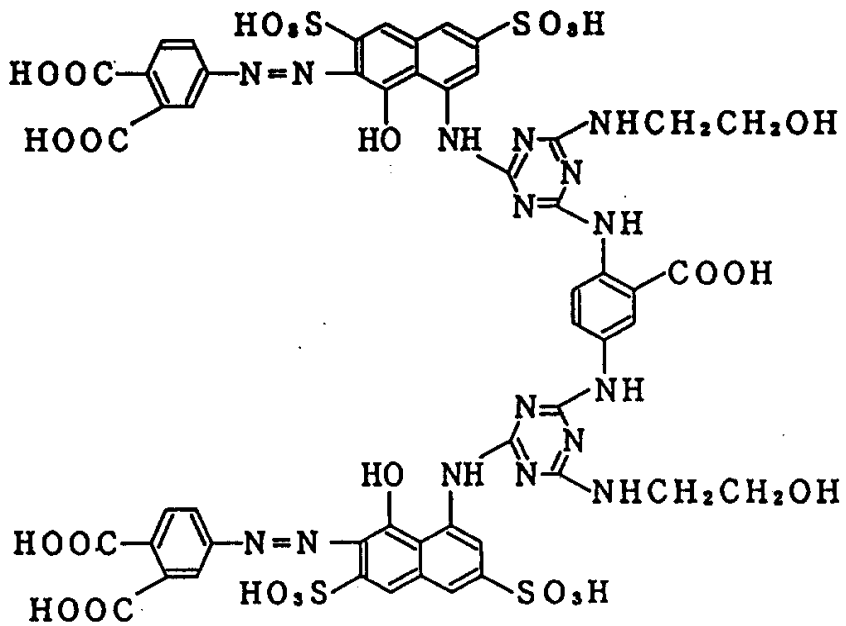
式(C)代表的化合物中，优选那些化合物，其中Ar^2和Ar^3独立地为芳基或至少有一个-COOH的取代的芳基，X^1为由式(4)或(5)代表的基团。

式(C)代表的更优选化合物的特殊实例如下所示：

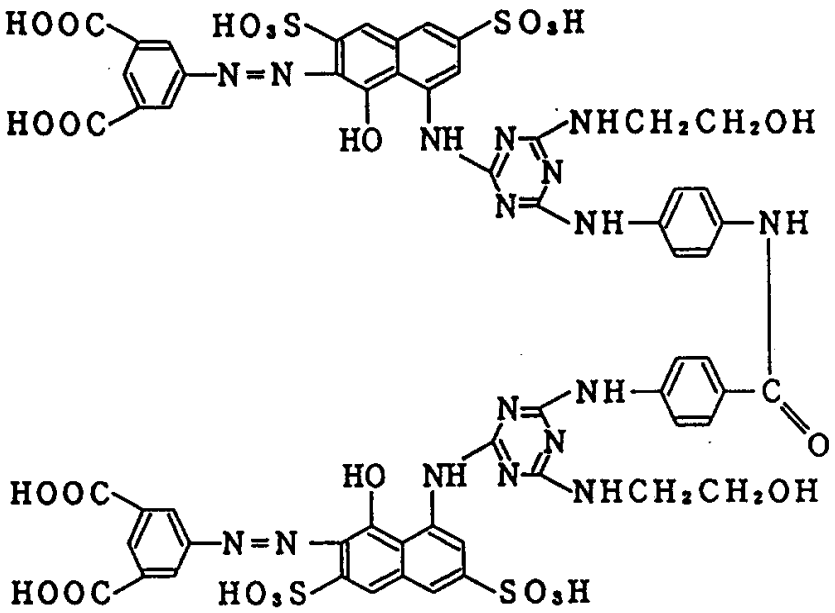
说明化合物c－1：



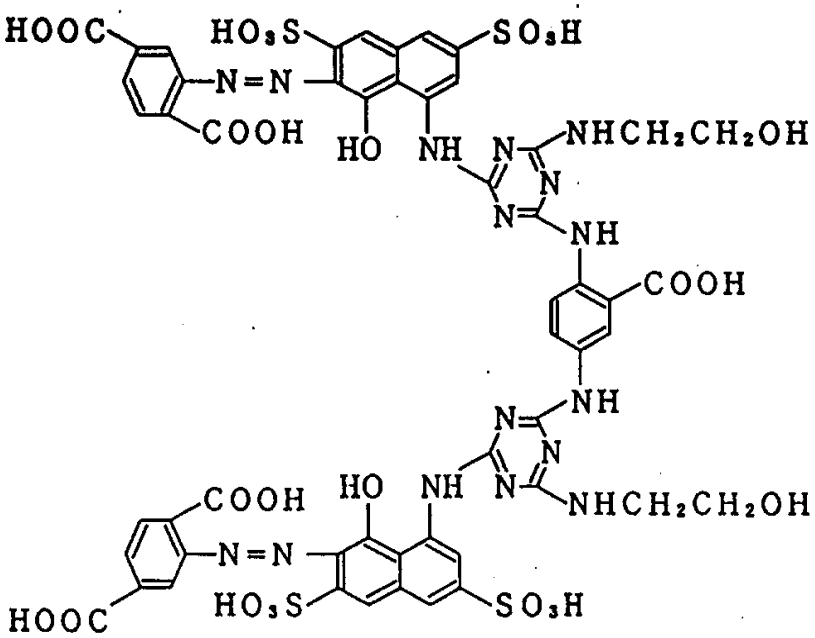
举例化合物c－2：



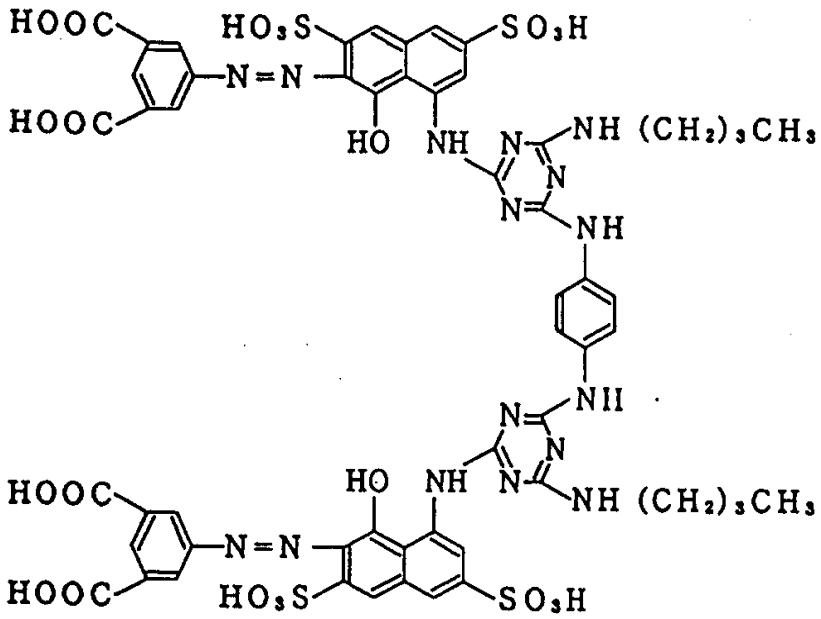
举例化合物 c－3：



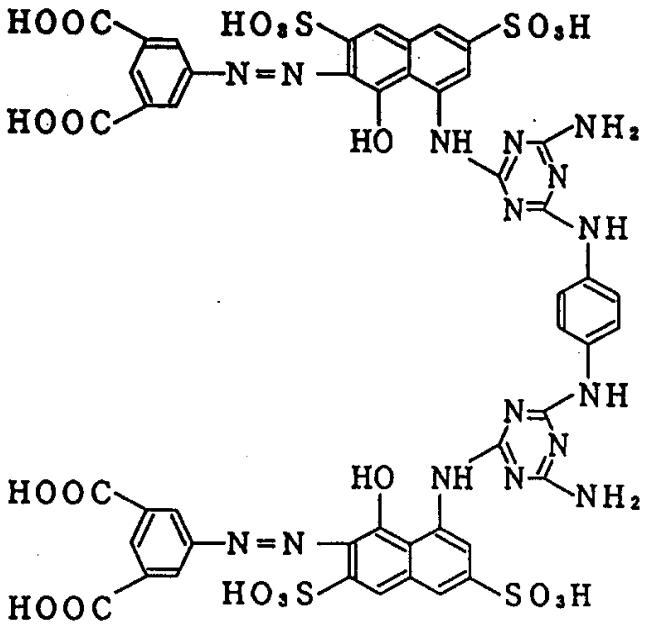
举例化合物 c－4：



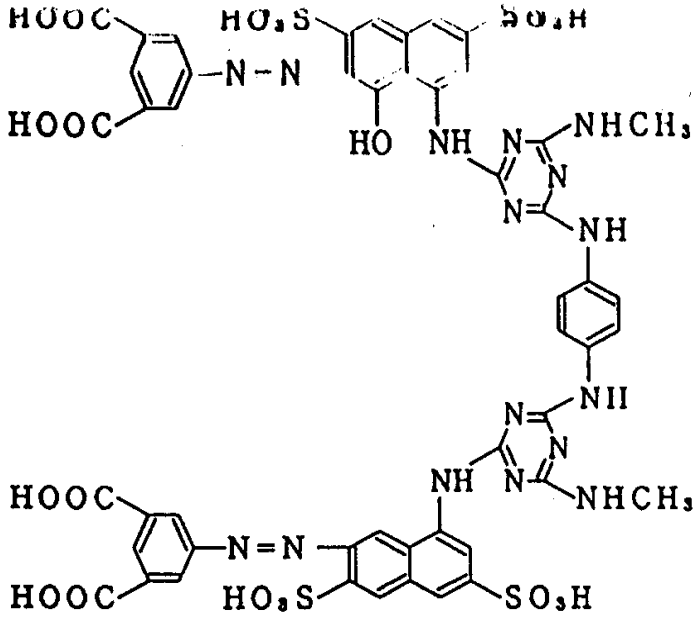
举例化合物 c－5：



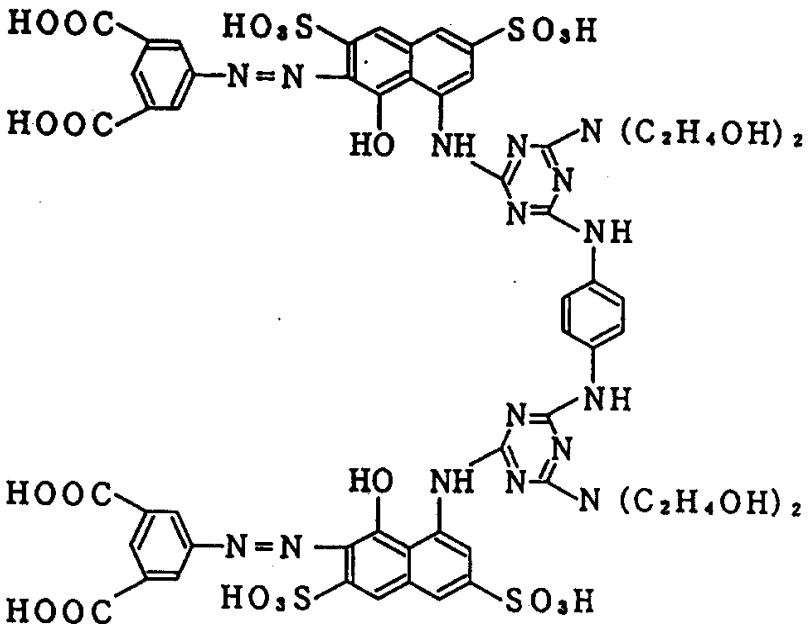
举例化合物 c－6：



举例化合物 c - 7：

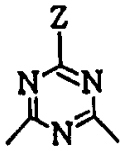


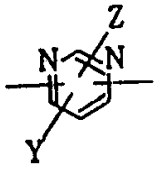
举例化合物 c - 8：

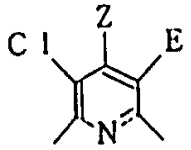


$$Pc(SO_3H)t(SO_2-NR^{18}-L^2-NR^{19}-X^2-NR^{20}-G)q \quad (d)$$

其中Pc为含有金属的酞菁环，R^{18}、R^{19}和R^{20}各自独立地为氢原子、烷基、取代烷基、链烯基、取代链烯基、芳烷基或取代芳烷基，L^2为二价有机键合基团，X^2为羰基或下式基团：

(4) 

(5) 

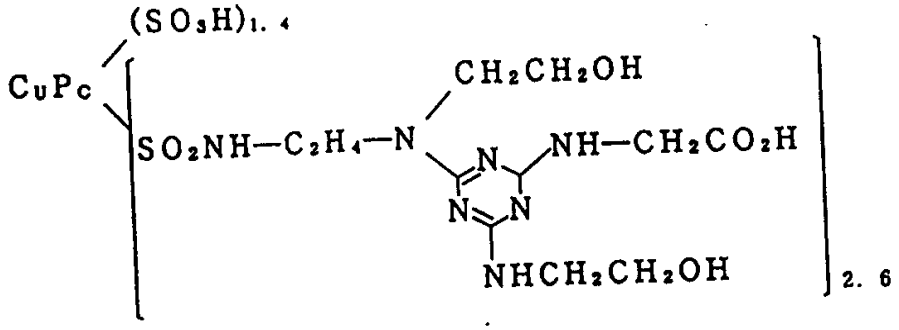
(6) 

其中Z为$NR^{21}R^{22}$、SR^{23}或OR^{23}，Y为氢原子、氯原子、Z、SR^{24}或OR^{24}，E为氯原子或氰基，且R^{21}、R^{22}、R^{23}和R^{24}各自独立地为氢原子、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、芳烷基或取代芳烷基，或R^{21}和R^{22}与它们所结合的N原子一起形成五元或六元环，G为被选自-COSH和-COOH的一个或两个基团取代的无色有机基团，且(t+q)为3或4，条件是染料(d)具有至少一个SO_3H基团，且具有与SO_3H基团数目相同的选自-COSH和-COOH的基团。

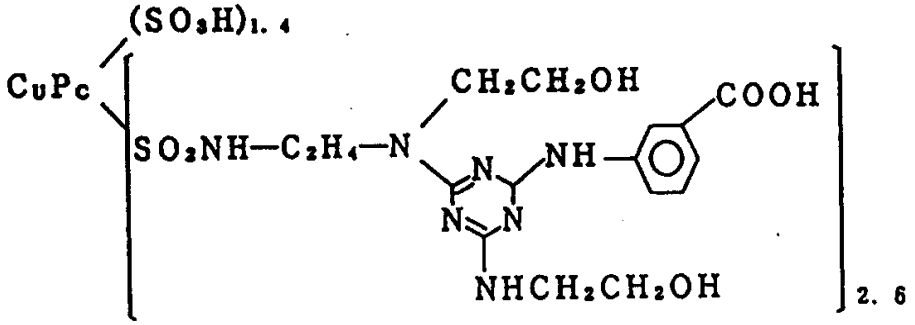
结构式(d)所示的化合物中，优选的是其中X^2为式(4)或(5)所示基团，且G为被至少一个-COOH取代的有机酸基团的化合物。

更优选的结构式(d)化合物的具体例子如下所示。

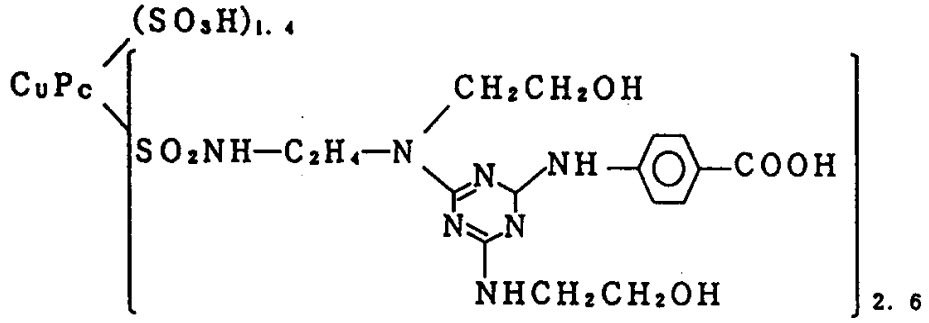
举例化合物d-1：



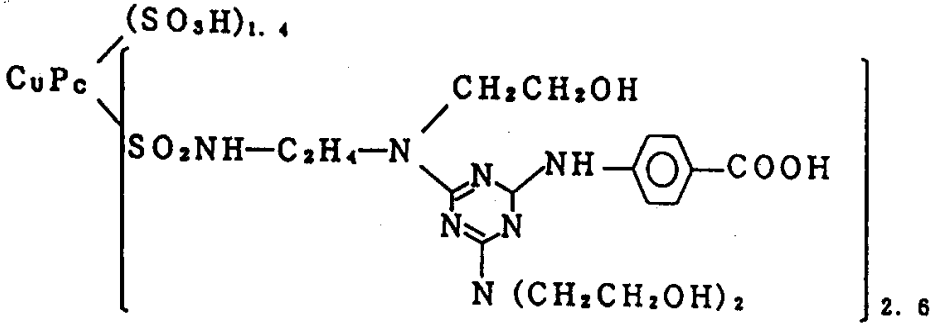
举例化合物d－2：



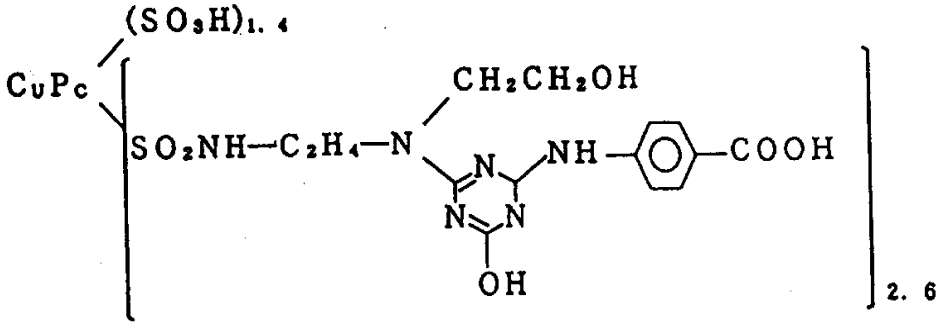
举例化合物d－3：



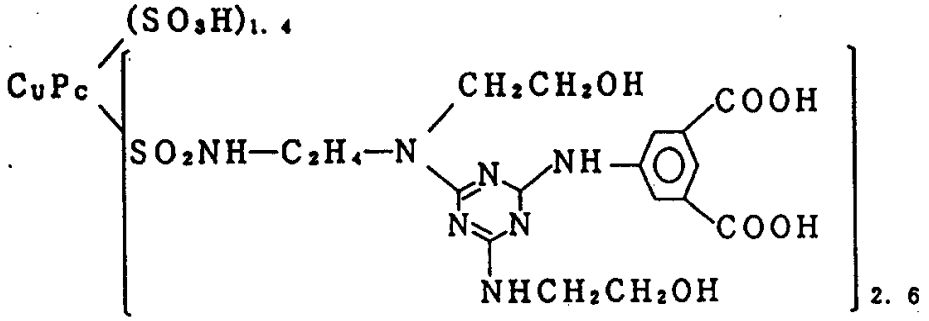
举例化合物d－4：



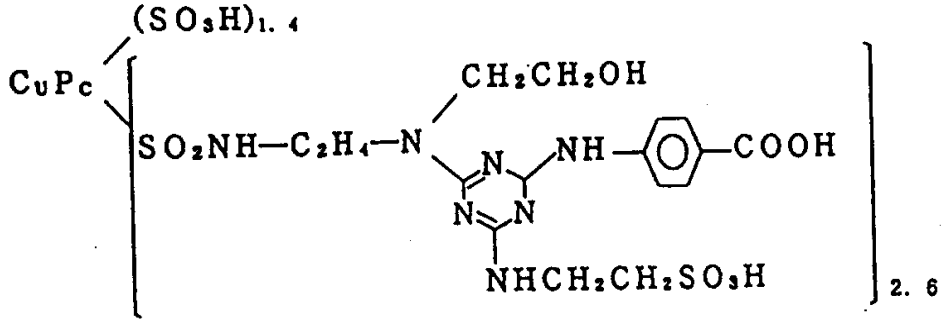
举例化合物d－5：

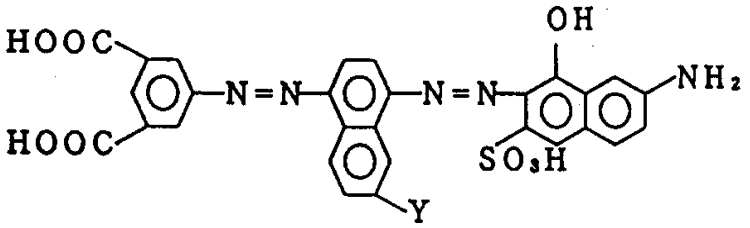


举例化合物d－6：



举例化合物d－7：



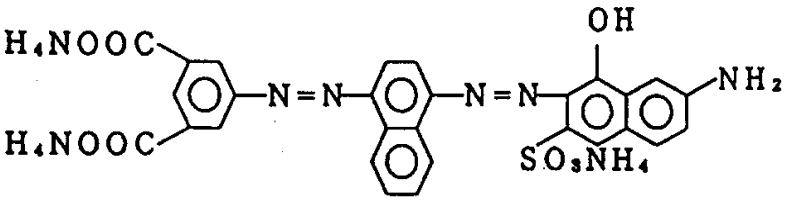


(e)

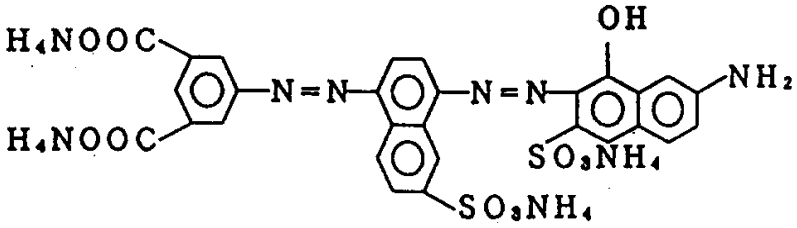
其中Y为氢原子或SO_3H。

结构式(e)的化合物举例如下：

举例化合物e－*1*：



举例化合物e－*2*：



以上各式所示染料中，优选将结构式(e)染料与黄色或兰色染料结合使用以产生理想的黑色印刷物。

黄色染料的优选实例包括结构式(b)所示的化合物，C．I．酸性黄*17*：*1*，C．I．酸性黄*23*，C．I．酸性黄*49*，C．I．酸性黄*65*，C．I．酸性黄*104*，C．I．酸性黄*183*，C．I．酸性黄*155*，C．I．酸性黄*194*，C．I．直接黄*86*，C．I．

直接黄106，C．I．直接黄142和C．I．直接黄194。蓝色染料的优选实例包括结构式(d)所示化合物，C．I．酸性蓝9，C．I．酸性蓝13，C．I．酸性蓝68，C．I．酸性蓝69，C．I．酸性蓝138，C．I．酸性蓝185，C．I．酸性蓝249，C．I．酸性蓝258，C．I．直接蓝83，C．I．直接蓝86，C．I．直接蓝87，C．I．直接蓝95，C．I．直接蓝143，C．I．直接蓝166，C．I．直接蓝176和C．I．直接蓝199。

从产生接近原色的理想黑色的角度考虑，结构式(e)染料与黄色或蓝色染料的混合比优选在40：1－4：1(W／W)的范围内，更优选20：1－4：1(W／W)。

对油墨中染料的含量无具体限制。但优选在0.2－10wt%的范围内，更优选0.5－8.0wt%(以油墨总重计)。

用于本发明第二方面的用于溶于溶解着色物质的液体介质优选为水和水溶性有机溶剂的混合溶剂。水溶性有机溶剂可以是本发明第一方面所举例的那些溶剂。

油墨中水溶性有机溶剂的含量优选为10－40wt%，更优选10－30wt%(以油墨总重量计)。

用于本发明第二方面的表面活性剂的例子包括阴离子表面活性剂，如脂肪酸盐、高级醇硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐和高级醇磷酸酯盐；阳离子表面活性剂，如脂族胺盐和季铵盐；非离子表面活性剂，如高级醇的环氧乙烷加成物、烷基酸的环氧乙烷加成物、脂族环氧乙烷加成物、高级醇脂肪酸酯的环氧乙烷加成物、脂肪酰胺环氧乙烷加成物、高级烷基胺环氧乙烷加成物、聚丙二醇的环氧乙烷加成物、多羟基醇

的脂肪酸酯和链烷醇胺脂肪酸酰胺；以及氨基酸型和甜菜碱型两性表面活性剂。对这些表面活性剂无特殊限制。但优选使用非离子表面活性剂，如高级醇的环氧乙烷加成盐、烷基酸的环氧乙烷加成盐、环氧乙烷－环氧丙烷共聚物和乙炔二醇的环氧乙烷加成物。而且，尤其优选环氧乙烷加成物中所加环氧乙烷的摩尔数为4－20。

对所加表面活性剂的量无特殊限制。但是，优选为0.01－10wt%，更优选0.1－5.0wt%（以油墨总重计）。如果该量低于0.01wt%，则穿透性不能达到所需程度（尽管取决于所用表面活性剂的类型）。如果该量超过10wt%，则油墨的起始粘度增加。因此，优选使用表面活性剂既不低于该下限，也不高于该上限。

用于本发明第二方面的含氮化合物的例子包括脲、硫脲、亚乙基脲、烷基脲、烷基硫脲、二烷基脲、二烷基硫脲等，但并不限于这些。尤其优选使用脲。

对油墨中含氮化合物的量无具体限制。但是，优选为0.01－20wt%，更优选0.1－15wt%（以油墨总重量计）。

用于本发明第二方面的氢氧化物的例子包括氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡等，但并不限于此。

对油墨中氢氧化物的含量无特殊限制。但是，优选为0.01-10wt%，更优选0.1－5.0wt%（以油墨总重量计）。

用于本发明第二方面的碱金属盐的例子包括乙酸锂、乙酸钠、乙酸钾、乙酸铵、乙酸镁、乙酸钙、乙酸铝、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铵、硝酸镁、硝酸钙、磷酸锂、磷酸钠、磷酸钾、磷酸铵、磷酸镁、磷酸钙、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸镁、碳酸钙、草酸锂、

草酸钠、草酸钾、草酸铵、草酸镁、草酸钙等，但并不仅限于此。

对油墨中碱金属盐的含量无特殊限制，但优选为0.01－10wt%，更优选为0.1－5.0wt%（以油墨总重量计）。

用于本发明第二方面的硫酸盐的例子包括硫酸钠、硫酸锂、硫酸钾、硫酸铵、硫酸镓、硫酸钙、硫酸钡、硫酸铵、硫酸镁等，但并不仅限于这些。

对油墨中硫酸盐的含量无特殊限制，但优选为0.01－10wt%，更优选0.1－5.0wt%（以油墨总重量计）。

本发明第二方面中添加剂的优选组合为有机胺、脲衍生物和表面活性剂的组合。但是，为了进一步增强油墨溶液的稳定性，优选另外结合使用碱金属盐和氢氧化物中至少一种。

即使在油墨保存过程中染料中的铵盐蒸发为氨，染料也不变为游离酸，这一事实被认为是由于其中存在金属离子，从而使得油墨的溶液稳定性保持良好。将碱金属盐与有机胺和脲衍生物结合使用使得碱金属的作用提高，从而使得油墨的可靠性得到突飞猛进的改善。

而且，除碱金属盐和氢氧化物外还结合使用硫酸盐时，所产生的打印物的耐水度也得到改善。因此，这一结合也是优选的。

本发明第二方面的油墨除了含有上述成分外，还可根据需要含有其它各种添加剂，如PH调节剂、粘度调节剂、防腐剂、抗氧化剂、汽化加速剂、防锈剂、防霉剂和螯合剂。

下面参照优选实施方案详细叙述本发明的第三个方面。

在本发明第三方面中用作着色物质的结构式（a）所示染料和上述黄色染料在油墨中的总含量为0.1－15wt%，优选0.1－10wt%。结构式（a）染料与黄色染料的混合比优选为40：1－4：1，

更优选20：1－5：1（重量）。更具体讲，如果黄色染料的混合比低于下限，则色泽偏蓝。如果黄色染料的混合比高于上限，则色泽偏绿。因此，在上述范围之外的任何比时均不可能产生理想的黑色。结合使用结构式〔a〕染料和黄色染料，即使用多种染料，使得染料的溶解稳定性比单独使用染料时提高，导致油墨难以在喷嘴处引起阻塞。

用于本发明第三方面的多羟基醇的优选例子包括乙二醇、二甘醇、硫二甘醇和甘油。除多羟基醇外，乙二醇醚、乙二醇醚酯、酰胺和含氮杂环酮等均是熟知的液体介质。但是，鉴于多羟基醇良好的染料溶解性，因而不引起阻塞，它们难于在印刷物上引起洇纸，而具有相对良好定影能力，以及不担心安全性，例如与具有高染料溶解能力的含氮化合物相比的令人讨厌的气味和毒性比较，本发明第三方面中最优选多羟基醇。

本发明第三方面的油墨还包含脲。从阻塞、釉上硫在和定影能力的角度考虑，油墨中多羟基醇和脲的含量均优选为1－15wt%。

本发明第三方面所用的脂族单羟基醇主要用于控制油墨在记录物质上的定影能力，即干燥能力，并具有促进定影而不引起模糊的或不规则的洇纸。脂族单羟基醇的例子包括甲醇、乙醇、异丙醇、2－丁醇等。它在油墨中的含量优选为0.1－5wt%。

本发明第三方面的油墨还包括氢氧化物和无机酸的铵盐。单独使用氢氧化物可增强染料的溶解度，但降低了染料的耐水度。而且，单独使用无机酸的铵盐也可提高染料的溶解度，但其作用低于氢氧化物。但是，将氢氧化物和无机酸的铵盐结合使用导致油墨具有以下作用。即油墨的溶液稳定性提高到大于仅含无机酸的铵盐的油墨的溶液稳定性而又不损害染料固有的良好耐水度的程度，难于在喷嘴上发生阻塞，

可抑制在记录物质上发生青铜化，且可达到稳定喷射。

无机酸的铵盐的例子包括碳酸铵、氯化铵、磷酸铵、硼酸铵、乙酸铵、硫酸铵等。其中，优选的是硫酸铵。氢氧化物的例子有氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化铵等。其中，尤其优选的是氢氧化钠和氢氧化锂。优选控制这些组分在油墨中的含量均为 0.1 - 1.0 wt%，并保持油墨的PH为 7 - 10。

下面参照优选实施方案详细叙述本发明的第四个方面。

用于本发明第四方面的碱金属化合物的例子包括碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷、碳酸铯、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯、氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化铷、氯化铯、磷酸锂、磷酸钠、磷酸钾等，但并不仅限于此。碱金属离子防止难溶于水的氮杂染料形成J-缔合产物的作用取决于每一离子的斯托克斯半径，因此按以下顺序增大：Li > Na > K > Rb > Ce。即，为了达到本发明的第四个目的，优选加入锂或钠离子。

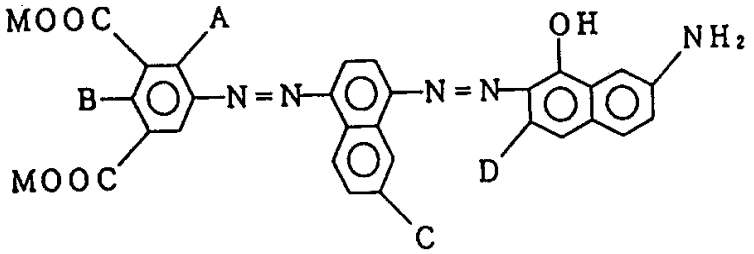
加至油墨中的碱金属化合物的量优选为 0.8 - 6.0 mol／mol 染料。如果该量低于 0.8 mol／mol 染料，防止染料缔合的作用变低，从而难以达到本发明提供无不均匀色强度且具有满意密度印刷物的目的。更优选油墨含有浓度不低于 1.0 mol／mol 染料的碱金属离子。其原因是，当液体（油墨）以高切剪率在细小喷嘴如油墨喷头中运动时会发生所谓的J-缔合现象，即染料分子以片状形式彼此层叠，因此需要在以片状形式层叠的所有染料分子之间插入至少一种碱金属离子，以防止油墨粘度增加。碱金属化合物量的上限是用于防止染料缔合的碱金属离子的量和能够取代与染料分子中离解基团离子键合的铵离子（或有机铵）的碱金属离子的量的总和。该量取决于油墨

的PH（条件是油墨的PH不大于10）。所加碱金属化合物的量可根据所加化合物的种类而变化，但通过保持PH在加入后为10或更低而加以控制。也就是说，如果油墨的PH高于10，则发生油墨喷射头用部件被腐蚀的现象。

可用于与水混合的水溶性有机溶剂的实例包括有1至4个碳的醇，如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇和叔丁醇；酰胺，如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺；酮和酮醇，如丙酮和双丙酮醇；醚类，如四氢呋喃和二噁烷；聚亚烷基二醇如聚乙二醇和聚丙二醇；其亚烷基部分有2至6碳的亚烷基二醇，如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三甘醇、己二醇和二甘醇；硫二甘醇；丙三醇；1，2，6－己三醇；多元醇的低级烷基醚，如乙二醇单甲（或单乙）醚、二甘醇单甲（或单乙）醚和三甘醇单甲（或单乙）醚；N－甲基－2－吡咯烷酮；2－吡咯烷酮；1，3－二甲基－2－咪唑烷酮等。

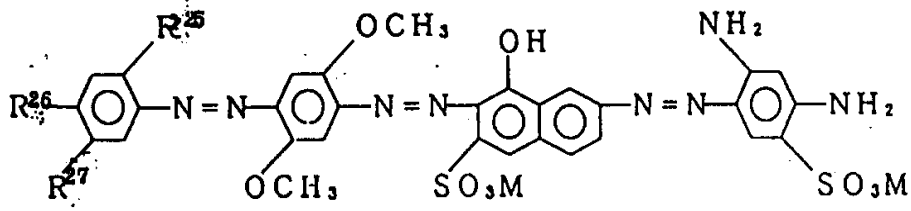
上述液体介质可单独使用或共用。但最优选的液体介质组合物是含水和至少一种有机溶剂并含至少一种水溶性高沸点溶剂诸如多元醇如二甘醇、三甘醇、丙三醇、1，2，6－己三醇或硫二甘醇或2－吡咯烷酮的溶合溶剂。

可列举弱水溶性染料作为构成本发明第四方面油墨的着色物质。本文所用“弱水溶性”一词是指在水中的溶解度不大于10%。该染料较好是几乎不含亲水基并含至少一种游离端基如羧基、磺酸基或羟基的偶氮染料。优选的此偶氮染料的结构式（f）和（g）如下所示。



（f）

式中A是羟基或氢原子，B是羟基或氢原子，C是氢或SO_3M，D是SO_3M，M是铵离子或有机胺。



(g)

式中R^{25}、R^{26}和R^{27}分别是选自氢原子、有1至4个碳原子的烷基、甲氧基、卤原子、COOM和$COOR^{28}$的基团，R^{28}是有1至4个碳原子的烷基，M是铵离子或有机胺。

该染料的具体优选实例包括直接黑51、B-2（三菱化学工业株式会社产品）、Pro-jet坚牢黑2液（ICI公司产品），但并不限于此。Pro-jet坚牢黑2液对应于式(f)的染料，其中A、B和C各为H，D是SO_3NH_4，M是NH_4时，为本发明第四个方面的最佳方案。

这些着色物质的含量取决于液体介质组分的种类、油墨所要求的性能等。其范围基于油墨总重量计，一般优选为2-5%。

本发明第四方案的油墨的主要组分虽然已如上文所述，但该油墨可含有如分散剂、表面活性剂、粘度调节剂、表面张力调节剂和旋光增白剂等本发明第四方案的目的所需的各种其它添加剂。

其具体例子包括粘度调节剂如聚乙烯醇、纤维素及它们的衍生物和水溶性树脂；阴离子、阳离子或非离子表面活性剂；表面张力调节剂如二乙醇胺和三乙醇胺；pH调节剂如缓冲剂；防腐剂等。

应按要求控制本发明第四方案的油墨以使其本身的物理性能达到25℃下测定其表面张力为30-68达因/厘米，粘度为15厘泊

或更低，优选10厘泊或更低，而以5厘泊或更低为佳，以解决记录材料在普通纸等上面印记时的油墨洇纸的问题以及干燥能力和渗透性能的要求，同时使油墨与记录喷头相配合而获得良好的喷墨印刷效果。

下面参考优选的实施方案详细说明本发明的第五方面。

本发明第五方面对金属无腐蚀性的液体组合物包含一种硫酸盐和／或一种氢氧化物，二者合于一液体中以与某一金属保持接触的状态使用。用于本发明第五方面的硫酸盐和氢氧化物是如上所述的成膜物质。将它们溶解或分散于一种液体介质中，而在液体流路壁上起成膜作用，并在加入某一油墨时对其它油墨组分、记录喷头和记录特性无不良影响。亦即，该成膜物质的硫酸盐和氢氧化物溶解或分散于诸如水、水溶性有机溶剂或它们的混合物等的液体介质中。

用于本发明第五方面的成膜物质可单独使用。但以硫酸盐和氢氧化物共用为宜。硫酸盐的具体实例包括硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾和硫酸铵等。氢氧化物的具体实例包括氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铵等。

成膜物质在本发明第五方面对金属无腐蚀性的油墨中的含量可根据液体介质和成膜物质的种类、使用条件、与其它添加剂的关系和所要求的油墨的物理性能等适当地来抉择。但两种物质所含范围分别优选为0.1－1.0％（重量），为0.3－0.6％（重量）更佳。

如果改变油墨中硫酸盐浓度与氢氧化物的浓度间的比例，则使油墨性能改变。因此优选将所用硫酸盐与氢氧化物间的比例确定在上述范围之内。

例如，当用钽（Ta）作为与油墨接触的电导体和热阻器上的保护膜时，如果硫酸离子的浓度高到1.0％（重量）或更高，则对溶解

钽保护膜的能力增强。另一方面，如果氢氧化物浓度高达1.0%（重量）或更高，油墨的PH值超过10.5，会造成喷墨喷头组成被腐蚀的现象。因此不推荐以这样的高浓度使用硫酸盐和氢氧化物。

如果所加或所用硫酸盐用量低于0.1%（重量），则印刷在记录纸上的图象的耐水性趋于变差。另一方面，如果以低于0.1%（重量）的用量添加或使用氢氧化物，则油墨中所含染料易于结合，而使油墨的粘度增加，印刷机头喷出的液滴的体积减小，造成印刷密度下降和着色强度不均匀。因此不推荐以这样低的浓度使用硫酸盐和氢氧化物。

本发明第五方面的对金属无腐蚀性的油墨除含上述组分外，还包括由水和水溶性有机溶剂构成的液体介质，以及记录试剂如染料或颜料。油墨中水溶性有机溶剂的含量基于油墨总重量计，控制在25%或低于25%，优选15%或低于15%。基于油墨总重量计，水的含量控制在70－95%（重量），优选75至95%（重量）。如果水溶性有机溶剂含量超过25%（重量），或水含量低于70%（重量），则对印刷在普通纸上的图象质量有不良影响。因此不推荐使用上述范围以外任何比例的水和水溶性有机溶剂。

优选使用结构式（b）至（e），（f）和（g）所表示的染料作为实施本发明第五方面使用的记录试剂。

下文将详细说明借助图1所示记录喷头使用本发明第五方面对金属无腐蚀性的油墨进行记录的方法。图2是沿图1 A－B线的截面图。

本发明第五方面的对金属无腐蚀性的油墨沿箭头A所指示的方向进入热作用部件107。在预定条件下运行电热转换器15时，在热发生部件109中即时产生热能，从而通过热作用表面109瞬时加热位于热作用部件107中的液体（油墨）。所加热的油墨迅速发生

相变并蒸发，从而在短时间内在热作用部件107中形成鼓泡。

所形成气泡消失，其体积迅速减小，同时阻断通向电热转换器15的电流。重复进行此过程。

由于本发明第五方面的对金属无腐蚀性油墨包含硫酸盐和／或氢氧化物，并因此而具有成膜能力，当油墨在该重复过程中与热作用表面109接触或存在于与其接近的位置时，油墨发生成膜变化，以薄膜将热作用表面109盖住。

以此方法在热作用表面109上形成的薄膜吸收了如上所述热作用部件107中形成鼓泡发生高速收缩作用所产生的震波。如果有热阻器层18和上部层16的话，上部层也被薄膜所保护。

在反复受震波作用时，这样热作用表面109上形成的薄膜可能部分或全部受到破坏和分离。但其后又瞬时形成新的薄膜。因此可以说，在该记录过程中，薄膜总是形成在热作用表面109上。因此，与迄今使用的油墨相比，电热转换器15的使用寿命明显延长，每单位时间液滴形成频率提高，并可长时间连续进行记录。

此外，由于薄膜一旦与热作用表面109分离，将再次溶解或分散在油墨中，则液体喷射部件22的流路不会被薄膜堵塞。

如上所述，使用本发明第五方面的对金属无腐蚀性油墨，与迄今使用的油墨相比，可显著延长记录喷头的使用寿命。尤其是在如DE-A-2843 064中所述的full-line型高密度多孔记录喷头的情况下，若记录喷头在A4规格横向上为full-line型，则约有1700个电热转换器。因此，各电热转换器的报废比率就相当可观，这是造成记录喷头商业价值下降的主要原因，而且这也导致其可靠性变差。但如果在这类记录喷头中使用本发明第五方面的对金属无腐蚀

性油墨，则可使每一电热转换器的使用寿命显著延长，而且其报废比率也有显著程度的减少，从而使记录喷头更可靠。

除了用于记录喷头之外，本发明第五方面的对金属无腐蚀性油墨和液体组合物也可用于所有金属（包括半导体）要与液体接触，并且该液体可能腐蚀金属的领域。诸如测量仪器和记录设备等不同领域产品的可靠性可有显著程度的提高。

尤其是可将本发明第五方面的油墨合适地用于一类喷墨记录系统，该系统是通过热能作用喷射油墨液滴进行记录。但该油墨也可用于一般的书写工具。

可提及的一种使用本发明的油墨进行记录的优选方法和设备是用该方法和设备向记录喷头中的油墨施加热能（相当于记录信号），由于热能而产生油墨液滴。

这类设备的主要部分—记录喷头的构造的实例如图1、2和3所示。

记录喷头13的制法是将有沟槽可使油墨通过的玻璃、陶瓷或塑料片等粘合在加热片15上，用来热记录（附图表示了一种记录端子，但不限于此）。加热片15包括二氧化硅等制成的保护膜、铝电极17－1和17－2、镍克罗等制成的阻热层18、储热层19、和有良好热辐射性能的由氧化铝等制成的基体20。

油墨21在压力作用下进入喷射孔22（微细开口），并形成弯液面23。

这样，通过给电极17－1和17－2施加电信号，加热片15在所示热作用表面109的区域迅速产生热量，而在与该区域接触的油墨中产生鼓泡。在由此产生的压力作用下，将油墨弯液面23射出，

并将油墨21以记录液滴24的形式从喷射孔22喷射在记录材料25上。

图3所示为并排多个图1所示喷头组成的多孔喷头的外观图。该多孔喷头的制法是将有多条沟槽26的玻璃板27类似于图1所示端子那样与加热片28紧密粘合。

图1是喷头13沿油墨流路的截面图；图2是沿图1 A－B线的截面图。

图4所示为其中装有这种喷头的喷墨记录设备的实例。

在图4中，编号61表示用作擦拭元件的叶片，其一端是由叶片固定件固定形成悬臂的静止端。

安装叶片61的位置与记录喷头的运行区域相邻，在本实施方案中，其固定形式为使其伸出在记录喷头移动所经过的路线上。

编号62表示装在于叶片61相邻位置上的盖盒，并规定为以与记录喷头移动方向相垂直的方向移动，并与喷射开口相接触，将其盖住。编号63表示与叶片61相邻安装的吸墨元件，与叶片61相似，以使其伸出在记录喷头移动所经过的路线上的形式将其固定。

上述叶片61、盖盒62和吸墨元件63构成记录喷头的复原部件64，其中的叶片61和吸墨元件63从喷墨开孔的表面除去水和／或脏物等。

如果使用如美国专利5,062,892所单独加磷酸盐或与其它添加剂共用所获得的油墨，则吸墨元件63中所含Sn离子被磷酸盐离子溶出，从而由于Kogotion而在热作用表面109上形成化学沉积物。这将造成电热转换器的使用寿命的显著下降。

编号65表示有喷射能量发生装置并用作向位于喷射开口正对位

置的记录材料上喷射油墨进行记录的记录喷头。编号66表示其上固定记录喷头使其能够移动的滑座。

滑座66与导杆67滑动联锁，并有部件连接于（未示出）由马达68驱动的传动带69。因此滑座66可沿导杆67移动，记录头就可以从一个记录区移动至相邻的记录区。

参考号51和52各代表可以插入记录材料的进纸部件和由马达驱动的（未示出）进纸滚轮。以这种结构，记录材料被送至记录头喷墨开口面的对面位置，并随着记录的进行从装有出纸滚轮53的出纸区出纸。

在上述的构造中，当记录头65回归原位时，例如在完成记录后，记录头复原部件64的盖盒62从记录头65的移动轨道缩回，叶片61仍然伸向移动轨道。结果，记录头的喷墨开口面被揩擦清洁。当盖盒62与记录头65的喷墨开口面接触时，盖盒62即伸向记录头的移动轨道以盖住喷墨开口面。

当记录头65从其归位处移动至开始记录的位置时，盖盒62和叶片61处于与上述揩擦位置相同的位置。结果，在这一移动的时间里，也揩擦了记录头65的喷墨开口面。

上述记录头至其回归位置的运动不仅是在记录完成的时候或者在记录头回复喷墨的时候，而且也在记录头移动到以记录为目的的记录区之间的时候，在此期间记录头在给定的间隔时间移动相邻于每一记录区的回归位置，喷射开口面随其移动在该处得到揩擦。

图5举例说明一油墨盒，其中油墨通过一进墨元件（例如，其中有一小管）进入记录头。

参考号40代表一含有欲装入油墨的油墨容器，如图以一袋盛油

墨。袋的一端有由橡胶制成的塞子42。可用一针头（未示出）插入塞子42使袋中的油墨可以进入记录头，参考号44为一吸油墨的元件以接收废的油墨。

在本发明中油墨容器最好由聚烯烃制成，特别是用聚乙烯，油墨在其表面上与之接触。

用于本发明的喷墨记录装置可不限于上述的装置，其中的记录头和油墨盒是分开配置的。所以，将两个元件组合在一起形成的装置（如图6所示）也可以优选使用。

图6中参考号70代表记录装置，其内有盛油墨的油墨容器部分，例如它包括油墨吸收元件。记录装置70的构造能使吸油墨元件中的油墨通过多孔的喷头71将油墨以滴状喷出。

本发明以聚氨酯、纤维素或聚乙烯醇缩醛用作吸油墨元件的材料，参考号72是记录装置70内部与大气相沟通的空气通道。此记录装置70可用来代替示于图3中的记录头，它可安装在滑座66上，是可拆卸式的。

本发明将以下面的实施例和比较实施例做更为具体的叙述。

将于下列实施例中使用的“份”和“%”等符号均以重量表示，除非另外指明。

〔第一方面〕

实施例1－8

将下列各相应的组分混合并彻底搅拌形成溶液后，得到的各溶液分别用孔径为0.45μm的“Fluoropore Filter”（商品名：Sumitomo Electric Industries，Ltd产品）加压过滤，分别制备本发明实施例1－8中的油墨。

实施例1的油墨组成：

以结构式（a）代表的化合物（Y＝H）	2份
磷酸三铵	0.5份
甘油	15份
异丙醇	3份
水	79.5份

实施例2的油墨组成：

以结构式（e）代表的化合物（Y＝H）	2.5份
碳酸铵	1份
2－吡咯烷酮	10份
水	86.5份

实施例3的油墨组成：

以结构式（a）代表的化合物（Y＝SO_3R）	2.5份
乙酸铵	2份
二甘醇	15份
水	80.5份

实施例4的油墨组成：

化合物（1）	2份
磷酸三铵	1份
2－吡咯烷酮	15份
乙醇	5份
水	77份

实施例5的油墨组成：

化合物（1）	2.5份

碳酸铵	0.5份
硫二甘醇	10份
脲	5份
异丙醇	4份
水	78份

实施例6的油墨组成：

例证化合物b－1	2.5份
硫酸铵	0.2份
甘油	10份
脲	5份
水	82.3份

实施例7的油墨组成：

例证化合物c－2	2.5份
碳酸铵	1份
二甘醇	15份
脲	5份
异丙醇	5份
水	77.5份

实施例8的油墨组成：

例证化合物d－1	2份
乙酸铵	2份
硫二甘醇	10份
脲	5份
异丙醇	4份
水	77份

比较实施例 1 - 8

省略了实施例 1 - 8 组成中相应的无机酸或有机酸铵盐，代之以纯水以制备比较实施例 1 - 8 的油墨。

用实施例 1 - 8 和比较实施例 1 - 8 中得到的油墨以 On-Demand 型喷墨打印机作为喷墨记录装置，利用加热元件作为喷射能源进行打印试验，按照下述的标准对油墨进行下列性质的评定：（1）堵塞倾向，（2）在记录材料上的楷金倾向，（3）打印质量，（4）耐水性。结果示于表 1。

〈评定方法和标准〉

（1）堵塞倾向评定（自结皮的恢复性）

将打印机在 35℃的恒温室中放置一个月，然后在室温下放置 24 小时。进行恢复操作（泵吸操作）后，开始打印。堵塞倾向按下列标准评定：

A：进行恢复操作最多 5 次，恢复正常打印状态；

B：进行恢复操作 6 - 10 次，恢复正常打印；

C：进行恢复操作 6 - 10 次后，观察不到喷墨现象或者有不规则的打印。

（2）在记录材料上楷金倾向的评定

在商品记录纸上用打印机进行浓密打印。将打印材料放置至少 1 小时后，用肉眼观察浓密打印区的光泽，按下列标准评定楷金倾向：

A：打印无光泽，色强度均匀；

B：打印部分光泽，色强度不均匀；

C：整个打印光泽，色强度不均匀。

（3）打印质量评定

用打印机在市售拷贝纸上打印英文字母和数字，然后将其放置至少1小时。用显微镜和肉眼观察，按照下列标准以字母的清晰度和字母上出现的须状洇纸分级，评定各油墨的打印质量：

A：字母清晰，无须状洇纸出现；

B：字母呆钝，稍有须状洇纸出现；

C：字母呆钝，有大量须状洇纸出现。

（4）耐水性评定

用打印机在商品拷贝纸上打印好英文字母、数字和浓密打印区并将其放置至少1小时后，用“Macbeth RD 915”（商品名，Macbeth公司制造）测定打印密度。然后将打印物在盛水的容器中浸泡3分钟，将其放置干燥，再测定其密度，由此计算打印物密度的滞留百分率。按下列标准的分级值评定耐水性：

A：打印物黑度滞留百分比不低于80%；

B：打印物密度滞留百分比在66%－79%的范围；

C：打印物密度滞留百分比不高于65%。

表 1

评定项目	实施例								对比实施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
堵塞倾向	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	C	B	B	B	B
揩金 倾向	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	C	C
打印质量	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

根据本发明上述的第一方面，可以提供这样的油墨，当其在常用于办公室和家庭的如拷贝纸的白纸上打印时，它可防止在记录材料上楷金倾向而无不良影响其耐水性和印象的质量。

根据本发明第一方面，还提供了抗堵塞性和贮存稳定性均好的油墨。

〔第二方面〕

实施例9－21

下述相应组分混合制成溶液后，用孔径为0.22μm的膜滤器（Fluoropore Filtor，商品名，Sumitomo Electric Industries，Lte。产品）将得到的溶液分别进行压滤，由此制备本发明实施例9－21的油墨。在下面的例证化合物中，所有的羧基和磺基均与铵离子形成盐。

实施例9的油墨组成

例证化合物b－1	3份
甘油	10份
硫二甘醇	5份
二乙醇胺	1份
水	81份

实施例10的油墨组成：

例证化合物c－1	4份
甘油	7.5份
聚乙烯醇	7.5份
三乙醇胺	1份
水	20份

实施例11的油墨组成：

例证化合物d－1	4份
甘油	5份
乙二醇	20份
二乙醇胺	2份
乙炔醇EH（Kawakew Fine Chemicals Co., Ltd产品）	2份
水	67份

实施例12的油墨组成：

例证化合物b－2	3份
甘油	9.5份
乙二醇	8.5份
二甲基乙 胺	1份
环氧乙烷／环氧丙烷共聚物（Pepole AS-053X，商品名，Toho Chemical Industry Co., Ltd产品）	5份
水	73份

实施例13的油墨组成：

例证化合物c－2	6份
硫二甘醇	10份
乙二醇	10份
三乙醇胺	3份
乙炔醇EH（Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. 产品）	3份
脲	10份
水	58份

实施例14的油墨组成：

例证化合物d－2	2.5份
硫二甘醇	10.5份
乙二醇	10.5份
单乙醇胺	2份
环氧乙烷／环氧丙烷共聚物（Pepole AS-053X，商品名，Toho Chemical Industry Co.，Ltd.产品）	2份
脲	5份
氢氧化钠	1份
水	66.5份

实施例15的油墨组成：

例证化合物b－3	2.5份
甘油	7.5份
乙二醇	7.5份
二乙基乙醇胺	3.0份
乙炔醇EH（Kawaken Fine Chemicals Co.，Ltd.产品）	3.0份
脲	5份
乙酸锂	2份
水	69.5份

实施例16的油墨组成：

例证化合物b－4	3份
甘油	7份

硫二甘醇	7份
二乙醇胺	3份
环氧乙烷／环氧丙烷共聚物（Pepole AS-053X，商品名，Toho Chemical Imdustry Co., Ltd.产品）	1份
脲	7份
氢氧化锂	1份
硫酸钠	1份
水	70份

实施例17的油墨组成：

例证化合物c－3	3份
甘油	7份
硫二甘醇	7份
二乙醇胺	3份
乙炔醇EH（Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. 产品）	1份
脲	7份
乙酸锂	2份
硫酸铵	1份
水	69份

实施例18的油墨组成：

例证化合物d－3	3份
甘油	7.5份
硫二甘醇	7.5份

三乙醇胺	1份
环氧乙烷／环氧丙烷共聚物（Pepole AS-053X，商品名，Toho Chemical Industry Co.，Ltd.产品）	1份
脲	8份
乙酸钾	0.2份
硫酸钠	0.5份
水	71.3份

实施例19的油墨组成：

例证化合物e－1	4份
C.I.直接黄86	1份
硫二甘醇	5份
甘油	8份
二甲基乙酰胺	2份
乙炔醇EH（Kawaken Fine Chemicals Co.，Ltd.产品）	1份
脲	10份
氢氧化锂	1份
硫酸铵	1份
水	67份

实施例20的油墨组成：

例证化合物e－1	2份
C.I.直接黄86	1份
甘油	5份

乙二醇	7份
三乙醇胺	1份
环氧乙烷／环氧丙烷共聚物（Pepole AS-053X，商品名，Toho Chemical Imdustry Co., Ltd.产品）	1份
脲	5份
氢氧化锂	0.5份
硫酸铵	0.5份
水	77份

实施例21的油墨组成：

例证化合物e－1	3份
C. I. 直接黄86	0.5份
C. I. 直接兰199	0.5份
甘油	8份
硫二甘醇	5份
三乙醇胺	1份
乙炔醇EH（Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.）	2份
脲	10份
氢氧化锂	1份
硫酸铵	2份
水	67份

比较实施例9－21

省略了实施例9－21中相应的有机胺、表面活性剂、含氮化合物、

氢氧化物、碱金属盐和／或硫酸盐，代之以纯水，分别制备了比较实施例9－21的油墨。

比较实施例9的油墨：

在实施例9的油墨组成中省去了二乙醇胺的油墨。

比较实施例10的油墨：

在实施例10的油墨组成中省去了三乙醇胺的油墨。

比较实施例11的油墨：

在实施例11的油墨组成中省去了二乙醇胺和乙炔醇EH的油墨。

比较实施例12的油墨：

在实施例12的油墨组成中省去了二甲基乙醇胺和环氧乙烷／环氧丙烷共聚物的油墨。

比较实施例13的油墨：

在实施例13的油墨组成中省去了三乙醇胺、乙炔醇EH和脲的油墨。

比较实施例14的油墨：

在实施例14的油墨组成中省去了单乙醇胺、环氧乙烷／环氧丙烷共聚物、脲和氢氧化钠的油墨。

比较实施例15的油墨：

在实施例15的油墨组成中省去了二乙基乙醇胺、乙炔醇EH、脲和乙酸锂的油墨。

比较实施例16的油墨：

在实施例16的油墨组成中省去了二乙醇胺、环氧乙烷／环氧丙烷共聚物、脲、氢氧化钠和硫酸钠的油墨。

比较实施例17的油墨：

在实施例17的油墨组成中省去了二乙醇胺、乙炔醇EH、脲、乙酸锂和硫酸铵的油墨。

比较实施例18的油墨：

在实施例18的油墨组成中省去了环氧乙烷／环氧丙烷共聚物、脲、乙酸锂和硫酸钠的油墨。

比较实施例19的油墨：

在实施例19的油墨组成中省去了二甲基乙醇胺、乙炔醇EH、脲、氢氧化锂和硫酸钠的油墨。

比较实施例20的油墨：

在实施例20的油墨组成中省去了三乙醇胺、环氧乙烷／环氧丙烷共聚物、脲、氢氧化锂和硫酸钠的油墨。

比较实施例21的油墨：

在实施例21的油墨组成中省去了三乙醇胺、乙炔醇EH、脲、氢氧化锂和硫酸钠的油墨。

用实施例9－21和比较实施例9－21中得到的油墨以On－Demand型喷墨打印机作为喷墨记录装置，利用加热元件作为喷射能源进行打印试验，按照下述的各项标准对油墨进行下列性质的评定：(1)堵塞倾向，(2)悬挂后的再排性，(第一喷射性质)和(3)耐水性。结果见表20试验所用的白纸是下列的三种纸：

SK：Canon NP Dry SK(商品名，酸性纸)

PB：Prober Bond Paper(商品名，中性化纸)

XX：Xerox 4024(商品名，中性化纸)

〈评定方法和标准〉

(1)堵塞倾向的评定(自结壳的复原性质)：

打印和评定按实施例1－8的方法进行。

（2）悬挂后的再排性评定（第一喷射性质）：

将打印机在15℃和10%相对湿度的空调室内放置1小时后，从某一喷口喷出油墨滴。在从喷口出来的油墨滴悬挂1分钟后，然后再重复悬挂时评定喷出稳定性的程度，并按下述标准定级：

A：能进行正常打印

B：虽然打印时有不规则性，打印在实际应用中可以进行而不会出现问题。

C：喷墨失败或打印有不规则性。

（3）评价耐水性

将待测试的油墨装入打印机，在三种白纸的每一张上打印出英文字和数字及密排的打印区之后，使打印机停止运转并使打印字体保留至少1小时，随后用“Macbeth RD915”（商品名；Macbeth公司制造）测量打印字体的黑度。然后将打印件置于装有水的容器中浸泡5分钟，使之静置并干燥以再次测量其黑度，由此计算出打印字体黑度的保持百分率。按照下列标准评定数值的等级以评价耐水性：

A：打印字体黑度的保持百分率不低于80%；

B：打印字体黑度的保持百分率为66～79%；

C：打印字体黑度的保持百分率不高于65%。

表 2

	堵塞*1	喷射*2	耐水性		
			SK	PB	XX
实施例 9	A	B	A	A	A
〃 10	B	B	A	A	A
〃 11	A	B	A	A	A
〃 12	A	B	A	A	A
〃 13	A	A	A	A	A
〃 14	A	A	A	A	A
〃 15	A	A	A	A	A
〃 16	A	A	A	A	A
〃 17	A	A	A	A	A
〃 18	A	A	A	A	A
〃 19	A	A	A	A	A
〃 20	A	A	A	A	A
〃 21	A	A	A	A	A
对比实施例 9	C	C	A	A	A
〃 10	C	C	A	A	A
〃 11	C	C	A	A	A
〃 12	C	C	A	A	A
〃 13	C	C	A	A	A
〃 14	C	C	A	A	A
〃 15	C	C	A	A	A
〃 16	C	C	A	A	A
〃 17	C	C	A	A	A
〃 18	C	C	A	A	A
〃 19	C	C	A	A	A
〃 20	C	C	A	A	A
〃 21	C	C	A	A	A

注：＊1堵塞倾向（由结硬皮回复性能）。

＊2中止后的可再喷性（初喷性能）。

如上所述，当使用按照本发明的第二方面的油墨、喷墨记录方法和喷黑记录仪器时，能够在不同种类的白纸上提供耐水性良好的图像，在不对图像质量产生不利影响的情况下减少了油墨堵塞的发生，悬浮后的可再喷性很好，并且能确保可靠性如倾藏稳定性。

〔第三方面〕

实施例22～27：

将如表3所示的其相应组分混合并彻底搅拌制成溶液以后，在加压条件下使得到的溶液分别滤经孔径为0.45μm的滤器“Fluoropore Filter”（商品名；Sumitomo Electric Industries，Ltd.的产品），由此制得按照本发明的实施例22～27的各个油墨。

参考实施例1～6：

使用如表4所示的其相应组分，以与实施例22～27相同的方式制得按照参考实施例1～6的油墨。

使用在实施例22～27和参考实施例1～6中得到的每一种油墨，进行打印试验，所用的喷墨记录仪器是一种利用加热元件作为喷射能源的On-Demand型喷墨打印机，按照下列各自的标准评价油墨的〔1〕色调，〔2〕堵塞倾向，〔3〕打印字体黑度，〔4〕在记录材料上的揩金倾向，〔5〕耐水性，〔6〕抗洇纸性 和〔7〕干燥时间

〈评价方法和标准〉

〔1〕评价色调：

用打印机在SK纸（Canon NP Dry SK）上进行密排打印，

用肉眼观察打印字体的色调。

（2）评价堵塞倾向（由结硬皮回复性能）：

以与实施例1－8相同的方式进行打印和评价。

（3）评价打印字体黑度：

用打印机在SK纸（Canon NP Dry SK）上进行密排打印并将得到的打印件空气干燥24小时。此后，用Macbeth RD915（商品名；Macbeth公司制造）测定打印字体的黑度并按照下列标准评级：

A：打印字体黑度不低于1.30；

B：打印字体黑度为1.20－1.29；

C：打印字体黑度不高于1.19。

（4）评价在记录材料上的揩金倾向：

用打字机在SK纸（Canon NP Dry SK）上进行密排打印。将得到的打印件放置至少1小时后，用肉眼观察密排打印区的光泽以按照下列标准评定揩金倾向的等级：

A：打印字体无光泽且颜色强度均匀；

B：打印字体部分有光泽且颜色强度不匀；

C：打印字体全部有光泽且颜色强度不匀。

（5）评价耐水性：

用打印机在SK纸（Canon NP Dry SK）上进行密排打印。将得到的打印件放置至少1小时后，将其垂直地置于平静的水中浸泡3秒钟，然后垂直提起，在室内进行空气干燥。此后，按照下列标准观察由于染料流到空白处的复染度以评定耐水性的等级：

A：在空白处既无复染也无涂污出现；

B：在空白处出现复染且多少看到一些涂污；

C：在空白处出现明显的复染和涂污。

（6）评价对洇纸的抗性：

用打印机在SK纸上打印英文字和数字，将得到的打印件放置至少1小时。然后用显微镜和肉眼观察打印字体，通过按照下列标准评定字母的清晰度和在字母上出现的细丝状洇纸的等级来评价每种油墨对洇纸的抗性：

A：字母清晰，无细丝状洇纸出现；

B：字母模糊，细丝状洇纸少量出现；

C：字母模糊，细丝状洇纸大量出现。

（7）干燥时间：

用打印机在SK纸上打印英文字和数字。15秒，20秒，25秒和30秒后，用擦镜纸擦拭打印区，测量打印表面不再被涂污所需的秒数，由此按照下列标准评定干燥时间的等级：

A：不长于15秒；

B：16～25秒；

C：不短于26秒。

表 3

	实施例					
	22	23	24	25	26	27
结构式(a)所（Y=SO_3R）代表的化合物	2.7	2.5				2.6
结构式(a)代表的化合物（Y=H）			2.7	2.5	2	
C.I.直接黄 86	0.3		0.3		0.15	0.3
C.I.直接黄 142		0.2		0.2		
1，2－亚乙基二醇	10		6			
二甘醇		10		10		
硫二甘醇		5				5
甘油		8	6		10	7
脲	7	5	7	5	5	6
硫酸铵	0.6	0.6	0.5	0.7	0.1	1.0
氢氧化钠	0.6	0.4	0.5	0.4	0.15	1.0
乙醇	5			5	5	5
异丙醇		4	4			
水	73.8	64.3	73.0	76.2	77.6	72.1

表 4

	参考实施例					
	1	2	3	4	5	6
结构式(a)所代表的化合物（Y－H）		3	2.7			
结构式(a)所代表的化合物（Y＝SO₃R）	2			2.7	2.5	2
C．I．直接黄 86						0.15
C．I．直接黄142					0.2	
1，2－亚乙基二醇		10				
二甘醇			15	10	10	
硫二甘醇			5			
甘油	10		8			
2－吡咯烷酮						5
乙二醇单甲醚						5
脲	5	7		5		5
硫酸铵	0.1		0.6			0.5
氢氧化钠	0.15	0.6	0.4			0.3
乙醇	5	5			5	5
异丙醇			4			
水	77.75	74.4	64.3	82.3	82.3	77.05

表 5

评价项目	实施例					
	22	23	24	25	26	27
色调	黑	黑	黑	黑	黑	黑
堵塞倾向	A	A	A	A	A	A
打印字体的黑度	A	A	A	A	A	A
褶金倾向	A	A	A	A	A	A
耐水性	A	A	A	A	A	A
抗洇纸性	A	A	A	A	A	A
固定能力	A	A	A	A	A	A

表 6

	对比实施例					
	1	2	3	4	5	6
色调	RP	RP	RP	RP	黑	黑
堵塞倾向	B	A	A	C	C	B
打印字体的黑度	A	A	A	A	C	A
褶金倾向	A	A	A	C	C	A
耐水性	A	C	A	A	A	A
抗洇纸性	A	A	B	A	A	B
固定能力	A	A	B	B	A	A

注：RP＝浅紫红色

如上所述，按照本发明的第三方面的油墨当在所有记录材料上，特别是，在所谓白纸如复印纸（常用于办公室和家里）上进行打印时耐水性极好，且具有理想的黑色。此外，这些油墨能够提供黑度高且无羽状物的高质量打印字体，其溶液稳定性极好，不会造成堵塞，储藏稳定性良好，适合用作喷墨油墨。

〔第四方面〕

实施例28～32

将如下所述的其相应组分混合并搅拌5小时后，在加压条件下使得到的混合物分别滤经孔径为0.22μm的膜滤器（Fluoropore Filter，商品名：Sumitomo Electric Industries，Ltd.的产品），由此制得按照本发明的实施例28～32的各个油墨A～E。

然后将如此得到的油墨A～E的每一种装入利用加热元件作为喷射能源的喷墨打印机，13J-10V（商品名，Canon Corp.制造）的油墨筒（BC-01），用这种打印机在市售的复印纸和证券纸上进行记录，由此评价从喷嘴喷出的油墨的质量、所得记录样品的黑度、羽状物出现的百分率、中止后再开始打印时的堵塞倾向和频率响应特性。结果在表7中给出。

油墨A：	助喷坚牢黑2液体（ICI，Ltd.的产品）	2份
	1，2-亚乙基二醇	15份
	磷酸锂	0.5份
	水	82.5份

油墨B：

助喷坚牢黑2液体（ICI，Ltd.的产品）	2份
1，2－亚乙基二醇	15份
磷酸钠	0.5份
水	82.5份

油墨C：

助喷坚牢黑2液体（ICI，Ltd.的产品）	2份
1，2－亚乙基二醇	15份
磷酸钾	0.5份
水	82.5份

油墨D：

助喷坚牢黑2液体（ICI，Ltd.的产品）	2份
1，2－亚乙基二醇	15份
磷酸铷	0.5份
水	82.5份

油墨E：

助喷坚牢黑2液体（ICI，Ltd.的产品）	2份
1，2－亚乙基二醇	15份
磷酸铯	0.5份
水	82.5份

参考实施例7：

除了不使用碱金属化合物之外，按照与实施例28～32相同的方法制得参考实施例7的油墨F。其评价结果示于表7中。

实施例33和34：

将如下所述的其相应的组分混合并搅拌5小时后，在加压条件下使得到的混合物分别滤经孔径为0.22μm的膜滤器（Fluoropore Filter，商品名：Sumitomo Electric Industries，Ltd.的产品），由此制得按照本发明实施例33和34的各个油墨G和H。然后对这些油墨进行与实施例28～32相同的试验。结果示于表8中。

油墨G：

助喷坚牢黑2液体	2.2份
（ICI，Ltd.的产品）	
1，2－亚乙基二醇	5份
甘油	5份
脲	5份
磷酸锂	0.6份
水	82.2份

油墨G中的锂离子浓度为0.16 mol／l，染料浓度为0.035 mol／l，因此每摩尔染料中含4.6摩尔的锂离子。

油墨H：

助喷坚牢黑2液体	2.2份
（ICI，Ltd.的产品）	
1，2－亚乙基二醇	5份

甘油	5份
脲	5份
磷酸钠	0.6份
水	82.2份

油墨H中的钠离子浓度为0.11 mol／l，染料浓度为0.035 mol／l，因此每摩尔染料中含3.1摩尔的钠离子。

参考实施例8：

按照与实施例33和34相同的方法制得参考实施例8的油墨I。其评价结果示于表8中。

油墨I：

助喷坚牢黑2液体（ICI，Ltd.的产品）	2.2份
1，2－亚乙基二醇	5份
甘油	5份
脲	5份
磷酸钠	0.1份
水	82.7份

油墨I中的钠离子浓度为0.018 mol／l，染料浓度为0.035 mol／l，因此每摩尔染料中含0.51摩尔的钠离子。

〈评价方法和标准〉

（1）喷出的油墨量：

用如上所述的喷墨记录仪在几张复印纸（Canon NP-DRY）上进行打印，通过油墨筒（BC－01）的重量变化估测从一个喷嘴喷出的油墨量。

（2）评价打印字体的黑度

用喷墨记录仪在复印纸（Canon NP-DRY）上进行打印，用Macbeth黑度测定仪（TR 918）测量打印字体的黑度。

（3）评价洇纸 出现的百分率：

（在25℃和60%RH的环境条件下）在市售的复印纸和证券纸上连续打印三百个小点，使得彼此间不重叠。将得到的打印件放置至少1小时后，通过显微镜计数其上出现洇纸的小点数目以计算这样的小点与总小点的百分比，按照下列标准评级：

A：不高于10%；

B：11－30%；

C：不低于31%。

（4）评价堵塞倾向：

在第四方面，堵塞倾向是指在中止打印之后再开始打印时的堵塞倾向。将待测试的油墨装入打印机连续打印英文字和数字10小时后，使打印机停止运转并在不盖上记录头的情况下放置10分钟。此后，再次打印英文字和数字以确定是否观察到不完全的打印区如模糊不清的和／或不完全的字，按照下列标准评定油墨的抗堵塞性能的等级：

（在25℃和60%RH的环境条件下打印）

A：从第一个字起未观察到不完全的打印区；

B：第一个字部分模糊不清或不完全；

C：从第一个字起就不能进行打印。

（5）评价频率响应特性：

用肉眼观察打印字体的打印状况，即模糊不清的字和空白区，及不完全的墨滴冲击如污斑和滑移的状况，通过按照下列标准评定这些

状况的等级来评价油墨的频率响应特性：

AA：油墨对频率的随动状况良好，在打印字和密排打印时都观察到空白区和不完全的墨滴冲击；

A：油墨对频率的随动状况基本上良好，在打印字时未观察到任何模糊不清的字、空白区和不完全的墨滴冲击，但在密排打印时稍见模糊；

B：在打印字时未观察到任何模糊不清的字和空白区，但看到部分不完全的墨滴冲击；在密排打印时，在整个密排打印区的大约 1／3 部分观察到模糊不清的东西和空白区。

C：在密排打印时，在很大程度上观察到模糊不清的东西和空白区；在打印字时也很大程度上看到模糊不清的字和不完全的墨滴冲击。

表 7

	实施例					参考实施例
	28	29	30	31	32	7
油墨	A	B	C	D	E	F
喷出的油墨量（pl）	98.5	88.0	75.5	65.0	63.5	55.0
打印字体的黑度	1.45	1.40	1.30	1.25	1.23	1.20
洇纸出现的百分率（*1）	A	A	B	B	B	C
（*2）	A	A	B	B	B	C
堵塞倾向	A	A	B	B	B	C
频率响应特性	AA	A	B	B	B	C

（*1）：复印纸　　（*2）：证券纸

表 8

	实施例		参考实施例
	33	34	8
油墨	G	H	I
喷出的油墨量（pl）	99.0	92.5	70.0
打印字体的黑度	1.46	1.42	1.25
洇纸出现的百分率（*1）	A	A	B
（*2）	A	A	B
堵塞倾向	A	A	C
频率响应特性			

（*1）：复印纸　　（*2）：证券纸

如上所述，当使用按照本发明的第四方面的油墨时，能够在白纸如办公室中常用的复印纸、记录纸、便条纸、信纸、证券纸和连续的办公表格纸上进行无羽状物、质量极好和固定能力良好的记录。

按照本发明是第四方面．还能提供在办公室和家里使用时安全性高的油墨。

此外，按照第四方面的油墨在不降低其它性能如喷射稳定性、在喷嘴尖端的抗堵塞性能和打印质量的情况下具有解决各种问题的功效。

〔第五方面〕

将下列组分混合以制备按照本发明的实施例3 2的对金属无腐蚀性的油墨。

助喷坚牢黑2液体	3份
（ICI，Ltd. 的产品）	
1，2－亚乙基二醇	10份
硫酸铵	1份
氢氧化钠	1份
水	85份

测定这种油墨的PH，其为10．5。

然后以图7所示的试验形式测定用该油墨在铝板表面上形成的保护膜的耐电压性。

使用可变电压测定仪，将铝板和铂板首先分别与正电极和负电极相连。顺便提一句，由于图1所示的喷墨头设计为在给与电压状态下呈阳性，所以在图7所示的试验方法中铝板呈阳性。

甚至当使用电压测定仪施加大约100V的电压而使所加电压不断变化（增加）时，也未检测出电流。

对比实施例22：

为了进行比较，制备一种除省略了硫酸铵和氢氧化钠之外，其组成与实施例35的油墨相同的油墨。但是，用氨水溶液调节至PH以使之与实施例35的油墨的PH相同。

使用这种油墨，进行与上述相同的试验。结果，观察到甚至当施加低电压（10V或更低）时也有电流流动。此外，还目测到铝溶于该油墨中生成一种气体。

实施例36：

将下列组分混合，制备一种按照本发明的实施例36的对金属无腐蚀性的油墨。

助喷坚牢黑2液体（ICI，Ltd.的产品）	3份
二甘醇	10份
氢氧化钠	0.1份
硫酸铝	0.1份
水	86.8份

测定这种油墨的PH，其为8.5。

然后除了使用这种对金属无腐蚀性的油墨之外，按照与实施例35完全相同的方法测量在铝板的表面上形成的保护膜的耐电压性。

甚至当使用电压测定仪施加大约100V的电压而使所加电压不断变化（增加）时，也未检测出电流。

对比实施例23：

制备一种除省略了硫酸铵和氢氧化钠之外，其组成与实施例36相同的油墨。但是，用氨水调节其PH以使之与实施例36的油墨的

PH相同。

使用这种油墨，进行与实施例35相同的试验。结果，观察到甚至在施加低电压（10V或更低）时也有电流流动。此外，还目测到铝溶于该油墨中生成一种气体。

实施例37：

将实施例35中得到的对金属无腐蚀性的油墨装入利用热能作为油墨的喷射能源的喷墨打印机，BJ-10V（商品名，Canon Corp.制造，驱动频率：3KHz，驱动电压：23V）的油墨筒（BC-01）中，用这种打印机在S.K纸（电子照相纸，Canon Corp.的产品）上进行记录。此时，使用其加热电阻器具有一基本上无缺陷如小孔的保护层的记录头作为BC-01油墨筒的记录头。

结果，打印机的记录头即使在4×10E7脉冲或更多的打印耐久性试验中仍能连续进行正常打印。此外，评价了油墨从喷嘴中喷出的量，以及所得记录样品的打印字体黑度和耐水性。结果示于表9中。

对比实施例24：

将下列组分混合，用PH调节器调节混合物的PH以使之保持与实施例36相似的PH8.5，由此制得具有下列组成的油墨。

组成

助喷坚牢黑2液（ICI有限公司产品）	3份
1，2-亚乙基二醇	10份
硫酸钠	1.2份
氢氧化钠	0.6份
水	85.2份

与实施例37类似，该油墨装入一个BC－01油墨筒中，以进行印痕耐久试验。其结果是，保护膜的钜在1×10E7或更多次打印时溶于油墨中，这样，一部份热头断电，导致打印失败。

对比实施例25：

混合下列组份，用一种PH调节剂将混合物的PH值调至8.5，这与实施例36的油墨类似，借此制备具有下列组成的油墨。

组成

助喷坚牢黑2液（ICI有限公司产品）	3份
二甘醇	10份
氢氧化钠	0.5份
硫酸铵	0.3份
水	86.65份

类似于实施例37，将这样得到的油墨装入一个BC－01油墨筒中，以通过打印机在SK纸上进行记录，借此评价油墨的下列方面：从喷嘴喷出的油墨量，所得记录下的样品的打印黑度和耐水性，其结果列于表9。该油墨水的打印黑度差。

对比实施例26：

混合下列组份，用一种PH调节剂使该混合物的PH值保持8.5，这类似于实施例36的油墨，借此制得具有下列组成的油墨。

组成

助喷坚牢黑2液（ICI有限公司产品）	3份

二甘醇	10份
氢氧化钠	0.4份
硫酸铵	0.5份
水	86.65份

类似于实施例37，将这样得到的油墨装入一个BC-01油墨筒中，以便由打印机在SK纸上进行记录，借此评价该油墨从一个喷嘴中喷出的量以及所记录下的样品的打印黑度和耐水性。其结果列于表9中。该油墨的打印物的耐水性差。

表9

评价项目	实施例	对比实施例	
	37	25	26
喷出的油墨量*1	90	50	50
打印黑度*2	1.35	1.15	1.3
耐水性*3	A	A	C

表9中所示的评价方法将在此后详述。

*1 喷出的油墨量：

将供试油墨装入一个喷墨打印机BJ-10V（由佳能公司制造，驱动频率：3 KHz，驱动电压：23 V）的BC-01油墨筒中，用该喷墨打印机利用热能来在几张复印纸（佳能NP-DRY）上打印，借此，通过油墨筒（BC-01）的重量变化来评价从一个喷嘴中喷出的油墨量。

*2 打印黑度的评价

由与述同样的喷墨记录仪在复印纸（佳能NP-DRY）上打印，以便由一个Macbeth黑度计（TR918）测定所得打印物的黑度。

*3. 耐水性的评价：

用同上的喷墨记录仪在复印纸（佳能NP-DRY）上打印。1小时后，所得打印物浸入一水槽中3秒钟，通过测定油墨在打印物上流挂程度来评价耐水性，其中，按下列标准划分该程度：

A：油墨几乎不被水流挂；

B：油墨稍微被水流挂，但打印的字迹可辨；

C：油墨大多被水流挂，且打印的字迹不可辨。

按照如上述的本发明的第5个方面，能够提供不腐蚀金属的液体组合物，该金属是在一种仪器中的一个部件等，在仪器使用中，金属表面与所说液体组合物接触，这种组合物可使与金属接触的液体所致的金属腐蚀降至最低，尤其是当金属为一种电极材料等且其上发生电作用时，可有效地防止由于腐蚀导致的金属断接或溶解。

按照本发明的第5方面，存在不腐蚀金属的油墨。作为一个结果，提供了一种可靠性极好的喷墨记录方法，其中，在利用热能作为喷墨源的喷墨记录仪中的打印头使用寿命可显著延长，该仪的失误率可显著下降。

说　明　书　附　图

图 1

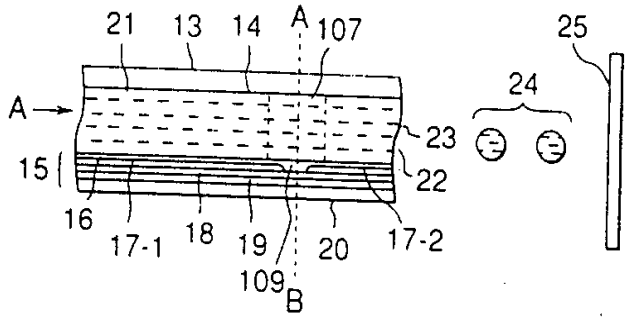


图 2

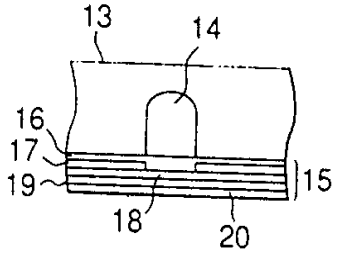


图 3

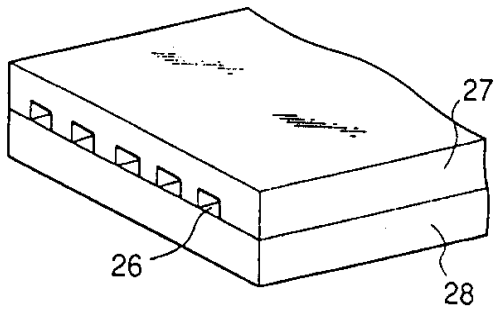


图 4

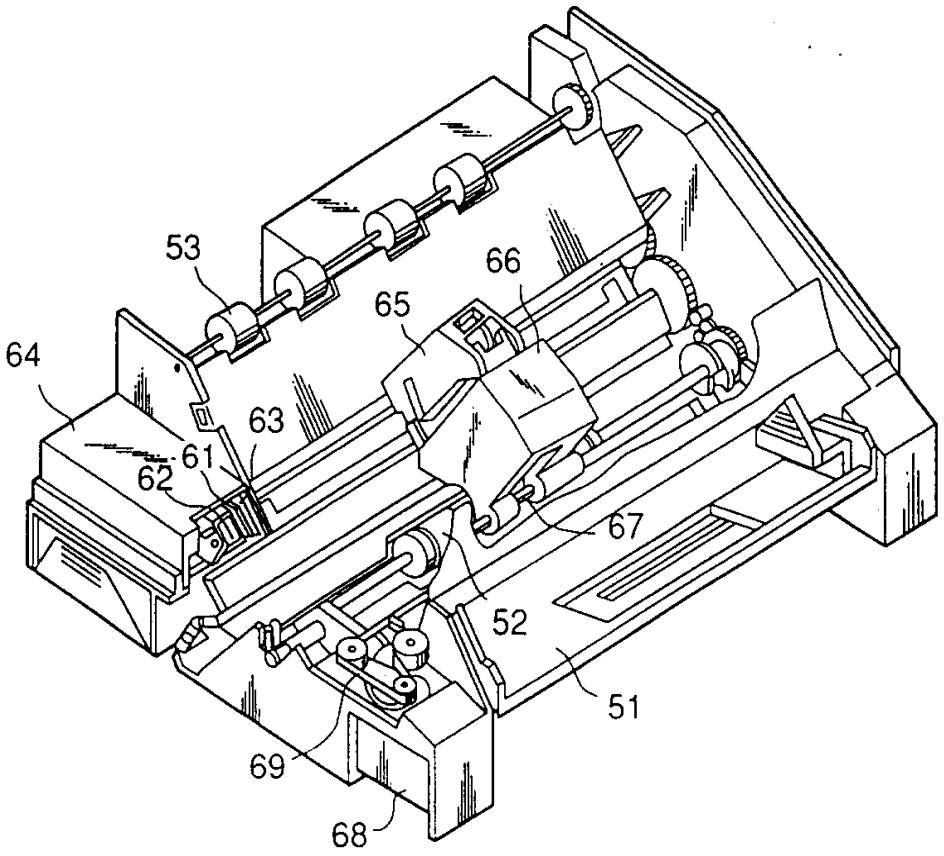


图 5

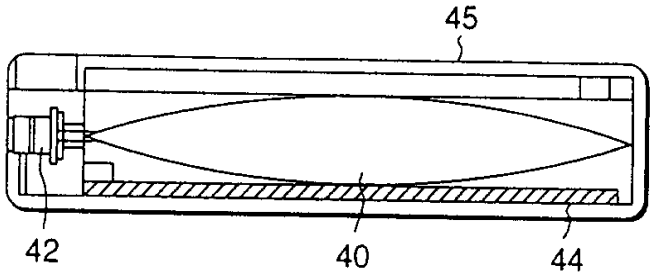


图 6

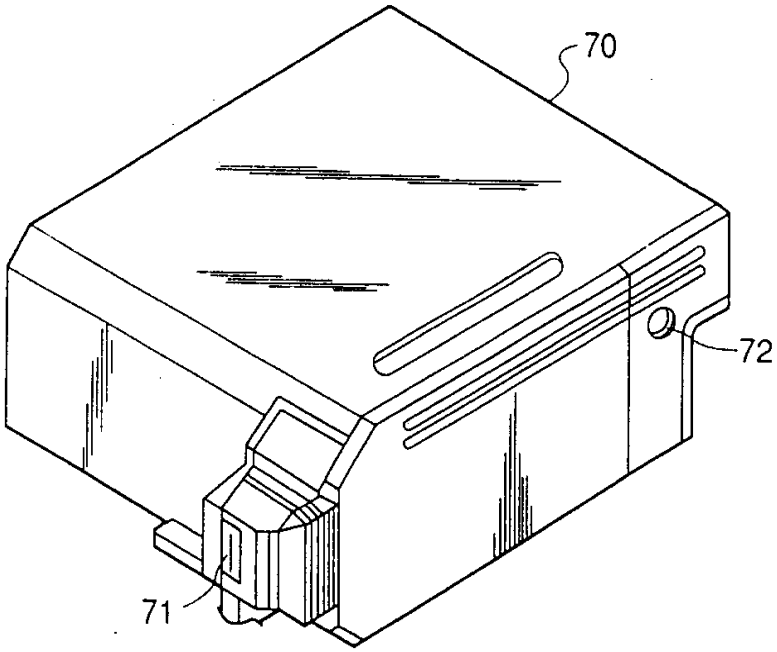


图 7

