



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105820661 B

(45)授权公告日 2019.04.19

(21)申请号 201610044927.4

(51)Int.CI.

(22)申请日 2016.01.22

C09D 11/30(2014.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C09D 11/322(2014.01)

申请公布号 CN 105820661 A

C09D 11/36(2014.01)

(43)申请公布日 2016.08.03

C09D 11/102(2014.01)

(30)优先权数据

B41J 2/175(2006.01)

2015-011095 2015.01.23 JP

B41J 2/01(2006.01)

(73)专利权人 佳能株式会社

(56)对比文件

CN 1922278 A, 2007.02.28, 全文.

地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

CN 101568606 A, 2009.10.28, 全文.

(72)发明人 冈崎秀一 中川光平 柿川浩志

WO 2005054381 A1, 2005.06.16, 全文.

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所

JP 2006045450 A, 2006.02.16, 全文.

11398

审查员 贺丽娜

代理人 魏启学

权利要求书1页 说明书23页 附图2页

(54)发明名称

水性墨、墨盒和喷墨记录方法

(57)摘要

本发明涉及水性墨、墨盒和喷墨记录方法。一种喷墨用水性墨，其包括颜料；树脂分散剂；氟系表面活性剂；和水溶性有机溶剂。所述颜料包括：包含C.I.颜料紫19，颜料红122、202或209的喹吖啶酮颜料；其两种以上的固溶体颜料；包含C.I.颜料红254、255或272的二酮基吡咯并吡咯颜料；或C.I.颜料紫23。所述分散剂的酸值为150-200mgKOH/g。所述表面活性剂包括：具有C6以下的全氟烷基的全氟烷基氧化乙烯加成物。所述溶剂包含介电常数分别为40.0以上和3.0-20.0的水溶性有机溶剂A和B。所述颜料的含量p是5.00质量%以下。溶剂A的含量a相对于含量p是2.0以上。溶剂B的含量b相对于含量a是0.6以下。含量b相对于所述表面活性剂的含量f是10.0以上。

1. 一种喷墨用水性墨，其特征在于，其包括：颜料；用于分散所述颜料的树脂分散剂；氟系表面活性剂；和水溶性有机溶剂，

其中所述颜料包括选自由喹吖啶酮颜料、由所述喹吖啶酮颜料的两种以上形成的喹吖啶酮固溶体颜料、二酮基吡咯并吡咯颜料和C.I.颜料紫23组成的组的至少一种颜料，所述喹吖啶酮颜料包括选自由C.I.颜料紫19、C.I.颜料红122、C.I.颜料红202和C.I.颜料红209组成的组的至少一种颜料，所述二酮基吡咯并吡咯颜料包括选自由C.I.颜料红254、C.I.颜料红255和C.I.颜料红272组成的组的至少一种颜料；

其中所述树脂分散剂包括酸值为150mgKOH/g以上且200mgKOH/g以下的水溶性丙烯酸系树脂，

其中所述氟系表面活性剂包括具有含有6个以下的碳原子的全氟烷基的全氟烷基氧化乙烯加成物，

其中所述水溶性有机溶剂包括介电常数为40.0以上的水溶性有机溶剂A和介电常数为3.0以上且20.0以下的水溶性有机溶剂B，

其中所述颜料的以质量%计的含量p是5.00质量%以下，

其中所述水溶性有机溶剂A的以质量%计的含量a相对于所述颜料的以质量%计的含量p以质量比计为2.0倍以上，

其中所述水溶性有机溶剂B的以质量%计的含量b相对于所述水溶性有机溶剂A的以质量%计的含量a以质量比计为0.6倍以下，并且

其中所述水溶性有机溶剂B的以质量%计的含量b相对于所述氟系表面活性剂的以质量%计的含量f以质量比计为10.0倍以上，和

其中所述颜料的以质量%计的含量p相对于所述树脂分散剂的以质量%计的含量d以质量比计为1.1倍以上且10.0倍以下。

2. 根据权利要求1所述的水性墨，其中所述水溶性有机溶剂B包含介电常数为3.0以上且10.0以下的水溶性有机溶剂C，并且所述水溶性有机溶剂C的以质量%计的含量c相对于所述水溶性有机溶剂A的以质量%计的含量a以质量比计为0.2倍以下。

3. 根据权利要求1所述的水性墨，其进一步包括水溶性聚氨酯树脂。

4. 根据权利要求3所述的水性墨，其中所述水溶性聚氨酯树脂的重均分子量为8,000以上且22,000以下。

5. 根据权利要求3所述的水性墨，其中所述水溶性聚氨酯树脂的酸值为45mgKOH/g以上且70mgKOH/g以下。

6. 根据权利要求3所述的水性墨，其中所述水溶性聚氨酯树脂具有聚(氧化四亚甲基)结构或聚(氧化亚丙基)结构。

7. 一种墨盒，其包括：墨；和用于贮存所述墨的墨贮存部，

其特征在于，所述墨包括根据权利要求1至6的任一项所述的水性墨。

8. 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至6的任一项所述的水性墨。

水性墨、墨盒和喷墨记录方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水性墨、墨盒和喷墨记录方法。

背景技术

[0002] 近年来,包含颜料(颜料墨)作为着色材料的墨已经广泛地用作用于喷墨记录方法的墨。为了获得例如照片的光泽图像,典型地使用含有其中颜料通过树脂(树脂分散剂)来分散的树脂分散颜料的墨。如果使用含有树脂分散颜料的墨,可以记录高度坚牢性的图像,这是因为颜料在墨中以颗粒形式存在。然而,与使用其中染料溶解在水性介质中的染料墨记录的图像相比,使用颜料墨记录的图像遗憾地具有较低的光泽清晰度(gloss clarity)。“光泽清晰度”是通常用于评价光泽图像的图像特性的指标和记录在记录介质的表面上的图像的鲜明和清楚的指标。

[0003] 为了解决该问题,已经公开了各种技术。在其中一种技术中,添加硅酮系表面活性剂或氟系表面活性剂从而降低墨的表面张力,因此改善墨对记录介质的润湿性和渗透性。例如,已经公开了含有硅酮系表面活性剂或氟系表面活性剂的墨。该墨能够记录具有优异的均一性、耐空白性(void resistance)、光泽和耐擦拭性的图像(日本专利申请特开第2012-184376号)。

[0004] 此外,通过将三原色墨与例如红色墨、绿色墨、蓝色墨、橙色墨、和紫色墨等除了三原色墨以外的其它墨(特定色墨)组合,已经研究了图像的颜色再现区域的扩大。例如,已经公开了包括含有C.I.颜料红254的红色墨(日本专利申请特开第2004-155830号)和含有C.I.颜料紫23的蓝色墨(日本专利申请特开第2005-112872号)的成套墨。

[0005] 同时,根据喷墨记录设备的使用环境或输送条件,水性墨会冻结;但需要颜料即使在融化之后也稳定地分散。作为可以抑制冻结的墨的实例,已经公开了含有预定量的聚乙二醇和二甘醇的墨(日本专利申请特开第2006-249203号)。

发明内容

[0006] 本发明的发明人已经研究了含有例如喹吖啶酮颜料、喹吖啶酮固溶体颜料、二酮基吡咯并吡咯颜料或C.I.颜料紫23等特定的颜料和氟系表面活性剂的墨。结果已经显示:当使用该墨时,记录在光泽纸上的图像的光泽清晰度在一些情况下劣化。结果已经进一步显示:当该墨冻结时,颜料在融化之后聚集。另外,已经显示的是,即使当如日本专利申请特开第2006-249203号中公开地,将聚乙二醇和二甘醇添加至含有特定的颜料的墨时,颜料在冻结之后聚集。

[0007] 本发明的目的是提供一种水性墨,其能够记录具有优异的光泽清晰度的图像并且含有即使在冻结之后仍抑制聚集的颜料。本发明的另一个目的是提供使用所述水性墨的墨盒和喷墨记录方法。

[0008] 以上目的通过以下的本发明来实现。本发明提供了一种喷墨用水性墨,其包括:颜料;用于分散所述颜料的树脂分散剂;氟系表面活性剂;和水溶性有机溶剂。在所述水性墨

中,所述颜料为选自由喹吖啶酮颜料、由两种以上喹吖啶酮颜料形成的喹吖啶酮固溶体颜料、二酮基吡咯并吡咯颜料和C.I.颜料紫23组成的组的至少一种颜料,所述喹吖啶酮颜料是选自由C.I.颜料紫19、C.I.颜料红122、C.I.颜料红202和C.I.颜料红209组成的组的至少一种颜料;并且所述二酮基吡咯并吡咯颜料是选自由C.I.颜料红254、C.I.颜料红255和C.I.颜料红272组成的组的至少一种颜料。所述树脂分散剂的酸值为150mgKOH/g以上且200mgKOH/g以下;所述氟系表面活性剂是具有含有6个以下的碳原子的全氟烷基的全氟烷基氧化乙烯加成物;并且所述水溶性有机溶剂包括介电常数为40.0以上的水溶性有机溶剂A和介电常数为3.0以上且20.0以下的水溶性有机溶剂B。所述颜料的含量p(质量%)是5.00质量%以下;所述水溶性有机溶剂A的含量a(质量%)相对于所述颜料的含量p(质量%)以质量比计为2.0倍以上;所述水溶性有机溶剂B的含量b(质量%)相对于所述水溶性有机溶剂A的含量a(质量%)以质量比计为0.6倍以下;并且所述水溶性有机溶剂B的含量b(质量%)相对于所述氟系表面活性剂的含量f(质量%)以质量比计为10.0倍以上。

[0009] 根据本发明,可以提供一种水性墨,其能够记录具有优异的光泽清晰度的图像并且含有即使在冻结之后仍抑制聚集的颜料。根据本发明,也可以提供使用所述水性墨的墨盒和喷墨记录方法。

[0010] 本发明的进一步的特征将参考附图从示例性实施方案的以下说明而变得明显。

附图说明

[0011] 图1是说明根据本发明的实施方案的墨盒的示例性截面图。

[0012] 图2A和2B是说明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;并且图2B是头盒的立体图。

具体实施方式

[0013] 现在将参考优选的实施方案详细地描述本发明。喷墨用水性墨也简称为“墨”。在本发明中的各种物性值是在25℃下测定的值,除非另有说明。

[0014] 以下所示的有机颜料(下文中也共同地称为“特定的颜料”)具有高度平面性的分子结构和高度亲水性的颗粒表面。由于这个原因,为了将这些特定的颜料稳定地分散在水性墨中,需要使用具有比较高的酸值的树脂分散剂。具体地,需要使用酸值为150mgKOH/g以上且200mgKOH/g以下的树脂分散剂。

[0015] [特定的颜料]

- [0016] • 喹吖啶酮颜料:C.I.颜料紫19、C.I.颜料红122、C.I.颜料红202、C.I.颜料红209
- [0017] • 由以上喹吖啶酮颜料的两种以上形成的喹吖啶酮固溶体颜料
- [0018] • 二酮基吡咯并吡咯颜料:C.I.颜料红254、C.I.颜料红255、C.I.颜料红272
- [0019] • C.I.颜料紫23

[0020] 为了通过使用颜料墨来记录具有优异的光泽清晰度的图像,需要改善墨对于记录介质的润湿性和渗透性二者。通常理解的是,润湿性和渗透性二者可以通过降低墨的表面张力来改善。此处,本发明的发明人已经将氟系表面活性剂添加至含有树脂分散颜料的墨从而尝试改善墨的润湿性和渗透性。然而,已经显示的是,即使当将氟系表面活性剂添加至含有特定的颜料的墨时,图像的光泽清晰度在一些情况下也没有改善。通过喷墨记录方法,

多个点彼此重叠从而记录图像,因此推测施加至记录介质的点的表面能会影响光泽清晰度。当施加至记录介质时,具有高度疏水性的部位的氟系表面活性剂不均一地分布在点的表面上并且降低表面能。该表面因此不可能被随后施加的点湿润。因此,随后施加的点可能被排斥,并且点不均一地重叠。这不能获得定影之后的图像的平滑性,因此推测光泽清晰度会劣化。

[0021] 也已经显示的是,如果将介电常数为3.0以上且20.0以下的水溶性有机溶剂(下文中也称为“水溶性有机溶剂B”)与氟系表面活性剂一起添加至墨,则降低了在点的表面上的氟系表面活性剂的不均一的分布,并且改善了图像的光泽清晰度。然而,含有水溶性有机溶剂B的墨导致以下此类新的问题:颜料在墨冻结之后聚集。当含有水溶性有机溶剂的水性墨冻结时,水首先冻结为冰。由于水分子的氢键强度导致水结晶,因此墨变为以下此类状态:将除了水以外的组分从冰部分排出。由于这个原因,例如水溶性有机溶剂、颜料和表面活性剂等除了水以外的组分在除了冰部分以外的部分中以高浓度存在。

[0022] 本研究的结果显示:当含有特定的颜料的墨一旦冻结然后融化时,颜料具有较大的粒径并且图像的光泽清晰度劣化。也已经显示的是,原因是:当除了水以外的组分通过冻结而浓缩时的颜料的分散状态变得不稳定,并且颜料聚集从而增大粒径。具有较大的粒径的颜料使图像的光泽清晰度劣化。当使用特定的颜料,具体地,C.I.颜料红202,C.I.颜料红209,由C.I.颜料红202和C.I.颜料红209的至少一种形成的喹吖啶酮固溶体颜料,C.I.颜料红254,和C.I.颜料紫23时,已经明显地观察到此类现象。这些有机颜料具有含有作为吸电子基团的氯原子的分子结构。因此推测,颜料牢固地彼此堆积,并且当分散状态变得不稳定时,聚集力增加。

[0023] 如上所述,为了将特定的颜料稳定地分散在水性介质中,需要使用具有比较高的酸值的树脂分散剂。然而,当具有高的酸值的树脂分散剂用于分散颜料时,在树脂分散剂与颜料之间的疏水性相互作用在水性介质中不变得如此高。当水溶性有机溶剂和颜料通过冻结而浓缩时,树脂分散剂通过水溶性有机溶剂从颜料脱离。由于这个原因,推测,颜料的分散状态在冻结之后变得不稳定从而导致颜料的聚集。换言之,此类特定的颜料、氟系表面活性剂和水溶性有机溶剂B的共存使颜料的分散状态不稳定,推测尤其导致颜料可能在冻结之后聚集的此类问题。

[0024] 如上所述,在含有具有高度亲水性的颗粒表面和高度平面性的分子结构的有机颜料的颜料墨中,光泽清晰度的改善和冻结之后聚集的抑制是不相容的关系并且难以同时实现。为了解决这个,本发明的发明人已经研究了颜料的分散状态在冻结之后变得不稳定的原因。结果已经显示:具有低的介电常数的水溶性有机溶剂使颜料的分散状态不稳定。这说明,为了使颜料在冻结之后稳定地分散,有用的是,使用具有高的介电常数的水溶性有机溶剂并且通过树脂分散剂的阴离子基团而不损害静电排斥力。然而,当仅使用具有高的介电常数的水溶性有机溶剂时,氟系表面活性剂明显不均一地分布,因此图像的光泽清晰度可能劣化。

[0025] 基于以上发现,本发明已经发现:光泽清晰度的改善和冻结之后的聚集的抑制二者可以通过满足以下要求(1)至(5)来实现。

[0026] (1) 使用介电常数为40.0以上的水溶性有机溶剂A和介电常数为3.0以上且20.0以下的水溶性有机溶剂B。

[0027] (2) 颜料的含量p(质量%)是5.00质量%以下。

[0028] (3) 水溶性有机溶剂A的含量a(质量%)相对于颜料的含量p(质量%)以质量比计为2.0倍以上。

[0029] (4) 水溶性有机溶剂B的含量b(质量%)相对于水溶性有机溶剂A的含量a(质量%)以质量比计为0.6倍以下。

[0030] (5) 水溶性有机溶剂B的含量b(质量%)相对于氟系表面活性剂的含量f(质量%)以质量比计为10.0倍以上。

[0031] 通过氟系表面活性剂和水溶性有机溶剂B的共存,可以抑制氟系表面活性剂的不均一的分布并且可以改善图像的光泽清晰度。通过以相对于水溶性有机溶剂B的含量为特定比的水溶性有机溶剂A的添加,可以降低施加至记录介质的点的表面能,因此可以进一步改善光泽清晰度。

[0032] 氟系表面活性剂具有如硅酮系表面活性剂的高的表面活性,因此已知为适用于降低墨的表面张力的表面活性剂。由于疏水部与亲水部之间的亲水性的大的差异,导致这些表面活性剂展示出高的表面活性。因此,具有高的表面活性的表面活性剂具有疏水性非常高的疏水性基团,因此由于疏水性相互作用,导致可能趋于吸附至颜料的颗粒表面。

[0033] 由于氟原子的高的电负性,氟系表面活性剂非常强烈地吸引电子;因此疏水性基团具有非常弱的分子间力。即使当吸附至颜料的颗粒表面上时,氟系表面活性剂也容易脱离。由于这个原因,如果使用,则较小量的氟系表面活性剂可以有效地降低墨的表面张力并且可以改善点间的流平性从而增加图像的光泽清晰度。

[0034] 相反地,不具有如氟原子的此类高度电负性原子并且具有强的分子间力的硅酮系表面活性剂可能吸附至颜料的颗粒表面。由于这个原因,如果使用,则与氟系表面活性剂相比,需要较大量的硅酮系表面活性剂从而降低墨的表面张力。因此,当使用含有硅酮系表面活性剂来代替相同量的氟系表面活性剂的墨时,图像的光泽清晰度在一些情况下没有改善。如果硅酮系表面活性剂用于获得与通过使用氟系表面活性剂获得的那些可比的光泽清晰度,需要抑制硅酮系表面活性剂的不均一的分布。为了抑制不均一的分布,需要明显大量的水溶性有机溶剂B添加至硅酮系表面活性剂。在此类情况下,含有过量的水溶性有机溶剂B,因此不能实现冻结之后聚集的抑制。

[0035] 如上所述,氟原子非常强烈地吸引电子,因此不可能产生由于电子的波动导致的范德华力。由于这个原因,例如氟系表面活性剂等氟系化合物具有弱的分子间力。另外,非离子性氟系表面活性剂在水性介质中不电离,因此电子特别不可能波动。相反地,离子性氟系表面活性剂的亲水性基团在水性介质中电离,因此电子可能波动。由于这个原因,离子性氟系表面活性剂具有较高的分子间力,因此可能吸附至颜料的颗粒表面。另外,表面活性剂由于疏水性相互作用而吸附至颜料的颗粒表面,因此,添加有氟原子的碳原子数少并且具有比较弱的疏水性的氟系表面活性剂进一步不可能吸附至颜料的颗粒表面。本发明的水性墨包含作为氟系表面活性剂的具有6个以下的碳原子的全氟烷基的全氟烷基氧化乙烯加成物。具有大于6个的碳原子的全氟烷基具有强的疏水性,因此由于疏水性相互作用可能吸附于颜料的颗粒表面,并且不能抑制光泽清晰度的劣化。

[0036] 墨

[0037] 本发明的墨是喷墨用水性墨,其包括颜料、用于分散所述颜料的树脂分散剂、氟系

表面活性剂和水溶性有机溶剂。本发明的墨不需要与当液体与墨接触时引起反应或粘度增加的液体组合使用。下一步将详细地描述构成本发明的墨的组分和墨的物性等。

[0038] 颜料

[0039] 本发明的墨包括作为着色材料的特定的颜料。特定的颜料是选自由喹吖啶酮颜料、由喹吖啶酮颜料的两种以上形成的喹吖啶酮固溶体颜料、二酮基吡咯并吡咯颜料和C.I.颜料紫23组成的组的至少一种颜料。喹吖啶酮颜料是选自由C.I.颜料紫19、C.I.颜料红122、C.I.颜料红202和C.I.颜料红209组成的组的至少一种颜料。二酮基吡咯并吡咯颜料是选自由C.I.颜料红254、C.I.颜料红255和C.I.颜料红272组成的组的至少一种颜料。

[0040] 在墨中,基于墨的总质量,颜料的含量p(质量%)是5.00质量%以下,并且优选0.05质量%以上并且更优选0.10质量%以上。如果颜料的含量p大于5.00质量%,则固成分过大,因此图像的光泽清晰度没有改善。颜料优选的平均一次粒径为10nm以上且300nm以下。如果颜料的平均一次粒径小于10nm,则一次颗粒之间的相互作用变得高,因此墨的贮存稳定性在一些情况下轻微地劣化。如果颜料的平均一次粒径大于300nm,则图像的色度(chromaticness)在一些情况下轻微地劣化。

[0041] 本发明的墨可以按需要包括除了特定的颜料以外的另外的颜料。另外的颜料示例为本领域已知的例如炭黑等无机颜料和有机颜料。

[0042] 颜料通过树脂(树脂分散剂)分散在墨中。当通过树脂分散的此类颜料(树脂分散颜料)用作着色材料时,可以改善图像的光泽性。在本发明中,“通过树脂分散的颜料(树脂分散颜料)”示例为下述颜料。具体地,优选以下形式(1)或(2)的颜料,并且更优选形式(1)的颜料。

[0043] (1) 其中树脂分散剂物理地吸附至颜料的颗粒表面的颜料

[0044] (2) 其中在树脂分散剂中的有机基团化学地键合至颜料的颗粒表面从而使颜料改性的树脂结合型自分散颜料

[0045] (3) 由树脂分散剂覆盖的微胶囊型颜料

[0046] 树脂分散剂

[0047] 本发明的墨包含用于将颜料分散在墨中的树脂分散剂。树脂分散剂优选为具有源自两种以上的单体的两种以上的单元的水溶性共聚物(水溶性树脂)。如果树脂分散剂是水不溶性的,则当将墨施加至记录介质并且水蒸发时,粘度可能迅速增加,因此图像的光泽清晰度在一些情况下轻微地劣化。树脂分散剂优选为具有亲水性单元和疏水性单元作为构成单元的树脂。树脂分散剂优选为至少具有含有来源自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸系结构的单元的水溶性丙烯酸系树脂。在以下说明书中,“(甲基)丙烯酸系”是指“丙烯酸系”和“甲基丙烯酸系”,并且“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”。

[0048] 例如,亲水性单元(具有例如酸基或羟基等亲水性基团的单元)可以通过将具有亲水性基团的单体聚合来形成。具有亲水性基团的单体的具体实例包括:包括例如(甲基)丙烯酸、衣康酸、马来酸、和富马酸的具有羧基的酸性单体和这些酸性单体的酸酐和盐的阴离子性单体;例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯和(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯等的具有羟基的单体;和例如甲氧基(单、二、三和多)乙二醇(甲基)丙烯酸酯等的具有氧化乙烯基的单体。

[0049] 构成酸性单体的盐的阳离子的实例包括锂离子、钠离子、钾离子、铵离子和有机铵

离子。用于本发明的墨的树脂分散剂具有酸值,因此亲水性单元包含来自上述阴离子性单体的单元。当使用例如碱金属(例如,锂、钠和钾)的氢氧化物和氨水等的中和剂来中和时,树脂分散剂典型地展示出水溶性。

[0050] 例如,疏水性单元(不具有例如酸基或羟基等的亲水性基团的单元)可以通过将具有疏水性基团的单体聚合来形成。具有疏水性基团的单体的具体实例包括:例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和(甲基)丙烯酸苄酯等具有芳香族环的单体;和例如(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸(异)丙酯、(甲基)丙烯酸(正、异、叔)丁基酯、和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等具有脂族基团的单体(即,(甲基)丙烯酸酯单体)。

[0051] 树脂分散剂优选具有作为亲水性单元的来源自(甲基)丙烯酸的单元并且还优选具有作为疏水性单元的来源自具有脂族基团或芳香族环的单体的单元。树脂分散剂更优选具有作为亲水性单元的来源自甲基丙烯酸的单元并且还更优选具有作为疏水性单元的来源自苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的至少一种单体的单元。此类树脂分散剂可能特别地与颜料相互作用,因此优选。

[0052] 树脂分散剂可以具有任何分子结构,并且具有直链状结构、支链状结构、无规共聚结构和嵌段共聚结构的任何之一。

[0053] 颜料是否通过树脂来分散和将颜料分散在包括多种树脂的墨中的树脂的种类可以通过以下过程来测定。将墨浓缩或稀释从而制备总固成分为约10质量%的液体。将制备的液体在12,000rpm下离心分离1小时。通过离心分离,将含有水溶性有机溶剂和不构成分散的树脂等的液层与包括颜料的沉淀物分离,并且将沉淀物取出。将包含于以此方式取出的沉淀物中的树脂当作分散颜料的树脂。换言之,在沉淀物中作为主要组分包含的树脂是构成颜料的分散的树脂(树脂分散剂)。同时,在液层中作为主要组分包含的树脂是不构成颜料的分散的树脂。

[0054] 丙烯酸系树脂或聚氨酯树脂是否是水溶性的通过以下过程来测定。首先,通过以对应于酸值的量使用碱(例如,氢氧化钠和氢氧化钾)来中和,制备了含有树脂(树脂固成分为10质量%)的液体。下一步,将制备的液体使用纯水稀释10倍(以体积计)从而制备样品溶液。然后将在样品溶液中的树脂的粒径通过动态光散射法来测定。当没有观察到具有粒径的颗粒时,此类树脂可以当作是水溶性的。测量条件如下。

[0055] 测量条件:

[0056] Set-Zero:30秒

[0057] 测量次数:3次

[0058] 测量时间:180秒

[0059] 作为粒度分布分析仪,例如,可以使用通过动态光散射法的粒度分布分析仪(例如,商品名“UPA-EX150”,NIKKISO CO.,LTD.制造)。不用说,粒度分布分析仪和测量条件等不限于以上。

[0060] 树脂分散剂的酸值为150mgKOH/g以上且200mgKOH/g以下。用于本发明的墨的特定的颜料具有高的亲水性。由于这个原因,如果酸值小于150mgKOH/g,则树脂分散剂与颜料微弱地相互作用,获得冻结之后聚集的抑制的不充分的效果。另外,树脂分散剂可能聚集从而降低流平性,并且图像的光泽清晰度在一些情况下劣化。如果树脂分散剂的酸值大于200mgKOH/g,则树脂分散剂具有对于水的过度高的溶解性,并且与颜料的相互作用变弱。这

导致冻结之后聚集的抑制不充分的效果。树脂分散剂的酸值可以通过电位滴定来测定。

[0061] 树脂分散剂的重均分子量Mw优选1,000以上且30,000以下并且更优选3,000以上且15,000以下。树脂分散剂的多分散度(重均分子量Mw和数均分子量Mn的比Mw/Mn)优选为1.0以上且3.0以下。树脂分散剂的重均分子量Mw、数均分子量Mn和多分散度Mw/Mn可以依照JIS手册,化学分析K0124通过尺寸排阻色谱法(GPC法)来测定。

[0062] 在墨中,基于墨的总质量,树脂分散剂的含量d(质量%)优选0.01质量%以上且5.00质量%以下,并且更优选0.02质量%以上且3.00质量%以下。在墨中,颜料的含量p(质量%)相对于树脂分散剂的含量d(质量%)以质量比计优选为1.1倍以上且10.0倍以下。当质量比在此范围内时,颜料即使在冻结之后也可以稳定分散在墨中。如果质量比(p/d)大于10.0倍,则树脂分散剂以相对小的量包含并且难以稳定分散颜料,并且冻结之后聚集的抑制的效果在一些情况下降低。如果质量比(p/d)小于1.1倍,则树脂分散剂以相对大的量包含,并且图像的光泽清晰度在一些情况下劣化。

[0063] 氟系表面活性剂

[0064] 本发明的墨包含氟系表面活性剂。氟系表面活性剂是具有含有6个以下的碳原子的全氟烷基的全氟烷基氧化乙烯加成物。全氟烷基的碳原子数优选2个以上并且更优选4个以上。作为此类氟系表面活性剂,可以使用商购产品。非离子性氟系表面活性剂的具体实例包括以下商品名的商购可得的产品:MEGAFACE F-470和F-444(DIC Co.制造);Surflon S-141和S-145(Asahi Glass Co.制造);和Zonyl FS-3100(Du Pont Co.制造)。如果全氟烷基氧化乙烯加成物具有支链状分子结构,作为疏水性部的全氟烷基与作为亲水性部的氧化乙烯基之间的极性差变得大。此类全氟烷基氧化乙烯加成物具有较大的分子间力并且可能吸附至颜料的颗粒表面。因此,更优选使用直链状全氟烷基氧化乙烯加成物。

[0065] 在墨中,基于墨的总质量,氟系表面活性剂的含量f(质量%)优选0.01质量%以上且0.20质量%以下。当含量在此范围内时,墨可能具有30mN/m以下的静态表面张力 γ ,其在25°C下通过平板法测定,因此可以有效地改善图像的光泽清晰度。

[0066] 水溶性有机溶剂A

[0067] 本发明的墨包括25°C下的介电常数为40.0以上的水溶性有机溶剂A。水溶性有机溶剂A的具体实例包括尿素(110.3)、亚乙基脲(49.7)、甘油(42.3)、和乙二醇(40.4)(括号中的值表示25°C下的介电常数)。在墨中,基于墨的总质量,水溶性有机溶剂A的含量a(质量%)优选0.10质量%以上且50.00质量%以下,并且更优选1.00质量%以上且20.00质量%以下。

[0068] 水溶性有机溶剂A的含量a(质量%)相对于颜料的含量p(质量%)以质量比计为2.0倍以上。质量比优选200.0倍以下,更优选100.0倍以下,特别优选50.0倍以下,并且特定优选30.0倍以下。当质量比(a/p)是2.0倍以上时,即使在颜料或水溶性有机溶剂在冻结之后浓缩的情况下,颜料的分散状态也稳定地保持,并且可以抑制聚集。主要由于由树脂分散剂的阴离子性基团的静电排斥,颜料的分散状态稳定地保持。具有高的介电常数的水溶性有机溶剂A可能保持树脂分散剂的阴离子性基团的电离。因此,推测,通过将质量比(a/p)调节至2.0以上,颜料的分散状态稳定地保持并且抑制了聚集。如果质量比(a/p)小于2.0,则降低了通过树脂分散剂的阴离子性基团的静电排斥,并且后述水溶性有机溶剂B使颜料的分散状态不稳定。因此,不能抑制冻结之后颜料的聚集,并且图像的光泽清晰度变得不充

分。

[0069] 水溶性有机溶剂B

[0070] 本发明的墨包括25℃下的介电常数为3.0以上且20.0以下的水溶性有机溶剂B。水溶性有机溶剂B的具体实例包括数均分子量为200的聚乙二醇(18.9)、1,2-己二醇(14.8)、正丙醇(12.0)、数均分子量为600的聚乙二醇(11.4)、三甘醇单丁基醚(9.8)、四甘醇单丁基醚(9.4)、1,6-己二醇(7.1)、和数均分子量为1,000的聚乙二醇(4.6)(括号中的值表示25℃下的介电常数)。在墨中,基于墨的总质量,水溶性有机溶剂B的含量b(质量%)优选0.10质量%以上且30.00质量%以下,并且更优选1.00质量%以上且15.00质量%以下。

[0071] 水溶性有机溶剂B的含量b(质量%)相对于水溶性有机溶剂A的含量a(质量%)以质量比计为0.6倍以下并且优选0.5倍以下。该质量比优选0.1倍以上。如果该质量比(b/a)大于0.6倍,则损害通过树脂分散剂的阴离子性基团的静电排斥。因此,不能抑制冻结之后颜料的聚集,并且图像的光泽清晰度在一些情况下劣化。

[0072] 水溶性有机溶剂B可以有效地分散具有强疏水性基团的氟系表面活性剂。推测是因为:具有低的介电常数的水溶性有机溶剂B在水性介质中与氟系表面活性剂溶剂化,并且可以将氟系表面活性剂稳定分散在水性墨中。水溶性有机溶剂B的含量b(质量%)相对于氟系表面活性剂的含量f(质量%)以质量比计为10.0倍以上且优选250.0倍以下。如果质量比(b/f)小于10.0倍,则氟系表面活性剂不能稳定分散在墨中,但不均一地分布。因此,图像的光泽清晰度变得不充分并且冻结之后聚集的抑制的效果在一些情况下降低。

[0073] 水溶性有机溶剂B优选包括介电常数为3.0以上且10.0以下的水溶性有机溶剂C。当水溶性有机溶剂B包括水溶性有机溶剂C时,氟系表面活性剂可以更有效地分散在墨中,并且可以进一步改善光泽清晰度。水溶性有机溶剂C的含量c(质量%)相对于水溶性有机溶剂A的含量a(质量%)以质量比计优选为0.2倍以下。当质量比(c/a)为0.2以下,可以进一步改善冻结之后的聚集抑制的效果。另外,在将墨施加至记录介质之后,颜料缓慢地聚集,并且可以进一步改善光泽清晰度。该质量比优选0.01倍以上并且更优选0.04倍以上。在墨中,基于墨的总质量,水溶性有机溶剂C的含量c(质量%)优选0.10质量%以上且15.00质量%以下,并且更优选0.50质量%以上且5.00质量%以下。

[0074] 水和水溶性有机溶剂的介电常数可以通过使用介电常数计(例如,商品名“BI-870”,BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION制造)来测定。在25℃下为固体的水溶性有机溶剂的介电常数可以通过以下来测定:测量50质量%的水溶液的介电常数并且依照式(A)来计算目标介电常数。

[0075] $\epsilon_{sol} = 2\epsilon_{50\%} - \epsilon_{water}$ (A)

[0076] ϵ_{sol} :在25℃下为固体的水溶性有机溶剂的介电常数

[0077] $\epsilon_{50\%}$:在25℃下为固体的水溶性有机溶剂的50质量%的水溶液的介电常数

[0078] ϵ_{water} :水的介电常数

[0079] 在25℃下为固体的水溶性有机溶剂的介电常数从50质量%的水溶液的介电常数计算的原因如下:在25℃下为固体并且可用作水性墨的组分的水溶性有机溶剂的一些难以获得大于50质量%的高浓度的水溶液。同时,具有10质量%以下的低浓度的水溶液的介电常数受水的介电常数来支配。因此难以测定此类水溶性有机溶剂的可能的(实际的)介电常数值。因此,本发明的发明人已经研究并且发现:在25℃下为固体并且可用于墨的水溶性有

机溶剂的大多数可以获得可测的水溶液并且计算的介电常数与本发明的有利效果相称。由于以上原因,在25℃下为固体的水溶性有机溶剂的介电常数在本发明中意欲从50质量%的水溶液的介电常数计算出。对于在25℃下为固体但在水中具有低的溶解性并且不能获得50质量%的水溶液的水溶性有机溶剂,使用饱和浓度的水溶液,并且介电常数依照 ϵ_{sol} 的以上计算式来计算并且便利地使用。

[0080] 水性介质

[0081] 本发明的墨是包括水性介质的水性墨,所述水性介质是水和水溶性有机溶剂的混合溶剂。作为水,优选使用去离子水(离子交换水)。在墨中,基于墨的总质量,水的含量(质量%)优选为10.0质量%以上且90.0质量%以下。

[0082] 作为水溶性有机溶剂,可以组合使用除了水溶性有机溶剂A、B和C以外的水溶性有机溶剂(另外的水溶性有机溶剂)。另外的水溶性有机溶剂可以是任何水溶性有机溶剂,并且例如,可以是醇、多元醇、聚二醇、二醇醚、含氮的极性溶剂、或含硫的极性溶剂。在墨中,基于墨的总质量,水溶性有机溶剂的含量(质量%)优选3.00质量%以上且50.00质量%以下并且更优选15.00质量%以上且40.00质量%以下。如果水溶性有机溶剂的含量在此范围以外,则在一些情况下不能充分地实现高水平的墨的喷出稳定性。

[0083] 水溶性有机溶剂可以具体地示例为包括以上示例的特定的水溶性有机溶剂的以下溶剂(括号中的值表示25℃下的介电常数)。具有1至4个碳原子的一元醇类,例如甲醇(33.1)、乙醇(23.8)、正丙醇(12.0)、异丙醇(18.3)、正丁醇、仲丁醇、和叔丁醇。二元醇类,例如1,2-丙二醇(28.8)、1,3-丁二醇(30.0)、1,4-丁二醇(31.1)、1,5-戊二醇(27.0)、1,2-己二醇(14.8)、1,6-己二醇(7.1)、2-甲基-1,3-丙二醇(28.3)、和3-甲基-1,5-戊二醇(23.9)。多元醇类,例如1,2,6-己三醇(28.5)、甘油(42.3)、三羟甲基丙烷(33.7)、和三羟甲基乙烷。烷撑二醇,例如乙二醇(40.4)、二甘醇(31.7)、三甘醇(22.7)、四甘醇(20.8)、丁二醇、己二醇、和硫二甘醇。二醇醚类,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(9.8)、和四甘醇单丁基醚(9.4)。数均分子量为200至1,000的聚烷撑二醇类,例如数均分子量为600的聚乙二醇(11.5)、数均分子量为1,000的聚乙二醇(4.6)、和聚丙二醇。含氮化合物类,例如2-吡咯烷酮(28.0)、N-甲基-2-吡咯烷酮(32.0)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-甲基吗啉、尿素(110.3)、亚乙基脲(49.7)、和三乙醇胺(31.9)。含硫化合物类,例如二甲亚砜(48.9)和双(2-羟基乙基砜)。作为包含于墨中的水溶性有机溶剂,优选使用介电常数为3.0以上且120.0以下并且具有比水低的25℃的蒸气压的水溶性有机溶剂。

[0084] 水溶性树脂

[0085] 本发明的墨可以进一步包括水溶性树脂(除了用作树脂分散剂的水溶性树脂以外)。此类水溶性树脂的实例包括疏水性单体和亲水性单体的共聚物和聚氨酯树脂。疏水性单体的实例包括苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基萘、和(甲基)丙烯酸酯。亲水性单体的实例包括例如(甲基)丙烯酸和马来酸等的酸单体和其盐。

[0086] 水溶性树脂中,优选使用聚氨酯树脂。当含有聚氨酯树脂的墨用于记录图像时,可以形成具有来源自氨基甲酸酯键的高的表面能的颜料层。这可以改善随后施加的墨点的润湿性,因此可以记录具有更优异的光泽清晰度的图像。另外,当含有水溶性聚氨酯树脂时,与具有适当的酸值的树脂分散剂的功能协作,可以进一步改善冻结之后的聚集抑制的效果。

[0087] 水溶性丙烯酸系树脂

[0088] 作为水溶性树脂(除了用作树脂分散剂的水溶性树脂以外),优选使用水溶性丙烯酸系树脂(下文中也简称为“丙烯酸系树脂”)。作为丙烯酸系树脂,可以优选使用用于传统喷墨用墨的水溶性丙烯酸系树脂的任何一种。特别优选的是通过将亲水性单体和疏水性单体共聚制备的丙烯酸系树脂。

[0089] 亲水性单体的实例包括酸单体和其盐;具有例如羟基和氨基等非离子性亲水性基团的化合物。酸单体和其盐的具体实例包括:例如(甲基)丙烯酸、马来酸、衣康酸、和富马酸等不饱和羧酸;其衍生物;和其盐。特别优选的是(甲基)丙烯酸和其盐。盐的实例包括:例如锂盐、钠盐和钾盐等碱金属盐;铵盐;和有机铵盐。特别优选的是钠盐和钾盐。

[0090] 具有非离子性亲水性基团的化合物的具体实例包括:例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯和(甲基)丙烯酸3-甲基-5-羟基戊酯等羟基烷基(甲基)丙烯酸酯;例如乙二醇(甲基)丙烯酸酯和聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等多元醇的单(甲基)丙烯酸酯;例如甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、烷氧基聚烷撑二醇(甲基)丙烯酸酯、和2-苯氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯等加成氧化乙烯的(甲基)丙烯酸酯;和例如甲基(甲基)丙烯酰胺和乙基(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺化合物。

[0091] 疏水性单体的实例包括:具有例如苯基、苄基、甲苯基、和邻二甲苯基和萘基等芳基的 α,β -烯键式不饱和化合物;和(甲基)丙烯酸烷基酯。具有芳基的 α,β -烯键式不饱和化合物的具体实例包括:例如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物;例如(甲基)丙烯酸苄基酯和(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯等由 α,β -烯键式不饱和羧酸和具有芳基的烷基醇合成的酯化合物。特别优选的是苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。(甲基)丙烯酸烷基酯的具体实例包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、和三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0092] 水溶性丙烯酸系树脂可以是无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物和梯度共聚物的任何一种。水溶性丙烯酸系树脂的重均分子量优选1,000以上且30,000以下,并且更优选3,000以上且15,000以下。在墨中,基于墨的总质量,水溶性丙烯酸系树脂的含量(质量%)优选为0.50质量%以上且4.00质量%以下。水溶性丙烯酸系树脂的酸值优选为100mgKOH/g以上且300mgKOH/g以下。

[0093] 水溶性聚氨酯树脂

[0094] 作为水溶性树脂(除了用作树脂分散剂的水溶性树脂以外),还优选使用水溶性聚氨酯树脂(下文中也简称为“聚氨酯树脂”)。如上所述,通过将水溶性聚氨酯树脂添加至墨,可以记录具有更优异的光泽清晰度的图像,并且可以进一步改善冻结之后聚集的抑制的效果。聚氨酯树脂优选为“水溶性的”。本发明的发明人已经研究了含有代替水溶性聚氨酯树脂的聚氨酯微粒的墨。结果已经显示:不充分地实现进一步改善光泽清晰度的效果。这推测是因为以微粒形式配制的聚氨酯树脂未能形成具有高的表面能的颜料层。在墨中,基于墨的总质量,水溶性聚氨酯树脂的含量(质量%)优选为0.10质量%以上且3.00质量%以下,并且更优选0.50质量%以上且1.50质量%以下。

[0095] 水溶性聚氨酯树脂的重均分子量优选为8,000以上且22,000以下。如果重均分子

量小于8,000,则聚氨酯树脂渗透至颜料层的内部,因此难以形成具有高的表面能的颜料层。因此,光泽清晰度在一些情况下劣化。如果重均分子量大于22,000,则聚氨酯树脂聚集,并且墨的粘度可能增加。因此,在图像上形成凹凸,并且光泽清晰度在一些情况下劣化。

[0096] 水溶性聚氨酯树脂中,优选使用含有聚(氧化四亚甲基)结构或聚(氧化亚丙基)结构的水溶性聚氨酯树脂(聚醚系聚氨酯树脂)。通过使用此类聚醚系聚氨酯树脂,可以记录具有更优异的光泽清晰度的图像。在聚醚系聚氨酯树脂中的聚(氧化四亚甲基)结构或聚(氧化亚丙基)结构与树脂分散剂更强烈地相互作用。推测有助于聚醚系聚氨酯树脂在颜料颗粒之间有效地存在,并且能够记录具有更优异的光泽清晰度的图像。

[0097] 水溶性聚氨酯树脂的酸值优选45mgKOH/g以上且70mgKOH/g以下。如果酸值小于45mgKOH/g,则水溶性聚氨酯树脂具有差的水溶性并且与颜料或树脂分散剂微弱地相互作用,因此冻结之后聚集的抑制的效果在一些情况下降低。如果水溶性聚氨酯树脂的酸值大于70mgKOH/g,在墨中的溶解状态变得太不稳定。因此,水溶性聚氨酯树脂与颜料或树脂分散剂微弱地相互作用,并且冻结之后聚集的抑制的效果在一些情况下降低。

[0098] 例如,水溶性聚氨酯树脂可通过将多异氰酸酯与多元醇反应来制备。水溶性聚氨酯树脂可以通过进一步使扩链剂反应来制备。水溶性聚氨酯树脂也可以是通过将聚氨酯树脂键合至其它树脂来制备的杂化树脂。

[0099] 作为多异氰酸酯,例如,可以使用脂族多异氰酸酯或芳香族多异氰酸酯。脂族二异氰酸酯的具体实例包括:例如四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2-甲基戊烷1,5-二异氰酸酯、和3-甲基戊烷1,5-二异氰酸酯等具有链结构的多异氰酸酯;和例如异佛尔酮二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、甲基亚环己基二异氰酸酯、和1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷等具有环状结构的多异氰酸酯。

[0100] 芳香族多异氰酸酯的具体实例包括:甲苯二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苄基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、二烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、四烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、和 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯。

[0101] 作为多元醇,可用例如聚醚多元醇、聚酯多元醇、和聚碳酸酯多元醇等数均分子量为约450至4,000的长链多元醇;和例如具有亲水性基团的多元醇等短链多元醇。优选使用通过使用特别选自长链多元醇的聚醚多元醇合成的水溶性聚氨酯树脂。通过使用聚醚多元醇合成的水溶性聚氨酯树脂不可能进行水解,因此即使在将墨长期贮存之后也能够记录具有优异的光泽性的图像。

[0102] 聚醚多元醇的实例包括:烯化氧和多元醇类的加成聚合物;和例如(聚)烷撑二醇等二醇类。烯化氧的实例包括氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、和氧化 α -烯烃。与烯化氧进行加成聚合的多元醇类的实例包括:例如1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、4,4-二羟基苯基丙烷、4,4-二羟基苯基甲烷、氢化双酚A、二羟甲基脲、和其衍生物等二醇;和例如甘油、三羟甲基丙烷、1,2,5-己三醇、1,2,6-己三醇、季戊四醇、三羟甲基三

聚氰胺和其衍生物、和聚氧化亚丙基三醇等三醇。二醇类的实例包括：例如六亚甲基二醇、四亚甲基二醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、(聚)四亚甲基二醇、和新戊二醇等(聚)烷撑二醇；和乙二醇-丙二醇共聚物。

[0103] 聚酯多元醇的实例包括酸酯。构成酸酯的酸组分的实例包括：例如邻苯二甲酸、蔡二羧酸、联苯二羧酸、和四氢化邻苯二甲酸等芳香族二羧酸；例如芳香族二羧酸的氢化产物等脂环族二羧酸；和例如丙二酸、琥珀酸、酒石酸、草酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、烷基琥珀酸、亚油酸、马来酸、富马酸、中康酸、柠檬酸、和衣康酸等脂族二羧酸。例如，其酸酐、盐和衍生物(包括烷基酯和酰基卤)也可用作酸组分。与酸组分形成酯的组分的实例包括：例如二醇和三醇等多元醇类；和例如(聚)烷撑二醇的二醇类。多元醇类和二醇类的实例包括如构成以上聚醚多元醇的组分所示例的那些。

[0104] 作为聚碳酸酯多元醇，可以使用通过已知方法生产的聚碳酸酯多元醇。聚碳酸酯多元醇的具体实例包括例如聚六亚甲基碳酸酯二醇等烷二醇聚碳酸酯二醇。其它实例包括：通过将例如亚烷基碳酸酯、二芳基碳酸酯、和二烷基碳酸酯或碳酰氯等碳酸酯组分与脂族二醇组分反应制备的聚碳酸酯二醇。

[0105] 作为短链多元醇的具体实例的具有亲水性基团的多元醇的实例包括：具有例如羧基、磺酸基、和磷酸基等酸基的多元醇；和在其结构中具有例如羰基和羟基等亲水性基团的多元醇。特别优选使用通过进一步使用除了长链多元醇以外的例如二羟甲基丙酸和二羟甲基丁酸等具有酸基的多元醇合成的水溶性聚氨酯树脂。酸基可以是盐的形式。构成盐的阳离子的实例包括锂离子、钠离子、钾离子、铵离子、和有机铵离子。

[0106] 扩链剂是能够与残存的异氰酸酯基反应的化合物，所述残存的异氰酸酯基在通过将多异氰酸酯与多元醇反应制备的聚氨酯预聚物中在多异氰酸酯间没有形成氨基甲酸酯键。作为扩链剂，可用例如二羟甲基乙胺、乙二胺、和二乙撑三胺等多元胺；例如聚亚乙基多亚胺等多元亚胺；和例如新戊二醇和丁基乙基丙二醇等多元醇。具体地，多元醇优选用作扩链剂。当使用通过使用作为扩链剂的多元醇合成的水溶性聚氨酯树脂时，可以有效地改善图像的光泽性。多元醇中，特别优选新戊二醇。

[0107] 其它添加剂

[0108] 除了上述组分以外，按需要，本发明的墨可以包括例如pH调节剂、防锈剂、防腐剂、抗真菌剂、抗氧化剂、还原抑制剂、蒸发促进剂、螯合剂和另外的树脂等各种添加剂。然而，如果包含例如蜡颗粒(例如，聚烯烃颗粒)等固体组分，则图像的光泽清晰度在一些情况下轻微劣化，因此墨优选不包含此类固体组分。本发明的墨还可以包含除了上述氟系表面活性剂以外的普通的表面活性剂。此类添加剂典型地以非常小的含量包含于墨中，因此对本发明的有利效果具有小的影响。由于这个原因，此类添加不包括于本发明的“水溶性有机溶剂”中，并且从介电常数的计算中排除。

[0109] 墨的表面张力

[0110] 墨优选具有25mN/m以上的静态表面张力，并且优选具有30mN/m以下的静态表面张力。静态表面张力是在25℃下通过平板法测定的值。

[0111] 墨盒

[0112] 根据本发明的墨盒设置有墨和贮存该墨的墨贮存部。贮存在墨贮存部中的墨是根据本发明的上述墨。图1是示意性地说明根据本发明的实施方案的墨盒的截面图。如图1中

所示,用于将墨供给至记录头的墨供给口12设置在墨盒的底部。墨盒的内部是贮存墨的墨贮存部。墨贮存部通过墨贮存室14和吸收体贮存室16来构成,并且这些室经由连通口18彼此连通。吸收体贮存室16与墨供给口12连通。液体墨20贮存在墨贮存室14中,并且以浸透状态保持墨的吸收体22和24贮存在吸收体贮存室16中。墨贮存部也可以如此构成:贮存的墨的全部量通过吸收体保持,而不设置墨贮存室。另外,墨贮存部也可以如此构成:墨的全部量以液体状态贮存,而没有吸收体。进一步,墨盒也可以如此构成:具有墨贮存部和记录头。

[0113] 喷墨记录方法

[0114] 根据本发明的喷墨记录方法是将根据本发明的上述墨通过喷墨系统的记录头喷出从而在记录介质上记录图像的方法。喷墨系统包括:其中将机械能施加至墨的系统和其中将热能施加至墨的系统。在本发明中,特别良好地采用其中将热能施加至墨从而喷墨的系统。除了使用根据本发明的墨以外,喷墨记录方法的步骤可以是公知的那些。

[0115] 图2A和2B示意性地说明用于根据本发明的喷墨记录方法的示例性喷墨记录设备,其中图2A是表明喷墨记录设备的主要部分的透视立体图;并且图2B是表明头盒的立体图。在喷墨记录设备中,设置了用于输送记录介质32的输送单元(未示出)和盒轴34。头盒36可以安装在盒轴34上。头盒36设置有记录头38和40并且设置墨盒42而如此构成。在将头盒36沿着盒轴34的主扫描方向运送的同时,墨(未示出)从记录头38和40向记录介质32喷出。记录介质32然后通过输送单元(未示出)沿副扫描方向上输送,因此图像记录在记录介质32上。

[0116] 通过使用本发明的墨记录的记录介质可以是任何记录介质,但优选例如普通纸和具有涂层的记录介质(例如,光泽纸和铜版纸)等的具有渗透性的纸。特别优选使用具有涂层的记录介质,其能够使在墨中的颜料颗粒的至少一部分存在于记录介质的表面上或其附近。此类记录介质可以根据其上记录图像的记录制品的预期使用目的来选择。为了表现例如图画、照片和图形图像等的优选的图像,记录介质的实例包括:适于获得具有照片图像品质的光泽性的图像的光泽纸和取得基材纹理(例如,绘图纸状纹理、油画布状纹理、和日本纸状纹理)的优点的铜版纸。具体地,特别优选使用称为具有涂层的光泽表面的光泽纸。

[0117] 实施例

[0118] 下一步将参考实施例和比较例更详细地描述本发明,但在不背离本发明的范围的情况下,本发明不意欲限制于以下实施例。使用“份”或“%”表示的组分的量基于质量,除非另有说明。

[0119] 树脂分散剂(水溶性树脂)的合成

[0120] 用作树脂分散剂的水溶性丙烯酸系树脂依照以下示出的过程来合成。在装配有搅拌器、回流冷凝器和氮导入管的四颈烧瓶中,放入100.0份的乙二醇单丁基醚,并且将氮气导入反应体系。将内容物搅拌并且将温度增加至110°C。下一步,将表1中示出的单体的混合物和在乙二醇单丁基醚中的1.3份过氧化叔丁基(聚合引发剂)溶液滴加3小时。在老化2小时之后,将乙二醇单丁基醚在减压下除去,从而获得固体水溶性树脂。向获得的水溶性树脂,添加等同于酸值的量的氢氧化钾和适当量的离子交换水,并且将树脂在80°C下中和和溶解。该操作获得树脂含量(固成分)为30.0%的树脂水溶液。将树脂水溶液使用纯水稀释30倍(以体积计)从而制备样品。在Set-Zero为30秒,测量次数为三次,和测量时间为180秒的条件下使用粒度分析仪(商品名“UPA-EX150”,NIKKISO CO.,LTD.制造)通过动态光散射

法来测定样品的粒径。结果,在各树脂中没有识别到粒径,并且这显示各树脂是水溶性的。各树脂的酸值和以聚苯乙烯换算的重均分子量在表1中示出。在表1中的单体的种类中,BMA表示甲基丙烯酸丁酯;MA表示丙烯酸甲酯;St表示苯乙烯;AA表示丙烯酸;并且MAA表示甲基丙烯酸。

[0121] 表1:树脂的合成条件和特性

[0122]

树脂号	单体(份)					树脂特性	
	BMA	MA	St	AA	MAA	酸值 (mgKOH/g)	重均分子量
1	40.0	37.5		22.5		175	8,000
2	40.0	40.7		19.3		150	7,160
3			73.6		26.4	175	8,000
4	40.0	34.3		25.7		200	8,500
5	40.0	42.0		18.0		140	7,000
6	40.0	33.0		27.0		210	8,700

[0123] 树脂分散剂(水不溶性树脂)的合成

[0124] 通过参考日本专利申请特开No.2008-266363的生产例1的说明,合成酸值为78mgKOH/g并且重均分子量为74,000的水不溶性聚合物。向获得的水不溶性聚合物,添加等同于酸值的量的10.0%的氢氧化钾水溶液和适当量的离子交换水,从而获得树脂含量(固成分)为30.0%的树脂7的水分散液。将获得的水分散液以与树脂1至6的水溶液相同的方式通过动态光散射法来进行测量从而观察粒径。结果显示树脂7是水不溶性的。

[0125] 颜料分散液的制备

[0126] 在间歇型立式砂磨机(Aimex Co.制造)中,将15.0份的表2中示出的颜料、含有树脂的液体(树脂的水溶液和水分散液)、离子交换水、和85份的0.3-mm的氧化锆珠放入并且进行3小时的分散处理,同时使用水来冷却。然后将所得混合物离心分离从而除去包括粗颗粒的未分散的组分。下一步,将混合物经由孔径为3.0μm的纤维素乙酸酯过滤器(ADVANTEC Co.制造)来进行加压过滤,从而获得颜料分散液1至19。在表2中,“固溶体颜料”是C.I.颜料紫19和C.I.颜料红202的固溶体。

[0127]

表 2: 颜料分散液的制备条件和特性

颜料分散液	颜料	商品名(BASF 制造)	树脂号	含有树脂的液体的量(份)	离子交换水的量(份)	颜料的含量 p(%)	树脂的含量 d(%)	p/d 值(倍)
1	C.I. 颜料紫 23	Violet GA	1	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
2	C.I. 颜料紫 19	Red B NRT-796-D	1	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
3	C.I. 颜料红 122	Jet Magenta DMQ	1	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
4	C.I. 颜料红 202	Magenta RT-235-D	1	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
5	固溶体颜料	Jet Magenta 2BC	1	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
6	C.I. 颜料红 254	DPP Red 2030	1	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
7	C.I. 颜料红 272	DPP Flame Red FP	1	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
8	C.I. 颜料紫 23	Violet GA	2	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
9	C.I. 颜料紫 23	Violet GA	3	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
10	C.I. 颜料紫 23	Violet GA	4	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
11	C.I. 颜料紫 23	Violet GA	1	50.0	35.0	10.0	10.0	1.0
12	C.I. 颜料紫 23	Violet GA	1	45.5	39.5	10.0	9.1	1.1
13	C.I. 颜料紫 23	Violet GA	1	5.0	80.0	10.0	1.0	10.0
14	C.I. 颜料紫 23	Violet GA	1	4.5	80.5	10.0	0.9	11.1
15	C.I. 颜料紫 23	Violet GA	5	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
16	C.I. 颜料紫 23	Violet GA	6	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
17	C.I. 颜料紫 23	Violet GA	7	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
18	C.I. 颜料蓝 15:3	Blue 8700	1	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0
19	C.I. 颜料黄 74	Yellow GS	1	25.0	60.0	10.0	5.0	2.0

[0128] 水溶性聚氨酯树脂的合成

[0129] 在装配有温度计、搅拌器、氮导入管和冷凝器的四颈烧瓶中, 放入表3中示出的量的多元醇、44.5g的异佛尔酮二异氰酸酯、和0.007g的二月桂酸二丁基锡。在氮气气氛下, 使混合物在100℃的温度下反应5小时, 然后冷却至65℃以下的温度。添加表3中示出的量的二

羟甲基丙酸、3.0g的新戊二醇、和150.0g的甲基乙基酮,并且使所得混合物在80℃的温度下反应。然后,添加20.0g的甲醇从而终止反应。下一步,添加适当量的离子交换水,并且在将混合物使用均质机搅拌的同时,添加中和树脂所需要的氢氧化钾水溶液。然后,将甲基乙基酮和未反应的甲醇在加热和减压下蒸馏出,从而获得树脂含量(固成分)各自为10.0%的聚氨酯树脂1至11的水溶液。通过将在80℃的温度下的反应时间适当改变来调节聚氨酯树脂的重均分子量。将聚氨酯树脂的水溶液使用纯水稀释10倍(以体积计)从而制备样品。在Set-Zero为30秒,测量次数为三次,和测量时间为180秒的条件下使用粒度分析仪(商品名“UPA-EX150”,NIKKISO CO.,LTD.制造)通过动态光散射法来测定样品的粒径。结果,在各聚氨酯树脂中没有识别到粒径,并且这显示各聚氨酯树脂是水溶性的。各树脂的酸值和以聚苯乙烯换算的重均分子量在表3中示出。

[0130] 表3:聚氨酯树脂的合成条件和特性

聚氨酯树 脂号	多元醇		二羟甲基丙酸的量(g)	树脂特性	
	种类	量(g)		酸值 (mgKOH/g)	重均分子量
[0131]	1	PPG1000	39.3	13.2	55 20,000
	2	PPG1000	39.3	13.2	55 7,500
	3	PPG1000	39.3	13.2	55 8,000
	4	PPG1000	39.3	13.2	55 22,000
	5	PPG1000	39.3	13.2	55 22,500
	6	PPG1000	42.2	10.3	43 20,000
	7	PPG1000	41.7	10.8	45 20,000
	8	PPG1000	35.7	16.8	70 20,000
	9	PPG1000	34.5	18.0	75 20,000
	10	PTMG2000	39.3	13.2	55 15,000
	11	PEG1000	39.3	13.2	55 15,000

[0132] 墨的制备

[0133] 将表4的上部分中示出的组分(单位:%)混合并且充分搅拌,并且将所得混合物经由孔径为0.8μm的纤维素乙酸酯过滤器(ADVANTEC Co.制造)来进行加压过滤,从而获得各墨。附在聚乙二醇的数值表示数均分子量。括号中示出的水溶性有机溶剂的介电常数是通过使用介电常数计(商品名“BI-870”,BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION Co.制造)测定的值,并且25℃的水溶性有机溶剂固体的值是依照表达式(A)计算的值。在表4的下部分中,示出颜料的含量p(%)、水溶性有机溶剂A的含量a(%)、水溶性有机溶剂B的含量b(%)、水溶性有机溶剂C的含量c(%)、和氟系表面活性剂的含量f(%)。在表4的下部分中,还示出a/p值、b/a值、c/a值、和b/f值。以下示出使用的组分的细节。

[0134] •丙烯酸系树脂1的水溶液:树脂含量(固成分)为20.0%的水溶液,其通过使用酸值的0.95当量的此类的量的氢氧化钾中和和溶解酸值为215mgKOH/g并且重均分子量为8,500的水溶性丙烯酸系树脂(商品名“Joncryl 678”,BASF Co.制造)来制备。

[0135] •表面活性剂1:具有含有6个碳原子的全氟烷基(直链状)的全氟烷基氧化乙烯加成物(商品名“MEGAFACE F-444”,DIC Co.制造)

[0136] •表面活性剂2:具有含有6个碳原子的全氟烷基(直链状)的全氟烷基氧化乙烯加成物(商品名“ZONYL FS0-100”,Du Pont Co.制造)

- [0137] • 表面活性剂3:全氟烷基羧酸酯(商品名“MEGAFACE F-410”,DIC Co.制造)
- [0138] • 表面活性剂4:硅酮系表面活性剂(商品名“BYK-348”,BYK Japan Co.制造)
- [0139] • 表面活性剂5:具有含有8个碳原子的全氟烷基的全氟烷基氧化乙烯加成物(商品名“FS0-100”,Du Pont Co.制造)
- [0140] • 防腐剂:商品名“Proxel GXL”(Arch Chemicals Co.制造)

表 4: 墨的组成和特性

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
颜料分散液号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
聚氯醋树脂号	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
颜料分散液	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	
聚氯醋树脂的水溶液	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
丙烯酸系树脂1的水溶液	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
表面活性剂1																									
表面活性剂2																									
表面活性剂3																									
表面活性剂4																									
表面活性剂5																									
尿素(110.3)																									
亚乙基酮(49.7)																									
甘油(42.3)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00		
乙二醇(40.4)																									
三羟甲基丙烷(33.7)																									
三乙醇胺(31.9)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
2-乙酰烷酮(23.0)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
三甘醇(22.7)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
异丙醇(18.3)																									
1,2-己二醇(14.8)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	
聚乙二醇 600(11.4)																									
三甘醇单丁醚(9.8)																									
1,6-己二醇(7.1)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
聚乙二醇 1000(4.6)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
防腐剂																									
离子交换水	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	
颜料的含量(D%)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	
水溶性有机溶剂A的含量a(%)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00		
水溶性有机溶剂B的含量b(%)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
水溶性有机溶剂C的含量c(%)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
氟系表面活性剂的含量f(%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
ap值(倍)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ba值(倍)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ca值(倍)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
bf值(倍)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		

表 4(续)

	实施例																									
	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	
颜料分散剂 聚氨酯树脂 水溶剂	11	12	13	14	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
颜料分散剂 聚氨酯树脂的水溶液	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00		
丙烯酸系树脂的水溶液	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00		
表面活性剂 1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		
表面活性剂 2																										
表面活性剂 3																										
表面活性剂 4																										
表面活性剂 5																										
尿素(110.3)																										
亚乙基脲(49.7)																										
甘油(42.3)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00		
乙二醇(40.4)																										
三羟甲基丙烷(33.7)																										
三乙醇胺(31.9)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
2-吡咯烷酮(28.0)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
三甘醇(22.7)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
异丙丙酮(18.3)																										
1,2-己二醇(14.8)	4.00	4.00	4.00	5.00	3.00	2.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	
聚乙二醇 600(11.4)																										
三甘醇单丁基醚(9.8)																										
1,6-己二醇(7.1)	1.00	1.00	1.00	1.00			2.00	3.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
聚乙二醇 1000(4.6)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
防腐剂																										
离子交换水	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	
颜料的含量 ^{b(%)}	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	
水溶性有机溶剂 A 的含量 ^{a(%)}	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	
水溶性有机溶剂 B 的含量 ^{b(%)}	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
水溶性有机溶剂 C 的含量 ^{c(%)}	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00	3.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
氨基表面活性剂的含量 ^{f(%)}	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
ap 值(倍)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ba 值(倍)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ca 值(倍)	0.10	0.10	0.10	0.00	0.20	0.30	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
df 值(倍)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		

表 4 (续)

	参考例		比较例																					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
颜料分散液 聚丙烯酸酯 水溶液	18	18	19	19	15	16	17	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	5	6	7	1	1	1
聚丙烯酸酯 水溶液	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
颜料分散液 聚丙烯酸酯 水溶液	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	
丙烯酸系树脂 水溶液	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
表面活性剂 1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
表面活性剂 2																								
表面活性剂 3																								
表面活性剂 4																								
表面活性剂 5																								
水素(110.3)																								
亚乙基苯(49.7)																								
甘油(42.3)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00		
乙二醇(40.4)																								
三羟甲基丙烷(33.7)																								
三乙醇胺(31.9)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
2-乙酰壳酮(28.0)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
三甘醇(22.7)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
异丙醇(18.3)																								
1,2-己二醇(14.8)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	
聚乙二醇(600)(11.4)																								
三甘醇单丁基醚(9.8)																								
1,6-己二醇(7.1)																								
聚乙二醇(1000)(4.6)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
防腐剂 离子交换水	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	49.45	
颜料的含量 p(%)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	
水溶性有机溶剂 A 的含量 a(%)	10.00	0.00	10.00	0.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	
水溶性有机溶剂 B 的含量 b(%)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
水溶性有机溶剂 C 的含量 c(%)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
氯系表面活性剂的含量 f(%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
ap 值(倍)	5.0	0.0	5.0	0.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
ba 值(倍)	0.5	-	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
ca 值(倍)	0.10	-	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
df 值(倍)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		

[0143]

[0144] 评价

[0145] 在本发明中, 基于以下基准, 评价为“AA”、“A”或“B”的样品被认为是可接受的水平, 并且评价为“C”的样品被认为是不可接受的水平。评价结果在表5中示出。

[0146] 光泽清晰度

[0147] 将制备的墨装填在墨盒中,并且将墨盒安装在装配有通过热能喷墨的记录头的喷墨记录设备(商品名“PIXUS Pro 9500”,Canon Co.制造)中。使用喷墨记录设备,将在其中各自具有3.5ng的重量的8个墨滴以600dpi×600dpi的分辨率施加至1/600英寸×1/600英寸的单位面积的条件下记录的图像定义为100%的记录任务。使用制备的各墨,并且以8遍的方式,在10%的增量的情况下,在记录任务为10至150%时,将15个实心图像记录在各4种光泽纸上。作为该4种光泽纸,使用在商品名“PT-101”、“PT-201”和“GL-101”(Canon Co.制造)和“CRISPIA”(Epson Co.制造)下获得的商购产品。以以下方式评价记录任务为100%的实心图像。以10cm的间隔配置的两个荧光灯用作观察光源并且在距离2m的位置对图像进行投影。在照明角度为45度并且观察角度为45度的条件下,目视观察投影在图像上的荧光灯的形状;并且基于以下基准来评价光泽清晰度。在记录在4种光泽纸上的实心图像的评价中,最低的评价被认为是评价结果。

[0148] AA:可以识别两个投影的荧光灯之间的边界,并且边缘不模糊。

[0149] A:可以识别两个投影的荧光灯之间的边界和边缘,但边缘轻微模糊。

[0150] B:可以识别两个投影的荧光灯之间的边界,但边缘模糊以致不被识别。

[0151] C:不能识别两个投影的荧光灯之间的边界。

[0152] 冻结之后聚集的抑制

[0153] 测定在制备的墨中颜料的粒径(贮存之前的粒径)。将各墨放入聚四氟乙烯容器中并且将容器密封。将容器贮存在-30℃的环境中14天。将容器贮存在常温环境中1天,并且将温度恢复至常温。然后测定在墨中的颜料的粒径(贮存之后的粒径)。将颜料的粒径通过使用粒度分析仪(商品名“ELS8000”Otsuka Electronics Co.制造)来测定。然后,比较在贮存之前和之后的墨中的颜料的粒径,并且基于以下基准来评价冻结之后聚集的抑制。

[0154] AA:贮存之后的颜料的粒径小于贮存之前的颜料的粒径的1.1倍。

[0155] A:贮存之后的颜料的粒径是贮存之前的颜料的粒径的1.1倍以上且小于1.2倍。

[0156] B:贮存之后的颜料的粒径是贮存之前的颜料的粒径的1.2倍以上且小于1.3倍。

[0157] C:贮存之后的颜料的粒径是贮存之前的颜料的粒径的1.3倍以上。

[0158] 表5:评价结果

[0159]

		光泽清晰度	冻结之后聚集的抑制
实施例	1	AA	AA
	2	AA	AA
	3	AA	AA
	4	AA	AA
	5	AA	AA
	6	AA	AA
	7	AA	AA
	8	AA	AA
	9	AA	AA
	10	AA	AA
	11	AA	AA
	12	AA	AA
	13	AA	AA
	14	AA	AA
	15	AA	AA
	16	AA	AA
	17	AA	AA
	18	AA	AA
	19	AA	AA
	20	AA	AA
	21	AA	AA
	22	AA	AA
	23	AA	AA
	24	AA	AA
	25	AA	AA
	26	A	AA
	27	AA	AA
	28	AA	AA
	29	AA	A
	30	A	A
	31	AA	AA
	32	A	A
	33	A	A
	34	A	AA

[0160] 表5(续)

		光泽清晰度	冻结之后聚集的抑制
实施例	35	AA	AA
	36	AA	AA
	37	A	AA
	38	AA	A
	39	AA	AA
	40	AA	AA
	41	AA	A
	42	AA	AA
	43	AA	A
	44	AA	AA
	45	AA	AA
	46	AA	AA
	47	AA	AA
	48	AA	AA
	49	AA	AA
	50	B	B
[0161]	1	AA	AA
	2	AA	AA
	3	AA	AA
	4	AA	AA
比较例	1	A	C
	2	AA	C
	3	C	C
	4	C	A
	5	C	A
	6	A	C
	7	C	A
	8	C	A
	9	C	C
	10	C	C
	11	C	C
	12	C	C
	13	C	C
	14	C	C
	15	C	C
	16	C	C
	17	C	A

[0162] 表5(续)

		光泽清晰度	冻结之后聚集的抑制
[0163] 比较例	18	C	AA
	19	C	C
	20	A	C
	21	C	A

[0164] 虽然已经参考示例性实施方案来描述本发明,但要理解的是本发明不限于公开的示例性实施方案。权利要求的范围符合最宽泛的解释从而涵盖全部此类修改以及等同的结构和功能。

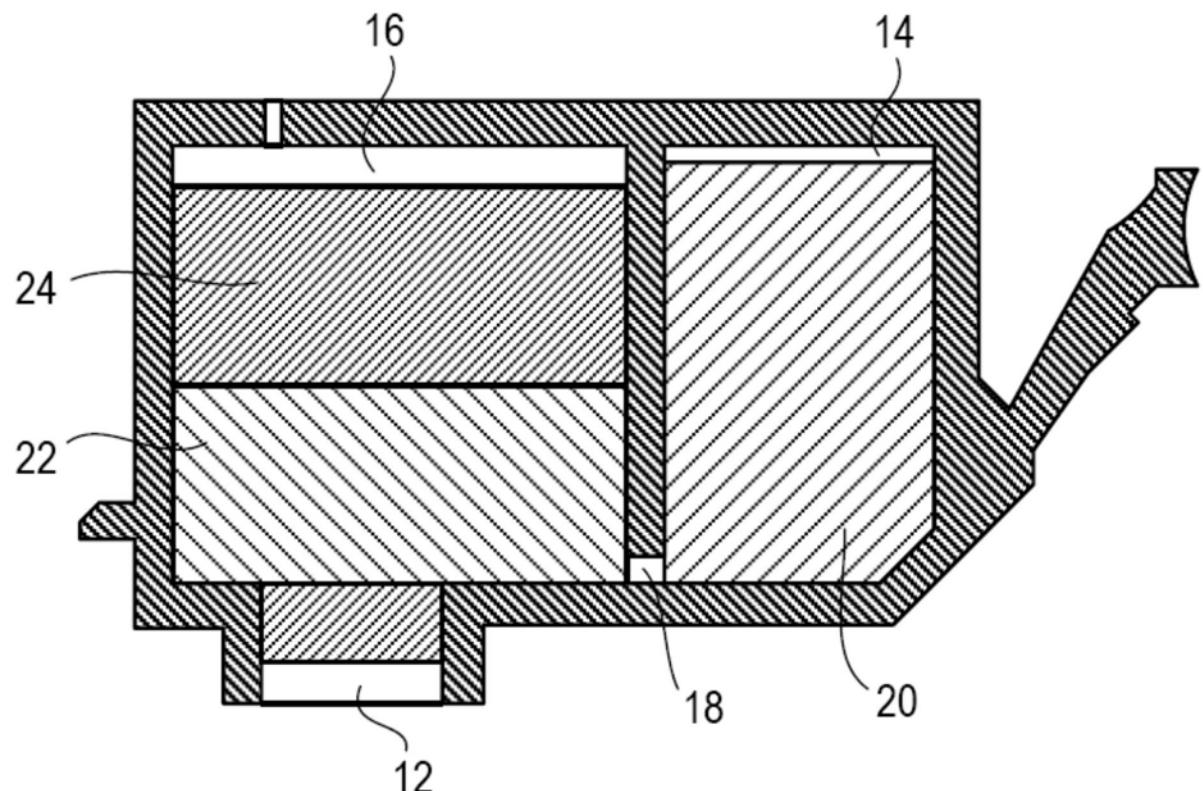


图1

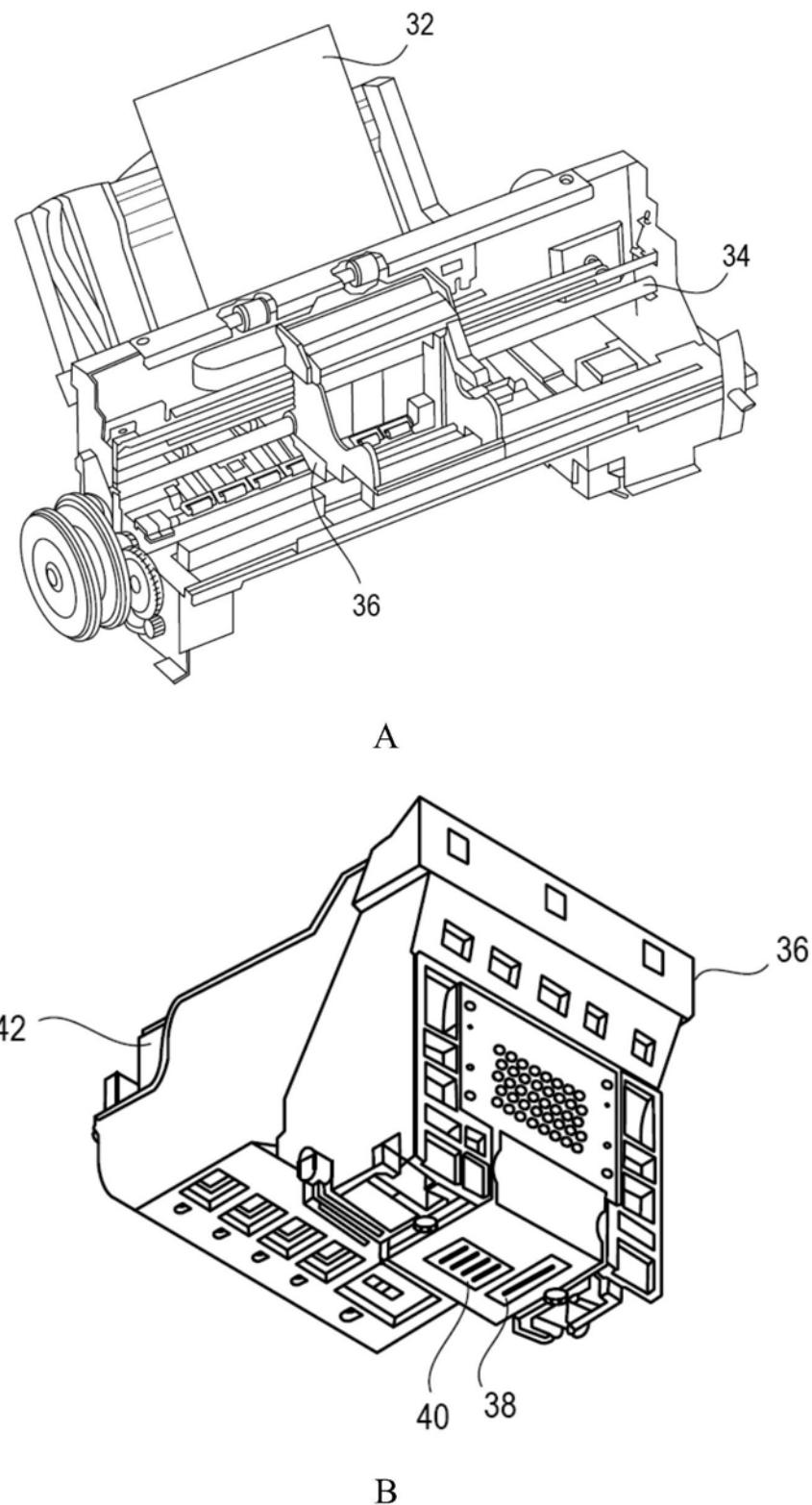


图2