



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1890330 B

(45) 授权公告日 2011.01.12

(21) 申请号 200480036759.X

B41M 5/00 (2006.01)

(22) 申请日 2004.12.10

B41J 2/01 (2006.01)

(30) 优先权数据

412848/2003 2003.12.11 JP

(56) 对比文件

JP 2003253599 A, 2003.09.10, 摘要.

CN 1181400 A, 1998.05.13, 全文.

JP 2003112437 A, 2003.04.15, 摘要.

JP 2003246952 A, 2003.09.05, 摘要.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.06.09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2004/018867 2004.12.10

审查员 邓军谋

(87) PCT申请的公布数据

W02005/056701 JA 2005.06.23

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 永岛聪 袴田慎一

(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 11038

代理人 陈昕

(51) Int. Cl.

G09D 11/00 (2006.01)

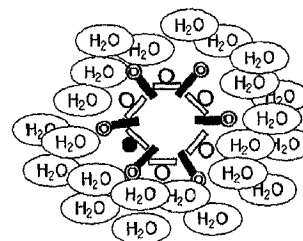
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 5 页

(54) 发明名称

水性油墨和使用它的墨盒、喷墨记录方法和记录品

(57) 摘要

本发明提供记录品的稳定性更好,油墨的稳定性和可靠性更优异,而且可以稳定地获得良好的图像品质的记录品的油墨、记录图像、喷墨记录方法、以及使用该油墨的机器类。本发明中,提供了水性油墨、使用它的喷墨记录方法和机器类以及记录图像,其中所述水性油墨是含有相对于水分散为透明单一相的微胶束的水性油墨,特征在于该微胶束由对水呈白浊或半透明分散状态的两种或更多的表面活性剂的组合、和具有烷基且水溶基团只是羟基的化合物构成。

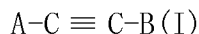


疏水性单元: ■ < □
(疏水性强 →)

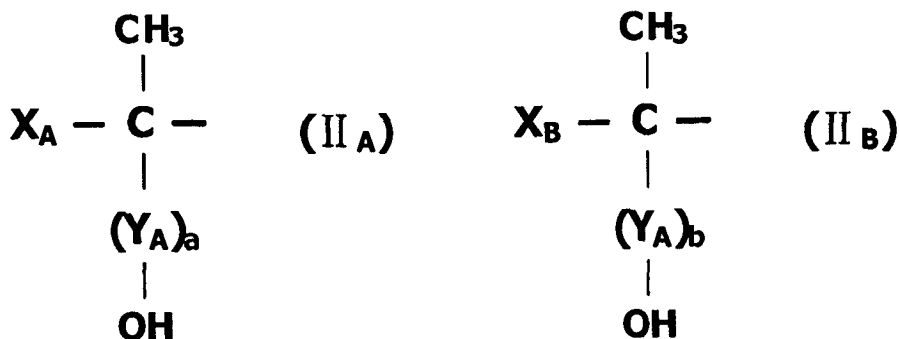
亲水性单元: ● < ○ < ◎
(亲水性强 →)

1. 水性油墨,其特征在于具有微胶束,其中所述微胶束由通过并用从而可对水形成白浊或半透明分散状态的胶束的至少两种或更多种表面活性剂、以及具有与上述表面活性剂具有的疏水基单元不同且比上述疏水基单元的疏水性还低的疏水性的烷基且水溶基团只是羟基的化合物构成;上述两种或更多种表面活性剂的各自由疏水基组成的单元是相同结构,并具有 HLB 大于等于 6 且小于 10 的第 1 表面活性剂和 HLB 为 10-15 的第 2 表面活性剂;上述两种或更多种表面活性剂具有开环的环氧乙烷单元或开环的环氧丙烷单元。

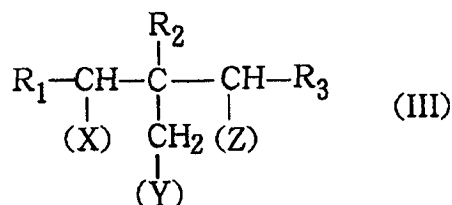
2. 权利要求 1 记载的水性油墨,其特征在于,上述表面活性剂是通式 (I) 表示的化合物:



上述通式 (I) 中, A 和 B 分别独立地选自氢原子和下述通式 (II_A) 和 (II_B), X_A 表示 C_nH_{2n+1}, n 为 1-10 的整数, X_B 表示 C_mH_{2m+1}, m 为 1-10 的整数, 另外, Y_A 表示开环的环氧乙烷单元和 / 或开环的环氧丙烷单元, a 和 b 分别独立地是整数,



3. 权利要求 1 记载的水性油墨,其特征在于,上述具有烷基的化合物是通式 (III) 表示的化合物:



上述通式 (III) 中, R₁、R₂ 和 R₃ 分别独立地表示氢原子、碳原子数 1-16 的烷基, (X)、(Y) 和 (Z) 分别独立地表示 OH、或者 D-OH, D 表示开环的环氧乙烷和 / 或开环的环氧丙烷。

4. 权利要求 1 记载的水性油墨,其特征在于上述两种或更多种表面活性剂是将在末端具有羟基的环氧乙烷作为水溶性基团的表面活性剂。

5. 水性油墨,其具有着色剂,特征在于具有微胶束,其中所述微胶束由通过并用从而可对水形成白浊或半透明分散状态的胶束的至少两种或更多种表面活性剂、以及具有与上述表面活性剂具有的疏水基单元不同且比上述疏水基单元的疏水性还低的疏水性的烷基且水溶基团只是羟基的化合物构成;上述两种或更多种表面活性剂的各自由疏水基组成的单元是相同结构,并具有 HLB 大于等于 6 且小于 10 的第 1 表面活性剂和 HLB 为 10-15 的第 2 表面活性剂;上述两种或更多种表面活性剂具有开环的环氧乙烷单元或开环的环氧丙烷单元。

6. 权利要求 5 记载的水性油墨,其特征在于上述着色剂是水分散着色剂。

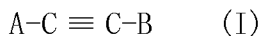
7. 权利要求 5 记载的水性油墨,其特征在于上述着色剂是在游离酸的状态下具有羧基

作为水可溶性基团的着色剂。

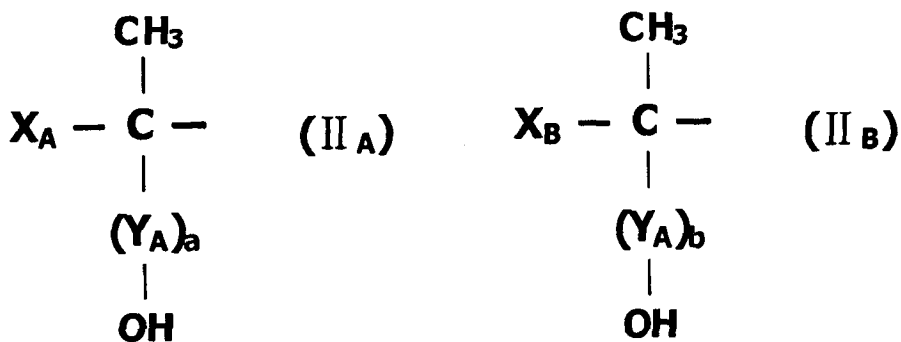
8. 权利要求 5 记载的水性油墨,其特征就在于上述两种或更多种表面活性剂是将在末端具有羟基的环氧乙烷作为水溶性基团的表面活性剂。

9. 权利要求 8 记载的水性油墨,其特征就在于上述表面活性剂是非离子性的。

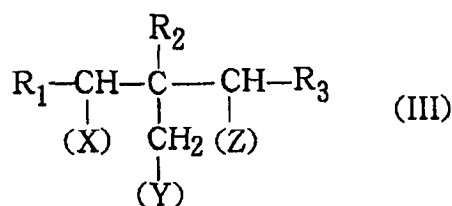
10. 权利要求 5 记载的水性油墨,其特征就在于,上述表面活性剂是通式 (I) 表示的化合物:



上述通式 (I) 中, A 和 B 分别独立地选自氢原子和下述通式 (II_A) 和 (II_B), X_A 表示 C_nH_{2n+1}, n 为 1-10 的整数, X_B 表示 C_mH_{2m+1}, m 为 1-10 的整数, 另外, Y_A 表示开环的环氧乙烷单元和 / 或开环的环氧丙烷单元, a 和 b 分别独立地是整数,



11. 权利要求 5 记载的水性油墨,其特征就在于,上述具有烷基的化合物是通式 (III) 表示的化合物:



上述通式 (III) 中, R₁、R₂ 和 R₃ 分别独立地表示氢原子、碳原子数 1-16 的烷基, (X)、(Y) 和 (Z) 分别独立地表示 OH、或者 D-OH, D 表示开环的环氧乙烷和 / 或开环的环氧丙烷。

12. 权利要求 1 记载的水性油墨,其特征就在于表面活性剂是液体。

13. 权利要求 5 记载的水性油墨,其特征就在于上述化合物是具有烷基的糖醇。

14. 权利要求 5 记载的水性油墨,其特征就在于上述化合物在常温下是固体。

15. 喷墨记录方法,其是使权利要求 1-14 任何一项所述的水性油墨按照记录信号作为墨滴从喷嘴喷出在被记录材料上进行记录而获得记录品。

16. 权利要求 15 记载的喷墨记录方法,其中通过使热能作用于上述墨滴形成中使墨滴喷出。

17. 墨盒,其具有存放权利要求 1-14 任何一项所述的水性油墨的油墨贮存部分。

18. 记录品,其特征就在于通过将权利要求 1-14 任何一项所述的水性油墨赋予在被记录材料上形成。

水性油墨和使用它的墨盒、喷墨记录方法和记录品

技术领域

[0001] 本发明涉及水性油墨（以下也称为油墨）、使用它的喷墨记录方法、由该记录方法获得的记录品、以及使用该油墨的机器类。更加详细地讲，涉及应用 HLB 低的（例如，在油墨中溶解性非常差，而且在使其含有在油墨中的保存状态下，产生分离或析出的表面活性剂），从而通常不能用于油墨的、或者只能微量使用的表面活性剂的技术。

背景技术

[0002] 一直以来，为了提高获得的记录品的图像品质和油墨的坚牢性及可靠性，对于用于笔记工具的油墨、喷墨记录用油墨等，进行了各种研究和报道。例如，作为提高记录品的坚牢性的方法，提出了使水溶性油墨含有水溶性的醇的方法，以及含有疏水性强的、例如溶纤剂等水溶性有机溶剂的方法等。但是，如果使油墨中含有大量上述的化合物，则存在虽然改善了坚牢性，但是记录品的品质下降的问题。另外，上述化合物的使用有可能会在油墨的易燃性、对于人体的安全性方面产生问题。

[0003] 对此，在特开平 5-132643 号公报中，提出了使油墨中含有水溶性的表面活性剂，从而提高记录品的坚牢性的方法。这些对于安全性可以说是良好的方向，但是如果为了提高记录品的坚牢性而在油墨中增加含量，则油墨的粘度会变高。例如，当用于喷墨记录方法时，以油墨的喷出性为代表的可靠性会下降。另外，如果为了更加提高坚牢性而向油墨中加入大量表面活性剂，则有时油墨在被记录材料表面散开，从而损害了获得的记录品的图像品质。

[0004] 与此相比，在特开平 6-256696 号公报和特开 2003-253599 号公报中，提出了在具有亲水性的表面活性剂中并用疏水性强的表面活性剂，从而提高记录品的坚牢性的建议。可是，在油墨中，这种疏水性强的表面活性剂的可使用量是极少量。因此，与使用以往水溶性的表面活性剂的方法相比，不能格外提高坚牢性。

[0005] 另外，在特开平 11-71543 号公报、特开平 8-183921 号公报、特开平 6-9911 号公报、特开平 6-220376 号公报、特开平 10-140058 号公报、特开平 5-125313 号公报、特开平 10-265727 号公报、特开平 9-279067 号公报、特开平 9-217031 号公报、特开平 6-256696 号公报、特开平 10-130551 号公报和特开 2001-262026 号公报中，对于将疏水性化合物用于油墨中的方法，提出了各种建议。其中，在特开平 11-71543 号公报中，提出了以下建议：使水不溶性环氧乙烷、环氧丙烷油类、水不溶性醇、水不溶性醛等水不溶性物质使用安息香酸、二甲苯磺酸等酸或者盐类和间苯二酚等，另外根据需要使用 2-吡咯烷酮、乙二醇酯等共溶剂溶解。但是上述建议中，由于使用了水不溶性物质—酸或者盐类、酯化合物、极性化合物，所以还产生了下述效果：对人体的安全性不太可取，或者对于油墨的接触构件，产生来自于构件的内添物的溶质等，对油墨的稳定性、可靠性来说不太可取。此外，如果大量使用酸或者其盐类，则在油墨中或例如喷墨记录方法中，易于在油墨喷出孔周围产生析出，使得油墨和进行记录时可靠性降低。尤其在喷墨记录中，有时由于喷出的油墨液滴小，所以影响变大。

发明内容

[0006] 进一步地研究上述特开平 6-256696 号公报和特开 2003-253599 号公报的情况时,还存在以下问题:当并用对水的疏水性强的表面活性剂和类似的表面活性剂时,由于油墨的环境变化、例如温度等变化,疏水性强的表面活性剂易于从油墨中分离。这是因为对水的疏水性强的表面活性剂在与亲水性的其它表面活性剂之间形成胶束,外观上,虽然被溶解于油墨中,但是这种体系的浊点比只并用具有亲水性的表面活性剂的情况变得还低。即,通过使用疏水性强的表面活性剂,表面活性剂由于低温产生不稳定温度环境,从而容易发生在油墨中疏水性强的表面活性剂的分离,以及容易发生附着在油墨接触的部件等上,降低了可靠性稳定性。

[0007] 加之,近年来,处于的状况是随着记录技术的高速化,表现出坚牢性更加改善的油墨的用途扩展到了很多方面,从而期望开发一种油墨的稳定性和可靠性优异,而且能够稳定地获得图像品质极好的记录品的油墨和喷墨记录方法。

[0008] 因此,本发明的目的是解决上述课题,提供记录品的稳定性更好,油墨的稳定性和可靠性也优异,而且可以稳定地获得图像品质极好的记录品的油墨、喷墨记录方法、使用该油墨的机器。

[0009] 本发明的另一个目的在于提供可以大量使用 HLB 低的(例如,在油墨中溶解性非常差,而且在使其含有在油墨中的保存状态下,产生分离或析出的)表面活性剂的技术。

[0010] 本发明的又一个目的是提供具有如下性质、以往不太使用的表面活性剂在油墨中稳定地溶解或者分散而且还能增加含量,结果,可以改善对被记录材料的油墨坚牢性,使获得的记录图像品质变得良好的油墨、喷墨记录方法、使用该油墨的机器,该表面活性剂可以使对被记录剂的油墨坚牢性变得良好,反过来,在油墨中的溶解稳定性、以及分散稳定性非常差。

[0011] 通过下面的本发明可实现上述目的。即,本发明是水性油墨,其特征在于具有微胶束,其中所述微胶束由通过并用可在水中形成白浊或半透明分散状态的胶束的至少两种或更多的表面活性剂、和具有比上述各种表面活性剂的疏水性还低的疏水性的烷基且水溶性基团只是羟基的化合物构成。根据本发明,则与以往进行的、将溶解性良好的表面活性剂加入油墨的方法不同,通过使在油墨中溶解性差的表面活性剂以微胶束形态恰如溶解那样稳定地进行分散,含有上述微胶束的水性油墨的记录品的坚牢性变得格外好,进而能够提供油墨的稳定性和可靠性更加优异,而且能够稳定地获得图像品质极好的记录品的油墨、喷墨记录方法、以及使用该油墨的机器类。

[0012] 上述两种或更多的表面活性剂优选由于各自由疏水基构成的单元是相同的结构,并具有 HLB 大于等于 6 且小于 10 的第 1 表面活性剂和 HLB 为 10-15 的第 2 表面活性剂,从而可以使上述油墨形成更加透明的微胶束。该两种或更多的表面活性剂由于是在末端具有羟基的环氧乙烷作为水溶性基团的表面活性剂,所以可以获得优异的渗透性,更加优选。当然,可以通过在该油墨中含有着色剂,形成优异的着色剂图像。最优选的发明是水性油墨,其特征在于具有至少各自由疏水基构成的单元是相同结构,且具有 HLB 大于等于 6 且小于 10 的第 1 表面活性剂和 HLB 为 10-15 的第 2 表面活性剂,具有与由上述疏水基构成的单元不同,且由比上述单元疏水性还低的疏水基以及只由羟基构成的亲水部分的化合物,并

且具有含有上述第 1、2 表面活性剂和上述化合物的微胶束。

[0013] 本发明使以往难以使用的不溶性、或者 HLB 小的表面活性剂通过进行微胶束化变得可以利用,并能够有效地用于利用环境温度变化、或者热能的喷墨喷出方式,而且还能够通过该表面活性剂进行图像化或者在纸面上单独显示特性、获得所得的坚牢性提高等优点。

附图说明

[0014] 图 1 是表面活性剂进行胶束化、可溶化的状态的示意图。

[0015] 图 2 是表面活性剂进行胶束化、可溶化的状态的示意图。

[0016] 图 3 是表示在表面活性剂进行胶束化、可溶化的状态下,温度上升,水分子和胶束结合变弱的状态的示意图。

[0017] 图 4 是表示在表面活性剂进行胶束化、可溶化的状态下,温度上升,水分子和胶束结合变弱的状态的示意图。

[0018] 图 5 是表示使用了表面活性剂的胶束巨大化状态的示意图。

[0019] 图 6 是表示使用了表面活性剂的胶束进行分离状态的示意图。

[0020] 图 7 是表示本发明的示意图。

[0021] 图 8 是表示疏水性强的化合物优先附着在被记录材料表面的疏水部分,在油墨的渗透方向进行亲水化的机理示意图。

[0022] 图 9 是在以往的油墨中,油墨弹着在被记录材料上后,疏水性单元部分难以形成均匀的面,从而油墨不规则渗透的示意图。

[0023] 图 10 是在本发明的油墨中,油墨弹着在被记录材料上后,疏水性单元部形成均匀的面,从而油墨均匀地进行渗透的示意图。

具体实施方式

[0024] 下面,通过列举优选发明的实施方式,更加详细地说明本发明。本发明人等为了开发使记录品的坚牢性提高,而且,油墨的稳定性和可靠性好,并且获得良好品质的记录品的油墨,考虑了各种机理,另外对各种各样的着色剂和油墨组成进行了研究和确认。该结果,发现作为以往不被考虑的油墨的构成成分的疏水性成分,在某些条件下,通过向在水中呈白浊或半透明分散状态的两种或更多的表面活性剂中组合具有烷基且水溶基团只是羟基的化合物,可形成恰如相对于水溶解那样分散为透明的单一相,不易因受热分散性受到影响的微胶束。另外,如果将上述微胶束用于水性油墨中,则记录品品质好,并且油墨稳定,此外,摸索找到了获得的记录品的坚牢性良好的油墨这一新的事实,从而实现了本发明。

[0025] 即,当使用具有下述特征的水性油墨:其含有在水中分散的微胶束,并且上述微胶束由对水呈白浊或半透明分散状态的两种或更多的表面活性剂和具有烷基且水溶基团只是羟基的化合物组成,发现在被记录材料上赋予油墨时,油墨的坚牢性和获得的记录品的品质良好,而且,油墨和记录品的稳定性和可靠性优异,此外,当将该油墨用于喷墨记录时,表现出特别良好的结果。加之,具有上述结构的本发明的油墨尤其着眼于提高记录品的坚牢性和油墨的可靠性的观点时,可知与使用以往油墨的情况相比格外地提高。

[0026] 本发明中所用的“微胶束”是指,通过将水不溶性化合物利用表面活性剂特有的胶

束形成特性,使添加在水相中的水不溶性化合物不是浮在气液界面上,或者沉淀在底部,而是恰如溶解于水相中那样形成透明的胶束而分散,而且,不易发生因热所致胶束形成破坏的胶束。另外,上述微胶束与着色剂不具有反应性,在油墨等液体介质中,基本上是单独存在的。

[0027] 该微胶束与用普通树脂成分使水不溶性化合物透明地进行分散的微乳液、以及用表面活性剂使水不溶性化合物进行胶束分散形成的物质不同。即,上述微乳液或胶束分散虽然按照使水不溶性化合物恰如溶解于水中的方式使其进行分散,但是受热稳定性差,因此对于使热能作用于油墨进行记录的喷墨记录方法不优选。另外,由于用于使胶束分散的表面活性剂的量与水不溶性化合物的量成比例,所以当需要大量水不溶性化合物时,上述表面活性剂也变多,从而胶束巨大化,或者变为乳化状态,当用于油墨时,容易引起油墨的粘度增加、表面张力下降,当用于喷墨记录时,往往使油墨的喷出性变差。

[0028] 与此相对,本发明的水性油墨在纸面上的牢固、渗透性良好,热稳定性也好,其中所述水性油墨含有在水中分散的微胶束,其特征在于上述微胶束由通过并用的可在水中呈白浊或半透明分散状态的两种或更多的表面活性剂、和具有烷基且水溶性基团只是羟基的化合物构成。另外,由于不会形成胶束的巨大化和乳化状态,即使将使用微胶束的油墨用于喷墨记录也不会引起喷出性等问题。下面,对本发明进行说明。首先,通常为了提高记录品的坚牢性,作为渗透剂表面活性剂,当从油墨的稳定性和可靠性的方面出发重视获得良好的溶解性时,使用亲水性强的化合物,从而不能获得特别好的坚牢性。另一方面,当最重视坚牢性时,使用疏水性强的化合物,虽然可以由此获得特别好的坚牢性,但是在油墨中疏水性强的化合物产生沉淀或分离,油墨的可靠性和稳定性就下降。

[0029] 对于这种现状,本发明人等对被记录材料,以及对于世界上存在的各种各样的化合物、油墨再次反复考察、详细研究。其结果,例如,复印纸等普通纸表面为了提高记录品的图像品质而使之具有疏水性,其构成使得当使用水溶性油墨时,水溶液的渗透能够被控制。本发明人等从以上事实得出结论,为了实现良好的油墨的坚牢性,而使水性油墨中含有疏水性强的化合物,需要使被记录材料表面疏水性部分进行亲水化。

[0030] 但是,通常,如果将疏水性强的化合物加入水性油墨中,则疏水性越强越在油墨中变得不稳定,并且会发生分离。另外,也有将疏水性强的化合物与亲水性强的化合物并用进行胶束化、可溶化的方法,但是由于包围胶束的水分子随着温度上升等与胶束的结合变弱,从而胶束会为了确保稳定性而巨大化,或者会为了稳定性而与疏水性强的化合物分离,该结果导致油墨的可靠性下降和渗透性下降。

[0031] 因此,本发明者等对于将疏水性强的化合物与亲水性强的化合物并用而形成的胶束,对于胶束在水溶液中的状态和有助于溶解或者分散于水的各官能团,再次进行了研究和考察,结果获知以下内容。

[0032] (1) 所谓胶束是指以疏水部分为基点聚集多个化合物,并且亲水部分与水分子形成氢键的溶解、分散于水中的物质。

[0033] (2) 通常,疏水部分和亲水部分具有类似结构的物质易于作成胶束。

[0034] (3) 亲水部分如果随着温度上升而水合力变弱,则会接连损坏胶束的溶解、分散,或者胶束为了稳定化而巨大化。

[0035] (4) 通常,使用的水合基团使用环氧乙烷。

[0036] 于是,对以上列举的情形从多方面的观点出发再度研究的结果,实现了本发明油墨的构成。

[0037] 本发明人等预想本发明的水性油墨是根据如下说明的具体原理,水性油墨的稳定性和可靠性、以及获得记录品的坚牢性会变得良好的油墨。通常,将疏水性强的化合物与亲水性强的化合物共同使用而进行胶束化、可溶化的方法的情况下,想象是如图 1 和图 2 那样进行。但是,例如,如果该体系的温度上升,则如图 3 和图 4 那样,包围胶束的水分子和胶束的结合变弱,难于维持胶束,如图 5 和图 6 所示,或是由于粘附的水分子的数量增加而胶束巨大化(参考图 6),或者通过使疏水性强的化合物分离而保持稳定性(参考图 5)。与此相对,预料根据本发明油墨的结构,如图 7 所示,获得了将亲水性基团只规定为羟基的低疏水性化合物按照将颗粒打进球的方式形成的胶束构成,从而提高了胶束所具有的亲水性基团的密度,形成稳定且温度变化适应性强的微胶束。

[0038] 另外,对于良好的坚牢性,可预想如图 8 那样,例如,当为了打印品质良好而在使表面变为疏水性的复印纸等附着油墨时,则对水呈白浊或半透明分散状态的两种或更多组合的表面活性剂积极地附着在复印纸的疏水部分上,从而使油墨的渗透方向变得亲水化,就可以获得良好的牢固。另一方面,在图中的油墨水滴中透明地溶解的微胶束状态的表面活性剂由于与水的亲和性强,所以难以附着在复印纸的疏水部分,处于可以有助于之后的油墨水滴中着色剂坚牢性的状态。

[0039] 此外,对于良好的记录图像品质,可认为透明地溶解于水的表面活性剂或者表面活性剂的组合,对于因表面活性剂疏水部分的附着性的波动,而如图 9 所示油墨的在纸面上进行不规则地渗透来说,本发明的油墨则如图 10 所示,当将油墨赋予被记录材料表面上时,则通过并用,在油墨中的水中呈白浊或半透明分散状态的两种或更多组合的表面活性剂由于可积极地附着在被记录材料表面和内部的疏水部分,所以不仅使其产生没有离散的近于均匀的渗透,而且即使相对于具有空隙的被记录材料内部也可促进渗透,使油墨的渗透变得良好,从而使在被记录材料表面形成的记录品质变得良好。

[0040] 构成本发明油墨的对水呈白浊或半透明分散状态的两种或更多的表面活性剂,当是疏水基结构相同的水不溶性第 1 表面活性剂和 HLB 大于等于 10 的第 2 表面活性剂组合时,则由于不易因油墨中的其它成分受到或遭受影响,而良好地显现本发明的效果。另外,在这种组合中,对水呈白浊或半透明分散状态的两种或更多的表面活性剂即使由非离子性表面活性剂构成,也难以因油墨中的其它成分受到或遭受影响,所以更加优选。

[0041] 此外,从含有对水呈白浊或半透明分散状态的两种或更多的表面活性剂的组合与具有烷基且水溶基团只是羟基的化合物的组合等的本发明的油墨中除去着色剂成分而呈无色油墨(clear ink)状态优选不是白浊或半透明分散状态而是透明的。这种状态是指通过对水呈白浊或半透明分散状态的两种或更多的表面活性剂与具有烷基且水溶基团只是羟基的化合物的组合形成的聚集体是微胶束的状态,这一状态由于是相对于温度等外部因素非常稳定且牢固的胶束状态,因此本发明的油墨不仅提高了可靠性,而且良好地表现出了如上所述的各种效果。

[0042] 此外,在对水呈白浊或半透明分散状态的两种或更多的表面活性剂和具有烷基且水溶基团只是羟基的化合物的组合中,如果调整为用于油墨中的含量的混合水溶液是透明的,则不易在油墨中产生分离、析出,易于获得油墨的稳定性,所以优选。

[0043] 根据本发明人等的进一步的研究,已知在对于水是白浊或半透明分散状态的两种或更多的表面活性剂的组合是疏水基结构相同的水不溶性的第 1 表面活性剂和 HLB 大于等于 10 的第 2 表面活性剂的组合时,将表面活性剂的组合的 HLB 的值是否为 10 作为边界条件,可更良好地显现本发明的效果。进一步地,特别有效的是组合 HLB 为 10-13 的化合物和 HLB 大于等于 6 且小于 10 的化合物。此外,使用 HLB 大于等于 10 的浊点为 50℃或更高的物质也可使效果变得良好。

[0044] 另外,在疏水基结构相同的水不溶性第 1 表面活性剂和 HLB 大于等于 10 的第 2 表面活性剂的组合中,如果在上述表面活性剂的结构中具有不饱和基团,则易于良好地形成微胶束,尤其优选使用具有乙炔结合基团的表面活性剂。

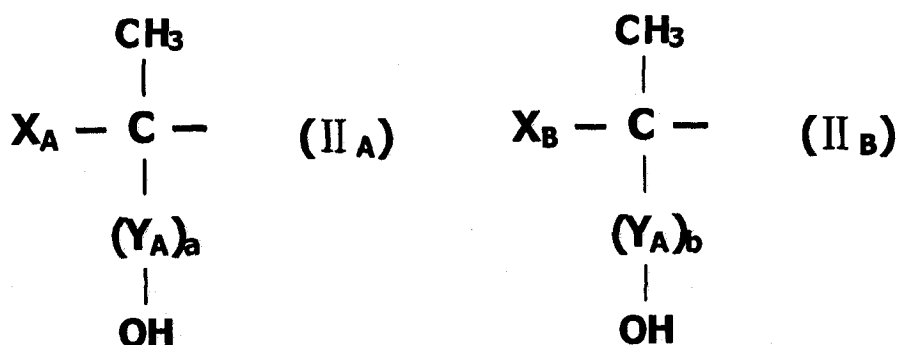
[0045] 此外,使用所组合的表面活性剂的亲水性单元由开环的环氧乙烷、或者开环的环氧乙烷和开环的环氧丙烷的组合构成的表面活性剂,在易于体现油墨的稳定性方面优选。特别优选将以末端具有羟基的环氧乙烷作为水溶性基团的表面活性剂。

[0046] 另外,作为优选的表面活性剂,优选为满足下述所示的通式 (I) 的化合物。

[0047] $A-C \equiv C-B$ (I)

[0048] (上述通式 (I) 中,A 和 B 分别独立地选自氢原子和下述通式 (II_A) 和 (II_B),X_A 表示 C_nH_{2n+1} (n 为 1-10 的整数),X_B 表示 C_mH_{2m+1} (m 为 1-10 的整数)。另外,Y_A 和 Y_B 表示开环的环氧乙烷单元和 / 或开环的环氧丙烷单元,a 和 b 分别独立地是整数。)

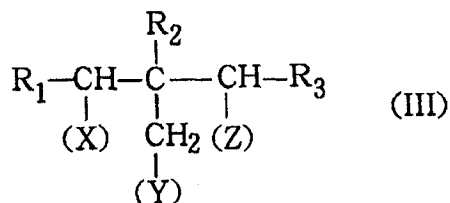
[0049]



[0050] 使用上述通式 (I) 中 A 和 B 由相同物质组成的结构也是优选的形式之一。另外,通式 (I) 中的 C_nH_{2n+1} 中,还优选使用 n 由 5-7 的任何一个整数构成者。

[0051] 其次,具有烷基且水溶基团只是羟基的化合物的结构如果使用以下述的通式 (III) 表示的化合物,则易于发挥本发明的效果。

[0052]



[0053] (上述通式 (III) 中,R₁、R₂ 和 R₃ 分别独立地表示氢原子、碳原子数 1-16 的烷基。(X)、(Y) 和 (Z) 分别独立地表示 OH、或者 D-OH,D 表示开环的环氧乙烷和 / 或开环的环氧丙烷。)

[0054] 另外,还优选具有用上述通式 (III) 表示结构的化合物是水溶性的。上述通式

(III) 中,从可靠性的观点而言,特别优选 (X)、(Y) 和 (Z) 是 OH。此外,在通式 (III) 中,在形成稳定的聚集体方面还特别优选 R_1 和 R_3 是氢原子的。在疏水基结构相同的水不溶性第 1 表面活性剂和 HLB 大于等于 10 的第 2 表面活性剂的疏水性单元的组合、该组合与具有烷基且水溶基团只是羟基的化合物的组合中,如果疏水基结构相同的水不溶性第 1 表面活性剂和 HLB 大于等于 10 的第 2 表面活性剂、和具有烷基且水溶基团只是羟基的化合物的疏水性单元不同,则可使本发明的效果变得更好。由于这些物质的疏水性单元不同以及化合物的亲水部分只是羟基,提高了稳定性。预想可能是因为聚集体的亲水性的密度变高了。该化合物的亲水部分只是羟基是提高微胶束分散稳定化的重要因素。

[0055] 本发明的水性油墨还以溶解或者分散状态含有着色剂。作为上述所说的溶解或者分散状态的着色剂,例如,指使化合物和着色剂本身溶解、分散于水形成的物质(例如,染料或具有亲水性基团的颜料)、以及内包、含有着色剂的胶囊。但是,如颜料分散那样将树脂等用作分散剂而使着色剂分散的方法不适用。这是因为该类型是如同使树脂分散于油墨中的状态,所以不仅上述原理的效果难以表现出来,而且即使对于油墨的可靠性也不能说是优选的选择。下面,将如上所述的液体介质中的着色剂的状态,除特别声明外全部表示为“溶解”。

[0056] 作为含在本发明的油墨中的着色剂,从油墨稳定性的方面出发优选水溶基团以化学反应而结合着的分散着色剂。这是因为水溶基团不是由化学反应进行结合的着色剂,例如具有水溶基团的高分子分散剂进行物理吸附的着色剂在表面活性剂的影响下被剥离掉的可能性大。另外,也可以使用本发明的水性油墨水溶着色剂,但是根据情况,有时也看不到水分散着色剂那样的效果。此时,也可以使用直接在被记录材料上进行染色的着色剂(直接染料等)或者在结构中具有偶氮基的着色剂。另外,优选使用具有将羧基或者其盐的基团作为亲水性基团结构的着色剂。此外,优选使用具有只将羧基或者其盐的基团作为着色剂的亲水性基团的着色剂。特别地,由于羧基与磺基相比对水的亲和力较弱,所以使用具有羧基的着色剂可以良好地表现出本发明的水性油墨的效果。

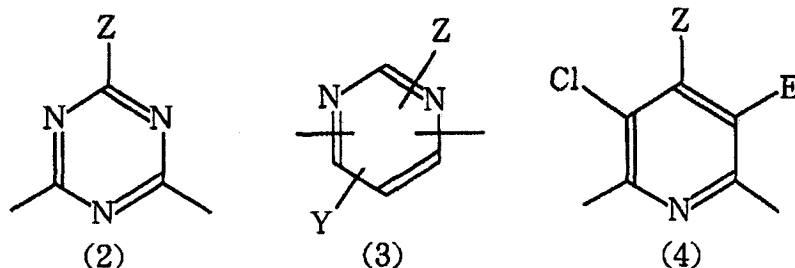
[0057] 作为着色剂,具体地,可列举例如直接黑 168、直接黑 154 等直接性强的双或者三偶氮着色剂、直接黄 142、直接黄 86、直接红 227、直接红 80 等二聚体结构的着色剂、直接蓝 199 等含金属着色剂、以及如下述所示的游离酸形式时用通式 (A)–(C) 表示的着色剂,但是并不限于这些。

[0058] 以游离酸形式用下述通式 (A) 表示的着色剂:

[0059] $Pc(SO_3H)_t(SO_2-NR^1-L-NR^2-X-NR^3-G)_q$ 通式 (A)

[0060] [通式 (A) 中, Pc 表示含金属酞菁核, R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地表示 H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、芳烷基或取代芳烷基。L 表示二价的有机连接基团。X 分别独立地表示羰基或者用下述 (2)–(4) 式表示的基团。

[0061]



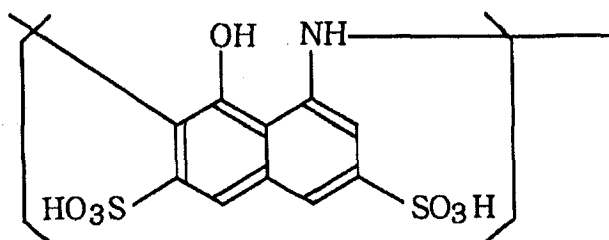
[0062] (上述 (2)-(4) 式中的各个 Z 分别独立地表示 NR^4R^5 、 SR^6 或者 OR^6 , (3) 式中的 Y 表示 H、Cl、上述 Z、 SR^7 或者 OR^7 , (4) 式中的 E 表示 Cl 或者 CN。 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 分别独立地表示 H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、芳烷基或者取代芳烷基, R^4 和 R^5 与氮原子一起形成五或六元环。) G 表示用一个或者两个 COSH 或者 COOH 取代的无色有机残基, $t+q$ 是 3 或 4。]

[0063] 以游离酸的形式用下述通式 (B) 表示的着色剂:

[0064] $\text{Ar}^1\text{N} = \text{NJX}(\text{NR}^1\text{LNR}^2\text{X})_n\text{N} = \text{NAr}^2$ 通式 (B)

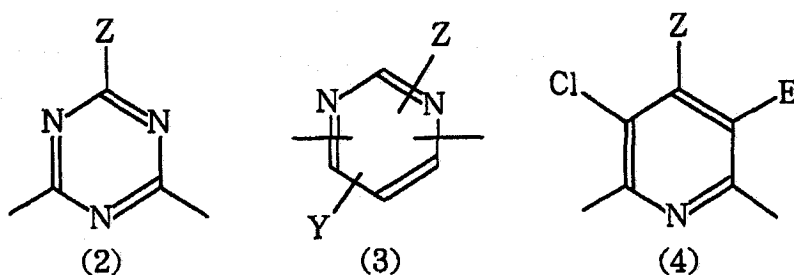
[0065] [上述通式 (B) 式中, J 表示下述式。

[0066]



[0067] 通式 (B) 中, Ar^1 和 Ar^2 分别独立地是芳基或者取代芳基, Ar^1 和 Ar^2 的至少一个独立地具有一个以上选自 COOH 和 COSH 的取代基。 R^1 和 R^2 独立地表示 H、烷基、取代烷基、烯基或者取代烯基, L 表示二价的有机连接基团, n 表示 0 或 1。 X 分别独立地表示羰基或者用下述 (2)、(3) 或 (4) 表示的基团。

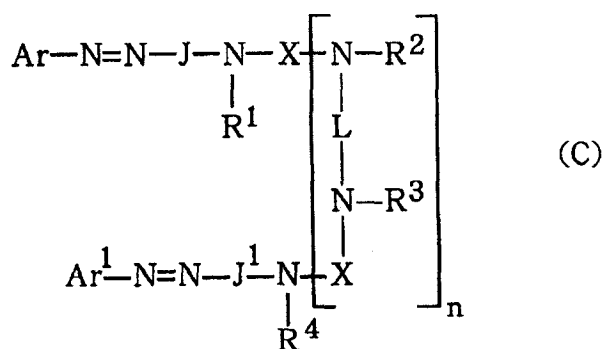
[0068]



[0069] (上述 (2)-(4) 式中的 Z 分别独立地表示 NR^3R^4 、 SR^5 或者 OR^5 , (3) 式中的 Y 分别独立地表示 H、Cl、上述的 Z、 SR^6 或者 OR^6 , (4) 式中的 E 分别独立地表示 Cl 或者 CN。 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 分别独立地表示 H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、芳基、取代芳基、芳烷基或者取代芳烷基, R^3 和 R^4 与氮原子一起形成五或六元环。) 另外, 用通式 (B) 表示的化合物具有至少与 SO_3H 相同数量的选自 COSH 或者 COOH 的基团。]

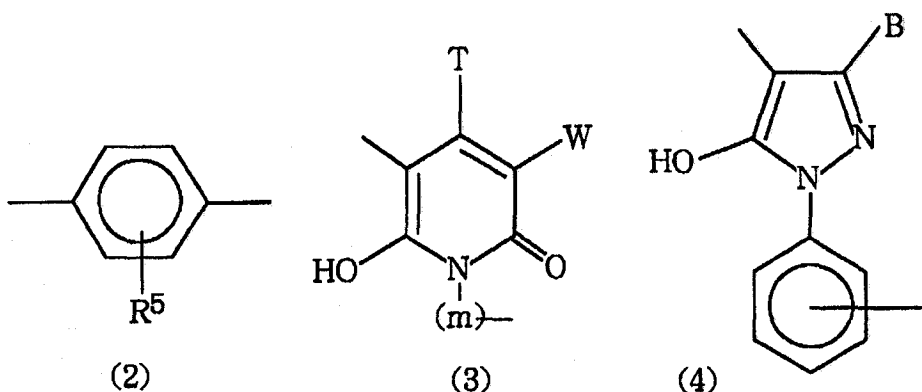
[0070] 以游离酸形式用下述通式 (C) 表示的着色剂:

[0071]



[0072] [上述通式 (C) 式中, Ar 和 Ar¹ 分别独立地表示芳基或者取代芳基, Ar 和 Ar¹ 的至少一个具有选自磺基、羧基、硫代羧基的取代基。J 和 J¹ 分别独立地用下述 (2)、(3) 或 (4) 表示。

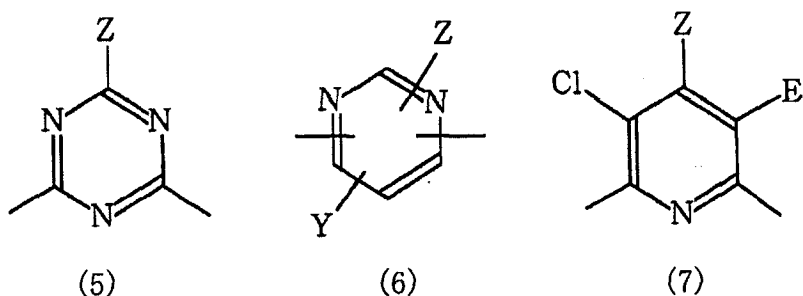
[0073]



[0074] (上述式 (2) 中, R⁵ 独立地选自氢原子、烷基、取代烷基、烷氧基、卤原子、CN、脲基和 NHCOR⁶。该 R⁶ 选自氢原子、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、芳烷基或者取代芳烷基。式 (3) 中, T 表示烷基, W 选自氢原子、CN、CONR¹⁰R¹¹、吡啶鎓基和羧基。R¹⁰ 和 R¹¹ 分别独立地选自氢原子、烷基和取代烷基。m 表示碳原子数 2-8 的亚烷基链, 式 (4) 中, B 选自氢原子、烷基和羧基。

[0075] 另外, 式 (C) 中的 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 分别独立地选自氢原子、烷基、取代烷基, L 表示二价的有机结合基, n 表示 0 或 1, X 独立地表示羰基或者下述通式 (5)、(6) 或 (7)。

[0076]



[0077] (上述式 (5)-(7) 中, Z 选自 OR⁷、SR⁷ 和 NR⁸R⁹, Y 选自氢原子、Cl、CN 和 Z, E 选自 Cl 和 CN。R⁷、R⁸ 和 R⁹ 分别独立地表示氢原子、烯基、取代烯基、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、芳烷基或者取代芳烷基, 此外, R⁸ 和 R⁹ 有时也与这些结合的氮原子一起形成五或六元环。)

[0078] 而且, 通式 (C) 的化合物在不具有磺基时, 具有至少两个选自羧基和硫代羧基的

基团,通式 (C) 的化合物具有磺基和至少与磺基相同数量的选自羧基和硫代羧基的基团。]

[0079] 对于如上所述着色剂的使用量没有特别的限制,但是通常相对于油墨的总质量优选是 0.1-15 质量%,更优选是 0.1-10 质量%。

[0080] 从油墨的稳定性方面出发,本发明的水性油墨还优选在油墨中并用一元醇。一元醇例如具有像汽油的除水剂那样将水和油进行混合的效果。从表现如上说明的原理时的油墨稳定性的方面出发,这表示在油墨中并用一元醇的方式是优选的。此外,由于一元醇在将油墨赋予被记录材料上时,对于蒸发或向被记录材料中的渗透具有良好的效果,所以作为更好地表现本发明的效果是有效的。作为一元醇在本发明油墨中的含量,相对于油墨总质量为 0.1-20 质量%,优选为 0.5-10 质量%。作为可以用作本发明油墨成分的一元醇的具体例子,可列举例如乙醇、异丙醇和正丁醇等。

[0081] 此外,本发明的水性油墨也可以并用保水剂。作为保水剂,优选使用选自尿素和尿素衍生物的化合物。如果使尿素和尿素衍生物含在油墨中,则油墨的稳定性变好。另外,选自尿素和尿素衍生物的化合物由于还具有作为溶剂助剂的效果,所以对于油墨的稳定性也优选。

[0082] 另外,例如,当被记录材料是优质纸等时,根据优质纸的水分保水性易于表现本发明坚牢性提高的效果。即,可通过保持被记录材料中的水分,通过加速油墨和被记录材料界面的溶合时间,预测坚牢性是否变得良好。

[0083] 作为尿素衍生物,优选不是环状化合物的化合物,例如,优选使用适当选自尿素的烷基衍生物和尿素的环氧乙烷和 / 或环氧丙烷加成物的至少一种、或者选自用上述衍生基团的至少两个衍生而成的化合物。但是,选择可根据构成油墨各成分的量 and 种类进行变化。另外,优选使用水溶性的尿素衍生物。上述使用量没有特别的限制,通常优选相对于油墨的总质量含有 0.1-15 质量%的范围,更优选含有 0.1-10 质量%的范围。

[0084] 本发明的水性油墨也可以根据需要另外还含有水溶性有机溶剂、表面活性剂、防锈剂、防腐剂、防霉剂、抗氧化剂、抗还原剂、蒸发促进剂、螯合剂、水溶性聚合物和 pH 调节剂等各种添加剂。

[0085] 作为用于本发明水性油墨的液体介质,如上所述优选使用水,还优选使用加入水溶性有机溶剂的与水的混合物。作为此时可以使用的具体的水溶性有机溶剂的例子,可列举例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺类;丙酮等酮类;四氢呋喃、二噁烷等醚类;聚乙二醇、聚丙二醇等聚烷撑二醇类;乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、1,2,6-己三醇、硫二甘醇、己二醇、二乙二醇等亚烷基含有 2-6 个碳原子的烷撑二醇类;甘油;乙二醇单甲基(或者乙基)醚、二乙二醇单甲基(或者乙基)醚、三乙二醇单甲基(或者乙基)醚等多元醇的低级烷基醚类;N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、三乙醇胺、环丁砜、二甲基亚砜、2-吡咯烷酮、ε-己内酰胺等环状酰胺化合物和琥珀酰亚胺等酰亚胺化合物等。

[0086] 另外,作为使用的水溶性有机溶剂,优选使用溶解度参数比具有烷基且水溶基团只是羟基的溶解度参数值大的水溶性有机溶剂。这是因为这样一来,包括油墨状态下的气液界面的稳定性就会变为优选的方向。作为这种化合物,其中还特别优选使用常温下是液体的二元醇化合物。另外,对于含在本发明油墨中的这些水溶性有机溶剂的使用量没有特别的限制,通常相对于油墨总质量优选 0.1-15 质量%的范围,更优选 0.1-10 质量%。

[0087] 如上所述的水溶性有机溶剂的含量通常相对于油墨总质量优选为 1-40 质量%,

更优选 3-30 质量%的范围。另外,油墨中水含量的使用范围是 30-95 质量%。如果小于 30 质量%,则由于着色剂的溶解性等变差,油墨的粘度也变高,所以不优选。另一方面,如果水含量大于 95 质量%,则蒸发成分过多,不能满足充分的牢固特性。

[0088] 本发明的水性油墨优选表面张力为 40dyn/cm(mN/m) 以下。这是因为要想显现出上面说明的原理,例如,液滴在记录后具有展开的油墨优选作为表现本发明效果的油墨。另外,本发明油墨的 pH 从油墨稳定性的方面出发优选为 8 以上。

[0089] 此外,本发明的水性油墨优选并用多种抗衡离子成分作为上述列举的着色剂所具有的离子性亲水基团的抗衡离子。例如,优选并用多种碱金属离子或者并用碱金属离子和铵离子。当将本发明的油墨用于喷墨记录时,如果两者并用,则油墨的稳定性和油墨的喷出性良好。作为碱金属离子,可列举 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 等。

[0090] 如上所述构成的本发明的水性油墨也可以用作普通的文具用油墨(墨水),但是在喷墨记录中使用时,特别有效。这是因为喷墨记录与如文具那样用笔压在被记录材料上进行记录不同,其是使墨滴弹着在纸等被记录材料表面上,通过墨滴自身的渗透、展开进行记录的记录方式,并且墨滴的界面状态给记录品质带来很大的影响。作为喷墨记录方法,有使力学能量作用于油墨而喷出液滴的记录方法、以及向油墨中施加热能并通过油墨的发泡来喷出液滴的喷墨记录方法,而本发明的油墨特别优选适用于通过由热能产生的油墨的发泡现象而喷出油墨类型的喷墨记录方法的情况,并具有喷出非常稳定,不产生附属点等特点。但此时,有时也调整油墨的热的物性值(例如比热、热膨胀系数、热传导率等)。

[0091] 另外,本发明的水性油墨,从使对喷墨用喷头的匹配变得良好的方面出发,作为油墨自身的物性希望调整为在 25℃ 下的表面张力为 30-40dyn/cm(mN/m),粘度为 15cp(mPa·s) 以下,优选为 10cp(mPa·s) 以下,更优选 5cp(mPa·s) 以下。因此,要想按照上述物性调整油墨,而且,可以在普通纸上进行记录,适合的是作为本发明油墨中含有的水分量为 50-98 质量%,优选 60-95 质量%。

[0092] 本发明的水性油墨可以用在喷墨喷出方式的喷头中,而且即使作为存放该油墨的油墨贮存体(记录单元、墨盒等),或者作为其填充用的油墨也是有效的。特别地,本发明即使在喷墨记录方式中在 BubbleJet(注册商标)方式的记录头、记录装置中,也会引起极好的效果。

[0093] 对于其代表性的结构和原理,例如,优选使用在美国专利第 4723129 号说明书、美国专利第 4740796 号说明书中公开的基本原理进行。该方式也可以适用于所谓按需型、连续型的任何一种,而尤其在按需型的情况下,有效的是通过在与保持油墨的薄片或液路对应设置的电热转换体上,施加赋予对应记录信息的超过核沸腾的急速温度上升的至少一个驱动信号,使电热转换体产生热能,在记录头的热作用面上进行膜沸腾,结果通过与该驱动信号一对一进行对应,在油墨内形成气泡。随着该气泡的长大、收缩通过喷出用开口喷出油墨,形成至少一个墨滴。当将该驱动信号变为脉冲形状时,则由于气泡可以即时适当地进行长大收缩,实现响应性特别优异的油墨喷出,所以更优选。作为该脉冲选择的驱动信号,适合的是如美国专利第 4463359 号说明书、美国专利第 4345262 号说明书中记载的信号。而且,如果采用与上述热作用面的温度上升率有关的发明的美国专利第 4313124 号说明书中记载的条件,则可以进行更优异的记录。

[0094] 作为记录头的结构,除了如上述各说明书中公开的喷出口、液路、电热转换体的组

合结构（直线状液流路或者直角液流路）外，可使用美国专利第 4558333 号说明书、美国专利第 4459600 号说明书公开的设置在热作用部分弯曲的区域的机构，或者在日本特许第 2962880 号公报、日本特许第 3246949 号公报、以及日本特开平 11-188870 号公报中记载的大气连通方式的喷出方式中本发明也是有效的。而且，对于多个电热转换体，即使对于将共同的喷出孔作为电热转换体的喷出部分的机构（特开昭 59-123670 号公报等），对本发明也是有效的。此外，作为具有与记录装置可以记录的最大记录介质的宽度对应的的长度的实线型记录头，也可以通过如上所述的说明书中公开的多个记录头的组合，满足其长度的结构或作为一体化形成的一个记录头的结构均可，而本发明可以更加有效地发挥上述的效果。

[0095] 加之，使用安装在装置主体上，与装置主体可以电连接和可以从装置主体供给油墨的自由交换的芯片型记录头、或者一体化设置在记录头主体上的墨盒类型的记录头的情况对本发明也是有效的。另外，本发明优选添加适合使用的作为记录装置的机构设置的、对记录头的复原装置、预备的辅助装置等，因为可以使本发明的效果更加稳定。如果对这些进行具体地列举，则有对记录头的压盖装置、清洗装置、加压或者抽吸装置、电热转换体或者与之不同的加热元件或者通过使这些组合形成的预加热装置、进行与记录相区别的喷出的预喷出模式。

[0096] 对于以上说明的本发明优选的喷墨记录方法形式，归纳如下。首先，本发明的水性油墨是在使墨滴按照记录信号由喷嘴喷出在被记录材料上进行记录而获得记录品的喷墨记录方法中，所述油墨是含有在水中分散的微胶束的水性油墨，其特征在于，上述微胶束由对水呈白浊或半透明分散状态的两种或更多的表面活性剂和具有烷基且水溶基团只是羟基的化合物组成；优选的本发明的喷墨记录方法，其特征在于将上述水性油墨存放在由选自聚乙酸酯、聚烯烃的化合物形成的油墨保持体或油墨贮存体中。另外，特别优选的是油墨保持体或油墨贮存体最好由聚丙烯形成。

[0097] 使本发明的水性墨滴按照记录信号从喷嘴喷出在被记录材料上进行记录而获得记录品的喷墨记录方法，其特征在于作为油墨，使用具有上述列举的优选形式的本发明的油墨。本发明的喷墨记录方法优选使热能作用于用于从喷嘴喷出的油墨，从而喷出墨滴的类型的方法。另外，在从喷嘴喷出的墨滴为 50ng 以下，优选为 35ng 以下，更优选为 25ng 以下时，本发明的效果更好。但是，由于受被记录材料、记录环境等的影响也大，所以需要根据情况进行处理。

[0098] 此外，作为本发明优选的另外的形式，是具有存放油墨的油墨贮存部分、用于将该油墨作为墨滴喷出的喷头部分的记录单元，并列举具有如下特征记录单元：油墨是具有上述列举的优选形式的本发明油墨的至少一种油墨。作为本发明的记录单元优选的形式，可列举喷头部分具有通过作用热能使墨滴喷出的结构的形式、油墨贮存部分由聚烯烃形成的形式、油墨贮存部分内部具有油墨保持体的形式、该油墨保持体由选自聚醋酸乙烯酯和聚烯烃的至少一种形成的形式。

[0099] 此外，作为本发明的记录单元优选的形式，可列举油墨保持体是多孔质体的形式、油墨保持体具有多层结构体的形式、该多层结构体的多层排列方向沿油墨贮存部分的油墨排出方向排列的形式、油墨保持体是纤维聚集体的形式、该纤维聚集体沿油墨贮存部分的油墨排出方向排列的形式、以及这些油墨保持体与油墨贮存部分具有接触面的形式。

[0100] 另外，作为本发明优选的另外的形式，是具有存放油墨的油墨贮存部分的墨盒，并

列举具有如下特征的墨盒：油墨是具有上述列举的优选形式的本发明的油墨的至少一种油墨。作为其优选的形式，可列举油墨贮存部分由聚烯烃形成的形式、油墨贮存部分内部具有油墨保持体的形式、该油墨保持体由选自聚醋酸乙烯酯和聚烯烃的至少一种形成的形式、油墨保持体由无机化合物的聚合物构成的形式。

[0101] 此外，作为本发明的记录墨盒优选的形式，可列举油墨保持体是多孔质体的形式、油墨保持体具有多层结构体的形式、该多层结构体的多层排列方向沿油墨贮存部分的油墨排出方向排列的形式、油墨保持体是纤维聚集体的形式、该纤维聚集体沿油墨贮存部分的油墨排出方向排列的形式、以及这些油墨保持体与油墨贮存部分具有接触面的形式。

[0102] 另外，作为本发明优选的另外的形式，是具有存放油墨的油墨贮存部分和用于将该油墨作为墨滴喷出的喷头部分的喷墨记录装置，并可列举具有如下特征的喷墨记录装置：油墨是具有上述列举的优选形式的本发明油墨的至少一种油墨。作为其优选的形式，可列举记录单元是上述列举的本发明记录单元的至少一种的记录单元的形式。

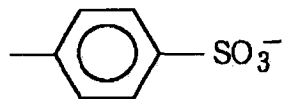
[0103] 此外，作为本发明优选的另外的形式，是具有用于喷出墨滴的记录单元和具有存放油墨的油墨贮存部分的墨盒、以及用于从该墨盒向记录头供给油墨的油墨供给部分的喷墨记录装置，并可列举具有如下特征的喷墨记录装置：油墨是具有上述列举的优选形式的本发明油墨的至少一种油墨。作为其优选的形式，可列举记录单元是上述列举的本发明记录单元的至少一种的记录单元的形式、以及墨盒是上述列举的本发明墨盒的至少一种的形式的喷墨记录装置。

[0104] 下面，列举实施例和比较例更加具体地说明本发明。而且，文中，具有份和%的内容除非特别声明否则就是质量标准。

[0105] < 黑色颜料分散体 A 的合成 >

[0106] 将表面积 $230\text{m}^2/\text{g}$ 且 DBP 吸油量 $70\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑 10g、p-氨基-N-苯甲酸 3.41g 和纯水 72g 充分搅拌后，一边滴加硝酸 1.62g 一边在 70°C 下进行搅拌。充分搅拌后，加入使亚硝酸钠 1.07g 溶解于纯水 5g 形成的溶液，再搅拌 1 小时。接着，将获得的淤浆用滤纸（商品名：东洋滤纸 No. 2；Advantis 社制）进行过滤，将滤过的颜料粒子充分地进行水洗，然后在 90°C 的烘箱中使其干燥，再向该颜料中补加纯水，从而作成颜料浓度 10 质量%的颜料水溶液（Bk 颜料分散体 A）。用以上方法在炭黑的表面上引入示于下述化学式的基团。

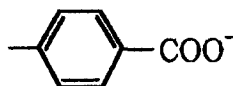
[0107]



[0108] < 黑色颜料分散体 B 的合成 >

[0109] 在 5.3g 水中溶解了 5g 浓盐酸的溶液在 5°C 下加入邻氨基苯甲酸 1.58g。在冰浴中进行搅拌，在始终保持为 10°C 以下的状态下，向其中加入在 5°C 的 8.7g 水中加入 1.78g 亚硝酸钠形成的溶液。再搅拌 15 分钟后，向其中混合表面积为 $320\text{m}^2/\text{g}$ 且 DBP 吸油量 $120\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑 20g，在该状态下再搅拌 15 分钟。将获得的淤浆用滤纸（商品名：东洋滤纸 No. 2；Advantis 社制）进行过滤，将滤过的颜料粒子充分地进行水洗，然后在 110°C 的烘箱中使其干燥，再向该颜料中补加水，从而作成颜料浓度 10 质量%的颜料水溶液。用以上方法在炭黑的表面引入示于下述化学式的基团。

[0110]



[0111] < 实施例 1-7、比较例 1-8>

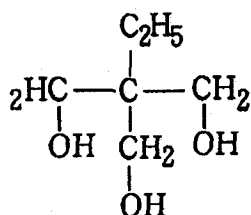
[0112] 以下述表 1 中所示的配方, 制作实施例 1-7、以及比较例 1-8 的各个油墨。此时, 将下述表 1、表 2 中所示的各个成分混合, 充分搅拌使其溶解和 / 或分散后, 用孔径 $0.1 \mu\text{m}$ 的氟多孔滤膜 (商品名: 住友电气工业 (株) 制) 进行加压过滤, 从而调制各自的油墨。

[0113] 作为表中的具有烷基且水溶基团只是羟基的化合物, 使用下述的物质。另外, 表中的数值单位是质量%。

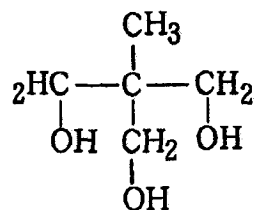
[0114] 具有基本结构 (B) 的化合物

[0115]

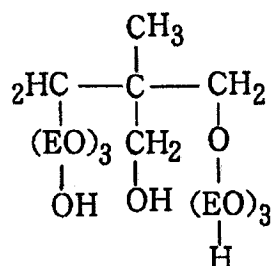
(B1)



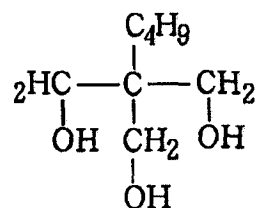
(B2)



(B3)



(B4)



[0116] (表 1) 用于实施例的油墨组成

[0117]

	实施例						
	1	2	3	4	5	6	7
C. I. 直接黑 154			2.5				
C. I. 直接黑 195	2						
C. I. 直接蓝 199				1.5			
C. I. 直接红 80					0.2		
黑色颜料分散体 (A)						20	
黑色颜料分散体 (B)		20					20
甘油	8	8			5	8	10
二甘油				5			
乙二醇			9		5		
二乙二醇	8	8				8	10
1,2,6- 己三醇			9				
2- 吡咯烷酮				5			

用通式 (1) 的表面活性剂进行组合, 且是在水中呈白油或半透明分散状态的表面活性剂的组合	HLB = 5											
	HLB = 7			0.4				0.1				
	HLB = 9		0.5		0.3			0.2	0.2		0.2	0.5
	HLB = 11					0.2	0.5					
	HLB = 13		1	0.9	1		0.6	1		1.1		
	HLB = 15										1.5	
具有烷基且水溶基团只是羟基的化合物	(B1)		8		8	13		5		9.5	10	
	(B2)							3				
	(B3)						10					
	(B4)									3		
正丁醇												
纯水			余量		余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量

[0118] (表 2) 用于比较例的油墨组成

[0119]

		比较例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
C. I. 直接黑 154									
C. I. 直接黑 195		2	2	2	2	2	2		
C. I. 直接蓝 199									
C. I. 直接红 80									
黑色颜料分散体 (A)								20	
黑色颜料分散体 (B)									20
甘油		5	5	5	5	5	5	5	5
二甘油									
乙二醇									
二乙二醇		10	10	10	10	10	10	10	10
1,2,6- 己三醇		6	6	6	6	6	6	6	6
2-吡咯烷酮									
用通式 (1) 的表面活性剂进行组合, 且是 在水中呈白浊或半透明分散状态的表面活 性剂的组合	HLB = 5					0.3			
	HLB = 7								
	HLB = 9		0.5	0.5			0.5		
	HLB = 11			0.2			1		
	HLB = 13	1		1		1			
	HLB = 15						1		
具有烷基且水溶基团只是羟基的化合物	(B1)	8	8		8			10	
	(B2)								
	(B3)								
	(B4)								
正丁醇									6
纯水		余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量

[0120] < 评价 >

[0121] (无色油墨的外观评价)

[0122] 首先, 从上述表 1 和表 2 中所示的实施例 1-7 和比较例 1-8 的油墨组成中分别制作除去着色剂的无色油墨。接着, 将得到的无色油墨移入透明的玻璃容器中, 在水温 25℃ 的环境下用肉眼观察外观, 按照下述标准进行评价。

[0123] ○ : 无色油墨不混浊, 即使在气液界面附近也不会分离。另外, 即使用吸光计进行

测量也没有看到吸收。

[0124] × :无色油墨是混浊的,和 / 或在气液界面附近看到分离相。

[0125] (浊点的测量)

[0126] 将在上述无色油墨的外观评价中制作的移入透明玻璃容器中的油墨装入装满水的恒温槽中,将水温从 25℃ 慢慢地升高到 95℃,观察在该过程中浊点的出现状况,按照下述标准进行评价。

[0127] ○ :没有观察到浊点。

[0128] △ :在升温的过程中出现出一点点混浊。

[0129] × :在升温的过程中出现明显的混浊。

[0130] (坚牢性的评价 1)

[0131] 将表 1 和表 2 中所示组成的实施例 1-7 和比较例 1-8 的油墨装载在喷墨打印机 BJF800(产品名 :佳能 (株) 制) 上,在温度 25℃、湿度 55% 的环境下,在市售的复印纸上打印各种图案,然后用肉眼观察用手擦打印部分时打印部分的污染情况,按照下述标准进行评价。

[0132] ○ :在打印后 0.2 秒打印部分没有脏。

[0133] △ :在打印后 0.5 秒打印部分没有脏。

[0134] × :在打印后 1.0 秒打印部分没有脏。

[0135] ×× :在打印后 1.0 秒打印部分脏了。

[0136] (坚牢性的评价 2)

[0137] 将表 1 和表 2 中所示组成的实施例 1-7 和比较例 1-8 的油墨装载在喷墨打印机 BJF800(产品名 :佳能 (株) 制) 上,在温度 30℃、湿度 88% 的高温高湿环境下,在市售的复印纸上打印各种图案,然后用肉眼观察用手擦打印部分时打印部分的污染情况,按照下述标准进行评价。

[0138] ○ :在打印后 0.2 秒打印部分没有脏。

[0139] △ :在打印后 0.5 秒打印部分没有脏。

[0140] × :在打印后 1.0 秒打印部分没有脏。

[0141] ×× :在打印后 1.0 秒打印部分脏了。

[0142] (稳定性评价 1)

[0143] 将上述表 1 和表 2 中所示组成的实施例 1-7 和比较例 1-8 的油墨移入透明玻璃容器中,在 25℃ 环境下放置 1 个月,按照下述标准进行评价。

[0144] ○ :没有观察到沉淀物、悬浮物、色调变化。

[0145] △ :看到微量沉淀物和 / 或悬浮物,但没有观察到色调变化。

[0146] × :看到大量沉淀物和 / 或悬浮物。

[0147] (稳定性评价 2)

[0148] 将上述表 1 和表 2 中所示组成的实施例 1-7 和比较例 1-8 的油墨移入透明玻璃容器中,在 5℃ 环境下放置 1 个月,按照下述标准进行评价。

[0149] ○ :没有观察到沉淀物、悬浮物、色调变化。

[0150] △ :看到微量沉淀物和 / 或悬浮物,但没有观察到色调变化。

[0151] × :看到大量沉淀物和 / 或悬浮物。

[0152] (稳定性评价 3)

[0153] 将上述表 1 和表 2 中所示组成的实施例 1-7 和比较例 1-8 的油墨移入透明玻璃容器中,在 60℃环境下放置 1 个月,按照下述标准进行评价。

[0154] ○:没有观察到沉淀物、悬浮物、色调变化。

[0155] △:看到微量沉淀物和 / 或悬浮物,但没有观察到色调变化。

[0156] ×:看到大量沉淀物和 / 或悬浮物。

[0157] (喷出性评价 1)

[0158] 将表 1 和表 2 中所示组成的实施例 1-7 和比较例 1-8 的油墨装载在喷墨打印机 BJJF800(产品名:佳能(株)制)上,在实验室环境下,连续打印字母数字文字直到使用完墨盒,按照下述标准进行评价。

[0159] ○:打印不紊乱,能够干净地打印直到最后。

[0160] △:看到打印稍微有点紊乱,但是可以在该状态下打印直到最后。

[0161] ×:看到打印紊乱,无法干净地打印到最后。

[0162] (喷出性评价 2)

[0163] 将表 1 和表 2 中所示组成的实施例 1-7 和比较例 1-8 的油墨装载在喷墨打印机 BJJF800(产品名:佳能(株)制)上,在 30℃环境下,连续打印字母数字文字直到使用完墨盒,按照下述标准进行评价。

[0164] ○:打印不紊乱,能够干净地打印直到最后。

[0165] △:看到打印稍微有点紊乱,但是可以在该状态下打印直到最后。

[0166] ×:看到打印紊乱,无法干净地打印到最后。

[0167] (喷出性评价 3)

[0168] 将表 1 和表 2 中所示组成的实施例 1-7 和比较例 1-8 的油墨装载在喷墨打印机 BJJF800(产品名:佳能(株)制)上,在 15℃环境下,连续打印字母数字文字,按照下述标准进行评价。

[0169] ○:打印不紊乱,能够干净地打印直到最后。

[0170] △:看到打印稍微有点紊乱,但是可以打印直到最后。

[0171] ×:看到打印紊乱,到最后不能打印。

[0172] (放置后的喷出性评价)

[0173] 将表 1 和表 2 中所示组成的实施例 1-7 和比较例 1-8 的油墨装载在喷墨打印机 BJJF800(产品名:佳能(株)制)上,在实验室环境下放置 1 个月,连续打印字母数字文字,与放置前的打印进行比较,按照下述标准进行评价。

[0174] ○:打印不紊乱,能够干净地打印,不逊色于放置前。

[0175] △:与放置前相比,看到打印稍微有点紊乱。

[0176] ×:与放置前相比,看到多处打印紊乱。

[0177] (打印品质评价)

[0178] 将表 1 和表 2 中所示组成的实施例 1-7 和比较例 1-8 的油墨装载在喷墨打印机 BJJF800(产品名:佳能(株)制)上,在实验室环境下,打印各种图案,按照下述标准进行评价。

[0179] ○:与喷墨打印机 BJJF800(产品名:佳能(株)制)用的标准品油墨相比,不逊色。

[0180] △：与喷墨打印机 BJF800（产品名：佳能（株）制）用的标准品油墨相比，看到若干处渗透。

[0181] ×：与喷墨打印机 BJF800（产品名：佳能（株）制）用的标准品油墨相比，渗透的情况多。

[0182] （耐水性评价）

[0183] 将表 1 和表 2 中所示组成的实施例 1-7 和比较例 1-8 的油墨装载在喷墨打印机 BJF800（产品名：佳能（株）制）上，在实验室环境下，打印各种图案，打印后放置小时后，在打印面上施加自来水，按照下述标准评价打印面的污染情况。

[0184] ○：打印面不脏，仍旧保持干净。

[0185] △：在打印面上产生略微污浊，但是不妨碍识别。

[0186] ×：打印面非常脏，难以识别。

[0187] （表 3）实施例的评价结果

[0188]

	实施例						7
	1	2	3	4	5	6	
无色油墨的外观评价	○	○	○	○	○	○	○
浊点评价	○	○	○	○	○	○	○
坚牢性评价 1	○	○	○	○	○	○	△
坚牢性评价 2	○	○	○	○	○	○	△
稳定性评价 1	○	○	○	○	○	○	○
稳定性评价 2	○	○	○	○	○	○	○
稳定性评价 3	○	○	○	○	○	○	○
喷出性评价 1	○	○	○	○	○	○	○
喷出性评价 2	○	○	○	○	○	○	○
喷出性评价 3	○	○	○	○	○	○	○
放置后的喷出性评价	○	○	○	○	○	○	○
打印品质评价	○	○	○	○	○	○	○
耐水性评价	○	○	○	○	○	○	○

[0189] 予以说明，实施例的浊点的评价也可判断是否形成微胶束。如上所述，由表 3 可以

理解更优选组合了 HLB 为 10-13 的表面活性剂和 HLB 大于等于 6 且小于 10 的表面活性剂的实施例 1-6。

[0190] (表 4) 比较例的评价结果

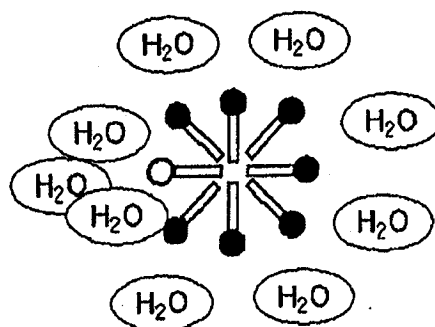
[0191]

	比较例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
无色油墨的外观评价	×	×	×	×	×	×	×	×
油点评价	-	-	-	-	-	-	-	-
坚牢性评价 1	×	×	×	×	×	×	×	△
坚牢性评价 2	×	×	×	×	×	×	×	△
稳定性评价 1	○	△	△	○	△	△	○	○
稳定性评价 2	○	△	△	○	△	△	○	○
稳定性评价 3	○	△	△	○	△	△	○	○
喷出性评价 1	○	△	○	○	△	○	○	○
喷出性评价 2	○	△	○	○	△	○	○	○
喷出性评价 3	○	×	○	○	△	○	○	○
放置后的喷出性评价	○	△	○	△	△	△	○	△
打印品质评价	△	△	△	○	△	△	○	×
耐水性评价	○	○	○	○	○	○	○	×

[0192] 予以说明,由于比较例的浊点在中性油墨的状态下,已经是混浊状态,不需要测量,所以没有测量。

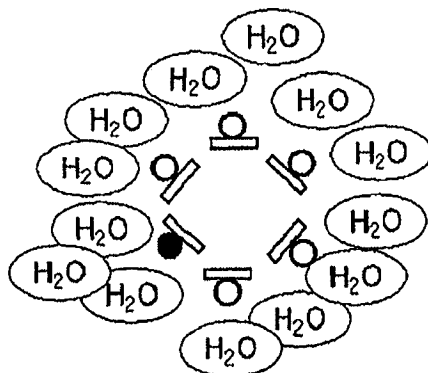
[0193] 本申请主张 2003 年 12 月 11 日申请的日本专利申请第 2003-412848 号的优先权,并引用其内容作为本申请的一部分。

图 1



疏水性单元：■ < □
 (疏水性强 →)
 亲水性单元：● < ○ < ⊙
 (亲水性强 →)

图 2



疏水性单元：■ < □
 (疏水性强 →)
 亲水性单元：● < ○ < ⊙
 (亲水性强 →)

图 3

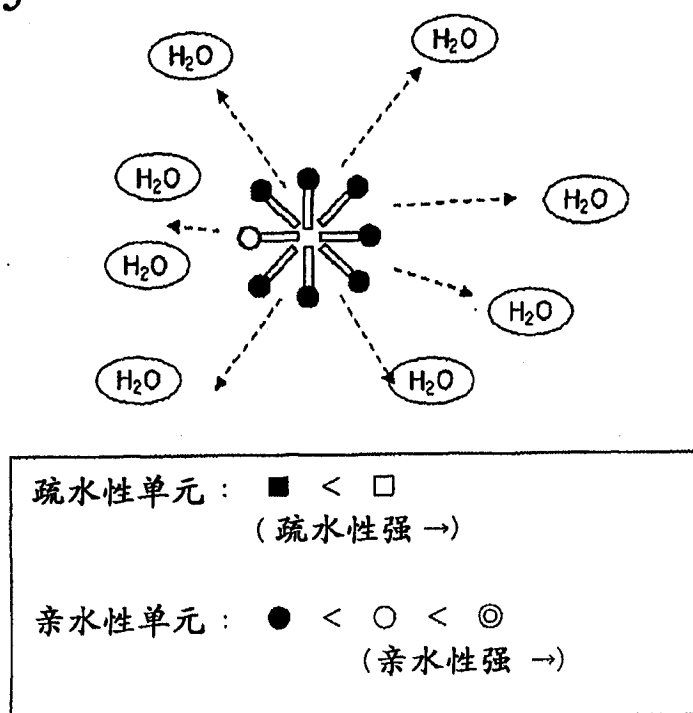


图 4

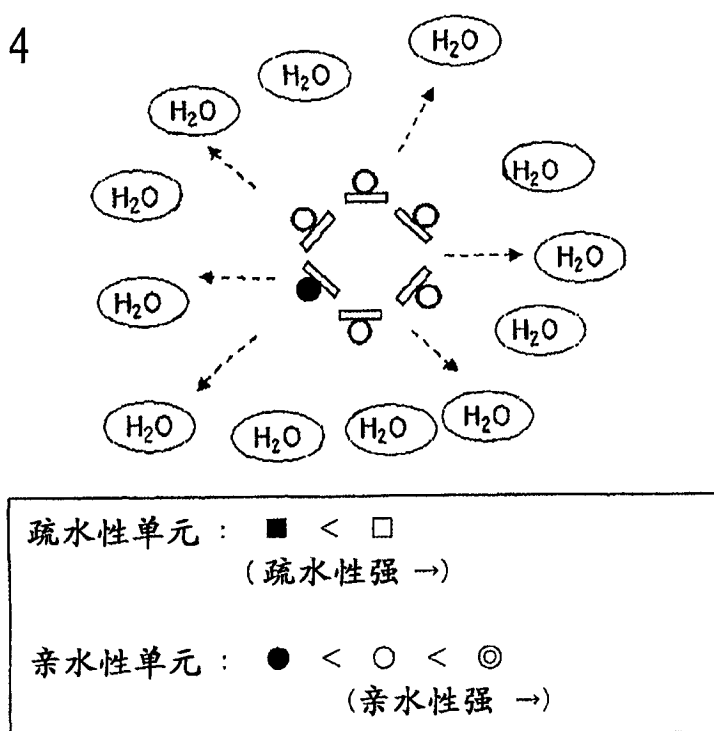


图 5

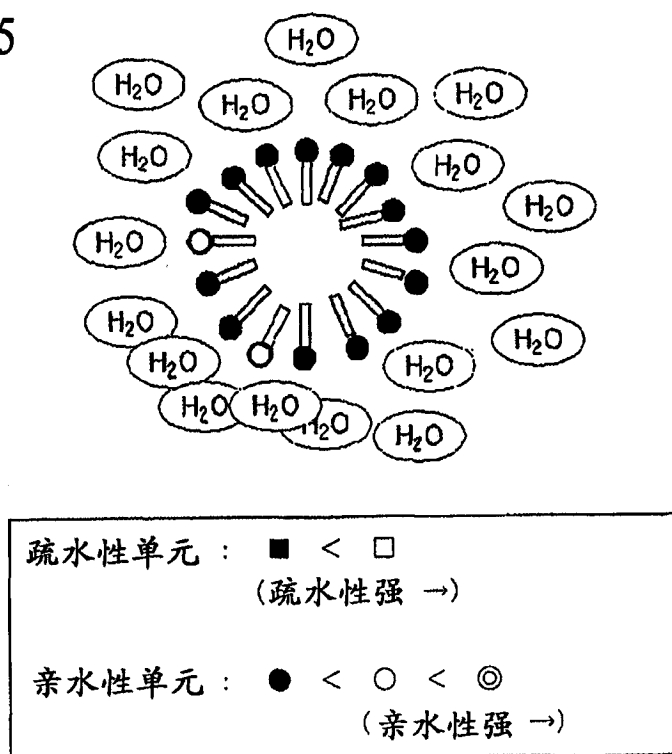


图 6

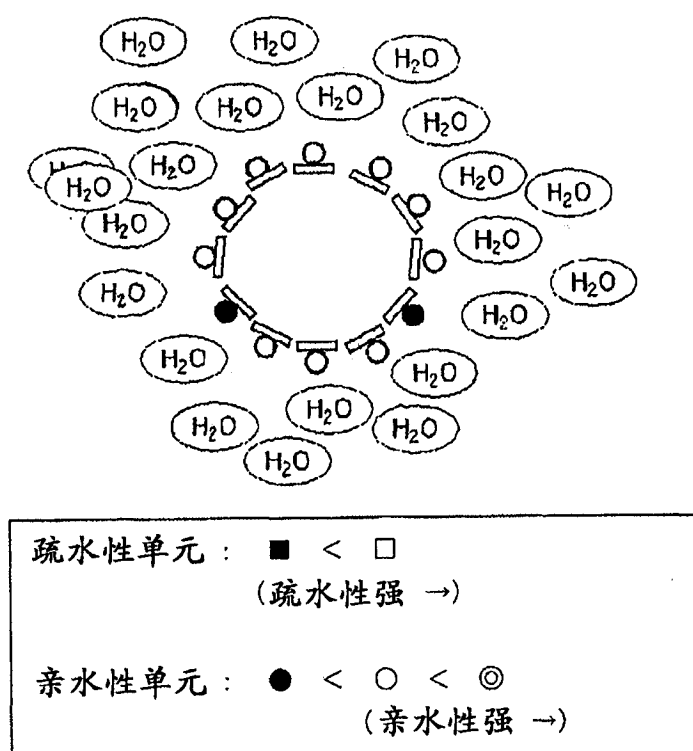
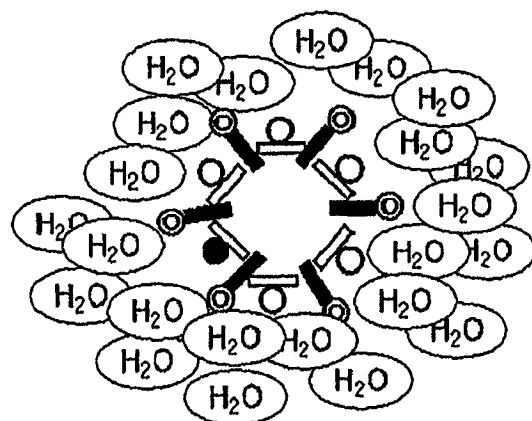


图 7



疏水性单元：■ < □
(疏水性强 →)

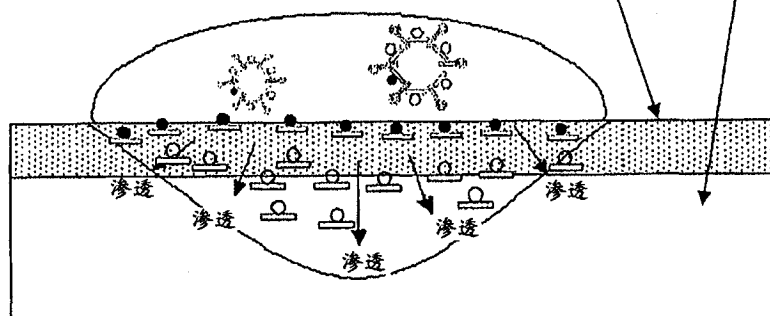
亲水性单元：● < ○ < ◎
(亲水性强 →)

图 8

被记录材料表面的表面疏水性区域

被记录材料表面

被记录材料



疏水性单元：■ < □
(疏水性强 →)

亲水性单元：● < ○ < ◎
(亲水性强 →)

图9

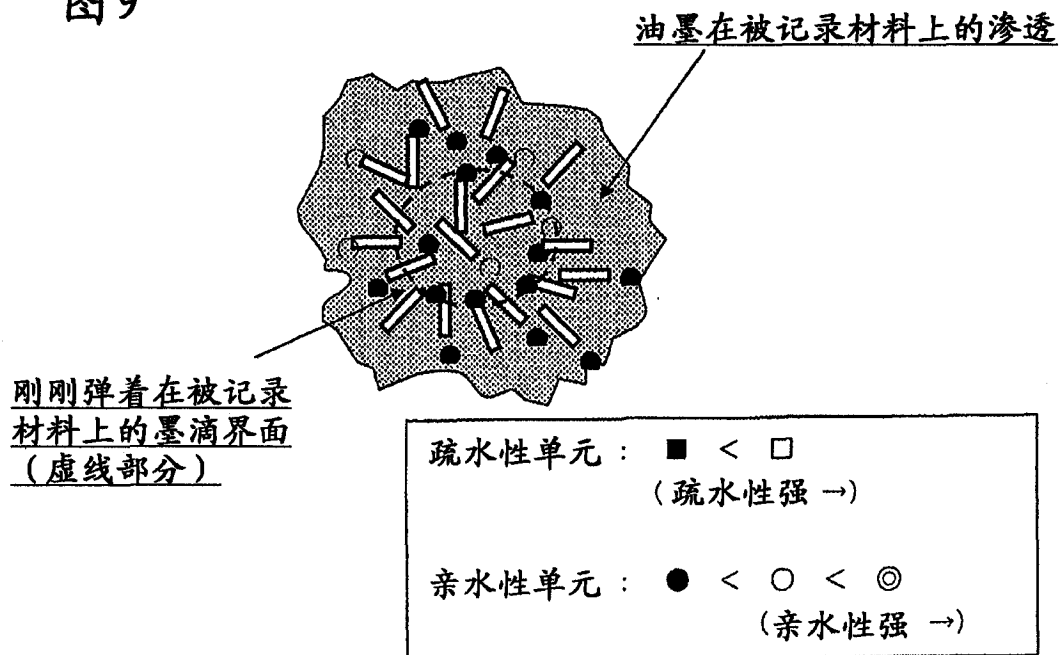


图10

