



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1955232 B

(45) 授权公告日 2011.09.14

(21) 申请号 200610150130.9

1 — 25, 实施例.

(22) 申请日 2006.10.27

WO 2004/090006 A1, 2004.10.21, 说明书第 3 页第 6 段, 实施例 8 以及 table5, 说明书第 41 页第 6 行到第 42 页第 5 行, 第 74 页最后一段, 第 75 页倒数第 7 行到 76 页第 3 行.

(30) 优先权数据

2005-314708 2005.10.28 JP

(73) 专利权人 佳能株式会社

审查员 黄军生

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号

(72) 发明人 森部镰志 袴田慎一 今井贵志
宇田川正子

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇

(51) Int. Cl.

C09D 11/00(2006.01)

B41J 2/01(2006.01)

B41J 2/175(2006.01)

(56) 对比文件

EP 1153992 A1, 2001.11.14, 权利要求
1-25, 实施例.

US 2003/0236321 A1, 2003.12.25, 权利要求

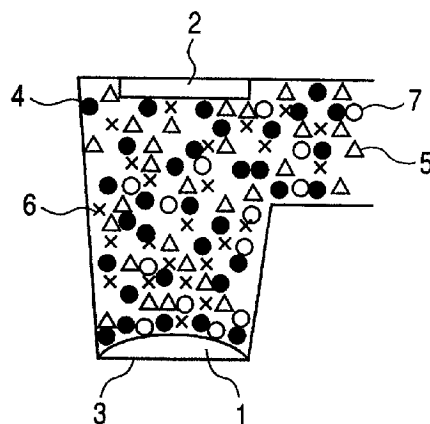
权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 4 页

(54) 发明名称

水性墨和喷墨记录方法

(57) 摘要

本发明提供一种包含具有羟基的聚合物和颜料的水性墨,该墨可以提供耐擦拭性和耐加亮性优良的图像并且即使当其被长时间贮存时也可以抑制聚合物的渗出现象和喷射特性的劣化。该水性墨包含具有羟基的聚合物、颜料和水溶性有机溶剂,其中该水溶性有机溶剂包括在其分子中具有羟基数/碳原子数的值为 0.50 以下的多元醇。



1. 一种水性墨,其包括具有羟基的聚合物、颜料和水溶性有机溶剂,其中,该水溶性有机溶剂包括在其分子中具有羟基数 / 碳原子数的值为 0.40 以下的多元醇,所述多元醇包括 1,2- 己二醇和 1,6- 己二醇的至少一种,和

其中,该具有羟基的聚合物为具有羟基的链段和不具有羟基的链段共聚的聚乙烯醇类聚合物,

其中,所述聚合物包含未被所述颜料吸附的聚合物和被所述颜料吸附的聚合物,

所述具有羟基的链段的分子量为 20000 以下,并且

在所述墨中在其分子中具有羟基数 / 碳原子数的值为 0.50 以下的多元醇的羟基总数为在具有羟基的聚合物中未吸附在所述颜料上的聚合物的羟基总数的 100 倍以上。

2. 一种喷墨记录方法,其包括:通过喷墨方法喷射墨以在记录介质上进行记录,其中该墨是根据权利要求 1 所述的水性墨。

3. 一种水性墨,其包括具有羟基的聚合物、颜料和水溶性有机溶剂,其中,该水溶性有机溶剂包括 1,2- 己二醇和 1,6- 己二醇的至少一种,和

其中,该具有羟基的聚合物为具有羟基的链段和不具有羟基的链段共聚的聚乙烯醇类聚合物,

其中,所述聚合物包含未被所述颜料吸附的聚合物和被所述颜料吸附的聚合物,

所述颜料的含量为 0.1 质量%至 10.0 质量%,基于墨的总质量,

所述具有羟基的链段的分子量为 20000 以下,

当将以质量%计的墨中颜料的含量看作是基于墨总质量为 100 时,以质量%计的墨中具有羟基的聚合物的含量为基于墨总质量的 5.0%以上至 100.0%以下,

所述多元醇的含量为所述具有羟基的聚合物含量的 8 倍以上至 22 倍以下。

4. 根据权利要求 3 所述的水性墨,其中,所述 1,2- 己二醇和 1,6- 己二醇的至少一种的羟基总数为在具有羟基的聚合物中未吸附在该颜料上的聚合物的羟基总数的 100 倍以上。

水性墨和喷墨记录方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含聚合物和颜料的水性墨。

背景技术

[0002] 已经公知使用颜料作为墨的着色材料以使得通过喷墨记录方法获得的图像的坚牢性例如耐光性、耐气体性和耐水性优良。还公知的是在墨中使用用聚合物作为分散剂分散的树脂分散颜料或其表面键合有亲水性基团的可自分散的颜料和水溶性聚合物,以提高图像的耐擦拭性和耐加亮性(日本专利申请特开 No. H5-179183)。

发明内容

[0003] 本发明人以提高通过喷墨记录方法获得的图像的坚牢性例如耐光性、耐气体性和耐水性以及其耐擦拭性和耐加亮性为目的而对包含树脂分散颜料的墨进行了详细的研究。结果发现,起到分散剂作用的聚合物的种类或性能极大地影响了墨的喷射特性。

[0004] 因此,本发明人出于使得图像的坚牢性、耐擦拭性和耐加亮性以及墨的喷射特性优良的目的而对用作分散剂的聚合物进行了进一步详细的研究。结果发现,其中颜料用具有羟基的聚合物分散的墨可以解决上述问题。

[0005] 然而,已经发现当将其中充填有其中颜料用具有羟基的聚合物分散的墨的墨盒安装在喷墨记录设备中,然后将其长时间放置而不喷射墨时,出现下面新的技术问题。即,已经发现墨中的聚合物渗过记录头的喷射口、附着在喷射口附近,然后固着在那里,由此使喷射特性劣化。

[0006] 因此,本发明的一个目的是提供这样的水性墨(在下文中也可以被称作“墨”):当该水性墨包含用具有羟基的聚合物作为分散剂分散的树脂分散颜料时,其能够解决以下问题。换句话说,该目的是提供能够提供耐擦拭性和耐加亮性优良的图像并且即使在其被长时间贮存时也能够抑制聚合物的渗出现象和喷射特性劣化的水性墨。

[0007] 本发明的另一个目的是提供使用上述水性墨的墨盒、记录单元和喷墨记录方法。

[0008] 以上目的可以通过下面描述的本发明实现。更具体而言,根据本发明的水性墨包含具有羟基的聚合物、颜料和水溶性有机溶剂,其中该水溶性有机溶剂包括在其分子中具有羟基数/碳原子数的值为 0.50 以下的多元醇。

[0009] 根据本发明的另一实施方案的喷墨记录方法是一种包括通过喷墨方法喷射墨以在记录介质上进行记录的喷墨记录方法,其中该墨是具有上述构成的水性墨。

[0010] 根据本发明的另一实施方案的墨盒是包括贮存墨的墨贮存部的墨盒,其中该墨是具有上述构成的水性墨。

[0011] 根据本发明的又一实施方案的记录单元是包括贮存墨的墨贮存部和喷射墨的记录头的记录单元,其中该墨是上述构成的水性墨。

[0012] 根据本发明的再一实施方案的喷墨记录设备是包括贮存墨的墨贮存部和喷射墨的记录头的喷墨记录设备,其中该墨是上述构成的水性墨。

[0013] 根据本发明,可以提供这样的水性墨:当使用包含用具有羟基的聚合物作为分散剂分散的树脂分散颜料的该水性墨时,能够解决以下问题。换句话说,可以提供能够提供耐擦拭性和耐加亮性优良的图像并且即使在其被长时间贮存时也能够抑制聚合物的渗出现象和喷射特性劣化的水性墨。

[0014] 根据本发明的另一实施方案,可以提供使用上述水性墨的墨盒、记录单元和喷墨记录方法。

[0015] 本发明的另一些特征将参照附图从以下描述的示例性实施方案中显而易见。

附图说明

[0016] 图 1A、1B 和 1C 典型地说明喷嘴内墨随着时间变化的状态的情况。

[0017] 图 2A 和图 2B 典型地说明具有羟基的游离聚合物、水分子和多元醇之间的关系。

[0018] 图 3 是说明记录头的纵向横截面图。

[0019] 图 4 是记录头的横向横截面图。

[0020] 图 5 是由一系列如图 3 中所示的多个记录头组成的多头的透视图。

[0021] 图 6 是说明例举的喷墨记录设备的透视图。

[0022] 图 7 是说明墨盒的纵向横截面图。

[0023] 图 8 是说明例举的记录单元的透视图。

[0024] 图 9 典型地说明了例举的记录头的结构。

具体实施方式

[0025] 在下文中将通过用于实施本发明的最佳方式更详细地描述本发明。

[0026] 本发明人以提高通过喷墨记录方法获得的图像的耐擦拭性以及耐加亮性为目的而对包含树脂分散颜料的墨进行了详细的研究。本发明人推测可以通过增强颜料的亲水性而提高喷射特性,并且因此进一步对使用具有羟基的聚合物作为用于树脂分散颜料的分散剂进行了研究。然而,已经发现当将其中充填包含用具有羟基的聚合物分散的树脂分散颜料的墨的墨盒安装在喷墨记录设备中,然后将其长时间放置而不喷射墨时,出现以下问题。换句话说,已经证实出现了墨中的聚合物渗过记录头的喷射口的现象。因此,本发明人对以上现象的起因进行了研究。结果,本发明人得出结论:在记录头的喷嘴内造成的以下现象是其中的一个起因。在下文中将参照图 1A、1B 以及 1C 详细描述聚合物渗出的机理。

[0027] 图 1A、1B 和 1C 典型地说明在喷嘴内包含由具有羟基的聚合物分散的树脂分散颜料的墨随着时间变化的状态的情况。

[0028] 图 1A 说明通过由加热器 2 提供的热能将墨从喷射口 1 中喷射之后的状态。如图 1A 中所示,水分子 4、其上吸附有聚合物的颜料颗粒 5、水溶性有机溶剂 6 和未吸附在颜料上的具有羟基的聚合物(具有羟基的游离聚合物 7)以均匀分散的状态存在于喷嘴内。另外,在本发明中,将未吸附在颜料上的聚合物称作“游离聚合物”,并且将处于未吸附在颜料上的状态的具有羟基的聚合物称作“具有羟基的游离聚合物”。

[0029] 图 1B 说明在伴随着图 1A 的状态放置一段时间之后的状态。如图 1B 中所示,在喷嘴内水首先随着时间而从喷射口 1 中蒸发(蒸发的水分子 8)。当时间进一步流逝时,喷嘴内的水分子 4 在喷射口 1 的方向上移动。在这个时候,与水分子 4 形成氢键的具有羟基的

游离聚合物 7 也与水分子 4 一起在喷射口 1 的方向上移动。

[0030] 图 1C 说明在时间更进一步流逝之后的状态。如图 1C 中所示,与水分子 4 形成氢键的具有羟基的游离聚合物 7 渗过喷射口 1 并且与中心在喷射口 1 上的孔口面 3 附着。在附着于孔口面 3 上之后即刻,具有羟基的游离聚合物 7 通过键接的水分子 4 而保持溶解状态。然而,由于键接的水分子 4 随着时间而蒸发,因此具有羟基的游离聚合物 7 丧失了其溶解性而作为沉积物固着在喷射口 1 的外围。

[0031] 根据上述机理,出现了墨中的聚合物渗过记录头的喷射口的现象。因此认为沉积物的存在使得喷射特性劣化。

[0032] 另外,存在于根据本发明的墨中的所有具有羟基的游离聚合物是否与水分子形成氢键是未知的。然而推断大部分具有羟基的聚合物以与水分子形成氢键的状态存在,以更稳定地存在于墨中。

[0033] 如上所述,造成渗出的聚合物是未吸附在颜料上的具有羟基的聚合物,即具有羟基的游离聚合物。因此推测可以通过降低墨中具有羟基的游离聚合物的含量来抑制喷射特性的劣化。

[0034] 因此,推测可以通过在喷射特性没有劣化并且充分地获得耐擦拭性以及耐加亮性的范围内采用以下创造性的布置来抑制上述现象。更具体而言,推测将墨中具有羟基的游离聚合物的含量极力降低,或者使得构成分散剂的单体的憎水性更高,由此增强了颜料与分散剂之间的吸附能力以极力防止具有羟基的游离聚合物生成。然而,实际上非常难以实施如上所述的这种布置。因此,本发明人通过设计墨的配方而对布置上述现象的方式进行了研究。

[0035] 结果发现多元醇作为水溶性有机溶剂包含于墨中可以抑制具有羟基的游离聚合物渗过喷射口的现象。可以抑制具有羟基的游离聚合物渗过喷射口的现象的原因并非清楚地已知。然而,本发明人作出了如下所述的推测。

[0036] 图 2A 和图 2B 典型地说明在含有用具有羟基的聚合物分散的树脂分散颜料的墨中具有羟基的游离聚合物、水分子和多元醇之间的关系。

[0037] 图 2A 说明在墨不含多元醇的情况下具有羟基的游离聚合物 7 与水分子 4 形成氢键的状态。具有羟基的游离聚合物 7 由具有羟基的链段 9 和不具有羟基的链段 10 组成。另外,“链段”被定义为构成聚合物的重复单元。图 2B 说明在墨含有多元醇的情况下具有羟基的游离聚合物 7 和多元醇 11 的状态。

[0038] 从图 2B 中明显看出,与水分子 4 相比憎水性相对高的具有羟基的游离聚合物 7 趋向于存在于与水分子 4 相比憎水性相对高的多元醇 11 的附近。因此,具有羟基的游离聚合物 7 选择性地与多元醇 11 而不与水分子 4 形成氢键。没有与水分子 4 形成氢键的具有羟基的游离聚合物 7 不会造成如图 1B 和 1C 中所示的伴随着水分子的蒸发而移至喷射口。因此推测可以抑制具有羟基的游离聚合物渗过喷射口的现象。

[0039] 基于上述机理,本发明人进一步对各种多元醇进行了研究。结果发现,必须将多元醇的亲水性降低至一定的程度以产生通过在多元醇与具有羟基的游离聚合物之间有效地形成氢键而引起的相互作用。当多元醇的亲水性高时,这类多元醇趋于降低其与具有羟基的游离聚合物形成氢键的比例,因为其可以完全溶于含水介质中。另一方面,当多元醇的亲水性低时,相对憎水性的这类多元醇趋于增强其存在于具有羟基的游离聚合物附近的比

例,而非溶于含水介质的比例。因此推测在多元醇与具有羟基的游离聚合物之间容易形成氢键。

[0040] 因此,在本发明中将在其分子中的羟基数 / 碳原子数的值(在下文中称作“OH/C 值”)用作用于表示多元醇的亲水性程度的指数。较高的 OH/C 值表示分子中的羟基数大,或碳原子数少,或者多元醇的亲水性高。另一方面,较低的 OH/C 值表示分子中的羟基数少,或碳原子数大,或者多元醇的亲水性低。

[0041] 本发明人已得到各种多元醇的 OH/C 值。另外,已使用包含具有羟基的游离聚合物以及仅仅是多元醇作为水溶性有机溶剂的墨 以确定对具有羟基的游离聚合物渗过喷射口的现象的抑制作用的差异程度。结果证实,当多元醇的 OH/C 值为 0.50 以下时达到了抑制渗出现象的效果。本发明人由以上情形得出结论:包含于墨中的多元醇需要在其分子中具有 0.50 以下的羟基数 / 碳原子数的值,即 OH/C 值。另外,为了更有效地抑制渗出现象,多元醇的 OH/C 值优选为 0.40 以下,更优选为 0.35 以下。该 OH/C 值优选为 0.10 以上。

[0042] < 墨 >

[0043] 在下文中将描述构成根据本发明的墨的组分。

[0044] (在其分子中的羟基数 / 碳原子数的值为 0.50 以下的多元醇)

[0045] 根据本发明的墨必须含有在其分子中具有羟基数 / 碳原子数的值(OH/C 值)为 0.50 以下的多元醇。在本发明中,多元醇是指其中饱和碳原子具有多个羟基的化合物。

[0046] 具有 OH/C 值为 0.50 以下的多元醇的例子包括以下化合物。

[0047] 1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇等;1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,3-戊二醇、2,4-戊二醇等;1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2,3-己二醇、2,4-己二醇、2,5-己二醇、3,4-己二醇等;1,2,3-己三醇、1,2,4-己三醇、1,2,5-己三醇、1,2,6-己三醇、1,3,4-己三醇、1,3,5-己三醇、1,3,6-己三醇、2,3,4-己三醇、2,3,5-己三醇、3,4,5-己三醇等;1,2-庚二醇、1,3-庚二醇、1,4-庚二醇、1,5-庚二醇、1,6-庚二醇、1,7-庚二醇等;和 1,2-辛二醇、1,3-辛二醇、1,4-辛二醇、1,5-辛二醇、1,6-辛二醇、1,7-辛二醇、1,8-辛二醇等。

[0048] 在具有 OH/C 值为 0.50 以下的多元醇中,特别优选使用在常压下沸点为 80℃ 以上的那些,因为即使在水分子从喷射口蒸发的环境下它们也可以避免蒸发。

[0049] 在本发明中,在常压下具有沸点为 80℃ 以上的多元醇中,优选使用是对具有羟基的游离聚合物的不良介质的多元醇。当墨含有该不良介质时,具有羟基的游离聚合物趋于从喷射口移动到喷嘴的内部(在图 1A 中的加热器 2 的方向上),即趋于造成后退现象。因此,即使当包含于墨中的多元醇的含量低时,也可以有效地抑制聚合物的渗出现象。另外,由于当墨含有多元醇时,具有羟基的游离聚合物与多元醇的水合作用,因此可以达到后退现象的效果。换句话说,当墨不含多元醇时,或者当由于多元醇的低含量因而具有羟基的游离聚合物不能与多元醇充分水合时,在某些情况下即使当墨含有不良介质时也可能不会达到后退现象的效果。当将对具有羟基的游离聚合物的优良介质的水溶性有机溶剂、对具有羟基的游离聚合物的不良介质的水溶性有机溶剂和 / 或类似物与多元醇组合使用时,优选采用以下组成以更有效地达到后退现象的效果。更具体而言,优选使在墨中对具有羟基的游离聚合物的不良介质的水溶性有机溶剂的含量高于对具有羟基的游离聚合物的优良介质的水溶性有机溶剂的含量。

[0050] 在本发明中,分别将对聚合物的溶解性低的水溶性有机溶剂和对聚合物的溶解性高的水溶性有机溶剂定义为“不良介质”和“优良介质”。更具体地,可以通过以下方法确定不良介质和优良介质。

[0051] 将 0.5g 10 质量%的待测的聚合物的水溶液滴加到用水稀释至 50 质量%的水溶性有机溶剂的水溶液中,并且将溶液在室温下以封闭状态静置 4 天。此后,将静置之后的状态与初始状态作比较,以确定该水溶性有机溶剂是不良介质,其中溶液变得混浊或观察到存在油性物质或沉积物,或者是优良介质,其中溶液没有变化。

[0052] 可用于本发明的不良介质和优良介质包括以下水溶性有机溶剂,尽管它们根据使用的聚合物的种类而变化。不良介质的例子包括链烷二醇例如 1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,2-己二醇和 1,6-己二醇,具有平均分子量 600 以上的聚乙二醇、2-吡咯烷酮和 N-甲基-2-吡咯烷酮。优良介质的例子包括甘油、二甘醇和 1,2,6-己三醇。

[0053] 另外,上述在常压下具有沸点为 80°C 以上的这类多元醇可以单独或者以其任意组合使用。还可以将它们与其他的水溶性有机溶剂结合使用,只要通过加入它们达到了效果并且不会损害本发明的目的和作用即可。

[0054] 对在常压下具有沸点为 80°C 以上的多元醇的含量没有特别限制,只要抑制了具有羟基的游离聚合物渗过喷射口的现象即可。由于在本发明中使用的具有羟基的聚合物具有高的亲水性,因此其容易从颜料表面脱附。因此,优选以这样的方式来控制多元醇的含量:使得墨中具有 OH/C 值为 0.50 以下的多元醇的羟基总数的下限为具有羟基的游离聚合物的羟基总数的 100 倍以上,优选 300 倍以上。上限优选为 440 倍以下,更优选 330 倍以下,因为如果该含量进一步增加,效果保持不变。多元醇的含量优选为具有羟基的聚合物含量的 8 倍以上至 22 倍以下。

[0055] (墨中具有羟基的游离聚合物的羟基总数)

[0056] 在本发明中,可以根据以下方法测量墨中具有羟基的游离聚合物的羟基总数。本发明并不限于以下方法,并且可以使用通过任何其他方法测量的值。

[0057] 在 400,000G 和 16 小时的条件下将墨离心分离,将上清液部分中 95 质量%的液体取出。此后,将所得液体进行酸浸以取出游离聚合物。借助于 ^{13}C -NMR、气相色谱和 / 或类似方法将所得的游离聚合物进行关于构成该聚合物的单体的组分分析,以计算出墨中具有羟基的游离聚合物的羟基总数。

[0058] (具有羟基的聚合物)

[0059] 根据本发明的墨必须包含具有羟基的聚合物。具有羟基的聚合物包括通过共聚丙烯酸酯单体获得的丙烯酸酯聚合物,例如,通过将具有羟基的单体与一部分丙烯酸酯单体共聚而获得的聚合物。

[0060] 具有羟基的单体的例子包括:(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯和聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0061] 作为与具有羟基的单体共聚的单体,可以使用普遍采用的那些。丙烯酸酯单体的例子包括:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯和(甲基)丙烯酸环己酯。除了丙烯酸酯单体之外,还可以使用可与具有羟基的单体共聚的具有双键的任何单体。其例子包括苯乙烯单体、乙酸乙烯酯单体和 1,3-丁二烯。

[0062] 作为具有羟基的聚合物,还可以使用通过用强碱例如氢氧化钠将通过使丙烯酸酯单体和乙酸乙烯酯单体共聚得到的乙酸乙烯酯-丙烯酸酯聚合物皂化而获得的聚合物,即聚乙烯醇类聚合物。

[0063] 对聚合物的形式没有特别限制,只要可以使图像的耐擦拭性和耐加亮性以及墨的喷射特性优良即可,这是要通过将具有羟基的聚合物加入墨中而实现的基本目的,并且可以使用线型、支化、无规和嵌段共聚物中的任何聚合物。然而,为了极力抑制聚合物从颜料表面脱附的现象,具有羟基的链段的分子量优选为 20,000 以下。

[0064] 当具有羟基的聚合物是由具有羟基的链段和不具有羟基的链段组成的共聚物时,这样的聚合物优选嵌段共聚物,更优选其中具有羟基的单体存在于聚合物末端的嵌段共聚物,因为当吸附在 颜料表面上的具有羟基的聚合物的憎水性部分集中在末端时,具有羟基的聚合物在颜料表面上的吸附能力得到增强。当将根据本发明的墨用于其中通过将热能施加至墨而喷射墨以在记录介质上形成图像的墨喷射记录方法时,墨趋于表现出更稳定的喷射特性,因为聚合物的亲水性更高。从该事实看出,特别优选使用聚乙烯醇类聚合物。

[0065] 对在根据本发明的墨中具有羟基的聚合物的含量(质量%)没有特别限制,只要可以使图像的耐擦拭性和耐加亮性以及墨的喷射特性优良即可,其是基本目的。然而,在本发明中,优选将具有羟基的聚合物的含量极力降低以极力降低形成渗出现象起因的具有羟基的游离聚合物的含量。因此,当将墨中颜料的含量(质量%)看作是基于墨总质量为 100 时,墨中具有羟基的聚合物的含量(质量%)优选为基于墨总质量的 5.0% 以上至 100.0% 以下,更优选为 7.0% 以上至小于 20.0%。基于墨的总质量,具有羟基的聚合物的含量(质量%)优选低于 1.0 质量%,更优选低于 0.8 质量%。

[0066] 另外,已经证实如上所述通过不良介质的效果并不是含有树脂分散颜料的墨的特有现象,并且对包含可自分散的颜料和具有羟基的聚合物的墨以及含有染料和具有羟基的聚合物的墨同样有效。然而,如上所述,具有羟基的聚合物的亲水性非常高。因此,为了使得为本发明的基本目的的耐擦拭性和耐加亮性优良,优选采用将树脂分散颜料用作着色材料的、其中具有羟基的聚合物吸附在该颜料上的墨,而不是其中仅仅加入聚合物的墨。

[0067] 在本发明中,墨中具有羟基的游离聚合物的含量根据该聚合物的结构和与该聚合物一起使用的颜料等而稍有变化。然而,在该情况下,可以通过超滤或类似方法适宜地控制该含量。

[0068] (墨中具有羟基的游离聚合物的含量)

[0069] 在本发明中,可以根据以下方法测量墨中具有羟基的游离聚合物的含量。本发明并不限于以下方法,并且可以使用通过任何其他方法测量的值。

[0070] 在 400,000G 和 16 小时的条件下将墨离心分离,将上清液部分中 95 质量%的液体取出。此后,将所得液体进行酸浸以取出游离聚合物。然后将所得的游离聚合物干燥至固体以确定固体物质的量。然后由与进料量的比例得到基于墨总质量的游离聚合物的含量。在该方法中,在某些情况下细颜料颗粒可以包含于在上述条件下离心分离之后取出的上清液部分的液体中。然而,在本发明中,由于所含的颜料的量非常少,因此基本将通过由上述步骤进行酸浸而得到的固体物质看作是游离聚合物的固体物质。当墨中的聚合物仅仅由具有羟基的聚合物组成时,该游离聚合物的固体物质是具有羟基的游离聚合物的固体物质,并且由该值得到基于墨总质量的具有羟基的游离聚合物的含量(质量%)。

[0071] 另外,该墨可以含有两种或多种游离聚合物,例如具有羟基的游离聚合物和不具有羟基的游离聚合物。在该情况下,必须进行以下布置以确定具有羟基的游离聚合物的含量。即,通过采用 MALDI-TOF/MS(基质辅助激光解吸电离和飞行时间质谱仪的组合)、设置酸浸条件或进行 GPC,将具有羟基的聚合物取出。借助于 ^{13}C -NMR、气相色谱分析和 / 或类似方法将得到的聚合物进行关于组成聚合物的单体的组分分析。在该分析结果的基础上制备 1 质量%的具有与墨中含有的聚合物(标准样品)相同结构的聚合物的水溶液。此后,在相同条件下将以上得到的含有 1 质量%游离聚合物的水溶液和标准样品进行红外吸收光谱测定。由关于标准样品和含有游离聚合物的水溶液的红外吸收光谱测定结果进行质量转换,以得到基于墨总质量的具有羟基的游离聚合物的含量(质量%)。

[0072] (颜料)

[0073] 可用于根据本发明的墨的颜料的例子包括炭黑和有机颜料。基于墨的总质量,颜料的含量(质量%)优选为 0.1 质量%至 10.0 质量%。

[0074] [炭黑]

[0075] 可用的炭黑的例子包括炭黑颜料,例如炉黑、灯黑、乙炔黑和槽法炭黑。显然,炭黑颜料并不限于以下颜料。

[0076] 作为其具体例子,可以提及 Raven :1170、1190ULTRA-II、1200、1255、1500、2000、3500、5000、5250、5750 和 7000(全部是 Columbian Carbon Japan Limited 的产品); BlackPearls L, Regal :330R、400R 和 660R, Mogul L, Monarch :700、800、880、900、1000、1100、1300 和 1400,以及 ValcanXC-72R(全部是 CABOT CO. 的产品); Color Black :FW1、FW2、FW2V、FW18、FW200、S150、S160 和 S170, Printex :35、U、V、140U 和 140V,和 Special Black :4、4A、5 和 6(全部是 DegussaAG 的产品);以及 No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA7、MA8、MA100 和 MA600(全部是 MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION 的产品)。

[0077] 除了以上颜料之外,可以使用常规公知的任何炭黑。还可以将磁性细颗粒例如磁铁矿和铁氧体、钛黑等用作黑色颜料。

[0078] [有机颜料]

[0079] 有机颜料具体包括以下颜料,例如不溶性偶氮颜料如甲苯胺红、甲苯胺紫红、汉撒黄、联苯胺黄和吡唑啉酮红;可溶性偶氮颜料例如立索红、Helio Bordeaux、颜料猩红和永久红 2B;来自还原染料的衍生物例如茜素、阴丹酮和硫靛紫红;酞菁颜料例如酞菁蓝和酞菁绿;喹吖啶酮颜料例如喹吖啶酮红和喹吖啶酮品红;花系颜料例如花红和花猩红;异吲哚啉酮颜料例如异吲哚啉酮黄和异吲哚啉酮橙;咪唑酮颜料例如苯并咪唑酮黄、苯并咪唑酮橙和苯并咪唑酮红;皮蒽酮颜料例如皮蒽酮红和皮蒽酮橙;靛蓝颜料;缩合的偶氮颜料;硫靛蓝颜料;黄烷士酮黄;酰胺黄;喹酞酮黄;镍络偶氮黄、铜偶氮甲碱黄;Perinone Orange;蒽酮橙;二蒽醌基红;二噁嗪紫;等等。

[0080] 当有机颜料由显色指数(C. I.)值表示时,可以例举以下颜料。显然,除了以下颜料之外还可以使用常规公知的有机颜料。

[0081] C. I. 颜 料 黄 :12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、120、125、128、137、138、147、148、151、153、154、166 和 168 ;C. I. 颜 料 橙 :16、36、43、51、55、59 和 61 ;C. I. 颜 料 红 :9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、175、176、177、180、192、215、216、

217、220、223、224、226、227、228、238 和 240 ;C. I. 颜 料 紫 :19、23、29、30、37、40 和 50 ; C. I. 颜料蓝 :15、15:3、15:1、15:4、15:6、22、60 和 64 ;C. I. 颜料绿 :7 和 36 ;以及 C. I. 颜料棕 23、25 和 26。

[0082] (分散剂)

[0083] 在根据本发明的墨中,考虑到耐擦拭性、耐加亮性和喷射特性,必须将具有羟基的聚合物用作分散剂。另外,可以将任何其他聚合物用作根据本发明的墨中的分散剂,只要通过加入它们达到了效果并且不会损害本发明的目的和作用即可。

[0084] 作为另一种分散剂,优选使用通过阴离子基团的作用而能够将颜料稳定分散在含水介质中的分散剂。例如,可以使用以下分散剂。

[0085] 其具体例子包括:苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸烷基酯三元聚合物及其盐;苯乙烯-马来酸共聚物、苯乙烯-马来酸-丙烯酸烷基酯三元聚合物及其盐;苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸烷基酯三元聚合物及其盐;苯乙烯-马来酸半酯共聚物、乙烯基萘-丙烯酸共聚物、乙烯基萘-马来酸共聚物、苯乙烯-马来酸酐-马来酸半酯三元聚合物及其盐。

[0086] 用于本发明的分散剂优选具有范围为 1,000 以上至 30,000 以下的重均分子量,更优选为 3,000 以上至 15,000 以下,特别优选为 5,000 以上至 14,000 以下,最优选为 8,000 以上至 12,000 以下。

[0087] (含水介质)

[0088] 在根据本发明的墨中,可以使用含水介质,其是水,或者水和任何各种水溶性有机溶剂的混合溶剂。

[0089] 在本发明中,至少必须使水溶性有机溶剂是在其分子中具有羟基数/碳原子数的值为 0.50 以下的多元醇。然而,也可以将其他的水溶性有机溶剂结合使用,只要通过加入它们达到了效果并且不会损害本发明的目的和作用即可。在将具有 OH/C 值为 0.50 以下的多元醇与另一水溶性有机溶剂结合使用时,当另一水溶性有机溶剂是对具有羟基的聚合物的优良介质时,优选采用以下构成。更具体而言,优选使对具有羟基的聚合物的优良介质的水溶性有机溶剂的含量低于多元醇的含量。

[0090] 对水溶性有机溶剂没有特别限制,只要其可溶于水,并且可以使用以下溶剂。

[0091] 具有 1 至 4 个碳原子的一元烷基醇,例如乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇和叔丁醇;酰胺例如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺;酮和酮醇例如丙酮和双丙酮醇;醚例如四氢呋喃和二噁烷;聚亚烷基二醇例如聚乙二醇和聚丙二醇;其亚烷基具有 2 至 6 个碳原子的亚烷基二醇,例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三甘醇和硫代二甘醇;低级烷基醚乙酸酯例如聚乙二醇单甲醚乙酸酯;双羟乙基砜;低级烷基二醇醚例如乙二醇单甲基(或乙基、丁基)醚、二甘醇单甲基(或乙基、丁基)醚和三甘醇单甲基(或乙基、丁基)醚;低级二烷基二醇醚例如三甘醇二甲基(或乙基)醚和四甘醇二甲基(或乙基)醚;链烷醇胺例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺;环丁砜;N-甲基-2-吡咯烷酮;2-吡咯烷酮;1,3-二甲基-2-咪唑啉酮;和具有 OH/C 值大于 0.50 的多元醇,例如 1,2-乙二醇(乙二醇)、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2,3-丙三醇(甘油)、1,2,3-丁三醇、1,2,4-丁三醇、1,2,3-戊三醇、1,2,4-戊三醇、1,2,5-戊三醇、1,3,4-戊三醇、1,3,5-戊三醇、1,2,3,4-戊四醇、1,2,3,5-戊四醇和 1,2,3,4,5-戊五醇。

[0092] 在本发明中,特别优选的是墨含有具有平均分子量 600 以上至 1,500 以下的聚乙二醇,因为可以使得喷射特性特别是当将墨连续喷射时的喷射特性优良。特别地,具有平均分子量 600 以上至 1,500 以下的聚乙二醇的含量优选为墨中颜料的含量(固含量)的 0.5 倍以上。

[0093] 基于墨的总质量,包括在其分子中具有羟基数/碳原子数的值为 0.50 以下的多元醇的水溶性有机溶剂的含量(质量%)优选为 3.0 质量%以上至 50.0 质量%以下,更优选 7.0 质量%以上至 50.0 质量%以下。

[0094] 作为水,优选使用去离子水(离子交换水)。基于墨的总质量,水的含量(质量%)优选为 40.0 质量%以上至 95.0 质量%以下。

[0095] (其他添加剂)

[0096] 除了以上组分之外,如果需要,还可以将表面活性剂、消泡剂、防腐剂、防霉剂等加入到用于本发明的墨中,更不必说加入保湿剂,以获得具有所希望的物理性能的墨。

[0097] 然而,当如同本发明那样将树脂分散颜料用作着色材料时,表面活性剂趋于吸附在颜料的表面上。因此,当将亲水性高并且容易从颜料表面上脱附的聚合物比如具有羟基的聚合物用作分散剂时,优选最大地减少墨中表面活性剂的含量。具体而言,当将墨中颜料的含量(质量%)(固含量)看作 100 时,墨中表面活性剂的含量(质量%)优选为 25% 以下,更优选 12.5% 以下。

[0098] < 喷墨记录方法、墨盒、记录单元和喷墨记录设备 >

[0099] 在下文中将描述典型的喷墨记录设备。首先在图 3 和图 4 中示出了记录头的典型结构,该记录头是良好地利用了热能的喷墨记录设备的主要部件。图 3 是沿着墨的流路截取的记录头 13 的横截面图,图 4 是沿着图 3 中的线 4-4 截取的横截面图。记录头 13 由墨通过其中的具有流路(喷嘴)14 的部件和加热元件基板 15 形成。该加热元件基板 15 由保护层 16、电极 17-1 和 17-2、加热电阻器层 18、蓄热层 19 和基板 20 组成。

[0100] 当将脉冲电信号施加在记录头 13 的电极 17-1 和 17-2 上时,加热元件基板 15 在由 'n' 表示的区域迅速地发热而在与该区域接触的墨 21 中形成气泡。墨的弯液面 23 通过气泡的压力而突出,并且将墨 21 以液滴 24 的形式从喷射口 22 通过喷嘴 14 向记录介质 25 喷射。

[0101] 图 5 说明了由一系列在图 3 中示出的许多头组成的多头的外观。该多头由具有许多喷嘴 26 的玻璃板 27 和类似于图 3 中描述的记录头 28 组成。

[0102] 图 6 是说明其中已插入了记录头的典型喷墨记录设备的透视图。刮板 61 是擦拭部件,其一端是由刮板固定部件紧固以形成悬臂的固定端。将刮板 61 布置在其中记录头 65 运行的区域附近的位置,并且将其保持为伸进记录头 65 移动通过的进程中的形式。

[0103] 附图标记 62 表示记录头 65 的喷射口面的盖,其被设置在刮板 61 附近的原始位置上,并且被构造以使得其在垂直于其中记录头 65 移动方向的方向上移动并且与喷射口的面接触以将其盖住。附图标记 63 表示邻近于刮板 61 设置的墨吸收部件,并且与刮板 61 类似,将其保持为伸进记录头 65 移动通过的进程中的形式。喷射回复部 64 由刮板 61、盖 62 和墨吸收部件 63 构成。通过刮板 61 和墨吸收部件 63 将水、灰尘和 / 或其类似物从墨喷射口的面上除去。

[0104] 附图标记 65 表示具有喷射能量生成装置并且用于将墨喷射到与设置有喷射口的

喷射口面相对方向的记录介质上以进行记录的记录头。附图标记 66 表示将记录头 65 安装在其上以使得记录头 65 可以移动的滑架。将滑架 66 与导轨 67 滑动地联锁并且将其部分（未示出）连接在由马达 68 驱动皮带 69 上。因此，滑架 66 可以沿着导轨 67 移动，因此记录头 65 可以从记录区移动到与其邻近的区域。

[0105] 附图标记 51 和 52 分别表示由其插入记录介质的给送部和由马达（未示出）驱动的给送辊。借助于这种结构，将记录介质送到与记录头 65 的喷射口面相对的位置，并且伴随着记录的进行将其从设置有排出辊 53 的排出部排出。当通过记录头 65 完成记录之后记录头 65 返回到其原始位置时，喷射回复部 64 中的盖 62 从记录头 65 的移动路径中退回，并且刮板 61 保持伸进该移动路径中。结果，记录头 65 的喷射口面被擦拭。

[0106] 当盖 62 与记录头 65 的喷射口表面接触以将其盖住时，使盖 62 移动以使得伸进记录头 65 的移动路径中。当记录头 65 从其原始位置移动到开始记录的位置时，盖 62 和刮板 61 处于与如上所述用于擦拭的位置相同的位置。结果，在该移动的时候还将记录头 65 的喷射口面擦拭。不仅当完成记录或记录头 65 回复以用于喷射时，而且当出于记录的目的使记录头 65 在记录区之间移动时，进行上述记录头 65 到其原始位置的移动，在这期间其移动到给定间隔的每一记录区附近的原始位置，在那里根据该移动将喷射口面擦拭。

[0107] 图 7 说明其中将通过墨给送部件例如管子而送入记录头的墨贮存的示例性墨盒。这里，附图标记 40 表示贮存要送入的墨的墨贮存部，作为例子的是墨袋。其一端设置有由橡胶制成的塞子 42。可以将针（未示出）插入该塞子 42，以使得可以将墨袋 40 中的墨送入记录头。附图标记 44 表示用于接受废墨的吸收部件。

[0108] 该喷墨记录设备并不限于其中分别设置有记录头和墨盒的设备。因此，还可以优选使用其中这些部件如图 8 中所示那样整体形成的设备。在图 8 中，附图标记 70 表示记录单元，其内部包含贮存墨的墨贮存部例如墨吸收部件，并且通过具有多个喷射口的记录头 71 将墨吸收部件中的墨以墨液滴的形式喷射。在不使用墨吸收部件的条件下，墨贮存部可以由其内部设置有弹簧或类似物的墨袋构成。附图标记 72 表示用于将记录单元 70 的内部与大气相连的通气道。使用该记录单元 70 代替图 6 中示出的记录头 65，并且将其可拆卸地安装在滑架 66 上。

[0109] 现在将描述良好地利用了机械能的墨记录设备。该设备装有具有多个喷嘴的喷嘴形成基板、由压电材料和导电材料组成的压力生成装置，和在压力生成装置周围装满的墨，并且特征在于其中通过对来自喷射口的墨喷射液滴施加电压来改变压力生成装置的记录头。图 9 典型地说明该记录头的结构的例子。该记录头由以下构成：与墨腔相连的墨流路 80、孔板 81、用于对墨施加压力的振动板 82、连接在振动板 82 上的根据电信号进行变化的压电元件 83，和装配用于将孔板 81、振动板 82 等支承和固定在其上的基板 84。通过借助于将脉冲电压施加在压电元件 83 上以给墨流路 80 中的墨加压而产生应变应力，使连接在压电元件 83 上的振动板 82 变形，由此将墨液滴从孔板 81 的喷射口 85 中喷出。类似于图 6 中所示的那样，可以通过将其插入喷墨记录设备来使用该记录头。

[0110] 实施例

[0111] 在下文中将通过以下实施例和比较例更具体地描述本发明。然而，本发明并不限于这些实施例，只要不超出本发明的主题即可。另外，除非特别注释，将在以下实施例中使用的“份”和“%”的表示是指质量份和质量%。

[0112] < 颜料分散液的制备 >

[0113] 在以下的颜料分散液的制备中,使用以下炭黑和聚合物。然而,本发明并不限于此。

[0114] 炭黑:比表面积 210m²/g 和 DBP 吸油量 74ml/100g 的炭黑。

[0115] 聚合物 A:通过用 10 质量%的氢氧化钾水溶液将具有重均分子量 8,000 的聚乙酸乙烯酯-b-聚(苯乙烯-共聚-丙烯酸)(组成(摩尔)比:20:60:20)皂化并且中和而得到的聚合物。

[0116] 聚合物 B:通过用 10 质量%的氢氧化钾水溶液将具有重均分子量 12,000 的聚(甲基丙烯酸苄酯-共聚-丙烯酸)(组成(摩尔)比:70:30)中和而得到的聚合物。

[0117] 聚合物 C:通过用 10 质量%的氢氧化钾水溶液将具有重均分子量 8,000 的聚(甲基丙烯酸 2-羟乙酯)-b-聚(苯乙烯-共聚-丙烯酸)(组成(摩尔)比:20:60:20)中和而得到的聚合物。

[0118] 聚合物 D:通过用 10 质量%的氢氧化钾水溶液将具有重均分子量 8,000 的聚(乙酸乙烯酯-共聚-苯乙烯-共聚-丙烯酸)(组成(摩尔)比:20:60:20)皂化并且中和而得到的聚合物。

[0119] (黑色颜料分散液 1 的制备)

[0120] 借助于间歇式垂直砂磨机将 10 份炭黑、2 份聚合物 A 和 88 份离子交换水混合并且分散 3 小时。将所得的分散液离心分离,由此将粗颗粒除去,然后在压力下通过具有孔径 3.0 μm 的微型过滤器(Fuji Photo Film Co.,Ltd. 的产品)过滤,由此制得树脂分散的黑色颜料 1。将水加入到树脂分散的黑色颜料 1 中,以将颜料分散以使得颜料浓度为 10 质量%,由此根据上述方法制得分散液以得到黑色颜料分散液 1。将所得的黑色颜料分散液 1 进行超滤以调节具有羟基的游离聚合物的含量。黑色颜料分散液 1 中颜料的含量与聚合物 A 的含量的质量比(颜料:聚合物 A)为 100:18。

[0121] (黑色颜料分散液 2 的制备)

[0122] 借助于间歇式垂直砂磨机将 10 份炭黑、2 份聚合物 A、2 份聚合物 B 和 86 份离子交换水混合并且分散 3 小时。将所得的分散液离心分离,由此将粗颗粒除去,然后在压力下通过具有孔径 3.0 μm 的微型过滤器(Fuji Photo Film Co.,Ltd. 的产品)过滤,由此制得树脂分散的黑色颜料 2。将水加入到树脂分散的黑色颜料 2 中,以将颜料分散以使得颜料浓度为 10 质量%,由此根据上述方法制得分散液以得到黑色颜料分散液 2。将所得的黑色颜料分散液 2 进行超滤以调节具有羟基的游离聚合物的含量。为了得到黑色颜料分散液 2 中颜料的含量与聚合物 A 的含量的质量比,进行以下步骤。在将以上获得的黑色颜料分散液 2 干燥至固体之后,将固体溶解于四氢呋喃中以得到溶液。此后,在压力下通过具有孔径 3.0 μm 的微型过滤器(Fuji Photo Film Co.,Ltd. 的产品)将所得溶液过滤,以将该溶液分离成颜料和含有聚合物的溶液。将含有聚合物的溶液进行 GPC(凝胶渗透色谱)以单独取出聚合物 A 和聚合物 B。黑色颜料分散液 2 中颜料的含量与聚合物 A 的含量的质量比(颜料:聚合物 A)为 100:16。

[0123] (黑色颜料分散液 3 的制备)

[0124] 借助于间歇式垂直砂磨机将 10 份炭黑、2 份聚合物 A 和 88 份离子交换水混合并且分散 3 小时。将所得的分散液离心分离,由此将粗颗粒除去,然后在压力下通过具有孔

径 $3.0\mu\text{m}$ 的微型过滤器 (Fuji Photo Film Co., Ltd. 的产品) 过滤, 由此制得树脂分散的黑色颜料 3。将水加入到树脂分散的黑色颜料 3 中以将颜料分散以使得颜料浓度为 10 质量%, 由此根据上述方法制得分散液以得到黑色颜料分散液 3。将所得的黑色颜料分散液 3 进行超滤以调节具有羟基的游离聚合物的含量。黑色颜料分散液 3 中颜料的含量与聚合物 A 的含量的质量比 (颜料: 聚合物 A) 为 100 : 16。

[0125] (黑色颜料分散液 4 的制备)

[0126] 借助于间歇式垂直砂磨机将 10 份炭黑、3 份聚合物 A 和 87 份离子交换水混合并且分散 3 小时。将所得的分散液离心分离, 由此将粗颗粒除去, 然后在压力下通过具有孔径 $3.0\mu\text{m}$ 的微型过滤器 (Fuji Photo Film Co., Ltd. 的产品) 过滤, 由此制得树脂分散的黑色颜料 4。将水加入到树脂分散的黑色颜料 4 中以将颜料分散以使得颜料浓度为 10 质量%, 由此根据上述方法制得分散液以得到黑色颜料分散液 4。在与黑色颜料分散液 1 中相同的条件下将所得的黑色颜料分散液 4 进行超滤以调节具有羟基的游离聚合物的含量。黑色颜料分散液 4 中颜料的含量与聚合物 A 的含量的质量比 (颜料: 聚合物 A) 为 100 : 20。

[0127] (黑色颜料分散液 5 的制备)

[0128] 借助于间歇式垂直砂磨机将 10 份炭黑、2 份聚合物 C 和 88 份离子交换水混合并且分散 3 小时。将所得的分散液离心分离, 由此将粗颗粒除去, 然后在压力下通过具有孔径 $3.0\mu\text{m}$ 的微型过滤器 (Fuji Photo Film Co., Ltd. 的产品) 过滤, 由此制得树脂分散的黑色颜料 5。将水加入到树脂分散的黑色颜料 5 中以将颜料分散以使得颜料浓度为 10 质量%, 由此根据上述方法制得分散液以得到黑色颜料分散液 5。将所得的黑色颜料分散液 5 进行超滤以调节具有羟基的游离聚合物的含量。黑色颜料分散液 5 中颜料的含量与聚合物 C 的含量的质量比 (颜料: 聚合物 C) 为 100 : 19。

[0129] (黑色颜料分散液 6 的制备)

[0130] 借助于间歇式垂直砂磨机将 10 份炭黑、2 份聚合物 D 和 88 份离子交换水混合并且分散 3 小时。将所得的分散液离心分离, 由此将粗颗粒除去, 然后在压力下通过具有孔径 $3.0\mu\text{m}$ 的微型过滤器 (Fuji Photo Film Co., Ltd. 的产品) 过滤, 由此制得树脂分散的黑色颜料 6。将水加入到树脂分散的黑色颜料 6 中以将颜料分散以使得颜料浓度为 10 质量%, 由此根据上述方法制得分散液以得到黑色颜料分散液 6。在与黑色颜料分散液 1 中相同的条件下将所得的黑色颜料分散液 6 进行超滤以调节具有羟基的游离聚合物的含量。黑色颜料分散液 6 中颜料的含量与聚合物 D 的含量的质量比 (颜料: 聚合物 D) 为 100 : 18。

[0131] < 墨的制备 >

[0132] 在将下表 1 和表 2 中示出的组分混合并且充分搅拌之后, 在压力下通过具有孔径 $1.0\mu\text{m}$ 的微型过滤器 (Fuji Photo Film Co., Ltd. 的产品) 将所得的相应混合物过滤, 由此制得墨 1 至 18。

[0133] < 游离聚合物和具有羟基的游离聚合物的定量测定 >

[0134] 根据以下方法测定每一墨中游离聚合物的含量 (质量%) 和具有羟基的游离聚合物的含量 (质量%)。结果示于表 1 和表 2 中。

[0135] 在 400,000G 和 16 小时的条件下将墨离心分离, 将上清液部分中 95% 的液体取出。此后, 将所得液体进行酸浸以取出游离聚合物。将所得的游离聚合物干燥至固体, 并且测定固体物质的数量。然后由与进料量的比例得到基于墨总质量的游离聚合物的含量。

[0136] 另外,就墨中含有 2 种聚合物的墨 2 而言,除了上述方法之外,通过进行以下方法来测定墨中具有羟基的游离聚合物的含量。即,通过本领域中本身公知的方法测量聚合物 A 的结构,并且制备 1 质量%的聚合物 A 的水溶液(标准样品)。此后,在相同条件下将以上得到的含有 1 质量%的游离聚合物的水溶液和标准样品进行红外吸收光谱测定。由对标准样品和含有游离聚合物的水溶液的红外吸收光谱测定结果进行质量转换,以得到基于墨总质量的具有羟基的游离聚合物的含量(质量%)。

[0137] 表 1

		墨								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
着色材料	黑色颜料分散液1	40.0			40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	黑色颜料分散液2		40.0							
	黑色颜料分散液3			40.0						
	黑色颜料分散液4									
	黑色颜料分散液5									
	黑色颜料分散液6									
水溶性有机溶剂	1,2-乙二醇				6.0					
	1,6-乙二醇					6.0				
	1,5-戊二醇						6.0			6.0
	1,2,6-己三醇	14.0	14.0	14.0				10.0	14.0	
	甘油									
	1,3-丙二醇									
	二甘醇									5.0
	聚乙二醇(*1)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0
表面活性剂	乙炔醇 EH(*2)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
离子交换水		43.9	43.9	43.9	51.9	51.9	51.9	47.9	45.9	46.9
多元醇中的羟基总数 [$\times 10^{-3}$ mol/100g]		310	310	310	100	100	120	220	310	120
具有羟基的游离聚合物中的羟基总数 [$\times 10^{-4}$ mol/100g]		9.4	11.7	7.0	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
对具有羟基的游离聚合物的不良介质的含量[质量%]		2.0	2.0	2.0	8.0	8.0	8.0	2.0	0.0	8.0
对具有羟基的游离聚合物的优良介质的含量[质量%]		14.0	14.0	14.0	0.0	0.0	0.0	10.0	14.0	5.0
颜料含量[质量%]		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
具有羟基的聚合物含量[质量%]		0.72	0.64	0.64	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
具有羟基的游离聚合物含量[质量%]		0.40	0.50	0.30	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
游离聚合物含量[质量%]		0.40	0.70	0.30	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
多元醇含量[质量%]		14.0	14.0	14.0	6.0	6.0	6.0	10.0	14.0	6.0
水溶性有机溶剂含量[质量%]		16.0	16.0	16.0	8.0	8.0	8.0	12.0	14.0	13.0
多元醇中的羟基总数/具有羟基的游离聚合物中的羟基总数		330	265	443	106	106	128	234	330	128
颜料含量/具有羟基的聚合物含量		19.4	21.9	21.9	8.3	8.3	8.3	13.9	19.4	8.3
具有羟基的聚合物含量/颜料含量[%]		18.0	16.0	16.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0

[0138] 在表 1 中,多元醇是指具有 OH/C 值为 0.50 以下的多元醇。

[0139] (*1) 平均分子量 :1,000

[0140] (*2) 乙炔乙二醇-环氧乙烷加合物 (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. 的产品)。

[0141]

表 2

		墨								
		10	11	12	13	14	15	16	17	18
着色材料	黑色颜料分散液1	40.0		40.0			40.0	40.0	40.0	40.0
	黑色颜料分散液2									
	黑色颜料分散液3									
	黑色颜料分散液4		40.0							
	黑色颜料分散液5				40.0					
	黑色颜料分散液6					40.0				
水溶性有机溶剂	1,2-乙二醇	4.0								
	1,6-乙二醇									
	1,5-戊二醇			6.0						
	1,2,6-己三醇		14.0		14.0	14.0				
	甘油							14.0		
	1,3-丙二醇						10.0			
	二甘醇			7.0					14.0	
	聚乙二醇(*1)	2.0	2.0			2.0	2.0	2.0	2.0	14.0
表面活性剂	乙炔醇 EH(*2)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
离子交换水		53.9	43.9	46.9	47.9	43.9	43.9	45.9	43.9	45.9
多元醇中的羟基总数 [$\times 10^{-3}$ mol/100g]		70	310	120	310	310	0	0	0	0
具有羟基的游离聚合物中的羟基 总数[$\times 10^{-4}$ mol/100g]		9.4	11.7	9.4	7.4	9.9	9.4	9.4	9.4	9.4
对具有羟基的游离聚合物的不良 介质的含量[质量%]		6.0	2.0	6.0	0.0	2.0	12.0	2.0	2.0	14.0
对具有羟基的游离聚合物的优良 介质的含量[质量%]		0.0	14.0	7.0	14.0	14.0	0.0	14.0	14.0	0.0
颜料含量[质量%]		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
具有羟基的聚合物含量[质量%]		0.72	0.80	0.72	0.76	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
具有羟基的游离聚合物含量[质量%]		0.40	0.50	0.40	0.38	0.42	0.40	0.40	0.40	0.40
游离聚合物含量[质量%]		0.40	0.50	0.40	0.38	0.42	0.40	0.40	0.40	0.40
多元醇含量[质量%]		4.0	14.0	6.0	14.0	14.0	0.0	0.0	0.0	0.0
水溶性有机溶剂含量[质量%]		6.0	16.0	13.0	14.0	16.0	12.0	16.0	16.0	14.0
多元醇中的羟基总数/具有羟基的 游离聚合物中的羟基总数		74	265	128	419	313	0	0	0	0
颜料含量/具有羟基的聚合物含量		5.6	17.5	8.3	18.4	19.4	0.0	0.0	0.0	0.0
具有羟基的聚合物含量/颜料含量[%]		18.0	20.0	18.0	19.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0

[0142] 在表 2 中,多元醇是指具有 OH/C 值为 0.50 以下的多元醇。

[0143] (*1) 平均分子量 :1,000

[0144] (*2) 乙炔乙二醇-环氧乙烷加合物 (Kawaken FineChemicals Co., Ltd. 的产品)。

[0145] < 不良介质或优良介质的确定 >

[0146] 就在墨的制备中使用的各自水溶性有机溶剂而言,确定它们是不不良介质还是优良介质。将 0.5g 10 质量%的聚合物 A、聚合物 C 或聚合物 D 的水溶液滴加到用离子交换水稀释至 50 质量%的每一水溶性有机溶剂的水溶液中,并且将溶液在室温下以封闭状态静置 4 天。此后,将静置之后的状态与初始状态作比较,以确定该水溶性有机溶剂当溶液变得混浊或观察到油性物质或沉积物的存在时是不不良介质,或者当溶液没有变化时是优良介质。结果示于表 3 中。另外,在表 3 中,不良介质由“Yes”表示,优良介质由“No 表示”。

[0147] < 水溶性有机溶剂的 OH/C 值的计算 >

[0148] 就在墨的制备中使用的各自水溶性有机溶剂而言,计算出分子中的羟基数 / 碳原子数的值 (OH/C 值)。结果示于表 3 中。另外,就聚乙二醇 (平均分子量 :1,000) 而言,不能计算出 OH/C 值,因为其具有分子量分布。

[0149] 表 3

	不良介质或优良介质的确定结果			OH/C 的值
	聚合物 A	聚合物 C	聚合物 D	
1,2-乙二醇	Yes	Yes	Yes	0.33
1,6-乙二醇	Yes	Yes	Yes	0.33
1,5-戊二醇	Yes	Yes	Yes	0.40
1,2,6-己三醇	No	No	No	0.50
甘油	No	No	No	1.00
1,3-丙二醇	Yes	Yes	Yes	0.67
二甘醇	No	No	No	0.50
聚乙二醇 (*1)	Yes	Yes	Yes	-

[0150] (*1) 平均分子量 :1,000。

[0151] < 评价 >

[0152] (渗出现象)

[0153] 将以上获得的每种墨充填入墨盒,并且将该墨盒安装在改进的喷墨记录设备“PIXUS 860i”(由 Canon Inc. 生产)的青色墨的位置。然后在进行两次头清洁操作以确保墨到达喷射口之后,将喷墨记录设备的主电源关闭。在将喷墨记录设备以该状态在室温下放置 2 周之后,在不开启主电源的情况下将记录头从设备主体中取出,同时将墨盒保持安装,并且通过显微镜观察喷射口(喷嘴)附近的情况。然后将记录头重新安装在喷墨记录设备中,开启主电源,并且进行一次头清洁操作。此后,记录喷嘴检测图案。由喷嘴的情况和喷嘴检测图案评价墨的渗出现象。渗出现象的评价标准如下。评价结果示于表 4 中。

[0154] [渗出现象的评价标准]

[0155] A:在全部喷嘴上没有观察到渗出现象,并且在喷嘴检测图案上没有识别出记录不

良。

[0156] B:在全部喷嘴的少于1%上观察到渗出现象,但在喷嘴检测图案上没有识别出记录不良。

[0157] C:在全部喷嘴的1%以上并且少于5%上观察到渗出现象,并且在一些喷嘴中的喷嘴检测图案上识别出记录不良。

[0158] D:在全部喷嘴的5%以上观察到渗出现象,并且在喷嘴检测图案上识别出记录不良。

[0159] 表 4

		墨	渗出现象
实施例	1	1	A
	2	2	A
	3	3	A
	4	4	A
	5	5	A
	6	6	A
	7	7	B
	8	8	A
	9	9	A
	10	10	B
	11	11	A
	12	12	A
	13	13	A
	14	14	A
比较例	1	15	C
	2	16	C
	3	17	C
	4	18	C

[0160] 就实施例 1 至 6、8、9 和 11 至 14 的、评价结果被定级为 A 的墨而言,根据与上述相同的步骤将针对渗出现象的评价重复进行 5 次。结果,在根据实施例 11 和 12 的墨中,出现了两次借助于该评价标准的 B 的定级。因此,根据实施例 11 和 12 的墨与根据实施例 1 至 6、8、9、13 和 14 的墨相比,抑制渗出现象的效果稍低。

[0161] (耐擦拭性)

[0162] 将以上获得的墨 1 至 3、8 和 13 的每一种充填入墨盒,并且将该墨盒安装在改进的喷墨记录设备“PIXUS 860i”(由 Canon Inc. 生产)的黑色墨的位置。此后,将 2cm×2cm 的实心打印部分和字符记录在记录介质(PB 纸,Canon Inc. 的产品)上以制备记录物。另外,每个墨点的喷射量在 30ng±10%以内。

[0163] 对于打印机驱动器而言,选择默认模式。

[0164] 纸的种类:普通纸。

[0165] 打印质量:标准。

[0166] 颜色调节 : 自动。

[0167] 在将以上获得的记录物在室温下放置 1 分钟之后,用手指将记录部分擦拭以用肉眼观察实心打印部分、字符和手指的沾污程度,由此评价墨的耐擦拭性。耐擦拭性标准如下。评价结果示于表 5 中。

[0168] [耐擦拭性的评价标准]

[0169] A :在实心打印区域和字符打印区域,记录部分的擦痕都几乎不明显,并且手指没有被弄脏。

[0170] B :实心打印区域或字符打印区域被擦去,并且手指也被弄脏。

[0171] (耐加亮性)

[0172] 将以上获得的墨 1 至 3、8 和 13 的每一种充填入墨盒,并且将该墨盒安装在改进的喷墨记录设备“PIXUS 860i”(由 Canon Inc. 生产)的黑色墨的位置。此后,将 2cm×2cm 的实心打印部分和字符记录在记录介质(PB 纸,Canon Inc. 的产品)上以制备记录物。另外,每个墨点的喷射量在 30ng±10%以内。

[0173] 对于打印机驱动器而言,选择默认模式。

[0174] 纸的种类 :普通纸。

[0175] 打印质量 :标准。

[0176] 颜色调节 :自动。

[0177] 在将以上获得的记录物在室温下放置 1 小时之后,在常规的书写压力下用黄色加亮器(highlighter)(Spot Writer, Pilot PenCo., Ltd. 的产品)将字符打印区域标记一次,由此用肉眼观察记录物和笔尖的沾污程度以评价墨的耐加亮性。耐加亮性的标准如下。评价结果示于表 5 中。

[0178] [耐加亮性的评价标准]

[0179] A :既没有观察到记录部分模糊也没有观察到白色部分沾污,并且笔尖也没有被弄脏。

[0180] B :在记录物的白色部分上没有观察到沾污,但笔尖稍微有些弄脏。

[0181] C :在记录物的白色部分上观察到沾污。

[0182] (喷射特性)

[0183] 将以上获得的墨 1 至 3、8 和 13 的每一种充填入墨盒,并且将该墨盒安装在改进的喷墨记录设备“PIXUS 860i”(由 Canon Inc. 生产)的黑色墨的位置。此后,用从 100Hz 至 1kHz、5kHz、10kHz 和 15kHz 变化的驱动频率将大小为 2cm×8cm、记录密度为 100%的实心打印部分记录在记录介质(PB 纸,Canon Inc. 的产品)上以制备记录物。另外,每个墨点的喷射量在 30ng±10%以内。

[0184] 对于打印机驱动器而言,选择默认模式。

[0185] 纸的种类 :普通纸。

[0186] 打印质量 :标准。

[0187] 颜色调节 :自动。

[0188] 肉眼观察以上获得的记录物中的实心打印图像的图像密度和不均匀情况以及在记录时喷射失败的情况,以评价墨的喷射特性。喷射特性的标准如下。评价结果示于表 5 中。

[0189] [喷射特性的评价标准]

[0190] A:在高达 15kHz 下没有出现喷射失败,并且通过在 15kHz 和 100Hz 下记录而得到的实心打印图像当彼此相比较时图像密度和不均匀度类似。

[0191] B:在高达 15kHz 下没有出现喷射失败,但是在 15kHz 下的实心打印图像当与 100Hz 下的实心打印图像相比时图像密度和不均匀情况更差。

[0192] C:在高达 10kHz 下没有出现喷射失败,但是在 15kHz 下的实心打印图像由于喷嘴喷射失败的存在和点错位的出现而不均匀。

[0193] 表 5

		墨	耐擦拭 性	耐加亮性	喷射特性
实施例	15	1	A	A	A
	16	2	A	A	A
	17	3	A	A	A
	18	8	A	A	B
	19	13	A	A	C

[0194] 尽管已经参照例举的实施方案描述了本发明,但将理解的是本发明不限于所披露的示例性实施方案。以下权利要求书的范围将给出最宽的解释,以包括所有的这类改进以及等价的结构和功能。

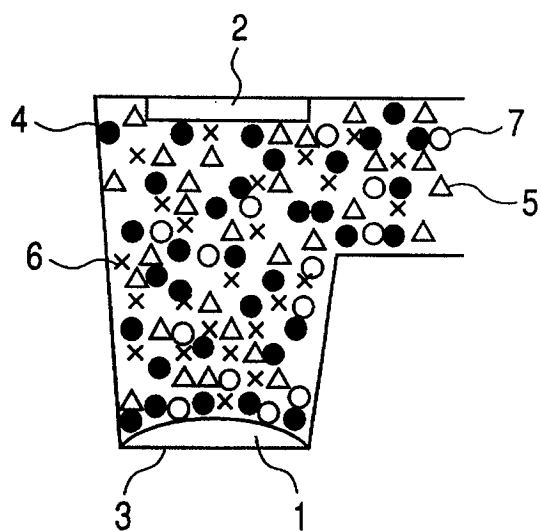


图 1A

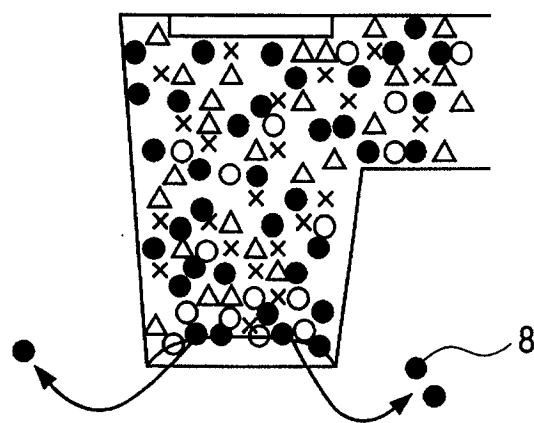


图 1B

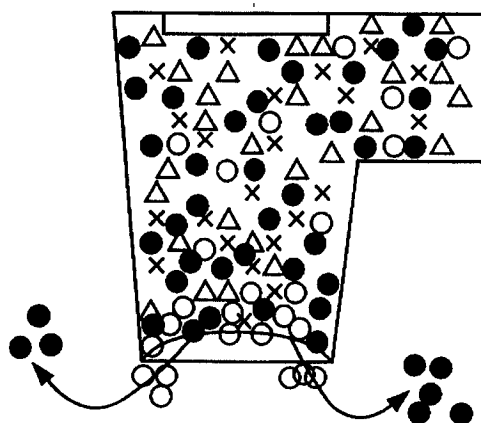


图 1C

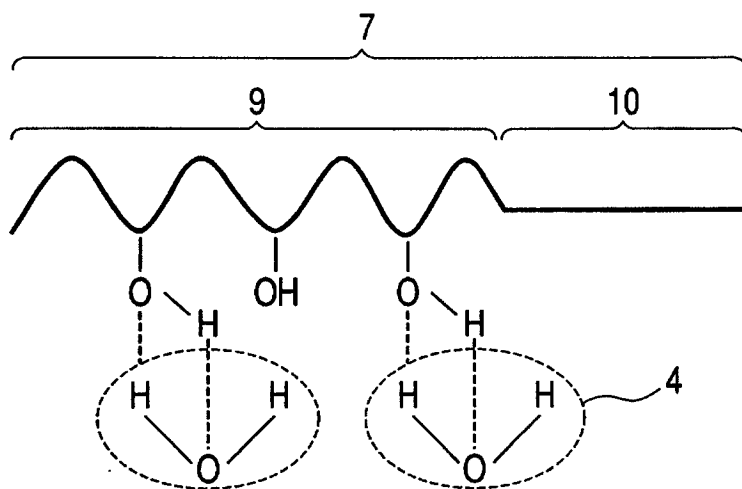


图 2A

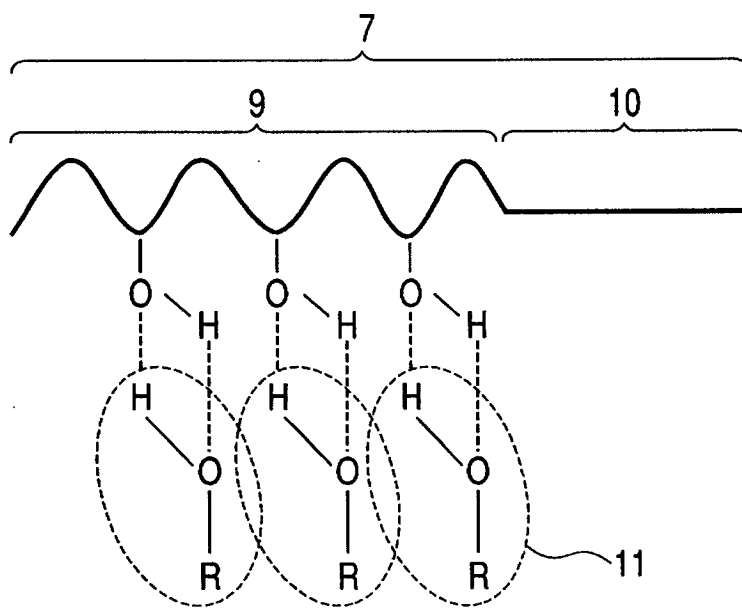


图 2B

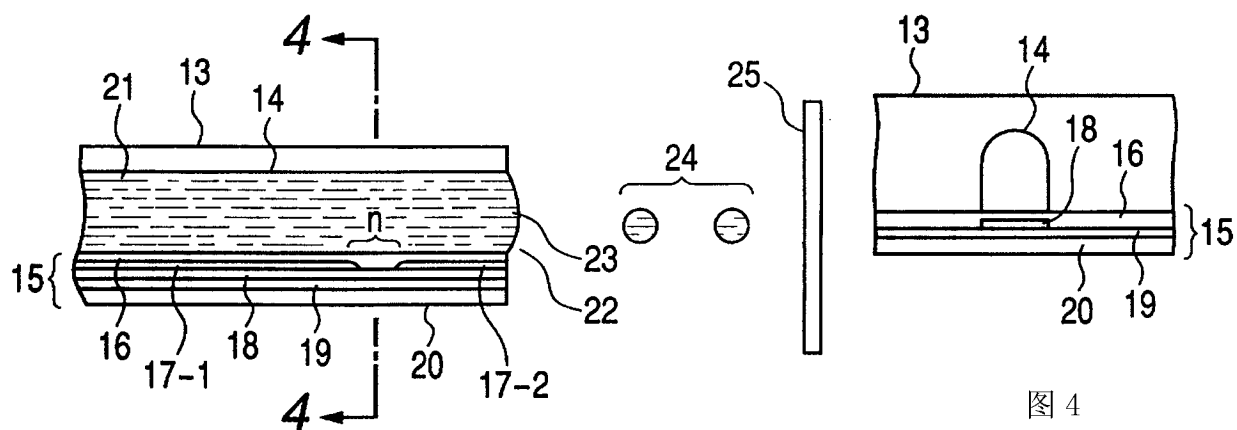


图 4

图 3

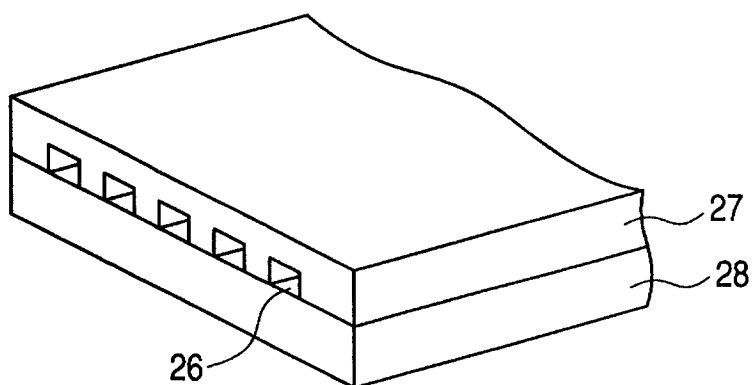


图 5

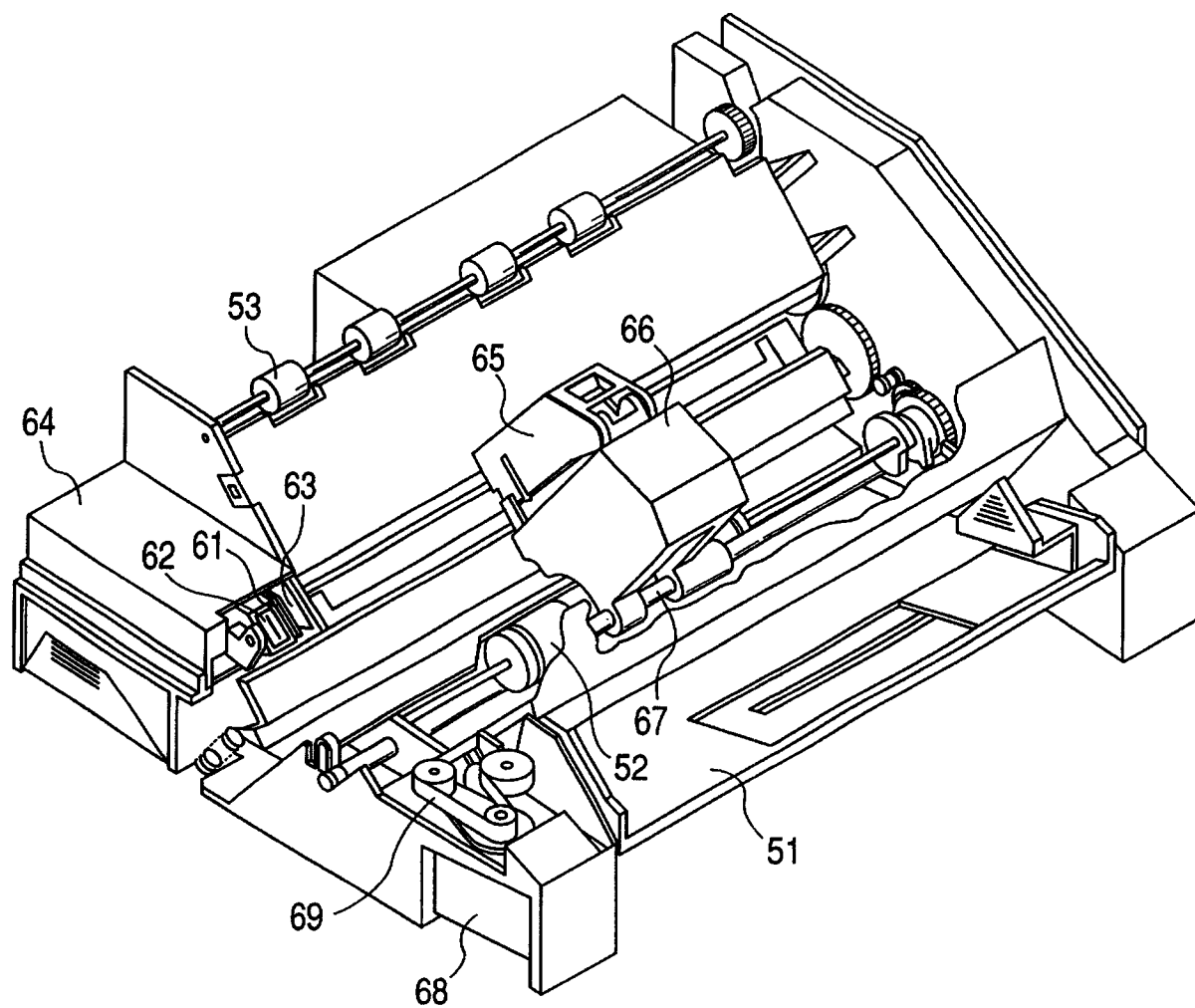


图 6

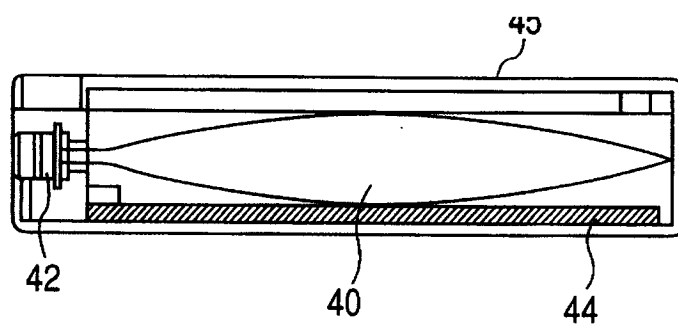


图 7

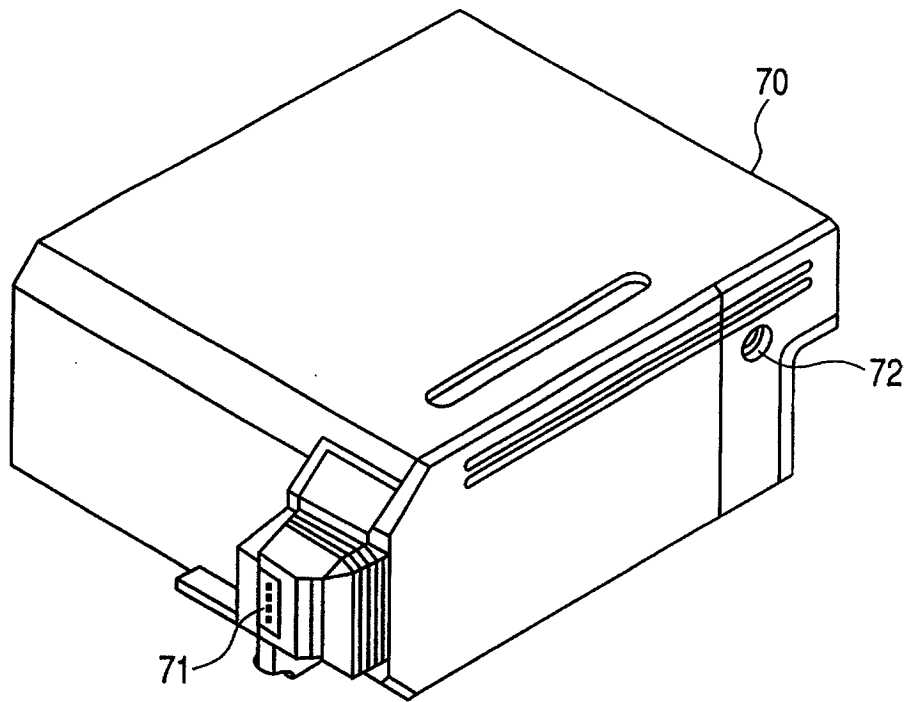


图 8

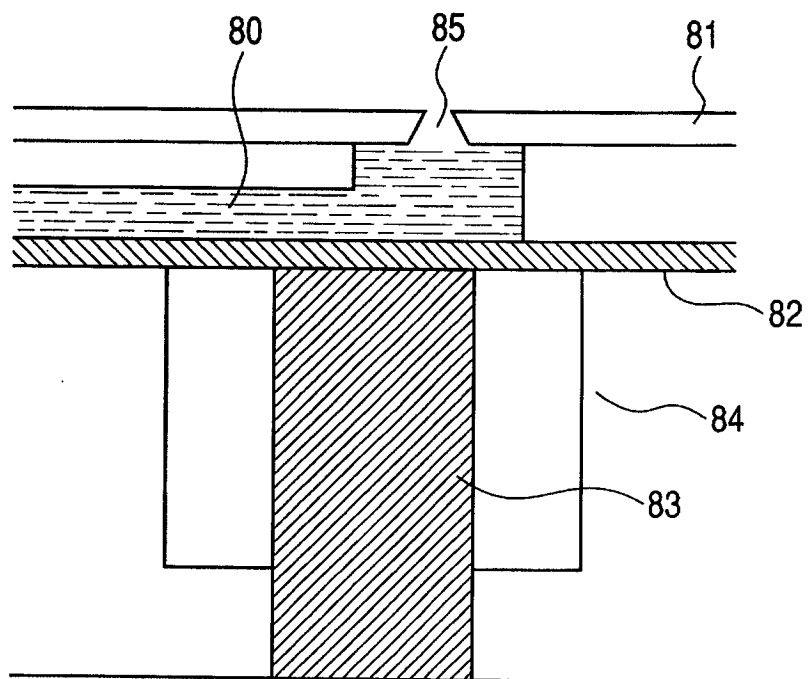


图 9