

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610150130.9

[51] Int. Cl.

C09D 11/00 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

B41J 2/175 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月2日

[11] 公开号 CN 1955232A

[22] 申请日 2006.10.27

[21] 申请号 200610150130.9

[30] 优先权

[32] 2005.10.28 [33] JP [31] 2005-314708

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番  
2号

[72] 发明人 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  
代理人 刘新宇

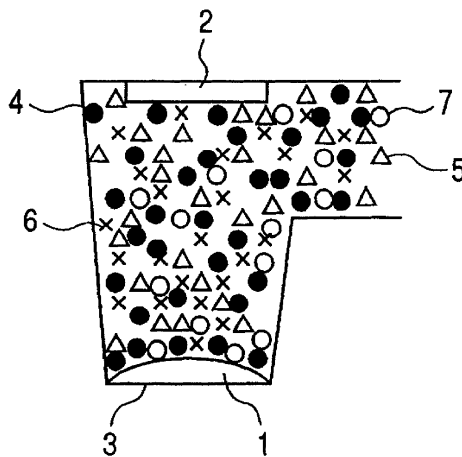
权利要求书1页 说明书31页 附图5页

[54] 发明名称

水性墨、喷墨记录方法、墨盒、记录单元和喷墨记录设备

[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度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0.50以下的多元醇。

2. 根据权利要求1所述的水性墨，其中，在该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该颜料上的聚合物的羟基总数的100倍以上。

3. 根据权利要求1所述的水性墨，其中，该具有羟基的聚合物是聚乙烯醇类聚合物。

4. 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。

5. 一种墨盒，其包括贮存墨的墨贮存部，其中该墨是根据权利要求1所述的水性墨。

6. 一种记录单元，其包括贮存墨的墨贮存部和喷射墨的记录头，其中该墨是根据权利要求1所述的水性墨。

7. 一种喷墨记录设备，其包括贮存墨的墨贮存部和喷射墨的记录头，其中该墨是根据权利要求1所述的水性墨。

8. 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选自由1,2-己二醇、1,6-己二醇、1,5-戊二醇和1,2,6-己三醇组成的组中的至少一种。

## 水性墨、喷墨记录方法、墨盒、记录单元和喷墨记录设备

### 技术领域

本发明涉及一种包含聚合物和颜料的水性墨。

### 背景技术

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

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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

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。

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。

图3是说明记录头的纵向横截面图。

图4是记录头的横向横截面图。

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。

图6是说明例举的喷墨记录设备的透视图。

图7是说明墨盒的纵向横截面图。

图8是说明例举的记录单元的透视图。

图9典型地说明了例举的记录头的结构。

## 具体实施方式

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。

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。

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。

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”。

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。

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。

根据上述机理，出现了墨中的聚合物透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。

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。

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。

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。

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透过喷射口的现象。可以抑制具有羟基的游离聚合物透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。

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。

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。

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透过喷射口的现象。

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。

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。

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透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。

### <墨>

在下文中将描述构成根据本发明的墨的组分。

（在其分子中的羟基数/碳原子数的值为0.50以下的多元醇）

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。

具有OH/C值为0.50以下的多元醇的例子包括以下化合物。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

另外，上述在常压下具有沸点为80℃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。

对在常压下具有沸点为80℃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透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。

（墨中具有羟基的游离聚合物的羟基总数）

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。

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<sup>13</sup>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。

(具有羟基的聚合物)

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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%。

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。

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。

（墨中具有羟基的游离聚合物的含量）

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。

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%）。

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 $^{13}\text{C}$ -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%）。

### ( 颜料 )

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%。

#### [炭黑]

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。

作为其具体例子，可以提及Raven: 1170、1190 ULTRA-II、1200、1255、1500、2000、3500、5000、5250、5750和7000（全部是Columbian Carbon Japan Limited的产品）；Black Pearls L, Regal: 330R、400R和660R, Mogul L, Monarch: 700、800、880、900、1000、1100、1300和1400，以及Valcan XC-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Degussa AG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）。

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。

#### [有机颜料]

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；喹吡啶酮颜料例如喹吡啶酮红和喹吡啶酮品红；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

和异吡啶酮橙；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；皮葱酮颜料例如皮葱酮红和皮葱酮橙；靛蓝颜料；缩合的偶氮颜料；硫靛蓝颜料；黄烷士酮黄；酰胺黄；喹啉酮黄；镍络偶氮黄、铜偶氮甲碱黄；Perinone Orange；葱酮橙；二葱醌基红；二噁嗪紫；等等。

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。

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。

(分散剂)

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。

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。

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。

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。

(含水介质)

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。

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。

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。

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；双羟乙基砒；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。

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。

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。

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。

（其他添加剂）

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。

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。

#### <喷墨记录方法、墨盒、记录单元和喷墨记录设备>

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。

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。

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。

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。

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。

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驱动的皮带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。

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。

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。

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。

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。

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。

### 实施例

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所有“份”和“%”的表示是指质量份和质量%。

#### <颜料分散液的制备>

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。

炭黑：比表面积 $210\text{m}^2/\text{g}$ 和DBP吸油量 $74\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑。

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。

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。

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。

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。

#### (黑色颜料分散液1的制备)

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1。将水加入到树脂分散的黑色颜料1中将以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。

（黑色颜料分散液2的制备）

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 $3.0\mu\text{m}$ 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2。将水加入到树脂分散的黑色颜料2中使得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 $3.0\mu\text{m}$ 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。

（黑色颜料分散液3的制备）

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中使得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。

（黑色颜料分散液4的制备）

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中将以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。

（黑色颜料分散液5的制备）

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中将以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。

（黑色颜料分散液6的制备）

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中将以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。

#### <墨的制备>

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。

#### <游离聚合物和具有羟基的游离聚合物的定量测定>

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。

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。

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%)。

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 [ $\times 10^3 \text{mol}/100\text{g}$ ]		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 [ $\times 10^4 \text{mol}/100\text{g}$ ]		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

在表1中，多元醇是指具有OH/C值为0.50以下的多元醇。

(\*1) 平均分子量：1,000

(\*2) 乙炔乙二醇-环氧乙烷加合物 (Kawaken Fine)

Chemicals Co.,Ltd.的产品)。

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-己二醇	4.0								
	1,6-己二醇									
	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

在表2中，多元醇是指具有OH/C值为0.50以下的多元醇。

(\*1) 平均分子量：1,000

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

#### <不良介质或优良介质的确定>

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”。

#### <水溶性有机溶剂的OH/C值的计算>

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。

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	-

(\*1) 平均分子量: 1,000。

<评价>

(渗出现象)

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。

[渗出现象的评价标准]

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。

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。

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。

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。

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

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。

(耐擦拭性)

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。

对于打印机驱动器而言，选择默认模式。

纸的种类：普通纸。

打印质量：标准。

颜色调节：自动。

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。

[耐擦拭性的评价标准]

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。

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。  
(耐加亮性)

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 $30\text{ng} \pm 10\%$ 以内。

对于打印机驱动器而言，选择默认模式。

纸的种类：普通纸。

打印质量：标准。

颜色调节：自动。

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 Pen Co.,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。

[耐加亮性的评价标准]

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。

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。

C: 在记录物的白色部分上观察到沾污。

(喷射特性)

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 $30\text{ng} \pm 10\%$ 以内。

对于打印机驱动器而言, 选择默认模式。

纸的种类: 普通纸。

打印质量: 标准。

颜色调节: 自动。

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。

[喷射特性的评价标准]

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。

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。

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。



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

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。

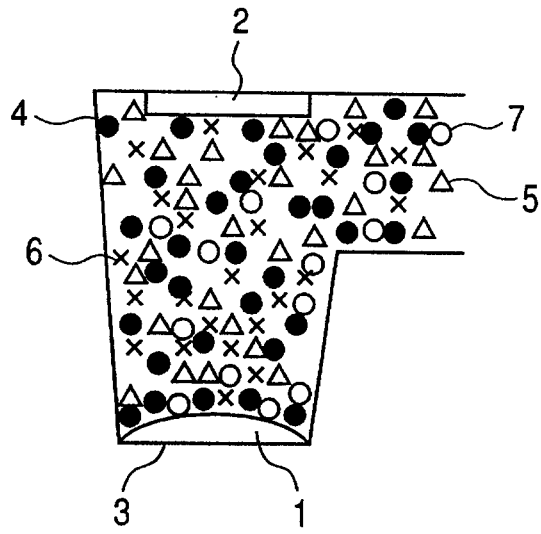


图 1A

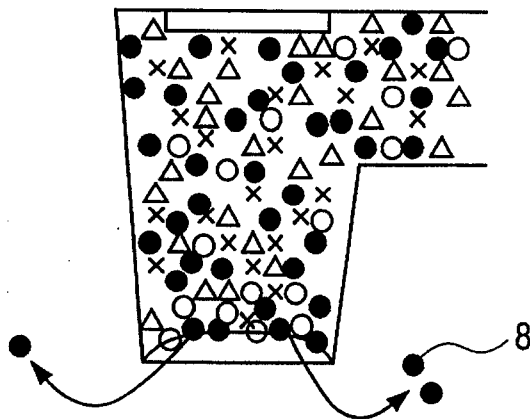


图 1B

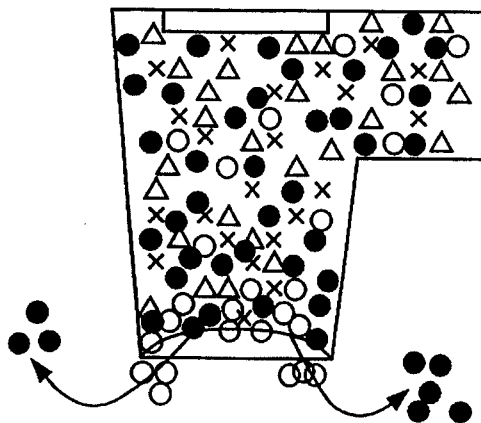


图 1C

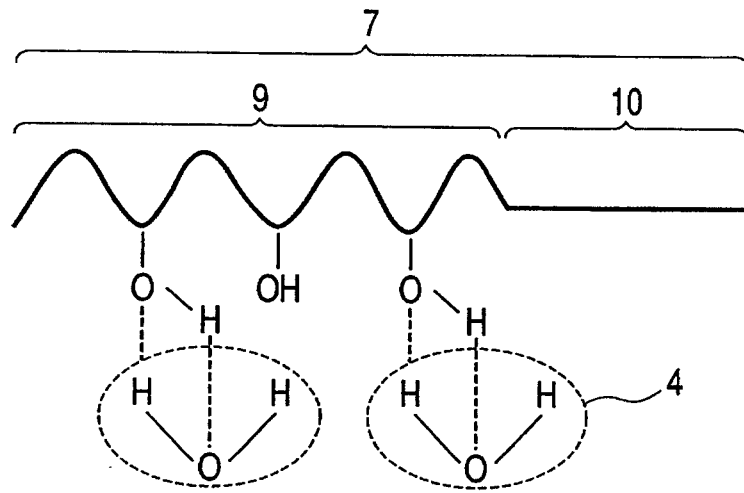


图 2A

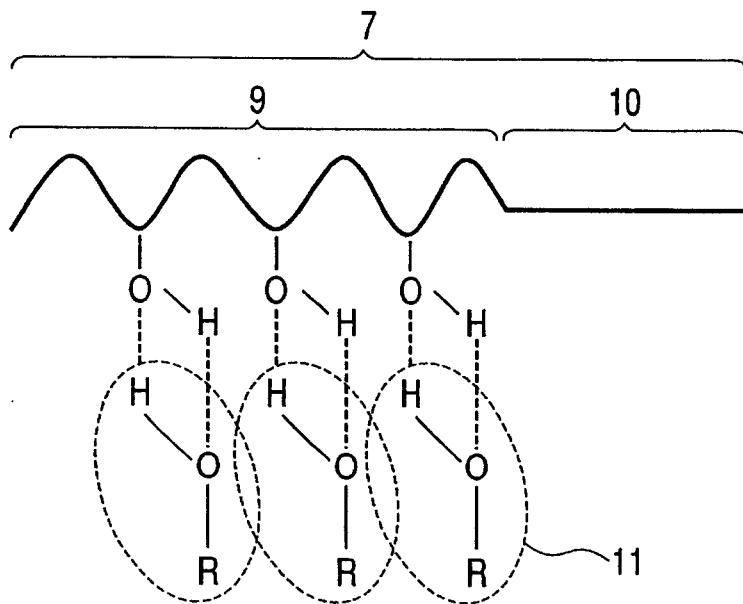


图 2B

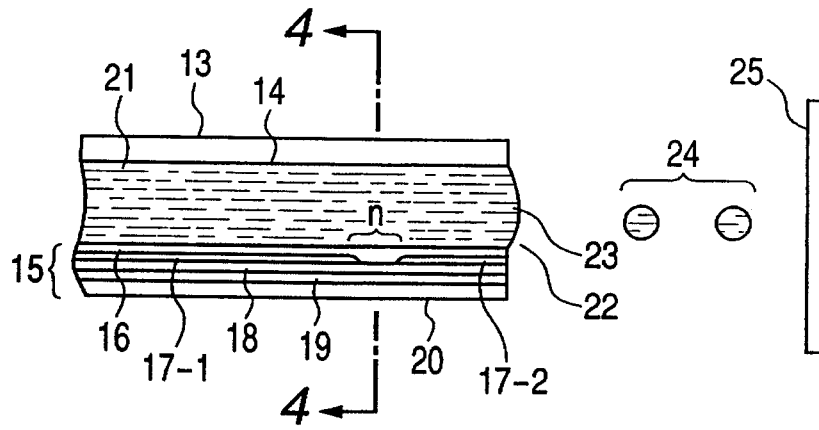


图 3

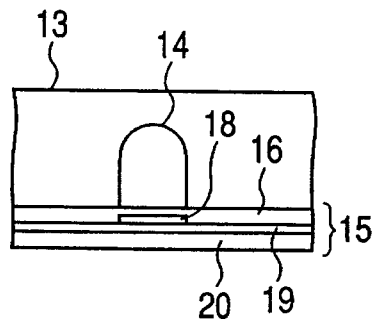


图 4

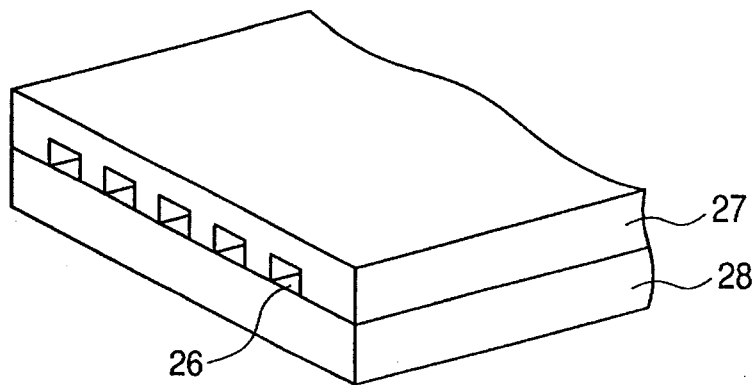


图 5

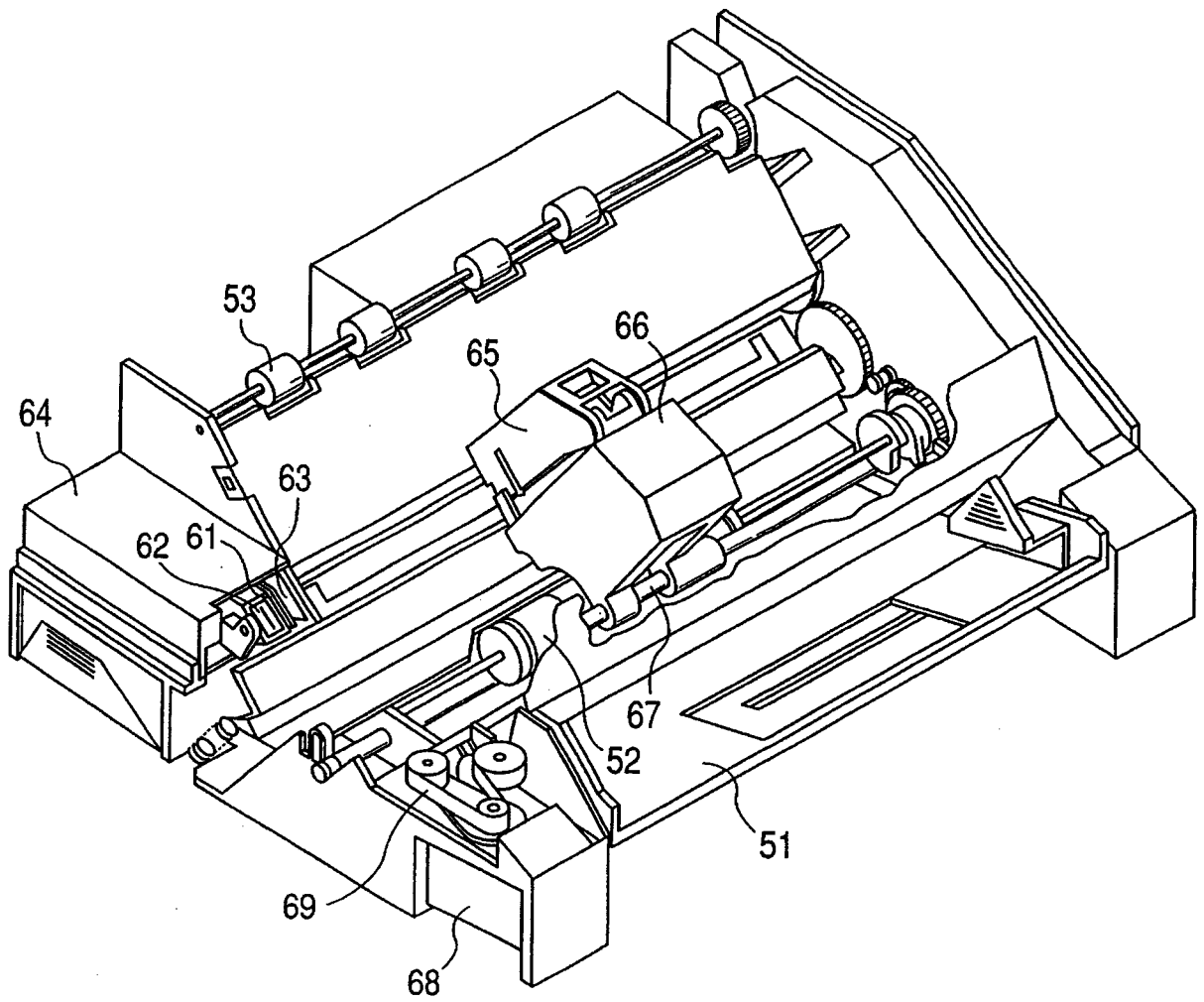


图 6

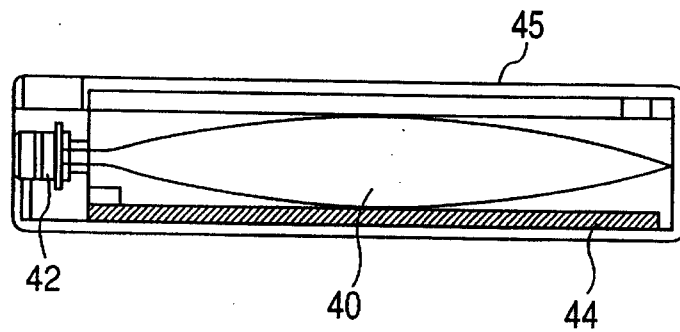


图 7

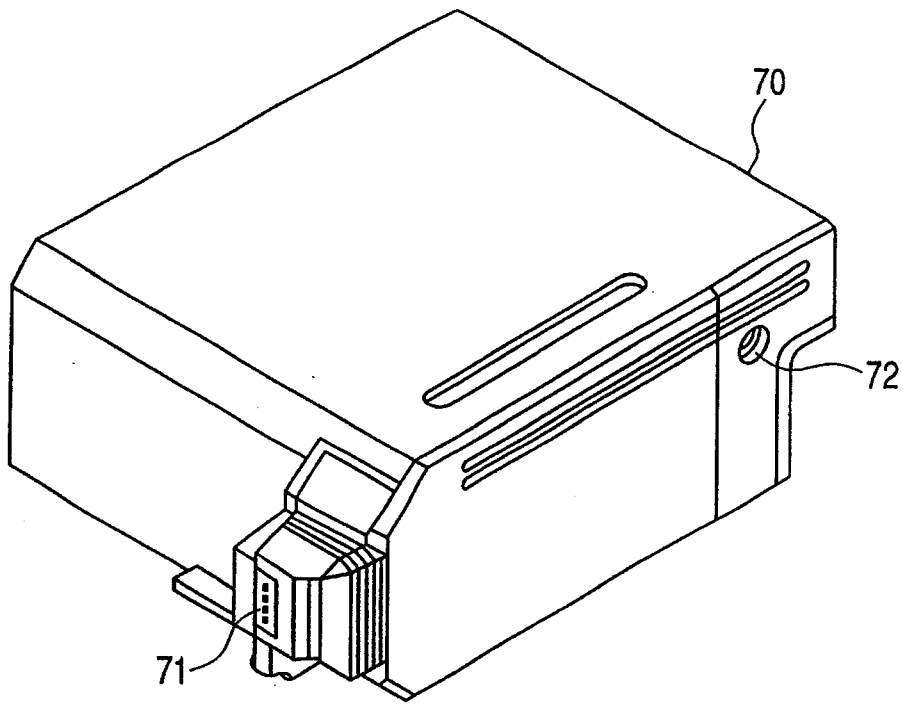


图 8

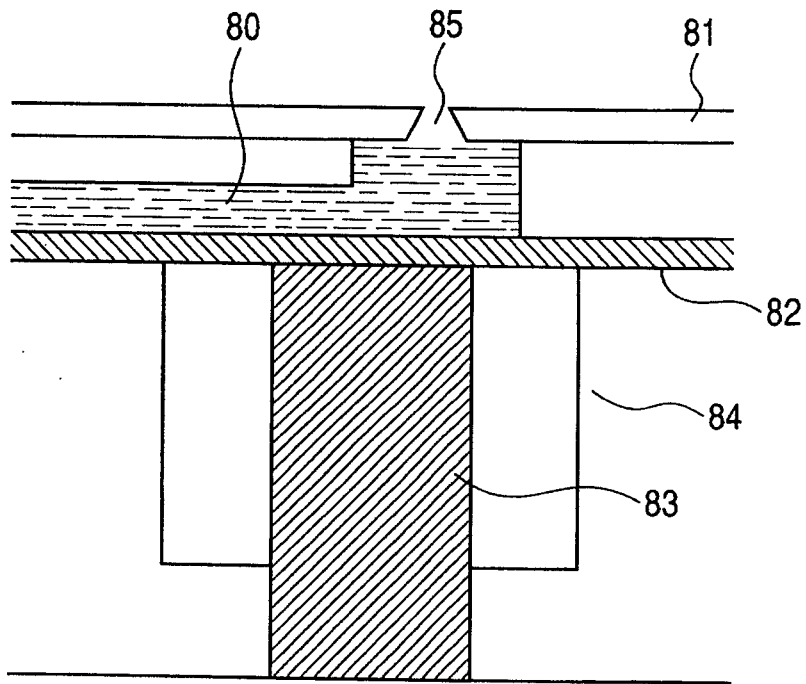


图 9