



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1840590 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200610075807.7

B41J 32/00(2006.01)

(22) 申请日 2003.02.08

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

027051/2002 2002.02.04 JP

191641/2002 2002.07.01 JP

025615/2003 2003.02.03 JP

W0 99/51690 A, 1999.10.14, 全文.

W0 01/51566 A1, 2001.07.19, 权利要求
1-39、实施例 1-14.

W0 00/05313 A1, 2000.02.03, 全文.

(62) 分案原申请数据

03102198.0 2003.02.08

审查员 邓军谋

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

专利权人 卡博特公司

(72) 发明人 真田干雄 泷泽吉久 高桥胜彦

小笠原干史 高田阳一 渡边智成

德田愉衣

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所 11277

代理人 刘新宇

(51) Int. Cl.

C09D 11/00(2006.01)

B41J 2/01(2006.01)

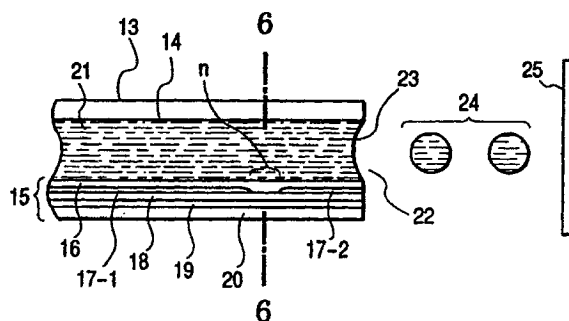
权利要求书 1 页 说明书 28 页 附图 6 页

(54) 发明名称

水性油墨、喷墨记录方法、墨盒、记录组件及
喷墨记录装置

(57) 摘要

本发明涉及水性油墨,特别是涉及适用于喷墨记录的水性油墨。该水性油墨含有在颜料粒子表面上的有机基团是化学结合的改性颜料和作为该颜料分散介质的水性介质,而所说的有机基团则含有直接地或通过其他原子团与颜料表面化学结合的官能团与离子型单体和疏水性单体的共聚物生成的反应产物。



1. 水性油墨,是含有在颜料粒子表面上化学结合有机基团的改性颜料、和作为该颜料的分散介质的水性介质的水性油墨,其特征在于,上述的有机基团含有由直接地或通过其他原子团而与颜料表面化学结合的官能团与离子型单体和疏水性单体的共聚物生成的反应产物,上述共聚物的多分散度 M_w/M_n 在 3 以下,其中, M_w :重均分子量, M_n :数均分子量。

2. 如权利要求 1 所述的水性油墨,其中,当上述油墨中存在含有未与颜料表面化学结合的上述共聚物的链段时,上述链段相对于上述链段与上述反应物的总量的比例小于 50 质量%。

3. 如权利要求 2 所述的水性油墨,其中,上述链段相对于上述链段与上述反应物的总量的比例小于 35 质量%。

4. 如权利要求 3 所述的水性油墨,其中,上述链段相对于上述链段与上述反应物的总量的比例小于 20 质量%。

5. 如权利要求 1 所述的水性油墨,其中,上述的其他原子团是苯基(2-磺乙基)。

6. 如权利要求 1 所述的水性油墨,其中,上述颜料是炭黑。

7. 如权利要求 1 所述的水性油墨,其中,上述共聚物的 M_w 为 1,000 ~ 20,000,而且其酸值或胺值为 100 ~ 500。

8. 如权利要求 1 所述的水性油墨,其中,在上述改性颜料中的有机基团相对于上述改性颜料总质量的比例为 10 ~ 25 质量%。

9. 如权利要求 1 所述的水性油墨,其中,上述改性颜料相对于上述水性油墨总质量的比例为 0.1 ~ 15 质量%。

10. 如权利要求 9 所述的水性油墨,其中,上述改性颜料相对于上述水性油墨总质量的比例为 1 ~ 10 质量%。

11. 如权利要求 1 所述的水性油墨,其中还含有在其分子内具有环氧化物链的表面活性剂。

12. 如权利要求 1 所述的水性油墨,其中,它是喷墨用的水性油墨。

13. 如权利要求 1 或 12 所述的水性油墨,其中,上述共聚物的酸值为 140 以上、200 以下。

14. 一种喷墨记录方法,其特征在于,该方法具有按喷墨法将权利要求 12 所述的水性油墨喷出的工序。

15. 一种墨盒,其特征在于,其中容纳有权利要求 1 所述水性油墨。

16. 一种记录组件,其特征在于,该记录组件具有容纳有权利要求 12 所述的水性油墨的油墨容纳部和用于将该油墨喷出的油墨喷头。

17. 一种喷墨记录装置,其特征在于,该喷墨记录装置具有容纳有权利要求 12 所述的水性油墨的油墨容纳部和用于将该油墨喷出的油墨喷头。

水性油墨、喷墨记录方法、墨盒、记录组件及喷墨记录装置

[0001] 本申请是申请日为 2003 年 2 月 8 日、申请号为 03102198.0、发明名称为“水性油墨、喷墨记录方法、墨盒、记录组件及喷墨记录装置”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及水性油墨,另外还涉及喷墨记录方法和墨盒、记录组件以及喷墨记录装置。

背景技术

[0003] 迄今为止,作为印刷油墨的着色剂,一般广泛地使用耐水性或耐光性等的牢固性优良的颜料。在喷墨记录用油墨中,为了更进一步地提高喷墨记录图像的牢固性,人们正在积极地研究采用颜料作为油墨中的着色材料的方法。

[0004] 可是,为了使用颜料作为喷墨用水性油墨中的着色材料,很重要的一点是要使颜料稳定地分散于水性介质中。一般说来,为了使颜料均匀地分散于水性介质中,一般需要使用分散剂,例如树脂分散剂。这种树脂分散剂通常由具有亲水性基团和疏水性部分的水溶性树脂构成,其中的亲水性基团用于使颜料稳定地分散于水性介质中,而其中的疏水性部用于物理地吸附在属于疏水性的颜料表面上。使用这样的颜料油墨获得的图像,由于存在树脂分散剂,因此耐摩擦性或耐标记性等方面考虑,都具有较优良的质量。

[0005] 可是,为了使高质量的喷墨记录图像能够稳定地形成,很重要的一点是要使油墨能够作为稳定的液滴从喷墨记录头的微细喷嘴中喷出。具体地说,很重要的一点是油墨不会由于例如喷墨记录头的喷嘴干燥而在该喷嘴处固化,而是进行稳定的喷墨记录。但是,利用上述的树脂分散剂将颜料分散于水性介质中的喷墨用油墨,在这一点上就存在问题。也就是说,在上述那样的油墨中,考虑到不吸附在颜料表面上而是以溶解状态存在于油墨中的树脂分散剂具有较多的量,由于这些树脂分散剂附着在喷墨记录头的喷嘴等处而会造成喷嘴堵塞的情况。

[0006] 对于上述的课题,例如在特开平 8-3498 号公报、特开平 10-195360 号公报中描述了用于改善颜料油墨的可靠性的方法。具体地说,这些公报公开了使用一种通过向炭黑粒子的表面导入水溶性基团,以一种能在不使用分散剂的条件下稳定地分散于水性油墨中的颜料(自分散性颜料)作为着色材料的油墨。

[0007] 然而,把这种使用自分散性颜料制成的水性油墨在记录介质,特别是在普通纸上进行印刷时,即便是在油墨充分干燥之后,在用力擦拭印刷面的情况下,印刷面就会被污染,这表明图像的耐摩擦性不够好。这样,在油墨中不使用树脂分散剂的方案虽然具有能够有效地将喷墨记录的可靠性进一步提高的功能,但有时却损害了喷墨记录物的某种性能。

[0008] 另一方面,特开平 9-272831 号公报公开了一种使用含有在颜料表面上化学结合有树脂的类型的自分散性颜料的喷墨用油墨及使用该油墨的喷墨记录方法。而且公开了通过将一种具有链段(A)和链段(B)的聚合物与颜料一起加热来获得该自分散性颜料的方法,其中,上述的链段(A)具有能够与颜料表面的官能团反应的反应性基团,而上述链段

(B) 则实质上不具有上述反应性基团,而且对液体介质显示出比上述链段(A) 具有更高的亲合性。

[0009] 然而,在该发明中,作为能够与颜料表面反应的聚合物,必须具有特定的官能团,因此限定了可供使用的聚合物,而且在颜料表面上也必须是能够与聚合物反应的官能团,从而限定了可供使用的颜料的种类,这是存在的问题。另外,根据本发明者们的研究,可以认为,作为制造上的问题,在不具有能与颜料表面反应的反应性基团的链段上难以具有离子性,因此难以获得在水性介质中具有足够分散性的颜料。

[0010] 另外,特开 2000-53902 公报公开了一种含有巨大分子发色团的喷墨用油墨组合物,该巨大分子发色团含有至少一个水溶性官能团和至少通过一个共价键结合的聚合物,而且上述聚合物通过求核置换或酰基化反应而与上述巨大分子发色团结合。然而,按照该发明,在聚合物中必须是胺终端或羟基终端,因此限定了可供使用的聚合物的种类,另外,虽然由于末端改性的均聚物的官能团所导致的分散作用而改善了耐摩擦性,但是因为颜料表面上的聚合物是亲水性的,溶于标记物的水或水溶性溶剂中,所以其耐标记性不够好,这是存在的问题。

[0011] 另外,特开 2000-95987 公报公开了一种含有巨大分子发色团的喷墨用油墨组合物,该巨大分子发色团含有至少一个水溶性官能团和至少通过一个共价键结合的聚合物。在该发明中的喷墨用油墨组合物含有改性的颜料粒子(巨大分子发色团),该改性的颜料粒子同时具有用于赋予水溶性而结合的官能团以及通过共价键结合的烯类聚合物链二者,在制造该组合物时,在通过共价键向颜料表面加成聚合物链的工序中,使颜料与单体在引发剂的存在下进行自由基聚合而生长成为聚合物。然而,根据本发明者们的研究,按照该方法,在单体的自由基聚合中,聚合物的分子量难以控制,另外,作为水溶性聚合物在水中的溶解性指标的酸值或胺值的控制也是困难的,除此之外,这些聚合物是否确实通过共价键与颜料表面结合尚没有搞清楚。总之,在生长过程中,聚合物的端基确实与颜料表面结合,并且不管聚合是否停止,聚合物的端基总有一部分与颜料表面结合,但是在生长过程中,有时也会由于聚合物相互间的结合而使聚合反应停止,因此,要高效地使聚合物与颜料表面结合是非常困难的,可以认为,这是在制造上存在的问题。

[0012] 另外,在 WO 01/51566 A1 公报中描述了一种使用多种分子制成的树脂结合型自分散性颜料。这种树脂结合型自分散性颜料有可能使具有离子性的水性颜料分散。但是,根据本发明者们的研究,通过使用这些树脂结合型自分散性颜料,虽然可以确保油墨对记录头的可靠性,但是对于在印刷后的图像的耐摩擦性或耐标记性,尚有改善的余地。

发明内容

[0013] 因此,本发明的目的是提供一种含有树脂结合型自分散性颜料的水性油墨,这种水性油墨能与上述自分散性颜料同等地解决喷出弯曲或润湿不喷出的问题,既具有油墨对记录头的可靠性,又能抑制在印刷后受摩擦时所引起的印迹污染,改善这种耐摩擦性(下文称为印迹污染耐摩擦性),而且,在对印刷后的图像赋予水性标记时,能够改善对印迹污染的耐标记性(下文称为印迹污染耐标记性),另外,本发明还提供使用上述的油墨进行记录的喷墨记录方法、使用上述油墨的墨盒、记录组件和喷墨记录装置。

[0014] 上述的目的可以通过下述的本发明来达到。即,本发明的一个方案中所说的水性

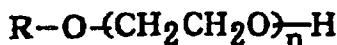
油墨是含有在颜料粒子的表面上化学结合了有机基团的改性颜料和作为该颜料的分散介质的水性介质的水性油墨,其特征在于,上述有机基团含有直接地或通过其他原子团而与颜料的表面化学结合的官能团与由离子性单体和疏水性单体形成的共聚物的反应产物。

[0015] 另外,作为该水性油墨的优选方案,可以举出下述的方案。在上述构成中,当含有不与该颜料表面结合的上述共聚物的链段存在于上述油墨中时,上述链段相对于上述链段与上述反应物总质量的比例优选小于 50 质量%,特别优选小于 35 质量%,更优选小于 20 质量%。

[0016] 另外,在上述构成的水性油墨中,优选是其他原子团为苯(2-磺乙基)基的水性油墨,以及,在上述构成中,优选是共聚物的多分散度 M_w/M_n (M_w :重均分子量, M_n :数均分子量) 在 3 以下的水性油墨。另外,在上述构成中,可以举出,颜料是炭黑的水性油墨。另外,在具有上述结构的水性油墨中,可以举出那些在用共聚物的优良溶剂洗涤的前、后,其中的改性颜料按热重分析法测得的失重率没有变化或实质上没有变化的水性油墨。另外,在上述构成中,可以举出,共聚物部分的 M_w 为 1,000 ~ 20,000,而且酸值或胺值为 100 ~ 500 的水性油墨;或者,按布里斯透氏(Bristow's)法求得的 K_a 值小于 $1.5(\text{ml}/\text{m}^2/\text{msec}^{1/2})$ 的水性油墨,或者,按布里斯透氏法求得的 K_a 值在 $0.2(\text{ml}/\text{m}^2/\text{msec}^{1/2})$ 以上的水性油墨。另外,在上述构成中,可以举出,在改性颜料中的有机基团相对于改性颜料总质量的比例为 5 ~ 40 质量%,优选为 10 ~ 25 质量%的水性油墨。另外,在上述构成中,可以举出,改性颜料相对于水性油墨总质量的比例为 0.1 ~ 15 质量%,优选为 1 ~ 10 质量%的水性油墨。另外,在上述构成中,还可以举出那些含有具备下述结构式(1) ~ (5)中任一种结构的化合物的水性油墨。

[0017] 结构式(1)

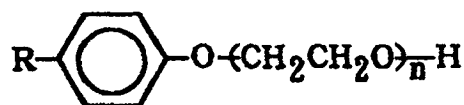
[0018]



[0019] (在上述结构式(1)中, R 表示烷基, n 表示正整数)

[0020] 结构式(2)

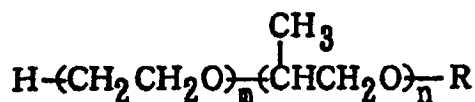
[0021]



[0022] (在上述结构式(2)中, R 表示烷基, n 表示正整数)

[0023] 结构式(3)

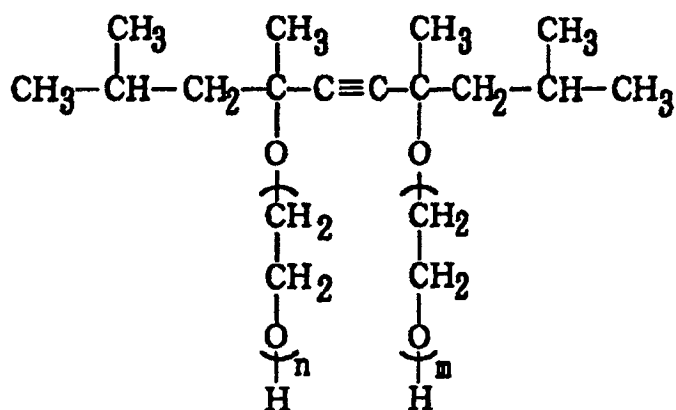
[0024]



[0025] (在上述结构式(3)中, R 表示氢原子或烷基, m 和 n 各自表示正整数)

[0026] 结构式(4)

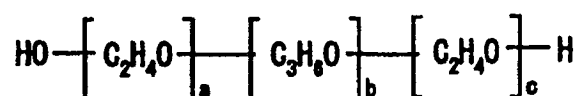
[0027]



[0028] (在上述结构式(4)中, m 和 n 各自表示正整数)

[0029] 结构式(5)

[0030]



[0031] (在上述结构式(5)中, a、b、c 各自表示正整数)

[0032] 另外,关于本发明的其他实施方案,可以举出:一种喷墨记录方法,上述的水性油墨是喷墨用的水性油墨;其特征在于,该方法具有按喷墨法将上述喷墨用水性油墨喷出的工序;另外,一种喷墨记录方法,其中,上述的喷墨法是泡沫喷墨(注册商标)法;以及该喷墨法是一种包含通过向油墨施加力学能量来将油墨喷出的工序的喷墨记录方法。

[0033] 本发明的另一个实施方案是墨盒,其特征在于,它是用于容纳具有上述任一种结构的水性油墨的墨盒。进而,本发明的另一个实施方案是一种记录组件,其特征在于,该组件具备用于容纳上述喷墨用水性油墨的油墨容纳部和用于将该油墨喷出的油墨喷头。以及,本发明的另一个实施方案是喷墨记录装置,其特征在于,该装置具备用于容纳上述喷墨用水性油墨的油墨容纳部和用于将该油墨喷出的油墨喷头。

附图说明

[0034] 图1是对实施例4中使用的颜料分散液4的颜料凝析后的试样进行热重分析的结果。

[0035] 图2是对实施例4中使用的颜料分散液4的颜料凝析后并进一步用THF洗涤处理后的试样进行热重分析的结果。

[0036] 图3是对比较例1中使用的颜料分散液13的颜料凝析后的试样进行热重分析的结果。

[0037] 图4是对比较例4中使用的颜料分散液13的颜料凝析后并进一步用THF洗涤处理后的试样进行热重分析的结果。

[0038] 图5是喷墨记录装置喷头的纵剖图。

[0039] 图6是喷墨记录装置喷头的纵横面图。

[0040] 图7是将图1所示喷头变为多路化喷头的外观立体图。

[0041] 图8是表示喷墨记录装置一例的立体图。

[0042] 图9是墨盒的纵剖图。

[0043] 图 10 是表示记录组件一例的立体图。

[0044] 图 11 是表示记录喷头结构一例的视图。

具体实施方式

[0045] 下面举出优选的实施方案更详细地说明本发明。本发明中所说的水性颜料油墨是含有通过在颜料粒子的表面上化学结合了有机基团而改性的颜料和作为该颜料的分散介质的水性介质的水性油墨,其特征在于,上述有机基团含有颜料粒子表面的官能团或导入的官能团,以及作为与该官能团结合的离子性单体与疏水性单体的反应产物的共聚物的链段。下面分别对本发明的水性颜料油墨的构成材料进行说明。

[0046] [颜料]

[0047] 作为可以在本发明的水性颜料油墨中使用的颜料,没有特殊限定,下面举出的颜料均可以使用。而且,可以按照下述方法将这些颜料改性后使用,但是,按照本发明,改性颜料相对于水性油墨总质量的比例优选为 0.1 ~ 15 质量%,更优选为 1 ~ 10 质量%。

[0048] 作为可以在黑色油墨中使用的颜料,优选为炭黑。例如,可以使用炉黑、灯黑、乙炔黑、槽法炭黑等炭黑中的任一种。具体地说,例如可以使用 Raven 7000、Raven 5750、Raven 5250、Raven 5000ULTRA、Raven 3500、Raven 2000、Raven 1500、Raven 1250、Raven 1200、Raven 1190 ULTRA-11、Raven 1170、Raven 1255(以上为 columbia chemicals 公司制);黑珍珠(Black Pearls)L、Regal 400 R、Regal 330 R、Regal 660 R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400、Monarch 2000、Valcan XC-72R(以上为 cabot 公司制);Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex 140 V、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4(以上为 degussa 制);No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100(以上为三菱化学社制)等的市售品。另外,按别的途径新制备的炭黑也可用于本发明。但是,本发明不限于这些炭黑,任一种传统公知的炭黑均可使用。另外,不限于炭黑,也可将磁铁矿、铁氧体等的磁体微粒子或钛黑等作为黑色颜料使用。

[0049] 作为有机颜料,具体地可以举出,例如:甲苯胺红、甲苯胺褐红、汉撒黄、联苯胺黄、吡唑啉酮红等的不溶性偶氮颜料;立索尔红、赫里奥枣红、颜料猩红、永久红 2B 等的可溶性偶氮颜料;茜素、标准还原蓝、硫靛褐红等来自还原染料的衍生物;酞菁蓝、酞菁绿等的酞菁系颜料;喹吖酮红、喹吖酮洋红等的喹吖酮系颜料;花红、花猩红等的花系颜料;异吲哚满酮黄、异吲哚满酮橙等的异吲哚满系颜料;苯并咪唑酮黄、苯并咪唑酮橙、苯并咪唑酮红等的咪唑酮系颜料;茈萘酮红、茈萘酮橙等的茈萘酮系颜料;硫靛系颜料;缩合偶氮系颜料;硫靛系颜料;二氧代吡咯并吡咯系颜料;黄烷士林黄、酰胺黄、奎酞酮黄、镍偶氮黄、铜甲亚胺黄、perylene 橙、葱酮橙、二葱二酚红、二噁嗪紫等。当然,不限于这些有机颜料,其他的有机颜料也可以使用。

[0050] 另外,可以把适用于本发明中的有机颜料按染料索引(C. I.)的编号表示,例如可以举出:C. I. 颜料黄-12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、97、109、110、117、120、125、128、137、138、147、148、150、151、153、154、166、168、180、185;C. I. 颜料橙-16、36、43、51、55、

59、61、71 ;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、240、254、255、272 ;C. I. 颜 料 紫 -19、23、29、30、37、40、50 ;C. I. 颜料蓝 -15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、60、64 ;C. I. 颜料绿 -7、36 ;C. I. 颜料棕 -23、25、26 等例子。

[0051] [官能团]

[0052] 在本发明的水性油墨中的颜料中,官能团直接地或通过其他原子团与颜料的表面化学结合。该官能团通过与下述的共聚物反应而构成有机基团,在此处,官能团种类的选择与载持该共聚物的官能团有关。而且,考虑到该颜料需要分散于水性介质中,官能团与共聚物的反应优选是生成那些不发生水解的化学键例如酰胺键等的反应。通过将氨基作为该官能团,并且将羧基载持在共聚物上,就能通过酰胺键将共聚物导入到颜料粒子的表面上。另外,通过将羧基作为官能团,并且将氨基载持在共聚物上,也同样地能够通过酰胺键将共聚物导入到颜料粒子的表面上。

[0053] 此处,在颜料表面上化学结合的官能团可以直接地与颜料表面结合,也可以通过其他原子团结合。但是,在向颜料表面导入分子量较大的共聚物的场合,为了避免共聚物相互间的立体障碍,优选通过其他原子团将官能团导入到颜料表面上。此处,作为其他原子团,只要是多价元素或有机基团即可,对此没有特殊限定。但是,基于上述的理由,从控制官能团与颜料表面的距离的观点考虑,优选使用例如2价的有机残基。2价的有机残基的例子包含亚烷基或亚芳基(亚苯基)等。

[0054] 更具体地说,例如在下述的实施例中,通过使颜料与氨基苯(2-磺乙基)磺反应,将氨基苯(2-磺乙基)磺酸基导入到颜料表面上,然后通过五亚乙基六胺的氨基与氨基苯(2-磺乙基)磺酸基反应,导入作为官能基的氨基。在此情况下,可以通过含有苯(2-磺乙基)基的原子团使氨基化学结合到颜料的表面上。

[0055] [共聚物]

[0056] 作为上述由离子型单体与疏水性单体构成的共聚物,优选使用例如具有阴离子性的阴离子型共聚物,或具有阳离子性的阳离子型共聚物。

[0057] 作为上述的阴离子型共聚物,可以举出由疏水性单体与阴离子型单体构成的共聚物,或者它们的盐等。作为在这时使用的代表性的疏水性单体,可以举出如下的单体,但是本发明并不限于这些单体。

[0058] 例如,这些单体有:苯乙烯、乙烯基萘、甲基丙烯酸甲酯等的甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸2-三甲基甲硅烷氧基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸对甲苯酯、甲基丙烯酸山梨醇酯、丙烯酸甲酯等的丙烯酸烷基酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯腈、丙烯酸2-三甲基甲硅烷氧基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸对甲苯酯和丙烯酸山梨醇酯等。

[0059] 作为在上述步骤中使用的阴离子型单体,可以举出如下的单体,但本发明并不限于这些单体。例如可以举出:丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸等。

[0060] 作为在本发明中所说共聚物的一个方案的由阴离子型单体与疏水性单体构成的阴离子型的共聚物,可以由选自上述举出的疏水性单体中的任何一种与选自上述举出的阴离子型单体中的至少一种或至少两种以上的单体构成。该共聚物包含嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物或它们的盐等。

[0061] 作为所说的阴离子型共聚物的酸值优选在 100 ~ 500 的范围内,而且优选使用酸值的波动范围在平均酸值的 20% 以内的共聚物。通过使酸值处于所说范围内,就能有效地抑制颜料表面的亲水性过高,从而能防止在印刷后油墨中的水和溶剂停留在颜料表面上,因此能够有效地抑制油墨在向记录介质印刷后油墨的耐标记性的发挥变慢。另外,还能有效地抑制颜料表面的亲水性过低,因此能使颜料稳定地分散于油墨中。

[0062] 另外,作为上述的盐,除了钠、锂、钾等的碱金属盐之外,还可以举出铵盐、烷基胺盐、烷醇胺盐等,这些盐可以单独使用或者将多种盐适宜地组合使用。

[0063] 上述阴离子型共聚物链段的重均分子量 (M_w) 优选在 1,000 ~ 20,000 的范围内,更优选在 3,000 ~ 20,000 的范围内。另外,共聚物的多分散度 M_w/M_n (M_w :重均分子量, M_n :数均分子量, M_w/M_n 表示共聚物的分子量分布) 优选在 3 以下。另外,关于阴离子型共聚物链段的含有量,相对于表面改性颜料,阴离子型共聚物的含有率优选在 5 质量%以上、40 质量%以下。更优选是按 10 质量%以上、25 质量%以下的比例使用。通过使共聚物的特性处于该范围内,可以同时兼顾抑制油墨的高粘度化和提高分散稳定性。

[0064] 下面说明作为在本发明中所说共聚物其他实施方案的,由阳离子型单体与疏水性单体构成的阳离子型共聚物。作为阳离子型共聚物,可以举出由下面举出的疏水性单体与阳离子型单体构成的共聚物或它们的盐等。作为代表性的疏水性单体,可以举出下面的单体,但本发明并不限于这些单体。例如可以使用:苯乙烯、乙烯基萘、甲基丙烯酸甲酯等的甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 2-三甲基甲硅烷氧基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸对甲苯酯、甲基丙烯酸山梨醇酯、丙烯酸甲酯等的丙烯酸烷基酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯腈、丙烯酸 2-三甲基甲硅烷氧基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸对甲苯酯和丙烯酸山梨醇酯等。

[0065] 作为阳离子型单体可以举出下面的单体,但本发明并不限于这些单体。具体地说,可以使用例如:烯丙胺、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸叔丁氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二乙氨基乙酯、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡啶、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺和二甲基丙烯酰胺等。

[0066] 作为阳离子型共聚物,可以举出由选自上述单体中的疏水性单体与含有阳离子型单体的至少两种以上的单体构成的嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物或它们的盐等。特别优选是阳离子型共聚物的胺值在 100 ~ 500 范围内的共聚物,并且优选是胺值的波动范围在平均胺值的 20% 以内的共聚物。所谓胺值是指用于中和 1g 试样所需要的盐酸的当量,以 KOH 的 mg 数表示。

[0067] 另外,上述所谓的盐,可以举出乙酸、盐酸、硝酸等的盐,这些盐可以单独使用或者将其多种适宜地组合使用。

[0068] 作为上述阳离子型的共聚物,优选使用重均分子量 (M_w) 在 1,000 ~ 20,000 范围内的共聚物,更优选使用重均分子量在 3,000 ~ 20,000 范围内的共聚物。另外,优选使用阳离子型共聚物链段的多分散度 M_w/M_n (重均分子量 M_w ,数均分子量 M_n) 在 3 以下的共聚物。关于这样的阳离子型共聚物在油墨中的含量,优选是相对于利用该共聚物进行表面改性的颜料粒子,其含有率在 5 质量%以上、40 质量%以下的共聚物。更优选是阳离子型共聚物的含有率在 10 质量%以上、25 质量%以下的比例范围内。通过使共聚物的特性处于该范

围内,可以同时兼顾抑制油墨的高粘度化与提高分散稳定性两方面的目的。

[0069] 另外,关于共聚物的多分散度,在多分散度过大的情况下,如果共聚物的分子量分布过宽,则难以发现由上述共聚物的分子量所带来的上述的性质,因此,共聚物分子量的分布优选处于上述范围内。

[0070] 下面举出炭黑作为例子来说明通过在颜料粒子表面上化学结合有机基团来使颜料改性的方法。按照本发明,首先使颜料粒子表面的官能团,或者向颜料粒子的表面导入官能团,然后使这些官能团,与由离子型单体和疏水性单体构成的共聚物结合,从而使该共聚物化学结合到颜料粒子表面上的方法,只要是这样的方法,在通常使用的方法中的任何方法都行,对此没有特殊限定。作为这样的方法,例如可以使用以下的方法等。

[0071] 可以使用下述的方法,例如,在炭黑等的颜料粒子表面上导入聚亚乙基亚胺等,然后通过由末端官能团具有氨基的离子型单体或疏水性单体构成的共聚物进行重氮鎇反应来使该共聚物结合在颜料粒子表面上的方法,或者通过使分子内具有氨基和羧基的共聚物进行重氮鎇反应来使该共聚物结合在炭黑等颜料粒子表面上的方法。作为其他的方法,在 WO 01/51566A1 中公开了最典型的例子。

[0072] 在上述方法中,例如,在使阴离子型共聚物化学结合到炭黑粒子表面上的场合,包含下述的 3 个工序:

[0073] 第 1 工序:通过重氮鎇反应将氨基苯(2-磺乙基)磺酸基(APSES)加成到炭黑上的工序;

[0074] 第 2 工序:将聚亚乙基亚胺或五亚乙基六胺(PEHA)加成到经过 APSES 处理的炭黑上的工序;

[0075] 第 3 工序:涂敷由疏水性单体与具有羧基的离子型单体形成的共聚物的工序。

[0076] 在上述第 2 工序中,通过使在第 1 工序中获得的在炭黑表面上化学结合的苯(2-磺乙基)磺酸基与聚亚乙基亚胺或五亚乙基六胺(PEHA)等的氨基反应来把作为在炭黑表面上化学结合的官能团的氨基导入到炭黑表面上。然后在第 3 工序中,例如使共聚物中具有离子型单体一部分的羧基的一部分与氨基反应形成酰胺键来将共聚物导入到炭黑的表面上,或者通过含有作为 APSES 残基的苯(2-磺乙基)基和 PEHA 残基的原子团来将共聚物导入到炭黑的表面上。

[0077] 另外,在上述的方法中,例如,在使阳离子型的共聚物化学结合到炭黑粒子表面上的场合,包含下述的两个工序:

[0078] 第 1 工序:通过重氮鎇反应将氨基苯(2-磺乙基)磺酸基(APSES)加成到炭黑上的工序;

[0079] 第 2 工序:涂敷由疏水性单体与阳离子型单体形成的共聚物的工序。按照上述第 1 工序导入磺酸基作为在炭黑表面上化学结合的官能团。然后在第 2 工序中,例如通过使共聚物中具有离子型单体一部分的氨基的一部分与磺酸基反应(求核置换)来将共聚物导入到炭黑的表面上,或者通过含有作为 APSES 残基的苯(2-磺乙基)基的原子团来将共聚物导入到炭黑的表面上。

[0080] [预聚物的存在]

[0081] 可是,本发明并不排除在油墨中存在一些没有在颜料表面上化学结合,但含有上述共聚物的链段(下文称为“预聚物”,据此定义也包含在颜料表面上物理吸附的链段在

内)。但是,从把本发明中所说的水性油墨的喷墨特征进一步提高的观点考虑,优选控制预聚物的量。具体地说,以上述的预聚物与在颜料表面上结合的有机基团总质量为基准,上述预聚物的比例优选小于 50 质量%,特别优选小于 35 质量%,更优选小于 20 质量%。

[0082] 在把含有较多预聚物用于喷墨记录的场合,在记录头喷出口周围的孔口面等处粘附有游离的聚合物,导致在喷出口周围产生不均匀的湿润,因此使油墨的喷出变得不规则并使喷出方向发生弯曲,从而发生油墨的射着点错位的问题。另外,在进一步继续进行连续印刷时,油墨一边从喷嘴溢出,在反复进行喷出时,在喷嘴附近的孔口面上就粘附有油墨,这样就使得,以在该喷嘴附近的油墨附着部为核心而在孔口面上形成大的油墨贮留点。在在按照该状态继续印刷的场合,应该喷出的油墨被引入到孔口上的油墨贮留点,从而产生不能喷出的被称为湿润不喷的问题。

[0083] 另外,关于在油墨对记录头的可靠性的有效范围,与颜料粒子表面化学结合的有机基团在该有机基团与该预聚物的总和中所占的比例优选在 50% 以上更优选在 65% 以上,最优选在 80% 以上。另外,该数值可以使用按照下述的方法从油墨中取出的干燥固体试样,通过对该试样进行热重分析的方法来求出。

[0084] [水性介质]

[0085] 上面说明了按上述方法获得的使含有该共聚物的有机基团与颜料表面化学结合的颜料,下面将说明作为该颜料的分散介质的水性介质。作为可用于本发明中的水性介质的例子,例如可以举出水或水与水溶性有机溶剂形成的混合溶剂。作为水溶性有机溶剂,特别优选是那些具有防止油墨干燥的效果的溶剂。

[0086] 具体地可以举出,例如:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇等碳原子数 1~4 的烷醇类;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等的酰胺类;丙酮、双丙酮醇等的酮类或酮醇类;四氢呋喃、二噁烷等的醚类;聚乙二醇、聚丙二醇等的聚亚烷基二醇类;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、二甘醇等的亚烷基含有 2~6 个碳原子的亚烷基二醇类;聚乙二醇单甲醚乙酸酯等的低级烷基醚乙酸酯;甘油;乙二醇单甲(或乙)醚、二甘醇甲(或乙)醚、三乙二醇单甲(或乙)醚等的多元醇的低级烷基醚类;N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。如上所述的水溶性有机溶剂可以单独地或作为混合物使用。另外,作为水,优选使用去离子水。

[0087] 在本发明所说的油墨中含有的上面举出的那些水溶性有机溶剂的含量没有特殊限定,但是相对于油墨的总质量,优选在 3~50 质量%的范围内。另外,在油墨中含有的水量,相对于油墨的总质量,优选在 50~95 质量%的范围内。

[0088] 另外,为了维持油墨的保湿性,也可以使用其他的保湿性固体成分,例如尿素、尿素衍生物、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷等。尿素、尿素衍生物、三羟甲基丙烷等保湿性固体成分在油墨中的含有量一般相对于油墨的总量,优选在 0.1~20.0 质量%的范围内,更优选在 3.0~10.0 质量%的范围内。

[0089] 另外,在本发明所说的油墨中,除了上述成分之外,还可根据需要,含有诸如表面活性剂、pH 调节剂、防锈剂、防腐剂、防霉剂、抗氧化剂、抗还原剂、蒸发促进剂、螯合剂等各种添加剂。

[0090] [表面活性剂]

[0091] 在本发明中,作为表面活性剂,优选使用在分子内含有例如环氧化物链(环氧乙

烷链、环氧丙烷链等)的表面活性剂。另外,作为表面活性剂的HLB(疏水-憎油平衡)值,优选在10以上,特别优选在15以上。另外,表面活性剂的添加量,需要根据油墨的组成来确定,不能一概而论,但是相对于油墨的总质量,适宜为0.1~5质量%,优选为0.3~1质量%。通过添加这样的表面活性剂,可以进一步提高颜料在本发明所说的水性油墨中的分散稳定性。另外,作为喷墨用水性油墨的特性,可以进一步提高其初始的喷出稳定性和长期的喷出稳定性。下面示出适用于本发明的表面活性剂的具体例的一部分。

[0092] 结构式(1)

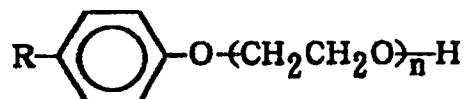
[0093]



[0094] 在上述结构式(1)中,R表示烷基,具体地是至少具有6个碳原子的直链或支链的烷基。n表示正整数,优选是10以上的整数。更具体地可以举出,例如:聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯十三烷基醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油醚等。

[0095] 结构式(2)

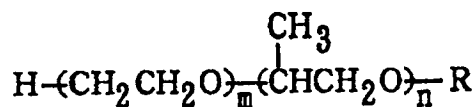
[0096]



[0097] 在上述结构式(2)中,R表示烷基,具体地是至少具有6个碳原子的直链或支链的烷基。n表示正整数,优选是10以上的整数。更具体地可以举出,例如:聚氧乙烯壬基苯基醚和聚氧乙烯辛基苯基醚等。

[0098] 结构式(3)

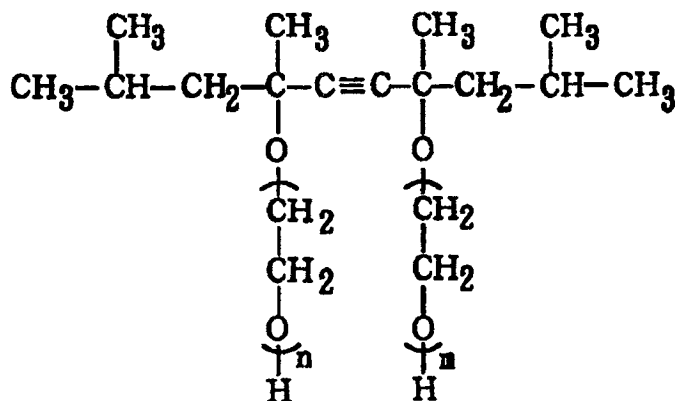
[0099]



[0100] 在上述结构式(3)中,R表示氢原子或烷基,具体地是至少具有1~6个碳原子的烷基,另外,m和n各自表示正整数,优选m+n至少是10。在上述结构式(3)中,环氧乙烷链在1分子表面活性剂中的含有率优选为10~80wt%。

[0101] 结构式(4)

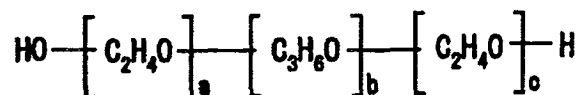
[0102]



[0103] 在上述结构式(4)中,m和n各自表示正整数。

[0104] 结构式(5)

[0105]



[0106] 在上述结构式 (5) 中, a、b、c 各自为正整数, 优选 a+b+c 至少为 10。另外, 在上述结构式 (5) 中, 环氧乙烷链在 1 分子表面活性剂中的含有率优选为 10 ~ 80wt%。

[0107] 在本发明中所说的具有上述结构的油墨, 可以使用笔记具用的油墨或喷墨用的油墨。作为喷墨记录方法, 可以举出通过向油墨施加力学能量来使液滴喷出的记录方法, 以及通过向油墨施加热能以使油墨发泡来使液滴喷出的泡沫喷射 (注册商标) 记录方法, 但是本发明的油墨特别适合于这些记录方法。

[0108] 可是, 当将本发明中所说的油墨用于上述那样的喷墨记录时, 该油墨优选具有能从喷墨记录头良好地喷出的特性。因此, 按照从喷墨记录头的喷出特性的观点考虑, 油墨的特性, 例如, 优选其粘度为 1 ~ 15mPa · s, 表面张力在 25mN/m 以上, 更优选是粘度为 1 ~ 5mPa · s, 表面张力为 25 ~ 50mN/m。

[0109] 另外, 用于表示油墨向记录介质的渗透性的尺度是按照布里斯透氏法求得的 Ka 值。即, 如以每 1m² 的油墨量 V 表示油墨的渗透性, 则从墨滴喷出开始经过规定的时间 t 后, 油墨向记录介质的渗透量 V (mL/m² = μm) 可用下述的布里斯透氏公式表示。

$$[0110] \quad V = V_r + K_a(t - t_w)^{1/2}$$

[0111] 此处, 从墨滴粘附于记录介质表面后的瞬间, 油墨的大部分被记录介质表面的凹凸部分 (记录介质表面的粗糙部分) 吸收, 但是大部分尚没有向记录介质内部渗透。这段时间为接触时间 (t_w), 在接触时间内被记录介质的凹凸部吸收的油墨量为 V_r。然后, 当油墨粘附后的时间超过接触时间时, 油墨向记录介质中的渗透量按照超过该接触时间的时间, 即, (t - t_w) 的 1/2 次方的比例增加。K_a 是该增加部分的比例系数, 它表示与渗透速度相对应的值。而且, K_a 值可以使用根据布里斯透氏法的液体运动渗透性试验装置 (例如, 商品名: 动的浸透性试验装置 S, 东洋精机制作所制) 等来测定。

[0112] 另外, 在上述本发明各实施方案所说的油墨中, 该 K_a 值优选小于 1.5 (mL/m² · ms^{1/2}), 这样可以进一步地提高记录图像的质量, 更优选是在 0.2 (mL/m² · ms^{1/2}) 以上至小于 1.5 (mL/m² · ms^{1/2}) 的范围内。即, 当 K_a 值小于 1.5 时, 油墨在向记录介质渗透过程的早期就引起了固液分离, 这样可以形成羽毛状印迹极少的高质量图像。

[0113] 另外, 在本发明中按照布里斯透氏法求得的 K_a 值是使用普通纸 [例如由佳能 (Canon) (株) 制的利用电子照相方式的复印机或页式打印机 (激光打印机) 或利用喷墨记录方式的打印机使用的 PB 纸, 或作为利用电子照相方式的复印机用纸的 PPC 用纸等] 作为记录介质测得的值。另外, 测定环境为通常的办公室环境, 例如可以认定其温度为 20 ~ 25℃, 湿度为 40 ~ 60%。

[0114] 此处, 作为本发明中所说水性油墨的效果, 可以举出以下的效果。

[0115] 首先, 作为第 1 效果, 本发明中所说的颜料, 由于含有由直接地或通过其他原子团而与其表面化学结合的官能团, 与离子性单体和疏水性单体的共聚物生成的反应物, 因此, 通过适宜地改变作为在对表面进行改性时使用的共聚物的形成材料的离子性单体与疏水性单体的共聚比率, 就可以适宜地调整改性颜料的亲水性。另外, 由于可以将所用的离子性单体与疏水性单体的种类或两者的组合进行各种变化, 因此可以向颜料表面赋予各种各样

的特性。进而,在油墨化时,通过选择用于与上述颜料组合的溶剂,也可以对作为油墨的特性进行控制。

[0116] 另外,作为第2效果,根据本发明者们研究,可以认为,当在与颜料表面结合的共聚物中适宜使用疏水性单体时,可以提高油墨的印迹污染耐标记性。下面对该耐标记性提高的理由进行说明。

[0117] 首先,当把亲水性的高分子用于颜料的表面改性时,在其固定于记录介质上之后,颜料粒子表面的高分子在纸面上发生络合作用,从而增强了颜料的凝聚力,结果就提高了油墨的印刷污染耐摩擦性。然而,可以认为,当用水溶性的标记笔在印刷后的表面擦过时,由于在颜料表面上存在的物质是亲水性的,因此,由于标记笔中的水或水性有机溶剂的作用,使得颜料粒子表面上的亲水性高分子再溶解,因此,在标记笔擦过的同时,颜料粒子就溶解出来并流出,结果就难以发现印刷污染耐标记性。

[0118] 针对这种情况,在本发明中使用的颜料包含具有与颜料表面化学结合的,由离子性单体与疏水性单体形成的共聚物的有机基团,因此,在向记录介质印刷后,由于颜料粒子表面的共聚物在纸面上的络合作用,增强了颜料的凝聚力,从而提高了在油墨固定后的印刷污染耐摩擦性。在这一点上,与使用上述经过亲水性高分子进行表面改性的颜料的油墨的情况一样。然而,由于该有机基团含有离子性单体与疏水性单体的共聚物,因此,在油墨固定的过程中当油墨中的水和有机溶剂干燥或渗透时,颜料表面上的高分子不仅发生络合,并且在印刷物的最外表面上,与颜料表面结合的共聚物按照使其疏水部朝向外侧的方式发生取向。因此,在印刷物的最外表面上,共聚物的疏水部成为取向的,从而使印刷物的表面具有疏水性。其结果,当水溶性的标记笔擦过印刷面上时,颜料粒子就难以再溶解入标记笔的油墨中的水或有机溶剂中,从而可以抑制由于标记笔的摩擦所引起的颜料粒子的流出。

[0119] [分析方法]

[0120] 下面以颜料中使用炭黑的水性颜料油墨作为例子,说明在评价本发明中所说的油墨的特性时使用的分析方法和评价方法。但是,在本发明所说油墨中使用的颜料没有特殊限定。对于在本发明中使用的其粒子表面经过改性的颜料,作为对其表面改性状态的分析方法没有特殊限定,可以使用通常认为可行的方法进行分析。优选使用由 ESCA 或 TOF-SIMS 等提出的对存在于炭黑等的颜料粒子表面上的有机基团的结合状态进行分析的方法。

[0121] 用于测定与炭黑粒子表面化学结合的有机基团的量的方法也没有特殊限定。例如可按下述方法进行。首先,通过使含有上述经过表面改性的炭黑的油墨盐析或凝析来从油墨中分离出含有被有机基团改性了的炭黑粒子的固体成分。然后为了由已按上述方法从油墨中取出的固体成分中按高纯度只分离出表面改性了的炭黑(有机基团在粒子表面上化学结合的炭黑),可以使用对于炭黑粒子表面上化学结合的共聚物的优良溶剂来洗涤从油墨中取出的炭黑等并将其干燥的方法。下面更详细地说明这些方法,包括从油墨中分离出表面改性的炭黑的方法;以分离取出并将其干燥后获得的干燥固体作为测定用试样,用来测定与表面改性的炭黑粒子表面结合的有机基团的量的分析方法;或者用来测定含有作为预聚物而存在于油墨中的某种共聚物部分的链段的量的分析方法。

[0122] 首先,在分析之前,先按下述步骤实施前处理,以制备测定用试样。通过盐析或凝析,从上面说明的含有表面改性的炭黑的油墨中获得作为沉淀物的固体成分,将此固体成分干燥,然后使用对共聚物的优良溶剂洗涤,如此进行只针对该有机基团在粒子表面上化

学结合的炭黑的提取处理。该方法按照下列一系列步骤进行：(1) 盐析或凝析；(2) 洗涤沉淀物；(3) 干燥固体；(4) 只提取表面改性的炭黑；以及 (5) 干燥。下面按顺序进行说明。

[0123] (1) 作为从油墨中将含有表面改性的炭黑的固体成分盐析或凝析出来的方法，没有特殊限定，例如可以采用：(a) 用氯化钠、氯化钾等的盐进行盐析；(b) 用硝酸或盐酸等的酸进行凝析（酸析）等的方法。这时，根据需要，作为盐析等的前处理工序，例如可以进行超滤处理等。

[0124] (2) 把通过上述盐析或凝析等获得的固体成分用纯水充分洗涤。特别是在进行步骤 (1) 中记载的 (b) 的凝析时，优选将充分洗涤的操作进行到洗涤后的滤液成为中性为止。

[0125] (3) 把按上述方法获得的洗涤后的固体成分用烘箱等充分干燥后，作为干燥固体取出。对这时的干燥条件等没有特殊限定，例如可以在 60℃ 干燥 2 小时左右。

[0126] (4) 在按上述步骤 (3) 获得的干燥固体中，除了在炭黑粒子表面上化学结合了有机基团的炭黑之外，还有可能混入了没有与炭黑粒子表面化学结合的预聚物（包含物理吸附在颜料上的物质）。因此，把在步骤 (3) 中获得的干燥固体用该共聚物的优良溶剂洗涤，以便按更高纯度取出表面改性的炭黑。在上述步骤中使用的预聚物的优良溶剂的种类随共聚物结构的不同而异，不能一概地限定，但是例如四氢呋喃（THF）等是通用性优良的溶剂。在此情况下，使用这样的优良溶剂反复地洗涤上述的干燥固体，优选反复地进行用于除去有可能混入固体成分中的某些预聚物的作业。

[0127] (5) 把通过上述那样用共聚物部分的优良溶剂洗涤，除去了预聚物后获得的固体成分，最后用烘箱等进行充分的干燥处理，使残存水分或残存溶剂挥发，获得了干燥固体试样。对干燥操作时使用的烘箱等没有特殊限定，例如可以使用市售的真空干燥机等进行干燥。另外，对干燥条件等也没有特殊限定，只要是能将残存水分或残存溶剂从上述的表面改性炭黑干燥固体中充分除去的条件即可。例如，可以在数百 Pa 以下的真空度下按 60℃ × 3 小时左右的条件进行干燥。

[0128] 把通过上述 (1) ~ (5) 一系列步骤从油墨中取出的表面改性的炭黑干燥固体作为测定用试样，通过使用热重分析法测定该试样的重量变化，就可以定量地测出在炭黑粒子表面上化学结合的有机基团的结合量。其结果，以表面改性的炭黑粒子的质量作为基准，就可以测得与该炭黑化学结合的有机基团的含有率。

[0129] 另外，把通过上述 (1) ~ (3) 一系列步骤获得的干燥固体作为测定用试样，通过使用热重分析法测定该试样的重量变化，除了能够测出与炭黑粒子表面结合的有机基团之外，还可以测出除了预聚物等油墨中的颜料之外的固体成分的量。结果就可以求出相对于油墨中所含的有机基团与预聚物的总和，有机基团所占的比例。另外，当在油墨中混合有该共聚物以外的第 2 聚合物的情况下，为了正确地算出在油墨中的有机基团相对于该有机基团与预聚物的总和所占的比例，优选单独地测出该预聚物的量。在此情况下，只要使用液相色谱法等测定在上述步骤 (4) 中获得的炭黑的洗涤液，就可以单独测出预聚物的量。

[0130] 对于通过上面说明的 (1) 盐析或凝析，(2) 洗涤沉淀物，(3) 干燥固体，(4) 单独提取出表面改性的炭黑，以及 (5) 干燥的一系列步骤获得的，只含有表面改性的炭黑的干燥固体试样中结合的有机基团的含有率的测定方法没有特殊的限定。例如，利用热重分析等方法测定按照上述步骤最终获得的充分干燥的炭黑干燥固体，就能根据测定结果获得的热重分析的失重率容易地求得。下面对这时进行的热重分析进行详细的说明。

[0131] 按上述方法测得的热重分析的失重率就是在表面改性的炭黑中导入到炭黑粒子表面上的有机基团的含有率。即,所说热重分析的失重率可按下述公式求出,但是,在热重分析前必须用高分子物质的优良溶剂洗涤,以单独提取出表面改性的炭黑,称取如此获得的干燥固体试样的重量,然后将其升温至 100 ~ 700℃ 以进行热重分析,在该热重分析中由于与炭黑粒子表面结合的有机基团的解吸或燃烧等造成的失重相对于上述干燥固体试样重量的比例就是上述的热重分析失重率。

[0132] 热重分析失重率 = $A/B \times 100(\%)$

[0133] A = 热重分析中当温度从 100℃ 升至 700℃ 时的失重量

[0134] B = 热重分析前的试样重量

[0135] 对上述进行热重分析时的分析条件等没有特殊限定,只要在前处理和升温速度等方面按照通常的条件进行测定即可。作为测定装置,可以使用例如由 METTLER TOLEDO 社制的 TGA 热重测定装置、TGA 851e/SDTA 等。

[0136] 另外,使用上述热重分析失重率的测定方法,可以获知在本发明的水性颜料油墨中含有的表面改性的炭黑等颜料中,用于表面改性的物质与颜料粒子的结合状态。即,在作为本发明中使用的颜料例如炭黑粒子的表面上,有机基团是通过化学作用结合的。因此,在炭黑粒子表面上的有机基团在使用上述高分子物质的优良溶剂洗涤后也不会洗脱,而是稳定地结合在炭黑粒子的表面上,因此,不管是否有上述的提取处理,热重分析的失重率都显示几乎相同的数值。与此不同,对于通常使用的树脂分散型的颜料,作为分散剂使用的水溶性树脂与炭黑(颜料)不是化学结合的,因此,当以用于分散的树脂的优良溶剂洗涤时,树脂就被洗脱了,所以,在进行上述提取处理时与不进行上述提取处理时获得的热重分析失重率就有很大的差异。

[0137] 因此,适用于本发明中的改性树脂,在使用该共聚物的优良溶剂洗涤的前、后进行热重分析时,其失重率是没有变化的或者是实质上没有变化的。此处,所谓在洗涤的前、后进行热重分析时获得的失重率实质上没有变化,是指在洗涤前、后获得的失重率之差例如在 5% 以内。

[0138] 除了使用上述的热重分析法之外,还有用于调查颜料粒子表面与在表面改性时使用的物质的结合状态的调查方法。例如,下述的方法也是优选的,即,把按上述方法对本发明中使用的表面改性的炭黑进行盐析或凝析后再经过干燥而获得的炭黑干燥固体作为测定用试样,通过将 TG-GC-MS(热重分析-气相色谱-质谱)、TOF-MS(飞行时间型质量分析装置)、TOF-SIMS(飞行时间型二次离子质量分析)等组合起来对上述试样进行分析的方法。利用这些方法,可以详细地获知炭黑的干燥固体试样与用于表面改性的物质的结合状态(吸附能的测定),以及在炭黑的干燥固体试样中结合的有机基团的组成、分子量分布及其结合单元。下面示出可用于这样的分析的具体装置的一例。

[0139] • TG-DTA :ThermoPlus TG8120(理化学电气社制)

[0140] • GC :HP6890(惠普公司制)

[0141] • MS :JMS-AMII(日本电子制)

[0142] • TOF-MS :岛津 MALDI-TOFMSAXIMA-CFR(岛津制作所制)

[0143] • TOF-SIMS :PHITRFTII(ULVAC-PHI 公司制)

[0144] 具有以上结构的本发明的水性颜料油墨在用于喷墨记录时特别有效。作为喷墨记

录方法,可以举出向油墨施加力学能量以使油墨喷出的记录方法,以及向油墨施加热能,通过油墨发泡来使油墨喷出的喷墨记录方法,但在这些喷墨记录方法中,特别适合使用本发明的水性颜料油墨。

[0145] 记录方法、记录组件、墨盒及记录装置

[0146] 下面说明在使用上述本发明的水性颜料油墨进行记录时适合使用的本发明中所说的喷墨记录装置的一例。首先,在图 5 和图 6 中示出了作为利用热能的喷墨记录装置的主要部分的喷头结构的一例。图 5 是沿着油墨流路的喷头 13 的剖面图,图 6 是沿图 5 的 A-B 线的剖面图。喷头 13 由具有允许油墨通过的流路(喷嘴)14 的玻璃、陶瓷、二氧化硅或塑料板等与发热元件基板 15 粘接在一起而构成。发热元件基板 15 使用由二氧化硅、氮化硅、碳化硅等形成的保护层 16;由铝、金、铝-铜合金等形成的电极 17-1 和 17-2;由 HfB₂、TaN、TaAl 等高熔点材料形成的发热电阻层 18;由二氧化硅、氧化铝等形成的蓄热层 19;由硅、铝、氮化铝等散热性良好的材料形成的基板 20 构成。

[0147] 当向上述喷头 13 的电极 17-1 和 17-2 施加脉冲电信号时,发热元件基板 15 的 n 表示的区域迅速发热,在与该表面接触的油墨 21 中产生气泡,气泡的压力使弯液面 23 突出,从而使油墨 21 通过喷头的喷嘴 14 喷出,由于喷出孔口 22 的作用使油墨成为油墨小滴 24 并向被记录材料 25 飞翔。图 7 中示出的是使图 5 所示的喷头成为多路并列的多路喷头的一例的外观图。该多路喷头由具有多路喷嘴 26 的玻璃板 27 与图 5 中说明的同样的发热头 28 粘接在一起而构成。

[0148] 图 8 中示出了由该喷头组装而成的喷墨记录装置的一例。在图 8 中,61 是作为擦拭构件的刮片,它的一端被刮片保持构件夹持固定,成为悬臂的状态。刮片 61 配置在与由记录头 65 记录的区域相邻接的位置,另外,在图示例子的场合,刮片 61 按照在记录头的移动途径中突出的状态被保持着。

[0149] 62 是记录头 65 的突出口面的盖子,它配置在与刮片 61 相邻接的原始位置,沿着与记录头 65 的移动方向相垂直的方向移动,与油墨喷出口面接触,具有可以进行加盖的结构。另外,63 是设计成与刮片 61 相邻接的油墨吸收体,它与刮片 61 同样地按照在记录头 65 的移动途径中突出的状态被保持着。喷出恢复部 64 由上述刮片 61、盖子 62 和油墨吸收体 63 构成,喷出口面上的水分、尘埃等被刮片 61 和油墨吸收体 63 除去。

[0150] 65 是记录头,它具有产生喷出能量的结构,朝着与配备有喷出口的喷出口面相对向的被记录材料将油墨喷出以进行记录。66 是滑架,用于搭载记录头 65 并使记录头 65 移动。滑架 66 与导轴 67 按照可以滑动的方式相配合,滑架 66 的一部分与由马达 68 驱动的传动带 69 相接触(图中未示出)。借此可使滑架 66 能沿着导轴 67 移动,并能在由记录头 65 记录的区域及与其邻接的区域内移动。

[0151] 51 是用于插入被记录材料的给纸部,52 是由图中未示出的马达驱动的送纸辊。借助于这样的结构,使被记录材料向面对记录头 65 的喷出口面的位置给纸,而在进行记录时,向着配备排纸辊 53 的排纸部排纸。按照以上的结构,记录头 65 在记录结束时就返回到其原始位置,而喷出恢复部 64 的盖子 62 则从记录头 65 的移动途径退避,但刮片 61 却突出到该移动途径中。结果使得记录头 65 的喷出口被擦拭。

[0152] 另外,当盖子 62 与记录头 65 的喷出面接触以进行加盖时,盖子 62 移动,以便突出到记录头的移动途径中。当记录头 65 由原始位置向记录开始位置移动时,盖子 62 和刮片

61 处于与上述擦拭操作时的位置相同的位置。其结果,即使是在移动时,记录头 65 的喷出口面也被擦拭。上述记录头向原始位置的移动不仅在记录结束时或喷出恢复时才进行,而且在记录头为了记录而在记录区域内移动时,也会按照规定的时间间隔向着与记录区域相邻接的原始位置移动,伴随这种移动,也进行上述的擦拭操作。

[0153] 图 9 示出的是用于向记录头供给油墨的构件,例如用于容纳通过管子供给油墨的墨盒。图中,40 是用于容纳供给用油墨的油墨容纳部,例如油墨袋,在其前端设置有橡胶制的塞子 42。通过将一枚针(未示出)插入该塞子 42 中,就可以将油墨袋 40 中的油墨向喷头供给。44 是用于接纳油墨的吸收体。作为油墨容纳部而与油墨接触的表面优选由聚烯烃,特别优选由聚乙烯形成。

[0154] 作为适用于本发明的喷墨记录装置,不限于上述那样喷头与墨盒为分体式的装置,象图 10 所示那样的一体式装置也适合使用。在图 10 中,70 是记录组件,其中,用于容纳油墨的油墨容纳部具有如下的结构,例如,将油墨吸收体收纳于其中,该油墨吸收体中的油墨通过具有多个孔口的喷头部 71 成为油墨滴喷出。按照本发明,优选使用聚氨酯作为油墨吸收体的材料。另外,不使用油墨吸收体而是将油墨容纳部制成一种在其内部装有弹簧的油墨袋形式的结构也可以。72 是用于使墨盒内部与大气连通的大气连通口。该记录组件 70 是一个可用于更换图 8 所示的记录头 65 的组件,它相对于滑架 66,能够装卸自如。

[0155] 下面举出利用力学能量的喷墨记录装置的一个优选例子,该记录装置具备设有多个喷嘴的喷嘴形成基板、由面对喷嘴配置的压电材料与导电材料构成的压力发生元件、充满该压力发生元件周围的油墨、通过施加电压而使压力发生元件变位,从而使油墨的小液滴按要求从喷嘴喷出的喷墨记录头。图 11 示出了作为该记录装置的主要部分的记录头结构的一例。

[0156] 该记录头由下述单元构成:与油墨室(未示出)连通的油墨流路 80、用于喷出所需体积的墨滴的孔口板 81、用于向油墨直接施加压力的振动板 82、与该振动板 82 连接并在接受电信号时变位的压电元件 83、用于指示和固定孔口板 81 和振动板 82 的基板 84。

[0157] 在图 11 中,油墨流路 80 由感光性树脂等形成;孔口板 81 由通过对不锈钢、镍等的金属进行电铸加工或压力加工而开孔的喷出口 85 形成;振动板 82 由不锈钢、镍、钛等的金属薄片和高弹性树脂薄片等形成;压电元件 83 由钛酸钡、PZT 等的电介质材料形成。具有如上结构的记录头向压电元件 83 施加脉冲电压,使其发生变形应力,该能量就促使与压电元件 83 连接的振动板变形,因此向油墨流路 80 内的油墨垂直地加压,使油墨滴(未示出)从孔口板 81 的喷出口 85 喷出,从而进行记录的动作。这样的记录头可以组装在与图 8 所示同样的喷墨记录装置中使用。喷墨记录装置的详细动作可以与上述同样地进行。

[0158] [实施例]

[0159] 下面举出实施例和比较例来具体地说明本发明,但是在不超出本发明要旨的范围内,本发明不受下述实施例的限定。应予说明,本文中的“部”和“%”,如无特别声明,皆是以质量为基准。

[0160] (颜料分散液 1 的制备)

[0161] 将比表面积为 220g/m^2 , DBP 吸油量为 $112\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑 500g、氨基苯(2-磺乙基)砒(APSES) 45g、蒸馏水 900g 投入反应器中,在 55°C 保温,以 300rpm 的旋转数搅拌 20 分钟。然后在 15 分钟内滴下 25%浓度的亚硝酸钠 40g,进而加入蒸馏水 50g。然后在 60°C

保温的条件下反应 2 小时。将所获的反应产物用蒸馏水稀释并将其取出,将其调整到固体成分的浓度为 15%。然后对其进行离心分离处理和除去杂质的纯化处理。将如此制成的分散液作为使上述 (APSES) 的官能团与炭黑结合的分散液。将该分散液称为 A1。

[0162] 然后,为了求出在该分散液 A1 中与炭黑结合的官能团的摩尔数,用探针式钠电极测定分散液中的钠离子浓度,将所获的值换算成每单位炭黑粉末的值,就可求出与炭黑结合的官能团的摩尔数。然后,将原先配制好的固体成分为 15% 的分散液 A1 滴下到五亚甲基六胺 (PEHA) 溶液中。这时,一边在室温下强烈搅拌 PEHA 溶液,一边在 1 小时内滴下分散液 A1。这时所用的 PEHA 的浓度为原先测得的 Na 离子摩尔数的 2 ~ 3 倍,而溶液量则与分散液 A1 等量。接着,将该混合物搅拌 48 小时,然后进行除去杂质的纯化处理,最后获得了与五亚乙基六胺 (PEHA) 结合的固体成分为 10% 的分散液。将该分散液称为 B1。

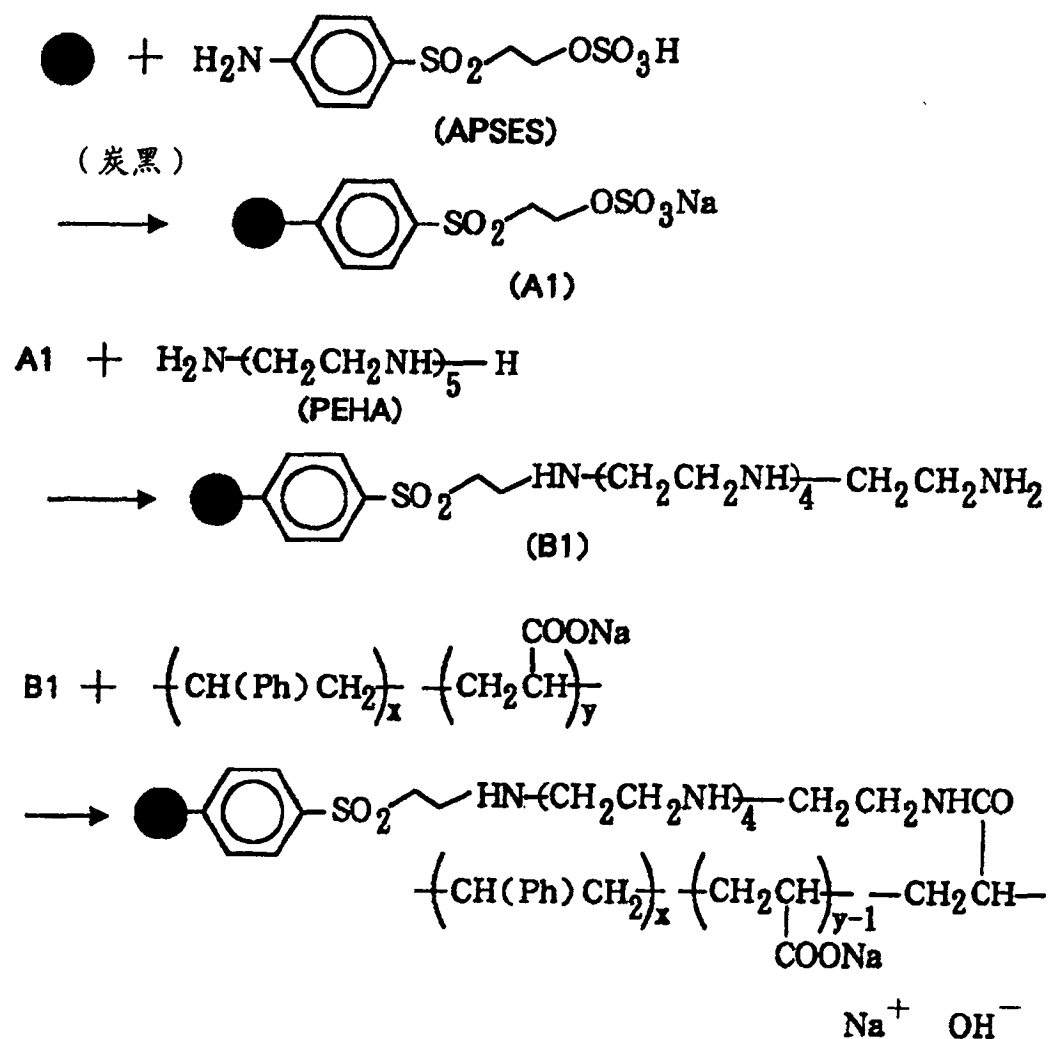
[0163] 然后按如下步骤制备作为共聚物的苯乙烯-丙烯酸树脂。首先,称取 190g 重均分子量为 15,000,酸值为 140,多分散度 M_w/M_n (重均分子量 M_w ,数均分子量 M_n) 为 1.5 的苯乙烯-丙烯酸树脂,向其中加入 800g 的蒸馏水,再加入为了中和树脂所需要的 NaOH,搅拌以使其溶解,从而制得苯乙烯-丙烯酸树脂的水溶液。

[0164] 然后在搅拌下向上述的苯乙烯-丙烯酸树脂水溶液中滴下 1500g 原先配制好的固体成分为 10% 的分散液 B1。接着将该分散液 B1 与苯乙烯-丙烯酸树脂水溶液的混合物转移入一个派勒斯 (注册商标) 玻璃的蒸发皿中,在 150℃ 加热 15 小时以使溶液蒸发,然后将蒸发干燥物冷却至室温。

[0165] 然后用分散机将该蒸发干燥物分散于已用 NaOH 调整至 $\text{pH} = 9.0$ 的蒸馏水中,接着,在搅拌下添加 1.0M 的 NaOH,以将 pH 调整至 10 ~ 11。然后进行脱盐和除去杂质的纯化以及除去粗大粒子,获得了颜料分散液 1。所获颜料分散液 1 的物性值:固体成分为 10%、 $\text{pH} = 10.1$ 、平均粒径为 130nm。下面示出在上述的颜料分散液 1 中含有的由有机基团与炭黑粒子表面化学结合的改性颜料的合成方案。

[0166] 改性颜料的合成方案

[0167]



[0168] (颜料分散液 2 ~ 7 的制备)

[0169] 除了使用下面表 1 示出的共聚物之外,其余与上述颜料分散液 1 同样地制备了颜料分散液 2 ~ 7。所获分散液的物性一并示于表 1 中。

[0170] 表 1:颜料分散液 2 ~ 7 的形成材料和物性

[0171]

颜料分散液	共聚物				颜料分散液的物性		
	材料	Mw	酸值	多分散度	固体成分 (%)	pH	平均粒径 (nm)
2	苯乙烯-丙烯酸树脂	10000	480	1.6	10.5	9.5	155
3	苯乙烯-丙烯酸树脂	4000	480	1.8	11.0	9	145
4	苯乙烯-丙烯酸树脂	8000	170	1.8	10.5	10	134
5	丙烯酸乙酯-丙烯酸树脂	3000	200	1.9	10.5	10	164
6	甲基丙烯酸正丁酯-丙烯酸树脂	10000	140	1.7	10.5	10	144
7	丙烯酸乙酯-苯乙烯-丙烯酸树脂	7000	140	1.7	10.0	10	144

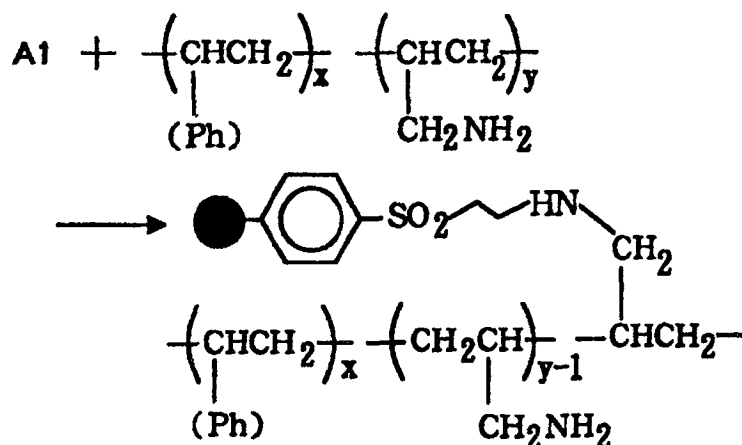
[0172] (颜料分散液 8 的制备)

[0173] 按照与上述颜料分散液 1 的制备中记载的方法相同的方法制备分散液 A1。然后使固体成分为 15% 的 A1 与苯乙烯-烯丙胺共聚物(胺值 200, 分子量 10,000, 多分散度(Mw/Mn) 1.8) 反应, 接着进行脱盐、除去杂质的纯化和除去粗大粒子, 获得了颜料分散液 8。

[0174] 所获颜料分散液 8 的物性值: 固体成分为 11%, pH = 5.5, 平均粒径为 120nm。下面示出颜料分散液 8 中含有的由有机基团与炭黑粒子表面化学结合的改性颜料的合成方案。

[0175] 改性颜料的合成方案

[0176]



[0177] (颜料分散液 9 的制备)

[0178] 除了使用胺值 450, 分子量 4,000, 多分散度 1.8 的苯乙烯-烯丙胺共聚物之外, 其余与颜料分散液 8 的制备同样地制备颜料分散液 9。

[0179] 所获颜料分散液 9 的物性值: 固体成分为 10%, pH = 4.5, 平均粒径为 142nm。

[0180] (颜料分散液 10 的制备)

[0181] 除了使用重均分子量 5,000, 酸值 140, 多分散度 M_w/M_n (重均分子量 M_w , 数均分子量 M_n) 2.5 的苯乙烯-丙烯酸树脂作为共聚物之外, 其余与上述颜料分散液 1 同样地制备颜料分散液 10。所获颜料分散液 10 的物性值: 固体成分为 10.0%, $pH = 10$, 平均粒径为 130nm。

[0182] (颜料分散液 11 的制备)

[0183] 除了使用重均分子量 18,000, 酸值 200, 多分散度 M_w/M_n (重均分子量 M_w , 数均分子量 M_n) 1.6 的苯乙烯-丙烯酸树脂作为共聚物之外, 其余与上述颜料分散液 1 的制备同样地制备颜料分散液 11。

[0184] 所获颜料分散液 11 的物性值: 固体成分为 10.5%, $pH = 10$, 平均粒径为 140nm。

[0185] (颜料分散液 12 的制备)

[0186] 按照与制备颜料分散液 1 同样的方法进行, 但是, 最后在脱盐和除去杂质的纯化以及除去粗大粒子的工序中, 不进行用于除去杂质的纯化操作, 只进行了脱盐和除去粗大粒子的操作, 获得了颜料分散液 12。

[0187] 所获颜料分散液 10 的物性值: 固体成分为 10.5%, $pH = 9.7$, 平均粒径为 150nm。

[0188] < 实施例 1 ~ 12 >

[0189] 包含上述获得的颜料分散液 1 ~ 12 在内, 将表 2-1、表 2-2 中记载的成分混合, 充分搅拌以使其溶解或分散后, 使用孔径为 $3.0 \mu m$ 的微孔过滤器 (富士胶片制) 将其加压过滤, 制得本发明实施例 1 ~ 12 的油墨。表 2-1 和表 2-2 示出了各油墨的组成。

[0190] 另外, 在表 2-1 和表 2-2 中还一并示出了对于通过下述方法获得的实施例 1 ~ 12 的各种油墨按布里斯透氏法求出的 K_a 值的测定值。另外, 根据下述热重分析的结果, 对实施例 1 ~ 12 的各种油墨按两位有效数字求出的, 在表面改性的颜料中化学结合的有机基团的比例 (%), 一并示于表 2-1 和表 2-2 中。

[0191] 表 2-1: 实施例 1 ~ 6 的油墨组成及其特性

[0192]

物质名	配比 (质量 %)					
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
颜料分散体 1	50					
颜料分散体 2		45				
颜料分散体 3			40			
颜料分散体 4				50		
颜料分散体 5					50	
颜料分散体 6						50
甘油	7	5	8	2		7
1,5-戊二醇	6		5	5	5	5
三羟甲基丙烷	5		7	5	5	5
二甘醇		4	2	2		
乙二醇		3	2		5	
乙炔二醇 EO 加成物 (商品名: Acetylenol EH)	0.1	0.15		0.1	0.05	0.1
纯水	31.9	42.85	41	35.9	34.95	32.9
Ka 值	0.4	0.4	0.3	0.5	0.3	0.6
在表面改性的颜料中, 化学结合的有机基团的比例 (%)	18	22	19	20	16	15

[0193] 表 2-2: 实施例 7 ~ 12 的油墨组成及其特性

[0194]

物质名	配比 (质量%)					
	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
颜料分散体 7	50					
颜料分散体 8		50				
颜料分散体 9			50			
颜料分散体 10				50		
颜料分散体 11					50	
颜料分散体 12						50
甘油	5	5	5	7	5	2
1,5-戊二醇	5	5	5	6	5	5
三羟甲基丙烷	3	5	6	5	7	5
二甘醇	5					2
乙二醇						
乙炔二醇 EO 加成物 (商品名: Acetylenol EH)		0.2	0.15	0.1	0.1	0.1
纯水	32	34.8	33.85	31.9	32.9	35.9
Ka 值	0.3	0.6	0.6	0.5	0.8	0.8
在表面改性的颜料中, 化学结合 的有机基团的比例 (%)	19	15	17	8	30	20

[0195] 下面说明对表 2-1 和表 2-2 中示出的表面改性的颜料中的有机基团的比例的具体测定方法。首先, 分别对实施例 1 ~ 12 的各种油墨进行盐析或凝析, 具体地说, 当有机基团具有阴离子型基团时, 向其中添加盐酸或硫酸等的酸, 而当有机基团具有阳离子型基团时, 向其中添加氢氧化钠等的强碱, 这样就能通过盐析作用使油墨中的颜料和有机基团沉淀。另外, 根据情况, 通过加入过剩量的醇来进行凝析, 也能够使油墨中的颜料沉淀。

[0196] 另外, 作为使油墨中的颜料沉淀的方法, 可以是与盐析或凝析组合, 另外再进行离心分离等的方法, 这样也能有效地将油墨中的颜料取出。把按上述操作获得的, 含有作为颜料的炭黑的沉淀物过滤收集, 用纯水充分洗涤过滤收集的固体成分, 将洗涤后含有炭黑的固体物置于 60℃ 的烘箱中干燥一夜左右。然后将获得的含有炭黑的干燥固体, 使用对于含有该共聚物的链段属于优良溶剂的四氢呋喃 (THF) 洗涤。把对这种含有炭黑的干燥固体用 THF 洗涤的作业反复进行 3 次, 然后, 为了使残留的水分或残留的溶剂挥发掉, 使用真空干燥机在数百 Pa 以下的真空度和 60℃ × 3 小时左右的条件下进行干燥。按照以上的操作, 使用该共聚物的优良溶剂洗涤的结果, 除去了含有作为预聚物的该共聚物的链段, 从而获得了只由表面改性的炭黑构成的干燥固体。

[0197] 然后把上述获得的干燥固体作为测定用试样,通过热重分析测定其失重率。如上面所述那样,根据这时获得的失重率的值,求出与作为颜料的炭黑化学结合的有机基团的结合量。另外,在热重分析中,使用 METTLER TOLEDO 社制的 TGA 热重测定装置、TGA851e/SDTA。

[0198] 图 1 和图 2 是针对含有颜料分散液 4 的实施例 4 的油墨,对按照上述方法制备的干燥固体试样进行热重分析获得的热重分析失重率的测定数据。图 1 是对凝析后不进行 THF 洗涤的干燥固体进行热重分析的结果。图 1 中所示的热重分析失重率,表示与油墨中的表面改性的颜料化学结合的有机基团与含有作为预聚物的该聚合物部分的链段的总量,相对于该表面改性的颜料的总量。如图 1 所示,该失重率为 22.87%。

[0199] 另外,图 2 是针对在将上述的干燥固体试样进一步用 THF 洗涤后获得的干燥固体试样进行热重分析的测定数据。即,在该图 2 中示出的热重分析失重率是与在使用作为该反应物的优良溶剂的 THF 洗涤除去作为预聚物的链段之后的试样相对应的,因此,它表示的数值就是在表面改性颜料中的化学结合的有机基团的比例。该值为 19.89%。

[0200] 关于针对实施例 4 的油墨的热重分析测定数据,如图 1 和图 2 所示,不管在任何场合,均可在 350℃ 附近发现明显的失重。即使在图 2 中也获得了同样的结果,这就意味着,在制备热重分析用试样时,不管是否使用对该共聚物的优良溶剂洗涤该干燥固体,该共聚物均没有损失。也就是说,对于在实施例 4 的油墨中的颜料,通过对其进行的表面改性,使得在颜料粒子表面上的有机物成为化学结合的状态。进而,根据从图 1 和图 2 获得的热重分析失重率,可以按照下述等式求出,相对于油墨中含有的有机基团与预聚物的总量,在颜料粒子表面上化学结合的有机基团所占的质量比例。

[0201] 化学结合的有机基团相对于化学结合的有机基团与预聚物的总量

[0202]

$$\text{所占的比例} = \frac{\text{优良溶剂洗涤后的热重分析失重率}(\%) }{\text{凝析后的试样的热重分析失重率}(\%) } \times 100(\%)$$

[0203] 把从图 1 和图 2 求得的热重分析失重率代入上述等式中,就可求出在与实施例 4 的改性颜料化学结合的有机基团和预聚物的总量中,与颜料粒子表面化学结合的有机基团所占的比例。其结果,相对于与实施例 4 的改性颜料化学结合的有机基团和预聚物的总量,该化学结合的有机基团所占的比例为 $(19.9/22.9) \times 100 = 86.9\%$ 。

[0204] 与上述实施例 4 的情况同样地求出了相对于实施例 12 的颜料分散液中的有机基团和链段的总量,与颜料粒子表面化学结合的有机基团所占的比例。首先,对凝析后的干燥固体试样的热重分析失重率为 32.0%;另外,对于只提取出在用 THF 洗涤后获得的表面改性颜料的干燥固体试样,其热重分析失重率为 20.0%。将这些数值代入上述等式后求出的结果,相对于实施例 12 的改性颜料中化学结合的有机基团与预聚物的总量,化学结合的有机基团的比例为 $(20.0/32.0) \times 100 = 62.5\%$ 。

[0205] < 比较例 1 >

[0206] 将比表面积为 210g/m^2 , DBP 吸油量为 $74\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑 10 份;酸值为 200,重均分子量为 10,000 的苯乙烯-丙烯酸共聚物的 10% 氢氧化钠中和水溶液 20 份;以及离子交换水 70 份混合,使用砂磨机分散 1 小时后,通过离心分离除去粗大粒子,使用孔径为 $3.0\mu\text{m}$ 的微孔过滤器(富士胶片制)加压过滤,获得了比较例 1 中使用的颜料分散液 13。

[0207] 所获颜料分散液 13 的物性值：固体成分为 10%、pH = 10.0、平均粒径为 120nm。

[0208] （油墨的制备）

[0209] 使用上述获得的颜料分散液 13，按照下面示出的比较例 1 的油墨组成混合，充分搅拌以使其溶解或分散，然后用孔径为 3.0 μm 的微孔过滤器（富士胶片制）加压过滤，制得了比较例 1 的油墨。

[0210] 油墨组成

- [0211] • 颜料分散液 13 50 份
- [0212] • 甘油 5 份
- [0213] • 二甘醇 5 份
- [0214] • 三羟甲基丙烷 5 份
- [0215] • 乙炔二醇 E0 加成物（商品名：Acetylenol EH） 0.1 份
- [0216] • 纯水 34.9 份

[0217] < 比较例 2>

[0218] （颜料分散液 14 的制备）

[0219] 按照与颜料分散液 1 的制备时所用的同样方法制备分散液 B 1。然后，不使用重均分子量为 15,000，酸值为 140，多分散度 Mw/Mn（重均分子量 Mw，数均分子量 Mn）为 1.5 的苯乙烯-丙烯酸树脂而代之以重均分子量为 30,000 的聚丙烯酸树脂，后面的操作与颜料分散液 1 的制备同样地进行，获得了颜料分散液 14。所获颜料分散液 14 的物性值：固体成分为 10%，pH = 9.0，平均粒径为 175nm。

[0220] （油墨的制备）

[0221] 使用上述获得的颜料分散液 14，按照下面示出的比较例 2 的油墨组成混合，充分搅拌以使其溶解或分散，然后用孔径为 3.0 μm 的微孔过滤器（富士胶片制）加压过滤，制得了比较例 2 的油墨。

[0222] 油墨组成

- [0223] • 颜料分散液 14 50 份
- [0224] • 甘油 7 份
- [0225] • 二甘醇 3 份
- [0226] • 纯水 40 份

[0227] 另外，使用比较例 1 和 2 制得的油墨，按照与前面实施例所述同样的方法测定化学结合在颜料表面上的有机基团在改性颜料中所占的比例。表 3 中示出了比较例 1 和 2 的油墨的 Ka 值。

[0228] 表 3

[0229]

	热重分析失重率 (%)	Ka 值
比较例 1	2.0	0.7
比较例 2	20	0.3

[0230] 图 3 和图 4 中示出了由比较例 1 的油墨获得的蒸发干燥固体的热重分析数据。图

3 是对凝析后的干燥固体试样的热重分析值。该图 3 的热重分析失重率为 13.65%。图 4 是对进一步用 THF 洗涤后获得的干燥固体试样的热重分析数据。可以看出,在任一种情况下,在 350℃附近的失重值均较小。特别是对于在使用作为高分子化合物的优良溶剂的 THF 洗涤后获得的干燥固体试样的图 4,即便在升高温度的情况下,也几乎观察不到失重。这一事实表明,在制备热重分析用试样时,使用作为优良溶剂的 THF 洗涤的结果,导致在制备比较例 1 的油墨时使用的高分子化合物被洗失。换句话说,该事实表明,与实施例的情况不同,在比较例 1 的情况下,共聚物几乎没有与颜料进行化学结合。

[0231] < 评价 >

[0232] 使用上述实施例 1 ~ 12 和比较例 1、2 的各种油墨,对一种可以根据记录信号向油墨供给热能来喷出油墨的具有万能型多路记录头的喷墨记录装置 BJF-660 (佳能 (株) 制) 进行改造,进行下述的评价。所获评价结果示于表 4 中。

[0233] 1. 印刷持续性

[0234] 使用实施例和比较例的各种油墨和上述喷墨记录装置,在 3 页 A4 纸上连续进行喷嘴核对图形 (nozzle check pattern) 最初输入的 β 印刷,然后隔 2 小时不印刷,然后再用 3 页纸连续进行 β 印刷,将该循环反复进行 10 次。然后按照下述基准评价这时的字迹模糊程度和是否发生不喷出。

[0235] ○ :观察不到字迹模糊和不喷出。

[0236] △ :多少有些字迹模糊,但没有看到不喷出。

[0237] × :观察到字迹模糊和不喷出。

[0238] 2. 文字质量

[0239] 使用上述各种油墨和上述记录装置,在下述的 5 种复印用普通纸 A ~ E 上进行打字,按照下述基准评价这时产生的文字的渗纸情况。

[0240] ○ :5 种纸都几乎没有渗纸。

[0241] △ :观察到多少有些渗纸。

[0242] × :5 种纸均渗纸。

[0243] 在上述印刷试验中,使用下面示出的复印纸。

[0244] A :佳能 (株) 社制,PPC 用纸 NSK

[0245] B :佳能 (株) 社制,PPC 用纸 NDK

[0246] C :Xerox (株) 社制,PPC 用纸 4024

[0247] D :Fox River Paper (株) 社制,PPC 用纸 Prober Bond

[0248] E :Noisidora (株) 社制,佳能 PP 用纸

[0249] 3. 印迹污染耐标记性

[0250] 使用上述各种油墨和上述喷墨记录装置,在上述 5 种复印用普通纸 A ~ E 上印刷,将所获图像放置一天后,用市售的水性荧光标记笔 (例如 Zebra 制荧光笔 OPTEXOP-100-Y),在印刷部分画上标记,观察标记部分的污染情况,然后按以下的基准进行评价。

[0251] ○ :在所有纸上的污染均不明显。

[0252] △ :在一部分纸上的污染明显。

[0253] × :在所有纸上的污染均明显。

[0254] 表 4 :评价结果

[0255]

	印刷持续性	文字质量	耐标记性
实施例 1	○	○	○
实施例 2	○	○	△
实施例 3	○	○	△
实施例 4	○	○	○
实施例 4	○	○	○
实施例 5	○	○	○
实施例 6	○	○	○
实施例 7	○	○	○
实施例 8	△	○	○
实施例 9	○	○	△
实施例 10	○	○	△
实施例 11	○	△	○
实施例 12	△	△	○
比较例 1	×	△	○
比较例 2	○	○	×

[0256] < 实施例 13 ~ 17 >

[0257] (颜料分散液 15 的制备)

[0258] 除了使用重均分子量为 8,000, 酸值为 170, 多分散度 (Mw/Mn) 为 1.5 的苯乙烯-丙烯酸树脂作为共聚物之外, 其余与上述颜料分散液 1 同样地制备颜料分散液 15。

[0259] 然后使用上述的颜料分散液 15 和上述的颜料分散液 8, 制备具有下述表 5 所示组成的实施例 13 ~ 17 的油墨。另外, 在下述表 5 中一并示出实施例 13 ~ 17 的各种油墨的 Ka 值和在各种油墨中的表面改性颜料中化学结合的比例。

[0260] 表 5

[0261]

物质名	配合量				
	实施例 13	14	15	16	17
颜料分散液 15	50	50	50	50	
颜料分散液 8					45
聚氧乙烯十六烷基醚 (HLB = 16.2)	0.3				
聚氧乙烯辛基醚 (HLB = 15.2)		0.3			0.3
聚氧乙烯壬基苯基醚 (HLB = 16)			0.3		
聚氧乙烯氧丙烯氧乙烯三乙 烯嵌段共聚物 (HLB = 15)				1	
甘油	8	8	8	8	8
三羟甲基丙烷	5	5	5	5	5
二甘醇	8	8	8	8	8
纯水	31.7	31.7	31.7	31	36.7
Ka 值	0.8	0.9	0.8	0.5	0.8
表面改性的颜料中, 化学结 合的有机基团的比例 (%)	18	18	18	18	15

[0262] 对于使用上述实施例 13 ~ 17 中的油墨获得的印刷品的印刷持续性、文字质量和耐标记性,与对于使用上述实施例 1 ~ 12 中的油墨获得的印刷品的文字质量和耐标记性的评价方法同样地进行评价。结果,关于文字质量,实施例 13 ~ 15 和 17 为“△”,实施例 16 为“○”。另外,关于耐标记性,实施例 13 ~ 17 全部为“○”。

[0263] 另外,对于上述实施例 13 ~ 17 中的油墨,按照下述方法评价其喷出稳定性。

[0264] 即,把灌装有上述实施例 13 ~ 17 的油墨的墨盒顺次地安装在经过改造的喷墨记录装置 BJF-660(佳能(株)制)上,进行油墨喷出量的测定。具体地说,印刷 5 个已知印刷点数的图案,以印刷点数除油墨减少量所得的商作为平均喷出量,将此方法用于喷出量的测定。首先使用 10 页 A4 纸连续进行喷嘴核对图形最初输入的 β 印刷,然后隔 2 小时不印刷,最后按照上述方法进行喷出量测定。接着再用 3 页纸进行连续的 β 印刷,然后进行喷出量测定。将该循环反复进行 10 次,观察喷出量的变化。对所获结果按照以下的判断基准进行喷出稳定性的评价。结果,实施例 13 ~ 18 的油墨,每种油墨喷出量的波动值均在 $\pm 10\%$ 的范围内。

[0265] 发明效果

[0266] 如上所述,根据本发明,可以提供一种水性油墨、使用该油墨的喷墨记录方法、墨

盒、记录组件和喷墨记录装置,在所说的水性油墨中,作为水性油墨的颜料,在使用具有与颜料粒子表面的官能团为结合状态的离子型单体和疏水性单体构成的共聚物链段的油墨的情况下,特别是将其作为喷墨用油墨使用的情况下,具有可使记录头解决喷出弯曲或湿润不喷的问题这样的油墨的可靠性,而且可以改善在印刷后受摩擦时的印迹污染耐摩擦性或在印刷后由水性标记引起的印迹污染耐标记性。

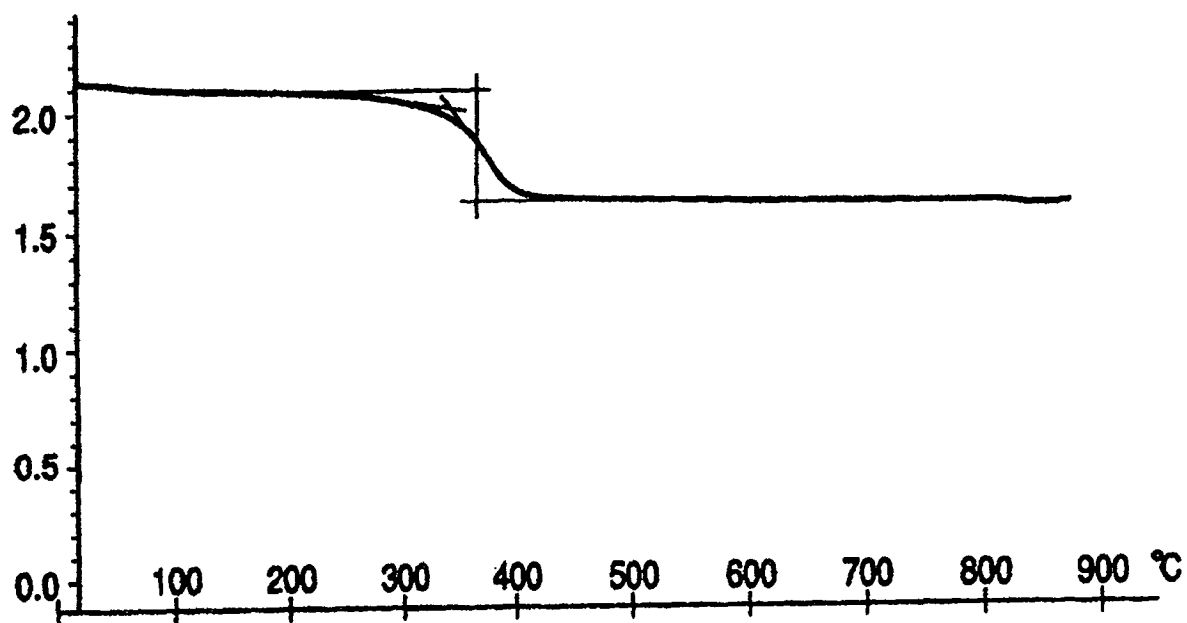


图 1

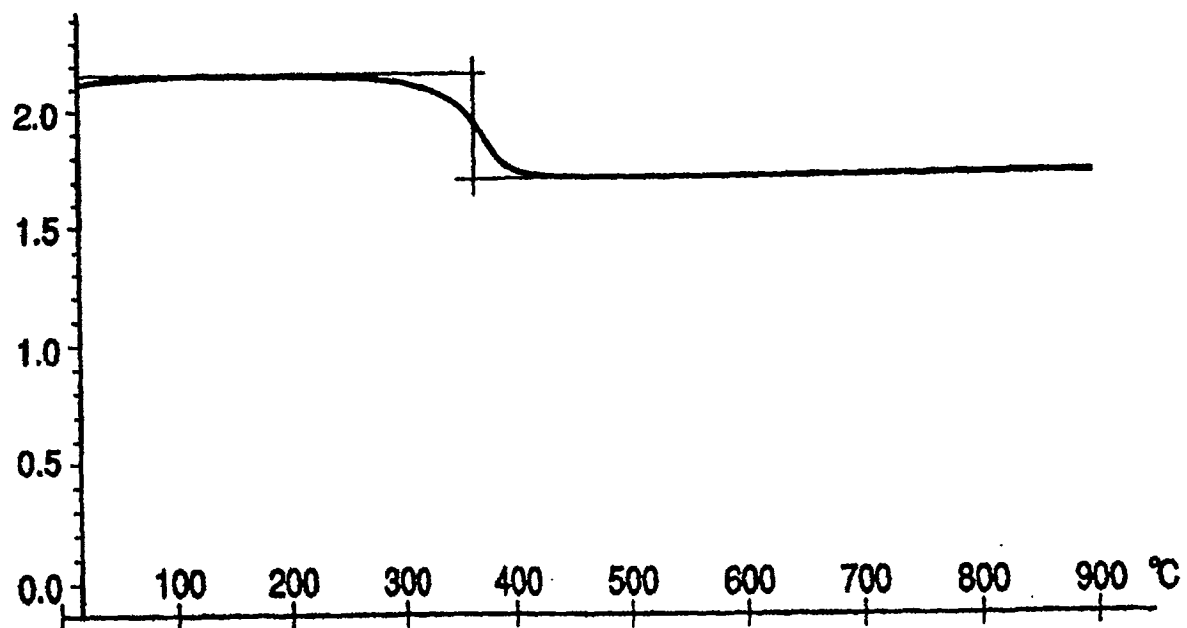


图 2

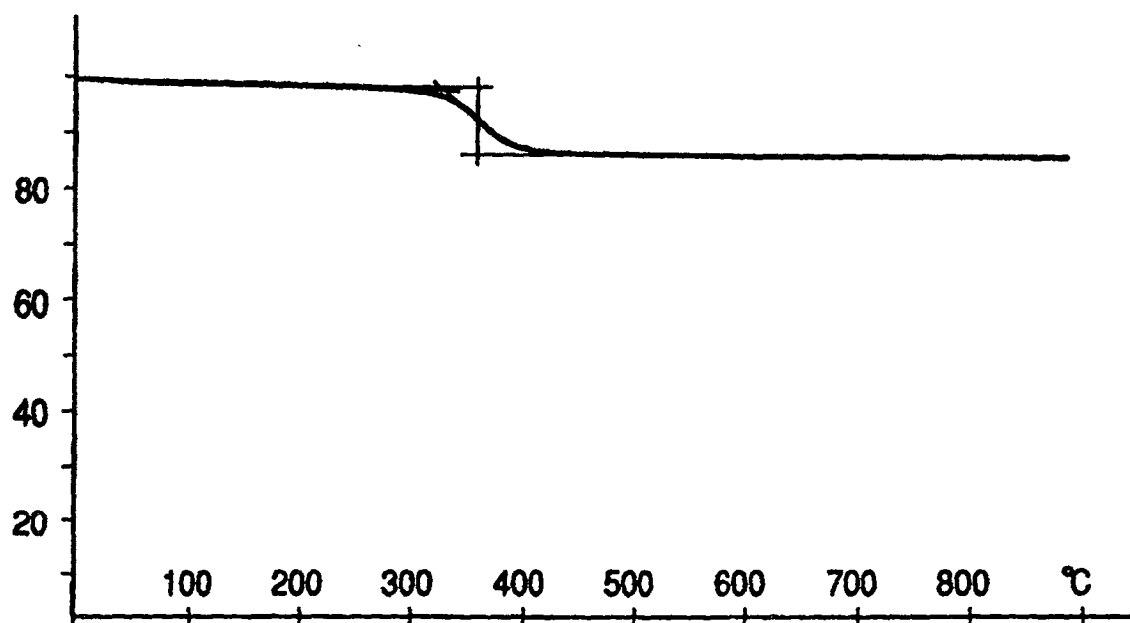


图 3

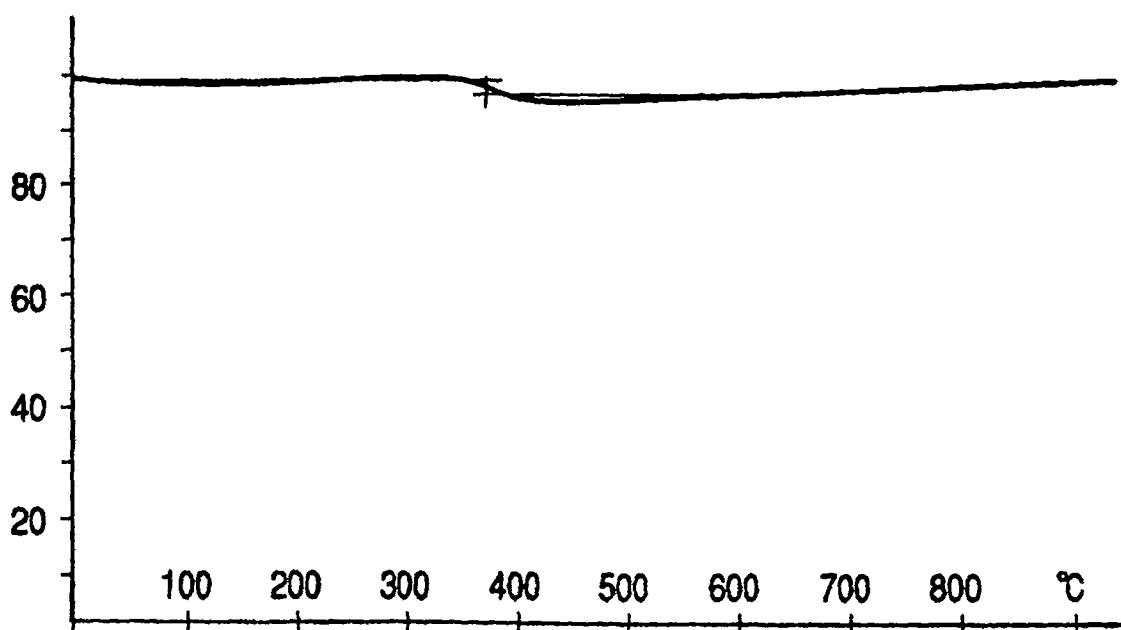


图 4

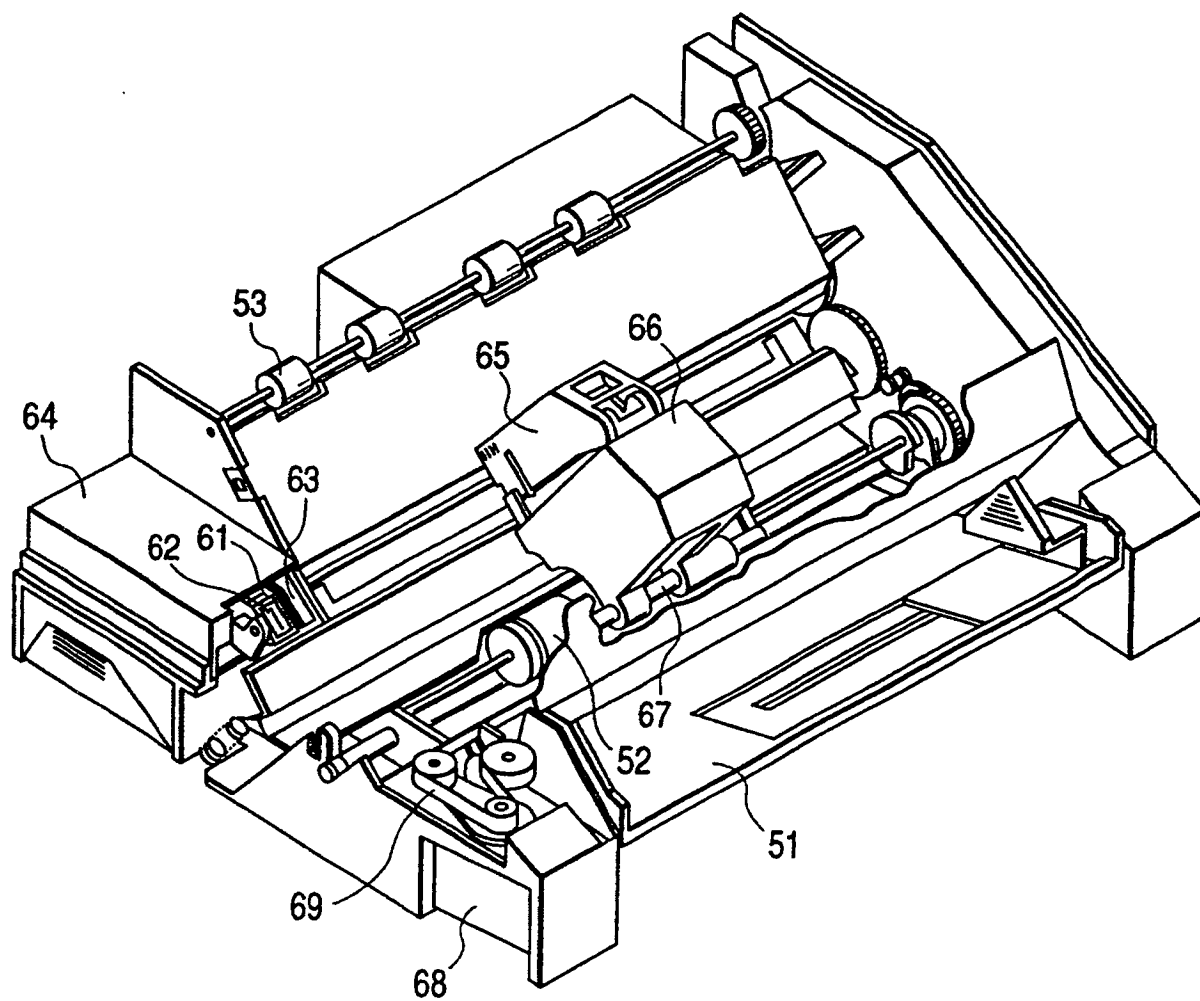


图 8

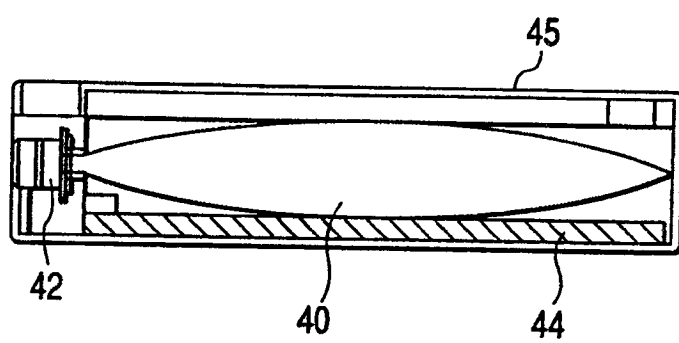


图 9

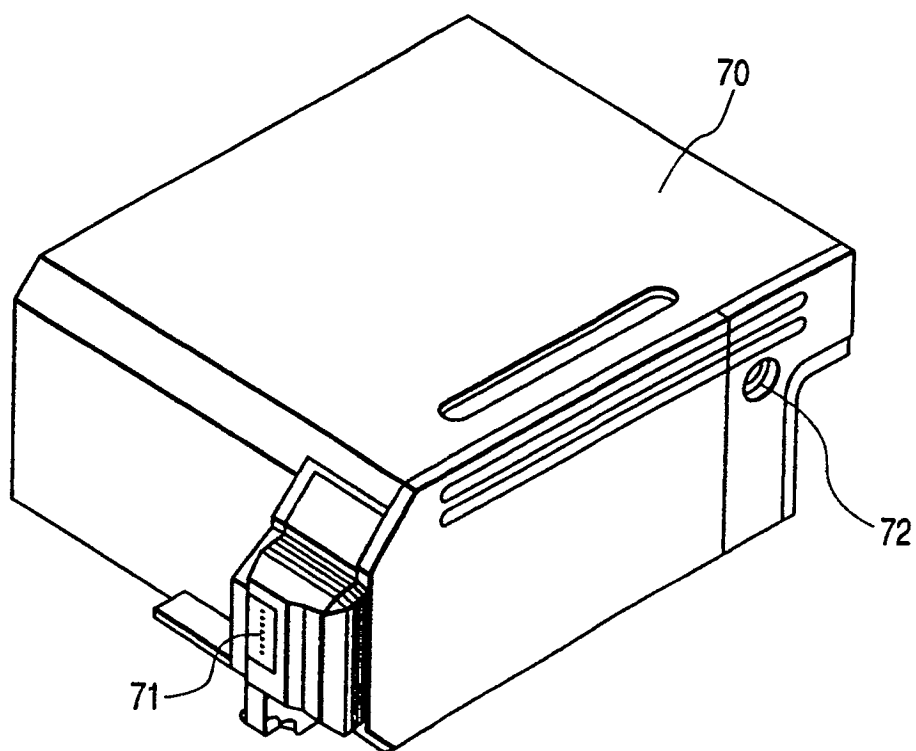


图 10

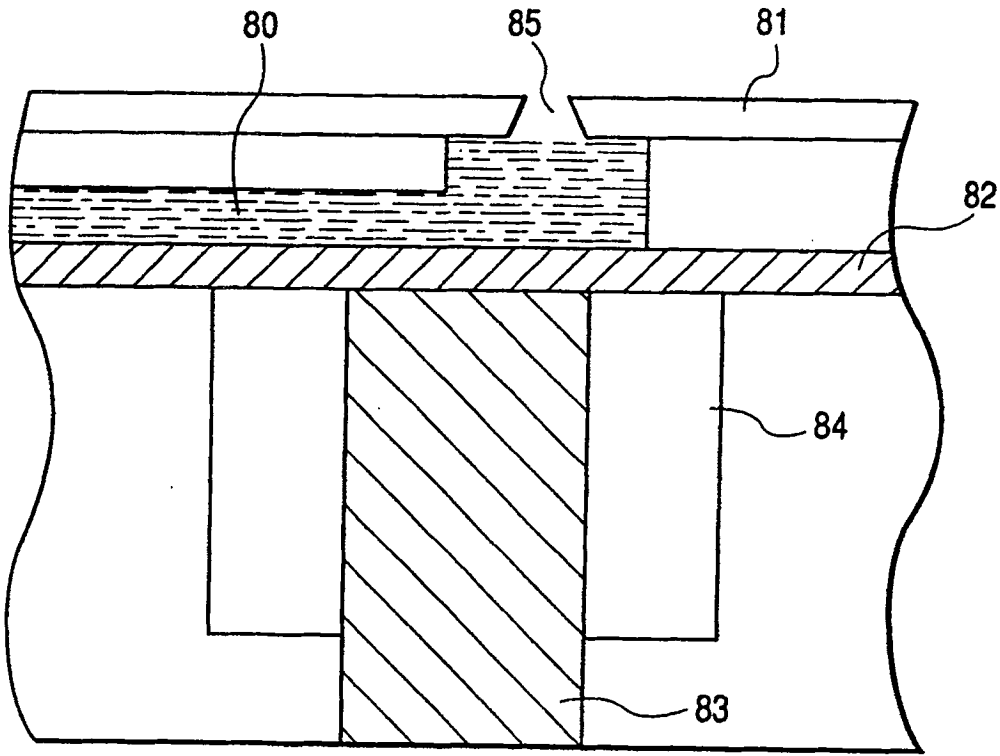


图 11