

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 11/10 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

B41J 2/135 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02129795.9

[45] 授权公告日 2006年4月5日

[11] 授权公告号 CN 1249180C

[22] 申请日 2002.8.22 [21] 申请号 02129795.9

[30] 优先权

[32] 2001.8.22 [33] JP [31] 251482/2001

[32] 2001.8.22 [33] JP [31] 251699/2001

[32] 2002.7.19 [33] JP [31] 211562/2002

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 铃木真理子 小池祥司 青木淳

城田衣 高山日出树 仁藤康弘

审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

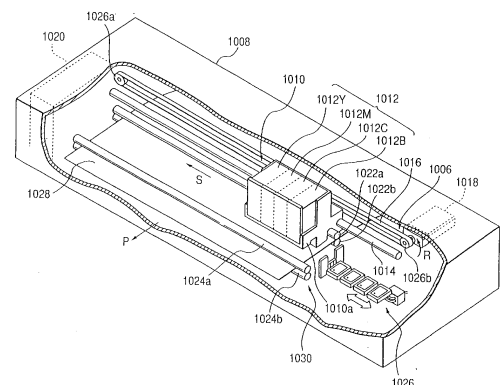
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 3 页

[54] 发明名称

油墨、墨盒、记录单元、喷墨记录方法、装置及稳定方法

[57] 摘要

本发明涉及一种能够与记录速度进一步高速化、喷墨液滴进一步减小向对应的，用树脂分散剂使非水溶性色料分散在水中形成的喷墨用油墨。该油墨的一种实施方案含有水、非水溶性色料、使该非水溶性色料分散在该含水介质中使用的树脂分散剂、甘油、亚乙基脲和 HLB 值处于 13 以上的聚氧乙烯烷基醚。



- 1、一种喷墨记录用油墨，其特征在于其中含有水、非水溶性色料、使该非水溶性色料分散在该含水介质中使用的树脂分散剂、甘油、亚乙基脲和 HLB 值处于 13 以上的聚氧乙烯烷基醚，其中甘油含量占油墨总量的 3~15 质量%，亚乙基脲含量占油墨总量的 3~15 质量%，聚氧乙烯烷基醚的含量占油墨总量的 0.1~3 质量%。
- 2、按照权利要求 1 所述的油墨，其中还含有乙炔二醇的氧化乙烯加成物。
- 3、按照权利要求 1 或 2 所述的油墨，其中还含有从 2-吡咯烷酮、乙二醇、3~6 个碳原子的二元醇和 4~6 个碳原子的三元醇中选出的至少一种。
- 4、按照权利要求 1 所述的油墨，其中甘油含量 (A) 与亚乙基脲含量 (B) 之比 A:B 为 5: 1~1: 5。
- 5、按照权利要求 1~4 中任何一项所述的油墨，其中所说的树脂分散剂是嵌段共聚物。
- 6、按照权利要求 1~5 中任何一项所述的油墨，是热喷墨用油墨。
- 7、一种墨盒，其特征在于其中具有容纳权利要求 1~6 中任何一项所述油墨的油墨容纳部件。
- 8、一种记录单元，其特征在于其中具有容纳权利要求 1~6 中任何一项所述油墨的油墨容纳部件，以及使该油墨喷墨用的喷墨头。
- 9、按照权利要求 8 所述的记录单元，其中所说的油墨是权利要求 6 的油墨，所说的喷墨头是通过对所说的油墨施加热能使该油墨从孔中喷出方式的喷墨头。
- 10、一种喷墨记录方法，其特征在于其中具有用喷墨头使权利要求 1~6 中任何一项记载的油墨喷出的工序。
- 11、按照权利要求 10 所述的喷墨记录方法，其中所说的油墨是权利要求 6 的油墨，所说的喷墨头是热喷墨头。
- 12、按照权利要求 10 所述的喷墨记录方法，其中所说的喷墨头每次

喷墨动作所相当的喷墨量处于 20pl 以下。

13、按照权利要求 11 所述的喷墨记录方法，其中包括用 5kHz 以上驱动频率驱动所说的喷墨头的工序。

14、按照权利要求 13 所述的喷墨记录方法，其中包括用 10kHz 以上驱动频率驱动所说的喷墨头的工序。

15、按照权利要求 13 或 14 所述的喷墨记录方法，其中所说的喷墨头的驱动频率上限为 15kHz 以下。

16、一种喷墨记录装置，其特征在于其中具有容纳权利要求 1-6 中任何一项记载油墨的容纳部件，以及使该油墨喷出用的喷墨记录头。

17、按照权利要求 16 所述的喷墨记录装置，其中所说的喷墨记录头是热喷墨记录头。

18、按照权利要求 17 所述的喷墨记录装置，其中包括用 5kHz 以上驱动频率驱动所说的热喷墨记录头的手段。

19、按照权利要求 16 所述的喷墨记录装置，其中所说的热喷墨记录头每次喷墨动作相当的喷墨量处于 20pl 以下。

20、一种油墨喷墨的稳定化方法，是一种通过 5kHz 以上频率，驱动每次喷墨动作相当的喷墨量为 20pl 以下的加热式喷墨头，使之喷墨的工序的喷墨记录中的稳定化方法，其特征在于其中包括作为所说的油墨准备权利要求 6 记载的油墨的工序。

油墨、墨盒、记录单元、喷墨记录 方法、装置及稳定方法

发明所述的技术领域

本发明涉及适于喷墨记录方法，特别适于所谓加热式喷墨记录方法用，能使记录头具有喷墨稳定性和高喷头耐久性的喷墨记录用的颜料油墨、墨盒和记录单元，以及使用它们的喷墨记录方法、喷墨记录装置和喷墨稳定化方法。

相关现有技术

喷墨记录方法，是一种对油墨赋予能量使油墨微滴自喷嘴飞出后附着在纸等被记录介质上进行记录的方法。

近年来由于要求喷墨记录图像具有与银盐照片同样的极高质量，所以由单一喷嘴喷出的油墨液滴尺寸逐渐减小，现在市售的喷墨打印机喷出的液滴量大约处于10p1（皮升，微微升）以下。而且对记录速度也提出更高速化的要求，与此伴随的对策是亟需使用高驱动频率（例如5kHz以上，更优选10kHz以上）。

发明的概述

然而，对于喷墨记录图像而言不仅要求精细度高，而且还要求具有优良的牢固性（耐光性等）。因此，目前正在采用非水溶性色料，例如颜料作为色料使用。但是目前的现状是，采用含非水溶性色料的油墨作高精度图像的高速下喷墨记录的研究尚不十分充分。

在这种状况下，本发明人等就使用树脂分散剂将作为非水溶性色料的颜料分散在含水介质制成的油墨，进行加热式喷墨记录时，有关高精度喷墨图像高速下记录的可能性进行了深入研究。发现该过程中，油墨不能随加热式喷墨喷头的驱动频率的上升而上升，往往导致喷墨不稳定。

对于此项发现进行更深入研究后本发明人等看到，通过对加热式喷墨头加热来加热油墨时，颜料与该颜料物理吸附的树脂分散剂分离，分散稳定性遭到瞬时破坏，据推测这可能就是造成喷墨不稳定的原因。据认为当驱动频率低的场合下，即使分散产生瞬时性破坏但是由于树脂分散剂在颜料上再吸附的结果使分散稳定性得到恢复，与此相比，驱动频率增高，分散稳定性的恢复将会不充分，其结果使喷墨稳定性降低。本发明人等因此针对以今后技术趋势为背景的课题，就作为喷墨记录用油墨的基本特性，具体讲就使运转性（从瞬时暂停喷墨的喷嘴的再喷墨性）以及喷嘴的耐堵塞性保持在高水平的条件下，能够获得与更高速记录高精细图像对应的喷墨记录用打印机，特别就加热式喷墨记录用油墨进行了深入研究，发现了能够在极高水平上达到上述目的的方案，因而完成了本发明。

本发明目的在于提供一种能够对应于记录速度进一步高速化、喷墨液滴尺寸更小的、非水溶性色料被树脂分散剂分散在水中而成的喷墨用油墨。

本发明的另一目的在于提供一种能够在高速下稳定地形成高质量图像的喷墨记录方法。

本发明的第三目的在于提供一种能够适于上述喷墨记录方法使用的墨盒、记录单元和喷墨记录装置。

本发明的第四目的在于提供一种在减小液滴尺寸而且提高驱动频率时，使加热式喷墨记录头喷墨稳定化的方法。

按照本发明的一种实施方案提供一种喷墨记录用油墨，其特征在于其中含有水、非水溶性色料、使该非水溶性色料分散在该含水介质中用的树脂分散剂、甘油、亚乙基脲、以及HLB值处于13以上的聚氧乙烯烷基醚。

按照本发明的其他实施方案提供一种墨盒，其特征在于其中具有容纳上述油墨的油墨容纳部件。

按照本发明的另一实施方案提供一种记录单元，其特征在于其中具有

容纳上述油墨的油墨容纳部件和喷出该油墨用的油墨喷头。

按照本发明的又一实施方案提供一种喷墨记录方法,其特征在于其中具有使用油墨喷头喷射使上述油墨喷出的工序。

按照本发明的另外实施方案提供一种喷墨记录装置,其特征在于其中具有容纳上述油墨的油墨容纳部件和喷出该油墨的油墨喷射记录头。

按照本发明的再一实施方案提供一种喷墨的稳定化方法,其特征在于是一种其中具有在5kHz以上频率下驱动一次喷墨动作所相当的喷墨量在10p1以下的加热式喷墨记录头进行喷墨记录工序的喷墨记录中喷墨的稳定化方法,其中包括准备按照权利要求7记载的油墨作为所说油墨的工序。

采用这些方案时,加热式喷墨记录中的喷墨即使在驱动频率高的状态下,也能达到稳定化的原因虽然尚未查明,但是据认为HLB值大于13的聚氧乙烯烷基醚与甘油和亚乙基脲之间具有协同作用,能够使上述加热器表面上油墨分散稳定性的暂时破坏得到迅速恢复。

附图的简要说明

附图1是表示能够搭载液体喷头的一个墨盒实例要部的示意侧视图。

附图2是表示具有液体喷头的一个墨盒实例的示意侧视图。

附图3是表示本发明墨盒的一种实施方式的示意图。

附图4是表示本发明记录单元的一种实施方式的示意图。

具体实施方式

以下列举优选的实施方式详细说明本发明。

属于本发明的一种实施方式的喷墨用油墨,如上所述,其特征在于其中含有:

- (i) 水,
- (ii) 非水溶性色料,
- (iii) 将该非水溶性色料分散在水中用的树脂分散剂,
- (iv) 甘油,

(v) 亚乙基脲, 和

(vi) HLB 值在 13 以上的聚氧乙烯烷基醚。

液体成分

(i) 水

本发明的油墨是一种所谓水性喷墨用油墨, 其前体条件是水含量至少占油墨总质量的 50% 以上, 优选 60% 以上。

(ii) 非水溶性色料

本发明中使用的非水溶性色料实例, 例如包含有机颜料和无机颜料。

黑色油墨使用的颜料, 例如适用炭黑。炭黑的具体实例包括例如炉法炭黑、灯黑、乙炔黑、槽法炭黑等。这些炭黑中优选初级粒子粒径为 15~40 纳米、BET 法比表面积值为 50~300 米²/克、DBP 吸油量为 40~150 毫升/100 克、挥发分为 0.5~10% 的炭黑。

彩色油墨使用的颜料, 可以适当使用有机颜料。可以具体举出来自甲苯胺红、甲苯胺紫、汉撒黄、联苯胺黄、派拉佐隆红等不溶性偶氮颜料, 立索尔红、赫里奥枣红、颜料猩红、永久红 2B 等可溶性偶氮颜料, 以及茜素、标准还原蓝 (阴丹士林)、硫靛紫等瓮染颜料的衍生物, 酞菁蓝、酞菁绿等酞菁类颜料, 喹吡酮红、喹吡酮品红等喹吡酮类颜料, 茈红、茈猩红等茈类颜料, 异吲哚啉酮黄、异吲哚啉酮橙等异吲哚啉酮类颜料, 苯并咪唑酮黄、苯并咪唑酮橙、苯并咪唑酮红等苯并咪唑酮类颜料, 皮葱酮红、皮葱酮橙等皮葱酮类颜料, 硫靛类颜料, 缩合偶氮颜料, 硫靛类颜料, 二酮吡咯并吡咯类颜料, 黄葱酮黄、酰胺黄、喹酞酮黄、镍偶氮黄、铜甲亚胺黄、萘酮橙、葱酮橙、1,1'-联葱醌红、二噁嗪紫等颜料。

而且有机颜料若用染料索引 (C. I.) 号表示, 则可以举出 C. I. 颜料黄-12、13、14、17、20、24、55、74、83、86、93、97、98、109、110、117、120、125、128、137、138、139、147、148、150、151、153、154、155、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、202、209、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。虽然也可以使用上述颜料之外的颜料, 但是这些颜料中更优选使用 C. I. 颜料黄 13、17、55、74、93、97、98、110、128、139、147、150、151、154、155、180、185, C. I. 颜料红 122、202、209, C. I. 颜料蓝 15: 3 和 15: 4。

本发明的油墨中, 非水溶性色料与油墨总质量间的相对量因使该油墨保持的着色力以及欲使记录介质上再现的色调而异, 而且还因预期形成的喷墨图像质量而异, 但是作为喷墨用油墨而言只要是能够维持使用上的物理性能的都可以使用, 没有特别限制。然而一般而言, 其上限应当占油墨总质量的 10% 左右。另一方面, 本发明虽然对于形成质量与银盐照片相当的高质量图像时大多采用的着色力低的、色料浓度占油墨总量 0.1~0.5% 左右的所谓淡油墨来说也有效, 但是由于在上述加热式喷墨记录过程中, 处于加热器附近的油墨中非水溶性色料分散稳定性的破坏程度, 具有色料浓度越高越容易产生的趋势, 所以本发明对于色料浓度高的油墨而言, 能够更有效地发挥其功能。

(iii) 树脂分散剂

作为使非水溶性色料稳定分散在水中使用的树脂分散剂而言, 只要是同时具有对非水溶性色料具有亲和性的疏水部分以及对水具有亲和性的亲水部分的公知的水溶性分散剂树脂, 就没有特别限制。例如可以举出从苯乙烯、苯乙烯衍生物、乙烯基萘、乙烯基萘衍生物、 α , β -乙烯类不饱和羧酸的脂肪族醇酯类等、丙烯酸、丙烯酸衍生物、马来酸、马来酸衍生物、衣康酸、衣康酸衍生物、富马酸、富马酸衍生物、醋酸乙烯酯、乙烯吡咯烷酮、丙烯酰胺、及其衍生物中选出的至少两种以上单体(其中至少一种是亲水性单体)的嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物或其盐等。其中从实施本发明上考虑, 特别优选的分散剂是嵌段共聚物。

然而热喷墨记录用的树脂分散剂, 不用说至少在油墨中存在分散非水溶性色料所需的数量, 优选即使存在大于该量的树脂分散剂, 对油墨的

喷出也不会产生影响，或者几乎不产生影响者，这一点从本发明目的之一的高频喷出时的稳定化喷出方面来讲也是这样。因此树脂分散剂中，具有嵌段结构的，即嵌段共聚物是符合此目的的极好的分散剂。

嵌段共聚物例如是由 AB、BAB 和 ABC 型等表示的结构（其中 A、B、C 分别表示结构各不相同的聚合物嵌段）。具有疏水性嵌段和亲水性嵌段，同时具有对分散稳定性贡献均衡的嵌段尺寸的嵌段共聚物，对于实施本发明而言特别有利。可以将官能团组合到疏水性嵌段（结合有着色剂的嵌段）之中，这样一来由于改善了分散稳定性，所以分散剂和着色剂之间的特异相互作用得到进一步强化。此外，在利用热能的喷墨记录方式中，特别是对应于小液滴的喷墨记录头，具体讲例如使用每次喷墨动作相当的喷墨量在 20p1（皮升，微微升）以下，具体讲在 0.1~20p1，特别是 0.1~15p1，尤其是 0.1~10p1 的喷墨记录头的场合下，由于其流变学特性而更为优选。油墨中聚合物的数量，取决于该聚合物的结构、分子量和其他特性，而且还取决于油墨组合物的其他成分。实施本发明时所选择聚合物的重均分子量，处于低于 30,000，优选低于 20,000，更优选处于 2,000~10,000 范围内。

有关这些聚合物的制造方法，公开在特开平 05-179183、特开平 06-136311、特开平 07-053841、特开平 10-87768、特开平 11-043639、特开平 11-236502 和特开平 11-269418 等号公报上。

可以在嵌段共聚物中使用的代表性的疏水性单体，有（但是并不限于）以下单体：丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸甲酯（MMA）、甲基丙烯酸乙酯（EMA）、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯（BMA 或 NBMA）、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯（EHMA）、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸月桂酯（LMA）、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸羟基乙酯（HEMA）、甲基丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸 2-三甲基甲硅烷氧乙基酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）、甲基丙烯酸对甲苯酯、甲基丙烯酸丙烯基烯丙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸硬脂基

酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸 2-苯基乙酯、丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羧基丙酯、丙烯腈、丙烯酸 2-三甲基甲硅烷氧乙基酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸对甲苯酯和丙烯酸丙烯酸烯丙酯等。优选的疏水单体是丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸 2-苯基乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸 2-乙基己酯，优选使用由这些单体制成的均聚物或低聚物，例如使用甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯的共聚物制造嵌段共聚物。

可以在嵌段共聚物中使用的代表性亲水性单体，可以举出但不限于以下单体：甲基丙烯酸（MAA）、丙烯酸、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯（DMAEMA）、甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯、叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯、二甲基氨基乙基丙烯酸酯、二乙基氨基乙基丙烯酸酯、二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺和二甲基丙烯酰胺等。优选使用甲基丙烯酸、丙烯酸或二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯的均聚物或低聚物制造嵌段共聚物。

含有酸的聚合物可以直接制造或者使用具有聚合后能被除去的保护基团的受保护单体制造。除去保护基团后能生成丙烯酸或甲基丙烯酸的受保护单体的实例，可以举出甲基丙烯酸三甲基甲硅烷基酯（TMS-MAA）、丙烯酸三甲基甲硅烷基酯、甲基丙烯酸 1-丁氧基乙基酯、甲基丙烯酸 1-乙氧基乙基酯、丙烯酸 1-丁氧基乙基酯、丙烯酸 1-乙氧基乙基酯、丙烯酸 2-四氢吡喃基酯和甲基丙烯酸 2-四氢吡喃基酯。

特别是利用热能，例如用 5kHz 以上，尤其是 10kHz 以上的高频驱动的情况下，通过在本发明中采用这些嵌段共聚物，喷墨性能的提高效果变得更加显著。

油墨中树脂分散剂的优选量为 0.5~10 质量%，更优选 0.8~8 质量%，最好处于 1~6 质量%范围内。处于此范围内，容易使油墨的粘度维持在喷墨用油墨的实用范围内。

(iv, v) 甘油、亚乙基脲

甘油和亚乙基脲，可以说是一种维持本发明油墨的喷墨适应性，例如维持良好的运转特性并使耐附着性维持在高水平下所需的极为重要的成

分。这些喷墨适应性基本上由以下三个要素左右。

- ① 油墨放置下油墨中水分的保持能力
- ② 水从油墨中经某种程度蒸发后状态下的油墨流动性
- ③ 水从油墨中蒸发场合下固着物在水中的再溶解性。

于是本发明人等对多种溶剂进行了研究，结果查明组合使用甘油与亚乙基脲的情况下，含有上述成分(ii)和(iii)的油墨中，特别是小液滴喷头下上述评价项目中的耐附着性，显示出格外优良的性能。

另一方面，对单独使用这些物质的研究后查明，首先就甘油而言若添加到能获得充分耐附着性的程度，则油墨粘度增高，不能获得运转特性(粘度高时不利)。而且在长期打字耐久性试验中，若甘油量多则在热喷墨方式中往往产生加热器断线。

就单独使用亚乙基脲的研究确认，往往不能获得本申请所要求水平的耐附着性，而且在亚乙基脲添加过多的场合下进行长期打字耐久性试验时，还往往产生许多焦(コゲ)。据推测其理由是当添加量过多时妨碍颜料和树脂间相互作用的缘故。

上述研究后发现，并用甘油和亚乙基脲时，油墨粘度不会过高，能够获得耐附着性优良的区域，就运转特性来说与单独使用相比也有显著的提高。

据推测其理由如下：亚乙基脲在气液界面上能形成薄膜，在其中加入甘油能抑制水分蒸发，而且在喷墨功率下在喷嘴端部能形成不会破裂的绝妙的坚硬的薄膜。

甘油的含量，考虑到维持因与亚乙基脲的协同作用而带来的良好的喷墨特性，优选3~15质量%，更优选3.5~12质量%，最好是4~10质量%。

同样，亚乙基脲的优选含量为3~15质量%，更优选4~12质量%，最好是5~10质量%。

当这两种物质的混合比，即甘油(A)：亚乙基脲(B) = 5:1~1:5，优选3:1~1:4，更优选1.5:1~1:3的场合下，本申请查明由于上述理由可以获得更加显著的效果。

此外还发现，组合使用甘油和亚乙基脲的场合下，除良好的运转特性

和耐附着性以外，使用树脂分散剂的颜料将显示良好的保存性能。

以往长期保存使用树脂分散剂的油墨时，在保存过程中树脂分散剂与颜料分离后溶解在水性介质中，由于分散体系破坏而使颜料彼此凝聚，往往导致粒径增大和增粘等现象发生。

这种现象不仅在高温保存下，即使在低温保存时也会发生，例如与染料油墨保存性的好坏将显示不同的倾向。

对此问题而言，组合使用甘油和亚乙基脲后发现，不仅在高温下保存（例如 30~70℃），即使在低温下保存（例如 0~10℃）下，也极难产生粒径增大和增粘等现象。

据推测其理由是，由于树脂分散剂将甘油、亚乙基脲和颜料包围的相互作用，因而使树脂分散剂与颜料分离后溶解在水性介质中的能力弱化。

(vi) 聚氧乙烯烷基醚

上述查明，通过并用甘油和亚乙基脲可以获得运转特性、耐附着性和油墨保存性良好的油墨。

因此，对于含有成分 (i) ~ (v) 的油墨而言，无损于成分 (iv) 和 (v) 所赋予的优良的油墨喷墨适应性，又能赋予高速加热式喷墨记录能力的成分，是 HLB 值 13 以上的聚氧乙烯烷基醚。

本发明人等用显微镜等对喷墨时加热式加热头部分观察后发现，在加入 HLB 值 13 以上的聚氧乙烯烷基醚的场合下，没有发现发泡时加热器上焦化现象成因的分散破坏物，因而认为对分散破坏物具有再溶解作用。而且并用甘油和亚乙基脲的情况下，分散破坏物的再溶解能力强，通过组合使用这些溶剂和 HLB 13 以上的聚氧乙烯烷基醚，能够使因分散破坏而在加热器上产生的不溶物瞬间再溶解。

其中所说的聚氧乙烯烷基醚具有下式表示的结构：



（其中 R 是烷基，n 为 10~40 的整数）

HLB 值处于 13 以上和 20 以下的聚氧乙烯烷基醚的实例，并无特别限制，但是在上式中疏水部分的烷基部分 (R) 应当具有表面活性效果所需的碳原子数目，例如可以举出月桂基、十六烷基、十八烷基、油基、

二十二烷基等，特别优选 16~18 个碳原子的烷基，尤其优选十六烷基。另一方面，亲水部分的氧化乙烯数 (n) 优选 10~40。作为 HLB 值本身应当处于 13 以上和 20 以下，优选 15 以上 20 以下，更优选 17 以上和 20 以下。其在油墨中的含量为 0.1~3 质量%，优选 0.2~2.5 质量%，更优选 0.3~2 质量%。

本发明中，作为能够并用的聚氧乙烯烷基醚之外的表面活性剂，有阴离子表面活性剂。具体实例包括乙炔基二醇的环氧乙烷加成物、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脂肪酸脱水山梨醇酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯等。特别是本申请油墨中使用乙炔基二醇环氧乙烷加成物的场合下，喷墨速度稳定性极高。由于喷墨速度稳定化，所以能够得到没有或极少喷墨不均的喷墨图像。而且这些阴离子表面活性剂的 HLB 值，特别应当使用 13 以上的，尤其是 15 以上的。这些并用表面活性剂的含量，应当在油墨中占 0.1~3 质量%，优选 0.2~2.5 质量%，更优选 0.3~2 质量%。

(vii) 其他水溶性有机溶剂

可以在含成分 (i)~(vi) 的油墨中添加的还有获得各种附加效果的选择性成分。该种成分 (vii) 的实例包括 2-吡咯烷酮、乙二醇、3~6 个碳原子的二元醇和 4~6 个碳原子的三元醇等。这些水溶性有机溶剂，可以根据所需的更高性能含有一种或两种以上。

例如希望进一步提高打印耐久性的场合下，优选使油墨含有 2-吡咯烷酮或乙二醇。关于打印耐久性的作用，本发明人等认为，发泡时加热器上析出的分散破坏物由于再溶解在 2-吡咯烷酮或乙二醇中，因而使分散破坏物不能在加热器上蓄积，导致打字耐久性提高。2-吡咯烷酮或乙二醇在油墨中的含量应当分别占 0.5~10 质量%，优选占 1~8 质量%。

希望进一步提高附着性和运转特性的场合下，优选使油墨中含有 3~6 个碳原子的二元醇、4~6 个碳原子的三元醇。关于 3~6 个碳原子的二元醇、4~6 个碳原子的三元醇虽然并无特别限制，但是其中优选乙二醇、三乙二醇、1,2,6-己三醇。这些物质由于蒸汽压低而难蒸发，已知是附着性和运转特性优良的溶剂。但是本申请采用各种蒸汽压低物

质的场合下发现，能够在不使其他性能劣化的条件下提高附着性和运转特性的，特别优选3~6个碳原子的二元醇和4~6个碳原子的三元醇。3~6个碳原子的二元醇、4~6个碳原子的三元醇在油墨中的含量，应当分别占油墨总量的1~8质量%，优选占2~6质量%。

本发明中，作为能够进一步同时并用的上述溶剂之外的水溶性有机溶剂，可以具体举出例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺类，丙酮、二丙酮醇等酮类或酮醇类，四氢呋喃、二氧六环等醚类，四乙二醇、三丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等氧化乙烯或氧化丙烯共聚物，乙二醇单甲（或乙）醚、二乙二醇单甲（或乙）醚、三乙二醇单甲（或乙）醚等低级烷基醚类，三乙二醇二甲（或乙）醚、四乙二醇二甲（或乙）醚等多元醇的低级二烷基醚类，单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等链烷醇胺类，环丁砜、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、三羟甲基丙烷等。

关于本发明颜料油墨中所含的、包括甘油和亚乙基脲的上述水溶性有机溶剂的总含量，并无特别限制，但是优选占油墨总量的3~50质量%，更优选占10~35质量%。而且水在本发明颜料油墨中的含量，优选占油墨总量的50~95质量%。

此外，为了将本发明的颜料油墨制成具有所需物理性质的油墨，除上述成分外，必要时还可以添加粘度调节剂、消泡剂、防腐剂、防霉剂、抗氧化剂等添加剂。表面活性剂的选择应当使油墨的表面张力达到25mN/m以上，优选达到30mN/m以上。

（喷墨记录装置）

以下就本发明的喷墨记录装置，以喷墨打印机作为具体实例进行说明。附图1是表示一种喷墨打印机实例要部的示意侧视图，该打印机使用喷墨时使气泡与大气连通喷墨方式的液体喷头作为液体喷头以及使用这种喷头的液体喷墨装置。

附图1中，喷墨打印机是由备有使壳体1008内沿纵向设置的作为记录介质的记录纸1028按照图中所示箭头P方向间歇输送的输送装置1030，借助于输送装置1030使之沿与记录纸1028输送方向P大体垂直

的箭头方向 S 沿导向轴 1014 作大体平行往复运动的记录部件 1010, 和作为使记录部件 1010 作往复运动驱动手段的移动驱动部件 1006 所组成。

上述输送装置 1030, 具有互相大体平行相对设置的一对输送辊单元 1022a 和 1022b, 一对输送辊单元 1024a 和 1024b, 以及驱动这些辊单元用的驱动部件 1020。利用这种结构, 当输送装置 1030 的驱动部件 1020 处于动作状态下, 记录纸 1028 就被各辊单元 1022a 和 1022b 以及辊单元 1024a 和 1024b 所夹持, 沿箭头 P 方向被间歇地输送。移动驱动部件 1006, 是由缠绕架设在以预定间隔相对设置的旋转轴上的皮带轮 1026a 和 1026b 的皮带 1026, 使与大体平行地设置在辊单元 1022a 和 1022b 上的记录部件 1010 的滑架部件 1010a 连接的皮带沿正反方向驱动的马达 1018 所构成。

当马达处于动作状态下皮带 1016 沿箭头 R 方向旋转时, 记录部件 1010 的滑架部件 1010a 仅沿箭头 S 方向移动预定量距离。而且, 当马达处于动作状态下皮带 1016 沿体重所示箭头 R 方向反向旋转时, 记录部件 1010 的滑架部件 1010a 仅沿与箭头 S 方向的反向移动预定量距离。此外, 在移动驱动部件 1006 的一端, 在滑架部件 1010a 的初始位置上, 对记录部件 1010 进行喷墨恢复处理用的恢复单元 1026, 设置在与记录部件 1010 的喷墨口相对的位置上。

记录部件 1010 具有相对于滑架部件 1010a 各自装卸自如的各色喷墨墨盒(以下有时简称为墨盒) 1012Y、1012M、1012C 和 1012B, 例如黄色、品红、青色和黑色油墨。本发明油墨组合的效果, 并不限定在特定颜色上, 例如从上述黄色、品红、青色和黑色油墨选出两种以上油墨也是本发明油墨组成的一种优选实施方式。进一步来说:

赋予同一色调的图像而且着色力不同的两种油墨, 所谓各种浓淡油墨也应当属于本发明油墨组成的优选实施方式之一。其中, 有关浓油墨和淡油墨的定义, 所谓浓油墨和淡油墨是指能赋予同一色调图像时而言的, 同一色调图像是指, 使用喷墨量为 20~50pl 左右的喷墨记录头分别喷射浓油墨和淡油墨时, 对在普通纸上能形成 360dpi(每英寸的点数) × 720dpi 图像而得到的图像, 用目视观察其色彩, 基于芒塞尔色谱分类为

芒塞尔色彩标记 10 类 (R, YR, Y, GY, G, BG, B, PB, P, RP) 时, 各图像属于同一类别或者属于相邻类别的。另外, 所谓着色力高具体是指色料含量相对较多的油墨。

上述场合下, 本发明的不同色油墨组合和浓淡油墨组合也可以容纳在附图所示的彼此不同的墨盒之中, 或者如图 3 所示, 具有容纳各种油墨的容纳部分 301 和 303, 如图 4 所示具有相对于喷墨记录头 401 可以装卸结构的墨盒 305。附图 3 所示的墨盒, 如图 4 所示, 通过安装在喷墨记录头 401 上, 向喷墨头供给本发明的各种油墨和其他油墨。此外在附图 3 和 4 中, 虽然是就具有可以装卸结构的墨盒和喷墨记录头加以说明的, 但是也可以举出墨盒和喷墨记录头成一体结构的其他实例。

附图 2 表示的是可以安装在上述喷墨记录装置上的一种喷墨墨盒的实例。本例中的墨盒 1012 属于串联型, 其主要构成部分是喷墨记录头 100 和容纳油墨液体的液体储槽 1001。

喷墨记录头 100 上设有数个喷出液体用喷口 832, 油墨等液体从液体储槽 1001 经由附图未示出的液体供给管路通向液体喷头 100 的互通腔室 (未示出) 中。附图 2 所示的墨盒 1012 虽然是将喷墨记录头 100 和液体储槽 1001 制成一体的, 但是也可以采用将液体储槽 1001 以相对于此液体喷头 100 而言可以交换的结构相连。

其中, 具有喷墨记录头的喷墨墨盒属于记录单元。

(喷墨性能的稳定性方法)

加热式喷墨打印机针对高速记录高质量图像的这一市场需求, 可以将加热式喷墨记录头的喷嘴尺寸减小, 例如使每次喷墨动作相当的喷墨量处于 20p1 以下, 更优选处于 10p1 以下, 而且使记录头的频率处于 5kHz 以上, 最好处于 10kHz 以上。本发明的油墨即使被用在上述那样的热喷墨打印机的场合下, 其运转特性和喷墨口耐堵塞性也良好, 而且记录时的喷墨稳定性也极佳。其中对本发明油墨可以使用的加热式喷墨打印机的驱动频率上限并无特别限制, 但是实际上为 15kHz 左右。

【实施例】

以下列举实施例和对照例进一步具体说明本发明。其中所用的“份数”和“%”只要不特别说明均指以质量基准而言。

油墨1的制备

(1) 分散液的制备

首先以甲基丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸作原料，按照常规方法制成酸值250、数均分子量3000的AB型嵌段共聚物，再用氢氧化钾水溶液中中和，经离子交换水稀释后制成50质量%的聚合物均匀水溶液。

将180克上述聚合物溶液和100克C.I. 颜料蓝15:3与220克离子交换水混合，机械搅拌半小时。随后用微流化器，在大约10,000psi（大约70Mpa）液体压力下，使此混合物在相互作用腔室内通过5次的方式进行处理。

进而将上述得到的分散液离心处理（12,000转/分钟，20分钟），除去含有粗大颗粒的非分散物，制成分散液1。得到的分散液1中该颜料浓度为10质量%、分散剂浓度为10质量%。

(2) 油墨的制备

油墨的制备使用上述分散液1，向其中添加以下成分至预定浓度，将其充分混合搅拌后，用孔径为2.5微米的微过滤器（富士胶片制造）加压过滤，制成颜料浓度2质量%、分散液浓度2质量%的油墨1。

上述分散液1	20份
甘油	5份
亚乙基脲	10份
聚氧乙烯十六烷基醚（EO 30、HLB19.5）	0.5份
离子交换水	64.5份

油墨2的制备

(1) 分散液的制备

将100克分散液1使用的聚合物溶液和100克C.I. 颜料红122与300克离子交换水混合，机械搅拌半小时。随后用微流化器，在大约10,000psi（大约70Mpa）液体压力下使此混合物在相互作用腔室内通过5次的方式

进行处理。

进而将上述得到的分散液离心处理（12,000 转/分钟，20 分钟），除去含有粗大颗粒的非分散物制成分散液 2。得到的分散液 2 中该颜料浓度为 10 质量%、分散剂浓度为 5 质量%。

（2）油墨的制备

油墨的制备使用上述品红分散液，向其中添加以下成分至预定浓度，将这些成分充分混合搅拌后，用孔径为 2.5 微米的微过滤器（富士胶片制造）加压过滤，制成颜料浓度 4 质量%、分散剂浓度 2 质量%的油墨 2。

上述分散液 2	40 份
甘油	7 份
亚乙基脲	3 份
2-吡咯烷酮	3 份
1, 2, 6-己三醇	4 份
聚氧乙烯十六烷基醚（EO 20、HLB17）	1 份
乙炔二醇的 EO 加成物 （商品名：Acetylenol EH, 川研精细化学制造）	0.5 份
离子交换水	41.5 份

油墨 3 的制备

（1）分散液的制备

首先以丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸作原料，按照常规方法制成酸值 300、数均分子量 4000 的 AB 型嵌段共聚物，再用氢氧化钾水溶液中和，离子交换水稀释成 50 质量%的聚合物均匀水溶液。

将 110 克上述聚合物溶液和 100 克 C. I. 颜料黄 128 与 290 克离子交换水混合，机械搅拌半小时。随后用微流化器，在大约 10,000psi（大约 70Mpa）液体压力下使此混合物在相互作用腔室内通过 5 次的方式进行处理。进而将上述得到的分散液离心处理（12,000 转/分钟，20 分钟），除去粗大颗粒，制成分散液 3。得到的分散液 3 中该颜料浓度为 10 质量%、

分散剂浓度为 6 质量%。

(2) 油墨的制备

油墨的制备使用上述分散液 3, 向其中添加以下成分至预定浓度, 将这些成分充分混合搅拌后, 用孔径为 2.5 微米的微过滤器(富士胶片制造)加压过滤, 制成颜料浓度 5 质量%、分散剂浓度 3 质量%的油墨 3。

上述分散液 3	50 份
甘油	8 份
亚乙基脲	6 份
乙二醇	5 份
聚氧乙烯油基醚 (EO 10、HLB14.5)	1.2 份
乙炔二醇的 EO 加成物 (商品名: Sulfinol EH, Air Products 制造)	0.5 份
离子交换水	29.3 份

油墨 4 的制备

(1) 分散液的制备

首先以甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸和乙氧基乙二醇甲基丙烯酸酯作原料, 按照常规方法制成酸值 350、数均分子量 5000 的 ABC 型嵌段共聚物, 再用氢氧化钾水溶液中和, 离子交换水稀释成 50 质量%的聚合物均匀水溶液。

将 60 克上述 50%的聚合物溶液和 100 克炭黑与 340 克离子交换水混合, 机械搅拌半小时。随后用微流化器, 在大约 10,000psi (大约 70Mpa) 液体压力下使此混合物在相互作用腔室内通过 5 次的方式进行处理。进而将上述得到的分散液离心处理 (12,000 转/分钟, 20 分钟), 除去粗大颗粒, 制成分散液 4。得到的分散液 4 中该颜料浓度为 10 质量%、分散剂浓度为 3.5 质量%。

(2) 油墨的制备

油墨的制备使用上述分散液 4, 向其中添加以下成分至预定浓度, 将

这些成分充分混合搅拌后，用孔径为 2.5 微米的微过滤器（富士胶片制造）加压过滤，制成颜料浓度 3 质量%、分散剂浓度 1.05 质量%的油墨 4。

上述分散液 4	30 份
甘油	3 份
亚乙基脲	6 份
三乙二醇	6 份
2-吡咯烷酮	1.5 份
聚氧乙烯二十二烷基醚 (EO 20、HLB16.5)	1.5 份
乙炔二醇的 EO 加成物 (商品名: Acetylenol EH, 川研精细化学制造)	0.5 份
离子交换水	51.5 份

油墨 5 的制备

(1) 分散液的制备

首先以丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸和乙氧基乙二醇甲基丙烯酸酯作原料，按照常规方法制成酸值 350、数均分子量 2500 的 ABC 型嵌段共聚物，再用氢氧化钾水溶液中和，离子交换水稀释成 50 质量%的聚合物均匀水溶液。

将 550 克上述 50%的聚合物均匀水溶液和 100 克 C. I. 颜料蓝 15:4 与 350 克离子交换水混合，机械搅拌半小时。随后用微流化器，在大约 10,000psi (大约 700kg/cm²) 液体压力下使此混合物在相互作用腔室内通过 5 次的方式进行处理。进而将上述得到的分散液离心处理 (12,000 转/分钟, 20 分钟)，除去含有粗大颗粒的非分散液制成分散液 5。得到的分散液 5 中该颜料浓度为 5 质量%、分散剂浓度为 15 质量%。

(2) 油墨的制备

油墨的制备使用上述青色分散液，向其中添加以下成分至预定浓度，将这些成分充分混合搅拌后，用孔径为 2.5 微米的微过滤器（富士胶片

制造)加压过滤,制成颜料浓度0.3质量%、分散剂浓度3质量%的油墨5。

上述青色分散液	6份
上述50%聚合物溶液	4.2份
甘油	10份
三乙二醇	5份
亚乙基脲	10份
聚氧乙烯二十二烷基醚 (EO 15、HLB14)	0.5份
乙炔二醇的EO加成物 (商品名: Acetylenol EH, 川研精细化学制造)	0.5份
离子交换水	63.8份

油墨6的制备

(1) 分散液的制备

将250克油墨5用的聚合物溶液和100克C. I. 颜料蓝15:3与150克离子交换水混合,机械搅拌半小时。随后用微流化器,在大约10,000psi (大约700kg/cm²)液体压力下使此混合物在相互作用腔室内通过5次的方式进行处理。进而将上述得到的分散液离心处理(12,000转/分钟,20分钟),除去含有粗大颗粒的非分散液制成青色分散液。得到的青色分散液中该颜料浓度为10质量%、分散剂浓度为14质量%。

(2) 油墨的制备

油墨的制备使用上述青色分散液,向其中添加以下成分至预定浓度,将这些成分充分混合搅拌后,用孔径为2.5微米的微过滤器(富士胶片制造)加压过滤,制成颜料浓度1.8质量%、分散剂浓度2.52质量%的青色油墨6。

上述青色分散液	18份
甘油	10份
三乙二醇	5份

亚乙基脲	10 份
聚氧乙烯二十二烷基醚 (EO 15、HLB14)	0.5 份
乙炔二醇的 EO 加成物 (商品名: Acetylenol EH, 川研精细化学制造)	0.5 份
离子交换水	56 份

油墨 7 的制备

(1) 油墨的制备

油墨的制备使用油墨 1 制备用的分散液, 向其中添加以下成分至预定浓度, 将这些成分充分混合搅拌后, 用孔径为 2.5 微米的微过滤器(富士胶片制造) 加压过滤, 制成颜料浓度 2 质量%、分散剂浓度 2 质量%的油墨 7。

分散液 1	20 份
甘油	15 份
聚氧乙烯十六烷基醚 (EO 30、HLB19.5)	0.5 份
离子交换水	64.5 份

油墨 8 的制备

(1) 油墨的制备

油墨的制备使用油墨 1 制备用的分散液, 向其中添加以下成分至预定浓度, 将这些成分充分混合搅拌后, 用孔径为 2.5 微米的微过滤器(富士胶片制造) 加压过滤, 制成颜料浓度 2 质量%、分散剂浓度 2 质量%的油墨 8。

分散液 1	20 份
亚乙基脲	15 份
聚氧乙烯十六烷基醚	

(EO 30、HLB19.5)	0.5 份
离子交换水	64.5 份

油墨 9 的制备

(2) 油墨的制备

油墨的制备使用油墨 1 制备用的分散液，向其中添加以下成分至预定浓度，将这些成分充分混合搅拌后，用孔径为 2.5 微米的微过滤器（富士胶片制造）加压过滤，制成颜料浓度 2 质量%、分散剂浓度 2 质量%的油墨 9。

分散液 1	20 份
甘油	5 份
亚乙基脲	10 份
离子交换水	65 份

油墨 10 的制备

(1) 油墨的制备

油墨的制备使用油墨 1 制备用的分散液，向其中添加以下成分至预定浓度，将这些成分充分混合搅拌后，用孔径为 2.5 微米的微过滤器（富士胶片制造）加压过滤，制成颜料浓度 2 质量%、分散剂浓度 2 质量%的油墨 10。

分散液 1	20 份
甘油	5 份
亚乙基脲	10 份
聚氧乙烯十六烷基醚	
(EO 7、HLB11.5)	0.5 份
离子交换水	64.5 份

将实施例和对照例中得到的油墨，充填在具有数个根据记录信号赋予热能的按需喷墨型记录头的彩色喷墨记录装置的气泡喷射型宽幅面打

印机（商品名 BJ-W9000，佳能制造）的油墨储槽后，将其安装在打印机中进行评价。其中上述打印机加热式喷墨头每次喷墨动作相当的油墨液滴尺寸约为 8.5pl。

〔评价项目〕

（1）运转特性

25℃和 10%相对湿度下，在打印机电源处于关闭状态放置后，再于常温常湿下放置 2 小时后接通电源，以确定最初的打字状态。评价标准如下。评价结果示于表 1 之中。

- A: 与放置前的打字状态无差别
- B: 与放置前的打字状态有少许差别
- C: 与放置前的打字状态有显著差异。

（2）耐附着性

35℃和 10%相对湿度环境下，按照在打印机上的喷墨头经过一周取出放置后，装到打印机上，检查在通常恢复动作下打印能否恢复。评价标准如下。

- A: 在一次本体恢复动作下恢复
- B: 在数次恢复动作下恢复
- C: 经恢复动作不恢复。

（3）打印耐久性

使用上述打印机，使 20 个喷嘴在 7.5kHz 频率下连续喷墨 3×10^8 个脉冲，以其作为耐久性喷嘴。使用不能进行上述连续喷墨的喷嘴（不耐久喷嘴）和耐久喷嘴打印固定图案，目视评定得到全部图案的浓度差别。即在 7.5kHz 高频驱动时，若加热器附近油墨中的色料的分散被破坏，则会在耐久喷嘴上的加热器一面上附着固体物质，其结果就是用耐久性喷嘴形成的固定图案和使用不耐久喷嘴形成图案上的差别。

- A: 未见到使用不耐久喷嘴和耐久喷嘴时出现的浓度差
- B: 见到少许使用不耐久喷嘴和耐久喷嘴时出现的浓度差
- C: 显著发现使用不耐久喷嘴和耐久喷嘴时出现的浓度差。

（4）油墨保存性

在各耐热玻璃瓶中分别装入 100 克后，用盖子密封，在 0℃ 恒温槽中保存 2 个月后，评定预定的粘度和粒径是否与保存前有变化。

A: 与保存前在粘度和粒径数值上的差别小于 5%

B: 与保存前在粘度和粒径数值上的差别小于 10%

C: 与保存前在粘度和粒径数值上的差别 10% 以上。

表 1 中汇集了上述评价项目 (1) ~ (4) 的结果。

表 1

	(1) 运转特性	(2) 附着性	(3) 打字耐久性	(4) 油墨保存性
油墨 1	A	A	A	A
油墨 2	A	A	A	A
油墨 3	A	A	A	A
油墨 4	A	A	A	A
油墨 5	A	A	A	A
油墨 6	A	A	A	A
油墨 7	C	B	B	B
油墨 8	B	C	C	C
油墨 9	A	A	C	A
油墨 10	A	A	C	A

上表 1 评价 (1)、(2) 和 (4) 的结果说明，本发明油墨 1~6 均具有良好的喷墨适应性，而且上述评价 (3) 的结果说明即使高频驱动时也能保持喷墨稳定性。也就是说，本发明油墨能同时满足具有良好的喷墨性和高速打字适应性的要求。

【发明效果】

如上所述按照本发明，在喷墨记录，特别是在加热式喷墨记录中使用其特征在于至少含有颜料、树脂分散剂、甘油、亚乙基脲、HLB 值 13 以上的聚氧乙烯烷基醚和水的喷墨记录用颜料油墨的场合下，可以在保持良好的运转特性、喷嘴端部产生的色素耐牢固性优良、喷孔不堵塞的条件下稳定喷墨，而且油墨保存性良好，即使在高频驱动下也能获得优良的打字耐久性。

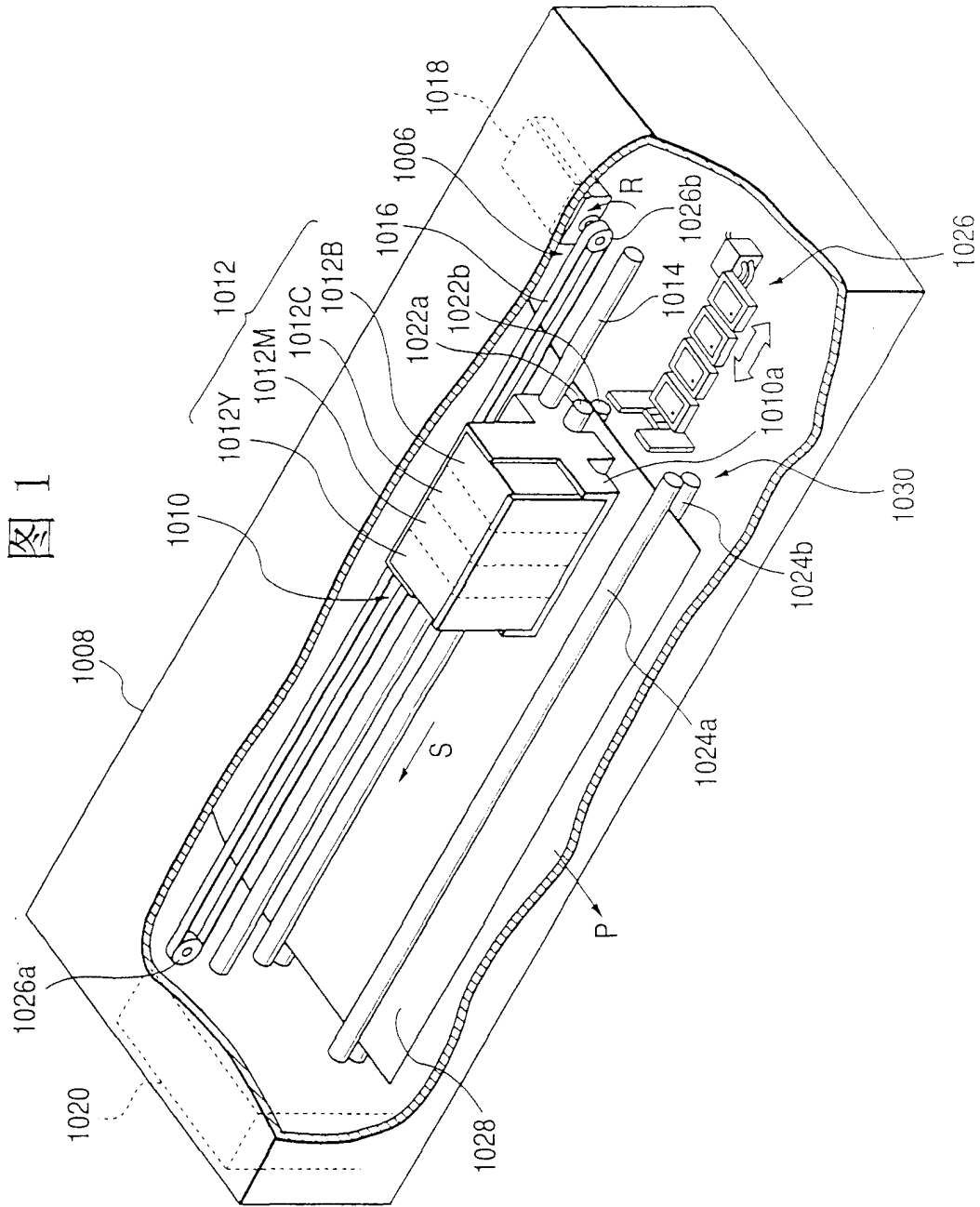


图 1

图 2

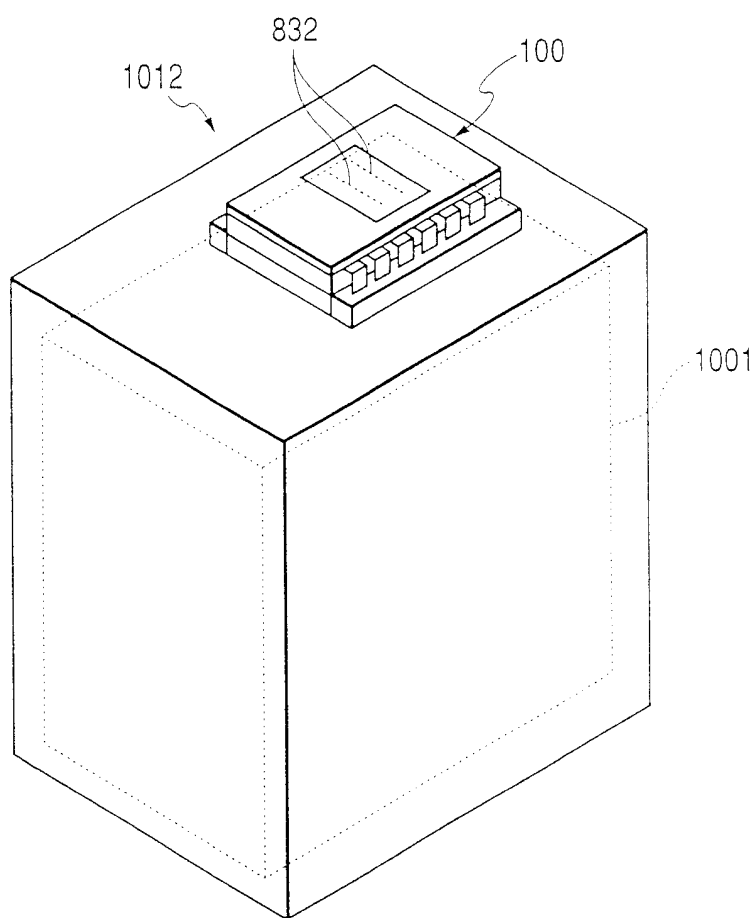


图 3

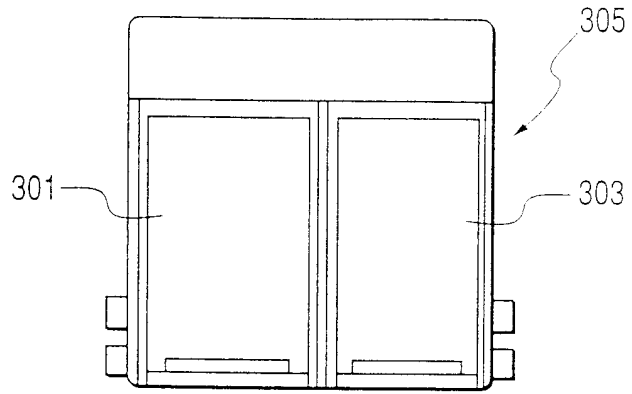


图 4

