

[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 200580035429.3

[51] Int. Cl.

C09D 11/00 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

B41J 2/175 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年9月19日

[11] 公开号 CN 101040014A

[22] 申请日 2005.9.16

[21] 申请号 200580035429.3

[30] 优先权

[32] 2004.9.17 [33] JP [31] 272236/2004

[32] 2005.3.8 [33] JP [31] 064371/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2005/017542 2005.9.16

[87] 国际公布 WO2006/030978 英 2006.3.23

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.17

[71] 申请人 株式会社理光

地址 日本东京都

[72] 发明人 小岛真理子 井上智博 后藤明彦

南场通彦 羽桥尚史 坂内昭子

永井希世文

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉

权利要求书 3 页 说明书 48 页 附图 6 页

[54] 发明名称

记录墨水、墨盒、墨水记录物、喷墨记录装置
和喷墨记录方法

[57] 摘要

本发明的目的是提供一种具有优异排放稳定性和存储稳定性的记录墨水，它能迅速渗入记录介质并且形成涂层，并且在高速打印或双面打印时从不产生污迹，并且具有优异的耐标记笔性，并且能以较少渗色进行高质量图像记录，以及使用这种记录墨水的墨盒、墨水记录物、喷墨记录装置和喷墨记录方法。该记录墨水至少包括：水、着色剂、树脂微粒、水溶性有机溶剂和渗透剂，其中渗透剂是具有碳数为 7 到 11 的二醇化合物，并且该树脂微粒是不包含可水解甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂。

1. 一种记录墨水, 包括:

水,
着色剂,
树脂微粒,
水溶性有机溶剂, 和
渗透剂,

其中该渗透剂是具有碳数为 7 到 11 的二醇化合物, 并且该树脂微粒是不含可水解的甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂。

2. 根据权利要求 1 的记录墨水, 其中该树脂微粒的体均粒径是 10nm 到 300nm。

3. 根据权利要求 1 到 2 中任何一项的记录墨水, 其中在记录墨水中来自该有机硅改性丙烯酸类树脂的硅量是 50ppm 到 400ppm。

4. 根据权利要求 1 到 3 中任何一项的记录墨水, 其中该树脂微粒的最低成膜温度 (MFT) 是 20°C 或更低。

5. 根据权利要求 1 到 4 中任何一项的记录墨水, 其中该水溶性有机溶剂是选自甘油、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、四甘醇、1,6-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、聚乙二醇、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、硫二甘醇、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮和 N-羟乙基-2-吡咯烷酮中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 到 5 中任何一项的记录墨水, 其中所述着色剂是颜料、染料和着色微粒中的至少一种。

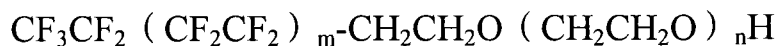
7. 根据权利要求 6 的记录墨水, 其中所述颜料在表面上包括至少一种亲水基, 并且在无分散剂时是可分散于水的和可溶于水的中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 到 7 中任何一项的记录墨水, 其中相对于 1 质量份的颜料, 添加 0.05 质量份到 1.2 质量份的不含可水解的甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒。

9. 根据权利要求 1 到 8 中任何一项的记录墨水, 还包括非离子表面活性剂, 其中非离子表面活性剂是选自乙炔二醇表面活性剂、聚氧乙烯烷基醚、

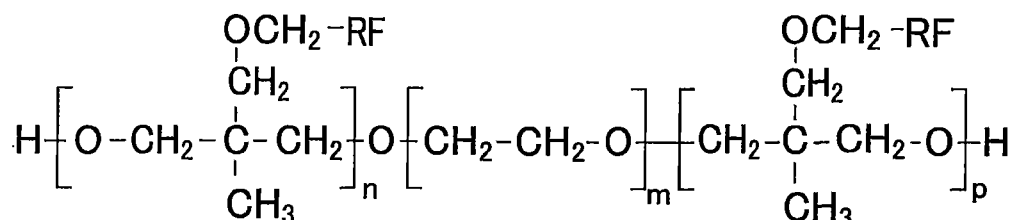
聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯和聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯中的至少一种。

10. 根据权利要求1到9中任何一项的记录墨水,还包括含氟化合物表面活性剂,其中该含氟化合物表面活性剂是选自以下结构式(1)、(2)和(3)中的至少一种:



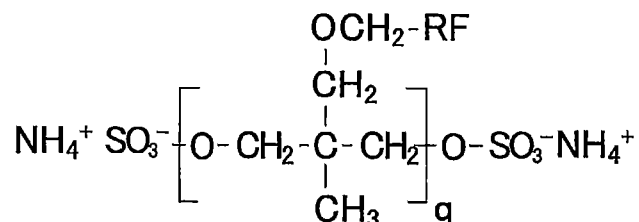
结构式(1)

在结构式(1)中,‘m’是0到10的整数,并且‘n’是1到40的整数;



结构式(2)

在结构式(2)中,‘Rf’是 CF_3 或者 CF_2CF_3 ,‘m’是6到25的整数,‘n’是1到4的整数,并且‘p’是1到4的整数;



结构式(3)

在结构式(3)中‘Rf’是 CF_3 或 CF_2CF_3 ,并且‘q’是1到6的整数。

11. 根据权利要求1到9中任何一项的记录墨水,还包括阴离子表面活性剂,其中阴离子表面活性剂是选自聚氧乙烯烷基醚乙酸盐和二烷基磺基丁二酸盐中的至少一种。

12. 根据权利要求1到11中任何一项的记录墨水,还包括氨基丙二醇化合物。

13. 根据权利要求1到12中任何一项的记录墨水,其中所述记录墨水的粘度在 25°C 下为 $7\text{mPa}\cdot\text{秒}$ 到 $20\text{mPa}\cdot\text{秒}$ 。

14. 根据权利要求1到13中任何一项的记录墨水,其中所述记录墨水的固体含量是6质量%到20质量%。

15. 根据权利要求 1 到 14 中任何一项的记录墨水, 其中所述记录墨水是选自青色墨水、品红色墨水、黄色墨水和黑色墨水中的任何一种。

16. 一种墨盒, 包括包含根据权利要求 1 到 15 中任何一项的记录墨水的容器。

17. 一种喷墨记录装置, 包括: 配置成通过对权利要求 1 到 15 中任何一项的记录墨水施加激励排放记录墨滴以形成图像的墨滴排放单元。

18. 根据权利要求 17 的喷墨记录装置, 其中所述激励选自热、压力、振动和光中的至少一种。

19. 根据权利要求 17 到 18 中任何一项的喷墨记录装置, 还包括配置成将记录介质的记录表面反转以便能双面打印的换向单元。

20. 根据权利要求 17 到 19 中任何一项的喷墨记录装置, 还包括环形传送带, 和配置成通过对环形传送带的表面通电来传送记录介质的传送单元。

21. 根据权利要求 17 到 20 中任何一项的喷墨记录装置, 还包括用于向记录头供应墨水的副仓, 并且该墨水从墨盒通过供应管供应到副仓。

22. 喷墨记录方法, 包括:

通过对权利要求 1 到 15 中任何一项的记录墨水施加激励来排放记录墨水以形成图像。

23. 根据权利要求 22 的喷墨记录方法, 其中所述激励选自热、压力、振动和光中的至少一种。

24. 一种墨水记录物, 包括:

通过使用权利要求 1 到 15 中任何一项的记录墨水在记录介质上形成的图像。

记录墨水、墨盒、墨水记录物、喷墨记录装置和喷墨记录方法

技术领域

本发明涉及一种记录墨水和使用该记录墨水的墨盒、墨水记录物、喷墨记录装置和喷墨记录方法。

背景技术

染料通常用作喷墨记录用墨水的着色剂。然而，染料墨水具有缺陷：其具有较小的耐水性能和较小的耐大气腐蚀性，因此容易在普通纸上出现污点。为了克服这些缺陷，已经提出了将颜料用作着色剂的颜料墨水。尽管这种颜料墨水具有优异的耐水性能和耐大气腐蚀性，并且能记录具有较少渗色的图像，但存在定影性低的问题。

因此，已经尝试通过添加各种树脂来改善定影。例如，已经提出了通过向颜料墨水添加热塑性树脂乳液来记录具有较少渗色的图像的方法（参考专利文献1）。然而，在这个方案中，因为通过加热进行干燥，因此存在装置变得复杂并且消耗更多的电力的缺陷。

进一步，提出了使用包含烷氧基甲硅烷基的丙烯酸类有机硅树脂微粒的墨水组合物（参考专利文献2）和由具有可水解的甲硅烷基和胺酰亚胺的反应性树脂乳液组成的涂覆剂（参考专利文献3）。然而，这些方案没有考虑改善定影性和存储性，从而使它们不实用。

进一步，专利文献4提出一种方法，其中以盐的形式存在的具有反应性的特定甲硅烷基的乙烯单体、具有除了上述反应性的甲硅烷基以外的甲硅烷基基团的另一乙烯单体、和具有能与这些单体共聚的其他乙烯单体的乳液共聚导致聚合物乳液的产生，而可水解的甲硅烷基稳定地存在。

然而，在这个方案中，存在残留可水解的甲硅烷基的树脂微粒与墨水反应，并且导致墨水的长期存储性能降低的缺陷。

进一步，专利文献5提出了一种记录液体，其中在自由基反应性乳液存在下由乙烯不饱和单体的自由基聚合形成的乳液树脂，以及颜料分散在含水介质中。然而，这个方案中，没有公开或建议在该乳液树脂中是否残留烷氧

基甲硅烷基，并且即使对乳液树脂、甘油和水的分散体进行了放置测试，因为包含乳液树脂、甘油和水的组合物具有高的表面张力，它对记录介质具有小的渗透性。此外，包含树脂组分的墨水容易具有较小渗透性，因为该墨水在打印之后容易在记录介质上聚集。如果使用具有低的渗透性的墨水进行高速打印或者高速双面打印，则存在打印之后用于传送记录介质的辊立即摩擦打印部分，并且产生污迹的问题。

进一步，专利文献6提出一种方法，其中聚合单体是乳液聚合的，并且有机硅氧烷化合物被吸收到所获得的聚合物颗粒中，并且发生缩合。在这个方案中，颗粒本身形成具有优异耐性的膜。然而，在包含颜料的墨水中，为了固定颜料，并且增加优异的耐磨性和耐标记笔（marker）性，必须添加大量树脂微粒。然而，包含大量树脂的墨水存在打印时墨水在排放墨水的喷嘴附近变干的问题，这容易发生液滴弯曲或导致没有排放。

因此，还没有提供一种具有优异排放稳定性和存储稳定性的记录墨水，该记录墨水迅速渗入记录介质并且形成涂层，并且该记录墨水在高速打印或者双面打印时决不会产生污迹，并且该记录墨水具有优异的耐标记笔性，并且该记录墨水能以较少渗色记录高质量图像，因此现实情况是：希望迅速开发这种墨。

- | | |
|--------|---------------------------|
| 专利文献 1 | 日本专利申请公开（JP-A）No.9-176533 |
| 专利文献 2 | 日本专利（JP-B）3011087 |
| 专利文献 3 | 日本专利申请公开（JP-A）5-25354 |
| 专利文献 4 | 日本专利申请公开（JP-A）6-157861 |
| 专利文献 5 | 日本专利申请公开（JP-A）2002-294105 |
| 专利文献 6 | 日本专利申请公开（JP-A）7-278480 |

发明内容

本发明的目的是提供具有优异排放稳定性和存储稳定性的记录墨水，该记录墨水迅速渗入记录介质并且形成膜，并且该记录墨水在高速打印或双面打印时不产生污迹，并且该记录墨水具有优异的耐标记笔性，并且该记录墨水能以较少渗色进行高质量图像记录；并且提供一种使用该记录墨水的墨盒、墨水记录物、喷墨记录装置和喷墨记录方法。

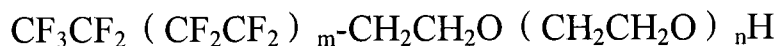
作为本申请的发明人为了解决上述问题进行坚持不懈的反复检验的结

果，在至少包含水、着色剂、树脂微粒和渗透剂的记录墨水中，为了改善耐磨性和耐标记笔性，已经发现：不包含任何可水解的甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂是最适合在渗入记录介质并固定着色剂之后形成稳固膜的树脂。

进一步，已经发现：即使包含树脂组分，使用碳数为7到11的二醇化合物能导致实现进入记录介质的渗透性能优异的墨水，维持高的图像密度，并且不发生图像渗色。

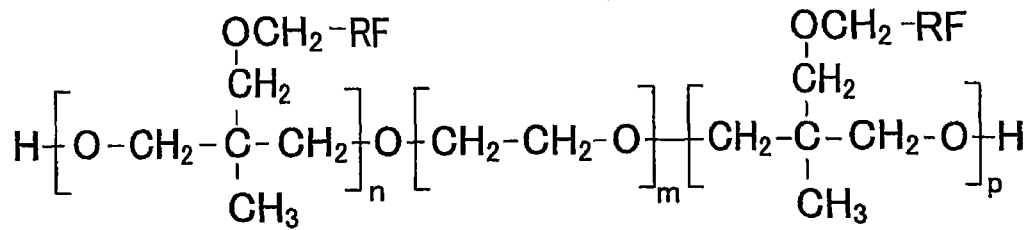
本发明的记录墨水至少包括水、着色剂、树脂微粒、水溶性有机溶剂和渗透剂；渗透剂是碳数为7到11的二醇化合物；并且该树脂微粒是不包含可水解甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂。

在这个方面中，本发明的记录墨水，其中体均粒径为10nm到300nm；记录墨水中来自有机硅改性丙烯酸类树脂的硅(Si)量是50ppm到400ppm；树脂微粒的最低成膜温度(MFT)是20℃或更低；水溶性有机溶剂为选自甘油、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、双丙甘醇、三丙甘醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、四甘醇、1,6-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、聚乙二醇、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、硫二甘醇、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮和N-羟乙基-2-吡咯烷酮中的至少一种；该着色剂是颜料、染料和着色微粒中的至少一种；该颜料在表面上具有至少一种亲水基，并且在无分散剂时为可分散于水的和可溶于水的中的至少一种；相对于1质量份颜料添加0.05质量份到1.2质量份不包含可水解甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒；包括非离子表面活性剂，并且非离子表面活性剂选自乙炔二醇(acetylene glycol)表面活性剂、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯和聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯中的至少一种；包括含氟化合物表面活性剂，并且该含氟化合物表面活性剂是选自以下结构式为(1)、(2)和(3)中的至少一种；包括阴离子表面活性剂，并且该阴离子表面活性剂是选自聚氧乙烯烷基醚乙酸盐和二烷基磺基丁二酸盐中的至少一种；进一步包括氨基丙二醇化合物；记录墨水在25℃的粘度为7mPa·秒到20mPa·秒；记录墨水的固体含量是6质量%到20质量%；选自青色墨、品红色墨、黄色墨和黑色墨中的至少一种。



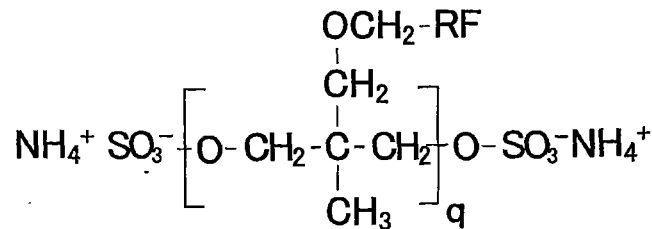
结构式(1)

在结构式(1)中, 'm' 是 0 到 10 的整数, 并且 'n' 是 1 到 40 的整数。



结构式(2)

在结构式(2)中, 'Rf' 是 CF_3 或 CF_2CF_3 , 'm' 是 6 到 25 的整数, 'n' 是 1 到 4 的整数, 并且 'p' 是 1 到 4 的整数。



结构式(3)

在结构式(3)中 'Rf' 是 CF_3 或 CF_2CF_3 , 并且 'q' 是 1 到 6 的整数。

本发明的墨盒包括包含该记录墨水的容器, 并且该记录墨水是本发明的记录墨水。

本发明的喷墨记录装置至少具有配置成通过对记录墨水施加激励 (impulse) 来排放记录墨滴形成图像的墨滴排放单元, 并且该记录墨水是本发明的记录墨水。

在这个方面, 优选的是: 激励选自热、压力、振动和光中的至少一种; 喷墨记录装置具有配置成使记录介质的记录面反转以便能双面打印的换向单元; 喷墨记录装置具有环形传送带和配置成通过对该环形传送带的表面通电传送记录介质的传送单元; 喷墨记录装置包括用于将墨水提供到记录头的副仓 (subtank), 并且通过供应管将墨水从墨盒供应到副仓。

本发明的喷墨记录方法至少包括通过对记录墨水施加激励排放墨滴形成图像的记录墨滴排放步骤, 并且该记录墨水是本发明的记录墨水。

本发明的墨水记录物具有通过使用记录墨水在记录介质上形成的图像, 并且该记录墨水是本发明的记录墨水。

附图说明

图 1 是表示本发明的墨盒的实例的示意图。

图 2 是还包括图 1 所示墨盒外壳（外包装）的示范性示意图。

图 3 是在喷墨记录装置中打开墨盒装载部分的盖的情况的示范性透视图。

图 4 是解释喷墨记录装置的整个结构的示意框图。

图 5 是表示本发明的喷墨头的实例的放大示意图。

图 6 是表示本发明的喷墨头的实例的放大组件图。

图 7 是表示本发明的喷墨头的实例的主要部分的放大横剖视图。

具体实施方式

（记录墨水）

本发明的记录墨水至少包含水、着色剂、树脂微粒、水溶性有机溶剂和渗透剂。渗透剂是碳数为 7 到 11 的二醇化合物。树脂微粒由不包含可水解的甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂组成；需要时可以由表面活性剂、氨基丙二醇化合物和其它组分组成。

作为树脂微粒，使用不包含可水解的甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂，它可以通过在乳化剂存在下使丙烯酸类单体和硅烷化合物聚合得到。

关于聚合反应，例如提供自由基聚合、乳液聚合、分散聚合、种子聚合和悬浮聚合。

丙烯酸类单体的实例没有特别限制，并且可以根据用途适当选择。其实例包括：丙烯酸酯类单体如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酰吗啉、和 N,N'-二甲基氨基乙基丙烯酸酯；甲基丙烯酸酯类单体如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸-N,N'-二甲基氨基乙酯；酰胺丙烯酸酯类如 N-羟甲基丙烯酰胺和甲氧基甲基丙烯酰胺；包含羧酸的单体如马来酸、富马酸、衣康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等。

乳化剂没有特别限制，并且可以根据用途适当选择。乳化剂的实例包括烷基苯磺酸和其盐、二烷基磺基丁二酸酯和其盐、烷基萘磺酸和其盐、烷基萘磺酸盐甲醛缩合物、高级脂肪酸盐、高级脂肪酸酯磺酸盐、乙二胺聚氧化丙烯-聚氧乙烯缩合物、山梨糖醇酐脂肪酸酯和其盐、芳香族和脂肪族磷酸酯和其盐、十二烷基苯磺酸盐、十二烷基硫酸盐、月桂基硫酸盐、二烷基磺

基丁二酸盐、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸盐、聚氧乙烯烷基丙基苯基醚硫酸盐、烷基苯基醚二硫酸盐、聚氧乙烯烷基磷酸盐、聚氧乙烯烷基醚乙酸盐、聚氧乙烯羊毛脂醇醚、聚氧乙烯羊毛脂脂肪酸酯、月桂醇乙氧基化物、月桂基醚硫酸酯盐、月桂基醚磷酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、脂肪酸二乙醇酰胺、茶磺酸甲醛缩合物等。这些盐的实例包括钠盐、铵盐等。

具有不饱和双键的反应性乳化剂可以用作乳化剂。反应性乳化剂的实例包括市售的 Adekalia 皂 SE、NE、PP (Asahi Denka)、LATEMUL S-180 (Kao)、ELEMNOL JS-2、ELEMNOL RS-30 (Sanyo Kasei)、和 Aquaron RN-20 (Daiichi Kogyo Seiyaku)。

硅烷化合物没有特别限制，并且可以根据用途适当选择。硅烷化合物的实例包括四甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基等。

通常被称为硅烷偶联剂的单体可以用作硅烷化合物，该单体的实例包括：乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、对苯乙炔基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基氧丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基氧丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基氧丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2(氨基乙酸)3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苯甲基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐、3-酰脲基丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷等。

不包括可水解的甲硅烷基团的有机硅改性丙烯酸类树脂中的可水解的甲硅烷基团是指含可水解基团的甲硅烷基。可水解的基团的实例包括烷氧基、巯基、卤素、酰胺、乙酰氧基、氨基、异丙氧基等。

关于可水解的甲硅烷基，例如：提供卤化甲硅烷基、酰氧基甲硅烷基、

酰胺甲硅烷基、氨基氧甲硅烷基、链烯基氧甲硅烷基、氨基甲硅烷基、胍甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基和巯基烷氧基甲硅烷基。

甲硅烷基水解并且变成硅烷醇基，其脱水并缩合并产生硅氧烷键。

在本发明中，在有机硅改性丙烯酸类树脂中的可水解的甲硅烷基通过聚合反应水解并且消失，因此在有机硅改性丙烯酸类树脂中不存在可水解的甲硅烷基。如果残留了可水解的甲硅烷基，当它用于制备记录墨水时，存储性能可能恶化。

为了确定不在有机硅改性丙烯酸类树脂中使用可水解的甲硅烷基，比较原料中的²⁹Si-NMR峰和样品中的²⁹Si-NMR峰以确定可水解的甲硅烷基中的峰是否消失。

树脂微粒优选具有10nm到300nm的体积平均粒径，更优选40nm到200nm。当体均粒径小于10nm时，树脂乳状液具有较高的粘度。因此，有时难以获得具有在喷墨打印机中可排放的粘度的墨水。当平均粒径大于300nm时，打印机喷嘴可被颗粒堵塞，导致排放故障。

对于添加不包含可水解的甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒，优选对1质量份的颜料添加0.05质量份到1.2质量份的不包含可水解的甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒，并且更优选对1.0质量份的颜料添加0.2质量份。如果有机硅改性丙烯酸类树脂微粒小于0.05质量份，则不能获得足够的定影，而如果大于1.2质量份，则不能获得足够的图像密度。

进一步，对于记录墨水中来自于有机硅改性丙烯酸类树脂的硅(Si)量，优选为100ppm到400ppm，并且更优选100ppm到300ppm。如果硅量小于100ppm，则不能获得具有优异磨损性能和耐标记笔性的涂层，而如果大于400ppm，则疏水性趋势变得更大，并且水性墨水中的稳定性可恶化。

在本文中，可以例如使用高频感应等离子体发射光谱仪测量记录墨水中的硅(Si)量。

对于不包含可水解的甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂的最低成膜温度(MFT)，优选为20℃或更低，并且更优选为0℃或更低。如果最低成膜温度大于20℃，不能获得足够的定影，而当用标记笔摩擦或描绘打印部分时，颜料被除去并且记录介质可被污损。

在本文中，例如可使用成膜温度计测量最低成膜温度(MFT)。

-渗透剂-

作为渗透剂，使用碳数为 7 到 11 的二醇化合物。如果碳数小于 7，由于不能获得足够的渗透性，在双面打印时，记录介质可被污损，或因为墨水在记录介质上的铺展不足，并且像素填充变差，可发生字符质量或图像密度降低。如果碳数大于 11，存储稳定性可能恶化。

作为二醇化合物，例如 2-乙基-1,3-己二醇或 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇是合适的。

对于二醇化合物的添加量，优选为 0.1 质量%到 20 质量%，并且更优选 0.5 质量%到 10 质量%。如果添加量太小，墨水对纸张的渗透性恶化，并且当传送时或当反转记录介质的记录面用于双面打印时由于被辊摩擦而发生污损，并且墨水可变得粘到传送带上，并且发生污损，因此也可能对高速或双面打印反应迟钝。同时，如果添加量过量，打印点直径变大，并且字符线宽度变宽或图像清晰度可恶化。

-着色剂-

着色剂可以是颜料、染料和着色微粒中的任何一种。

优选将包含着色材料的聚合物微粒的含水分散体用作着色微粒。

在本文中，上述的“包含着色材料”是指以下一种或两种状态：着色材料被封闭在聚合物微粒中的状态，和着色材料被吸附到聚合物微粒表面的状态。没有必要将所有混入本发明记录墨水中的着色材料封闭在或粘附到聚合物微粒上。着色材料可分散在乳液中，只要不损害本发明的效果。着色材料没有特别限制，并且可以根据用途适当选择，只要它们不溶或几乎不溶于水，并且可以粘附到聚合物上。

在本文中，上述的“不溶或几乎不溶于水的”是指在 20℃下，10 质量份或更多的着色材料不溶于 100 质量份的水中。进一步，“可溶”是指在水溶液的表面或底部看不到分离或沉淀的着色材料。

在墨水中包含着色材料的聚合物微粒（着色微粒）的平均粒径优选为 0.16 μm 或更小。

记录墨水中着色微粒含量以固体含量计优选为 8 质量%到 20 质量%，更优选为 8 质量%到 12 质量%。

着色剂可以是染料，如水溶性的、油溶性的、和分散染料，以及颜料等。从优异的吸附和可密封性能看，优选油溶性的和分散染料。然而，从所获得的图像的光稳定性看，优选使用颜料。

从有效浸渍到聚合物微粒的角度看，染料优选以 2g/L 或更高，更优选以 20g/L 到 600g/L 的比率溶于有机溶剂如酮溶剂。

水溶性染料可以是在颜色索引 (color index) 中被分为酸性、直接、碱性、反应性和食用染料的那些，并且优选具有优异的耐水性和光稳定性。

酸性和食用染料的实例包括 C.I.酸性黄 17、23、42、44、79、142；C.I.酸性红 1、8、13、14、18、26、27、35、37、42、52、82、87、89、92、97、106、111、114、115、134、186、249、254、289；C.I.酸性蓝 9、29、45、92、249；C.I.酸性黑 1、2、7、24、26、94；C.I.食用黄 3、4；C.I.食用红 7、9、14；C.I.食用黑 1、2 等。

直接染料的实例包括 C.I.直接黄 1、12、24、26、33、44、50、86、120、132、142、144；C.I.直接红 1、4、9、13、17、20、28、31、39、80、81、83、89、225、227；C.I.直接橙 26、29、62、102,；C.I.直接蓝 1、2、6、15、22、25、71、76、79、86、87、90、98、163、165、199、202；C.I.直接黑 19、22、32、38、51、56、71、74、75、77、154、168、171 等。

碱性染料的实例包括 C.I.碱性黄 1、2、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、40、41、45、49、51、53、63、64、65、67、70、73、77、87、91；C.I.碱性红 2、12、13、14、15、18、22、23、24、27、29、35、36、38、39、46、49、51、52、54、59、68、69、70、73、78、82、102、104、109、112；C.I.碱性蓝 1、3、5、7、9、21、22、26、35、41、45、47、54、62、65、66、67、69、75、77、78、89、92、93、105、117、120、122、124、129、137、141、147、155；C.I.碱性黑 2、8 等。

反应性染料的实例包括 C.I.反应性黑 3、4、7、11、12、17；C.I.反应性黄 1、5、11、13、14、20、21、22、25、40、47、51、55、65、67；C.I.反应性红 1、14、17、25、26、32、37、44、46、55、60、66、74、79、96、97；C.I.反应性蓝 1、2、7、14、15、23、32、35、38、41、63、80、95 等。

颜料没有特别限制，并且可以根据用途适当选择。颜料可以是例如无机或有机的。

无机颜料的实例包括二氧化钛、氧化铁、碳酸钙、硫酸钡、氢氧化铝、钡黄、镉红、铬黄、炭黑等。在它们之中，优选炭黑。炭黑的实例包括通过已知方法如接触、熔炉、热法等制造的那些。

有机颜料的实例包括偶氮颜料、多环颜料、染料螯合物、硝基颜料、亚

硝基颜料、苯胺黑等。在它们之中，优选偶氮颜料和多环颜料。偶氮颜料的实例包括偶氮色淀、不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料、螯合偶氮颜料等。多环颜料的实例包括酞菁颜料、花颜料、二萘嵌苯酮（perynone）颜料、葱醌颜料、喹吡啶酮颜料、二噁烷颜料、靛青颜料、硫靛蓝颜料、异吲哚啉酮颜料、quinofuraron 颜料等。染料螯合物的实例包括碱性染料螯合物、酸性染料螯合物等。

对颜料的颜色没有特别限制，并且可以根据用途适当选择。例如，可以使用黑色或彩色颜料。它们可单独使用或两种或多种结合使用。

黑色颜料的实例包括炭黑（C.I.颜料黑 7），如炉黑、灯黑、乙炔黑、和槽黑，金属如铜、铁（C.I.颜料黑 11），和二氧化钛，有机颜料如苯胺黑（C.I.颜料黑 1）等。

在这些彩色颜料中，黄色颜料的实例包括 C.I.颜料黄 1（坚牢黄 G）、3、12（双偶氮黄 AAA）、13、14、17、23、24、34、35、37、42（氧化铁黄）、53、55、74、81、83（双偶氮黄 HR）、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、128、138、150、和 153 等。

品红颜料的实例包括 C.I.颜料红 1、2、3、5、17、22（亮坚牢猩红）、23、31、38、48:2（永固红 2B（Ba））、48:2（永固红 2B（Ca））、48:3（永固红 2B（Sr））、48:4（永固红 2B（Mn））、49:1、52:2、53:1、57:1（亮胭脂红 6B）、60:1、63:1、63:2、64:1、81（若丹明 6G 色淀）、83、88、92、101（铁丹）、104、105、106、108（镉红）、112、114、122（二甲基喹吡啶酮）、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219 等。

青色颜料的实例包括 C.I.颜料蓝 1、2、15（酞菁铜蓝 R）、15:1、15:2、15:3（酞菁蓝 G）、15:4、15:6（酞菁蓝 E）、16、17:1、56、60、63 等。

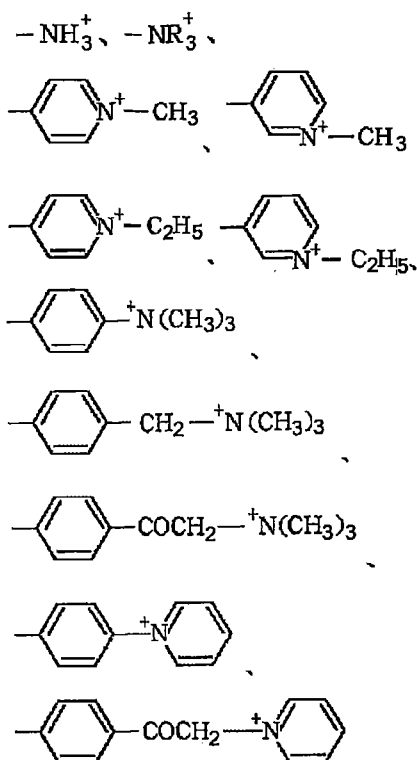
间色、红色、绿色、和蓝色颜料的实例包括 C.I.颜料红 177、194、224、C.I.颜料橙 43、C.I.颜料紫 3、19、23、37、C.I.颜料绿 7、36 等。

这些颜料中，优选使用具有至少一种与颜料表面直接结合或通过其它原子基团结合的亲水基的并且在无分散剂存在下能稳定分散的可自分散着色颜料。因此，在现有技术的墨水中是必须的分散该颜料的分散剂是不必要的。在可自分散着色颜料中，优选可自分散离子着色颜料。优选可自分散阴离子或阳离子着色颜料。

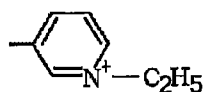
阴离子亲水基的实例包括-COOM、-SO₃M、-PO₃HM、PO₃M₂、-SO₂NH₂、和-SO₂NHCOR（其中M是氢原子、碱金属、铵、或有机铵；R是具有1到12个碳原子的烷基、可以具有取代基的苯基、或可以具有取代基的萘基）。在它们之中，优选使用具有结合到表面的-COOM或-SO₃M的着色颜料。

在亲水基中碱金属“M”的实例包括锂、钠、钾等。有机铵的实例包括单或三甲基铵、单或三乙基铵、和单或三甲醇铵。在阴离子的着色颜料中，可以例如通过用次氯酸钠氧化着色颜料、磺化、或反应重氮盐来获得具有结合到表面的-COONa的着色颜料。

阳离子亲水基例如优选季铵基，更优选以下季铵基。具有结合到表面的任何这些基团的颜料是优选的着色材料。



可以例如通过用3-氨基-N-乙基吡啶溴化物处理炭黑以便结合具有以下结构式的N-乙基吡啶基团来获得具有亲水基的可自分散阳离子炭黑。当然，本发明不局限于此。



在本发明中，亲水基可以通过其它原子基团结合到炭黑表面上。该原子基团的实例包括具有1到12个碳原子的烷基、可以具有取代基的苯基、或可以具有取代基的萘基。通过其它原子基团结合到炭黑表面的亲水基的实例

包括 $-C_2H_4COOM$ (其中 M 是碱金属或季铵)、 $-PhSO_3M$ (其中 Ph 是苯基; 并且 M 是碱金属或季铵) 和 $-C_5H_{10}NH^{3+}$ 。当然, 本发明不局限于此。

使用颜料分散剂的颜料分散体可用于本发明。

在颜料分散剂中, 作为亲水聚合物的天然颜料分散剂的实例包括: 植物聚合物如阿拉伯胶、黄耆胶、瓜尔豆胶、刺梧桐树胶、刺槐豆胶、阿拉伯胶内脂、果胶、和温柏种子淀粉, 海藻聚合物如藻酸、角叉菜胶、和琼脂, 动物聚合物如凝胶、酪蛋白、清蛋白、和胶原, 和微生物聚合物如花黄素胶和右旋糖酐。半合成颜料分散剂的实例包括纤维状聚合物如甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、和羧甲基纤维素, 淀粉聚合物如羧甲基淀粉钠和磷酸酯淀粉钠, 和海藻聚合物如海藻酸钠、海藻酸丙二醇酯等。纯合成颜料分散剂的实例包括乙烯基聚合物如聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、和聚乙烯基甲基醚, 未交联的聚丙烯酰胺、聚丙烯酸和其碱金属盐, 丙烯酸类树脂如水溶性苯乙烯丙烯酸树脂、水溶性苯乙烯马来酸树脂、水溶性的乙烯基萘基丙烯酸树脂、水溶性的乙烯基萘基马来酸树脂、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、 β -萘磺酸甲醛胺缩合物的碱金属盐, 在侧链具有如季铵和氨基的阳离子官能团的盐的聚合物, 和未改性聚合物化合物如虫胶。在它们之中, 具有羧基的那些, 如丙烯酸、甲基丙烯酸和苯乙烯丙烯酸的均聚物和具有其它亲水基的单体的共聚物是尤其优选的聚合物分散剂。

这些共聚物优选具有 3000 到 50000 更优选 5000 到 30000, 并且进一步优选 7000 到 15000 的质均分子量。

颜料对分散剂的质量混合比优选为 1: 0.06 到 1: 3, 更优选 1: 0.125 到 1: 3。

记录墨水中作为着色剂的颜料的添加比率优选为 4 质量%到 15 质量%, 更优选 5 质量%到 12 质量%。通常, 随着颜料浓度增加, 图像浓度增加, 并且获得较高的图像质量。另一方面, 容易出现对定影性能和包括稳定排放和堵塞的可靠性的不利影响。然而, 即使当增加颜料添加比率时, 本发明也能确保定影性能, 同时维持包括稳定排放和堵塞的可靠性。

-水溶性有机溶剂-

水溶性的有机溶剂没有限制, 并且可以根据用途适当选择。水溶性有机溶剂的实例包括多元醇如乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-

己二醇、甘油、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、1,2,3-丁三醇、戊三醇、2,3-丁二醇、四甘醇、和 2-甲基-2,4-戊二醇、丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇；多元醇烷基醚如乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单丁基醚、四甘醇单甲基醚、和丙二醇单乙基醚；多元醇芳基醚如乙二醇单苯基醚和乙二醇单苄基醚；含氮杂环化合物如 N-甲基-2-吡咯烷酮、N-羟乙基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基咪唑啉酮、和 ϵ -己内酰胺；酰胺如甲酰胺、N-甲基甲酰胺、甲酰胺、和 N,N-二甲基甲酰胺；胺如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙胺、二乙胺、和三乙胺；含硫化合物如二甲亚砷、环丁砷、和硫二乙醇、硫二甘醇、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯等。这些溶剂可单独使用或两种或多种结合使用。在它们之中，从获得防止由于溶解性和水分蒸发导致的喷射性能故障的优异效果的观点看，甘油、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、四甘醇、1,6-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、聚乙二醇、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、硫二甘醇、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、或 N-羟乙基-2-吡咯烷酮是合适的。

对于记录墨水中水溶性有机溶剂的含量，优选为 15 质量%到 40 质量%，并且更优选 20 质量%到 35 质量%。如果该含量太小，则喷嘴容易干燥，并且可产生液滴排放故障，而如果含量过高，墨水粘度变高，并且可超出合适的粘度范围。

-表面活性剂-

关于表面活性剂，提供阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、含氟化合物表面活性剂和两性表面活性剂。这些表面活性剂可以单独使用或两种或多种混合使用。

阴离子表面活性剂的实例包括：烷基烯丙基、烷基萘基磺酸盐、烷基磷酸盐、烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺基丁二酸盐、烷基酯硫酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基二苯醚二磺酸盐、烷基芳基醚磷酸盐、烷基芳基醚硫酸盐、烷基芳基醚酯硫酸盐、烯烴磺酸盐、烷烴烯烴磺酸盐、聚氧乙烯烷基醚磷酸盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐、醚羧酸盐、磺基丁二酸盐、 α -磺基脂肪酸酯、脂肪酸盐、高级脂肪酸和氨基酸的缩合物、聚氧乙烯烷基醚乙酸盐、二烷基磺基丁二酸盐、环烷酸盐等。在这些阴离子表面活性剂中，

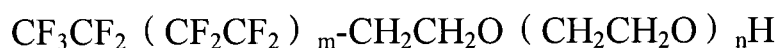
优选聚氧乙烯烷基醚乙酸盐或二烷基磺基丁二酸盐。

非离子表面活性剂的实例包括炔乙二醇表面活性剂、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯等。

阳离子表面活性剂的实例包括烷基胺盐、二烷基胺盐、脂族胺盐、苯甲羟铵盐、季铵盐、烷基吡啶鎓盐、咪唑啉鎓盐、铈盐、磷鎓等。

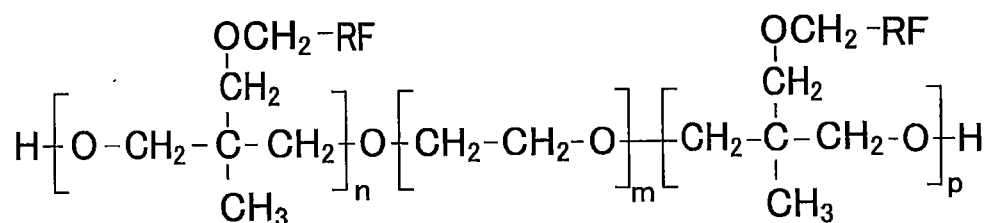
两性表面活性剂的实例包括咪唑啉衍生物，如咪唑啉鎓甜菜碱、二甲基烷基月桂甜菜碱、烷基甘氨酸、烷基二(氨基乙基)甘氨酸等。

含氟化合物表面活性剂的实例包括由以下结构式(1)到(3)中任何一个表示的化合物。



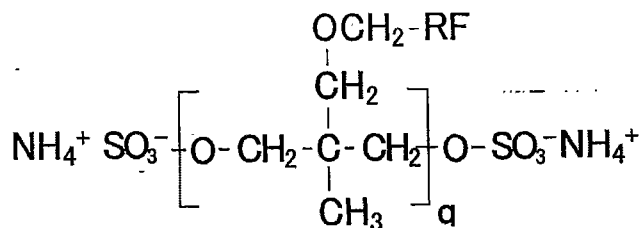
结构式(1)

在结构式(1)中，‘m’是0到10的整数，并且‘n’是1到40的整数。



结构式(2)

在结构式(2)中，‘Rf’是CF₃或CF₂CF₃，‘m’是6到25的整数，‘n’是1到4的整数，并且‘p’是1到4的整数。



结构式(3)

在结构式(3)中，‘Rf’是CF₃或CF₂CF₃，并且‘q’是1到6的整数。

具有结构式(1)到(3)的化合物的实例包括全氟烷基磺酸盐、全氟烷基羧酸盐、全氟烷基磷酸盐、全氟烷基环氧乙烷加成物、全氟烷基甜菜碱、全氟烷基氧化胺化合物等。

可以使用市售的含氟表面活性剂，包括 Surflon S-111、S-112、S-113、S-121、S-131、S-132、S-141 和 S-145(由 Asahi Glass Co., Ltd. 制造); FLUORAD

FC-93、FC-95、FC-98、FC-129、FC-135、FC-170C、FC-430、FC-431 和 FC4430 (由 Sumitomo 3M Limited 制造); Megafack F-470、F-1405 和 F-474 (由 Dainippon Ink & Chemicals Inc.制造); Zonyl FS-300、FSN、FSN-100、FSO (由 DuPont Kabushiki Kaisha 制造); EFTOP EF-351、EF-352、EF-801 和 EF-802 (由 JEMCO Inc 制造)。在它们之中,从优异的可靠性和改善的颜色显影性看,尤其优选 Zonyl FS-300、FSN、FSN-100、和 FSO (由 DuPont Kabushiki Kaisha 制造)。

此外,表面活性剂的添加量可以在颜料可以稳定分散并且不会损失本发明的其它效果的范围内适当调整。

-氨基丙二醇化合物-

氨基丙二醇化合物是水溶性有机碱性化合物并且,优选例如氨基丙二醇衍生物。

氨基丙二醇衍生物没有特别限制,并且可以根据用途适当选择。氨基丙二醇衍生物的实例包括 1-氨基-2,3-丙二醇、1-甲基氨基-2,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇等。在它们之中,2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇是尤其优选的。

记录墨水中氨基丙二醇化合物的添加比率优选为 0.01 质量%到 10 质量%,更优选 0.1 质量%到 5.0 质量%,进一步优选 0.1 质量%到 2.0 质量%。当添加比率太高时,可提高 pH,可以出现如粘度增加的缺点。

其它组分没有特别限制,并且可以根据用途适当选择。例如,可以使用 pH 调节剂、防腐剂 and 杀真菌剂、防锈剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、吸氧剂和光稳定剂。

防腐或抗真菌剂的实例包括 1,2-苯异噻唑啉-3-酮、脱氢乙酸钠、山梨酸钠、2-吡啶硫醇-1-氧化钠、苯甲酸钠、五氯苯酚钠等。

pH 调节剂没有特别限制,并且根据用途可以使用任何物质,只要它们能将 pH 调节为 7 或更高而对所制备的墨水无不利影响。

pH 调节剂的实例包括:胺如二乙醇胺和三乙醇胺;碱金属的氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾;氢氧化铵、氢氧化季铵和氢氧化季磷鎓;和碱金属的碳酸盐如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等。

防锈剂的实例包括酸式亚硫酸盐、硫代硫酸钠、巯基乙酸铵 (anmone thioglycolate)、二异丙基氨基亚硝酸盐、季戊四醇四硝酸酯、二环己基氨基

亚硝酸盐等。

抗氧化剂的实例酚类抗氧化剂（包括阻碍酚抗氧化剂）、胺类抗氧化剂、硫抗氧化剂、磷抗氧化剂等。

酚类抗氧化剂的实例（包括阻碍酚抗氧化剂）包括丁羟基茴香醚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、硬脂酰- β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)苯、四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷等。

胺类抗氧化剂的实例包括苯基- β -萘胺、 α -萘胺、N,N'-二仲丁基-对苯二胺、吩噻嗪、N,N'-二苯基对苯二胺、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、丁基羟基茴香醚、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、四[亚甲基-3(3,5-二叔丁基-4-二羟基苯基)丙酸酯]甲烷、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷等。

硫抗氧化剂的实例包括：3,3'-硫代二丙酸二月桂酯、硫代丙酸双十八酯、硫代丙酸月桂基十八酯、3,3'-硫代二丙酸双十四烷基酯、 β,β' -硫代二丙酸双十八酯、2-巯基苯并咪唑、二月桂基硫化物等。

磷抗氧化剂的实例包括亚磷酸三苯酯、亚磷酸十八烷酯、亚磷酸三异癸酯、三硫代亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三壬基苯酯等。

紫外线吸收剂的实例包括：二苯甲酮、苯并三唑、水杨酸盐、氰基丙烯酸酯、镍复盐紫外线吸收剂等。

二苯甲酮紫外线吸收剂的实例包括 2-羟基-4-正八氧苯甲酮、2-羟基-4-正十二烷基氧苯甲酮、2,4-二羟基苯甲酮、2-羟基-4-甲氧苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基苯甲酮等。

苯并三唑紫外线吸收剂的实例包括 2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-八氧苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑等。

水杨酸酯紫外线吸收剂的实例包括水杨酸苯酯、水杨酸对叔丁基苯酯、水杨酸对辛基苯酯等。

氰基丙烯酸酯类紫外线吸收剂的实例包括乙基-2-氰基-3,3'-联苯丙烯酸

酯、甲基-2-氰基-3-甲基-3-(对甲氧苯基)丙烯酸酯、丁基-2-氰基-3-甲基-3-(对甲氧苯基)丙烯酸酯等。

镍复盐紫外线吸收剂的实例包括镍双(辛基苯基)硫化物、2,2'-硫双(4-叔辛基酚盐)-正丁胺镍(II)、2,2'-硫双(4-叔辛基酚盐)-2-乙基己基胺镍(II)、2,2'-硫双(4-叔辛基酚盐)三乙醇胺镍(II)等。

本发明的记录墨水通过至少将水、着色剂、不包含可水解的甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒和渗透剂,此外必要时与其它组分,分散或溶解到含水溶剂中,并且必要时通过搅拌混合产物来制备。分散可以通过例如砂磨机、均质器、球磨机、涂料混合器、超声波分散器等进行。搅拌和混合通常可通过例如具有搅拌桨叶的搅拌器、磁性搅拌器、或高速分散器进行。

本发明的记录墨水的物理性能没有特别限制,并且可以根据用途适当选择。例如,本发明的记录墨水优选具有以下范围的固体含量、粘度、表面张力、和 pH。

对于记录墨水中的固体含量,优选 6 质量%到 20 质量%,并且更优选 8 质量%到 15 质量%。如果固体含量小于 6 质量%,打印之后不能获得足够的图像密度。

在本文中,本发明的墨水中的固体含量主要是指不溶于水的着色剂和树脂微粒。

粘度在 25℃下优选为 7mPa·秒到 20mPa·秒,更优选为 5mPa·秒到 10mPa·秒。当粘度高于 20mPa·秒时,难以确保稳定的排放。

表面张力在 20℃下优选为 25mN/m 到 55mN/m。当表面张力低于 25mN/m 时,在记录介质上明显看见流动的墨水,并且不能获得稳定的喷射。当它高于 55mN/m 时,该墨水不能充分渗透到记录介质中,这可延长干燥时间。

pH 是例如优选 7 到 10。

本发明的记录墨水的颜色没有特别限制,并且可以根据用途适当选择。可使用黄色、品红色、青色和黑色。包含这些颜色的两种或多种的组合的墨水组件可用于记录以便形成多色图象。包含所有颜色的墨水组件可以用于记录,形成全色图象。

本发明的记录墨水可以成功用于具有以下任何类型喷墨头的打印机,包括:压电式喷墨头,其中用压电元件加压墨水通道中的墨水,形成墨水通道

壁的隔膜变形改变墨水通道的内体积，由此排放墨滴（日本专利申请公开（JP-A）No.02-51734）；热动式喷墨头，其中用放热电阻加热墨水通道中的墨水以产生气泡（日本专利申请公开（JP-A）No.61-59911）；和静电式喷墨头，其中形成墨水通道壁的隔膜和电极以面对面的位置放置，并且在隔膜和电极之间产生静电力，使隔膜变形，并且改变墨水通道的内体积，由此排放墨滴（日本专利申请公开（JP-A）No.06-71882）。

本发明的记录墨水可以优选用于各种领域。它可以优选用于喷墨记录系统的成像装置（如打印机）。例如，本发明的记录墨水可用于以下打印机，该打印机具有在打印之前、之中或之后加热记录纸和记录墨水到 50℃ 到 200℃ 的功能，由此加速墨水定影。尤其，本发明的记录墨水可优选用于在下文中描述的本发明的墨盒、墨水记录物、喷墨记录装置、和喷墨记录方法。

（墨盒）

本发明的墨盒包括包含本发明的记录墨水的容器和根据需要适当选择的其它部件。

容器没有特别限制，并且其形状、结构、大小、和材料根据用途适当选择。优选实施方式包括至少具有由铝层压膜、树脂膜等形成的墨袋的那些。

在下文中参考图 1 和 2 中描述墨盒。图 1 是表示本发明的墨盒的实施方式的示意图。图 2 展示的是包括外壳（外部）的图 1 的墨盒。

如图 1 所示，在墨盒 200 中，墨袋 241 通过墨水进口 242 填充。墨水进口 242 通过在抽出空气之后进行熔焊而封闭。由橡胶材料制成的墨水出口 243 通过装置主体上的针刺穿来使用，由此向装置供应墨水。

墨袋 241 由包装部件如不透水的铝层压膜形成。如图 2 所示，墨袋 241 容纳于通常由塑料制成的并且可拆卸地安装在各种类型的喷墨记录装置上的墨盒外壳 244 中。

本发明的墨盒包含本发明的记录墨水（墨水组件）。本发明的墨盒可拆卸地安装在各种类型的喷墨记录装置上，并且尤其优选的是：本发明的墨盒可拆卸地安装在下文所述的本发明的喷墨记录装置上。

（喷墨记录装置和喷墨记录方法）

本发明喷墨记录装置至少具有墨滴排放单元，并且还具具有根据用途适当选择的其它单元，如激励发生单元或控制单元。

本发明喷墨记录方法至少包括墨滴排放单元，并且还包括根据用途适当

选择的其它单元，如激励发生单元、控制单元等。

本发明的喷墨记录方法优选在本发明的喷墨记录装置中进行。墨滴排放步骤优选地通过墨滴排放单元进行。进一步，其它步骤优选通过其它单元进行。

-墨滴排放步骤和墨滴排放单元-

墨滴排放步骤是通过向墨水施加激励来排放墨滴以形成图像的步骤。

墨滴排放单元是配置成通过向墨水施加激励来排放墨滴以形成图像的单元。

墨滴排放单元没有特别限制，例如包括各种用于排放墨水的喷嘴。

优选的是喷嘴头部分的液室、液体阻尼部分、隔膜、和喷嘴部件至少部分由至少包含硅或镍的材料制成。

喷嘴头部分的喷管直径优选为 $30\mu\text{m}$ 或更低，并且更优选为 $1\mu\text{m}$ 到 $20\mu\text{m}$ 。

优选的是：用于提供墨水的副仓设置在喷墨头上，并且通过供应管从墨盒向副仓供应墨水。

激励可以通过例如激励发生单元产生。激励没有特别限制，并且可以根据用途适当选择。激励的实例包括：热（温度）、压力、振动和光。这些可单独使用或两种或多种结合使用。在它们之中，优选热和压力。

激励发生单元可以是例如、加热装置、加压装置、压电元件、振动产生装置、超声波振荡器、光源等。具体地说，激励发生单元的实例包括：压电致动器如压电元件，使用电热转化元件如发热电阻产生膜态沸腾并且相应地引起液体相变的热致动器，使用由于温度改变导致金属相变的形状记忆合金致动器，使用静电力的静电致动器等。

墨滴排放的方面没有特别限制，并且根据激励的种类而变化。例如，当激励是“热”时，例如使用热能头将对应于记录信号的热能施加到记录头中的墨水上，热能使墨水产生气泡，并且气泡压力促使所要排放的墨水成为来自记录头的喷嘴孔的墨滴。当激励是“压力”时，例如对结合在记录头的墨水通道内所谓的加压室处的压电元件施加电压，使压电元件弯曲，并且加压室的体积被减少，由此墨水作为来自记录头喷嘴孔的墨滴被排放。

排放之前的墨滴优选具有 3pl 到 40pl 的颗粒尺寸， 5m/秒 到 20m/秒 的排出喷射速度， 1kHz 或更高的驱动频率和 300dpi 或更高的分辨率。

优选具有换向单元以反转记录介质的记录面以便能双面打印。作为换向单元，提供具有静电力的传送带、由于吸气来维持记录介质的单元和传送辊和突出物（spur）的结合。

优选具有环形传送带，和配置成当传送带的表面通电并且维持记录介质时传送记录介质的传送单元。在这种情况下，尤其优选通过对充电辊施加 $\pm 1.2\text{kV}$ 到 $\pm 2.6\text{kV}$ 的交流偏压对传送带通电。

控制单元没有特别限制，并且可根据用途适当选择，只要它能够控制各个单元的操作。控制单元的实例包括序列发生器、电子计算机等的设备。

在下文中参考附图描述使用本发明喷墨记录装置的本发明的喷墨记录方法的实施方式。图3所示的喷墨记录装置包括装置主体101，连接到装置主体101的用于进纸的进纸盘102、连接到装置主体101的用于接收记录有（形成有）图像的纸张的出纸盘103、和墨盒安装部分104。具有操作键盘和指示器的操作部分105设置在墨盒安装部分104的上表面。墨盒安装部分104具有可以打开和/或关闭以除去和/或放置墨盒201的前盖115。

如图4和5所示，托架133被导杆131和支柱132在扫描方向上可滑动地支撑，并且通过主电动机（未显示）在图5的箭头方向移动以在装置主体101内部扫描，该导杆131是横穿未显示的左右侧板放置的导向部件。

由用于分别排放黄色（Y）、青色（C）、品红色（M）、和黑色（B）记录墨滴的四个喷墨记录头组成的记录头134具有排列在与主扫描方向交叉的方向上的墨水排放口，并且它们以其墨水排放方向向下的方式放置。

构成记录头134的喷墨记录头装备有用于排放记录墨水的能量产生单元，如压电致动器如压电元件、使用电热转化元件如发热电阻产生膜态沸腾并且相应地导致液体相变的热式致动器、使用由于温度改变导致金属相变的形状记忆合金致动器、使用静电力的静电致动器等。

托架133装备有用于向记录头134提供各种颜色墨水的副仓135。通过未显示的记录墨水供应管以安装在墨盒安装部分105上的本发明的墨盒201中的本发明的记录墨水填充副仓135。

另一方面，粘在进纸盘102的载纸部分（压盘）141上的用于供应纸张142的进纸部分包括从载纸部分141逐一分离并供应纸张142的半月辊（进纸辊143）和与进纸辊143面对的并由大摩擦系数的材料制成的分离垫144。分离垫144偏向进纸辊143。

用于从记录头 134 下方的进纸部分传送纸张 142 的传送部分包括用于静电吸附和传送纸张 142 的传送带 151、用于与传送带 151 一起将通过导杆 145 传送的来自于进纸部分的纸张 142 夹住以传送纸张的反向辊 152、用于通过将所送的纸张 142 垂直转动 90° 以便将其放在传送带 151 上的传送导杆 153、和通过压制部件 154 偏向传送带 151 的前端压力辊 155。还提供充电辊 156 作为对传送带 151 的表面充电的充电单元。

传送带 151 是环形带，放置在传送辊 157 和张力的辊 158 上，并且以该带传送方向运转。例如，传送带 151 具有由未控制阻尼的树脂制成的吸附纸张表面的前层，其具有厚度为 40 μm ，所述未控制阻尼的树脂例如四氟乙烯和乙烯的共聚物 (ETFE)，和由与前层相同但是用碳控制阻尼的材料制成的背层 (中间阻尼层或底层)。导向部件 161 设置在传送带 151 之后对应于记录头 134 的打印区域的位置。用于排放由记录头 134 在其上完成记录的纸张 142 的输出部分包括用于从传送带 151 上分离纸张 142 的分离爪 171、纸张输出辊 172、和纸张输出辊 173。出纸盘 103 设置在纸张输出辊 172 以下。

双面进纸单元 181 可拆卸地安装在装置主体 101 的背面。当传送带 151 反向旋转时，双面进纸单元 181 接受向回移动的纸张 142，将其翻过来，并且再次将其供入反向辊 152 和传送带 151 之间。手动送纸器 182 设置在双面进纸单元 181 的上表面上。

在该喷墨记录装置中，纸张 142 从进纸部分被逐一分离并供应。垂直进纸时，纸张 142 通过导杆 145 引导，并且在传送带 151 和反向辊 152 之间传送。然后，通过传送导杆 153 在前端引导，并且通过前端压力辊 155 压在传送带 151 上以将传送方向改变基本上为 90°。

同时，传送带 157 通过充电辊 156 充电，并且纸张 142 通过传送带 151 被静电吸附并且传送。然后，当托架 133 移动时，根据图像信号驱动记录头 134。墨滴排放在暂停的纸张 142 上用于记录一行。然后，纸张 142 通过一定速率传送用记录下一行。接收记录结束信号或表示纸张 142 的末端已经到达记录区域的信号时，记录操作终止，并且纸张 142 被排放到出纸盘 103 中。

当检测到副仓 135 中记录墨水的剩余量几乎到底时，从墨盒 201 向副仓 135 供应一定量的记录墨水。

在这个喷墨记录装置中，当本发明的墨盒 201 中的记录墨水用尽时，拆开墨盒 201 的外壳，并且可以仅仅更换包含于其中的墨袋。201 墨盒甚至在

垂直和前面安装结构中也允许稳定的记录墨水供应。因此，当安装装置主体 101，其顶部通过某物封闭，例如墨盒 210 可以容纳于支架中。即使某物被放置在装置主体 101 的上表面时，也可以容易地更换墨盒 201。

在本文中，参考所述托架扫描的串型（梭型）喷墨记录装置中的应用进行解释。也可以应用具有线型头的线型喷墨记录装置。

本发明的喷墨记录装置和喷墨记录方法可以用于喷墨记录系统中的各种记录。例如，本发明的喷墨记录装置和喷墨记录方法尤其优选应用于喷墨记录打印机、传真机、复印机、和打印机/传真/复印复合机。

在下文中描述本发明应用的喷墨头。

图 6 是表示本发明的实施方式的喷墨头核心部分的放大示图。图 7 是在孔道方向中相同头的核心部分的放大截面图。

这个喷墨头包括具有作为墨水供应口（未显示）的开口的框 10 和集流腔 1b、具有作为液体阻尼部分 2a 的开口的通道板 20 和加压液室 2b 和连接到喷嘴 3a 的连通口 2c、具有提高部分 6a 的隔膜 60、隔膜部分 6b、和墨水进口 6c、通过胶粘层 70 连接到隔膜 60 的层压压电元件 50、和固定层层压电元件 50 的基底 40。

基底 40 由钛酸钡陶瓷制成，在其上排列并连接了两排层压压电元件 50。

压电元件 50 由交替层压的具有厚度为每层 $10\mu\text{m}$ 到 $50\mu\text{m}$ 的锆钛酸铅压电层和具有厚度为每层若干 μm 的银钯（AgPd）内电极层组成。内电极层两端都连接到外电极。

层压压电元件 50 通过半切割（half-cut dicing）分割成梳状形状，每分割区（division）交替具有驱动部件 5f 和承载部分（非驱动部分）5g。对外电极的外部进行加工，例如进行切口，用于限制长度，由此通过半切割分割。形成多个独立电极。未通过切割分割的另一个是导电的，并且作为通用电极。

将 FPC8 焊接到驱动部分的单个电极上。将通用电极转入设置在层压压电层的末端的电极层中，并且连接到 FPC8 的接地（Gnd）电极。未显示的驱动器 IC 安装在 FPC8 上以控制对驱动部分 5f 施加驱动电压。

对于隔膜 60，通过电铸两个镀镍膜来形成薄膜隔膜部分 6b、在隔膜部分 6b 的中心部分形成并连接到作为驱动部件 5f 的层压压电元件 50 的岛状升高部分（岛状部分）6a，包括连接到承载部分的横梁的厚部分、和作为墨水进口 6c 的开口。该隔膜具有 $3\mu\text{m}$ 的厚度和 $35\mu\text{m}$ 的宽度（一侧）。

隔膜 60 的岛状部分 6a 和层压压电元件 50 的可移动部分 5f 之间的连接以及隔膜 50 和框 10 之间的连接通过使包括间隙材料的胶粘层 70 形成图案而形成。

通道板 20 由硅单晶基质制成，其中作为液体阻尼部分 2a 的开口和加压液室 2b 以及设置在对应喷嘴 3a 的位置的通孔和作为通口 2c 通过蚀刻而形成图案。

在蚀刻之后的剩余部分作为加压液室 2b 的分隔壁 2d。在这个喷墨头中，以较小宽度蚀刻的部分作为液体阻尼部分 2a。

喷嘴板 30 由金属材料如通过电铸形成的镀镍膜制成，并且具有许多作为排放墨滴的微小排放口的喷嘴 3a。喷嘴 3a 具有喇叭状（基本上是圆柱形的或基本上是截顶锥形的）的内部形状（内侧形状）。喷嘴 3a 在墨滴排放端具有大约 20 μm 到 35 μm 的直径。每一排中喷嘴间距是 150dpi。

该喷嘴板 30 的墨水排放表面（喷嘴正面）设置有具有未显示的斥水修整表面的斥水修整层 3b。根据墨水的物理性能选择的斥水修整膜如 PTFE-Ni 共析合金板和氟树脂的电沉积、挥发性氟树脂的沉积、有机硅树脂和氟树脂溶剂应用和烘焙可以提供，以便稳定墨滴形状和排放性能，并且因此确保高的图像质量。在它们之中，例如许多氟树脂是已知的；优异的斥水性能可以通过将改性的全氟聚氧乙烷（由 Daikin Industries, Ltd, 商品名：Optool DSX）沉积成 30Å 到 100Å 的厚度来获得。

其中形成有作为墨水供应进口的开口和集流腔 1b 的框 10 通过模制树脂制造。

在具有上述结构的喷墨头中，根据记录信号对驱动部分 5f 施加驱动波形（10V 到 50V 的激励电压）。驱动部分 5f 在叠层方向位移。通过隔膜 30 对加压液室 2b 加压，并且压力增加，由此墨滴通过喷嘴 3a 排放。

在完成墨滴排放之后，在加压液室 2b 中的墨水压力降低。惰性墨水流动并且驱动激励放电过程使加压液室 2b 内部产生负压，产生墨水供应步骤。同时，从墨水槽供应的墨水进入集流腔 1b，并且通过墨水进口 6c 和液体阻尼部分 2a 进一步从集流腔 1b 填充到加压液室 2b。

液体阻尼部分 2a 有效地减少剩余压力波动，同时抵抗由于表面张力的再充入（再填充）。适当选择的阻尼部分以再填充时间来平衡剩余压力并且缩短下一墨滴排放操作的过渡时间（驱动周期）。

(墨水记录品)

由本发明的喷墨记录装置和喷墨记录方法记录的墨水记录品是本发明的墨水记录品。本发明的墨水记录品包括使用本发明的记录墨水在记录介质上形成的图像。

记录介质没有特别限制，并且可以根据用途适当选择。记录介质的实例包括普通的纸、光面纸、专用纸、布、薄膜和 OHP 片。这些可单独使用或两种或多种结合使用。

墨水记录物具有高的质量，没有流动墨水，并且具有优异的临时稳定性，由此优选在各种应用中作为记录各种文本和图像的文件。

实施例

在下文中描述本发明的实施例。然而，本发明不局限于这些实施例。除非另有说明，所有百分比和份数都是指质量的。

(制备实施例 1)

-表面处理的炭黑颜料分散体的制备-

以 90 克的添加量将 CTAB 比表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 且 DBP 吸油值为 $100\text{ml}/100\text{g}$ 的炭黑添加到 3000 ml 2.5 N 的硫酸钠溶液，并且在 60°C 下 300 rpm 下搅拌，通过反应 10 小时完成氧化。过滤反应液体；用氢氧化钠溶液中和过滤的炭黑；并且完成超滤。所获得的炭黑用水清洗并干燥，并且分散在纯水中以便形成 20 质量%的颜料浓度，通过该方法制得表面处理的炭黑颜料分散体。

(制备实施例 2)

-表面处理的黄色颜料分散体的制备-

制备黄色颜料，其中在低温下等离子体处理 C.I.颜料黄 128，并且引入羧基。使黄色颜料分散于去离子水中的液体脱盐并且用超滤浓缩，制得 15 质量%颜料浓度的黄色颜料分散体。

(制备实施例 3)

-表面处理的品红色颜料的制备-

除了将 C.I.颜料黄 128 换成 C.I.颜料红 122 以外，用制备实施例 2 中相似的方法制备引入羧基的品红色颜料。

在搅拌过程中，所获得的表面处理的品红色颜料容易分散在含水溶剂

中。

(制备实施例4)

-表面处理的青色颜料的制备-

除了将 C.I.颜料黄 128 换成 C.I.颜料青 15:3 以外,用制备实施例 2 中相似的方法制备引入羧基的青色颜料。

在搅拌过程中,所获得的表面处理的青色颜料容易分散在含水溶剂中。

(合成实施例1)

-聚合物分散体的合成-

首先,用氮气充分吹扫装备有机械搅拌器、温度计、氮气进口管、回流管和滴液漏斗的 1L 烧瓶的内部。然后引入 11.2 克苯乙烯、2.8 克丙烯酸、12.0 克甲基丙烯酸月桂基酯、4.0 克聚乙二醇甲基丙烯酸酯、4.0 克苯乙烯大单体(由 Toagosei Co., Ltd.制造,产品名称: AS-6)和 0.4 克巯基乙醇,并且加热到 65℃。接着,在 2.5 小时内,将 100.8 克苯乙烯、25.2 克丙烯酸、108.0 克甲基丙烯酸月桂基酯、36.0 克聚甲基丙烯酸乙二醇酯、60.0 克甲基丙烯酸羟乙酯、36.0 克苯乙烯大单体(由 Toagosei Co., Ltd.制造;产品名称: AS-6)、3.6 克巯基乙醇、2.4 克偶氮双二甲基戊腈和 18g 甲基乙基酮的混合溶液滴加到该烧瓶中。在滴加完成之后,在 0.5 小时内,将具有 0.8 克偶氮二甲基戊腈和 18 克甲基乙基酮的混合溶液滴加到该烧瓶中。在 65℃ 下老化 1 小时之后,添加 0.8 克偶氮双二甲基戊腈,并且将该产物再老化 1 小时。在反应完成之后,添加 364 克甲基乙基酮,并且获得 800 克 50 质量%的聚合物溶液。

(制备实施例5)

-包含酞菁颜料的聚合物微粒的制备-

之后,使用三辊研磨机,使 28 克合成实施例 1 中制备的聚合物溶液、26 克酞菁颜料、13.6 克 1 mol/L 的氢氧化钾溶液、20 克甲基乙基酮和 30 克去离子水充分搅拌并混合。

将所获得的浆料添加到 200 克去离子水,并且充分搅拌之后,使用蒸发器将甲基乙基酮和水蒸出,并且制得青色聚合物微粒分散体。

(制备实施例6)

-包含二甲基喹吡二酮颜料的聚合物微粒分散体的制备-

除了将酞菁颜料换成 C.I.颜料红 122 以外,用制备实施例 5 中相似的方法

法制备品红色聚合物微粒分散体。

(制备实施例7)

-包含单偶氮黄色颜料的聚合物微粒分散体的制备-

除了将酞菁颜料换成颜料 C.I.颜料黄 74 以外, 用制备实施例 5 中相似的方法制备黄色聚合物微粒分散体。

(制备实施例8)

-包含炭黑颜料的聚合物微粒分散体的制备-

除了将酞菁颜料换成炭黑以外, 用制备实施例 5 中相似的方法制备黑色聚合物微粒分散体。

(合成实施例2)

-不含反应性甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒的合成-

首先, 用氮气充分吹扫装备有机械搅拌器、温度计、氮气进口管、回流管和滴液漏斗的 1L 烧瓶的内部。然后加入 10 克 Aqualon RN-20 (由 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. 制造)、1 克过硫酸钾和 286 克纯水, 并且加热到 65 °C。接着, 在 2.5 小时内, 将 150 克甲基丙烯酸甲酯、100 克丙烯酸-2-乙基己基、20 克丙烯酸、20 克乙烯基三乙氧基硅烷、10 克 Aqualon RN-20 (由 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. 制造)、4 克过硫酸钾和 398.3 克纯水的混合溶液滴加到该烧瓶内。加热并在 80 °C 老化另外 3 小时之后, 冷却产物, 并用氢氧化钾调节 pH 为 7 到 8。

将所获得有机硅改性丙烯酸类树脂微粒的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的峰与原料的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的峰比较, 并且由于可水解的甲硅烷基的峰消失, 证实了没有反应性的甲硅烷基。

< $^{29}\text{Si-NMR}$ 的测量条件 >

设备: NMR (固体测量)

SR-MAS (Sweat Resin-Magic Angle Spinning) -进行 $^{29}\text{Si-NMR}$ 测量

测试管: 由氧化锆制成

帽: 由 Daifron 制造

用粒径分析器 (由 NIKKISO Co., Ltd. 制造的 Microtrac UPA) 测量所获得的不含反应性甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒的体均粒径 (D50%) 是 130nm。进一步, 通过成膜温度计测量的最小成膜温度 (MFT) 是 0 °C。

(合成实施例3)

-不含反应性甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒的合成-

首先,用氮气充分吹扫装备有机械搅拌器、温度计、氮气进口管、回流管和滴液漏斗的烧瓶的内部。然后,加入10克 Aqualon RN-20(由 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.制造)、1克过硫酸钾和286克纯水,并且加热到65℃。接下来,在3小时内,将150克甲基丙烯酸甲酯、100克丙烯酸-2-乙基己基、20克丙烯酸、40克己基三甲氧基硅烷、10克 Aqualon RN-20(由 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.制造)、4克过硫酸钾和398.3克纯水的混合溶液滴加到该烧瓶内。加热并在80℃下老化另外3小时之后,冷却产物,并用氢氧化钾调节pH为7到8。

对于所获得的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒,如合成实施例2那样,将 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的峰与原料的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的峰比较,并且由于可水解的甲硅烷基的峰消失,证实了没有反应性的甲硅烷基。

用粒径分析器(由 NIKKISO Co., Ltd.制造的 Microtrac UPA)测量所获得的不含反应性甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒的体均粒径(D50%)是148nm。进一步,通过成膜温度计测量的最低成膜温度(MFT)是0℃。

(合成实施例4)

-不含反应性甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒的合成-

为了核实日本专利申请公开(JP-A)6-157861中的实施例,合成了包含反应性的甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒。

首先,用氮气充分吹扫装备有机械搅拌器、温度计、氮气进口管、回流管和滴液漏斗的烧瓶的内部。然后,加入100克纯水、3克十二烷基苯磺酸钠和1克聚乙二醇壬基苯基醚;添加1克过硫酸铵和0.2克亚硫酸氢钠;并且使温度升高到60℃。接下来,在3小时内,将30克丙烯酸丁酯、40克甲基丙烯酸甲酯、19克甲基丙烯酸丁酯、10克乙基硅烷三醇钾盐和1克3-甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷滴加到该烧瓶内。用氨溶液将此时的聚合反应液体的pH调整为7,并且进行聚合反应。

对于所获得的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒,如合成实施例2那样,将 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的峰与原料的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的峰比较,并且由于可水解的甲硅烷基的峰出现,证实了有反应性的甲硅烷基。

用粒径分析器（由 NIKKISO Co., Ltd.制造的 Microtrac UPA）测量所获得的包含反应性甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒的体均粒径（D50%）是 160nm。进一步，通过成膜温度计测量的最低成膜温度（MFT）是 0℃。

（合成实施例 5）

-不含反应性甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒的合成-

首先，用氮气充分吹扫装备有机械搅拌器、温度计、氮气进口管、回流管和滴液漏斗的烧瓶的内部。然后，加入 10 克 Aqualon RN-20（由 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.制造）、1 克过硫酸钾和 286 克纯水，并且加热到 65℃。接下来，在 3 小时内，将 150 克甲基丙烯酸甲酯、100 克丙烯酸-2-乙基己基、20 克丙烯酸、40 克己基三甲氧基硅烷、10 克 Aqualon RN-20（由 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.制造）、4 克过硫酸钾和 398.3 克纯水的混合溶液滴加到该烧瓶内。加热并在 80℃ 下老化另外 3 小时之后，冷却产物，并用氢氧化钾调节 pH 为 7 到 8。

对于所获得的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒，如合成实施例 2 那样，将 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的峰与原料的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 的峰比较，并且由于可水解的甲硅烷基的峰消失，证实了没有反应性的甲硅烷基。

用粒径分析器（由 NIKKISO Co., Ltd.制造的 Microtrac UPA）测量所获得的不含反应性甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒的体均粒径（D50%）是 310nm。进一步，通过成膜温度计测量的最低成膜温度（MFT）是 0℃。

（合成实施例 6）

-不含反应性甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒的合成-

首先，用氮气充分吹扫装备有机械搅拌器、温度计、氮气进口管、回流管和滴液漏斗的烧瓶的内部。然后，加入 30 克 Aqualon RN-20（由 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.制造）、1 克过硫酸钾和 286 克纯水，并且加热到 65℃。接下来，在 2.5 小时内，将 150 克甲基丙烯酸甲酯、100 克丙烯酸-2-乙基己基、20 克丙烯酸、20 克乙基三乙氧基硅烷、30 克 Aqualon RN-20（由 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.制造）、4 克过硫酸钾和 400 克纯水的混合溶液滴加到该烧瓶内。加热并在 80℃ 下老化另外 3 小时之后，冷却产物，并用氢氧化钾调节 pH 为 7 到 8。

对于所获得的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒，如合成实施例2那样，将²⁹Si-NMR的峰与原料的²⁹Si-NMR的峰比较，并且由于可水解的甲硅烷基的峰消失，证实了没有反应性的甲硅烷基。

用粒径分析器（由NIKKISO Co., Ltd.制造的Microtrac UPA）测量所获得的不含反应性甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒的体均粒径（D50%）是48nm。进一步，通过成膜温度计测量的最低成膜温度（MFT）是0℃。

（合成实施例7）

-不含反应性甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒的合成-

首先，用氮气充分吹扫装备有机械搅拌器、温度计、氮气进口管、回流管和滴液漏斗的烧瓶的内部。然后，加入130克Aqualon RN-20（由Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.制造）、1克过硫酸钾和286克纯水，并且加热到65℃。接着，在2.5小时内，将150克甲基丙烯酸甲酯、100克丙烯酸-2-乙基己基、20克丙烯酸、20克乙烯基三乙氧基硅烷、30克Aqualon RN-20（由Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.制造）、4克过硫酸钾和400克纯水的混合溶液滴加到该烧瓶内。加热并在80℃下老化另外3小时之后，冷却产物，并用氢氧化钾调节pH为7到8。

关于所获得的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒，如合成实施例2那样，将²⁹Si-NMR的峰与原料的²⁹Si-NMR的峰比较，并且由于可水解的甲硅烷基的峰消失，证实了没有反应性的甲硅烷基。

用粒径分析器（由NIKKISO Co., Ltd.制造的Microtrac UPA）测量所获得的不含反应性甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒的体均粒径（D50%）是10nm。进一步，通过成膜温度计测量的最低成膜温度（MFT）是0℃。

（实施例1）

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物，并且用10质量%的氢氧化锂溶液将pH调整到9。随后，该墨水组合物用具有0.8 μm平均孔径的膜式过滤器过滤，由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 1 中的炭黑颜料分散体...10.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...5.0 质量% (固体)
- 二甘醇..18.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- 2-吡咯烷酮...2.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...1.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...2.0 质量%
- 去离子水...56.0 质量%

(实施例 2)

-黄色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 2 中的黄色颜料分散体...6.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...5.0 质量% (固体)
- 1,5-戊二醇...20.0 质量%
- 甘油...5.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...1.0 质量%
- 2-乙基-1,3-己二醇...2.0 质量%
- 去离子水...61.0 质量%

(实施例 3)

-品红色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 3 中的品红色颜料分散体...7.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...3.0 质量% (固体)
- 1,3-丁二醇...18.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- N-甲基-吡咯烷酮...3.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...1.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...2.0 质量%
- 去离子水...60.0 质量%

(实施例 4)

-青色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 4 中的青色颜料分散体...6.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...5.0 质量% (固体)
- 1,5-戊二醇...20.0 质量%
- 甘油...5.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...1.0 质量%
- 2-乙基-1,3-己二醇...2.0 质量%
- 去离子水...61.0 质量%

(实施例 5)

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 8 中的炭黑颜料聚合物分散体...10.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...2.0 质量% (固体)
- 1,6-己二醇...15.0 质量%
- 甘油...7.0 质量%
- 2-吡咯烷酮...2.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...1.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...2.0 质量%
- 去离子水...61.0 质量%

(实施例 6)

-青色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 5 中的青色颜料分散体...7.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...3.0 质量% (固体)
- 1,5-戊二醇...16.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- N-甲基-2-吡咯烷酮...5.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...2.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...2.0 质量%
- 去离子水...59.0 质量%

(实施例 7)

-品红色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 6 中的品红色颜料聚合物分散体...6.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...3.0 质量% (固体)
- 1,3-丁二醇...20.0 质量%
- 甘油...5.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...2.0 质量%
- 2-乙基-1,3-己二醇...3.0 质量%
- 去离子水...61.0 质量%

(实施例 8)

-黄色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 7 中的黄色颜料聚合物分散体...5.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...2.0 质量% (固体)
- 1,5-戊二醇...20.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- N-甲基-2-吡咯烷酮...3.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...2.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...2.0 质量%
- 去离子水...60.0 质量%

(实施例 9)

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 1 中的炭黑颜料分散体...10.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...10.0 质量%(固体)
- 二甘醇..16.0 质量%
- 甘油...8.0 质量%
- 2-吡咯烷酮...2.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...2.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...1.0 质量%
- 去离子水...51.0 质量%

(实施例 10)

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 1 中的炭黑颜料分散体...8.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...4.0 质量% (固体)
- 3-甲基-1,3 丁二醇...16.0 质量%
- 甘油...8.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...2.0 质量%
- 2-乙基-1,3-己二醇...1.0 质量%
- 1-氨基-2,3-丙二醇...0.5 质量%
- 去离子水...60.5 质量%

(实施例 11)

-黄色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过

滤，由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 2 中的黄色颜料分散体...6.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...1.0 质量% (固体)
- 1,6-己二醇...21.0 质量%
- 2-吡咯烷酮...2.0 质量%
- 甘油...7.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...1.0 质量%
- 2-乙基-1,3-己二醇...2.0 质量%
- 去离子水...60.0 质量%

(实施例 12)

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物，并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后，该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤，由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 1 中的炭黑颜料分散体...13.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...8.0 质量% (固体)
- 二甘醇...14.0 质量%
- 甘油...7.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...1.0 质量%
- 2-乙基-1,3-己二醇...2.0 质量%
- 去离子水...55.0 质量%

(实施例 13)

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物，并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后，该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过

滤，由此产生墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 1 中的炭黑颜料分散体...10.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...0.5 质量% (固体)
- 3-甲基-1,3-丁二醇...16.0 质量%
- 甘油...5.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...1.0 质量%
- 2-乙基-1,3-己二醇...2.0 质量%
- 去离子水...65.5 质量%

(实施例 14)

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物，并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后，该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤，由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 1 中的炭黑颜料分散体...10.0 质量% (固体)
- 合成实施例 3 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...8.0 质量% (固体)
- 1,3-丁二醇...18.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...1.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...2.0 质量%
- 去离子水...55.0 质量%

(实施例 15)

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物，并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后，该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤，由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 1 中的炭黑颜料分散体...10.0 质量% (固体)
- 合成实施例 5 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...8.0 质量% (固体)
- 1,3-丁二醇...18.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...1.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...2.0 质量%
- 去离子水...55.0 质量%

(实施例 16)

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 1 中的炭黑颜料分散体...10.0 质量% (固体)
- 合成实施例 6 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...5.0 质量% (固体)
- 1,6-己二醇...18.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- 2-吡咯烷酮...2.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...1.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...2.0 质量%
- 去离子水...56.0 质量%

(实施例 17)

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 1 中的炭黑颜料分散体...10.0 质量% (固体)
- 合成实施例 7 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...5.0 质量% (固体)
- 1,6-己二醇...18.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- 2-吡咯烷酮...2.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...1.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...2.0 质量%
- 去离子水...56.0 质量%

(实施例 18)

-青色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 4 中的青色颜料聚合物分散体...6.0 质量% (固体)
- Aquabrid Asi 91 (由 Daicel Chemical Industries, Ltd. 制造, 有机硅改性丙烯酸类树脂: MFT=25 $^{\circ}\text{C}$) ...4.0 质量% (固体)
- 1,6-己二醇...20.0 质量%
- 甘油...5.0 质量%
- 表面活性剂 (由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025) ...1.0 质量%
- 2-乙基-1,3-己二醇...2.0 质量%
- 去离子水...62.0 质量%

(实施例 19)

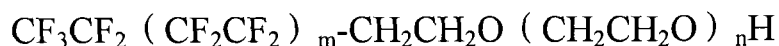
-青色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过

滤，由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 4 中的青色颜料聚合物分散体...6.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...4.0 质量% (固体)
- 1,3-丁二醇...19.5 质量%
- 甘油...6.5 质量%
- 具有以下结构式 (1) 的含氟化合物表面活性剂...1.0 质量%
- 2-乙基-1,3-己二醇...2.0 质量%
- 去离子水...61.0 质量%



结构式 (1)

在结构式 (1) 中，‘m’ 是 2，且 ‘n’ 是 10。

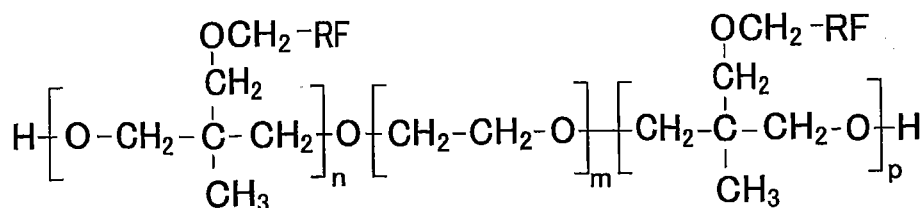
(实施例 20)

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物，并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后，该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤，由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 1 中的炭黑颜料分散体...8.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...6.0 质量% (固体)
- 1,3-丁二醇...18.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- 具有以下结构式 (2) 的含氟化合物表面活性剂...1.0 质量%
- 2-乙基-1,3-己二醇...2.0 质量%
- 去离子水...59.0 质量%



结构式 (2)

在结构式(2)中, 'Rf' 是 CF_2CF_3 , 'm' 是 21, 'n' 是 4, 且 'p' 是 4。

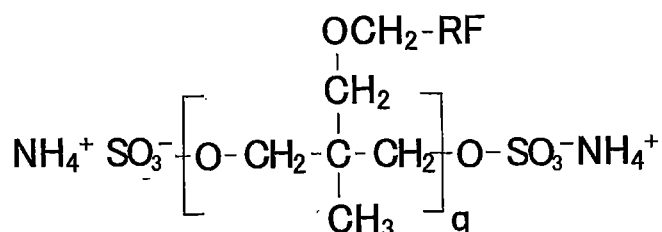
(实施例 21)

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 $0.8 \mu\text{m}$ 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 8 中的炭黑颜料分散体...9.0 质量% (固体)
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...2.0 质量% (固体)
- 1,6-戊二醇...16.0 质量%
- 2-吡咯烷酮...2.0 质量%
- 甘油...7.0 质量%
- 具有以下结构式(3)的含氟化合物表面活性剂...1.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...2.0 质量%
- 去离子水...61.0 质量%



结构式(3)

在结构式(3)中 'Rf' 是 CF_2CF_3 , 并且 'q' 是 6。

(对比例 1)

-品红色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物, 并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后, 该墨水组合物用具有 $0.8 \mu\text{m}$ 平均孔径的膜式过滤器过滤, 由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 3 中的品红色颜料分散体...6.0 质量% (固体)

- 1,6-己二醇...20.0 质量%
- 甘油...5.0 质量%
- 表面活性剂（由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025）...1.0 质量%
- 2-乙基-1,3-己二醇...2.0 质量%
- 去离子水...60.0 质量%

（对比例 2）

-青色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物，并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后，该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤，由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 4 中的青色颜料分散体...6.0 质量%（固体）
- 合成实施例 4 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...3.0 质量%（固体）
- 1,5-戊二醇...20.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- 表面活性剂（由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025）...1.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...2.0 质量%
- 去离子水...62.0 质量%

（对比例 3）

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物，并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后，该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤，由此产生墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 1 中的炭黑颜料分散体...10.0 质量%（固体）
- Aquabrid Asi 4720（由 Daicel Chemical Industries, Ltd. 制造，丙烯酸类树脂：MFT=50 $^{\circ}\text{C}$ ）...4.0 质量%（固体）

- 1,3-丁二醇...18.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- 表面活性剂（由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025）...1.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...2.0 质量%
- 去离子水...59.0 质量%

（对比例 4）

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物，并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后，该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤，由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 1 中的炭黑颜料分散体...10.0 质量%（固体）
- PESRESIN A210（由 Takamatsu Oil & Fat Co., Ltd. 制造，聚酯树脂，MFT=20℃或更低）...4.0 质量%（固体）
- 1,3-丁二醇...18.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- 表面活性剂（由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025）...1.0 质量%
- 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇...2.0 质量%
- 去离子水...59.0 质量%

（对比例 5）

-青色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物，并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后，该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤，由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 4 中的青色颜料分散体...6.0 质量%（固体）
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...3.0 质量%（固体）

- 1,5-戊二醇...20.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- 表面活性剂（由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025）...1.0 质量%
- 去离子水...64.0 质量%

（对比例 6）

-黑色颜料墨水的制备-

制备具有以下配方的墨水组合物，并且用 10 质量%的氢氧化锂溶液将 pH 调整到 9。随后，该墨水组合物用具有 0.8 μm 平均孔径的膜式过滤器过滤，由此制得墨水。

<墨水组合物>

- 制备实施例 1 中的炭黑颜料分散体...8.0 质量%（固体）
- 合成实施例 2 中的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒...5.0 质量%（固体）
- 1,3-丁二醇...18.0 质量%
- 甘油...6.0 质量%
- 表面活性剂（由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 制造的 Softanol EP7025）...1.0 质量%
- 3,3-二甲基-1,2-丁二醇...2.0 质量%
- 去离子水...60.0 质量%

对实施例 1 到 21 和对比例 1 到 6 进行各种评估，如下所示。结果如表 1 到表 3 所示。

<墨水粘度>

每一记录墨水的墨水粘度使用 R 型粘度计（由 Toki Sangyo Co., Ltd. 制造）在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下测量。

<记录墨水中的硅（Si）含量>

每一记录墨水中硅（Si）的含量使用高频感应等离子体发射光谱仪进行测量。

<墨水的体均粒径>

每一记录墨水中的体均粒径（D50%）使用粒径分析器（由 NIKKISO Co.,

Ltd.制造的 Microtrac UPA) 进行测量。

<图像的清晰度>

将实施例 1 到 21 和对比例 1 到 6 中的墨水分别填充到图 3 到图 5 所示的喷墨打印机中, 并且在 6200 型纸(由 NBS Ricoh Co., Ltd.制造)上以 600 dpi 的分辨率进行打印。打印的图像干燥之后, 将两种颜色以一种在另外一种上的方式放置, 并用目视观察边界污点(渗色)和图像污点(羽化), 并且根据以下标准进行评估。进一步, 图像密度使用反射分光光度比色光密度计(由 X-Rite, K.K.制造)测量。

[评价标准]

- A: 没存在污点, 并且图像清楚。
- B: 存在毛发状污点。
- C: 存在污点, 因此字符的边缘不清楚。

<定影性能>

将实施例 1 到 21 和对比例 1 到 6 中的墨水分别填充到图 3 到图 5 所示的喷墨打印机中, 并且在 6200 型纸(由 NBS Ricoh Co., Ltd.制造)上以 600 dpi 的分辨率进行打印。打印的图像干燥之后, 用棉布对打印部分摩擦 10 次, 并且根据以下标准目视观察颜料转移到棉布的状态并且进行评估。

[评估标准]

- A: 没有观察到颜料转移到棉布上。
- B: 几乎没有观察到颜料转移到棉布上。
- C: 观察到颜料的轻微转移。
- D: 颜料明显转移。

<耐标记笔性>

将实施例 1 到 21 和对比例 1 到 6 中的墨水分别填充到图 3 到图 5 所示的喷墨打印机中, 并且在 6200 型纸(由 NBS Ricoh Co., Ltd.制造)上以 600 dpi 的分辨率进行打印。打印的图像干燥之后, 用荧光标记笔(由 Mitsubishi pencil Co., Ltd.制造的 PROPUS2)描绘打印部分, 根据以下标准目视观察由于除去颜料而产生的污迹状态, 并且进行评估。

[评估标准]

- A: 没有观察到由于变色导致的污迹。
- B: 几乎没有观察到由于变色导致的污迹。

C: 观察到轻微的污迹。

D: 污迹沿着标记笔扩散。

<墨水排放性能>

将实施例 1 到 21 和对比例 1 到 6 中的墨水分别填充到图 3 到图 5 所示的喷墨打印机中, 并且在 6200 型纸(由 NBS Ricoh Co., Ltd. 制造)上以 600dpi 的分辨率进行 200 张纸的连续打印。并且根据以下标准评估排放失调和无排放的状态:

[评估标准]

A: 没有观察到排放失调或无排放。

B: 几乎没有观察到排放失调或几乎没有排放。

C: 在 3 个或更少的喷嘴中发现排放失调并且无排放。

D: 在 4 个或更多的喷嘴中发现排放失调并且无排放。

<墨水存储性能>

将实施例 1 到 21 和对比例 1 到 6 中的墨水分别填充到墨盒中, 并且在 50°C 下存储 3 星期。根据以下标准评估粘度是否增加或是否发生凝聚。

[评估标准]

A: 没有观察到粘度增加或凝聚。

B: 几乎没有观察到粘度增加或凝聚。

C: 观察到粘度轻微增加。

D: 粘度明显增加且凝聚明显。

<双面打印性能>

将实施例 1 到 21 和对比例 1 到 6 中的墨水分别填充到图 3 到图 5 所示的喷墨打印机中, 并且在 6200 型纸(由 NBS Ricoh Co., Ltd. 制造)上以 600 dpi 的分辨率进行打印。在一面打印完成之后, 立即通过专门的单元将纸张反转, 并且在另外一面进行打印。该过程连续进行 100 张, 并且根据以下标准评估由于摩擦该墨水产生的纸张污迹和反转之后的输送, 该墨水当反转纸张时不渗透。

[评估标准]

A: 在反转时没有观察到由于摩擦产生的墨水污迹。

B: 在反转时由于摩擦而粘有墨水的纸张数目是 10 或更少。

C: 在反转时由于摩擦而粘有墨水的纸张数目是 11 或更多。

表 1

编号	实施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
固体含量 (质量 %)	15	12	10	8	12	10	9	7	20	14
硅含量 (ppm)	180	150	98	65	141	90	88	72	390	138
粘度 (mPa·s)	8.1	8.42	7.65	7.33	8.39	8.6	7.41	8.21	11.76	8.25
体均粒径 (nm)	103.5	112.3	146.2	78.6	108.1	116.5	152.9	80.9	118.6	110.4
图像密度	1.36	1.05	0.95	0.82	1.29	1.07	0.93	0.84	1.38	1.36
羽化	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
渗色	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
墨水存储 性能	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A
墨水排放 性能	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A
定影性能	B	A	B	A	A	A	A	A	A	B
抗标记笔 性	B	A	B	A	A	A	A	A	A	B
双面打印 性能	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

在实施例 10 中，由于添加 1-氨基-2,3-丙二醇，证实该墨水的存储性能和该墨水的排放性能比其它实施例更优异。

表 2

编号	实施例					对比例				
	11	12	13	14	15	1	2	3	4	5
固体含量 (质量 %)	4	21	10.5	18	18	6	9	12	12	9
硅含量 (ppm)	32	256	18	410	185	0	90	0	0	82
粘度 (mPa·s)	7.65	9.12	6.55	9.86	9.11	7.21	7.92	8.06	8.15	7.83
体均粒径 (nm)	85.6	118.9	101.6	105.5	180	143.7	113.2	111.4	108	116.8
图像密度	0.64	1.4	1.26	1.26	1.21	0.89	0.98	1.21	1.25	1.01
羽化	B	A	B	A	A	B	B	B	B	B
渗色	B	A	B	A	A	B	B	B	B	B
墨水存储 性能	B	C	B	C	C	B	D	C	C	B
墨水排放 性能	B	C	B	C	C	B	D	C	C	C
定影性能	C	A	C	B	B	D	C	C	C	C
抗标记笔 性	C	A	C	B	B	D	C	D	D	C
双面打印 性能	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C

表 3

编号	实施例						对比例
	6	7	8	9	20	21	
固体含量 (质量 %)	15	15	10	10	14	11	13
硅含量 (ppm)	173	170	51	121	176	62	152
粘度 (mPa·s)	15.6	18.0	8.6	8.48	8.53	8.41	7.40
体均粒径 (nm)	98.2	94.2	121.0	115.1	120.4	112.3	115.6
图像密度	1.19	1.13	0.90	0.96	1.4	1.38	1.25
羽化	A	A	A	A	A	A	B
渗色	A	A	A	A	A	A	B
墨水存储性能	B	C	B	B	B	B	B
墨水排放性能	C	C	C	B	B	B	B
定影性能	B	C	C	B	B	B	C
抗标记笔性	B	C	C	B	B	B	D
双面打印性能	A	A	B	A	A	A	C

在实施例 17 中，由于添加了合成实施例 7 中具有平均粒径为 10nm 的不含反应性的甲硅烷基的有机硅改性丙烯酸类树脂微粒，在合成时需要大量表面活性剂，因此在所形成的墨水涂层中包含大量的表面活性剂。结果，不能获得足够的膜强度，并且定影性能和耐标记笔性比其它实施例的那些差。

工业实用性

本发明的记录墨水具有优异排放稳定性和存储稳定性，能迅速渗入记录介质并且形成涂层，并且在高速打印或双面打印时从不产生污迹，并且具有优异的耐标记笔性，并且能以较少渗色进行高质量图像记录，并且优选用于墨盒、墨水记录物、喷墨记录装置和喷墨记录方法。

本发明的喷墨记录装置和喷墨记录方法也可以用于喷墨记录系统中的各种记录。例如，本发明的喷墨记录装置和喷墨记录方法尤其优选可以应用于喷墨记录打印机、传真机、复印机、和打印机/传真/复印复合机。

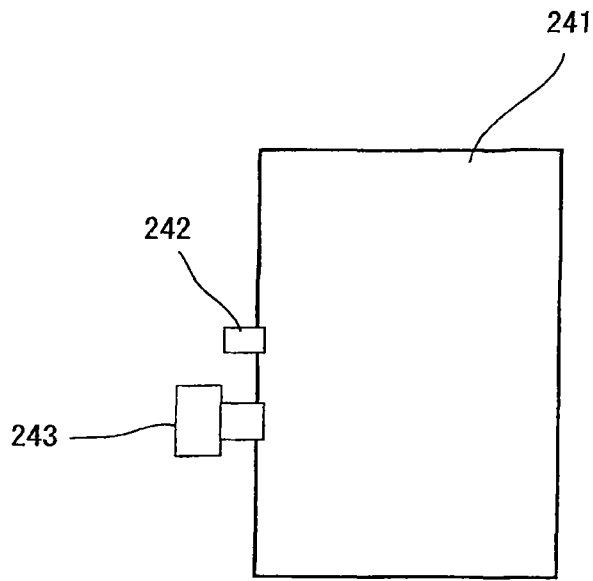


图 1

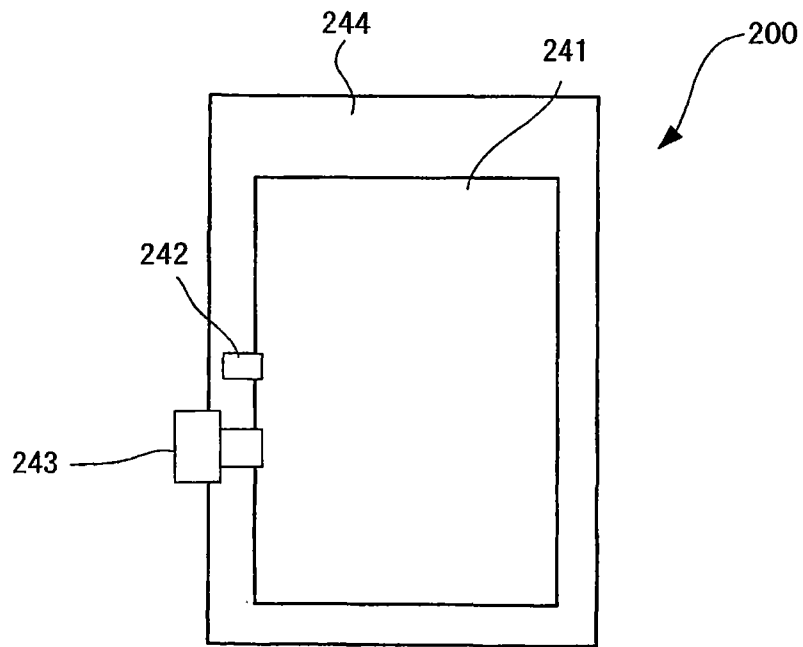


图 2

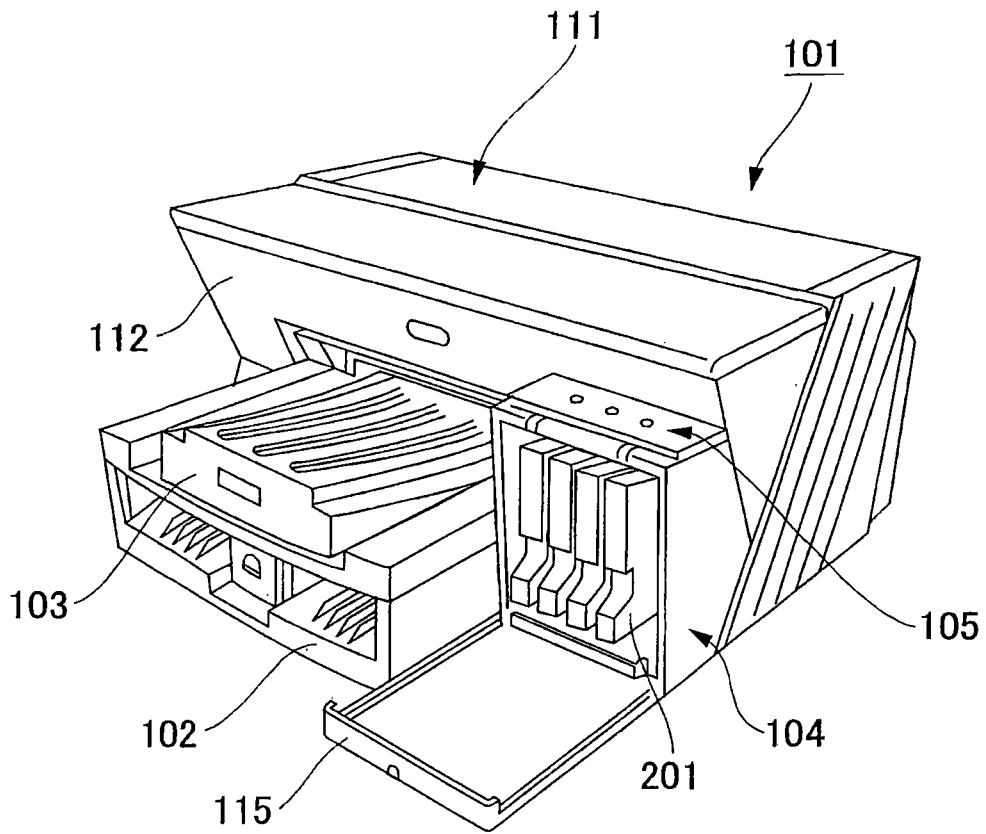


图 3

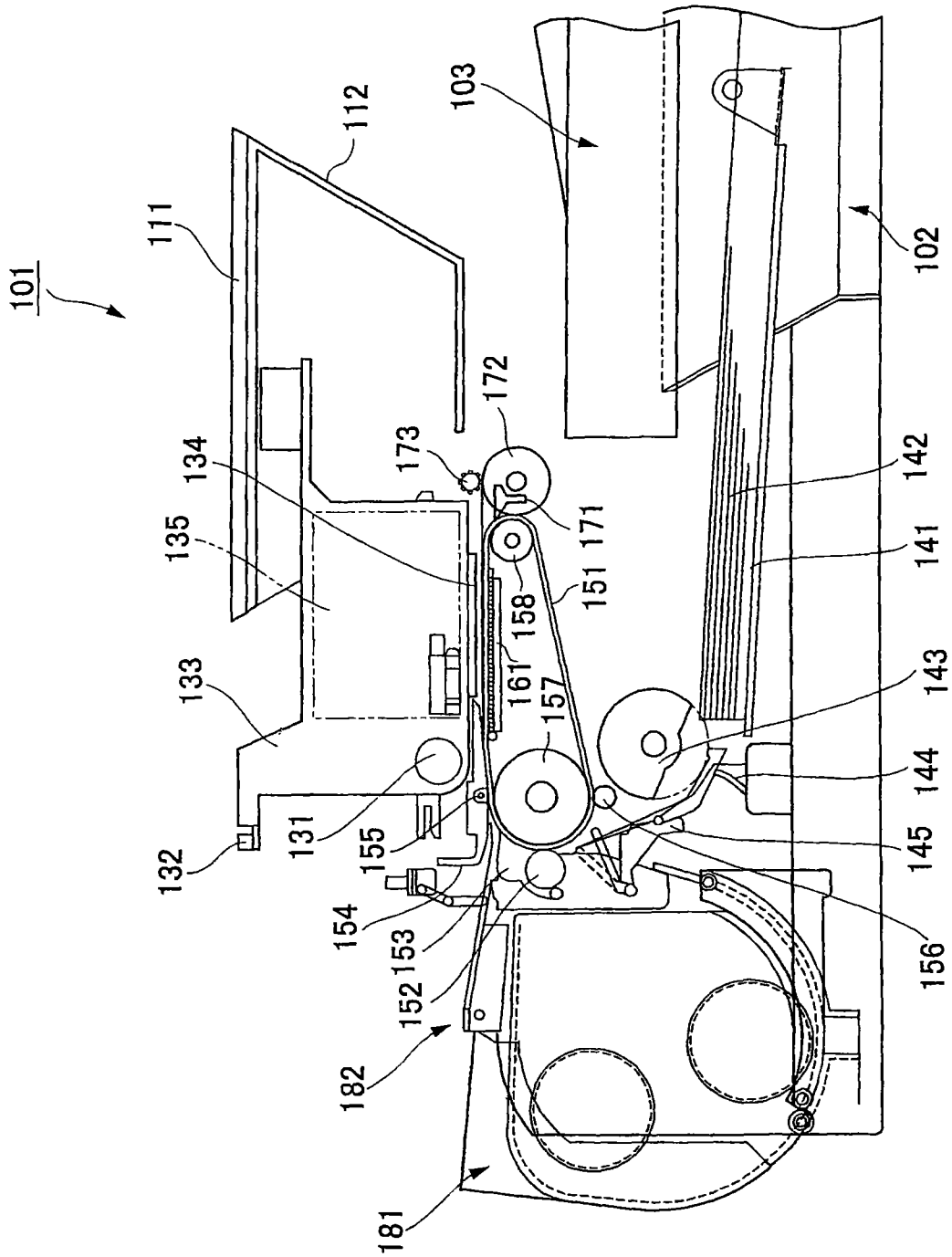


图 4

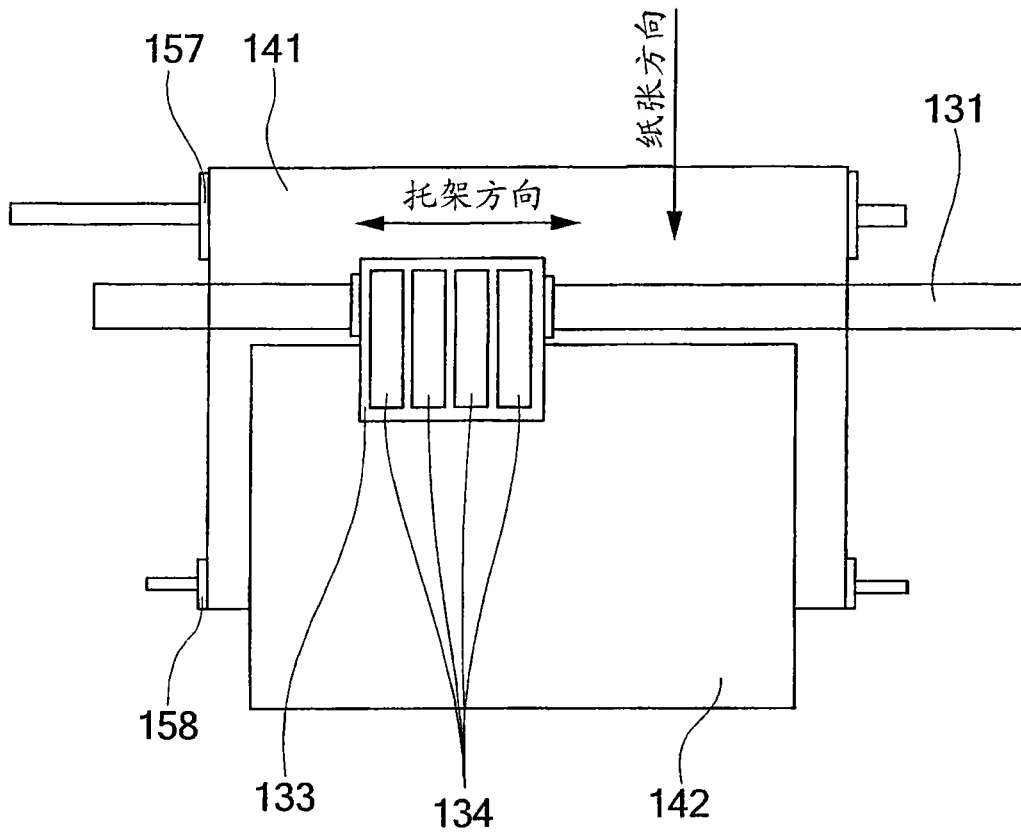


图 5

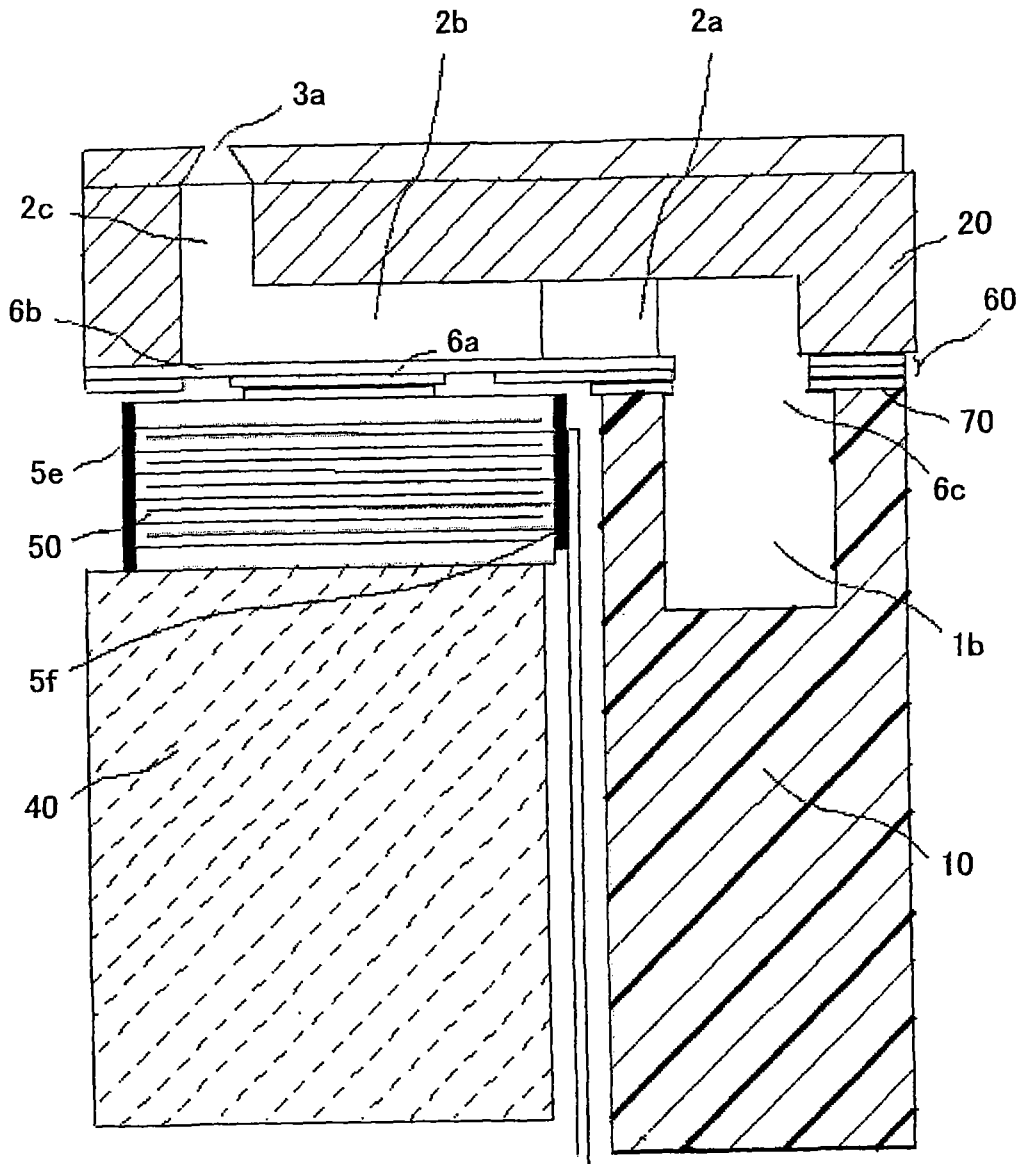


图 6

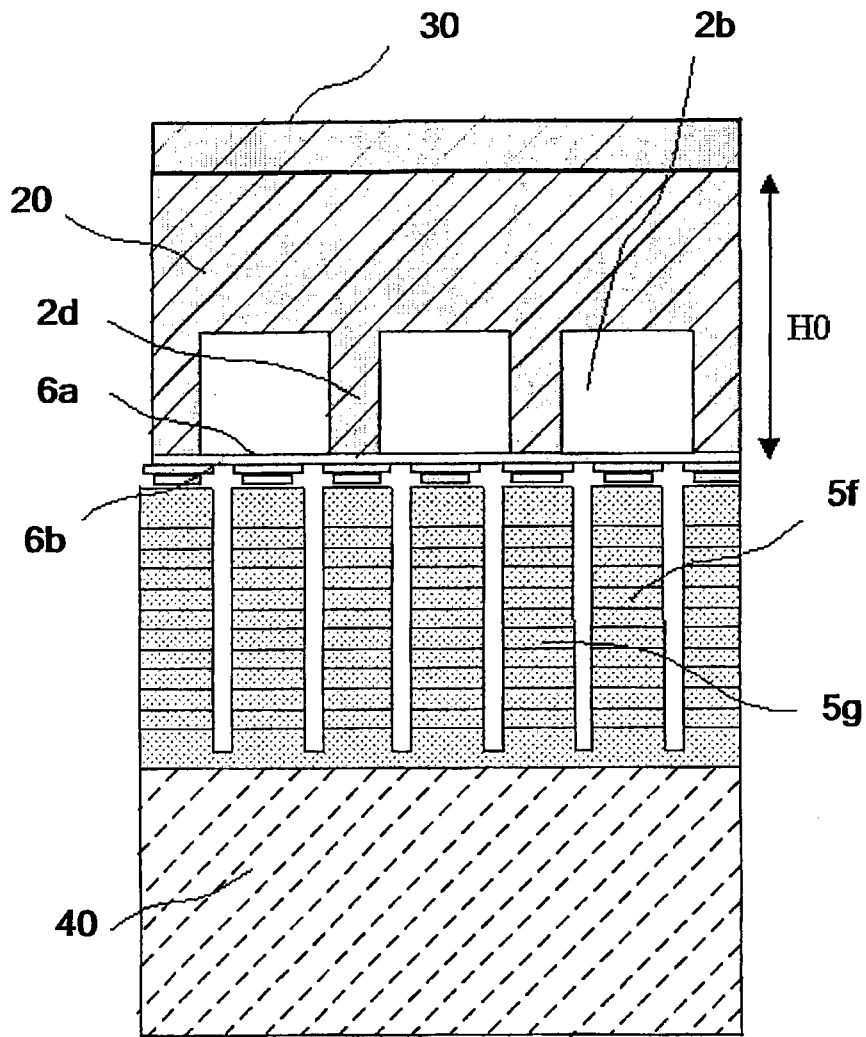


图 7