



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102173207 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 201110003931. 3

1-3, 12-14, 17-19, 21、说明书 0017 段, 0055-0056 段.

(22) 申请日 2008. 01. 29

JP 11343436 A, 1999. 12. 14, 摘要.

(30) 优先权数据

2007-017276 2007. 01. 29 JP

审查员 傅道鹏

2007-263801 2007. 10. 09 JP

(62) 分案原申请数据

200810008786. 6 2008. 01. 29

(73) 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 小柳崇 竹本清彦 中泽千代茂

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 李贵亮

(51) Int. Cl.

B41J 2/175 (2006. 01)

B41J 2/21 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2006101054 A1, 2006. 09. 28, 权利要求

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

墨盒、喷墨记录方法以及记录物

(57) 摘要

本发明的目的是, 提供一种作为较廉价的金属材料着眼于铝并且通过构成为具有高金属镜面光泽的油墨组合物的墨盒, 可在印刷品上形成具有任意色调的金属光泽的涂膜的墨盒。其解决方法是, 所述墨盒含有下述组合物: 含金属颜料的油性油墨组合物以及选自含彩色颜料的彩色油墨组合物、含黑色颜料的黑色油墨组合物、含白色颜料的白色油墨组合物中的至少一种以上的油性油墨组合物。

1. 一种喷墨墨盒,其特征在于,备有含金属颜料的油墨组合物、含彩色颜料的彩色油墨组合物,并且还备有含黑色颜料的黑色油墨组合物或者含白色颜料的白色油墨组合物。

2. 如权利要求 1 所述的喷墨墨盒,其中,备有含白色颜料的白色油墨组合物。

3. 如权利要求 2 所述的喷墨墨盒,其中,备有含黑色颜料的黑色油墨组合物。

4. 如权利要求 1 所述的喷墨墨盒,其中,至少备有选自以下墨盒中的至少一种,所述墨盒为含有含黑色颜料的黑色油墨组合物和作为彩色油墨组合物的、青色油墨组合物和浅青色油墨组合物的墨盒;和含有作为所述彩色油墨组合物的、品红油墨组合物和浅品红油墨组合物的墨盒。

5. 如权利要求 1 所述的喷墨墨盒,其中,备有含黑色颜料的黑色油墨组合物和作为所述彩色油墨组合物的、青色油墨组合物和浅青色油墨组合物和品红油墨组合物和浅品红油墨组合物。

6. 一种喷墨记录方法,通过喷出油墨组合物的液滴,使该液滴附着在记录介质上,从而进行记录,其中,使用权利要求 1 ~ 5 中的任意一项所述的喷墨墨盒来形成图像。

7. 如权利要求 6 所述的喷墨记录方法,其中,使用含所述金属颜料的油墨组合物形成图像之后,使用所述彩色油墨组合物形成任意色调的图像,接着使用所述黑色油墨组合物或所述白色油墨组合物形成图像。

墨盒、喷墨记录方法以及记录物

[0001] 本申请是分案申请,其母案申请的申请号:200810008786.6,申请日:2008.1.29,发明名称:墨盒、喷墨记录方法以及记录物

技术领域

[0002] 本发明涉及一种墨盒、喷墨记录方法以及记录物,特别是涉及一种可形成具有金属光泽的涂膜的墨盒、喷墨记录方法以及记录物。

背景技术

[0003] 目前,为了在印刷品上形成具有金属光泽的涂膜,有使用由黄铜、铝微粒等制成的金粉、银粉作为颜料的印刷油墨或金属箔的干式印刷、使用金属箔的热转印方法等。

[0004] 但是,对于通过使用金粉、银粉的印刷油墨得到的涂膜,所使用的金属粉的平均粒径大小为 $10\mu\text{m}$ 到 $30\mu\text{m}$,虽然能够得到具有消光调的金属光泽,却很难得到镜面光泽。另外,对于使用金属箔的干式印刷、热复制的方法,是在印刷介质上涂布粘接剂,将平滑的金属箔紧压在该印刷介质上,使记录介质与金属箔密合加热,将金属箔和记录介质热熔着的方法。由此,为了能得到较良好的光泽,制造工序变多,且需在制造工序中要加压、加热,所以该记录介质仅限于耐热、耐变形的记录介质等。

[0005] 近年,在印刷中应用喷墨的例子很多见,作为其中的一个应用例,有金属印刷。例如,在特开 2002-179960 号公报中,公开了在塑料的球形粒子表面形成金属膜,将含该颜料的油墨组合物通过喷墨印刷进行印字处理的技术(专利文献 1)。但是,为了得到高金属光泽,必须将该球体变形成扁平状,且使表面光滑,该技术必须将用辊加压处理和加热处理同时进行。因此,在装置和制造工序避免不了复杂这一点上,记录介质仍受到限制。

[0006] 另外,在特开 2003-292836 号公报中,也公开了使用通过分散金、银等贵金属胶体而形成的油墨组合物的技术(专利文献 2 和 3)。但是,若优先考虑分散稳定性,将贵金属胶体的粒径变小到数 nm ~数 nm ,此时,发现了由于等离子体激元(プラズモン)吸收而形成的发色,将贵金属胶体作为油墨组合物,得不到金属光泽。这种情况下,将涂膜干燥后,通过在 150°C 以上的加热处理,将胶体粒子熔着得到金属光泽。另一方面,若优先考虑金属光泽,将粒径变大时,降低了分散稳定性,不能避免凝集和沉降的问题,油墨组合物的保存寿命也显著降低。当然,以贵金属作为材料,油墨组合物的成本大大提高,只能应用于附加价值高的用途,不利于节约成本。

[0007] 另外,对于已有的金属油墨组合物,有将金属颜料和色料混合作为一个油墨组合物的使用方法。但在该方法中,有下述原因造成印刷质量差:该方法在印刷时,将金属颜料和色料分离,油墨组合物在保存的过程中,只有金属颜料沉降、凝集,结果导致只有色料被记录介质吸收,而金属颜料单独残留在表面,从而形成了脱色、斑点等不均匀的图像。

[0008] 【专利文献 1】特开 2002-179960 号公报

[0009] 【专利文献 2】特开 2003-292836 号公报

[0010] 【专利文献 3】特开 2003-306625 号公报

发明内容

[0011] 本发明的目的是,提供一种作为较廉价的金属材料着眼于铝并且通过构成为具有高金属镜面光泽的油墨组合物的墨盒,可在印刷品上形成具有任意色调的金属光泽的涂膜的墨盒。

[0012] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入的研究,得出以下观点:通过使用特定金属颜料的金属颜料分散液、油墨组合物、喷墨记录方法以及记录物,得到了具有现有方法不可能的高镜面光泽度的印刷品。本发明以上述观点为基础,提供下述发明。

[0013] [1] 一种墨盒,其特征在于,含有:含金属颜料的油性油墨组合物以及选自含彩色颜料的彩色油墨组合物、含黑色颜料的黑色油墨组合物、含白色颜料的白色油墨组合物中的至少一种以上的油性油墨组合物。

[0014] 上述发明的优选方式如下所述。[2] 如[1]所述的墨盒,其中,所述金属颜料为平板状粒子,假设该平板状粒子的平面上的长径为 X 、短径为 Y 、厚度为 Z 时,根据该平板状粒子的 X - Y 平面的面积求得的投影面积当量直径的50%平均粒径 $R50$ 为 $0.5 \sim 3 \mu m$ 、并且其满足 $R50/Z > 5$ 的条件;[3] 如[1]或[2]所述的墨盒,其中,所述金属颜料为铝或铝合金;[4] 如上述[1]~[3]中的任意1项所述的墨盒,其中,所述金属颜料为破碎金属蒸镀膜而制成的金属颜料;[5] 如上述[1]~[4]中的任意1项所述的墨盒,其中,含有所述金属颜料的油性油墨组合物含有所述金属颜料、有机溶剂和树脂;[6] 如上述[1]~[5]中的任意1项所述的墨盒,其中,所述油性油墨组合物的颜料的浓度为 $0.1 \sim 10.0$ 重量%;[7] 如上述[5]或[6]所述的墨盒,其中,所述有机溶剂含有一种以上的常温常压下为液状的亚烷基二醇醚。[8] 如上述5或6所述的墨盒,其中,所述有机溶剂为亚烷基二醇二醚、亚烷基二醇单醚以及内酯的混合物;[9] 如上述[5]~[8]中的任意1项所述的墨盒,其中,所述树脂为选自聚乙烯醇缩丁醛、乙酸丁酸纤维素、聚丙烯酸系多元醇、聚氨酯、氯化乙烯-醋酸乙烯共聚物和/或它们的树脂乳液中的至少一种以上;[10] 如上述[5]~[9]中的任意1项所述的墨盒,其中,所述油墨组合物含有至少一种以上的乙炔二醇类和/或硅酮类表面活性剂;[11] 如上述[1]~[10]中的任意1项所述的墨盒,其中,所述彩色颜料为有机颜料、所述黑色颜料为炭黑、所述白色颜料为二氧化钛和/或中空树脂乳液;[12] 一种喷墨记录方法,所述方法是通过喷出油墨组合物的液滴,使该液滴附着在记录介质上而实施记录的喷墨记录方法,其中,使用上述[1]~[11]中的任意1项所述的墨盒,从而形成图像;[13] 如上述[12]所述的喷墨记录方法,其中,同时喷出含所述金属颜料的油性油墨组合物以及选自所述彩色油墨组合物、所述黑色油墨组合物、所述白色油墨组合物中的至少一种以上,从而形成图像。[14] 如上述[12]所述的喷墨记录方法,其中,使用含所述金属颜料的油性油墨组合物形成图像之后,使用所述彩色油墨组合物形成任意色调的图像;[15] 如上述[12]所述的喷墨记录方法,其中,使用含所述金属颜料的油性油墨组合物形成图像后,使用所述彩色油墨组合物形成任意色调的图像,接着使用所述黑色油墨组合物和/或白色油墨颜料形成图像;[16] 如上述[12]~[15]中的任意1项所述的喷墨记录方法,其中,喷出所述油墨组合物的方式为非加热方式;[17] 如上述[12]~[16]中的任意1项所述的喷墨记录方法,其中,加热所述记录介质实施印刷;[18] 如上述[17]所述的喷墨记录方法,其中,所述加热温度为 $30^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$;[19] 如上述[18]所述的喷墨记录方法,其中,所述加热是在印刷前和

/ 或印刷的同时和 / 或印刷后进行 ; [20] 一种记录物, 所述记录物是通过上述 [12] ~ [19] 中的任意 1 项所述的喷墨记录方法而记录得到。

[0015] 根据本发明的墨盒、喷墨记录方法以及记录物, 可以通过使用含金属颜料的油墨组合物, 在记录介质上形成具有高金属光泽 (所谓的メタリック光泽) 的图像, 进一步, 通过组合彩色油墨组合物、黑色油墨组合物、白色油墨组合物构成墨盒, 能够形成现有的墨盒无法实现的图像, 即能形成具有任意色调的金属光泽的图像。

具体实施方式

[0016] [墨盒]

[0017] 本实施方式的墨盒, 如上所述, 含有 : 含金属颜料的油性油墨组合物以及选自含彩色颜料的彩色油墨组合物、含黑色颜料的黑色油墨组合物、含白色颜料的白色油墨组合物中的至少一种以上的油性油墨组合物。通过这些, 使在彩色颜料、黑色颜料以及白色颜料的色调上附加金属调的金属光泽的图像的形成成为可能。

[0018] 所述金属颜料 (也称为メタリック颜料) 为平板状粒子, 设该平板状粒子的平面上的长径为 X、短径为 Y、厚度为 Z 时, 优选由该平板状粒子的 X-Y 平面的面积求得的投影面积当量直径的 50% 平均粒径 R50 为 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 、并且满足 $R50/Z > 5$ 的条件的金属颜料。

[0019] [平板状粒子] 是指具有大致平坦的面 (X-Y 平面) 并且厚度 (Z) 大致均匀的粒子。平板状粒子是破碎金属蒸镀膜制成的, 因此可得到大致平坦的面和大致均匀厚度的金属粒子。所以, 可定义该平板状粒子平面上的长径为 X、短径为 Y、厚度为 Z。

[0020] [投影面积当量直径] 是把金属颜料的平板状粒子的大致平坦的面 (X-Y 平面) 假定为与该金属颜料的粒子的投影面积具有相同投影面积的圆时该圆的直径。例如, 金属颜料的平板状粒子的大致平坦的面 (X-Y 平面) 为多角形时, 将该多角形的投影面变换成圆而求得的该圆的直径称为该金属颜料的平板状粒子的投影面积当量直径。

[0021] 由所述平板状粒子的 X-Y 平面的面积求得的投影面积当量直径的 50% 平均粒径 R50 从金属光泽、印字稳定性的观点出发, 更优选 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$, 还更优选 $0.75 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

[0022] 另外, 对于所述投影面积当量直径的 50% 平均粒径 R50 和厚度 Z 之间的关系, 从确保高金属光泽的观点出发, 优选 $R50/Z > 5$ 。

[0023] 所述金属颜料, 从成本的观点以及确保金属光泽的观点出发, 优选铝或铝合金。使用铝合金时, 作为可添加在铝中的其它金属元素或非金属元素, 只要具有金属光泽就没有特别的限定, 可以举出银、金、铂、镍、铬、锡、锌、铟、钛、铜等, 适合使用上述单体或其合金以及其混和物中的至少一种。

[0024] 所述金属颜料的制造方法, 例如, 将在片状基材面上顺次层压剥离用的树脂层以及金属或合金层构造的复合颜料原料的所述金属或合金层与剥离用的树脂层的界面作为边界, 从所述片状的底材上剥离、粉碎、微小化而得到平板状粒子。并且, 假定得到的该平板状粒子的平面上的长径为 X、短径为 Y、厚度为 Z 时, 分选出由该平板状粒子的 X-Y 平面的面积求得的投影面积当量直径的 50% 平均粒径 R50 为 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 、并且满足 $R50/Z > 5$ 的条件的平板状粒子。

[0025] 所述金属颜料 (平板状粒子) 的平面上的长径 X、短径 Y 以及投影面积当量直径可以通过粒形分析仪测定。作为粒形分析仪, 例如, 可以利用 Sysmex Corporation 制的流动

式影像粒径分析仪 FPIA-2100、FPIA-3000、FPIA-3000S。

[0026] 所述金属或合金层优选通过蒸镀法、离子电镀法以及溅射法形成。

[0027] 所述金属或合金层的形成厚度为 20nm 以上且 100nm 以下。由此得到了平均厚度为 20nm 以上且 100nm 以下的颜料。因为厚度在 20nm 以上,反射性和光亮性优良,从而提高了作为金属颜料的性能,因为厚度在 100nm 以下,抑制了表观比重的增加,能够确保金属颜料的分散稳定性。

[0028] 所述复合颜料原料上的剥离用的树脂层虽然是所述金属或合金层的底涂层,但是,是为了提高与片状基材面的剥离性而设的剥离性层。作为用于该剥离用的树脂层的树脂,优选例如:聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙二醇、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、纤维素衍生物、聚乙烯醇缩丁醛、丙烯酸聚合物或改性尼龙树脂。

[0029] 将上述的一种或两种以上的混和物溶液涂布在记录介质上,实施干燥等形成层。涂布后可含有粘度调节剂等添加剂。

[0030] 所述剥离用的树脂层的涂布是通过平常使用的凹版涂布、辊涂、刮涂、挤压涂布、浸渍涂布、旋涂法等形成的。涂布、干燥后,必要时可进行压延处理,使表面平滑。

[0031] 对于剥离用的树脂层的厚度没有特别限定,优选 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$,更优选 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。如果不足 $0.5 \mu\text{m}$,作为分散树脂的量不足,如果超过 $50 \mu\text{m}$,成卷时,颜料层和界面容易剥离。

[0032] 对于所述片状基材,没有特别限定,可以举出聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等的聚酯膜,66 尼龙、6 尼龙等的聚酰胺膜,聚碳酸酯膜、三乙酸酯膜、聚酰亚胺膜等的脱模性膜。作为片状基材优选聚对苯二甲酸乙二醇酯或其共聚物。

[0033] 对上述片状基材的厚度没有特别限定,优选 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 。如果在 $10 \mu\text{m}$ 以上,在工序等方面没有操作性问题,如果在 $150 \mu\text{m}$ 以下,柔软性充足、在卷化、剥离性等方面不存在问题。

[0034] 另外,所述金属或合金层如特开 2005-68250 所示,也可夹在保护层中。作为该保护层,可以举出氧化硅层、保护用树脂层。

[0035] 氧化硅层若为含氧化硅的层,则没有特别限定,但优选通过凝胶-溶胶法,由四烷氧基硅烷等的烷氧基硅或其聚合物形成的氧化硅层。

[0036] 通过涂布溶解上述烷氧基硅或其聚合物的醇溶液并加热烧成,形成氧化硅层的涂膜。

[0037] 作为所述保护用的树脂层,只要是在分散介质中不溶解的树脂,则没有特别限定,例如,可以举出聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺或纤维素衍生物等,优选由聚乙烯醇或纤维素衍生物形成。

[0038] 涂布上述树脂中的一种或两种以上的混和物的水溶液,形成实施干燥等后的层。涂布液可含有粘度调节剂等添加剂。

[0039] 上述氧化硅以及树脂的涂布可采用与上述剥离用的树脂层的涂布相同的方法。

[0040] 对于上述保护层的厚度范围没有特别限定,优选 $50 \sim 150\text{nm}$ 。如果不足 50nm ,则机械强度不足,如果超过 150nm ,则强度太高,造成粉碎、分散困难,而且会出现与金属或合金层的界面处剥离的情况。

[0041] 另外,所述“保护层”和“金属或合金层”之间可具有色料层。

[0042] 色料层是为了得到任意的着色复合材料而导入的,只要是能增强本发明中使用的金属颜料的金属光泽、光亮性且能赋予任意的色调、色彩的色料,则没有特别限定。作为用于该色料层的色料,可使用染料、颜料中的任意种。另外,作为染料、颜料,公知的燃料和颜料均适用。

[0043] 此时,用于该色料层的“颜料”是指按照一般的颜料化学领域定义的天然颜料、有机合成颜料、无机合成颜料等,并且与本发明中“复合颜料”等的,加工为层压结构的颜料不同。

[0044] 作为该色料层的形成方法,没有特别的限定,优选通过涂布的方法形成。

[0045] 另外,用于色料层的色料为颜料时,优选还含有色料分散用的树脂。作为该色料分散用的树脂,优选:将颜料、色料分散用的树脂以及必要时添加的其它添加剂等分散、溶解在溶剂中,作为溶液使用涂布形成均匀的液膜后,使其干燥制得树脂薄膜。

[0046] 需要说明的是,在所述复合颜料原料的制造中,从操作效率出发,优选上述色料层和保护层的形成都通过涂布的方式进行。

[0047] 作为所述复合颜料原料,也可由具有多个层压结构的层构成,所述层压结构是剥离用的树脂层与金属或合金层的顺次层压结构。此时,由多个金属或合金层构成的层压结构的整体厚度,即除片状基材和它正上方的剥离用树脂层以外,金属或合金层-剥离用的树脂层-金属或合金层、或剥离用的树脂层-金属或合金层的厚度优选 5000nm 以下。若为 5000nm 以下,即使复合颜料原料被弄成卷时,不易产生裂痕和剥离,且保存性好。另外,颜料化时,也是具有优良的光亮性的复合颜料原料,故优选。

[0048] 另外,片状基材面的两面,虽然列举了剥离用的树脂层与金属或合金层顺次层压的构造,但并不限于此。

[0049] 从所述片状基材进行的剥离处理法,没有特别限定,优选通过将所述复合化颜料原料浸渍在液体中进行的方法,而且浸渍在液体中的同时进行超声波处理并且剥离处理以及对剥离之后的复合颜料进行粉碎处理的方法。

[0050] 上述方式得到的颜料,剥离用的树脂层具有保护胶体的作用,仅用在溶剂中的分散处理即可得到稳定的分散液。另外,使用该颜料的油墨组合物中,来自所述剥离用的树脂层的树脂承担对纸等记录介质赋予胶粘性的功能。

[0051] 用于本实施方式中用于墨盒的油性油墨组合物,是含有上述金属颜料、有机溶剂和树脂的组合物。

[0052] 所述金属颜料在油墨组合物中的浓度优选为 0.1 ~ 10.0 重量%。

[0053] 所述金属颜料的油墨组合物中的浓度为 0.1 重量%以上且不足 1.5 重量%时,通过喷出的油墨量不能充分覆盖印刷面,而可印刷成半透半反镜(half mirror)那样的光泽面,即感觉到有光泽感,但可透过背景那样的感觉的风格,通过喷出充分覆盖印刷面的油墨量而形成高光泽的金属光泽面。因此,例如,也适用于在透明记录介质上形成表现有半透半反镜(halfmirror)那样的画面或高光泽的金属光泽面的情况。另外,上述金属颜料在油墨组合物中的浓度为 1.5 重量%以上且 3.0 重量%以下时,因为金属颜料在印刷面上随机排列,所以得不到高光泽,而是能够形成具有无光泽(マツト)调的金属光泽面。因此,例如,适合在透明的记录介质上形成遮盖层。

[0054] 作为所述有机溶剂,优选极性有机溶剂,例如可使用,醇类(例如:甲醇、乙醇、丙

醇、丁醇、异丙醇、或氟化醇等)、酮类(例如:丙酮、甲基乙基酮、或环己酮等)、羧酸酯类(例如:醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯、丙酸甲酯、或丙酸乙酯等)、或者醚类(例如:二乙基醚、二丙基醚、四氢呋喃、或二噁烷)等。

[0055] 所述有机溶剂特别优选含有在常温常压下是液态的亚烷基二醇醚中的一种以上。

[0056] 亚烷基二醇醚有甲基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、己基、2-乙基己基的脂肪族、以具有双键的烯丙基及苯基的各基团为基础的亚烷基二醇醚和丙二醇类醚。该亚烷基二醇醚无色味少,分子内同时具有醚基和羟基,因此具有醇类和醚类两者的特性,常温下为液体。另外,也有只置换一侧羟基的单醚类和置换两侧羟基的二醚类,也可以将上述多种组合使用。

[0057] 所述有机溶剂特别优选亚烷基二醇二醚、亚烷基二醇单醚以及内酯的混合物。

[0058] 作为亚烷基二醇单醚可以举出乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单己醚、乙二醇单苯醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丁醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、三甘醇单甲醚、三甘醇单乙醚、三甘醇单丁醚、四甘醇单甲醚、四甘醇单乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、一缩二丙二醇单醚、一缩二丙二醇单乙醚等。

[0059] 作为亚烷基二醇二醚可以举出乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚、三甘醇二甲醚、三甘醇二乙醚、三甘醇二丁醚、四甘醇二甲醚、四甘醇二乙醚、四甘醇二丁醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、一缩二丙二醇二甲醚、一缩二丙二醇二乙醚等。

[0060] 作为内酯,可举出 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯等。

[0061] 通过上述合适的构成,可以更好的达到本发明的目的。

[0062] 作为用于所述油性油墨组合物的树脂,例如,可以举出丙烯酸树脂(アクリル樹脂),苯乙烯-丙烯酸树脂、松香改性树脂、萜烯类树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂、氯乙烯树脂、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物、纤维素类树脂(例如,醋酸丁酯纤维素、羟丙基纤维素)、聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸系多元醇(ポリアクリルポリオール)、聚乙烯醇、聚氨酯等。

[0063] 另外,非水类的乳液型聚合物微粒(NAD=Non Aqueous Dispersion)也可以作为树脂使用。该非水类的乳液型聚合物微粒是聚氨酯树脂、丙烯酸树脂、丙烯酸多元醇(アクリルポリオール)树脂等的微粒稳定分散在有机溶剂中形成的分散液。例如,聚氨酯树脂可以举出三洋化成工业社制的「サンプレン IB-501」、「サンプレン IB-F370」等。丙烯酸多元醇可以举出 Harima Chemicals inc. 制的「N-2043-60MEX」、「N-2043-AF-1」等。

[0064] 为了进一步提高颜料在记录介质上的定着性,树脂乳液添加到油墨组合物中的量优选 0.1 重量%以上且 10 重量%以下。添加量过多的话,印字稳定性差,过少的话,定着性不够。

[0065] 上述油墨组合物优选至少含有一种以上的甘油、聚亚烷基二醇、或糖类。上述一种以上的甘油、聚亚烷基二醇、或糖类添加到油墨组合物中的总量为 0.1 重量%以上且 10% 以下。

[0066] 通过上述优选的构成,可抑制油墨干燥、防止喷头阻塞(目詰まり)、同时使喷墨稳定,提高记录物的图像质量。

[0067] 作为聚亚烷基二醇,是在主链上具有与醚键的重复结构的线形高分子化合物,其例如可通过环状醚的开环聚合等制得。

[0068] 作为聚亚烷基二醇的具体例,可以举出聚乙二醇、聚丙二醇等的聚合物、氧化乙烯-氧化丙烯共聚物及其衍生物等。作为共聚物也可使用非等规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物、交替共聚物等的任意共聚物。

[0069] 聚亚烷基二醇的优选具体实例,可举出如下式所示的化合物。

[0070] $\text{HO}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m-\text{H}$

[0071] (式中, n 表示 1 ~ 5 的整数, m 表示 1 ~ 100 的整数)

[0072] 需要说明的是,式中, $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m$ 在整数 n 的范围内,可以是一个常数也可以是两种以上的数的组合。例如, n 为 3 时,上式表示 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m$ 。 n 为 1 和 4 的组合时,上式表示为 $(\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_m$ 。另外,整数 m 在其范围内,可以是一个常数也可以是两种以上的数的组合。例如,上述的例子中, m 为 20 和 40 的组合时,上式表示 $(\text{CH}_2\text{O})_{20}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{40}$, m 为 10 和 30 的组合时,上式表示 $(\text{CH}_2\text{O})_{10}-(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{30}$ 。另外,整数 n 和 m 可在上述范围内任意组合。

[0073] 作为糖类,可以举出戊糖、己糖、庚糖、辛糖等的单糖类,二糖类、三糖类、四糖类之类的多糖类,上述糖类衍生物的糖醇、脱氧酸之类的还原衍生物,醛糖糖酸、糖醛酸之类的氧化衍生物,反烯糖之类的脱水衍生物,氨基酸,硫糖等。多糖类是指广义的糖,也包括藻酸、糊精等的自然界广泛存在的物质。

[0074] 所述油性油墨组合物优选含有至少一种以上的炔属二醇类表面活性剂和 / 或硅酮类表面活性剂。该表面活性剂相对于油墨组合物中颜料的含有量,优选其添加量为 0.01 重量%以上且 10 重量%以下。

[0075] 通过上述合适的构成,可改善所述油性油墨组合物对记录介质的浸润性,实现快速固定。

[0076] 作为乙炔二醇类表面活性剂,可以举出サーフィノール 465(商标)、サーフィノール 104(商标)(以上商品名,Air Products and Chemicals,inc. 制)、オルフィン STG(商标)、オルフィン E1010(商标)(以上商品名,日信化学社制)等。

[0077] 作为硅酮类表面活性剂优选使用聚酯改性硅酮、聚醚改性硅酮。具体可以举出 BYK-347、BYK-348、BYK-UV3500、BYK-UV3510、BYK-UV3530、BYK-UV3570(ビツクケミー・ジャパン株式会社)。

[0078] 所述油性油墨组合物可通过公知的常用方法制备。例如,首先将上述金属颜料、分散剂以及所述液体溶剂混合,然后用球磨机(ball mill)、珠磨机(beads mill)、超声波、喷射磨(jet mill)等制备颜料分散液,调整使其具有预期的油墨特性,然后在搅拌下加入粘合剂树脂、所述液体溶剂、以及其它的添加剂(例如分散助剂、粘度调整剂),即可得到颜料油墨组合物。

[0079] 另外,一旦将复合颜料的原料在液体溶剂中用超声波处理,形成复合颜料分散液之后,可与必要的油墨用的液体溶剂混合,也可将复合颜料的原料直接加入到油墨用的液体溶剂中用超声波处理后直接形成油墨组合物。

[0080] 对所述油性油墨组合物的物性没有特别限定,例如,优选其表面张力为 20 ~ 50mN/m。表面张力如果不足 20mN/m,油墨组合物在喷墨记录用的印字头(print head)的表面扩大润湿或渗出而喷墨困难。表面张力若超过 50mN/m,则记录介质的表面不扩大润湿而

印刷质量差。

[0081] 以下对用于本实施方式的墨盒的彩色油墨组合物、黑色油墨组合物、白色油墨组合物进行说明。

[0082] 彩色油墨组合物为含彩色颜料的油墨组合物。“彩色”包括从白色开始经过灰色直至黑色系列的颜色（无彩色）以外的全部颜色。作为彩色颜料，从耐光性、耐气候性、耐气态性等的保存稳定性的观点出发，优选有机颜料。

[0083] 具体而言，可以举出不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料、偶氮沉淀色料、螯合偶氮颜料等的偶氮颜料，酞菁颜料、花以及花酮（ペリノン）颜料、蒽醌颜料、喹吖酮颜料、二噁烷颜料、硫靛颜料、异吡啶满酮颜料、奎酞酮颜料等多环颜料、染料螯合物（例如，碱性染料型螯合物、酸性染料型螯合物）、染色沉淀色料（例如，碱性染料型沉淀色料、酸性染料型沉淀色料）、硝基颜料、亚硝基颜料、苯胺黑、日光荧光颜料等。上述颜料可以单独使用一种，也可并用两种以上。更具体的可以举出例如：C. I. Pigment yellow-1(fast yellow G)、2、3、12(Disazo Yellow AAA)、13、14、16、17、24、34、35、37、42(黄色氧化铁)、53、55、73、74、75、81、83(Disazo Yellow HR)、93、94、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、128、129、138、139、150、153、154、155、180、185、213, C. I. Pigment Red 1、2、3、5、7、17、22(BrilliantFast Scarlet)、23、31、38、48:2(Permanent Red 2B(Ba))、48:2(Permanent Red 2B(Ca))、48:3(Permanent Red 2B(Sr))、48:4(Permanent Red 2B(Mn))、49:1、52:2、53:1、57:1(BrilliantCarmine 6B)、60:1、63:1、63:2、64:1、81(Rhodamine 6G lake)、83、88、101(铁红(Bengalen))、104、105、106、112、114、122(QuinacridoneMagenta)、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、184、185、190、193、202、209、219、C. I. Pigment Violet 19、C. I. Pigment Blue1、2、15(Phthalocyanine Blue R)、15:1、15:2、15:3(PhthalocyanineBlue G)、15:4、15:6(Phthalocyanine Blue E)16、17:1、22、56、60、63、C. I. Pigment Green1、4、7、8、10、17、18、36等。

[0084] 需要说明的是，在上述染料索引(color index)中未提及的颜料，只要不溶于水，均可使用。

[0085] 黑色油墨组合物为含有黑色颜料的油墨组合物。作为黑色颜料，可以举出炉黑(Furnace Black)、灯黑(Lamp Black)、乙炔黑(Acetylene Black)、槽法炭黑(Channel Black)等的炭黑(C. I. Pigment Black 7)类，或铜氧化物、铁氧化物(C. I. Pigment Black 11)等的金属类、苯胺黑(C. I. Pigment Black1)等的有机颜料。作为喷墨用的炭黑，优选比重较轻，在水中不易沉降的炭黑。也可使用上述1种或2种的混合物。

[0086] 白色油墨组合物是含有白色颜料的油墨组合物。作为白色颜料，可以举出二氧化钛、二氧化锆等的第IV族元素氧化物。另外，还可以举出碳酸钙、硫酸钙、氧化锌、硫酸钡、碳酸钡、二氧化硅、氧化铝、高岭土、粘土、滑石、石膏粉、氢氧化铝、碳酸镁、白色中空树脂乳液等。优选由上述中的一种或两种以上的混合物。

[0087] 中空树脂乳液是指含有中空聚合物微粒的油性分散液，所述中空聚合物微粒由多个微粒子亚群（サブ群）构成，在平均粒径大小这一点上，相互邻接的各个微粒子亚群的平均粒径之差分别不到100nm的油性分散液。

[0088] 所述白色颜料的一次粒子粒径从白度的观点出发，优选1壕值（壕ネ）以下。

[0089] 上述“一次粒子粒径”是指单晶或与之接近的晶体聚集而形成的粒子的大小。颜

料的一次粒子粒径通过电子显微镜测定。该测定是通过电子显微镜的照片测定颜料颗粒的大小的,通过将颜料分散在有机溶剂中,且固定在支撑膜上,由透过型电子显微镜的照片进行图像处理和测定,能够求得较可靠的值。具体而言,测定每个一次粒子粒径的短轴轴径和长轴轴径,计算出与之面积相等的圆的直径作为一次粒子粒径。从一定的范围随机选择 50 个以上的颜料粒子求得其平均值。也支持其它的同等可靠的测定方法,但是如果在数值上有实质性的差异时,采用通过上述方法求得的值。

[0090] 所述彩色油墨组合物、黑色油墨组合物在油墨组合物中的含量可适当选择,可为 0.1%~30 重量%,优选 0.5~12 重量%。白色油墨组合物的颜料的含量从白度的观点出发,优选 1.0 重量%以上,更优选 5.0 重量%以上,还更优选 10 重量%以上,20 重量%以下。

[0091] 用于本实施方式的墨盒中的油墨组合物使用颜料作为着色剂,同时,优选含有分散该颜料的分散剂。分散剂只要能够应用于该种颜料油墨,没有特别的限定。例如,可以举出阳离子型分散剂、阴离子型分散剂,非离子型分散剂、表面活性剂等。

[0092] 作为阴离子型分散剂的例子,可以举出聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸-丙烯腈共聚物、醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯酸-丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯- α -甲基苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯- α -甲基苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、乙烯基萘-马来酸共聚物、醋酸乙烯-乙烯共聚物、醋酸乙烯-脂肪酸乙烯酯共聚物、醋酸乙烯-马来酸酯共聚物、醋酸乙烯-巴豆酸共聚物、醋酸乙烯-丙烯酸共聚物等。

[0093] 作为非离子型分散剂可以举出聚乙烯吡咯烷酮、聚丙二醇、乙烯吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物等。

[0094] 对于作为分散剂表面活性剂,可以举出十二烷基苯磺酸钠、月桂酸钠、聚氧乙烯烷基醚磺酸酯的铵盐等的阴离子型表面活性剂、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯山梨酸脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷胺、聚氧乙烯烷酰胺等的非离子型表面活性剂。从提高颜料的分散稳定性观点出发,特别优选使用聚乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物。

[0095] 用于本实施方式中的油性油墨组合物,还可含有通常的油性油墨组合物所含有的其它添加剂。作为上述添加剂,例如,可以举出稳定剂(例如,抗氧化剂、或紫外吸收剂)等。

[0096] 作为抗氧化剂,例如,可使用 BHA(2,3-丁基-4-邻甲氧基苯酚)或 BHT(2,6-2-叔丁基-对甲酚),作为紫外吸收剂,例如,可使用二苯甲酮类化合物、或苯并三唑类化合物。

[0097] 上述的油性油墨组合物可通过周知的常用方法制备。例如,颜料作为色料时,首先,将颜料、分散剂、以及所述二甘醇化合物和所述一缩二丙二醇化合物的混合物(部分)混合之后,用球磨机、珠磨机、超声波、或喷射磨等制备成颜料分散液,调整使其具有预期的油墨特性。然后在搅拌下加入粘合剂树脂、所述二甘醇化合物和所述一缩二丙二醇化合物的混合物(剩余量)、以及其它的添加剂(例如,分散助剂、粘度调节剂),即可得到油性颜料油墨组合物。另外,将颜料和染料并用作为色料时,通过采用与上述油性颜料油墨组合物相同的制备方法,即可得到油性油墨组合物。

[0098] [喷墨记录方法]

[0099] 本实施方式的喷墨记录方法,是一种在驱动喷墨头喷出油墨组合物液滴,将该液

滴附着在记录介质上进行记录的喷墨记录方法中,使用上述的墨盒形成图像的方法。

[0100] 含上述金属颜料的油性油墨组合物单独使用时,JIS Z8741 中规定的 20 度、60 度、85 度的镜面光泽度的测定值为,可各自同时形成具有表示 200、200、100 以上的数值的金属光泽的图像。通过使用上述油性油墨组合物,从具有无光泽(マツト)調的图像到具有粗(グロス)調的图像,都可形成具有预期的金属光泽的图像。

[0101] 具体而言,JIS Z8741 中所规定的 20 度、60 度、85 度的镜面光泽度的测定值为,可各自同时形成具有表示 200 以上且不足 400、200 以上且不足 400、100 以上的数值的图像,此时,可得到具有消光調(マツト調)的金属光泽的图像。

[0102] 另外,JIS Z8741 中所规定的 20 度、60 度、85 度的镜面光泽度的测定值为,可各自同时形成具有表示 400 以上且不足 600、400 以上且不足 600、100 以上的数值的图像,此时,可得到照入到所形成的图像上的物体只能被少许辨别的,具有消光調的金属光泽。

[0103] 进一步,JIS Z8741 中所规定的 20 度、60 度、85 度的镜面光泽度的测定值为,可各自同时形成具有表示 600 以上、600 以上、100 以上的数值的金属光泽的图像,此时,可得到具有清晰性,照入到所形成的图像上的物体能被清楚辨别的,即具有所谓的“镜面光泽”的金属光泽。

[0104] 含有金属颜料的所述油性油墨组成物和选自所述彩色油墨组合物、所述黑色油墨组合物、所述白色油墨组合物的油性油墨组合物可同时喷出成像。由此,可在彩色颜料、黑色颜料、白色颜料的色调上赋予具有金属調的色调。

[0105] 当含所述金属颜料的油性油墨组合物、以及所述彩色油墨组合物、所述黑色油墨组合物、所述白色油墨组合物等的油性墨盒组合物被分别喷出时,例如,优选先用含所述金属颜料的油性油墨组合物形成具有金属光泽的图像后,再用所述彩色油墨组合物成像。对于金属颜料,不管记录介质是否具有油墨接受层,都难于浸透油墨接受层,在记录介质上成为附着的状态。与之相反,对于含有彩色油墨组合物的颜料,在向具有油墨接受层的记录介质上喷出时,容易浸透该油墨接受层。因此,首先,喷出含有金属颜料的油性油墨组合物,在记录介质上形成金属颜料的附着层,然后再在该层上附着彩色油墨的颜料,这样可使该彩色油墨组合物颜料的色彩的显色更加鲜明。

[0106] 另外,也可在使用含所述金属颜料的油性油墨组合物,形成具有金属光泽的图像后,使用所述彩色油墨组合物形成具有任意色调的金属光泽的图像,然后,使用所述黑色油墨组合物和 / 或白色油墨颜料形成图像。

[0107] 以下对油墨组合物的喷出方法列举说明。

[0108] 作为第一种方法,有静电吸引方法,所述方法是一种在喷嘴和喷嘴的前方配置的加速电极间施加强电场,从喷嘴连续喷射液滴状的油墨,该墨滴在偏转电极间飞行将印刷信号传递给偏转电极的记录方法,或墨滴不偏转,根据相应的印刷信号进行喷射的方法。

[0109] 作为第二种方法,是一种用小型的泵对墨滴施加压力,让喷嘴通过水晶振动器等进行机械振动,强制喷墨的方法。喷射的墨滴在喷射的同时被带电,该墨滴在偏转电极间飞行时,将印刷信号传递给偏转电极实现记录的方法。

[0110] 作为第三种方法,是使用压电元件(Peizo 元件)的方法,该方法是一种通过压电元件对油墨液同时施加压力和印刷信号,实现喷射・记录油墨液滴的方法。

[0111] 作为第四种方法,是在热能的作用下,使油墨液的体积瞬间膨胀的方法,该方法是

一种该油墨液随着印刷信号在微小的电极处被加热起泡,实现喷射・记录油墨液滴的方法。

[0112] 以上的任意种方法均可使用在本实施方式的喷墨记录方法中。从适用于高速印刷的观点出发,喷出油墨组合物的方式优选非加热方式。即优选采用上述第一种方法、第二种方法或第三种方法。

[0113] 作为记录介质,没有特别限定,例如,可使用普通纸、喷墨专用纸(消光纸、光泽纸)、玻璃、氯乙烯等的塑料膜、基材上涂布有塑料或容纳层的膜、金属、印刷线路板等的各种记录介质。

[0114] 所述记录介质在具有油墨容纳层时,从不施加加热破坏的观点出发,优选对所述记录介质实施非加热印刷。

[0115] 另一方面,所述记录介质在不具有容纳层时,从提高干燥速度,能得到高光泽度的观点出发,优选对所述记录介质实施加热印刷。

[0116] 对于加热方法,可以举出让记录介质与热源接触加热的方法,或用紫外线、微波(2,450MHz 程度的具有极长波长的电磁波)等照射、用热风吹等与记录介质不接触的加热方法等。

[0117] 所述加热优选在印刷前和/或印刷时和/或印刷后进行。换言之,加热所述记录介质可以在印刷前进行,也可以与印刷同时进行,也可在印刷之后进行,也可在整个印刷的过程中进行。加热温度根据加热介质的种类不同,优选 30 ~ 80℃,特别优选 40 ~ 60℃。

[0118] [记录物]

[0119] 本实施方式的记录物是使用上述墨盒通过上述喷墨记录方法而实施记录而得到的记录物。因为该记录物是使用上述墨盒通过上述的喷墨记录方法而得到的,所以可得到带有任意色调的具有金属调的图像的记录物。

[0120] 实施例

[0121] 1. 金属组合物

[0122] (1) 金属颜料分散液的制备

[0123] 在厚度为 100 高夫(100・高フ)PET 的膜上,用棒材涂漆法(バーコート)均匀涂布由 3.0 重量%醋酸丁酯纤维素(丁基化率 35-39%,关东化学社制)以及 97 重量%二甘醇二乙基醚(日本乳化剂社制)形成的树脂层涂布液,60℃下干燥 10 分钟,从而在 PET 膜上形成树脂层薄膜。

[0124] 然后,使用真空蒸镀装置(Vacuum Device Inc. 制的 VE-1010 真空蒸镀装置),在上述树脂层上形成平均膜厚为 20nm 的铝蒸镀层。

[0125] 然后,将经过上述方法形成的层压体,在二甘醇二乙基醚中用 VS-150 超声波分散机(As One Inc. 制)同时进行剥离・微细化・分散处理,累积超声波分散处理时间为 12 小时,制成金属颜料分散液。

[0126] 将得到的金属颜料分散液用孔径为 5 μm 的 SUS 筛网进行过滤处理,除去粗大的粒子。然后将滤液放入圆底烧瓶,使用旋转蒸发器蒸馏除去二甘醇二乙基醚。通过上述方式,浓缩了金属颜料分散液,之后,调整该金属颜料分散液的浓度,得到 5 重量%浓度的金属颜料分散液 1。

[0127] 另外,变化蒸镀条件和/或超声波分散时间,得到具有金属颜料的金属颜料分散液 2,3。

[0128] 然后,使用粒径・粒度分布测定仪 (Sysmex Corporation 制 FPIA-3000S),测定各金属颜料的长径 (X 方向)-短径 (Y 方向) 平面的投影面积当量直径的 50% 平均粒径 R50、平均膜厚 Z,进一步,根据得到的 R50 和 Z 的测定值,计算 R50/Z,结果如表 1 所示。

[0129] 表 1

[0130]

金属颜料 分散液	50%平均粒径 R50(μm)	平均膜厚 Z(μm)	R50/Z
1	1.03	0.02	51.5
2	1.13	0.02	56.5
3	0.86	0.02	43.0

[0131] (2) 金属油墨组合物的制备

[0132] 使用上述方法制备的金属颜料分散液,制备如表 2 和表 3 所示组成的金属颜料油墨组合物。将溶剂和添加剂混合・溶解作为油墨溶剂,之后,将金属颜料分散液添加到上述油墨溶剂中,进一步,在常温・常压下用磁力搅拌器混合搅拌 30 分钟,形成金属颜料油墨组合物 (S1 ~ S7)。

[0133] 如表 2 和表 3 所示,使用了由日本乳化剂社制的二甘醇二乙基醚 (DEGDE)、四甘醇二甲基醚 (TEGDM)。另外,链 (鏈)|丁内酯使用了关东化学社制。另外, N-2043-AF-1、N-2043-60MEX (聚丙烯酸系多元醇树脂乳液) 由 Harima Chemicals Inc. 制、IB-F370 (聚氨酯树脂) 由三洋化成工业社制, BYK-3500 (表面活性剂) 由 ビツクケミージャパン 社制。另外,单位记为重量%。

[0134] 表 2

[0135]

油墨组成	金属油墨组合物	
	S1	S2
DEGDE	47.8	61.8
DPGMB	45	
γ-丁内酯		15
TEGDM		18
N-2043-AF-1	6.0	4.0
BYK-3500	0.2	0.2
颜料固态成分	1.0	1.0
(金属颜料分散液)	(1)	(2)

[0136] 表 3

[0137]

油墨组成	金属油墨组合物				
	S3	S4	S5	S6	S7
DEGDE	61.8	61.0	57.8	61.3	60.8
γ -丁内酯	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
TEGDM	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
N-2043-60MEX	4.0	4.0	—	4.0	4.0
IB-F370	—	—	6.0	—	—
BYK-3500	0.2	—	0.2	0.2	0.2
E-1010	—	1.0	—	—	—
颜料固形成分 (%)	1.0	1.0	1.0	1.5	2.0
金属颜料分散液	2	2	2	3	3

[0138] 2. 有色油墨组合物

[0139] (1) 有色油墨组合物的组成

[0140] 按照如表 4 和表 5 所示的组成, 配制黄 (イエロー) 油墨组合物、品红 (マゼンタ) 油墨组合物、浅品红 (ライトマゼンタ) 组合物、青 (シアン) 油墨组合物、浅青 (ライトシアン) 油墨组合物、黑色油墨组合物以及白色油墨组合物。另外, “分散剂” 是聚酯类高分子化合物, “N-2043-AF-1”、“N-2043-60MEX” 是所述聚丙烯酸系多元醇树脂乳液, “混合有机溶剂” 为二甘醇二乙基醚 (70 重量%)、 γ -丁内酯 (15 重量%) 以及四甘醇二甲基醚 (15 重量%) 的混合溶剂。另外, 表 4 和表 5 中的数值表示重量%。

[0141] 表 4

[0142]

油墨组成	黄色	品红色	浅品红	青	浅青	黑色	白色	
	Y1	M2	LM3	C4	LC5	B6	W7	W8
PY151	4							
PR122		4	1					
PB15 : 3				3	0.8			
炭黑						4		
二氧化钛							5	
中空树脂乳液								5
分散剂	2.5	2	0.5	2	0.5	2	3	—
聚氧乙烯衍生物	2	2	0.5	2	0.4	2	—	—
N-2043-AF-1	2.0	2.0	3.0	2.0	3.0	2.0	4.0	5.0
混合有机溶剂	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余

[0143] 表 5

[0144]

油墨组成	有色油墨组合物				
	Y9	M10	C11	B12	W13
PY213	6.0	—	—	—	—
PV19	—	6.0	—	—	—
PB15 : 3	—	—	3.0	—	—
PBk7	—	—	—	4.0	—
中空树脂乳液	—	—	—	—	10.0
分散剂	2.0	3.0	2.0	2.0	—
N-2043-60MEX	4.0	4.0	4.0	4.0	5.0
BYK-3500	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
混合有机溶剂	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余

[0145] (2) 各油墨组合物的制备方法

[0146] 将所述配合成分,即颜料、分散剂以及混合有机溶剂(部分)利用溶解器在

3000rpm 下搅拌一小时,然后用填充有氧化锆颗粒 (ズルコニアビーズ) (2mm) 的珠磨机预分散。通过预分散所得到的颜料粒子的平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下。进一步,用填充有氧化锆 (0.3mm) 的纳米磨机进行本分散 (本分散), 得到颜料分散液。通过本分散得到的颜料粒子的平均粒径,根据原料种类的不同有一定的差异,为 $50\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 。

[0147] 将得到的颜料分散液在 4000rpm 下搅拌,同时与 N-2043-AF-1、普通添加剂、聚氧乙烯衍生物、中空树脂乳液以及混合溶剂进行混合 (剩余部分), 颜料的重量份调整到所述组成中所示的重量%,得到预期的有色油墨组合物 (Y1 ~ W8)。

[0148] 通过同样的方法,可得到预期的有色油墨组合物 (Y9 ~ W13)。

[0149] 需要说明的是,所述中空树脂乳液按以下的方法制造得到。

[0150] (a) 聚合物粒子 1

[0151] 在 2L 的反应容器中,加入 80 份苯乙烯、5 份甲基丙烯酸、15 份甲基丙烯酸甲酯、1 份 α -甲基苯乙烯二聚物、14 份叔十二烷硫醇、0.8 份十二烷基苯磺酸钠、1.0 份过硫酸钾以及 200 份水,在氮气中搅拌,加温到 80°C ,乳液聚合 6 小时,通过上述方式得到的聚合物粒子 1 的平均粒径为 150nm ($0.15\mu\text{m}$)。

[0152] (b) 中空聚合物微粒乳液 1

[0153] 10 份上述 (a) 中得到的聚合物粒子 1 (按固形组分换算), 同时将 0.3 份月桂基硫酸钠、0.5 份过硫酸钾、以及 400 份水放入到反应容器中后,加入由 11.6 份二乙烯苯 (纯度 55 重量%; 剩余为 1 官能乙烯单体)、8.4 份乙基乙烯苯、5 份丙烯酸、以及 75 份甲基丙烯酸甲酯的混合物形成的交联聚合性单体组合物,在 30°C 下搅拌 1 小时,然后在 70°C 下搅拌的同时进行乳液聚合处理,得到水系分散液。将其用粒子径粒度分析计 (マイクロトラック UPA : 日机装有限公司) 测定,粒径为 320nm ,另外,用透过型电子显微镜观察确定为中空聚合物微粒。

[0154] 3. 墨盒

[0155] 使用所述 1 和 2 得到的油性油墨组合物,按照如表 6 和图 7 所示进行组合,构成墨盒。

[0156] 表 6

[0157]

墨盒构成	金属油墨	彩色油墨	黑色油墨	白色油墨
A	S1	Y1, M2, LM3, C4, LC5	—	—
B	S2	Y1, M2, LM3, C4, LC6	—	—
C	S1	Y1, M2, LM3, C4, LC5	B6	W7
D	S2	Y1, M2, LM3, C4, LC5	B6	W8
E	S2	Y1, M2, LM3, C4, LC5	B6	W7
F	S1	Y1, M2, LM3, C4, LC5	B6	W8
G	S2	Y1, M2, C4	B6	W7

[0158] 表 7

[0159]

墨盒构成	金属油墨	彩色油墨	黑色油墨	白色油墨
H	S3	Y9,M10,C11	B12	W13
I	S4	Y9,M10,C11	B12	W13
J	S5	Y9,M10,C11	B12	W13
K	S6	Y9,M10,C11	B12	W13
L	S7	Y9,M10,C11	B12	W13

[0160] 4. 印刷评价实验

[0161] (1) 印刷评价实验 1

[0162] 使用上述 3 中所示的墨盒,利用 2 台 ローランド D.G. 有限公司制的喷墨打印机 SJ-540,第 1 台喷墨打印机中,将与各个色系分别对应的油墨组合物,即黑油墨组合物、黄油墨组合物、品红油墨组合物、青油墨组合物、浅品红油墨组合物、浅青油墨组合物分别填充到相对应的黑色列、黄色列、品红色列、浅亮品红色列、浅青色列中。第 2 台喷墨打印机将金属油墨组合物填充到黑色列、白色组合物填充到黄色列中。任一台油墨喷墨打印机都在加热温度为 50℃的条件下,按照下述所示的印刷方式印刷。对于记录介质,使用剪成 A4 尺寸的氯化乙烯片材 (viewcal 2000(白):有限公司桜井制)、PET 膜 (PG-50L:ラミーコーポレーション制)、聚碳酸酯膜 (ユーピロン FE-2000:Mitsubishi Engineering Plastics Corporation 制)。接下来以下述的评价标准为基础,对印刷品进行感官评价,结果如表 8 所示。

[0163] AAA:可得到从高金属光泽到无光泽調的光泽中任意金属調的光泽。

[0164] AA:可得到映入的物体能够被清晰辨别程度的金属調的光泽。

[0165] A:可得到映入的物质只能被少许辨别程度的金属調的光泽。

[0166] B:能够得到具有无光泽調(マツト調)的金属光泽

[0167] C:得不到具有金属調的光泽

[0168] 使用上述墨盒的印刷图案如下所述。

[0169] a 印刷方式 1

[0170] 各个油墨组合物同时被喷出实施印刷。

[0171] b 印刷方式 2

[0172] 先喷出金属油墨组合物,实施印刷之后,再喷出彩色油墨组合物、黑色油墨组合物实施印刷。此情况下,在金属印刷之后,再进行黑色油墨组合物的印刷,可能会掩蔽光泽。

[0173] c 印刷方式 3

[0174] 先喷出金属油墨组合物,实施印刷之后,再喷出彩色油墨组合物,实施印刷,进一步喷出白色油墨组合物以及黑色油墨组合物实施印刷。在此情况下,在具有光泽感的金属印刷之后,再进行白色油墨组合物的印刷,可能会形成无光泽調的光泽。

[0175] 表 8

[0176]

	墨盒	印刷方式		
		1	2	3
实施例 1	A	B	A	—
实施例 2	B	A	AA	—
实施例 3	C	B	A	A
实施例 4	D	A	AA	AA
实施例 5	E	A	AA	AA
实施例 6	F	B	A	A
实施例 7	G	A	A	AA

[0177] (2) 印刷评价试验 2

[0178] 金属油墨组合物 S1 与上述油性油墨组合物组合构成墨盒,使用 2 台喷墨打印机 PM-4000PX(Seiko Epson Corporation),其中 1 台喷墨打印机上,将黑色油墨组合物、黄色油墨组合物、品红油墨组合物、青油墨组合物、浅品红油墨组合物、浅青油墨组合物填充到相对应的色列中,然后,在第 2 台喷墨打印机上,将金属油墨组合物 S1 填充到黑色列中,白色油墨组合物填充到黄色列中。

[0179] 然后,在具有油墨容纳层的同一公司制的相纸<光泽>(Seiko Epson Corporation 制,型号:KA450PSK)上,常温下,通过上述所示的印刷方式,实施印刷。将金属油墨组合物 S1 换成金属油墨组合物 S2 实施相同的印刷。然后,以上述的评价标准为基础,对印刷物进行感官评价,结果如表 9 所示。

[0180] 表 9

[0181]

	油墨	印刷方式		
		1	2	3
实施例 8	A	A	A	—
实施例 9	B	AA	AA	—
实施例 10	C	A	A	A
实施例 11	D	AA	AA	AAA
实施例 12	E	AA	AA	AAA
实施例 13	F	A	A	A
实施例 14	G	A	A	AAA

[0182] 如表 9 所示,使用上述的墨盒,通过上述的喷墨记录方法,可以得到具有带任意色调的具有金属调的图像纪录物。

[0183] (3) 印刷评价实验 3

[0184] 与上述 4(1) 的印刷评价实验 1 相同,制成印刷品,以相同的评价标准为基础,对相同的印刷品进行感官评价,结果如表 10 所示。

[0185] 表 10

[0186]

	墨盒	印刷方式		
		1	2	3
实施例 15	H	AA	AA	AAA
实施例 16	I	A	A	AA
实施例 17	J	A	A	AA
实施例 18	K	AA	AA	AAA
实施例 19	L	A	A	A

[0187] (4) 印刷评价实验 4

[0188] 与上述 4(2) 的印刷评价实验 2 相同,制成印刷品,以相同的评价标准为基础,对印刷品的进行感官评价,结果如表 11 所示。

[0189] 表 11

[0190]

	墨盒	印刷方式		
		1	2	3
实施例 20	H	AA	AA	AAA
实施例 21	I	AA	AA	AAA
实施例 22	J	AA	AA	AAA
实施例 23	K	AA	AA	AAA
实施例 24	L	A	A	A

[0191] 如表 11 所示,使用上述的墨盒通过上述喷墨记录方法,可得到具有带任意色调的具有金属调的图像纪录物。