



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102642418 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201210031355. 8

CN 101235237 A, 2008. 08. 06,

(22) 申请日 2012. 02. 13

审查员 韩芳芳

(30) 优先权数据

2011-031716 2011. 02. 17 JP

2011-176572 2011. 08. 12 JP

(73) 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小池直树 加贺田尚义

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 金世煜 苗堃

(51) Int. Cl.

B41M 5/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0296790 A1, 2007. 12. 27,

CN 101701115 A, 2010. 05. 05,

JP 2005-313547 A, 2005. 11. 10,

CN 101410466 A, 2009. 04. 15,

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

喷墨记录方法及记录物

(57) 摘要

本发明提供一种喷墨记录方法,其能够抑制光亮性颜料的亮度的降低,在保持所希望的亮度的同时形成光亮性图像。本喷墨记录方法包括以下工序:准备含有光亮性颜料的光亮性图像的光亮性图像准备工序;和利用喷墨法将含有白色系颜料的白色系油墨组合物以0.01~0.5的喷出量(g/cm^2)向上述光亮性图像喷出而提高上述光亮性基底图像的 L^* 值的亮度提高工序。

1. 一种喷墨记录方法,其特征在于,包括以下工序:

准备由含有光亮性颜料的光亮性油墨形成的具有光泽的光亮性图像的光亮性图像准备工序;和

为了提高所述光亮性图像的亮度,利用喷墨法将含有白色系颜料的白色系油墨组合物以 $0.01 \sim 0.5\text{g}/\text{cm}^2$ 的喷出量向所述光亮性图像喷出而提高光亮性基底图像的 L^* 值的亮度提高工序,

并且,在所述亮度提高工序中喷出的所述白色系油墨组合物的每单位面积喷出量是在所述光亮性图像准备工序中赋予的所述光亮性图像每单位面积赋予量的 0.01 倍 ~ 0.3 倍,所述每单位面积喷出量和所述每单位面积赋予量的单位为 g/cm^2 。

2. 根据权利要求1所述的喷墨记录方法,其中,在所述光亮性图像准备工序中准备的所述光亮性图像的基于 JIS Z8741:1997 的 60° 光泽度为 250 以上。

3. 根据权利要求1或2所述的喷墨记录方法,其特征在于,所述亮度提高工序后的所述光亮性图像的 L^* 值为 60 以上。

4. 根据权利要求1所述的喷墨记录方法,其特征在于,所述亮度提高工序后的所述光亮性基底图像的基于 JIS Z8741:1997 的 60° 光泽度为 150 以上。

5. 根据权利要求2所述的喷墨记录方法,其特征在于,所述亮度提高工序后的所述光亮性基底图像的基于 JIS Z8741:1997 的 60° 光泽度为 150 以上。

6. 根据权利要求3所述的喷墨记录方法,其特征在于,所述亮度提高工序后的所述光亮性基底图像的基于 JIS Z8741:1997 的 60° 光泽度为 150 以上。

7. 根据权利要求1、2、4、5、6 中任1项所述的喷墨记录方法,其特征在于,将所述亮度提高工序前的所述光亮性图像的 L^* 值设为 L_1 、光泽度设为 G_1 ,将所述亮度提高工序后的所述光亮性图像的 L^* 值设为 L_2 、光泽度设为 G_2 时,由 $(L_2/L_1) - 1 - \{1 - (G_2/G_1)\}$ 算出的值 E_d 超过 0。

8. 根据权利要求3所述的喷墨记录方法,其特征在于,将所述亮度提高工序前的所述光亮性图像的 L^* 值设为 L_1 、光泽度设为 G_1 ,将所述亮度提高工序后的所述光亮性图像的 L^* 值设为 L_2 、光泽度设为 G_2 时,由 $(L_2/L_1) - 1 - \{1 - (G_2/G_1)\}$ 算出的值 E_d 超过 0。

9. 根据权利要求7所述的喷墨记录方法,其特征在于,由 $(L_2/L_1) \times (G_2/G_1)$ 算出的值 E_f 超过 1。

10. 根据权利要求8所述的喷墨记录方法,其特征在于,由 $(L_2/L_1) \times (G_2/G_1)$ 算出的值 E_f 超过 1。

11. 一种记录物,通过含有权利要求1 ~ 10 中任1项所述的喷墨记录方法的记录方法进行记录而成。

喷墨记录方法及记录物

技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨记录方法及记录物。

背景技术

[0002] 近年,对于在记录面上形成有具有光亮性的图像的记录物的需求不断高涨。作为用于记录光亮性图像的方法,以往一直使用如下方法:将金属箔压合在表面平滑的记录介质上的方法;将金属真空蒸镀在塑料膜上的方法;在记录介质上涂敷光亮性油墨,再进行加压加工的方法等。但是,由于这些方法存在记录工序繁琐、对记录介质有限制等问题,所以,例如已提出了如专利文献 1 所示的使用喷墨方式记录光亮性图像的技术。

[0003] 专利文献 1:日本特开 2008-208330 号公报

发明内容

[0004] 然而,基于上述喷墨方式的图像形成中存在光亮性图像(例如,呈现金属的光泽的图像)的亮度下降这样的问题。并且,转印光亮性图像的方式、具有光亮性的记录介质也大多光亮性材料的亮度低,不是所希望的亮度的情况较多。以喷墨方式作为具体的一个例子进行说明,则存在作为光亮性油墨所含的光亮性颜料的金属片(例如铝片)、金属粒子(例如银粒子)等降低图像的亮度,难以在保持所希望的亮度的同时形成光亮性图像(提高光泽度)等问题。换言之,例如使用对白底的记录介质进行记录的一般的现有技术形成具有光亮性的图像时,存在光亮性图像部分的亮度下降这样的问题。

[0005] 本发明是是为了至少解决上述问题中的一部分而进行的,可以作为以下的方式或适用例而实现。

[0006] 适用例 1:本适用例涉及的喷墨记录方法是如下的一种喷墨记录方法,包括以下工序:准备含有光亮性颜料的光亮性图像的光亮性图像准备工序;利用喷墨法将含有白色系颜料的白色系油墨组合物以 $0.01 \sim 0.5$ 的喷出量(g/cm^2)向上述光亮性图像喷出而提高上述光亮性基底图像的 L^* 值的亮度提高工序。

[0007] 适用例 2:如适用例 1 中记载的喷墨记录方法,其中,在上述光亮性图像准备工序中准备的上述光亮性图像的基于 (JIS) Z8741:1997 的 60° 光泽度为 250 以上。

[0008] 适用例 3:如适用例 1 或 2 中记载的喷墨记录方法,其特征在于,上述亮度提高工序后的上述光亮性图像的 L^* 值为 60 以上。

[0009] 适用例 4:如适用例 1 ~ 3 中任 1 项记载的喷墨记录方法,其特征在于,上述亮度提高工序后的上述光亮性基底图像的基于 (JIS) Z8741:1997 的 60° 光泽度为 150 以上。

[0010] 适用例 5:如适用例 1 ~ 4 中任 1 项记载的喷墨记录方法,其特征在于,在上述亮度提高工序中喷出的上述白色系油墨组合物的每单位面积喷出量(g/cm^2)是在上述光亮性图像准备工序中赋予的上述光亮性图像每单位面积赋予量(g/cm^2)的 0.01 倍 ~ 0.3 倍。

[0011] 适用例 6:如适用例 1 ~ 5 中任 1 项记载的喷墨记录方法,其特征在于,将上述亮度提高工序前的上述光亮性图像的 L^* 值设为 L_1 、光泽度设为 G_1 ,且将上述亮度提高工序后

的上述光亮性图像的 L^* 值设为 L_2 、光泽度设为 G_2 时,由 $(L_2/L_1)-1-\{1-(G_2/G_1)\}$ 算出的值 E_d 超过0。

[0012] 适用例7:如适用例6中记载的喷墨记录方法,其特征在于,由 $(L_2/L_1) \times (G_2/G_1)$ 算出的值 E_f 超过1。

[0013] 适用例8:一种记录物,是通过包括适用例1~7中任1项记载的喷墨记录方法的记录方法来记录而成。

具体实施方式

[0014] 以下,对使本发明具体化的实施方式进行说明。

[0015] 1. 记录方法

[0016] 本实施方式的记录方法通过喷墨式记录头使油墨组合物喷出并附着于记录介质而进行。以下示出通过使用该记录头的喷墨记录装置,将油墨组合物喷出到记录介质上,附着在记录介质上而形成点群的记录方法的一个例子。

[0017] 1.1. 喷墨记录装置

[0018] 作为喷墨记录装置中使用的记录头的方式,例如可以使用以下方式:通过喷嘴和设置于喷嘴的前方的加速电极间的强电场使油墨从喷嘴呈液滴状连续喷射,在墨滴飞翔期间从偏转电极给予印刷信息信号进行记录的方式;或者,不偏转墨滴而是与印刷信息信号对应地进行喷射的方式(静电吸引方式);使用小型泵向油墨施加压力,用水晶振子等使喷嘴机械振动,从而强制性地使墨滴喷射的方式;利用压电元件向油墨基于印刷信息信号施加压力,使墨滴喷射、记录的方式(压电方式);基于印刷信息信号利用微小电极将油墨加热发泡,使墨滴喷射、记录的方式(热发泡喷墨方式)等。本实施方式的记录方法是使用上述的记录头的方法中的任一种,或者不限于上述的方法,只要是使油墨呈液滴状喷射从而在记录介质上形成点群来进行记录的方法即可。

[0019] 本实施方式中使用的喷墨记录装置具有喷墨式记录头、装置主体、记录介质供给排出机构、记录头驱动机构、控制板、油墨盒等。控制板对记录头驱动机构、油墨喷出进行控制,且对记录介质的供给排出等进行控制。油墨盒中例如收容青色、洋红色、黄色、黑色等能够进行全彩色印刷的油墨、光亮性油墨、白色系油墨等的油墨组。

[0020] 1.2. 记录介质

[0021] 作为本实施方式的记录方法中使用的记录介质的优选例,例如可以使用铜版纸、美术纸、铸涂纸等表面加工纸,以及透明或不透明的氯乙烯片材、PET膜等树脂膜。应予说明,记录介质并不限于这些,例如还可以是布、木材料、塑料材料、金属材料等。

[0022] 1.3. 油墨组

[0023] 本实施方式的油墨组具备作为白色系油墨的含有白色系颜料的白色系油墨组合物等。并且,进一步优选除此之外还具备作为光亮性油墨的含有金属颜料等光亮性颜料的光亮性油墨组合物、及彩色颜料。应予说明,本发明的油墨组合物可以是含有50质量%以上水的水系油墨组合物及含有低于50质量%水的非水系油墨组合物中的任一种。

[0024] 1.3.1. 光亮性油墨组合物

[0025] 光亮性油墨组合物含有光亮性颜料,并且,虽然没有特别限定,但可以由有机溶剂、表面活性剂、多元醇等构成。

[0026] 作为光亮性颜料,在能够通过喷墨记录方法喷出上述油墨组合物的液滴的范围内可以使用任意的颜料。光亮性颜料具有赋予光亮性的功能例如珠光颜料、金属颜料等。作为珠光颜料的代表例可使用覆盖有二氧化钛的云母、鱼鳞箔、氧氯化铋等具有珍珠光泽或干涉光泽的颜料。作为金属颜料可以使用铝、银、金、铂、镍、铬、锡、锌、铟、钛、铜等的小片、粒子,可以使用选自它们的单体或它们的合金及它们的混合物中的至少 1 种。

[0027] 本实施方式中使用的光亮性颜料从光泽度(光亮性)的强度及成本的观点考虑,优选选自铝、铝合金、银中的一种以上。使用铝合金的情况下,作为添加在铝中的其它金属元素或非金属元素,只要具有光亮性就没有特别限定,可以使用银、金、铂、镍、铬、锡、锌、铟、钛、铜等。优选使用选自它们中的至少 1 种。另外,对于光亮性油墨组合物中使用的后述的有机溶剂而言,通过适当地选择对金属的反应性低的有机溶剂,使得本发明所使用的光亮性颜料不需要特殊的表面处理。

[0028] 在本实施方式中,使用基于光散射法的球换算 50% 平均粒径(d_{50})为 $0.8 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 的光亮性颜料。

[0029] 基于光散射法的球换算 50% 平均粒径是如下所述地测定、导出的。即,通过对分散介质中的粒子照射光,在前方、侧方、后方的各部位配置探测器对产生的衍射散射光进行测定,将测量的平均粒径的累计百分率的分布曲线与 50% 的累计百分率的横轴交叉的点作为 50% 平均粒径(d_{50})。另外,球换算平均粒径是指将原本是不定形的粒子假设为球形进行换算,由测定的结果求得的平均粒径。通过使基于光散射法的球换算 50% 平均粒径(d_{50})在上述范围,从而能够在记录物上形成具有高光亮性的涂膜,并且能使油墨组合物的从喷嘴喷出的稳定性也变高。

[0030] 光亮性颜料优选将金属蒸镀膜粉碎而制成的平板状粒子。光亮性颜料为平板状粒子的情况下,将该平板状粒子的平面上的长径设为 X、短径设为 Y、厚度设为 Z 时,优选由该平板状粒子的 X-Y 平面的面积求得的圆当量直径的 50% 平均粒径 R_{50} 为 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$,优选满足 $R_{50}/Z > 5$ 的条件。并且,从防止喷墨记录装置的喷嘴的堵塞的观点考虑,圆当量直径的最大粒径 R_{max} 优选为 $10 \mu\text{m}$ 以下。厚度 Z 的平均值优选为 $5\text{nm} \sim 100\text{nm}$,如果为 $20\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 则更优选。通过设为 5nm 以上,能使反射性、光亮性优异,也增强作为光亮性颜料的性能,通过设为 100nm 以下,能够抑制表现比重的增加,确保光亮性颜料的分散稳定性。

[0031] 油墨组合物中的上述光亮性颜料浓度优选为 0.5 ~ 15 质量%。低于 0.5 质量%时,有时不能表现出充分的光亮性,超过 15 质量%时,有时产生堵塞等问题。

[0032] 应予说明,光亮性颜料并不局限于上述那样的平板状粒子,也可以是球状或块状粒子。使用银粒子时,体积基准平均粒径优选为 $5 \sim 100\text{nm}$ 。作为测定银粒子平均粒径的一个例子,可以举出使用“Microtrac UPA”(日机装株式会社制),将测定条件设成折射率为 0.2-3.9i、溶剂(水)的折射率为 1.333、测定粒子形状为球形的情况。

[0033] 作为有机溶剂,优选为极性有机溶剂,例如,可以使用醇类(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,乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯或丙酸乙酯等)、或醚类(例如,二乙醚、二丙醚、四氢呋喃、或者二氧六环等)等。上述有机溶剂特别优选含有 1 种以上的常温常压下为液体的烷撑二醇醚。

[0034] 烷撑二醇醚有以甲基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、己基及 2-乙基己基的脂

肪族、具有双键的烯丙基以及苯基的各基团为基础的乙二醇系醚和丙二醇系醚。烷撑二醇醚在常温下为液体,无色且气味儿小,分子内具有醚基和羟基,所以具备醇类和醚类双方的特性。并且,有只取代一侧的羟基的单醚型和取代双侧的羟基的二醚型,可以将它们中的多种组合使用。上述有机溶剂特别优选烷撑二醇二醚、烷撑二醇单醚及内酯的混合物。

[0035] 作为烷撑二醇单醚,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、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、三乙二醇单丁醚、四乙二醇单甲醚、四乙二醇单乙醚、四乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚等。

[0036] 作为烷撑二醇二醚,可以举出乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚、三乙二醇二丁醚、四乙二醇二甲醚、四乙二醇二乙醚、四乙二醇二丁醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚等。

[0037] 另外,作为内酯,可以举出 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯等。

[0038] 通过这样优选的构成,能够更进一步有效且可靠地实现本发明的目的。特别是作为上述有机溶剂的组合,更优选二乙二醇二乙醚、 γ -丁内酯和 / 或四乙二醇二甲醚及四乙二醇单丁醚的组合。

[0039] 作为表面活性剂,例如可以使用炔二醇系表面活性剂、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚乙二醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基苯基醚、脂肪族二乙醇酰胺系等非离子系表面活性剂。另外,作为高分子系分散剂,优选使用分子量 1000 以上的高分子化合物。例如,使用苯乙烯-马来酸树脂、苯乙烯-丙烯酸树脂、松香、氟改性聚合物、聚氨酯系高分子、聚丙烯酸酯系高分子、脂肪族二乙醇酰胺系高分子、聚酯系高分子、聚酯聚酰胺树脂等。

[0040] 作为多元醇,例如可以举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、丙二醇、丁二醇、1,2-丁二醇、1,2-戊二醇、1,2-己二醇、1,2-庚二醇、1,2-辛二醇等碳原子数为 4~8 的 1,2-链烷二醇、1,2,6-己三醇、硫甘醇、己二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷等。

[0041] 在将本实施方式的油墨组合物用于喷墨记录装置的情况下,这些多元醇有防止油墨组合物的干燥、防止喷墨记录头部分的堵塞的效果。

[0042] 1.3.2. 白色系油墨组合物

[0043] 白色系油墨组合物含有白色系颜料,虽然没有特别限定,但可以由有机溶剂、表面活性剂等构成。

[0044] 作为白色系颜料,可以使用二氧化钛、二氧化锆等第 IV 族元素氧化物。除此之外,也可以使用碳酸钙、硫酸钙、氧化锌、硫酸钡、碳酸钡、二氧化硅、氧化铝、高岭土、粘土、滑石粉、白土、氢氧化铝、碳酸镁等,优选使用选自它们中的 1 种或 2 种以上的混合物。

[0045] “白色系油墨”是指能够记录社会通常称为“白”的颜色的油墨 (ink),也包括微量着色的油墨。并且,包括含有该颜料的以“白色油墨 (ink)、白油墨 (ink)”等之类的名称命名、销售的油墨 (ink)。另外,还包括以下的油墨 (ink),即,例如,在使用分光光度计 Spectrolino (商品名, GretagMacheth 公司制),将测定条件设成 D50 光源、观测视线为

2°、浓度为 DIN NB、白色基准为 Abs、滤光器为 No、测定模式为 Reflectance,测定将油墨以 100% duty 以上或者充分覆盖照片用紙的表面的量在爱普生纯正照片用紙<光泽>(精工爱普生公司制)上进行记录时的油墨的亮度(L^*)和色度(a^* , b^*)的情况下,呈 $70 \leq L^* \leq 100$ 、 $-4.5 \leq a^* \leq 2$ 、 $-6 \leq b^* \leq 2.5$ 的范围的油墨(ink)。

[0046] 白色系颜料的体积基准平均粒径优选为 100nm ~ 700nm,并且,更优选为 200nm ~ 600nm。白色系颜料的体积基准的平均粒径超过上述范围时,有时粒子发生沉降等而损害分散稳定性,并且,在适用于喷墨记录装置的情况下有时发生喷嘴的堵塞等。另一方面,白色系颜料体积基准平均粒径低于上述范围时,有白度不足的趋势。特别是在使用二氧化钛粒子作为白色系颜料的情况下,二氧化钛粒子体积基准平均粒径优选为 280nm ~ 440nm。由此,能够通过喷墨记录装置从喷嘴进行良好的喷出。

[0047] 体积基准平均粒径能够通过以动态光散射法为测定原理的粒度分布测定装置进行测定。应予说明,体积基准平均粒径是指以体积加权的平均直径,是以每个粒子的体积及直径的测定值为基础通过下述式算出的。

[0048] 体积基准平均粒径 = $\sum (V_i \cdot d_i) / \sum (V_i)$

[0049] (式中, V_i 表示粒子 i 的体积 ($i = 1, 2, \dots, n$), d_i 表示粒子 i 的直径 ($i = 1, 2, \dots, n$))。

[0050] 另外,对于白色系油墨组合物而言,作为白色的色料也可以使用具有中空结构的粒子。作为具有中空结构的粒子没有特别限定,可以使用公知的粒子。例如,优选使用美国专利第 4880465 号说明书、美国专利第 3562754 号公报等中记载的粒子。

[0051] 具有中空结构的粒子是核·壳构造,具有外径和内径。体积基准平均粒径(外径)(d_{50})优选为 100nm ~ 700nm,更优选为 200nm ~ 600nm。具有中空结构的粒子的外径在上述范围内,则能够良好地保持白色系油墨组合物中的分散,并且,附着于记录介质时,能够得到白度良好的图像。一方面,外径超过 700nm 时,有时粒子发生沉降等而损害分散稳定性,用于喷墨记录装置时,有时发生喷头的堵塞等。另一方面,外径为 100nm 以下时,存在白度不足的情况。并且,具有中空结构的粒子的内径(即,上述的核的外径)优选 100nm ~ 500nm 左右。具有中空结构的粒子的体积基准平均粒径可以利用与金属氧化物粒子的体积基准平均粒径相同的方法进行测定。

[0052] 相对于白色系油墨组合物的总质量,白色系颜料的含量优选为 1 质量% ~ 20 质量%,更优选为 5 质量% ~ 15 质量%。

[0053] 有机溶剂及表面活性剂与用于光亮性油墨组合物的有机溶剂及表面活性剂相同。

[0054] 1.3.3. 彩色油墨组合物

[0055] 彩色油墨组合物是含有彩色颜料的油墨组合物。彩色是指除从白色经由灰色至黑色的系列的颜色(无彩色)以外的全部颜色。从耐光性、耐候性、耐气体性等保存稳定性的观点考虑,作为彩色颜料优选有机颜料。

[0056] 具体地说,使用不溶性偶氮颜料、偶氮缩合颜料、偶氮色淀、螯合物偶氮颜料等偶氮颜料,酞菁颜料、花和茈酮颜料、蒽醌颜料、喹吖啶酮颜料、二噁烷颜料、硫靛颜料、异吲哚啉酮颜料、喹酞酮颜料等多环式颜料、染料螯合物、染色色淀、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 1 种,也可以并用 2 种以上使用。

[0057] 1.4. 喷墨记录方法

[0058] 本实施方式的喷墨记录是通过使用上述的喷墨记录装置,使上述的油墨组合物喷出并附着于上述的记录介质而进行的。在本申请发明中,亮度提高工序必须以喷墨法进行,但光亮性图像准备工序并不限于喷墨法。首先,利用光亮性图像准备工序得到光亮性图像,然后,利用亮度提高工序来提高光亮性基底图像的 L^* 值。通过在该提高了 L^* 值的基底部分形成图像,能够形成更为接近所希望的亮度的光亮性图像。

[0059] 首先,在光亮性图像准备工序中准备光亮性图像(包括具有光亮性的记录介质)。光亮性图像可以是通过任意方法记录而成的图像,也可以是通过刮条涂布机、狭缝涂布机等进行模拟性印刷而成的图像,也可以通过日本特开 2009-226863 号的公报或下述实施例 7 中记载的转印方式形成的图像,也可以准备 WXMPF17R(精工爱普生株式会社制)那样的光亮性色调的记录介质,也可以利用喷墨法喷出光亮性油墨。应予说明,存在记录介质上的具有光亮性的图像的光泽度为 $G1$ 、亮度(L^* 值)为 $L1$ 这样的关系。

[0060] 在光亮性图像准备工序中形成的(或准备的)基底图像的基于(JIS)Z8741:1997 的 60° 镜面光泽度优选为 250 以上,更优选为 300 以上,进一步优选为 350 以上。如果基底图像不具有一定的光泽度,则在亮度提高工序中喷出进行记录的白色系油墨时,光亮性降低,不能作为具有良好的光亮性的基底图像得到认可。

[0061] 在光亮性图像准备工序中准备光亮性图像时,赋予在记录介质上(预先)的赋予量(g/cm^2)优选为 $0.2 \sim 1$ 。更优选为 $0.35 \sim 0.8$ 。光亮性油墨的赋予量少,的情况下,记录介质为白色基底时,受其影响而 L^* 值有增大的趋势,但由于赋予量少,也存在光亮性不好的情况。另一方面,应予说明,在记录介质上存在光亮性颜料和树脂时,赋予量是由树脂的固体成分量的总和而算出的。

[0062] 接下来,在亮度提高工序中,向上述区域中形成的基底图像喷出白色系油墨组合物而使光亮性基底图像的 L^* 值增大,得到光泽度为 $G2$ 、亮度(L^* 值)为 $L2$ 的基底图像。在亮度提高工序中喷出的白色系油墨组合物的喷出量(g/cm^2)为 $0.01 \sim 0.5$ 。通过使喷出量在该数值范围内,将下述所示的 E_f 或 E_d 显示出良好的值。并且,上述喷出量(g/cm^2)优选为 $0.01 \sim 0.15$ 的范围。通过使喷出量在该范围内,将 E_f 及 E_d 两者显示出良好的值。应予说明,含有白色系颜料和树脂时,喷出量由树脂的固体成分量的总和算出。并且,在本申请发明中,光泽度只要没有特别记载,均表示 60° 镜面光泽度。

[0063] 应予说明,从喷头喷出的白色系油墨组合物的每单位面积喷出量(g/cm^2)优选为光亮性图像准备工序的每单位面积赋予量(g/cm^2)的 0.01 倍 ~ 0.3 倍,进一步优选为 0.01 倍 ~ 0.1 倍。

[0064] 在此得到的基底图像的光泽度及亮度的平衡提高的程度,优选以按“(L^* 值上升度) $-1-[1-(\text{光泽度变化度})]$ ”算出的值 E_d 为指标值进行定量的评价。通过使该值超过 1 以上,能够抑制光泽度的降低程度的同时,使 L^* 值上升。值 E_d 优选超过 0,更优选为 0.07 以上。

[0065] 并且,进一步优选按“(L^* 值上升度) $\times$ (光泽度变化度)”算出的值 E_f 超过 1,更优选为 1.3 以上。另外,优选得到 $L2$ 为 60 以上、 $G2$ 为 150 以上的基底图像,更优选 $L2$ 为 65 以上、 $G2$ 为 175 以上,另外,进一步优选 $L2$ 为 70 以上、 $G2$ 为 200 以上。通过形成这样的基底图像,能够使用其它油墨(例如含有彩色颜料的油墨),得到比以往更优选的图像。应予说明,将亮度提高工序前的上述光亮性基底图像的 L^* 值设为 $L1$ 、光泽度设为 $G1$,且将上述

亮度提高工序后的上述光亮性基底图像的 L^* 值设为 L_2 、光泽度设为 G_2 时, (L^* 值上升度) 是按 (L_2/L_1) 算出的值, (光泽度变化度) 是由 (G_2/G_1) 算出的值。

[0066] 2. 实施例

[0067] 以下, 通过实施例具体地说明本发明, 但这些不限定本发明的范围。

[0068] 2. 1. 光亮性油墨组合物的制备

[0069] 为了得到光亮性油墨组合物中添加的光亮性颜料, 首先, 如下所述地制备光亮性颜料分散液 (铝颜料分散液)。

[0070] 利用刮条涂布法将由 3.0 质量%的醋酸丁酸纤维素 (丁基化率 35 ~ 39%) 和 97 质量%的二乙二醇二乙醚构成的树脂层涂布液均匀地涂敷在膜厚 100 μm 的 PET 膜上, 在 60°C 干燥 10 分钟, 从而在 PET 膜上形成树脂层薄膜。接下来, 使用真空蒸镀装置, 在上述的树脂层上形成平均膜厚 20nm 的铝蒸镀层。然后, 对采用上述方法形成的层叠体, 在二乙二醇二乙醚中, 使用超声波分散机同时进行剥离、微细化、分散处理, 实施累计 12 小时的超声波分散处理而制成光亮性颜料分散液。采用筛孔尺寸 5 μm 的 SUS 网式过滤器对得到的铝颜料分散液进行过滤处理, 除去粗大粒子。然后, 将滤液装入圆底烧瓶, 使用旋转蒸发仪馏去二乙二醇二乙醚。由此浓缩铝颜料分散液, 然后, 对该铝颜料分散液的浓度进行调整, 得到 5 质量%浓度的铝颜料分散液 1。使用激光衍射散射式粒度分布测定器, 对光铝颜料的基于光散射法的球换算 50% 平均粒径 (d_{50}) 进行测定的结果为 1.001 μm 。

[0071] 将使用通过上述方法制备的铝颜料分散液 1 制成的光亮性油墨组合物的成分表示于表 1。

[0072] 光亮性油墨组合物是将 2 质量%的铝颜料分散液 1、40 质量%的二乙二醇二乙醚 (DEGDE)、10 质量%的 γ -丁内酯、10 质量%的四乙二醇二甲基醚 (TEGDM)、3 质量%的四乙二醇单丁基醚 (TEGMB)、0.2 质量%的表面活性剂 BYK-UV3500 (商品名, BYK-Chemie Japan 公司制)、剩余的质量%的异丙醇进行调制, 进一步在常温、常压下使用磁力搅拌器进行 30 分钟混合、搅拌, 制成了铝颜料油墨 (光亮性油墨 1)。

[0073] 表 1

[0074]

光亮性 油墨 组合物 1	成分	%
	铝分散液	2
	二乙二醇二乙醚	40
	γ -丁内酯	10
	四乙二醇二甲基醚	10
	四乙二醇单丁基醚	3
	BYK-UV3500	0.2
	异丙醇	余量
	总计	100

[0075] 另外, 用于转印的光亮性油墨 2 是利用以下的方法制成的。在添加 3mL 的 10N-NaOH 水溶液而呈碱性的水 50mL 中, 溶解 17g 柠檬酸三钠二水合物、0.36g 鞣酸。在得到的溶液中添加 3mL 的 3.87mol/L 硝酸银水溶液, 进行 2 小时搅拌, 得到银胶体液。通过对得到的银胶体液进行透析至导电率成为 30uS/cm 以下而进行了脱盐。透析后, 在 3000rpm 的条件下进行 10 分钟的离心分离而除去粗大金属胶体粒子。此外, 银粒子的平均粒径是通过使用

“Microtrac UPA”(日机装株式会社制),将测定条件设成折射率为0.2-3.9i、溶剂(水)的折射率为1.333、测定粒子形状为球形而进行的。其结果,平均粒径为10nm。

[0076] 采用上述方法,由10质量%的银胶体液(固体成分)、1质量%的作为表面活性剂的Olfine E1010、11质量%的丙二醇、5质量%的1,2-己二醇、余量质量%的去离子水制备光亮性油墨2。

[0077] 2.2. 白色系油墨组合物的制备

[0078] 将使用二氧化钛作为白色系颜料而制备的白色系油墨组合物的成分表示于表2。

[0079] 利用下述的方法制造了二氧化钛的分散液。

[0080] 使玻璃化温度40℃、重均分子量10000、酸值150mgKOH/g的固体丙烯酸/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸苄基酯/苯乙烯共聚物25质量份溶解在75质量份的二乙二醇二乙醚中而成混合溶液,得到树脂固体成分25质量%的高分子分散剂溶液。

[0081] 在上述高分子分散剂溶液36质量%中加入二乙二醇二乙醚19质量%进行混合,制备二氧化钛分散用树脂清漆,再加入二氧化钛(CR-90,氧化铝二氧化硅处理(氧化铝/二氧化硅 ≥ 0.5),体积基准平均粒径300nm,吸油量21ml/100g,石原产业(株)制)45质量%,搅拌混合后,用湿式循环研磨机进行研墨,得到二氧化钛分散液。

[0082] 白色系油墨组合物1是将10质量%的二氧化钛分散液、40质量%的二乙二醇二乙醚、10质量%的 γ -丁内酯、10质量%的四乙二醇二甲基醚、3质量%的四乙二醇单丁基醚、0.2质量%的表面活性剂BYK-UV3500(BYK-Chemie株式会社制)、剩余的质量%的异丙醇进行调制,进一步在常温、常压下使用磁力搅拌器混合、搅拌30分钟,作为二氧化钛颜料油墨(白色系油墨)。

[0083] 并且,如表3所述,后述的实施例6中使用的白色系油墨组合物2是由10质量%的中空树脂粒子(SX8782(D),JSR株式会社制)、10质量%的甘油、3质量%的1,2-己二醇、1质量%的BYK-348(BYK-Chemie株式会社制)、余量的去离子水而制成。

[0084] 表2

[0085]

白色系油墨组合物1	成分	%
	二氧化钛分散液	10
	二乙二醇二乙醚	40
	γ -丁内酯	10
	四乙二醇二甲基醚	10
	四乙二醇单丁基醚	3
	BYK-UV3500	0.2
	异丙醇	余量
	总计	100

[0086] 表3

[0087]

白色系油墨组合物 2	成分	%
	中空树脂粒子	10
	甘油	10
	1, 2-己二醇	3
	BYK-348	1
	去离子水	余量
	总计	100

[0088] 2.3. 记录物的制成

[0089] 各实施例以及各比较例的记录物是使用喷墨打印机式 PX-G930 (精工爱普生株式会社制) 作为喷墨记录装置而制成的。通过将各实施例以及各比较例的油墨组合物填充到该打印机的专用墨盒的黑色油墨室, 将其安装在打印机中进行印刷而制成。记录介质使用照片用纸<光泽>(精工爱普生株式会社制)。任一样品中, 作为印刷条件, 均将用纸选择设定为照片用纸光泽, 且设定为无颜色修正、照片-1440dpi、单方向印刷进行印刷。

[0090] 实施例 1 ~ 6

[0091] 各实施例中, 如表 4 所记载, 首先, 利用喷墨法喷出光亮性油墨组合物而形成光亮性图像 (光亮性图像准备工序), 然后, 向该光亮性基底喷出白色系油墨组合物, 提高光亮性图像的 L^* 值 (亮度提高工序)。

[0092] 为了定量性地评价 L^* 值以及光泽度的变化, 作为光亮性油墨组合物的记录密度 (表 4 的纵轴的 duty) 与白色系油墨组合物 1 的记录密度 (表 4 的横轴的 duty) 组合, 制成了实施例 1 ~ 6 以及比较例 1 的记录物。应予说明, 实施例 6 使用白色系油墨组合物 2 而制成。应予说明, 对于实施例而言, 下述的各评价中存在 B 以上的评价就相当于实施例。

[0093] 表 4

[0094]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1
	Duty1%	Duty3%	Duty5%	Duty10%	Duty20%	Duty3%	Duty0%
Duty40%	实施例1-(1)	实施例2-(1)	实施例3-(1)	实施例4-(1)	实施例5-(1)	实施例6-(1)	比较例1-(1)
Duty60%	实施例1-(2)	实施例2-(2)	实施例3-(2)	实施例4-(2)	实施例5-(2)	实施例6-(2)	比较例1-(2)

[0095] 如表 4 所示, 实施例 1 ~ 6 中, 将光亮性油墨组合物的记录密度 (duty) 分别设为 duty20%、40%、60%。并且, 将白色系油墨组合物的记录密度 (duty) 分别设为 duty1%、3%、5%、10%、20%。比较例 1 只是光亮性基底图像, 未进行白色系油墨组合物的喷出。换言之, 比较例 1 未实施亮度提高工序。应予说明, duty 是按下式算出的值。

[0096] $\text{duty}(\%) = \text{实际印刷点数} / (\text{纵向分辨率} \times \text{横向分辨率}) \times 100$

[0097] 式中, “实际印刷点数”是每单位面积的实际印制点数, “纵向分辨率”以及“横向分辨率”分别是每单位长度的像素分辨率。

[0098] 2.4. 记录物的评价

[0099] 对如上所述制备的记录物的亮度 (白度) 以及光泽度进行评价, 从而评价本实施

例的效果。

[0100] 利用油墨组合物形成在记录介质的图像的亮度可以使用图像的 L^* 值进行评价。图像的 L^* 值例如可以使用“938 Spectrodensitometer”(X-rite 公司制)等市售的分光装置进行测定。

[0101] 并且,利用油墨组合物形成于记录介质的图像的光泽度可以根据日本工业标准(JIS)Z8741:1997“镜面光泽度-测定方法”的方法进行评价。光泽度可以基于使光以特定的入射角入射到形成有图像的面且在其反射角的方向设置光检测器来测定光的强度得到的结果而算出。作为可以进行这样测定的装置,例如有, KONICA MINOLTA 公司制 MULTI GLOSS 268,日本电色工业株式会社制 GlossMeter 型号 VGP5000 等。本实施例中使用 KONICA MINOLTA 公司制 MULTI GLOSS 268。

[0102] 表 5 中示出实施例 1~6、比较例 1 的记录物的测定结果。对于实施例 1~6 以及比较例 1,表 5 示出了光亮性油墨组合物的 duty 分别为 40%、60%的 L^* 值以及光泽度。应予说明,光泽度是通过测定入射角为 60° 的反射光而进行的。

[0103] 表 5

[0104]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1
		Duty1%	Duty3%	Duty5%	Duty10%	Duty20%	Duty3%	Duty0%
L^* 值	Duty40%	73.8	74.4	66.5	73.2	74.2	73.5	62.2
	Duty60%	70.8	70.8	70.5	69.1	69.2	69.9	55.3
光泽度	Duty40%	207	196	202	190	190	202	225
	Duty60%	248	246	223	225	208	217	272
L2/L1	Duty40%	1.19	1.20	1.07	1.18	1.19	1.18	1.00
	Duty60%	1.28	1.28	1.27	1.25	1.25	1.26	1.00
G2/G1	Duty40%	0.92	0.87	0.89	0.84	0.84	0.89	1.00
	Duty60%	0.91	0.90	0.82	0.82	0.76	0.80	1.00
Ef	Duty40%	1.09	1.04	0.96	0.99	1.00	1.06	1.00
	Duty60%	1.17	1.16	1.04	1.03	0.96	1.01	1.00
Ed	Duty40%	0.11	0.07	-0.04	0.02	0.03	0.08	0.00
	Duty60%	0.19	0.19	0.09	0.07	0.02	0.06	0.00

[0105] 为了评价亮度和光泽度的平衡,在各 duty 中将使用 L^* 值的上升度和光泽度的变化度的差和积、即“(L^* 值上升度) - 1 - { 1 - (光泽度变化度) }”和“(L^* 值上升度) × (光泽度变化度)”算出作为指标的值 Ed、Ef 并示于表 5。 L^* 值的上升度以及光泽度的变化度的基准使用未喷出白色系油墨组合物(未实施亮度提高工序)的比较例 1。值 Ef、Ed 是在比较例 1 的 L^* 值设为 L1、光泽度设为 G1、且将白色系油墨组合物喷出后(亮度提高工序后)的 L^* 值设为 L2、光泽度设为 G2 的情况下算出的。即,值 Ef 和 Ed 表示以比较例 1 为基准时的亮度以及光泽度的平衡提高的程度。

[0106] 对测定结果的评价的基准如下规定。

[0107] 按(L^* 值上升度) - 1 - { 1 - (光泽度变化度) } 算出的值 Ed 中,

[0108] A(更优选): $0.07 \leq Ed$

[0109] B(优选): $0.00 < Ed < 0.07$

[0110] C(无问题): $-0.05 < Ed \leq 0.00$

[0111] D(不良): $Ed \leq -0.05$

[0112] 按 $(L^*$ 值上升度) $\times$ (光泽度变化度) 算出的值 Ef 中,

[0113] A(更优选): $1.05 \leq Ef$

[0114] B(优选): $1.00 < Ef < 1.05$

[0115] C(无问题): $0.95 < Ef \leq 1.00$

[0116] D(不良): $Ef \leq 0.95$

[0117] 另外,同时进行光泽感的感应评价。对 A4 尺寸的照片用纸进行印刷的评价样品的光泽感,通过 10 人利用 0、1、2、3 点的点数来评价,且计算其平均点 Es 进行以下的评价。

[0118] A(优选): $2.0 \leq Es$

[0119] B(看见效果): $1.0 \leq Es < 2.0$

[0120] C(效果微小): $0 < Es < 1.0$

[0121] D(不良): $Es = 0$

[0122] 表 6 中示出基于上述评价基准的评价结果。

[0123] 表 6

[0124]

	实施例1			实施例2			实施例3			实施例4			实施例5			实施例6			比较例1		
	Duty1%			Duty3%			Duty5%			Duty10%			Duty20%			Duty3%			Duty0%		
	Ef	Ed	Es	Ef	Ed	Es	Ef	Ed	Es	Ef	Ed	Es	Ef	Ed	Es	Ef	Ed	Es	Ef	Ed	Es
Duty40%	A	A	A	B	A	A	C	C	B	C	B	B	B	B	B	B	A	B	C	C	-
Duty60%	A	A	A	A	A	A	B	A	B	B	A	B	C	B	B	B	B	B	C	C	-

[0125] 应予说明,表 7 中示出各油墨组合物的规定的 Duty 的每单位面积喷出量。另外,光亮性油墨的 Duty 低时,光亮性基底图像的 L^* 值高的原因推测是光亮性油墨在记录介质上的填补不充分,白底的记录介质的白度一部分作为数值被反映出的原因。

[0126] 表 7

[0127]		Duty40%	Duty60%			
	光亮性油墨1 [mg/cm ²]	0.496	0.744			
		Duty1%	Duty3%	Duty5%	Duty10%	Duty20%
	白色系油墨1 [mg/cm ²]	0.021	0.063	0.104	0.209	0.418

[0128] 3. 关于实施方式

[0129] 并且,根据本实施方式的更优选的记录方法,能够形成 L^* 值为 60 以上、基于 (JIS) Z8741:1997 的光泽度为 150 以上的光亮性基底图像,重叠于该基底图像上而喷出彩色油墨、黑色油墨来形成图像,则能够提供确保了所希望的亮度的全彩色的光亮性图像。

[0130] 4. 变形例

[0131] 表 8 中所示的实施例 7 和 8 如下制成。首先,使用 PX-5500(精工爱普生公司制),在作为转印片材的照片用纸<光泽>上按 50% duty 赋予水系银油墨,形成图像。然后进行干燥处理。其中,干燥条件如下:首先,通过使用平板加热器从转印片的背面以 50℃ 进行

加热,再使 40℃的热风与图像接触,使液体成分从附着的油墨中蒸发。然后,使含有粘接层的材料的油墨从喷墨头朝向转印片材的形成有图像的面喷出并附着,形成粘接层。然后,使用干燥装置进一步进行蒸发、干燥(接触 20 秒 50℃的热风),制成转印介质。然后,在粘接层上配置被转印介质,使粘接层和被转印介质进行粘接后,从转印介质剥离图像。应予说明,转印时,使用 JOL-DIGITAL-4R230(日本 OFFICE LAMINATOR 公司制),设定热压辊温度为 130℃、压力为 30kg/cm²、速度为 20cm/秒。然后,在得到的图像上,将白色系油墨组合物 1 以表 7 所示的 Duty 进行喷出。

[0132] 表 8

[0133]

	实施例7	实施例8	比较例2
	Duty1%	Duty3%	Duty0%
L* 值	45.69	52.3	36.77
光泽度	433	306	511
L2/L1	1.24	1.42	1.00
G2/G1	0.85	0.60	1.00
Ef	1.05	0.85	1.00
Ed	0.09	0.02	0.00

	实施例7			实施例8			比较例2		
	Duty1%			Duty3%			Duty0%		
	Ef	Ed	Es	Ef	Ed	Es	Ef	Ed	Es
	A	A	A	D	B	A	C	C	-