

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B41J 2/01 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03814849.8

[45] 授权公告日 2009年1月7日

[11] 授权公告号 CN 100448671C

[22] 申请日 2003.6.24 [21] 申请号 03814849.8

[30] 优先权

[32] 2002.6.24 [33] JP [31] 182906/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/007996 2003.6.24

[87] 国际公布 WO2004/018211 日 2004.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.24

[73] 专利权人 株式会社理光

地址 日本东京都

[72] 发明人 诸星直哉 后藤明彦

[56] 参考文献

JP2000-198227A 2000.7.18

JP9-109547A 1997.4.28

CN1197093A 1998.10.28

JP2000-53898A 2000.2.22

JP2002-3767A 2002.1.9

审查员 丛春玲

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书1页 说明书40页 附图7页

[54] 发明名称

喷墨记录方法

[57] 摘要

本发明提供对各种记录介质，记录有足够打印浓度、坚牢性好的高质量图像的喷墨记录装置及其方法，该装置是使用由含有自分散性颜料的黑油墨，与含有使聚合物微粒包含水不溶性或难溶性色料的聚合物乳液的至少青、洋红、黄色的彩色油墨组成的油墨组，在考虑黑油墨与彩色油墨的特性后，具有改变油墨的种类进行喷出的记录控制装置的喷墨记录装置，及根据记录介质的种类及打印方式改变油墨的种类进行使用的喷墨记录方法。

1. 喷墨记录方法, 包括:

在记录介质上喷出黑油墨与彩色油墨中的至少一种, 从而在记录介质上记录图像, 所述黑油墨含有自分散型颜料和作为定影剂的聚合物乳液, 所述彩色油墨含有青色油墨、洋红色油墨和黄色油墨, 该彩色油墨含有使聚合物微粒包含水不溶性或难溶性色料而形成的聚合物乳液,

其中所述色料为颜料,

其中所述油墨在 25℃ 下的粘度是 5 毫帕·秒或 5 毫帕·秒以上, 并且

其中, 在透明基材上设有油墨接受层的光透过性记录介质上进行记录的场合、在不透明基材上设置了表面有光泽的油墨接受层的记录介质上进行记录的场合、在普通纸上记录彩色图像的场合、以及在不透明基材上设置了表面没有光泽的油墨接受层的记录介质上记录彩色图像的场合中的任何一种场合下, 记录彩色图像中的黑色区域时, 将前述黑油墨与前述彩色油墨并用进行记录。

2. 权利要求 1 所述的喷墨记录方法, 其特征在于, 所述设有油墨接受层的光透过性记录介质是 OHP 片。

3. 权利要求 1 所述的喷墨记录方法, 其特征在于, 在前述记录介质上记录黑白图像时, 不使用前述彩色油墨而只使用前述黑油墨进行记录。

4. 权利要求 1 所述的喷墨记录方法, 其特征在于, 在前述记录介质上记录黑白图像时, 将前述黑油墨与前述彩色油墨并用进行记录。

5. 权利要求 1~4 中任一项所述的喷墨记录方法, 其特征在于, 所述包含使聚合物微粒含有水不溶性或难溶性色料而形成的聚合物乳液的彩色油墨含有选自甘油、1,3-丁二醇、三乙二醇、1,6-己二醇、丙二醇、1,5-戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷中的至少 1 种润湿剂, 还至少含有 C₈~C₁₁ 的多元醇和/或乙二醇醚、阴离子或非离子表面活性剂、水溶性有机溶剂、水。

6. 权利要求 1~4 中任一项所述的喷墨记录方法, 其特征在于, 所述黑油墨还含有选自甘油、1,3-丁二醇、三乙二醇、1,6-己二醇、丙二醇、1,5-戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、三羟甲基丙烷与三羟甲基乙烷中的至少 1 种润湿剂, 还至少含有 C₈~C₁₁ 的多元醇和/或乙二醇醚、阴离子或非离子表面活性剂、水溶性有机溶剂、水。

喷墨记录方法

技术领域

本发明涉及使用颜料油墨的喷墨记录装置、记录方法，更具体地，涉及可获得油墨吸收性、固定性好的色调良好的高质量图像，可获得耐水·耐光性等的图像坚牢性好的图像，保存稳定性好，且打印时不堵塞喷头、喷出稳定性好的喷墨记录装置、记录方法。

背景技术

喷墨打印机由于低噪音、低操作费用这类优点已惊人地普及，不仅喷墨专用记录介质，而且无论普通纸还是可打印的彩色打印机均已大量投入市场。然而，要满足图像的颜色再现性、耐久性、耐光性、图像的干燥性、渗字(羽痕)、色界渗润(渗色)、两面印刷性、喷出稳定性等所要求的全部特性则非常难，只能按照用途从优先的特性选择使用的油墨。尤其是在普通纸上进行高速打印的打印机，最难满足这些特性。

喷墨记录用的油墨，一般是水为主要成分，还含有着色剂及为了防止堵塞含有甘油等的润湿剂的油墨。作为着色剂，从优异的发色性或稳定性考虑使用染料。然而，使用染料系油墨得到的图像的耐光性、耐水性等差。对耐水性通过改善有油墨吸收层的喷墨专用记录介质有一定程度地提高，但对普通纸仍不满足要求。

近年来，为了改进这些问题，在研究使用有机颜料或炭黑等的颜料作为着色剂替代染料的颜料油墨。由于颜料不溶于水，故把颜料与分散剂一起混合，进行分散处理后作为在水中稳定分散水性油墨使用。通过使用颜料赋予耐水性、耐光性，但不能同时获得其他特性。尤其是在普通纸上进行高速打印时，由于难得到高的图像浓度、发色性，故不能充分满足渗字、渗色、两面印刷性。

另外，喷墨记录中由于要求从喷墨记录头的微细锐孔喷出稳定的油墨液滴，故对喷墨记录头锐孔的干燥来讲必须不发生油墨的固化。然而，喷墨记录使用含有上述分散剂的油墨时，形成分散剂的树脂等粘到锐孔等上

后不再溶解。有时产生堵塞或油墨不喷出等。尤其是长期停止打印时容易引起喷嘴等的堵塞。另外，增粘的油墨堆积在喷嘴盖内或吸引用管等的维持机构上，有可能破坏维持机构的功能。另外，一次停止打印时，或在有空白的文件或图像的打印中使与空白相对应的喷嘴出现停止打印期间时，也往往发生墨滴喷射方向乱导致打印不佳(间歇喷出不佳)等问题。另外，含分散剂的水性颜料油墨粘稠，进行长时间的连续喷出及高速打印时在到达喷嘴顶端的通路上产生阻力，存在喷出不稳定，平稳记录困难之类的问题。

为了改进这些问题已提供以下的油墨。

树脂分散颜料油墨

例如，特开 2000-212486 号公报公开了将颜料、颜料浓度、水溶性分散剂、渗透剂特定的油墨，又含有特定的多元醇烷基醚衍生物的油墨，这些的油墨组。所公开的油墨由于是超渗透性，故高速印刷时干燥性也充分，可确保喷出稳定性，但普通纸上的图像浓度，颜色再现性比染料系油墨逊色，渗字、渗色、两面印刷性虽然比以往的喷墨记录图像有改善，但比市场上普通纸印刷使用的电子照像方式等的记录图像差，需要进一步改进。

含有内包着色剂树脂分散体的油墨

另外，作为改善图像耐久性的油墨，公开了含有着色剂不溶于水而内包在分散性树脂中的内包着色剂树脂分散体的油墨。然而，使用作为着色剂的炭黑时存在不能获得足够的图像浓度的问题。而使用彩色有机颜料作为着色剂时，使用以往公知的油墨配方时，普通纸上的图像浓度，颜色再现性比染料油墨差。另外，在这些的内包着色剂树脂分散型的黑油墨与彩色油墨组合的油墨组中，也不满足黑色与黄色间的渗色。

自分散型颜料油墨

作为其他的分散方式，有不使用分散剂而可稳定地分散的所谓自分散型颜料油墨。黑色系颜料油墨如特开平 5-186704 号公报或特开平 8-3498 号公报所述，公开了通过在碳的表面导入亲水性基，可以不使用分散剂而稳定地分散的所谓自分散型炭黑。此外，彩色颜料系油墨，也如特表 2000-513396 号公报所述，开发了可不使用分散剂而稳定地分散的彩色颜料。

这些的自分散型颜料组合时，彩色图像在普通纸上的色度低，另外，

在光泽纸等的专用记录介质上的耐擦性差。

此外，作为黑油墨与彩色油墨组成的油墨组，特开平 10-140064 号公报公开了有自分散型炭黑的黑油墨，与含有对该黑油墨的色料呈相反极性色料的彩色油墨组成的油墨组。另外，特开 2000-191972 号公报公开了内包着色剂树脂分散型油墨中油墨的离子性不同的油墨组。虽然使用这些油墨组的印刷物渗色得到改善，但其他的普通纸特性依然不满足。

另外，改进对颜料油墨的适应性的努力，已在基材上设涂布层的涂布纸型喷墨专用记录介质方面体现。作为有水溶性树脂为主体的油墨接受层的喷墨记录用媒体，特开平 11-342669 号公开记载了含有羟丙基甲基纤维素，而且油墨接受层含有 N-乙基吡咯烷酮的均聚树脂或 N-乙基吡咯烷酮与其他聚合性单体的共聚树脂的喷墨记录体，特开 2000-108508 号公报记载了含有带有甲氧基的水溶性纤维素衍生物及水溶性阳离子性树脂的喷墨记录片，特开平 10-329405 号公报记载了含有亲水性高分子树脂与特定的阴离子性氟系表面活性剂的喷墨记录片。

作为有无机颜料和粘合剂为主要成分的油墨接受层的记录介质，特开平 10-119417 号公报记载了在基片上设无机填料为主要成分的油墨渗透层，水溶性树脂为主要成分的油墨膨润层的油墨喷射用记录片，特开平 10-329417 号公报，记载了有顺序地层合(A)含水溶性树脂，粗面化形成剂及交联剂的油墨接受层，和(B)点形状调整剂含有层的记录层的记录用薄膜中，作为(A)的粗面化形成剂使用吸油墨不同的至少 2 种的合成二氧化硅，改变这些的改用量，调节记录层的标准擦拭次数 20~100 次，油墨固定时间 5 分钟以下为特征的喷墨用记录薄膜，特开平 11-99739 号公报，记载了有第一油墨接受层和第二油墨接受层，第一油墨接受层含有利用第二油墨接受层用涂布液进行溶解或膨润的树脂成分，第二油墨接受层中的颜料含有率比第一油墨接受层中的颜料含有率大为特征的喷墨记录片，特开平 11-245502 号公报，记载了含有吸水性聚氨酯，并含有由吸水性聚合物为总布剂的 15~90 重量%与平均粒径 6~9 μm 的二氧化硅 10~30 重量%，平均粒径 10~15 μm 的光扩散用二氧化硅 15~40 重量%和平均粒径 10~22 μm 的多孔性二氧化硅 15~40 重量%组成的二氧化硅混合物按总涂布剂的固体成分重量比计 10~80 重量%的喷墨用涂布剂。

另外，特开平 11-291619 号公报，记载了顺序层合(A)粘合剂，(B)涂膜

形成助剂及(C)交联剂为主要成分的粘合层, 和与上述(A)成分相同的粘合剂, (D)粗面化形成剂, 与前述(C)成分相同的交联剂及(E)催化剂为主要成分, 且粘合剂与粗面化形成剂的重量比是 2:3 ~ 1:3 的油墨接受层的喷墨记录用记录薄膜, 特开平 11-301093 号公报, 记载了在油墨接受层的上面有溶剂透过但颜料不透过的油墨溶剂透过层的喷墨记录材料, 特开 2000-1043 号公报, 记载了由聚乙烯醇缩甲醛树脂, 尿素-乙二醇丙烯酰胺缩聚物和/或环氧化合物, 及微粒组成的树脂组合物形成的水性油墨用记录材料, 特开 2000-79752 号公报, 记载了含有二氧化硅等和阳离子强度为 1.5m 当量/g 以上, 6 当量/g 以下的阳离子性树脂的喷墨记录体。

此外, 特开 2000-79752 号公报及特开 2000-79754 号公报, 记载了可消去一部分载负对油墨接受层没有相容性的颜料油墨所形成喷墨印刷图形的记录片, 特开 2000-127610 号公报, 记载了由细孔中埋设有无机或有机微粒的多孔性淀粉粒子与粘合剂树脂组成的喷墨记录片, 特开 2000-190622 号公报, 记载了形成含有无机颜料, 水不溶性树脂及有 2 价以上离子价数的金属盐的油墨接受层的喷墨记录材料, 特开 2000-238420 号公报, 记载了含有颜料和粘合剂相对于颜料 100 重量份是粘合剂 10 ~ 50 重量份, 记录层含有作为颜料的平均粒径 3 ~ 15 μm 的合成二氧化硅, 和作为粘合剂的皂化度 96mol% 以上的聚乙烯醇为主体, 季铵盐聚合物相对于颜料 100 重量份为 1 ~ 40 重量份及固化剂相对于粘合剂 100 重量份为 20 ~ 100 重量份的喷墨记录片。

另外, 特开 2000-247014 号公报, 记载了使用芳香族醛将聚乙烯醇进行缩醛化制得的聚乙烯醇缩甲醛树脂为主要成分, 该树脂中含有水溶性丙烯酸系树脂和水溶性环氧系化合物, 及选自硅酸、二氧化硅、高岭土、粘土、三氧化二铝、碳酸钙、沸石、氧化钛、滑石及球状高分子组成群的至少 1 种组成的微粒的水性油墨用记录材料, 特开 2000-318298 号公报, 记载了树脂薄膜, 含有非晶合成二氧化硅与水不溶性树脂的下层, 及含有非晶合成二氧化硅, 水不溶性树脂与硅醇改性聚乙烯醇的上层, 平滑度是 5 秒以上 40 秒以下的喷墨记录用片。

此外, 作为氧化铝系接受层, 特开昭 2000-37945 号公报, 记载了油墨

接受层是使用 2 种粒径的氧化铝微粒与聚合度 1000 以上且皂化度 80~95 摩尔 % 的部分皂化聚乙烯醇为主要成分的粘合剂固结的层的喷墨记录用片, 特开平 11-198520 号公报, 记载了顺序层合 γ 形或 δ 形氧化铝的层, 水溶性或水膨润性的高分子含有层的喷墨用被记录材料。

上述公报均不能充分满足油墨吸收性, 图像浓度、起泡、固定性(耐擦性)等的喷墨适合性。

发明内容

本发明的目的是提供克服以往这些缺点的喷墨记录方法、记录装置, 特别是提供喷出稳定性或保存稳定性特别好, 且可赋予①良好色调, ②高图像浓度, ③文字、图像的周边部分不产生模糊、渗润的清晰度高的记录图像, ④不同颜色间的边界渗润(渗色), ⑤不均匀少的图像, ⑥耐水性或耐光性、耐擦性等的图像牢固性的喷墨记录装置及记录方法。

另外, 本发明目的是提供对各种记录介质形成高质量且坚牢性好的图像的记录装置与记录方法。

本发明者们对上述课题进行悉心研究, 结果发现, 使用使聚合物微粒含有色料(色材)的乳液由特定的润湿剂、渗透剂、水溶性有机溶剂构成的油墨, 与以往的油墨相比虽然粘度高但表面张力低, 在普通纸上高速打印时, 展色剂(ビヒクル)迅速渗透, 色料成分容易残留在表面, 虽然是渗透性高的油墨但可获得高彩度、高发色浓度且透油少的图像。

另外, 还发现把含有着色聚合物微粒的前述构成的彩色油墨, 与使用自分散型炭黑作为色料、并且与彩色颜料油墨同样地形成高粘度低表面张力的黑油墨组合时, 在普通纸上高速打印时可获得黑图像浓度高, 黑/彩色间的色界渗润极少, 彩色的发色性好, 透油少的两面印刷性好的记录图像。

此外, 又发现在考虑含有自分散型炭黑的黑油墨与含有着色聚合物微粒的彩色油墨的特性后, 通过按照记录介质的种类, 及打印方式改变所使用的油墨种类或比例, 可以对各种记录介质记录高质量且坚牢性好的图像, 从而完成了本发明。

即, 本发明提供(1)喷墨记录装置, 该记录装置使喷出含有自分散型颜料的黑油墨的喷出部, 与喷出至少青、洋红、黄的彩色油墨的各喷出部, 对记录介质相对地进行扫描, 在记录介质上记录图像, 其中所述彩色油墨

含有使聚合物微粒包含水不溶性或难溶性色料的聚合物乳液，其特征在于，在透明基板上设有油墨接受层的光透过性记录介质上进行记录的场合，在该记录介质上进行黑白(モノクロ)图像和多彩色图像的任何一种记录时，该喷墨记录装置具有实际上不使用前述黑油墨喷出部而只使用前述彩色油墨喷出部进行记录的记录控制装置。

另外，本发明还提供(2)喷墨记录方法，其特征在于，该方法使用前述(1)所述记录装置，在透明基材上设有油墨接受层的光透过性记录介质上进行记录的场合，在前述记录介质上进行黑白图像和多彩色图像的任何一种记录时，实际上不使用前述黑油墨而只使用前述彩色油墨进行记录。

此外，本发明还提供(3)喷墨记录装置，该记录装置使喷出含有自分散型颜料的黑油墨的喷出部，与喷出至少青、洋红、黄的彩色油墨的各喷出部，对记录介质相对地进行扫描，在记录介质上记录图像，其中所述彩色油墨含有使聚合物微粒包含水不溶性或难溶性色料而形成的聚合物乳液，其特征在于，在不透明基材上设置了表面有光泽的油墨接受层的记录介质上进行记录的场合，在该记录介质上进行黑白图像和多彩色图像的任何一种记录时，该喷墨记录装置具有实际上不使用前述黑油墨喷出部而只使用前述彩色油墨喷出部进行记录的记录控制装置。

另外，本发明还提供(4)喷墨记录方法，其特征在于，该方法使用前述(3)所述记录装置，在不透明基材上设表面有光泽的油墨接受层的记录介质上进行记录的场合，在该记录介质上进行黑白图像和多彩色图像的任何一种记录时，实际上不使用前述黑油墨而只使用前述彩色油墨进行记录。

此外，本发明还提供(5)喷墨记录装置，该记录装置使喷出含有自分散型颜料的黑油墨的喷出部，与喷出至少青、洋红、黄的彩色油墨的各喷出部，对记录介质相对地进行扫描，在记录介质上记录图像，其中所述彩色油墨含有使聚合物微粒包含水不溶性或难溶性色料而形成的聚合物乳液，其特征在于，在普通纸上记录彩色图像的场合，记录该彩色图像中的黑色区域时，该喷墨记录装置具有并用前述黑油墨喷出部与前述彩色油墨喷出部进行记录的记录控制装置。

另外，本发明还提供(6)喷墨记录方法，其特征在于，该方法使用(5)所述的记录装置，在普通纸上记录彩色图像的场合，记录该彩色图像中的黑色区域时，将前述黑油墨与前述彩色油墨并用进行记录。

此外,本发明还提供(7)喷墨记录装置,该记录装置使喷出含有自分散型颜料的黑油墨的喷出部,与喷出至少青、洋红、黄的彩色油墨的各喷出部,对记录介质相对地进行扫描,在记录介质上记录图像,其中所述彩色油墨含有使聚合物微粒包含水不溶性或难溶性色料而形成的聚合物乳液,其特征在于,在不透明基材上设置了表面没有光泽的油墨接受层的记录介质上记录彩色图像の場合,记录该彩色图像中的黑色区域时,该喷墨记录装置具有将前述黑油墨喷出部与前述彩色油墨喷出部并用进行记录的记录控制装置。

另外,本发明还提供(8)喷墨记录方法,其特征在于,该方法使用前述(7)所述的记录装置,在不透明基材上设置了表面没有光泽的油墨接受层的记录体上记录彩色图像の場合,记录该彩色图像中的黑色区域时,将前述黑油墨与前述彩色油墨并用进行记录。

此外,本发明还提供(9)喷墨记录装置,该记录装置使喷出含有自分散型颜料的黑油墨的喷出部,与喷出至少青、洋红、黄的彩色油墨的各喷出部,对记录介质相对地进行扫描,在记录介质上记录图像,其中所述彩色油墨含有使聚合物微粒包含水不溶性或难溶性色料而形成的聚合物乳液,其特征在于,在透明基材上设有油墨接受层的光透过性记录介质上和在不透明基材上设置表面有光泽的油墨接受层的记录介质上进行记录の場合,进行黑白图像和多色彩色图像的任何一种记录时,该喷墨记录装置具有实际上不使用前述黑油墨喷出部而只使用前述彩色油墨喷出部进行记录的记录控制装置;在普通纸上记录彩色图像の場合以及在不透明基材上设置了表面没有光泽的油墨接受层的记录介质上记录彩色图像の場合,记录该彩色图像中的黑色区域时,该喷墨记录装置具有将前述黑油墨喷出部与前述彩色油墨喷出部并用进行记录的记录控制装置,前述记录控制装置在普通纸上记录黑白图像时及在不透明基材上设置了表面没有光泽的油墨接受层的记录介质上记录黑白图像时,具有不使用前述彩色油墨喷出部而只使用前述黑油墨喷出部进行记录的记录控制装置。

另外,本发明还提供(10)喷墨记录方法,其特征在于,该方法使用前述(9)所述的记录装置,其中,在透明基材上设有油墨接受层的光透过性记录介质上和在不透明基材上设置了表面有光泽的油墨接受层的记录介质上进行记录の場合,进行黑白图像和多色彩色图像的任何一种记录时,实际上

不使用前述黑油墨而只使用前述彩色油墨进行记录；在普通纸上记录彩色图像的场合以及在不透明基材上设置了表面没有光泽的油墨接受层的记录介质上记录彩色图像的场合，记录该彩色图像中的黑色区域时，将前述黑油墨与前述彩色油墨并用进行记录；记录黑白图像时，不使用前述彩色油墨而只使用前述黑油墨进行记录。

此外，本发明还提供(11)喷墨记录装置，该记录装置使喷出含有自分散型颜料和作为定影剂的聚合物乳液的黑油墨的喷出部，与喷出至少青、洋红、黄的彩色油墨的各喷出部，对记录介质相对地进行扫描，在记录介质上记录图像，其中所述彩色油墨含有使聚合物微粒包含水不溶性或难溶性色料而形成的聚合物乳液，其特征在于，在透明基材上设有油墨接受层的光透过性记录介质上进行记录的场合、在不透明基材上设置了表面有光泽的油墨接受层的记录介质上进行记录的场合、在普通纸上记录彩色图像的场合、以及在不透明基材上设置了表面没有光泽的油墨接受层的记录介质上记录彩色图像的场合中的任何一种场合下，记录所述彩色图像中的黑色区域时，该喷墨记录装置具有将前述黑油墨喷出部与前述彩色油墨喷出部并用进行记录的记录控制装置。

此外，本发明还提供(12)喷墨记录方法，其特征在于，该方法使用前述(11)所述的记录装置，在透明基材上设有油墨接受层的光透过性记录介质上进行记录的场合、在不透明基材上设置了表面有光泽的油墨接受层的记录介质上进行记录的场合、在普通纸上记录彩色图像的场合、以及在不透明基材上设置了表面没有光泽的油墨接受层的记录介质上记录彩色图像的场合中的任何一种场合下，记录前述彩色图像中的黑色区域时，将前述黑油墨与前述彩色油墨并用进行记录。

附图说明

图 1 是载容纳了本发明记录液的油墨盒的串行型(シリアル型)喷墨记录装置构成例的概略正面图。

图 2 是装填到本发明记录装置之前的油墨盒(インクカートリッジ)的外观立体图。

图 3 是本发明油墨盒的正截面图。

图 4 是与本发明的记录头一体化的记录部件(ユニット)的外观立体图。

图 5 是本发明油墨盒另一个具体例的外观立体图。

图 6 是装载容纳本发明记录液的油墨盒的喷墨记录装置另一个具体例的概略图。

图 7 是表示作为本发明的一个实施方案的打印系统构成的方块图。

图 8 是表示本发明色变换模件(モジュール)构成例的方块图。

图 9 是表示本发明色变换模件的另一构成例的方块图。

图 10 是用于图 9 所示的 BG/UCR 处理部中文字部及线图部(線画部)用 BG/UCR 程序处理时说明的图。

图 11 是用于图 9 所示的 BG/UCR 处理部中照片部用 BG/UCR 程序处理时说明的图。

图 12 是表示本发明色变换模件另一构成例的方块图。

发明的最佳实施方案

参照附图,对本发明中容纳记录液的记录液盒与具备记录液盒的喷墨记录装置进行说明,但本发明不受以下构成例的任何限定。

图 1 是装有油墨盒的串行型喷墨记录装置结构部的概略正面图,该油墨盒具有容纳本发明记录液的记录液容纳部。

该喷墨记录装置的结构部中,在两侧的侧板 1、2 间以接近水平(略水平)的位置关系横架主支撑导向杆(ガイドロッド)(3)及从支撑导向杆 4,利用这些主支撑导向杆 3 及从支撑导向杆 4 沿主扫描方向滑动自如地支撑滑座(キャリッジユニット)5。在滑座单元 5 上装载分别喷出黄(Y)油墨、洋红(マゼンタ)(M)油墨、青(シアン)(C)油墨、黑(Bk)油墨的 4 个喷墨头 6 并使其喷出面(喷嘴面)6a 朝下,另外,在滑座单元 5 的喷墨头 6 的上侧,可更换地装载作为向 4 个喷墨头 6 供给各种油墨用的各色油墨供给体的 4 个油墨盒 7y、7m、7c、7k。

另外,滑座单元 5 与张装在被主扫描驱动器(モータ)8 旋转的驱动滑轮(プーリ)(驱动同步滑轮)9 与从动滑轮(空转轮)10 之间的同步皮带(タイミングベルト)11 连接,通过驱动控制主扫描驱动器 8 使滑座单元 5,即 4 个喷墨头 6 沿主扫描方向移动。

另外,在连接侧板 1、2 的底板 12 上设立辅助架(サブフレーム)13、14,将沿着与主扫描方向正交的副扫描方向输送用纸 16 的传送辊 15 旋转自如

地保持在该辅助架 13、14 间。另外，在辅助架 14 的旁边配设副扫描驱动器 17，为了将该副扫描驱动器 17 的旋转传给传送辊 15，装有固定在副扫描驱动器 17 的旋转轴上的齿轮(ギヤ)18，和固定在传送辊 15 的轴上的齿轮 19。

此外，在侧板 1 与辅助架 12 之间，配设喷墨头 6 的可靠性维持恢复结构(以下称为辅助系统)辅助系统 21。通过夹具(ホルダ)23，保持对各喷墨头 6 的喷出面进行加盖的 4 个盖装置(キャップ手段)22，利用连杆部件(リンク部材)24 可摇动地支持该夹具 23，滑座单元 5 沿主扫描方向的移动时滑座单元 5 通过与设在夹具 23 上的系合部(係合部)25 相接，则夹具 23 随滑座单元 5 的移动升起，用盖装置 22 盖住喷墨头 6 的喷出面 6a，通过滑座单元 5 向印写区域侧移动，夹具 23 随滑座单元 5 的移动降下，盖装置 22 便离开喷墨头 6 的喷出面 6a。

再者，盖装置 22 分别通过吸管 26 与抽吸泵 27 相连接，与此同时形成大气开放口，利用通大气管或通大气阀与大气相连通。另外，抽吸泵 27 利用排放管(ドレインチューブ)把抽出的废液排到没有图示的废液贮槽中。此外，在夹具 23 的侧面，在板臂(ブレド-ア-ム)29 上安装作为擦拭喷墨头 6 喷出面 6a 的纤维部件，发泡部件或橡胶等的弹性部件构成的擦拭手段的擦拭板(ワイパブレ-ド)28，该板臂 29 可摇动地轴撑，通过利用没图示的驱动装置转动的凸轮(カム)的旋转使之摇动。

以下，参照图 2、图 3 对油墨盒 7 进行说明。

图 2 是表示装填到记录装置之前的油墨盒的外观立体图，图 3 是表示油墨盒正截面图的图。

油墨盒 7 如图 3 所示，在盒主体 41 内容纳吸收了所需颜色油墨的油墨吸收体 42。盒主体 41 是在上部有宽开口的盒 43 的上部开口处胶接或熔接上盖部件 44 而形成的，例如由树脂成型品构成。另外，油墨吸收体 42 由聚氨酯发泡体等多孔体构成，压缩插入盒主体 41 内后，吸收油墨。

盒主体 41 的盒 43 的底部形成向记录头 6 供给油墨用的油墨供给口 45，在该油墨供给口 45 的内周面嵌着密封环 46。另外，上盖部件 44 上形成大气开放口 47。

此外，盒主体 41 在装填前的状态下，在堵住油墨供给口 45 的同时进行装填或输送等墨盒处理时，或因真空包装时对宽隔侧壁施加压力时，为

了防止盒 43 压缩变形后内部的油墨泄漏，安装盖部件 50。

另外，大气开放口(47)如图 2 所示，把氧透过率为 $100\text{ml}/\text{m}^2$ 以上的薄膜状密封件 55 贴在上盖部件 44 上进行密封。该密封件 55 做成密封大气开放口 47 及其周围所形成的多条沟 48 的大小。这样通过利用氧透过率 $100\text{ml}/\text{m}^2$ 以上的密封件 55 密封大气开放口 47，通过在使用没用透气性的铝复合膜等包装材料在减压状态下包装油墨盒 7，即使在填充油墨时，或由于油墨吸收体 42 与盒主体 41 之间产生的空间(A)(参照图 3)中存在的大气而油墨中溶存有气体时，通过密封件 55 油墨中的空气被排到与高真空度盒主体 41 外的包装部件之间的空间，提高油墨的脱气度。

另外，图 4 表示具有容纳本发明记录液的记录液容纳部、与喷出记录液滴用的头部(ヘッド部)的记录盒的构成例。

即，记录器(ユニット)30 是串行型(シリアルタイプ)记录器，主要部分由喷墨头 6，和容纳对该喷墨头 6 所供记录液的油墨箱 41，及封闭该油墨箱 41 内的盖部件构成。喷墨头 6 上形成喷出记录液用的多个喷嘴 32。记录液从油墨箱 41 通过没有图示的油墨供给管导入没有图示的共用液室(共通液室)，根据来自电极 31 所输入的记录装置主体的电信号，由喷嘴 32 喷出。这种类型的记录器是称之为结构上可廉价制造的类型的热头，即所谓加热方式、起泡方式，是适用于以热能为驱动动力源的热头的结构，本发明的记录液在起泡或加热方式等的记录方法中，由于通过添加 C_{8-11} 的多元醇或乙二醇醚改进对热元件的润湿性，故即使少量的添加量也可获得喷出稳定性及频率稳定性，且安全性也高，非常适用。

另外，把油墨盒其它具体例子的外观立体图示于图 5。

图 5 表示的油墨盒 1 中，油墨袋 2 容纳在盒 3 中，而盒 3 由 11、12、13 三个构成部件构成，用螺钉 82 拧紧固定。这样可以防止油墨盒 1 装卸到记录装置主体上时自然地分开。

图 5 表示的油墨盒 1 上，设油墨供给口 25、该油墨供给口 25 用的开口部 53、装卸到记录装置主体上用的凹部 41、钩挂部(引っ掛け部)42、导向部(ガイド部)44、45，还可以设表现油墨颜色的颜色识别装置 64。

以下参照图 6 对使用上述油墨盒 1 的喷墨记录装置的一例进行说明。图 6 是对喷墨记录装置结构部的全部构成进行说明的具体概略构成图。

该喷墨记录装置具有装置主体 101，和装在装置主体 101 上的装填用纸

的给纸盘 102, 及装在装置主体上存放已记录(形成)图像的用纸的排纸盘 103。另外, 装置主体 101 的上盖 111 的上面是接近平坦的面, 装置主体 101 前盖的前面 112 相对于上面朝斜下后方倾斜, 在该倾斜的前面 112 的下方侧, 有向前方(靠自己这边)突出的排纸盘 103 及给纸盘 102。

装置主体 101 内, 如图 6 所示, 利用横架在没有图示的左右侧板上作为导向部件的导向杆 131 和制动件 132, 沿主扫描方向滑动自如地保持滑座(キャリッジ)133, 通过未图示的主扫描驱动器移动进行扫描。

该滑座 133 装载着由喷出黄(Y)、青(C)、洋红(M)、黑(Bk)各色墨滴的 4 个喷墨头构成的记录头 134, 使多个油墨喷出口沿与主扫描方向交叉的方向排列, 使墨滴喷出方向朝下。

作为构成记录头 134 的喷墨头, 可以使用装有压电元件等的压电致动器(アクチュエータ)、使用放热电阻体等电热变换元件利用液体的膜沸腾形成相变化的加热式致动器、利用温度变化形成金属相变化的形状记忆合金致动器、利用静电力的静电致动器等作为喷出油墨用的能量发生装置的喷墨头。

另外, 油墨盒 133 装载着向记录头 134 供给各色油墨用的各色辅助箱(サブタンク)135。该辅助箱 135, 利用没有图示的油墨供给管, 由装填在油墨盒装填部的本发明的油墨盒 1 补充供给油墨。

另外, 作为对积载在给纸盘 103 的用纸积载部(压板)141 上的用纸 142 进行给纸的给纸部, 具有从用纸积载部 141 将用纸 142 逐张地分离给送的半目辊(半月コロ)(给纸辊)143, 及与给纸辊 143 对置、由摩擦系数大的材质构成的分离垫 144, 该分离垫 144 置于给纸辊 143 侧。

此外, 作为在记录头 134 的下方侧传送来自给纸部所给出的用纸 142 的传送部, 具有对用纸 142 进行静电吸附并将其传送的传送带 151, 和夹在传送带 151 之间的用于传送的计数器辊 152, 所述传送带通过导向件 145 传送来自给纸部的用纸 142, 与使沿接近垂直向上送来的用纸 142 转换大约 90° 方向、并模仿传送带 151 上的传送导向件 153, 用按压件 154 置于传送带 151 侧的前端加压辊(加压コロ)155。另外, 具有作为使传送带 151 表面带电的带电装置的带电辊 156。

这里, 传送带 151 是环形带、横挂在传送辊 157 与张力辊(テンションコラ)158 之间, 该构成使之沿带传送方向进行圆周运动。该传送带 151,

有不进行阻力控制、由纯厚度 40 μm 左右的树脂材料例如纯 ETFE 材料形成的用纸吸附面构成的表层，和与该表层材质相同、利用碳进行阻力控制的背层(中阻力层、底层(ア - ス層))。

另外，在传送带 151 的内侧，与记录头 134 所形成的印字区域相对应地配置导向件(ガイド部材)161。

此外，对记录头 134 已记录的用纸 142 进行排纸的排纸部，具有将用纸 142 与传送带 151 分开的分离爪 171、排纸辊 172 及排纸辊(排紙口)173。在排纸辊 172 的下方备有排纸盘 103。

另外，在装置主体 101 的背面装卸自如地装着两面给纸器 181。该两面给纸器 181 取进传送带 151 逆向旋转时返回的用纸 142，再把纸给送到计数器辊 152 与传送带 151 之间。另外，在该两面给纸器 181 的上面设置手动给纸部 182。

这样构成的喷墨记录装置中，用纸 142 逐张地离开给纸部分离给纸，以接近垂直的方向给过来的用纸 142 被导向件 145 引导，夹在传送带 151 与计数器辊 152 之间进行传送，其前端由传送导向件 153 引导、并被前端加压辊 155 按压在传送带 151 上，转换接近 90° 传送方向。

此时，传送带 157 通过带电辊 156 预先带电。用纸 142 被传送带 151 静电吸附而传送。这时边使滑座 133 移动边通过按照图像信号驱动记录头 134，将墨滴喷到停止的用纸 142 上进行 1 行记录，设定量地传送用纸 142 后，进行下一行的记录。通过接收记录结束信号或用纸 142 的后端到达记录区域的信号，结束记录操作，把用纸 142 排到排纸盘 103 上。

另外，测知辅助箱 135 内的油墨残量接近用完时，由油墨盒 1 向辅助箱 135 补给所需量的油墨。

该喷墨记录装置由于具有本发明的油墨盒 1，故油墨盒 1 用完时可以拆开筐体 3 只更换内部的油墨袋 2，另外，即使油墨盒 1 竖直形成前面装填结，也可以稳定地进行油墨供给，因此在设置成盖住装置主体 101 的上方等的场合下，例如，物品装在台(ラック)内，或放在装置主体 101 的上面时，也可以容易地更换油墨盒 1。

这里，对如前述的串行型喷墨记录装置已进行说明，但本发明的记录液，也可适用于将喷嘴呈锯齿形等任意的配列，集成成与所需图像的析象清晰度相同或数分之一左右的密度，使其排列成比记录介质宽的、所谓线

喷头(ラインヘッド)的记录装置。

另外,这里所说的所谓记录装置不仅是 PC(主机)或数码相机用的输出打印机,也可以是有与传真机或扫描机、电话等组合的复合功能的装置。

喷墨记录装置作为 PC 的输出打印机使用时,喷墨记录装置通过电缆与 PC 相连接,利用装在 PC 内的驱动软件控制。

下述表 1 与表 2 是根据本发明中记录介质的种类,表示使用各种油墨进行记录的结果。另外,表 1 与表 2 中:C 表示青油墨、M 表示洋红油墨、Y 表示黄油墨、K 表示黑油墨。

表 1

(黑油墨中不含树脂乳液的情况)

记录介质	彩色图像方式	黑白图像方式
OHP 片	用 CMY 3 色记录,不使用 K	用 CMY 3 色记录,不使用 K
光泽纸	用 CMY 3 色记录,不使用 K	用 CMY 3 色记录,不使用 K
普通纸	用 CMYK 4 色记录	用 K 1 色或 CMYK 4 色记录
无光涂布纸	用 CMYK 4 色记录	用 K 1 色或 CMYK 4 色记录

表 2

(黑油墨中含树脂乳液时)

记录介质	彩色图像方式	黑白图像方式
OHP 片	用 CMYK 4 色记录	用 K 1 色或 CMYK 4 色记录
光泽纸	用 CMYK 4 色记录	用 K 1 色或 CMYK 4 色记录
普通纸	用 CMYK 4 色记录	用 K 1 色或 CMYK 4 色记录
无光涂布纸	用 CMYK 4 色记录	用 K 1 色或 CMYK 4 色记录

自分散黑油墨中不含树脂乳液时,如 OHP 片或光泽纸,对油墨接受层表面细孔非常小的记录介质,主要由于耐擦性差,故实际上不使用黑油墨,但自分散黑油墨中含树脂乳液时,由于对 OHP 片或光泽纸耐擦性均提高,故可以使用黑油墨。

以下,对本发明各方式(モード)进行说明

记录介质是在透明基材上设有油墨接受层的记录介质(OHP 片等)时,

若是彩色方式则使用 CMY 的 3 色油墨进行记录。黑色的部分采用组合 CMY(所谓复合黑(コンポジットブラック))形成。这样实施的理由是以树脂为主体形成记录介质的油墨接受层时,使用自分散型黑油墨记录黑色的部分时,记录部产生龟裂。而记录介质的油墨接受层由无机微粒构成的透明多孔层时,记录图像没有耐擦性容易剥落。由于自分散型墨油墨的颜料粒径大,故不能渗透到油墨接受层的内部而残留在表面,而且不含起粘合剂作用成分的缘故。CMY 彩色油墨虽然着色剂也是颜料,但由于作为形成聚合物乳液的聚合物使用的乙烯系聚合物、聚酯系聚合物及聚氨酯系聚合物等与油墨接受层的亲合性高,充分呈现作为着色剂的粘合剂的效果,故估计记录图像的耐擦性好。

另外,由于同样的理由,黑白图像方式的场合,也使用 CMY 的 3 色油墨进行记录,即,使用所谓的复合黑进行记录。

记录介质是在不透明基材上设置了表面有光泽的油墨接受层的记录介质(光泽纸等)时,无论彩色方式还是黑白图像方式均使用 CMY 的 3 色油墨进行记录。理由与上述 OHP 片时相同。

记录介质是普通纸时,彩色方式使用 CMYK 的 4 色油墨进行记录。普通纸不设油墨接受层,记录介质的表面是粗面,具有比 OHP 片或光泽纸大的凹凸,故即使使用自分散型黑油墨记录黑色部分时,由于颜料也被表面的凸部保护,故确保记录图像的耐擦性。黑白图像方式的时候使用黑油墨 1 色进行记录。本发明所谓普通纸是指办公等一般使用的不设油墨接受层的纸。

记录介质是在不透明基材上设置表面没有光泽的油墨接受层的记录介质(无光涂布纸等)时,与普通纸同样,彩色方式使用 CMYK 的 4 色油墨进行记录,黑白图像方式时使用黑油墨 1 色进行记录。称作喷墨专用纸的无泽涂布纸虽然不像普通纸,但由于具有比较大的凹凸,因此即使使用自分散型黑油墨记录黑色部分,由于颜料也被表面的凸部保护,故确保记录图像的耐擦性。

图 7 是表示本发明喷墨记录装置系统构成一例的方块图。

该打印机系统由将文字部、线图部及照片部组成的文件资料变换成描绘指令列的主机 101,和把从主机 101 收到的描绘指令列进行位图映像化(ビットマップイメージ化)的打印机 102 构成。

主机 101, 由 CPU、ROM 及 RAM 等构成的微机实现的控制部 110 运行应用软件(アプリケーションソフトウェア)111 后制作文字部、线图部及照片部构成的电子文件(文件资料)112, 由打印机驱动软件 113 把该文件资料变换成作为可解释打印机 102 的描绘指令列的印刷资料(PDL)114, 向打印机 102 转送。

打印机 102 是彩色激光打印机等可彩色印刷的印刷装置, CPU、ROM 及 RAM 等构成的微机实现的打印机控制器 120 把从主机 101 转送来的印刷资料 114 读入输入缓冲器(入力バッファ)121 中。

打印机控制器 120 解释存储在输入缓冲器 121 中的印刷资料 114 的描绘指令列, 如果该指令列是彩色信息, 则用颜色变换模件 122 实施黑色生成(BG)/底色去除(UCR)程序处理及印刷时油墨总量值限制处理变换成 CMYK 值。

另外, 描绘信息时, 按照颜色变换模件 122 决定的 CMYK 值, 位图生成模件 123 把描绘图形在位图用存储器 124 上展开。此外, 描绘指令在开始印刷指令时, 利用发动机(喷墨头部)125 把位图用存储器 124 上展开的位图映像印刷在记录纸上。

以下, 对上述本发明的颜色变换模件 122 进行说明, 首先, 利用图 8 对过去某些一般的颜色变换模件进行说明。首先由 BG/UCR 处理部 130 对输入 RGB 进行 BG/UCR 处理变换成 CMYK。这里的输入 RGB 为文字部或线图部时是指其颜色浓度, 照片部时是指各像素的浓度。

此外, CMYK 的总和超过一定量时, 由总量限制处理部 131 修正 CMYK 值使之处于一定量, 最后由 γ 表(γ テーブル)132 进行 γ 变换。总量限制处理部与 γ 表顺序相反。

即, 上述打印机控制器 120 与颜色变换模件 122, 对文件资料的描绘指令列(描画コマンド列)的文字部、线图部及照片部分别实施不同的黑色生成处理及底色去除处理后起位图映像化手段的作用。

另外, 上述总量限制处理部 131 对文件资料的描绘指令列的文字部、线图部及照片部起分别适应不同印刷时油墨总量值的限制工具的作用。

该打印机系统由主机 101 把文件资料变换成描绘指令列, 由打印机 102 对上述描绘指令列的文字部、线图部及照片部分别实施不同的 BG/UCR 程序处理后进行位图映像化, 在该位图映像化的资料记录纸上进行印刷。

另外，打印机 102 中，对上述描绘指令列的文字部、线图部及照片部分别适应不同印刷时油墨总量值的限制。

图 9 是表示图 7 所示颜色变换模件 122 另一构成例的方块图。该颜色变换模件 122 与图 6 所示的以往颜色变换模件不同，在 BG/UCR 处理部 140 与输入 RGB 的信息一起追加表示是否是文字部、线图部及照片部中哪种描绘使用的 RGB 值的特征信息(Tag)的输入。

该实施方案的打印机系统在打印机控制器 120 侧，由于使用把文件资料进行位图化的 PDL 方式的打印机 102，故可以准确地识别描绘图形是文字部、线图部及照片部中的哪一种。

BG/UCR 处理部 140，对前述描绘指令列的文字部、线图部及照片部分别实施不同的黑色生成(BG)程序处理及底色去除(UCR)程序处理。该处理时，颜色文字或带色线比等级性（階調性）更重视鲜明性，照片部重视等级性或色调。

图 10 是用于上述 BG/UCR 处理部 140 中文字部及线图部用 BG/UCR 程序处理时的说明的图。如该图(b)与(a)分别所示，从所有的颜色中扣除青、洋红、黄色浓度下最小的浓度部分，实施把该扣除量称作更换成黑的 100%GB 和 100%UCR 的程序处理。该场合由于油墨的总粘附量少，故文件资料全部变成鲜明的图像。

这样，可以不降低文件资料照片部的等级性或不破坏文字部的鲜明性而实施 BG/UCR 程序处理。

图 11 是用于上述 BG/UCR 处理部 140 中照片部用 BG/UCR 程序处理时说明的图。如该图的(b)与(a)分别所示，照片部重视等级性和色调实施 BG 和 UCR。因此，总粘附量在不发生“渗色”、“起泡”、“干燥不良”或“透印”等的程序下进行 BG、UCR 处理。

在透明基材上设有油墨接受层的光透过性记录介质上及在不透明基材上设置表面有光泽的油墨接受层的记录介质上进行记录的场合，要进行黑白图像和多色彩色图像的任何一种记录时，由于实际上不使用黑油墨而只使用彩色油墨进行记录，故 BG 与 UCR 均可以小于 10%，优选为 0%。

图 9 的总量限制处理部 141 对文字部、线图部及照片部分别进行不同的油墨总量限制。通过上述的 BG/UCR 程序处理，可以减少油墨的附着量，但输入 CMYK 时或 2 次颜色时不能减少。因此，需要抑制渗墨时，对 BG/UCR

程序处理过的 CMYK 值必须实施总量限制。

一般渗墨容易在文字或细线的边缘部发生，因此，作为对总量限制处理部 141 的输入，在文字部及线图部的场合，通过抑制油墨总量值赋予低限制量，不破坏照片部的等级性或色调而抑制文字部及线图部的渗墨。并且最后按照 γ 表 142 进行 γ 变换。

这样可以不降低文件资料的照片部的等级性或不破坏文字部的鲜明性而抑制油墨的总量。

此外，渗墨有时依赖于打印机 102 的机械差、记录纸及印刷输出环境。因此，如果设输入对由上述打印机 102 的操作部(省略图示)或打印机驱动程序 113 所指定的标准总量限制的微调整量，则可以吸收机械差或输出环境造成的偏差。

图 12 是表示图 7 所示本发明的颜色变换模件 122 另一种构成例的方块图。把对输入装置 143 输入的文字部、线图部及照片部的各总量限制微调值 144 设定在总量限制处理部 141 中。输入手段，取决于打印机 102 的操作部或打印机控制器 120 通过实行打印机驱动程序 113 所实现的打印机驱动器。

该场合的打印系统，利用操作部或打印机驱动器形成的输入装置 143，把对文件资料的描绘指令到的文字部、线图部及照片部分别相适应的印刷时的油墨总量限制微调值 144 输入设定在总量限制处理部 141 中。

即，上述装置 143 起把对文件资料的描绘指令列的文字部、线图部及照片部分别适应的印刷时油墨总量值的微调值进行输入设定的装置的作用。

这样，可以对文件资料的文字部、线图部，照片部分别把油墨总量限制值调节到符合印刷环境的最佳值。

该实施方案的打印系统，解释印刷时的输入资料时，描绘图形决定是文字部还是划线图或照片部的特性信息后进行 BG/UCR 程序处理，故可以对资料的文字部、线图部及照片部分别实施不同的 BG/UCR 程序，可以降低照片部的等级性而维持文字部的鲜明性。

另外，解释印刷时的输入资料时，由于描绘图形决定是文字部还是线图部或照片部的特性信息后进行油墨总量限制处理，故可以对文件资料的文字部、线图部及照片部分别实施不同的总量限制。

此外，解释印刷时的输入资料时，可以对文字部、线图部及照片部的分别调节油墨总量限制量。

另外，上述的实施方案虽已对打印系统进行说明，但兼具上述主机 101 与打印机 102 功能的印刷装置也可以同样地进行实施。

该场合，印刷装置的控制部等把文件资料变换成描绘指令列，将该描绘指令列进行位图映像化时，对上述描绘指令列的文字部、线图部及照片部分别实施不同的黑色生成处理及底色去除处理后，也起位图映像化工具的作用。

另外，也可起对上述描绘指令列的文字部、线图部及照片部分别适应不同印刷时油墨总量值限制的工具有的作用。

此外，操作部也可起对上述描绘指令列的文字部、线图部及照片部分别适应的印刷时油墨总量值的微调整值进行输入设定的工具有的作用。

以下，对本发明使用的油墨进行说明。

第 1，本发明使用的油墨，优选使用 25℃ 下的表面张力为 40mN/m 或 40mN/m 以下的低表面张力的水性油墨、油墨组。这是基于本发明者们为了改善记录图像的干燥性对多种方法进行研究的結果，发现把油墨的表面张力调节到 40mN/m 或 40mN/m 以下，则对几乎所有的被记录材料均可以迅速渗透干燥的缘故。另外，通过使油墨的表面张力为 40 mN/m 以下，油墨对头部件的润湿良好，即使是 8 毫帕·秒(25℃)以上的高粘度油墨，其频率应答性也提高，喷出稳定性特别高。这种低表面张力的油墨可通过使用 C₈₋₁₁ 的多元醇或乙二醇醚和阴离子或非离子表面活性剂实现。

另外，第 2，本发明通过优选使用 5 毫帕·秒或 5 毫帕·秒以上、更优选 8 毫帕·秒或 8 毫帕·秒以上(25℃)的高粘度油墨、油墨组，大幅度地提高打印质量。以往喷墨打印机使用的 3 毫帕·秒(25℃)左右的低粘度油墨，油墨中的水分是约 70 重量%，而 8 毫帕·秒(25℃)左右的高粘度油墨中是约 50 重量%以下，墨滴落在纸面上时的水分蒸发率高 2.0~3.0 倍。因此高浓度的颜料在纸面上进行凝聚的速度快，基本上不渗透。

此外，第 3，本发明油墨中的色料浓度以固体成分计，优选 8 重量%或 8 重量%以上，更优选为 10 重量%或 10 重量%以上，通过提高聚合物乳液浓度或颜料浓度，油墨的粘度增高，颜料容易在记录介质的油墨接受层表面凝聚残留，故发色浓度、色调提高，并且基本上不渗透。

此外,第4,与以往使用的乙二醇(二乙二醇)与甘油进行混合的低粘度润湿剂相比,本发明优选使用选自甘油、1,3-丁二醇、三乙二醇、1,6-己二醇、丙二醇、1,5-戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷中的至少1种或多种高粘度润湿剂与甘油进行混合的高粘度润湿剂。如果使用高粘度的润湿剂,加上高颜料浓度,可以成为高粘度的油墨。

本发明使用的优选油墨组合物是以下构成的油墨粘度5毫帕·秒或5毫帕·秒以上,优选8毫帕·秒或8毫帕·秒以上(25℃)的记录用油墨。以打印用的着色剂、分散着色剂用的水为必须成分,根据需要添加润湿剂、水溶性有机溶剂、阴离子或非离子表面活性剂、乳液、防腐剂、pH调节剂。将润湿剂1与2进行混合是为了利用各润湿剂的特性,可调节粘度的缘故,但不一定必须将润湿剂1与2并用。

① 着色剂

② 润湿剂1(甘油)

③ 润湿剂2(选自1,3-丁二醇、三乙二醇、1,6-己二醇、丙二醇、1,5-戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷中的至少1种或1种以上)

④ 水溶性有机溶剂

⑤ 阴离子或非离子表面活性剂

⑥ C₈₋₁₁的多元醇或乙二醇醚

⑦ 防腐剂

⑧ pH调节剂

⑨ 纯水

以下,对本发明使用的各油墨的构成要素进行说明。

作为黑油墨用色料,例如可以使用炭墨,是通过炉法、槽法等制备的炭黑,优选使用一次粒径15nm~40nm、BEF吸附法测得的比表面积50~300m²/g、有pH2~9的炭黑,最优选pH6以下的酸性炭黑是高浓度。另外,优选经次氯酸化处理过的炭黑或磺化剂处理过的炭黑,经重氮铀化合物处理并导入了磺酸、羧酸等阴离子性解离基团的炭黑,即所谓的自分散型炭黑。

使用自分散型炭黑的黑油墨具有喷出稳定性好、在普通纸上记录时的图像浓度、文字质量好的特征,但在光泽纸等基材上设有油墨吸收层的记

录介质上进行记录的场合中，也有时耐擦性不够好，为了提高耐擦性可以在自分散型炭黑中添加树脂乳液。

所谓树脂乳液是指连续相是水、分散相是如下树脂成分的乳液。作为分散相的树脂，可列举丙烯酸系树脂、醋酸乙烯系树脂、苯乙烯-丁二烯系树脂、氯乙烯系树脂、丙烯酸-苯乙烯系树脂、丁二烯系树脂、苯乙烯系树脂等。

根据本发明的优选方案，该树脂优选是兼具亲水性部分与疏水性部分的聚合物。另外，这些树脂成分的粒子只要是形成乳液则没有特殊限定，优选是150nm左右以下，更优选是5~100nm左右。

这些的树脂乳液，可以根据情况通过把树脂粒子与表面活性剂一起在水中混合制得。例如，丙烯酸系树脂或苯乙烯-丙烯酸系树脂的乳液可以通过将这些树脂与表面活性剂在水中混合制得。

树脂成分与表面活性剂的混合比例(重量比)通常优选为10:1~5:1左右。表面活性剂的使用量小于前述范围时，难成为乳液。而超过前述范围时，由于存在油墨组合物的耐水性降低或渗透性恶化的倾向而不好。

另外，作为前述乳液分散相成分的树脂与水的比例，相对于树脂100重量份适合使用水60~400重量份，优选100~200重量份的范围。

作为市售的树脂乳液，可列举マイクロジェルE-1002、E-5002(苯乙烯-丙烯酸系树脂乳液，日本ペイント公司制)、ボンコート4001(丙烯酸系树脂乳液，大日本インキ化学工业公司制)、ボンコート5454(苯乙烯-丙烯酸系树脂乳液，大日本インキ化学工业公司制)、SAE-1014(苯乙烯-丙烯酸系树脂乳液，日本ゼオン公司制)、サイビノールSK-200(丙烯酸系树脂乳液，サイデン化学公司制)等。

本发明中添加树脂乳液时，优选含该树脂成分含量为油墨组合物的0.1~40重量%，更优选1~25重量%的范围。

树脂乳液具有增粘、凝聚的性质，抑制着色成分的渗透，还有促进固定到记录材料上的效果。另外，根据树脂乳液的种类，在记录材料上形成皮膜，也有提高印刷物耐擦性的效果。

作为彩色油墨用色料，由使聚合物微粒含有水不溶性或难溶性色料的聚合物乳液制成。本发明中，所谓“含有色料”，是指把色料封入聚合物微粒中的状态及使聚合物微粒的表面吸附色料的状态中的任何一种或两种。

该场合，配合在本发明油墨中的色料不需要都封入或吸附在聚合物微粒上，在不破坏本发明效果的范围内，该色料也可以分散在乳液中。上述色料是水不溶性或水难溶性，只要是可被上述聚合物吸附的色料，则可没特殊限制地使用。

本发明中，所谓水不溶性或水难溶性，是指在 20℃下，相对于水 100 重量份，色料溶解量不超过 10 重量份，所谓溶解是指目视水溶液表层或下层未发现色料的分离或沉降。作为上述色料，例如，可列举油溶性染料、分散染料等染料或颜料等。从良好的吸附、封入性方面考虑，优选油溶性染料及分散染料，而从所得图像的耐光性方面考虑，优选使用颜料。

本发明使用的上述各染料，从高效率地含浸在聚合物微粒中的观点考虑，优选在有机溶剂，例如丙酮类溶剂中溶解 2g/L 或 2g/L 以上，更优选溶解 20 ~ 600g/L。

作为彩色油墨用颜料，黄色油墨用时可以使用 C.I.颜料黄-1(坚牢黄 G)、3、12(二重氮黄-AAA)、13、14、17、23、24、34、35、37、42(黄色氧化铁)、53、55、74、81、83(二重氮黄-HR)、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、128、138、150、153 等。

洋红用时可以使用 C.I.颜料红 1、2、3、5、17、22(布里连特胭脂红(ブリリアントファーストスカーレット))、23、31、38、48:2(永久红 2B(Ba))、48:2(永久红 2B(Ca))、48:3(永久红 2B(Sr))、48:4(永久红 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(氧化铁红)、104、105、106、108(镉红)、112、114、122(二甲基喹吡酮)、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219 等。

青油墨用时，可以使用 C.I.颜料蓝 1、2、15(铜酞菁蓝 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。

另外，作为中间色红、绿、蓝(blue)用可以单独或混合使用下述颜料。此外，下述颜料也可以作为前述的洋红、青的调色使用。

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。

其他适用的着色颜料的例子记载在 The Color Index 第三版(The Society of Dyers and Colourists, 1982)。

另外,使用颜料作为着色剂时,为了补色、调色等也可以并用上述染料。

上述色料的配合量与聚合物配合量的关系中,相对于该聚合物的重量,优选约10~200重量%,特别优选约25~150重量%。

作为形成上述聚合物乳液的聚合物,例如,可以使用乙烯基系聚合物、聚酯系聚合物及聚氨酯系聚合物等。特别优选的聚合物是乙烯基系聚合物及聚酯系聚合物,可列举特开2000-53897号公报、特开2000-53898号公报、特开2001-139849号公报公开的聚合物。

根据本发明优选的方案,含有这些色料的聚合物微粒的平均粒径在油墨中特别优选是0.16 μm 或0.16 μm 以下。

油墨中聚合物微粒的含量按固体成分计优选为8~20重量%左右,更优选8~12重量%左右。

有关润湿剂和水溶性有机溶剂,本发明的油墨是使用水作为液体介质的油墨,但为了使油墨具有所需的物性,为了防止油墨干燥,还为了提高分散稳定性等目的,例如使用下述的水溶性有机溶剂。这些水溶性有机溶剂也可以多种混合使用。

作为润湿剂与水溶性有机溶剂的具体例子,例如可列举以下的有机溶剂:

乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四乙二醇、己二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、丙三醇、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、1,2,3-丁三醇、季戊四醇等多元醇类;

乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、四乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚等多元醇烷基醚类;

乙二醇单苯基醚、乙二醇单苄基醚等多元醇芳基醚类;

2-吡咯烷酮、N-甲苯-2-吡咯烷酮, N-羟乙基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基咪唑啉二酮、 ϵ -己内酰胺、 γ -丁内酯等含氮杂环化合物;

甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类;

单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单乙胺、二乙胺、三乙胺等胺类;

二甲基亚砷、环丁砷、硫撑二乙醇等含硫化合物类; 碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯等。

这些有机溶剂中,特别优选二乙二醇、硫撑二乙醇、聚乙二醇200~600、

三乙二醇、丙三醇、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、1,5-戊二醇、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮。这些对防止溶解性和水分蒸发造成的喷射特性不良可获得优异的效果。

作为其他的润湿剂，优选含有糖，作为糖类的例子，可列举单糖类、二糖类、低聚糖类(包括三糖类与四糖类)与多糖类，优选列举葡萄糖、甘露糖、果糖、核糖、木糖、阿糖、半乳糖、麦芽糖、纤维二糖、乳糖、蔗糖、海藻糖、麦芽三糖等。这里，所谓多糖类是指广义的糖，用于包括 α -环糊精、纤维素等自然界中广泛存在的物质的意思。

另外，作为这些糖类的衍生物，可列举前述糖类的还原糖(例如，糖醇(通式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (式中 $n=2\sim 5$ 的整数)、氧化糖(例如糖醛酸、糖醛酸(ウロン酸)等)、氨基酸、硫羧酸等。特别优选糖醇，具体可列举麦芽糖醇、山梨糖醇等。

这些糖类的含量适宜是油墨组合物的 0.1~40 重量%，优选是 0.5~30 重量%。

颜料与润湿剂之比对记录头的喷出油墨喷出稳定性影响非常大。颜料固体成分高而润湿剂的配合量少时，喷嘴的油墨弯液面(メニスカス)附近的水分进行蒸发造成喷出不良。

润湿剂的配合量优选 10~50 重量%，而含有色料的聚合物微粒优选 8 重量%或 8 重量%以上，更优选是 8~20 重量%，因此润湿剂与聚合物微粒固体成分两者之比优选 0.5~6.25，更优选是 2.0~6.0，最优选是 3.0~5.0 的范围。在该范围的油墨，干燥性或保存试验或可靠性试验非常好。

作为表面活性剂，可使用阴离子系表面活性剂或非离子表面活性剂。根据色料的种类或润湿剂、水溶性有机溶剂的组合，选择不破坏分散稳定性的表面活性剂。

作为阴离子性表面活性剂，例如可列举聚氧乙烯烷基醚醋酸盐、十二烷基苯磺酸盐、月桂酸盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐等。

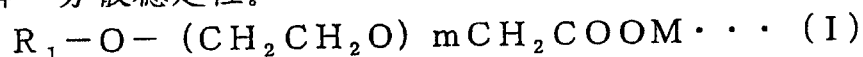
作为非离子性表面活性剂，例如，可列举聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基酰胺等。

炔二醇(アセチレングリコール)类表面活性剂，可以使用 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇等

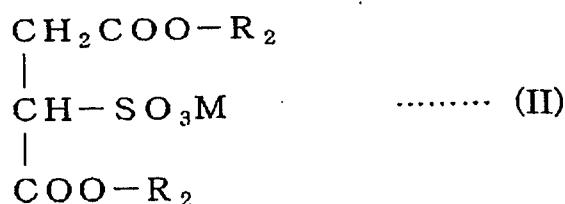
炔二醇类(例如エア-プロダクツ公司(美国)のサーフイノール 104、82、465、485 或 TG 等), 特别是サーフイノール 465、104 或 TG 呈现良好的打印品质。

前述表面活性剂可以单独使用或二种以上混合使用。

本发明通过使用表面活性剂可以改善对记录纸的润湿性。作为优选的表面活性剂可列举聚氧乙烯烷基醚醋酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物、炔二醇类表面活性剂。更具体地, 阴离子系表面活性剂可列举下述通式(I)表示的聚氧乙烯烷基醚醋酸盐、和/或下述通式(II)表示的有 C₅₋₆ 分支烷基链的二烷基磺基琥珀酸, 通过使用这些表面活性剂可以改善普通纸特性, 还可获得着色剂的溶解·分散稳定性。

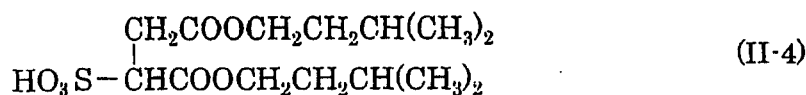
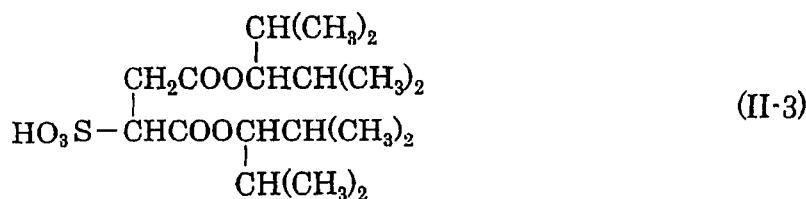
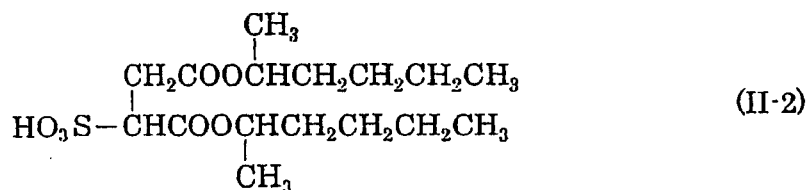
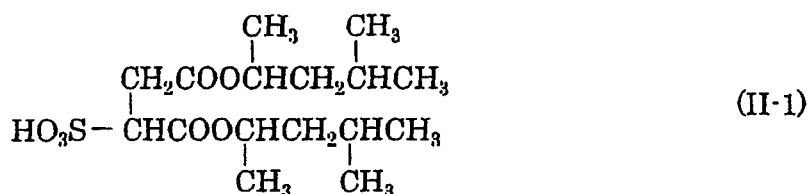
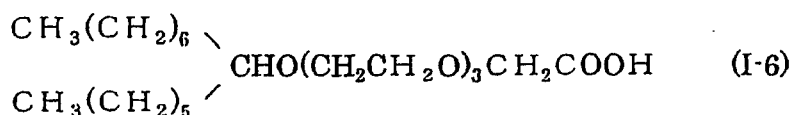
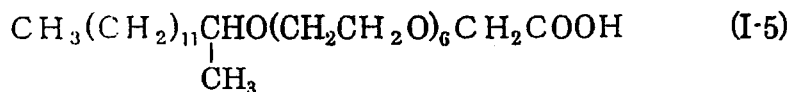
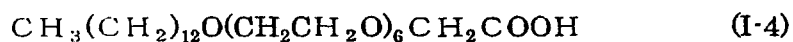
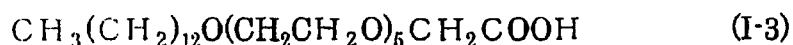
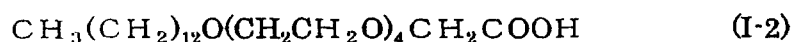
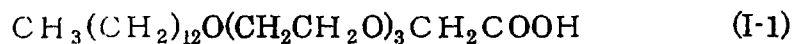


(R₁: 可以分支的 C₆-C₁₄ 烷基, m = 3-12, M: 碱金属离子、季铵、季磷、烷醇胺);

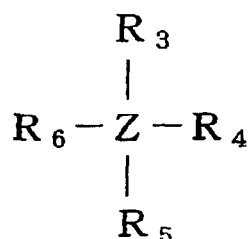


(R₂: 可以分支的 C₅-C₆ 支化烷基, M: 碱金属离子、季铵、季磷、烷醇胺);

以下具体以游离酸形式举例示出本发明使用的表面活性剂(I)、(II)。

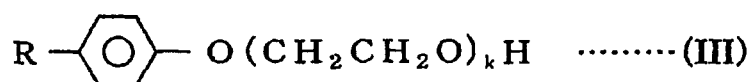


此外，通过使用锂离子及下述通式表示的季铵离子、季磷离子作为本发明表面活性剂的平衡离子，表面活性剂显示出优异的溶解稳定性。



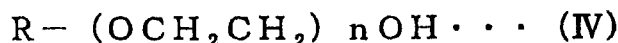
(式中, Z表示氮或磷, $R_3 \sim R_6$ 独立地表示 $C_1 \sim C_4$ 的烷基、羟烷基或卤代烷基)。

作为优选的非离子表面活性剂,可列举下述通式(III)表示聚氧乙烯烷基苯基醚, 下述通式(IV)表示的聚氧乙烯烷基醚、下述通式(V)、(V')表示的聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、下述通式(VI)表示的炔二醇类表面活性剂。通过这些并用作为协同效果还可列举渗透性, 因此可以减少渗色, 还可获得渗字少的油墨。

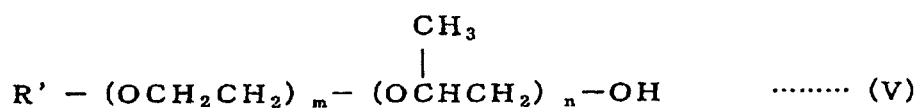


(R: 可以分支的 $C_6 \sim C_{14}$ 烃基, $k = 5 \sim 20$);

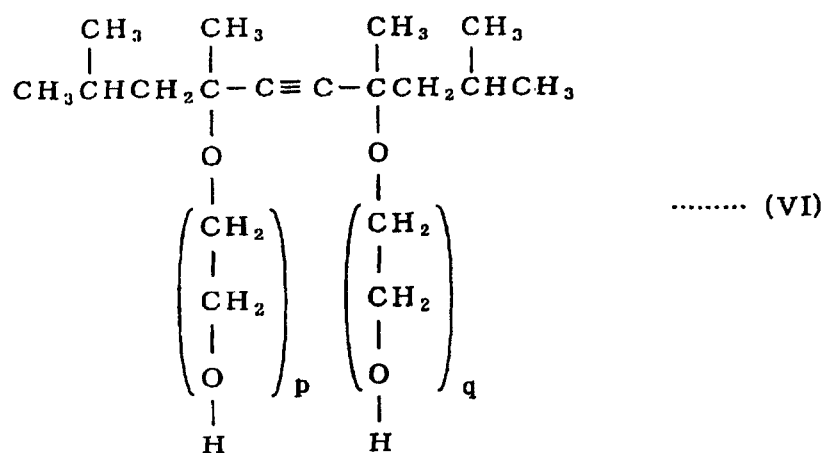
化5



(R: 可分支的 $C_6 \sim C_{14}$ 烃基, $n = 5 \sim 20$);



(R': $C_6 \sim C_{14}$ 烃基, $m \leq 20$, $n \leq 20$);



(p、q = 0 ~ 40)

再者,通过使该油墨的 pH 为 6 或 6 以上可获得油墨的保存稳定性,另外,办公用的复印纸或便函等大多为 pH = 5 ~ 6 的纸,通过使油墨从 9 ~ 60 μ m 的微细喷出口喷出,以重量为 3ng ~ 50ng 的液滴形式以 5 ~ 20m/s 速度在这些记录纸上飞行,使单色时的附着量为 1.5g/m² ~ 30g/m²,在通过 JIS P-8122 试验法测得的施胶度 3 秒以上的所谓普通纸上进行记录,可以提供形成高图像品质、高析像清晰度记录图像的记录方式。但使用前述通式(II)所示表面活性剂时, pH 在 9 以上时由于容易引起保存时分解导致的物性变化,故优选 pH 为 6 ~ 9。

本发明可使用的前述通式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、(V')、(VI)表示的表面活性剂的添加量在 0.05 ~ 10 重量%之间时,可对打印机系统所要求的油墨特征赋予所需的渗透性。小于 0.05 重量%时任何一种情况均发生 2 色重叠部的边部渗润,大于 10 重量%时化合物本身有时在低温下容易析出,可靠性变差。

本发明中的表面张力是表示对纸渗透性的指标,尤其是表示表面形成后在 1 秒以下的短时间内的动态表面张力,与饱和时间下测定的静态表面张力不同。作为测定法,若是采用特开昭 63-31237 号公报等所述的以往公知的方法可以测定 1 秒以下的动态表面张力的方法,则可以使用,但本发明使用 Wilhelmy 式的吊板式表面张力计进行测定。表面张力的值优选 40mN/m 或 40mN/m 以下,更优选 35mN/m 或 35mN/m 以下时可获得优异的固定性和干燥性。

本发明使用的 C₈ ~ C₁₁ 多元醇或乙二醇醚是在 25℃ 的水中溶解度优选为 0.1 ~ 小于 4.5 重量%的部分水溶性的多元醇和/或乙二醇醚,通过相对于记录用油墨总重量优选添加 0.1 ~ 10.0 重量%,可以改进该油墨对热元件的润湿性,即使少量的添加量也可以得到喷出稳定性与频率稳定性。

作为这些的优选例子,可列举以下的化合物。

① 2-乙基-1,3-己二醇

溶解度: 4.2 重量% (20℃)

② 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇

溶解度: 2.0 重量% (25℃)

在 25℃ 的水中溶解度为 0.1 ~ 小于 4.5 重量%的多元醇、乙二醇醚组成

的渗透剂，虽然溶解度低但具有渗透性非常高的优点。因此，在 25℃的水中有溶解度为 0.1~小于 4.5 重量%的渗透剂与其他的溶剂组合或与其他的表面活性剂组合可以制成渗透性非常高的油墨。

本发明的油墨除了上述着色剂、溶剂、表面活性剂外还可加入过去公知的添加剂。

例如，作为防腐防霉剂可以使用脱氢乙酸钠、山梨酸钠、2-吡啶硫醇-1-氧化钠、苯甲酸钠、五氯酚钠等。

另外，作为 pH 调节剂，只要是对配制的油墨没有不良影响，可以将 pH 调节到 7 以上，则可以使用任意的物质。

作为具体例子，可列举二乙醇胺、三乙醇胺等胺，氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属元素的氢氧化物、氢氧化铵、季铵氢氧化物、季磷氢氧化物、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等碱金属的碳酸盐等。

此外，作为螯合试剂，例如可以使用乙二胺四乙酸钠、氮川三乙酸钠、羟乙基乙二胺三乙酸钠、二乙三胺五乙酸钠、尿咪二乙酸钠等。

另外，作为防锈剂，例如可以使用酸性亚硫酸盐、硫代硫酸钠、硫撑二乙醇酸锶、二异丙基硝酸铵、四硝酸季戊四醇酯、二环己基硝酸铵等。

根据使用目的，可以添加水溶性紫外线吸收剂、水溶性红外线吸收剂等。

实施例

以下列举本发明的实施例与比较例，但本发明不限于这些。

〈油墨的制备〉

着色剂例 1

含酞菁颜料的聚合物微粒分散体的制备

重新试验一下特开 2001-139849 号公报的制备例 3，具体地采用下述的操作进行。

(1) 聚合物溶液的制备

将具有机械式搅拌机、温度计、氮气导入管、回流管及滴液漏斗、容积为 1L 的烧瓶内充分进行氮气置换后，加入苯乙烯 11.2g、丙烯酸 2.8g、甲基丙烯酸月桂酯 12.0g、聚乙二醇甲基丙烯酸酯 4.0g、苯乙烯大分子物(东亚合成公司制，商品名：AS-6)4.0g 及巯基乙醇 0.4g，升温到 65℃。

然后，把苯乙烯 100.8g、丙烯酸 25.2g、甲基丙烯酸月桂酯 108.0g、聚

乙二醇甲基丙烯酸酯 36.0g、甲基丙烯酸羟乙酯 60.0g、苯乙烯大分子物(东亚合成公司制, 商品名: AS-6)36.0g、巯基乙醇 3.6g、偶氮二甲基戊腈(アゾビスジメチルバレロニトリル)2.4g 及 甲乙酮 18g 的混合溶液, 用 2.5 小时滴加到烧瓶内。

滴加结束后, 把偶氮二甲基戊腈 0.8g 及 甲乙酮 18g 的混合溶液用 0.5 小时滴加到烧瓶内。在 65℃ 熟化 1 小时后, 添加偶氮二甲基戊腈 0.8g, 再熟化 1 小时。

反应结束后, 在烧瓶内添加 甲乙酮 364g, 制得浓度 50 重量% 的聚合物溶液 800g。

(2) 聚合物微粒的水分散体的制备

把前述(1)制得的聚合物溶液 28g、酞菁颜料(大日本インキ化学工业公司制, 商品名: TGR-SD)26g、1mol/L 的氢氧化钾水溶液 13.6g、甲乙酮 20g 及离子交换水 30g 充分搅拌后, 使用三联辊混炼机混炼 20 次。把得到的浆料投到 200g 离子交换水中, 充分搅拌后, 使用蒸发器馏去甲乙酮及水, 得到蓝色的聚合物微粒分散体。

聚合物微粒使用微粒探测计 UPA 测定的平均粒径(D50%)是 93nm。

着色剂例 2

含有二甲基喹吡酮颜料的聚合微粒分散体的制备

除了把着色剂例 1 的酞菁颜料改成颜料红 122 以外, 其他与着色剂例 1 同样地制得红紫色的聚合物微粒分散体。聚合物微粒使用微粒探测计 UPA 测定的平均粒径(D50%)是 127nm。

着色剂例 3

含有单偶氮黄色颜料的聚合物微粒分散体的制备

除了把着色剂例 1 的酞菁颜料改成颜料黄 74 以外, 其他与着色剂例 1 同样地制得黄色的聚合物微粒分散体。聚合物微粒使用微粒探测计 UPA 测定的平均粒径(D50%)是 76nm。

着色剂例 4

重氮化合物处理后的炭黑分散液(自分散型)

把表面积 230m²/g 且 DBP 吸油量 70ml/100g 的炭黑 100g, 与对-氨基-N-苯甲酸 34g 在 750g 水中混合进行分散, 然后滴加硝酸 16g 在 70℃ 下进行搅拌。5 分钟后加入亚硝酸钠(11g)的水(50g)溶液, 再搅拌 1 小时。把得到的

浆料稀释 10 倍，离心处理除去粗大粒子，用二乙醇胺调至 $\text{pH} = 8 \sim 9$ ，用超滤膜进行脱盐浓缩制成颜料浓度 15 重量%的炭黑分散液。把该分散液使用聚丙烯制 $0.5\mu\text{m}$ 过滤器过滤，作为炭黑分散液 1。使用微粒探测计 UPA 测定的平均粒径(D50%)是 99nm。

着色剂例 5

次氯酸处理的炭黑分散液(自分散型)

把市售的 $\text{pH} = 2.5$ 的酸性炭黑(キヤボット公司制，商品名モナーク 1300)300g 充分混合在 1000ml 水中后滴加次氯酸钠(有效氯浓度 12%)450g，在 $100 \sim 105^\circ\text{C}$ 搅拌 8 小时。再向该液中加入次氯酸钠(有效氯浓度 12%)100g，使用卧式分散机分散 3 小时。把得到的浆料用水稀释到 10 倍，使用氢氧化锂调节 pH，使用超过滤膜进行脱盐浓缩直到导电度 $0.2\text{mS}/\text{cm}$ ，制成颜料浓度 15%的炭黑分散液。离心处理除去粗大粒子，再使用 $1\mu\text{m}$ 的尼龙过滤器过滤，作为炭黑分散液 2。通过 ICP 测定 Fe、Ca、Si 含量总计是 100ppm 以下。另外，氯离子浓度也为 10ppm 以下，使用微粒探测计 UPA 测定的平均粒径(D50%)是 95nm。

油墨 a

制备下述配方的油墨组合物，使用 10%氢氧化锂水溶液调节 pH 为 9。然后使用平均孔径 $0.8\mu\text{m}$ 的膜过滤器进行过滤，制得油墨组合物。

着色剂例 4. 重氮化合物处理的炭黑分散液 1

	8.0 重量%(以固体成分计)
1,4-丁二醇	22.5 重量%
甘油	7.5 重量%
N-甲基-2-吡咯烷酮	2.0 重量%
具体例(II-2)的表面活性剂	2.0 重量%
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	2.0 重量%
プロキセル LV(防腐剂)	0.2 重量%
离子交换水	余量

油墨 b

除了使用下述组合物以外，其他与油墨 a 同样，用氢氧化锂使 pH 为 9，制备油墨组合物。

着色剂例 1. 含有酞菁颜料的聚合物微粒分散体

15.0 重量%(以固体成分计)

1,5-戊二醇	15.0 重量%
甘油	15.0 重量%
N-羟乙基-2-吡咯烷酮	2.0 重量%
具体例(II-3)的表面活性剂	2.0 重量%
2-乙基-1,3-己二醇	2.0 重量%
プロキセル LV(防腐剂)	0.2 重量%
离子交换水	余量

油墨 c

除了使用下述组合物以外,其他与油墨 a 同样,用氢氧化锂使 pH 为 9,制备油墨组合物。

着色剂例 2. 含有二甲基喹吖酮颜料的聚合物微粒分散体

5.0 重量%(以固体成分计)

1,6-己二醇	22.5 重量%
甘油	7.5 重量%
2-吡咯烷酮	3.0 重量%
具体例(II-4)的表面活性剂	2.0 重量%
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	2.0 重量%
プロキセル LV(防腐剂)	0.2 重量%
离子交换水	余量

油墨 d

除了使用下述组合物以外,其他与油墨 a 同样,用氢氧化钠使 pH 为 9,制备油墨组合物。

着色剂例 3. 含有单偶氮黄色颜料的聚合物微粒分散体

15.0 重量%(以固体成分计)

2-甲基-2,4-戊二醇	22.5 重量%
甘油	7.5 重量%
N-甲基-2-吡咯烷酮	5.0 重量%
通式(III)表示的表面活性剂(R=正己基, k=5)	2.0 重量%
2-乙基-1,3-己二醇	2.0 重量%
プロキセル LV(防腐剂)	0.2 重量%

离子交换水

余量

油墨 e

制备下述配方的油墨组合物，使用 10% 氢氧化锂水溶液调节 pH 为 9。然后使用平均孔径 0.8 μ m 的膜过滤器进行过滤，制得墨油组合物。

着色剂例 1. 含有酞菁颜料的聚合物微粒分散体

5.0 重量% (以固体成分计)

乙二醇

15.0 重量%

甘油

5.0 重量%

2-吡咯烷酮

2.0 重量%

ECTD-3NEX

1.0 重量%

(日光ケミカルズ公司的阴离子系表面活性剂)

2-乙基-1,3-己二醇

2.0 重量%

丙烯酸树脂乳液

3.0 重量%

プロキセル LV(防腐剂)

0.2 重量%

离子交换水

余量

油墨 f

除了使用下述组合物以外，其他与油墨 a 同样，用氢氧化锂使 pH 为 9，制备油墨组合物。

着色剂例 2. 含有二甲基喹吡酮颜料的聚合物微粒分散体

6.0 重量% (以固体成分计)

二乙二醇

15.0 重量%

甘油

5.0 重量%

N-甲基-2-吡咯烷酮

2.0 重量%

ECTD-6NEX

1.0 重量%

(日光ケミカルズ公司的阴离子系表面活性剂)

2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇

2.0 重量%

プロキセル LV(防腐剂)

0.2 重量%

离子交换水

余量

油墨 g

除了使用下述组合物以外，其他与油墨 a 同样，用氢氧化锂使 pH 为 9，制备油墨组合物。

着色剂例 3. 含有单偶氮黄色颜料的聚合物微粒分散体

	5.0 重量%(以固体成分计)
三乙二醇	15.0 重量%
甘油	5.0 重量%
N-羟乙基-2-吡咯烷酮	2.0 重量%
通式(IV)表示的表面活性剂($R=C_{13}H_{27}$, $n=8$)	1.0 重量%
2-乙基-1,3-己二醇	2.0 重量%
丙烯酸树脂乳液	3.0 重量%
プロキセル LV(防腐剂)	0.2 重量%
离子交换水	余量

油墨 h

除了使用下述组合物以外, 其他与油墨 a 同样, 用氢氧化钠使 pH 为 9, 制备油墨组合物。

着色剂例 4. 重氮化合物处理的炭黑分散液 1

	4.0 重量%(以固体成分计)
乙二醇	15.0 重量%
甘油	5.0 重量%
2-吡咯烷酮	2.0 重量%
ECTD-6NEX (日光ケミカルズ公司的阴离子系表面活性剂)	1.0 重量%
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	2.0 重量%
プロキセル LV(防腐剂)	0.2 重量%
离子交换水	余量

油墨 i

除了使用下述组合物以外, 其他与油墨 a 同样, 用氢氧化钠使 pH 为 9, 制备油墨组合物。

着色剂例 5. 次氯酸处理的炭黑分散液 2

	8.0 重量%(以固体成分计)
丙烯酸树脂乳液	3.0 重量%(以固体成分计)
三乙二醇	15.0 重量%
甘油	10.0 重量%

N-羟乙基吡咯烷酮	5.0 重量%
具体例(I-2)的表面活性剂	1.0 重量%
2-乙基-1,3-己二醇	1.0 重量%
脱氢乙酸钠	0.2 重量%
离子交换水	余量

把油墨 a~i 的油墨组合物色料固体成分(颜料和乳液)的浓度和润湿剂浓度及油墨粘度示于下述表 3。

表 3

		色料固体成分浓度(重量%)	润湿剂浓度(重量%)	粘度毫帕·sec (25°C)
油墨组 A	油墨 b CYAN	15.0	30.0	9.3
	油墨 c MAG	15.0	30.0	10.3
	油墨 d YEL	15.0	30.0	9.6
	油墨 a Bk(自分散)	8.0	30.0	8.0
油墨组 B	油墨 e CYAN	5.0	20.0	2.6
	油墨 f MAG	6.0	20.0	2.9
	油墨 g YEL	5.0	20.0	2.8
	油墨 h Bk(自分散)	4.0	20.0	3.2
油墨组 C	油墨 b CYAN	15.0	30.0	9.3
	油墨 c MAG	15.0	30.0	10.3
	油墨 d YEL	15.0	30.0	9.6
	油墨 i Bk(自分散+乳液)	11.0	30.0	9.3

记录介质的说明

记录介质 1(OHP 片)

把烷氧基铝通过水解、解胶法合成的固体成分 18 重量%的三氧化二硅溶胶 100g、聚乙烯醇 6.2 重量%水溶液 32g 混合制成涂布液。使用棒涂器把该涂布液涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(厚度 100 μ m, 白色)上, 使干燥后的涂布量为 26g/m², 干燥后形成拟勃姆石层。再涂布由一次粒径 10~20nm 的二氧化硅溶胶与带有硅烷醇基的聚乙烯醇共聚物(株式会社クラレ

制, 商品名 R-ポリマ-R-1130)组成的固体成分 5 重量%(该共聚物/SiO₂=0.3)的二氧化硅溶胶涂布液, 使干燥后的二氧化硅凝胶层的厚度为 1 μ m。干燥、在 140 $^{\circ}$ C 热处理得到 OHP 片。

记录介质 2(光泽纸)

对在定量为 83g/m²、平滑度为 200 秒的基纸的两面熔融挤出涂敷 20 μ m 厚聚乙烯树脂被覆层(表侧含有表面处理过的锐钛矿型二氧化钛颜料、硬脂酸锌)的喷墨记录片用树脂被覆纸支撑体表侧的树脂面, 实施电晕放电处理, 使用涂布器涂布由聚乙烯醇(皂化度 98.5 摩尔%, 平均聚合度 1700)的 5% 水溶液 16.6 重量%、磺基琥珀酸-2-乙基己酯盐的甲醇与水的 2% 混合液 1 重量%、按干燥重量计 4.5 重量%的胶态二氧化硅(以针状的胶态二氧化硅为基础, 相对于二氧化硅(以 SiO₂ 换算)按 Al₂O₃ 换算使用约 6.2 重量%的含水氧化铝进行阳离子改性的针状的胶态二氧化硅(日产化学有限公司制))及其余重量%的纯水制成的喷墨接受层(受容層)涂布液, 使按干燥重量计涂布液为 10g/m², 进行干燥制得喷墨用光泽纸。

记录介质 3(普通纸)

“マイペーパー”(电子照相等用普通纸; 株式会社 NBS リコ-公司制)。

记录介质 4(无光涂布纸)

“彩图无光泽压光(纸整饰度(スーパーファイングレード))”(喷墨纸; 富士写真フィルム有限公司制)。

然后对上述记录介质和油墨 a~i, 使用表 3 的青、洋红、黄、黑组成的油墨组 A、B、C 进行下述的试验。

使用喷墨印刷机 EM-900C(セイコーエプソン有限公司制)改造机, 改变记录头的驱动电压、频率、脉冲幅度, 在上述各记录介质上进行印刷, 印刷图案是印刷 C、M、Y 的单色全图案(ベタパターン), B、G、R 的 2 色重叠全图案、K 的全图案。K 全图案使用黑油墨时, 使用黑油墨 1 色印刷, 不使用黑油墨时, 使用青、洋红、黄 3 色进行印刷。另外, 文字也使用与全图同样的油墨进行印刷。打印条件: Mj, 35pl; Vj, 20m/sec, 频率, 1kHz; 记录密度, 720dpi, 为一次打印(ワンパス)。油墨的总量限制量(用单位面积的油墨重量表示)、OHP 片时为 22g/m²、光泽纸时为 20g/m²、普通纸时为 17g/m², 无光涂布纸为 25g/m²。

打印干燥后，评价 C、M、Y、K 的图像浓度，K 图像部的耐擦性，对光泽纸也评价图像的光泽感。

图像浓度，对光泽纸、普通纸、无光涂布纸使用 X-Rite 938 测定反射浓度，对 OHP 片使用 X-Rite 910T 测定透过浓度。

使粘有棉布的钟表式计数器对 K 图像部往复 5 次，用棉布的着色程度，按以下标准判断耐擦性。

结果如表 4 与表 5 所示，表 4 与表 5 中，C 表示青色，M 表示洋红色，Y 表示黄色，K 表示黑色。

(判断标准)

耐擦性

- ◎：棉布基本上不着色
- ：略有着色
- △：明显有着色
- ×：有浓的着色

(图像光泽感)

对光泽纸，目测判断图像的光泽。

- ◎：优
- ：良
- △：有点差
- ×：差

表 4

记录介质	油墨组	方式	使用油墨	图像浓度	耐擦性	图像的光泽感	
记录介质 1 (OHP 片)	油墨组 A	彩色	CMY3 色	C:1.81 M:1.34 Y:1.06 K:1.28	○	-	本发明
			CMYK4 色	C:1.82 M:1.32 Y:1.04 K:1.34	×	-	比较例
		单色	CMY3 色	K:1.27	○	-	本发明
			K1 色	K:1.33	×	-	比较例
记录介质 2 (光泽纸)	油墨组 A	彩色	CMY3 色	C:2.15 M:1.73 Y:1.45 K:1.85	○	○	本发明
			CMYK4 色	C:2.13 M:1.72 Y:1.45 K:1.90	×	×	比较例
		单色	CMY3 色	K:1.86	○	○	本发明
			K1 色	K:1.92	×	×	比较例
记录介质 3 (普通纸)	油墨组 A	彩色	CMYK4 色	C:1.33 M:1.28 Y:1.22 K:1.42	○	-	本发明
		单色	K1 色	K:1.46	○	-	本发明
	油墨组 B	彩色	CMYK4 色	C:1.01 M:0.98 Y:0.89 K:1.10	○	-	本发明
		单色	K1 色	K:1.08	○	-	本发明
记录介质 4 (无光涂布纸)	油墨组 A	彩色	CMYK4 色	C:1.50 M:1.45 Y:1.11 K:1.54	○	-	本发明
		单色	K1 色	K:1.55	○	-	本发明

表 5

记录介质	油墨组	方式	使用油墨	图像浓度	耐擦性	图像的光泽感	
记录介质 1 (OHP 片)	油墨组 C	彩色	CMYK4 色	C:1.81	○	-	本发明
				M:1.34			
		Y:1.06					
K:1.34							
单色	K1 色	K:1.34	○	-	本发明		
		CMYK4 色	K:1.33	○	-	本发明	
记录介质 2 (光泽纸)	油墨组 C	彩色	CMYK4 色	C:2.15	○	○	本发明
				M:1.73			
		Y:1.45					
K:1.90							
单色	K1 色	K:1.92	○	○	本发明		
		CMYK4 色	K:1.89	○	○	本发明	
记录介质 3 (普通纸)	油墨组 C	彩色	CMYK4 色	C:1.33	○	-	本发明
				M:1.28			
		Y:1.22					
K:1.42							
单色	K1 色	K:1.46	○	-	本发明		
		CMYK4 色	K:1.44	○	-	本发明	
记录介质 4 (无光涂布)	油墨组 C	彩色	CMYK4 色	C:1.50	○	-	本发明
				M:1.45			
		Y:1.11					
K:1.55							
单色	K1 色	K:1.57	○	-	本发明		
		CMYK4 色	K:1.54	○	-	本发明	

油墨的总量限制值超过上述的值时，2 色重叠部边界发生渗润，出现 2 色重叠文字或 3 色重叠文字的粗字。

产业实用性

根据本发明，由于根据记录介质的种类及打印方式选择所用油墨的种类，故可以记录利用油墨特性的高质量图像。

另外，与过去的油墨相比，虽然是高粘度，但通过利用含有表面张力低的自分散型炭黑的黑油墨和含有着色聚合物微粒的彩色油墨的特性，印字浓度高，可形成鲜明的图像，可记录耐水性、耐光性、耐擦性等坚牢性高的图像。

此外，通过对重色部使用油墨总量值的限制，可记录渗润更少、等级性也好、并且图像品质进一步提高的图像。

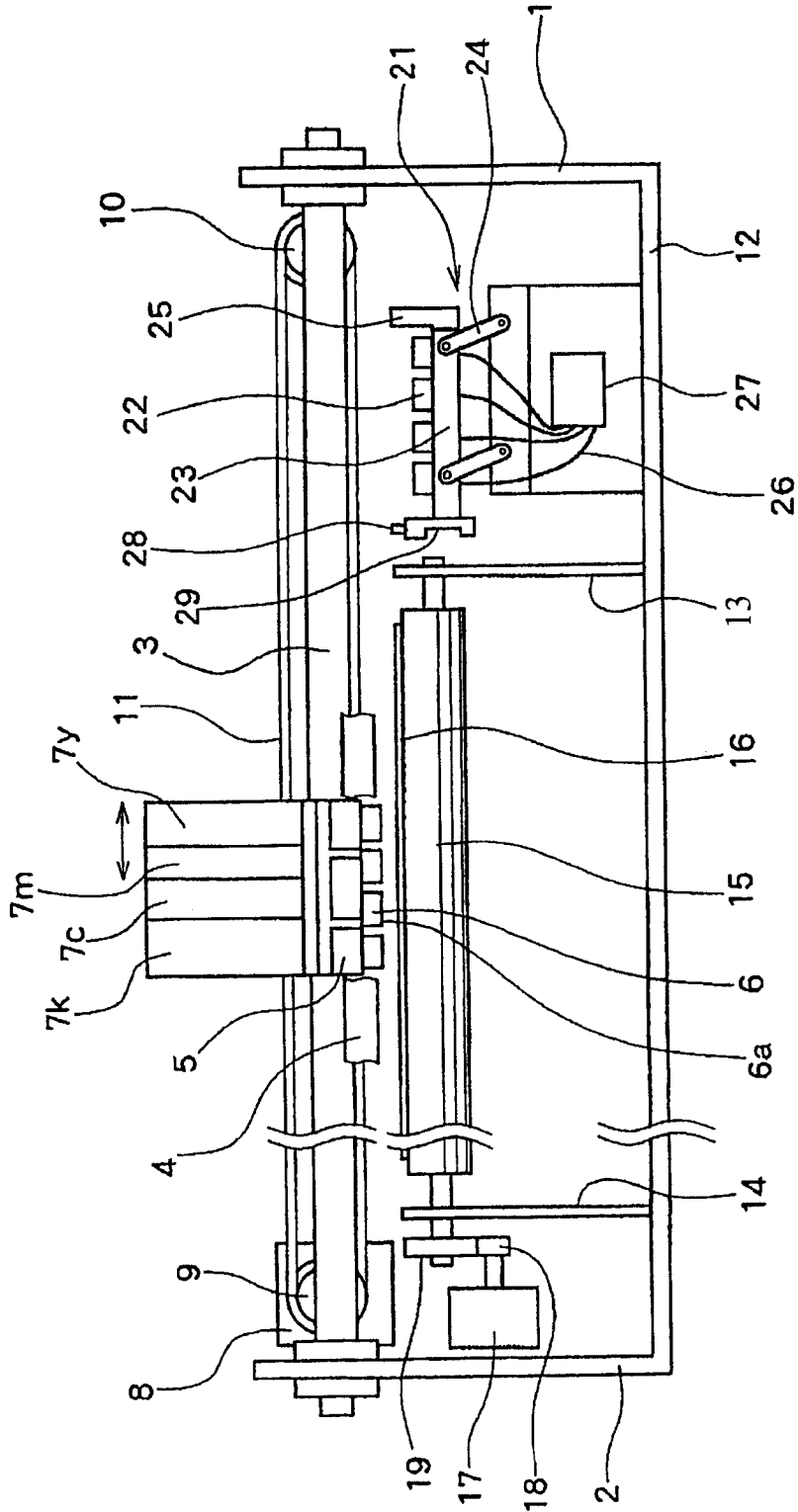


图 1

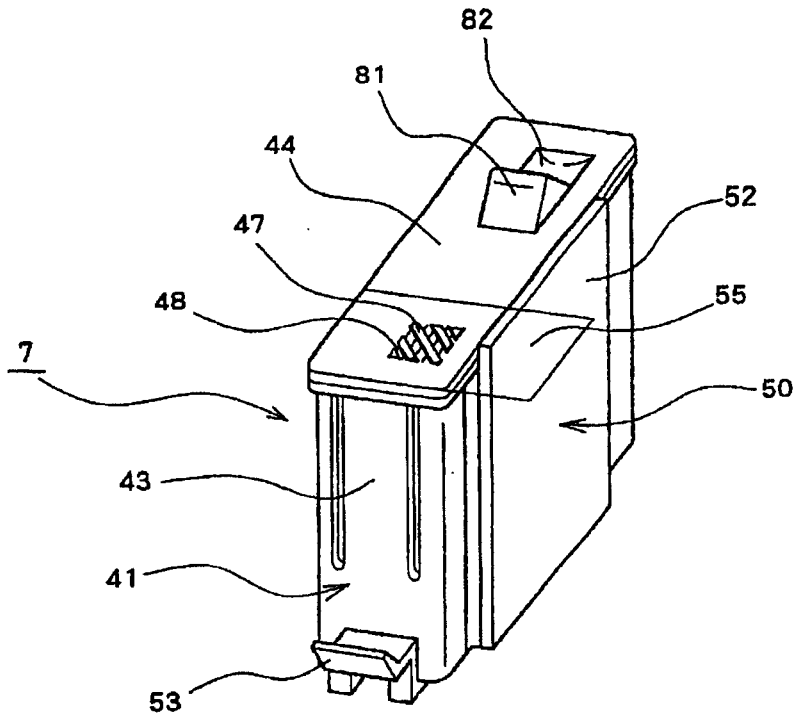


图 2

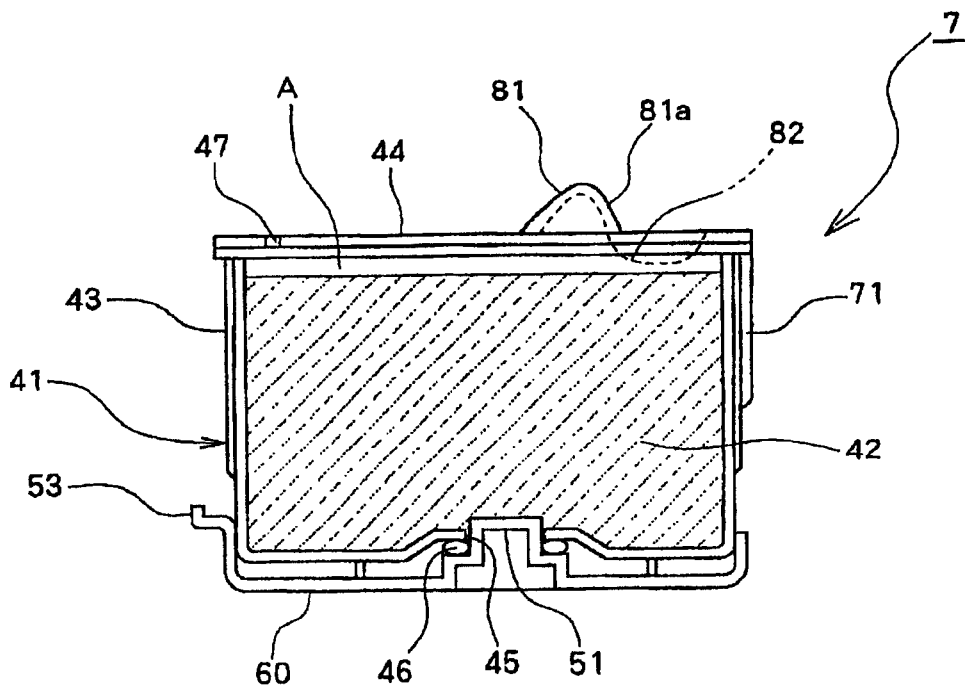


图 3

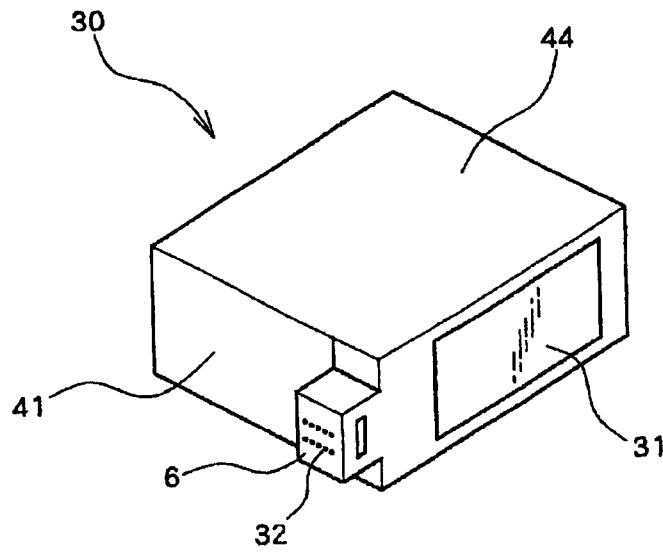


图 4

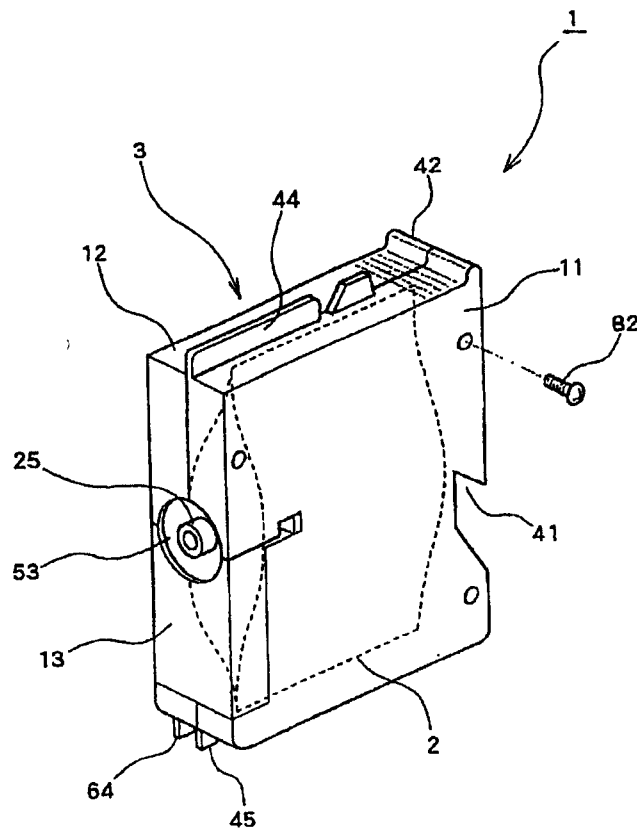


图 5

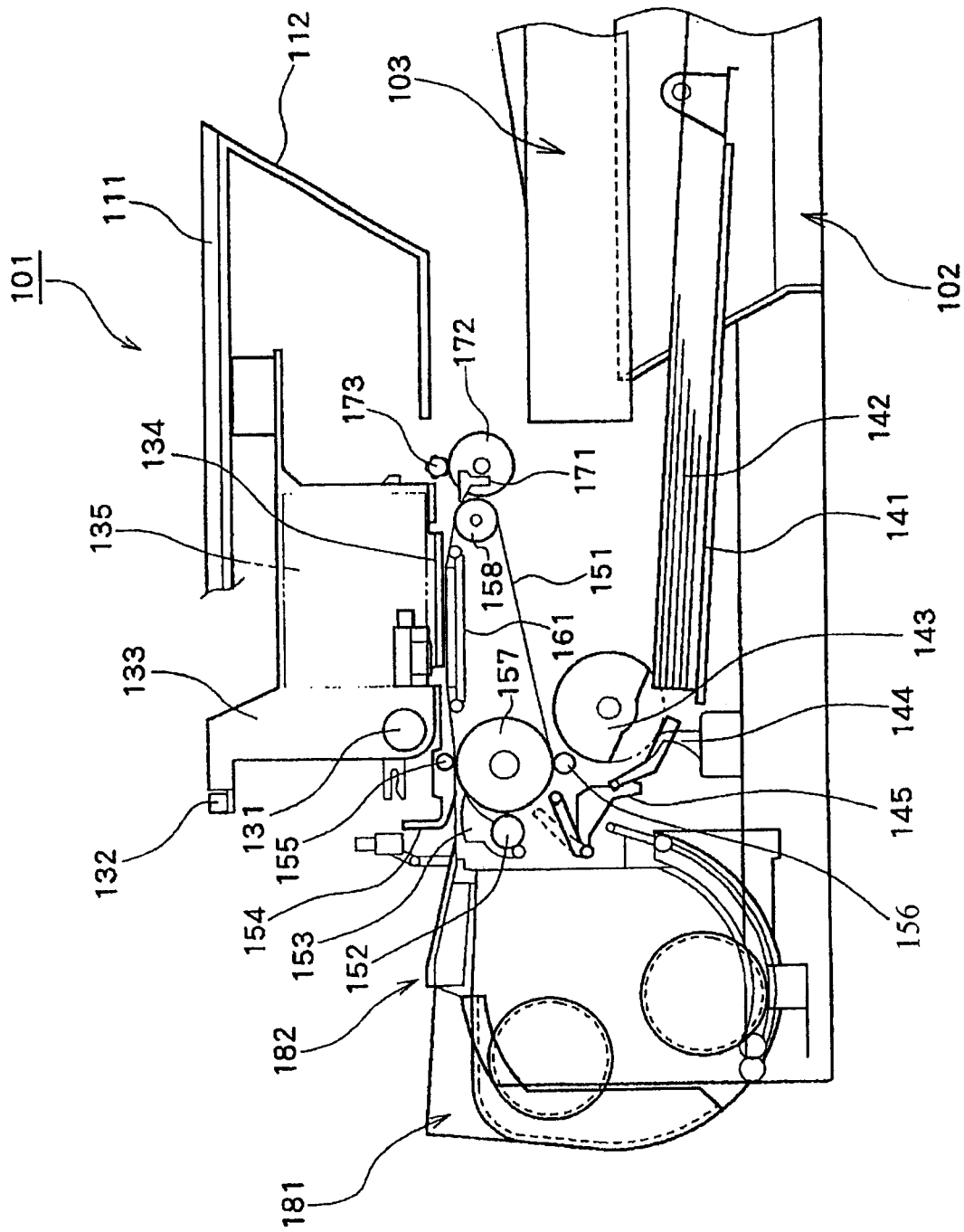


图 6

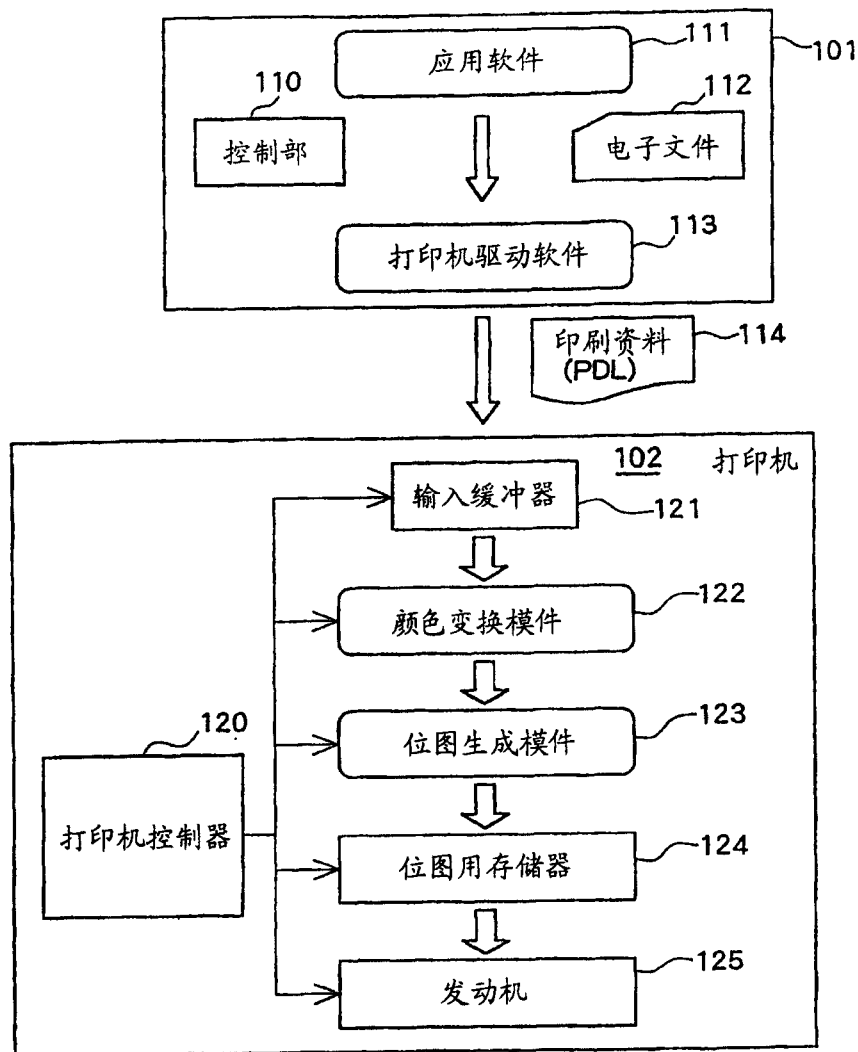


图 7

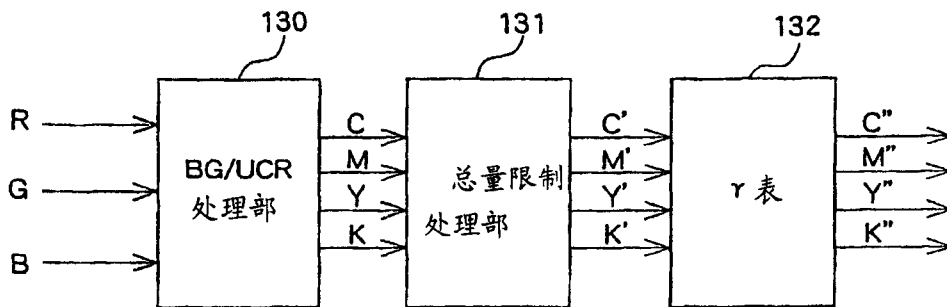


图 8

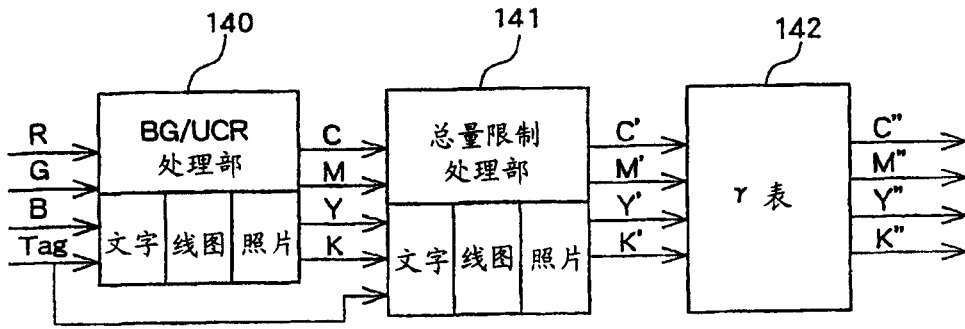
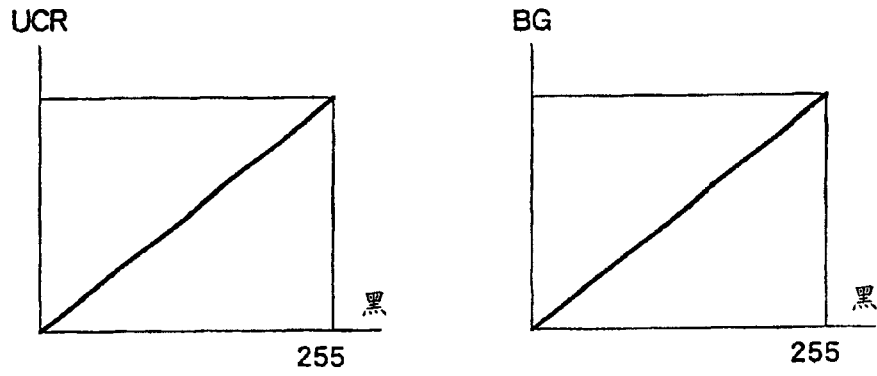
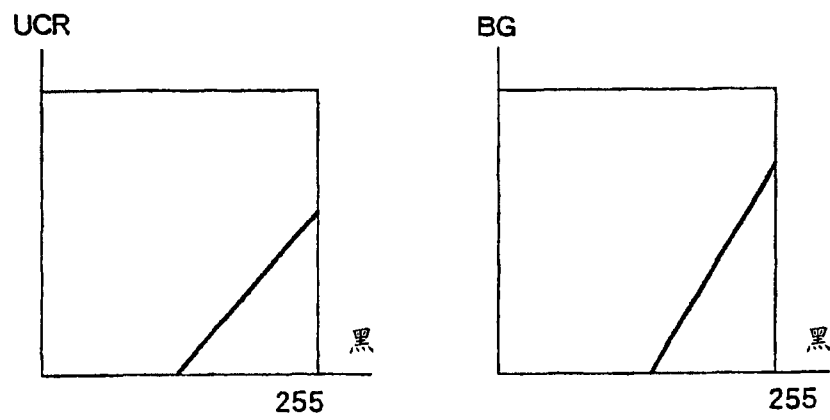


图 9



(a) 图 10 (b)



(a) 图 11 (b)

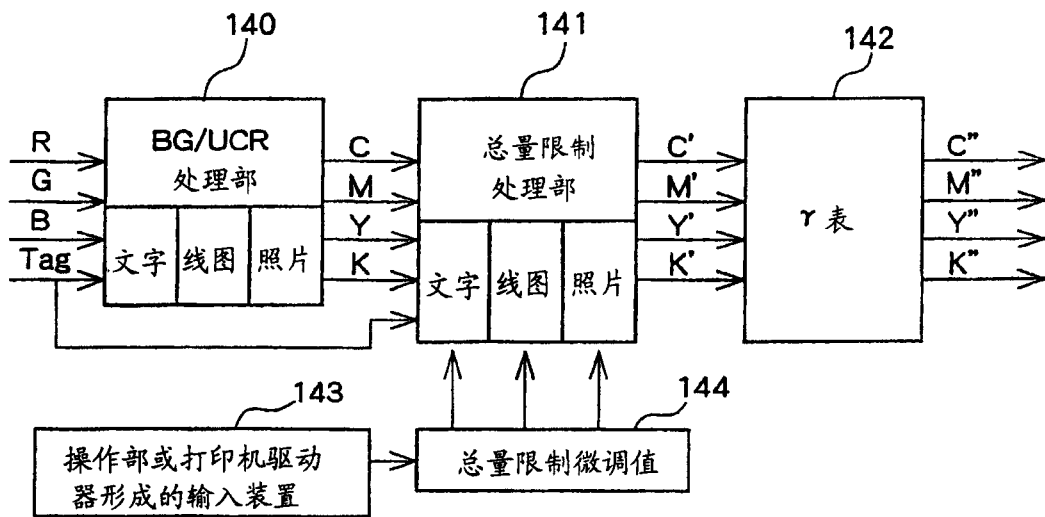


图 12