

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510131419.1

[51] Int. Cl.

C09D 11/02 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

[43] 公开日 2006年6月7日

[11] 公开号 CN 1782001A

[22] 申请日 2003.9.18

[21] 申请号 200510131419.1

分案原申请号 03165009.0

[30] 优先权

[32] 2002.9.18 [33] JP [31] 271689/02

[32] 2002.11.15 [33] JP [31] 332751/02

[71] 申请人 夏普株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 加本贵则 森本清文 上原诚

中津裕美 木元正纪

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 46 页 附图 6 页

[54] 发明名称

油墨组合物、使用它的记录法及记录图像、油墨组和喷墨头

[57] 摘要

本发明的目的是提供一种采用喷墨记录法时，可以得到排出稳定性优良的，高质量的记录图像的油墨组合物，采用该组合物的记录方法以及记录图像，油墨组和喷墨头。油墨组合物(60)在温度 24~26℃下采用最大气泡压力方法测定的动态表面张力(mN/m)与静态表面张力(mN/m)之差是 0~7(mN/m)。油墨组合物储存在喷墨头(1)的喷墨槽(50)中，并且油墨组合物从油墨槽(50)供给有排出口(31)的油墨盒(40)，以及将电压施加到由压电材料制成的隔板(12)上，由隔板(12)往储存在油墨槽(40)中的油墨组合物(60)施加压力，从而从排出口(31)排出油墨组合物(60)液滴，该液滴附着在记录材料上记录图像。

1. 一种油墨组合物，至少含有一种着色剂、介质和表面活性剂，其中，在温度 24~26℃下采用最大气泡压力法测定的动态表面张力中，气泡
5 频率为 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})与气泡频率为 1Hz 的动态表面张力(σ_1)之差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ 满足下式(2):

$$0 \text{ mN/m} \leq d \leq 7 \text{ mN/m} \quad (2)$$

2. 根据权利要求 1 所述的油墨组合物，其中，气泡频率为 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})与气泡频率为 1Hz 的动态表面张力(σ_1)的范围是 20~
10 70mN/m。

3. 根据权利要求 1 所述的油墨组合物，其中，介质含有水。

4. 根据权利要求 1 所述的油墨组合物，其中，介质含有乙二醇醚类或多元醇类中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的油墨组合物，其中，着色剂包括染料。

- 15 6. 根据权利要求 1 所述的油墨组合物，其中，着色剂包括颜料。

7. 根据权利要求 3 所述的油墨组合物，其中，着色剂包括具有亲水基团的颜料。

8. 根据权利要求 1 所述的油墨组合物，其中，表面活性剂包括非离子类表面活性剂。

- 20 9. 根据权利要求 1 所述的油墨组合物，其中，含有等于或高于临界胶束浓度的表面活性剂。

10. 根据权利要求 6 所述的油墨组合物，其中，所述颜料包括 C.I.颜料蓝 15:3 或 C.I.颜料蓝 15:4 的至少一种。

- 25 11. 根据权利要求 6 所述的油墨组合物，其中，颜料包括至少一种选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 的颜料。

12. 根据权利要求 6 所述的油墨组合物，其中，颜料包括至少一种选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 的颜料。

13. 根据权利要求 6 所述的油墨组合物，其中，所述颜料包括炭黑。

- 30 14. 一种图像记录方法，包含：
将油墨组合物附着在记录材料上，
其中油墨组合物使用权利要求 1 所述的油墨组合物。

15. 一种图像记录方法, 包含:
向油墨组合物加压, 使油墨组合物液滴排出; 以及
将液滴附着在记录材料上,
其中油墨组合物使用权利要求 1 所述的油墨组合物。
- 5 16. 根据权利要求 14 所述的记录方法, 其中, 对于油墨组合物, 至少
使用权利要求 10 所述的油墨组合物、权利要求 11 所述的油墨组合物和权
利要求 12 所述的油墨组合物。
17. 根据权利要求 15 所述的记录方法, 其中, 对于油墨组合物, 至少
使用权利要求 10 所述的油墨组合物、权利要求 11 所述的油墨组合物和权
10 利要求 12 所述的油墨组合物。
18. 根据权利要求 14 所述的记录方法, 其中, 对于油墨组合物, 至少
使用权利要求 10 所述的油墨组合物、权利要求 11 所述的油墨组合物、权
利要求 12 所述的油墨组合物和权利要求 13 所述的油墨组合物。
19. 根据权利要求 15 所述的记录方法, 其中, 对于油墨组合物, 至少
15 使用权利要求 10 所述的油墨组合物、权利要求 11 所述的油墨组合物、权
利要求 12 所述的油墨组合物和权利要求 13 所述的油墨组合物。
20. 一种记录图像, 该图像是采用权利要求 14 所述记录方法记录的。
21. 一种记录图像, 该图像是采用权利要求 15 所述记录方法记录的。
22. 一种油墨组, 含有:
20 权利要求 10 所述的油墨组合物;
 权利要求 11 所述的油墨组合物; 和
 权利要求 12 所述的油墨组合物。
23. 一种油墨组, 含有:
 权利要求 10 所述的油墨组合物;
25 权利要求 11 所述的油墨组合物;
 权利要求 12 所述的油墨组合物, 和
 权利要求 13 所述的油墨组合物。
24. 一种喷墨头, 包含:
 储存权利要求 1 所述油墨组合物的油墨槽;
30 墨盒, 它有一个用于排出油墨组合物液滴的排出口并接收来自油墨槽
 的油墨组合物;

随施加电压而产生形变且配备在至少部分墨盒中的压电元件，用于对墨盒中所含的油墨组合物施加压力；和

向压电元件施加电压的电极。

25. 一种喷墨头，包含：

5 储存权利要求 1 所述油墨组合物的油墨槽；

墨盒，它有一个用于排出油墨组合物液滴的排出口并接收来自油墨槽的油墨组合物供料；

在至少部分墨盒中配备的发热元件，该元件用于加热墨盒中所含的油墨组合物，使其产生气泡，从而向油墨组合物施加压力；和

10 向发热元件施加电压的电极。

26. 一种记录图像，该图像是通过将权利要求 24 所述喷墨头排出的油墨组合物液滴附着在记录材料上进行记录的。

27. 一种记录图像，该图像是通过将权利要求 25 所述喷墨头排出的油墨组合物液滴附着在记录材料上进行记录的。

油墨组合物、使用它的记录法及记录图像、油墨组和喷墨头

- 5 本申请是申请日为2003年9月18日、申请号为03165009.0、题目为“油墨组合物、使用它的记录法及记录图像、油墨组和喷墨头”的分案申请。

技术领域

- 10 本发明涉及在喷墨记录方法中适用的油墨组合物，采用该油墨组合物的记录方法及记录图像，及油墨组(ink set)和喷墨头(ink head)。

背景技术

- 15 喷墨记录方法是一种通过动能或热能，使油墨组合物(下面也简单地称作“油墨”)液滴释放并飞出，并使这样的液滴附着在如纸等记录材料上记录图像的方法。

此前，在喷墨记录法(下面也称作“喷墨用油墨”)中使用的油墨特性，可用表面张力或粘度之类的物理性质表示。人们曾试图通过限定这些物理性质调节油墨的干燥性能或改进形成的图像质量。

- 20 例如，有人提出这样一种喷墨记录方法，它通过包括表面张力作为参数的韦伯数，和包括粘度作为参数的雷诺数的乘积限定油墨液滴。让韦伯数和雷诺数的乘积保持在一定范围内，可实现高质量的图像(参看日本已审查专利公告 JP-B2 2968010)。还提出一种使用表面张力特定范围油墨的喷墨记录方法(参看日本已审查专利公告 JP-B2 63-65034(1988))。

- 25 在 JP-B2 2968010 和 JP-B2 63-65034 所述技术中使用的表面张力，均是液体表面达到平衡状态时的表面张力，即静态表面张力。通常用作喷墨用油墨特性指数的表面张力也是静态表面张力(例如 Akio Kinoshita 等人，“Tokushu Kinou Inki no Jissai Gijutu(具有特殊功能的油墨实用技术)”，普及版第1版，CMC Co., 1999年11月15日，第6~7页)。按照这样的方式，
30 多数用表面张力中的静态表面张力表示喷墨油墨的特性。

但是，仅仅用静态表面张力还难以充分表示油墨的特性。

在用喷墨记录方法记录图像的喷墨记录设备中，油墨充满喷墨头的墨盒，油墨微滴以连续的方式从墨盒前端排出口排放，附着在记录材料上，从而记录图像。当油墨连续排出时，与油墨微滴排出的同时，在排出口形成油墨的新生表面，即新的弯液面，并且，例如在排出口开始形成新产生表面时，在即将排出前、排出瞬间、飞出时、在油墨微滴落在记录材料的瞬间，油墨微滴在纸等记录材料中渗透等，油墨的表面张力不同。例如，排出口开始形成新生表面或油墨微滴渗透至纸等记录材料过程中，这样的缓慢移动状态的表面张力，与排出时快速移动状态的表面张力之间，时时都在改变。这里，缓慢移动状态可以看作是静止状态，并且认为表面张力时时都从静止状态向动态改变。因此，为了充分表示喷墨用油墨的特性，有必要考虑动态表面张力，它是液体表面达到平衡态过程中的表面张力。

在各种参考文献中都描述过动态表面张力的重要性。例如，Schwartz, J. 对含水涂料静态表面张力和动态表面张力进行了评价，指出动态表面张力是含水涂料形成涂层膜的重要因素，低动态表面张力可有效形成均匀优良的涂层膜(参看“低动态表面张力在含水涂料中的重要性”)。

Medina, S.W.和 Sutovich, M. N.对动态表面张力在高速打印中的重要性加以论述，提出静态表面张力为液体表面达到平衡状态时的表面张力，是有效表示油墨缓慢移动状态时性能(如油墨微滴穿透纸等)的一个指数，但不是有效表示油墨快速移动状态时性能(例如高速打印时)的一个指数。另一方面，他们提出动态表面张力是表示油墨中含有的表面活性剂向排出口连续产生新的油墨表面，或者向连续附着到记录材料上的油墨微滴与记录材料之间的界面的迁移能力的指标。即，表面活性剂因在油墨新形成表面上，或在油墨微滴与记录材料之间的界面上被吸附而降低其表面张力，因此，向油墨新形成表面或向油墨微滴与记录材料之间界面的迁移能力越高，快速移动状态时油墨表面张力降低效果就越高，从而，油墨动态表面张力降低(参看“表面活性剂用于配制 VOC Comoliant 水基油墨”)。

还提出了一种适于喷墨记录方法的油墨组合物，和一种利用该油墨组合物的记录方法，该组合物的动态表面张力与粘度之间有一种确定的关系。该技术表明，在油墨组合物满足[寿命 0 毫秒时的动态表面张力 (dyne/cm)]+[粘度(cP)]=42~49 条件的范围内，可获得令人满意的打印特性(参看日本已审查专利公告 JP-B2 2516218)。

但是，在 JP-B2 2516218 号记载的技术中，用动态表面张力加粘度值的条件方程式，确定了动态表面张力，但由于动态表面张力和粘度值的单位不同，即量纲不同，所以，这样的条件方程式值是毫无意义的。

5 该技术还表明，表面活性剂并不有助于动态表面张力的降低。但是，已知表面活性剂通常明显有助于喷墨用油墨在墨盒内壁上的湿润性或油墨在记录材料上的性能，它不仅是油墨的主要成分，而且是控制动态表面张力的重要因素。例如，Schwartz, J.在前述“含水涂料中低动态表面张力的重要性”一文中，用某些表面活性剂改变静态表面张力和动态表面张力，评定了它们对涂布膜形成的影响，指出动态表面张力的降低可有效降低涂布膜
10 的收缩、涂膜孔洞的发生和其中截留的气泡。

另外，该技术仅仅确定了动态表面张力，但没有确定静态表面张力。如上所述，在喷墨记录方法中，油墨的表面张力时刻都在从动态向静态改变，因此，需要充分代表喷墨用油墨的动态表面张力和静态表面张力。

此外，该技术仅仅确定了快速移动状态的动态表面张力，特别是 0 毫
15 秒的动态表面张力，但没有确定缓慢移动状态的动态表面张力。如上所述，在喷墨记录方法中，油墨的表面张力时常在缓慢移动状态的表面张力与快速移动状态的表面张力之间变化，所以，快速移动状态的动态表面张力和缓慢移动状态的动态表面张力两者对于充分显示喷墨用油墨的特性都是重要的。

20

发明内容

本发明的一个目的是通过确定动态表面张力与静态表面张力之间的关系，在用于喷墨记录方法时提供一种具有优良排出稳定性的并提供高质量记录图像的组合物，使用该油墨组合物的记录方法和记录图像，及油墨组
25 (ink set)和喷墨头(ink head)。

本发明的另一个目的是通过确定快速移动状态的动态表面张力与缓慢移动状态的动态表面张力之间的关系，在喷墨记录方法中使用时提供一种具有优良排出稳定性的并提供高质量记录图像的油墨组合物，采用该组合物的记录方法和记录图像，及油墨组和喷墨头。

30 本发明提供一种油墨组合物，它至少含有一种着色剂和介质，其在温度 24~26℃下采用最大气泡压力法(maximum bubble pressure method)测定

的动态表面张力和在温度 24~26℃ 下测定的静态表面张力，满足下式(1)的关系：

$$0 \leq [\text{动态表面张力 (mN/m)}] - [\text{静态表面张力 (mN/m)}] \leq 7 \text{ (mN/m)} \quad (1)$$

5 根据本发明，把油墨组合物设计在温度范围为 24~26℃ 下测定的动态表面张力与静态表面张力之差保持在一定范围内。在采用该喷墨记录方法记录图像的喷墨记录装置中，在油墨组合物液滴连续排出时，在喷墨头中墨盒前端设置的排出口，连续产生新的油墨组合物表面，从而油墨组合物
10 移动是快速的，并且动态表面张力具有较大的影响。另一方面，在墨盒(ink chamber)中，油墨组合物排出后，可通过毛细管作用从油墨槽中补充减少的油墨组合物，其补充体积相应于因排出而减少的体积，因此油墨组合物移动缓慢，可以看成静态，从而静态表面张力具有很大的影响。即，由于动态表面张力和静态表面张力都在排出时施加影响，所以，必需考虑动态表
15 面张力与静态表面张力的平衡，以便实现油墨组合物液滴的稳定排出。另外，在通过油墨组合物液滴附着在记录材料上而记录图像时，该油墨组合物还显示，液滴落在记录材料上时快速移动，但之后逐渐变慢，并且当记录材料是吸收性材料时，油墨组合物渗透到记录材料中。即，表面张力可从动态变为静态，并且如果动态表面张力与静态表面张力的差较大，在记
20 录材料上的油墨组合物干燥需要很长的时间，从而产生污迹(blotting)。因此，如上所述，将动态表面张力与静态表面张力之差保持在一定范围内，如果使用喷墨记录方法，可获得一种油墨组合物，该组合物显示出优质的排出稳定性和在记录材料上抑制产生印迹，并提供高质量的记录图像。

另外，在本发明中，测定动态表面张力的气泡频率优选是 0.5~35Hz。
25 根据本发明，油墨组合物设计成气泡频率 0.5~35Hz 测定的动态表面张力与静态表面张力之差是在一定范围内。借此，可得到一种油墨组合物，在喷墨记录方法中使用该组合物时，它显示优良的排出稳定性并能抑制在记录材料上产生印迹，从而可得到高质量的记录图像。

此外，在本发明中，优选的静态表面张力为 20~50mN/m。
30 根据本发明，静态表面张力是 20~50mN/m。静态表面张力小于 20mN/m 会导致过高的渗透性，从而油墨组合物在吸收性记录材料上横向扩散，形

成的图像轮廓显得不清楚。另外，静态表面张力超过 50mN/m 还会减少在记录材料上的渗透性，从而降低干燥性。此外，该油墨组合物还显示在墨盒内壁上的湿润性降低，阻碍往油墨组合物向墨盒的供应，从而油墨组合物不能平稳地充满墨盒，不能稳定地以液滴状排出。因此，如上所述，将

5 静态表面张力保持在 20~50mN/m，并使测定的动态表面张力与静态表面张力之差保持在一定范围内，可以得到一种油墨组合物，如果在喷墨记录方法使用该组合物时，它显示了优良的排出稳定性，并能抑制在记录材料上产生印迹，从而得到高质量的记录图像。

此外，在本发明中，优选的是油墨组合物中包括水作为介质。

10 根据本发明，由于油墨组合物中含有作为介质的水，有可能抑制在记录材料上产生印迹，改进干燥性能。

此外，在本发明中，优选的是油墨组合物还包括表面活性剂。

根据本发明，由于油墨组合物还含有表面活性剂，所以，很容易地控制动态表面张力和静态表面张力。

15 另外，在本发明中，优选的介质是包括乙二醇醚类(glycol ether)和/或多元醇类。

根据本发明，由于介质含有包括低蒸汽压的乙二醇醚类和/或多元醇类，所以，可得到润湿效果，从而改进排出稳定性。

另外，在本发明中，优选的着色剂包括染料。

20 根据本发明，由于着色剂包括染料，所以，可抑制排出口堵塞，从而改进排出稳定性。

另外，在本发明中，优选的着色剂包括颜料。

根据本发明，由于着色剂包括颜料，所以，有可能得到具有优良的耐光性和抗水性的记录图像。

25 另外，在本发明中，优选的着色剂包括具有亲水基团的颜料。

根据本发明，由于着色剂包括具有亲水基团的颜料，所以，可得到具有优良耐光性和抗水性的记录图像。还有，由于颜料具有亲水基团，所以，在含水油墨组合物中可呈稳定分散状态存在。因此，能抑制产生堵塞现象，可以得到一种能获得具有优质耐光性和抗水性的记录图像的油墨组合物，

30 还不会降低排出稳定性。

另外，在本发明中，优选的表面活性剂包括非离子表面活性剂。

根据本发明，由于表面活性剂包括不易受到共存电解质影响的非离子表面活性剂，所以，动态表面张力与静态表面张力之差可保持在一定范围内，而不管油墨组合中是否添加了电解质。

另外，在本发明中，优选的是含有临界胶束浓度以上的表面活性剂。

5 根据本发明，所述表面活性剂的浓度为临界胶束浓度或高于临界胶束浓度。含有表面活性剂的溶液的表面张力随着表面活性剂增加到临界胶束浓度而降低，但在临界胶束浓度或高于临界胶束浓度则基本上保持不变。因此，如上所述，由于存在临界胶束浓度或高于临界胶束浓度的表面活性剂，有可能充分利用表面活性剂的作用，并通过表面活性剂控制动态表面
10 张力和静态表面张力值基本上保持不变，从而可得到具有均匀性质的油墨组合物。

另外，在本发明中，优选的是，颜料包括 C.I.颜料蓝 15:3 和 C.I.颜料蓝 15:4 中的至少一种。

15 根据本发明，由于所述颜料包括 C.I.颜料蓝 15:3 和 C.I.颜料蓝 15:4 中的至少一种，所以，可得到一种能够得到青色(cyan)发色性优良的记录图像的油墨组合物。

另外，在本发明中，优选的是，颜料包括至少一种选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 的颜料。

20 根据本发明，由于颜料包括至少一种选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 的颜料，所以，可得到一种能够生成优质品红色记录图像的油墨组合物。

另外，在本发明中，优选的是，颜料包括至少一种选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 的颜料。

25 根据本发明，由于颜料包括至少一种选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 的颜料，所以，可得到一种能够生成优质黄色记录图像的油墨组合物。

本发明还提供一种记录方法，该方法是通过把油墨组合物附着在记录材料上记录图像的记录方法，其中所述油墨组合物是采用上述本发明的油墨组合物中的任一种。

30 根据本发明，通过使油墨组合物附着在记录材料上记录图像的记录方法中，利用了任何一种上述本发明的油墨组合物，从而能提供稳定的高质

量记录图像。

本发明还提供一种用于记录图像的记录方法，该方法包含：向油墨组合物加压，使油墨组合物液滴排出，使液滴附着在记录材料上，其中，油墨组合物是采用上述本发明的任何一种油墨组合物。

- 5 根据本发明，由于是向油墨组合物加压，使油墨组合物液滴排出，液滴附着在记录材料上记录图像的记录方法，即，在喷墨记录方法中，采用任何一种上述本发明的油墨组合物，从而能稳定排出并提供稳定的高质量记录图像。

- 另外，在本发明中，所述油墨组合物采用至少一种下列油墨组合物：
- 10 其中颜料包括 C.I.颜料蓝 15:3 和 C.I.颜料蓝 15:4 中至少一种的油墨组合物；其中颜料包括选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 中至少一种颜料的油墨组合物，和其中颜料包括选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 中至少一种颜料的油墨组合物。

- 根据本发明，由于油墨组合物使用了至少一种能得到青色发色性优良的记录图像的油墨组合物，一种能得到品红色发色性优良的记录图像的油墨组合物和一种能得到黄色发色性优良的记录图像的油墨组合物，所以，
- 15 通过将上述三种油墨组合物叠加，可实现高密度黑色的记录图像。

本发明还提供一种采用上述记录方法记录的记录图像。

- 根据本发明，由于采用该记录方法对图像进行记录，可以获得高质量
- 20 的记录图像。

本发明还提供一种油墨组(ink set)，它包括：

一种油墨组合物，其中颜料包括 C.I.颜料蓝 15:3 和 C.I.颜料蓝 15:4 中的至少一种颜料；

- 一种油墨组合物，其中颜料包括至少一种选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 的颜料；和
- 25

一种油墨组合物，其中颜料包括至少一种选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 的颜料。

- 根据本发明，由于油墨组包括一种能得到青色发色性优良的记录图像的油墨组合物；一种品红色发色性优良的记录图像的油墨组合物和一种黄色发色性优良的记录图像的油墨组合物，所以，
- 30 通过将上述三种油墨组合物叠加，可实现高密度的黑色记录图像。

本发明还提供一种喷墨头(ink head), 包括:

储存上述任何一种本发明油墨组合物的油墨槽(ink tank);

墨盒(ink chamber), 有一个用于排出油墨组合物液滴的排出口和接收来自油墨槽的油墨组合物;

- 5 随施加电压而产生形变的压电元件, 它配备在至少一部分墨盒中, 从而对墨盒中所含的油墨组合物施加压力; 和
向压电元件施加电压的电极。

- 根据本发明, 喷墨头通过油墨槽储存本发明的任何油墨组合物; 用墨盒盛放油墨槽提供的油墨组合物, 该墨盒有排出油墨组合物液滴的排出口;
- 10 用电极向压电元件施加电压; 和使用随施加电压而产生应变的压电元件对墨盒中所含的油墨组合物施加压力, 该压电元件配备在至少一部分墨盒中。因此, 可以获得一种压电式喷墨头, 这种喷墨头能够相应对压电元件施加的电压, 从排出口排出油墨组合物液滴。还有, 由于油墨槽储存了本发明的任何一种油墨组合物, 因此, 油墨组合物液滴可以稳定地从排出口排出。
- 15 如采用这样的喷墨头, 可以实现具有高可靠性的压电式喷墨记录装置。

本发明还提供一种喷墨头, 包括:

储存上述本发明任何一种油墨组合物的油墨槽;

墨盒, 它有排出油墨组合物液滴的排出口, 并接收来自油墨槽的油墨组合物;

- 20 配备在至少一部分墨盒中的发热元件(heat generating member), 该元件适于加热墨盒中的油墨组合物, 在其中产生气泡, 从而向油墨组合物施加压力; 和
为向发热元件施加电压而配备的电极。

- 根据本发明, 喷墨头通过油墨槽储存本发明的任何一种油墨组合物;
- 25 墨盒装有来自于油墨槽的油墨组合物, 墨盒有排出油墨组合物液滴的排出口; 用电极向发热元件施加电压; 并使用配备在至少一部分墨盒中的发热元件加热墨盒中的油墨组合物, 产生气泡, 从而向油墨组合物施加压力。因此, 可以获得一种热喷墨式喷墨头, 它能响应对发热元件施加的电压, 从排出口排出油墨组合物液滴。还有, 由于油墨槽储存了本发明的任何一
- 30 种油墨组合物, 油墨组合物液滴可以稳定地从排出口排出。这样的喷墨头可以实现具有高可靠性的热喷墨式喷墨记录装置。

本发明还提供一种油墨组合物液滴通过压电式喷墨头排出，附着在记录材料上进行记录的记录图像。

根据本发明，由于记录图像是油墨组合物液滴被压电式喷墨头排出，附着在记录材料上形成的，该喷墨头能如上所述稳定地排出油墨组合物液滴，因此，可稳定地获得高质量的记录图像。

本发明还提供一种油墨组合物液滴通过热喷墨式喷墨头排出，附着在记录材料上进行记录的记录图像。

根据本发明，由于记录图像是油墨组合物液滴经热喷墨式喷墨头排出，附着在记录材料形成的，该喷墨头能如上所述稳定地排出油墨组合物液滴，因此可稳定地获得高质量的记录图像。

本发明提供一种油墨组合物，它至少含有一种着色剂和介质，其中：

在温度 24 ~ 26°C 下采用最大气泡压力法测定的动态表面张力中，气泡频率为 10Hz 时的动态表面张力(σ_{10})与气泡频率为 1Hz 时的动态表面张力(σ_1)之差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ 满足下式(2)：

$$0 \text{ mN/m} \leq d \leq 7 \text{ mN/m} \quad (2)$$

根据本发明，油墨组合物设计成在温度 24 ~ 26°C 下用最大气泡压力法测定的动态表面张力中，气泡频率为 10Hz 时的动态表面张力(σ_{10})和气泡频率为 1Hz 时的动态表面张力(σ_1)之差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ 在一定范围内。在用喷墨记录方法记录图像的喷墨记录装置中，在油墨组合物液滴连续排出时，在喷墨头中的墨盒前端排出口连续产生油墨组合物的新表面，从而油墨组合物快速移动，并且对约 10Hz 的高频率动态表面张力有大的影响，这种动态表面张力相应于快速移动状态的动态表面张力。另一方面，在墨盒中，排出油墨组合物之后，通过毛细管作用从油墨槽中补充油墨组合物，其体积相应于排出所减少的量，因此油墨组合物缓慢移动，对约 1Hz 的低频率动态表面张力有大的影响，该动态表面张力相应于缓慢移动状态的动态表面张力。即，在排出时，由于高频率的动态表面张力和低频率的动态表面张力两者的影响，所以，为了实现油墨组合物液滴的稳定排出，必须考虑高频率的动态表面张力与低频率的动态表面张力的平衡。还有，在液滴附着在记录材料上而记录图像时，该油墨组合物显示了液滴落在记录材料瞬间的快速移动，但之后逐渐变慢，当记录材料是吸收性记录材料时，油墨组合物慢慢渗透到记录材料中。即，油墨组合物的动态表面张力，从快速移动

状态的动态表面张力变成缓慢移动状态的动态表面张力，并且当高频率的动态表面张力与低频率的动态表面张力之差大时，记录材料上的油墨组合物干燥需要较长的时间，从而产生印迹。过量渗透还会造成背面渗墨(rear penetration)。因此，如上所述，将气泡频率为 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})与

5 气泡频率为 1Hz 的动态表面张力(σ_1)之差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ 设计在上述一定范围内，借此，在喷墨记录法中使用油墨组合物时，可能获得排出稳定性优良的，并且能够抑制记录材料上的印迹，从而提供高质量的记录图像。

另外，在本发明中，优选的是，气泡频率为 10Hz 时的动态表面张力(σ_{10})与气泡频率为 1Hz 时的动态表面张力(σ_1)在 20 ~ 70mN/m 范围内。

10 根据本发明，气泡频率为 10Hz 时的动态表面张力(σ_{10})和气泡频率为 1Hz 时的动态表面张力(σ_1)在 20 ~ 70mN/m 范围内。当 σ_{10} 和 σ_1 小于 20mN/m 时，对吸收性记录材料的渗透性变得过高，从而附着到吸收性记录材料上的油墨组合物从落点扩散到周围区域，从而形成的图像轮廓不清晰。当 σ_{10} 和 σ_1 超过 70mN/m 时，吸收性记录材料的渗透力变得过低，从而在吸收性

15 记录材料上的干燥性降低。该油墨组合物还显示了与墨盒内壁的润湿性变差，阻碍了油墨组合物对墨盒的供给，从而油墨组合物难以平稳地填充墨盒，并且，不能以液滴状稳定排出。另外，在墨盒前端的排出口难以形成具有期望形状的油墨组合物的新产生表面，即难以控制弯液面，所以，不可能高速连续地排出油墨组合物液滴。因此，使气泡频率为 10Hz 时的动态

20 表面张力(σ_{10})与气泡频率为 1Hz 时的动态表面张力(σ_1)设计在 20 ~ 70mN/m，并且 σ_{10} 和 σ_1 之差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ 在上述的一定范围内，在喷墨记录法中使用该油墨组合物时，可以获得排出稳定性优质的油墨组合物，并且它能抑制记录材料上的印迹，从而提供高质量的记录图像。

另外，在本发明中，优选的是，油墨组合物还包括表面活性剂。

25 根据本发明，由于油墨组合物还包括表面活性剂，所以，可以很容易地控制油墨组合物的动态表面张力，包括气泡频率为 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})和气泡频率为 1Hz 的动态表面张力(σ_1)。

另外，在本发明中，优选的是，介质含有水。

30 根据本发明，由于介质含有水，所以，可以抑制吸收性记录材料上出现印迹，改进干燥性。

另外，在本发明中，优选的是，介质含有乙二醇醚类和多元醇类中的

至少一种。

根据本发明，由于介质含有至少一种低蒸汽压的乙二醇醚类和多元醇类，所以，可获得润湿效果并改进排出稳定性。

另外，在本发明中，优选的是，着色剂包括染料。

- 5 根据本发明，由于着色剂包括染料，从而可抑制喷嘴堵塞的发生，改进排出稳定性。

另外，在本发明中，优选的是着色剂包括颜料。

根据本发明，由于着色剂包括颜料，从而可获得具有优良耐光性和抗水性的记录图像。

- 10 另外，在本发明中，优选的是，着色剂包括具有亲水基团的颜料。

根据本发明，着色剂包括具有亲水基团的颜料。借此，可以获得具有优良耐光性和抗水性的记录图像。还由于颜料有亲水基团，它可以稳定地分散在含水的油墨组合物中。因此，能够抑制喷嘴堵塞的发生，所以，不降低排出稳定性而获得具有优良耐光性和抗水性的记录图像的油墨组合物。

- 15

另外，在本发明中，优选的是，表面活性剂包括非离子类表面活性剂。

根据本发明，由于表面活性剂包括难以受到共存电解质影响的非离子类表面活性剂，所以，上述气泡频率为 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})和气泡频率为 1Hz 的动态表面张力(σ_1)的差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ 可以保持在一定范围内，而不管油墨组合物中是否添加了电解质。

- 20

另外，在本发明中，优选的是，含有临界胶束浓度或高于临界胶束浓度的表面活性剂。

根据本发明，含有临界胶束浓度或高于临界胶束浓度的表面活性剂。含有表面活性剂的溶液的表面张力随着表面活性剂增加到临界胶束浓度而降低，但基本上在临界胶束浓度或高于临界胶束浓度保持恒定。因此，如上所述，由于存在着临界胶束浓度或高于临界胶束浓度的表面活性剂，所以，有可能充分利用表面活性剂的作用，并用该表面活性剂控制气泡频率为 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})和气泡频率为 1Hz 的动态表面张力(σ_1)，使其基本上保持不变，从而可得到具有均匀性质的油墨组合物。

- 25

另外，在本发明中，优选的是，颜料包括 C.I. 颜料蓝 15:3 和 C.I. 颜料蓝 15:4 中的至少一种。

- 30

根据本发明，由于所述颜料包括 C.I.颜料蓝 15:3 和 C.I.颜料蓝 15:4 中的至少一种，所以，可得到一种青色发色性优良的记录图像的油墨组合物。

另外，在本发明中，优选的是，所述颜料包括至少一种选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 的颜料。

- 5 根据本发明，由于所述颜料包括至少一种选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 的颜料，所以，可得到品红色发色性优良的记录图像的油墨组合物。

另外，在本发明中，优选的是，所述颜料包括至少一种选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 的颜料。

- 10 根据本发明，由于所述颜料包括至少一种选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 的颜料，所以，可得到一种黄色发色性优良的记录图像的油墨组合物。

另外，在本发明中，优选的是，所述颜料包括炭黑。

- 15 根据本发明，由于所述颜料包括炭黑，所以，可得到黑色发色性优良的记录图像的油墨组合物。

本发明还提供一种通过把油墨组合物附着在记录材料上记录图像的记录方法，该方法的油墨组合物是上述本发明油墨组合物中的任何一种。

- 20 根据本发明，使油墨组合物附着在记录材料上而记录图像的记录方法，采用了上述本发明油墨组合物中的任何一种，从而能稳定提供高质量的记录图像。

本发明还提供一种记录图像的记录方法，该法通过向油墨组合物施压，使油墨组合物液滴排出，将液滴附着在记录材料上而记录图像的记录方法，其中所用的油墨组合物是上述本发明油墨组合物中的任何一种。

- 25 根据本发明，向油墨组合物施压，使油墨组合物液滴排出并且液滴附着在记录材料上而记录图像的记录方法，即喷墨记录法，采用了上述本发明油墨组合物中的任何一种，从而能稳定排出并提供高质量记录图像。

- 30 另外，在本发明中，优选的是，该油墨组合物使用了至少一种下列油墨组合物：其中所述颜料包括 C.I.颜料蓝 15:3 和 C.I.颜料蓝 15:4 中至少一种的油墨组合物，其中所述颜料包括至少一种选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 的颜料的油墨组合物，其中所述颜料包括至少一种选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 颜

料的油墨组合物。

根据本发明，该油墨组合物使用至少一种能够得到青色发色性优良的记录图像的油墨组合物、品红色发色性优良的记录图像的油墨组合物和黄色发色性优良的记录图像的油墨组合物。因此，通过叠加上述三种油墨组合物，可以实现高密度的黑色记录图像。因此，使用上述三种油墨组合物可呈现各种色彩，从而可以提供发色性优良的彩色记录图像。

另外，在本发明中，该油墨组合物使用至少一种下述油墨组合物：其中所述颜料包括 C.I.颜料蓝 15:3 和 C.I.颜料蓝 15:4 中至少一种的油墨组合物，其中所述颜料包括至少一种选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 的颜料的油墨组合物，其中所述颜料包括至少一种选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 的颜料的油墨组合物，和其中颜料包括炭黑的油墨组合物。

根据本发明，油墨组合物使用了至少一种能生成优质青色记录图像的油墨组合物、能生成优质品红色记录图像的油墨组合物、能生成优质黄色记录图像的油墨组合物和一种能生成优质黑色记录图像的油墨组合物。因此，通过把能生成优质青色记录图像的油墨组合物、能生成优质品红色记录图像的油墨组合物和能生成优质黄色记录图像的油墨组合物的 3 种油墨组合物叠加，可实现高密度的黑色记录图像。因此，采用在上述 3 种油墨组合物中加入能生成优质黑色记录图像的油墨组合物的 4 种油墨组合物，可以呈现各种色彩，从而提供了具有生成优良色彩的彩色记录图像。

本发明还提供一种采用上述记录方法记录的记录图像。

根据本发明，由于采用该记录方法记录图像，所以，可得到高质量的记录图像。

本发明还提供一种油墨组，它包括：

一种油墨组合物，其中所述颜料包括 C.I.颜料蓝 15:3 和 C.I.颜料蓝 15:4 中的至少一种；

一种油墨组合物，其中所述颜料包括至少一种选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 的颜料；和

一种油墨组合物，其中所述颜料包括至少一种选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 的颜料。

根据本发明，该油墨组包括一种能生成优质青色记录图像的油墨组合

物，一种能生成优质品红色记录图像的油墨组合物和一种能生成优质黄色记录图像的油墨组合物。因此，通过将上述三种油墨组合物叠加可以实现高密度黑色的记录图像。即，含有上述3种油墨组合物的油墨组色彩平衡优良。于是，通过采用包括上述3种油墨组合物的油墨组，可表现各种色彩，从而可提供形成优质色彩的彩色记录图像。

本发明还提供一种油墨组，它包括：

一种油墨组合物，其中所述颜料包括 C.I.颜料蓝 15:3 和 C.I.颜料蓝 15:4 中的至少一种颜料；

一种油墨组合物，其中所述颜料包括至少一种选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 的颜料；

一种油墨组合物，其中所述颜料包括至少一种选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 的颜料；和

一种油墨组合物，其中所述颜料包括炭黑。

根据本发明，油墨组包括一种能生成优质青色记录图像的油墨组合物、一种能生成优质品红色记录图像的油墨组合物、一种能生成优质黄色记录图像的油墨组合物和一种能生成优质黑色记录图像的油墨组合物。因此，将上述能生成优质青色记录图像的油墨组合物、能生成优质品红色记录图像的油墨组合物和能生成优质黄色记录图像的油墨组合物等3种油墨组合物相叠加，可以实现高密度的黑色记录图像。因此，包括上述3种组合物的油墨组的色彩平衡优良。因此，使用在上述3种油墨组合物中加入能生成优质黑色记录图像的油墨组合物的包括4种油墨组合物的油墨组可表现各种色彩，从而可提供发色性优良的彩色记录图像。

本发明还提供一种喷墨头，它包括：

储存上述任何一种本发明油墨组合物的油墨槽；

油墨盒，其具有排出油墨组合物液滴的排出口并接收来自油墨槽的油墨组合物；

对施加电压产生形变的压电元件，该压电元件配备至少在一部分油墨盒中，从而往墨盒中的油墨组合物施加压力；和

往压电元件施加电压的电极。

根据本发明，喷墨头通过油墨槽储存了本发明任何一种油墨组合物，并通过具有排出油墨组合物液滴排出口的墨盒盛放从油墨槽供给的油墨组

合物；通过电极向压电元件施加电压；通过压电元件往墨盒中的油墨组合物施加压力，该压电元件随施加的电压而产生形变且配备在至少一部分墨盒中。因此，得到一种压电式喷墨头，根据施加到压电元件上的电压，从排出口排出油墨组合物液滴。还有，由于油墨槽储存了本发明的任何一种油墨组合物，所以，油墨组合物液滴可稳定地从排出口排出。如采用这样的喷墨头，可以实现具有高可靠性的压电式喷墨记录装置。

本发明还提供一种喷墨头，它包括：

储存上述本发明的任何一种油墨组合物的油墨槽；

10 墨盒，其具有排出油墨组合物液滴的排出口并接收来自油墨槽的油墨组合物；

在至少一部分油墨盒中配备的发热元件，该元件适于加热墨盒中的油墨组合物，以便在其中产生气泡，从而往油墨组合物施加压力；和用于往发热元件施加电压而配备的电极。

根据本发明，喷墨头通过油墨槽储存了本发明的任何一种油墨组合物；
15 通过具有排出油墨组合物液滴的排出口的墨盒盛放从油墨槽供给的油墨组合物；通过电极向发热元件施加电压；通过在至少一部分墨盒中配备的发热元件加热墨盒中的油墨组合物，以产生气泡，从而往油墨组合物施加压力。因此，得到了热喷墨式喷墨头，它根据施加于发热元件的电压，从排出口排出油墨组合物液滴。还有，由于油墨槽储存了本发明的任何一种油墨组合物，所以，油墨组合物液滴可稳定地从排出口排出。如采用这样的
20 喷墨头，可以实现具有高可靠性的热喷墨式喷墨记录装置。

本发明还提供一种把通过压电式喷墨头排出的油墨组合物液滴附着在记录材料上而记录的记录图像。

25 根据本发明，由于通过压电式喷墨头排出的油墨组合物液滴附着在记录材料上，形成记录图像，所以，压电式喷墨头能够如上述稳定排出油墨组合物液滴，从而可稳定地获得高质量的记录图像。

本发明还提供一种热喷墨式喷墨头排出的油墨组合物液滴附着在记录材料上所记录的记录图像。

30 根据本发明，由于热喷墨式喷墨头排出的油墨组合物液滴附着在记录材料上，形成记录图像，所以，热喷墨式喷墨头能够如上述地稳定排出油墨组合物液滴，从而，可稳定地获得高质量的记录图像。

附图说明

从以下的详细描述和附图将更清楚地解释本发明的目的、特点和优势。

图 1 是本发明第 2 实施方案的喷墨头结构简化的分解立体图；

5 图 2 是图 1 所示的喷墨头顶板结构的部分放大图；

图 3 是从墨盒延伸方向观察的图 1 所示的喷墨头的横截面图；

图 4 是本发明第 3 个实施方案的喷墨头结构简化的分解立体图；

图 5 是图 4 所示喷墨头结构的部分平面图；和

图 6 是油墨组合物液滴 61 从墨盒排出状态的示意性横截面图。

10

具体实施方式

参照下列附图，详细说明本发明的优选实施方案。

本发明第 1 实施方案的油墨组合物至少包括一种着色剂和作为介质的有机溶剂，在测定温度为 24~26℃ 下采用最大气泡压力法测定的动态表面
15 张力，和在温度 24~26℃ 下测定的静态表面张力，满足下式(1)的关系：

$$0 \leq [\text{动态表面张力(mN/m)}] - [\text{静态表面张力(mN/m)}] \leq 7(\text{mN/m}) \quad (1)$$

以下将说明测定动态表面张力使用的最大气泡压力法。

最大气泡压力法是一种测定表面张力的方法，该方法是在液体中插入细管，由细管前端产生气泡，从而在液体内部形成液-气界面，当气泡内部与
20 外部的压差达到最大时，即当气泡的半径等于细管半径 r 时，测定压差值 ΔP ，然后，由该值求出表面张力 σ 的方法。表面张力 σ 从下式(A)求出。

$$\sigma = \Delta P \cdot r / 2 \quad (A)$$

气泡频率是每单位时间产生的气泡数，通过改变气泡频率，可以得到表面张力的动态变化，即动态表面张力。通过测定动态表面张力，可评价
25 液体的动态性质的变化。在该实施方案中，在气泡频率为 0.5~35Hz 范围内测定动态表面张力。

例如，采用称作 di Nui 法的圆环法或悬浮板法(suspended plate method)等作为静态表面张力的测定方法。在该实施方案中，采用悬浮板法测定静态表面张力。

30 本实施方案的油墨组合物适于喷墨记录法。在该喷墨记录法中，往油墨组合物施压，使油墨组合物液滴排出，将这样的液滴附着在记录材料上

而记录图像。

在采用喷墨记录法记录图像的喷墨记录装置中，在连续排出油墨组合物液滴时，通过喷墨头内的墨盒前端设置的排出口，不间断地产生油墨组合物的新表面，从而油墨组合物快速移动，动态表面张力的影响大。另一方面，在墨盒中，在油墨组合物排出后，由于毛细作用，油墨组合物从油墨槽中排出，排出量相应于因排出而减少的体积，从而油墨组合物缓慢移动，可以认为是静态的，从而静态表面张力有很大的影响。于是，由于动态表面张力和静态表面张力两者都对排出施加影响，为了达到油墨组合物液滴的稳定排出，有必要考虑动态表面张力和静态表面的平衡。油墨组合物液滴附着在记录材料上而记录图像时，油墨组合物在液滴落在记录材料的瞬间快速移动，但之后逐渐变慢。当记录材料是吸收性记录材料时，油墨组合物渗透到记录材料中。即，由于表面张力由动态表面张力变为静态表面张力，所以，动态表面张力与静态表面张力之差大，则要求油墨组合物在记录材料上干燥时间较长，从而导致产生印迹或导致过分渗透，造成背面渗墨。

如上所述，本实施方案的油墨组合物通过使其根据最大气泡压力法在测定温度 $24 \sim 26^\circ\text{C}$ 内测定的动态表面张力与在温度 $24 \sim 26^\circ\text{C}$ 内测定的静态表面张力满足上式(1)，即在温度 $24 \sim 26^\circ\text{C}$ 内测定的动态表面张力与静态表面张力之差设计在某一定范围内，从而可获得一种应用于喷墨记录法中的油墨组合物，该组合物显示出优良的排出稳定性，并抑制记录材料上出现印迹，从而提供高质量的记录图像。因此，在喷墨记录法中使用本实施方案的油墨组合物，有可能达到稳定排出，并稳定地提供高质量记录图像。

以下将说明限制本实施方案油墨组合物设计范围的原因。

如果在温度 $24 \sim 26^\circ\text{C}$ 内测定的动态表面张力(mN/m)与静态表面张力(mN/m)之差超过 7mN/m ，动态表面张力和静态表面张力的平衡恶化，液滴则不能稳定排出。而且记录材料的干燥需要时间并产生印迹，从而使图像质量变差。因此，选择的范围要等于或小于 7mN/m 。

如果在温度 $24 \sim 26^\circ\text{C}$ 内测定的动态表面张力(mN/m)与静态表面张力(mN/m)之差小于 0mN/m ，静态表面张力变高，降低了油墨组合物对构成喷墨头的组件的润湿性，因此，油墨组合物填充墨盒变得困难。所以，选择的范围应等于或大于 0mN/m 。

含有至少一种着色剂和一种有机溶剂的油墨组合物的静态表面张力优选为 20~50mN/m, 更优选为 20~45mN/m。

当静态表面张力小于 20mN/m 时, 渗透性变得过高, 造成油墨组合物在吸收性记录材料上横向扩散, 从而生成的图像轮廓不清晰。而静态表面
5 张力超过 50mN/m 时, 往记录材料的渗透性降低, 从而干燥性降低。此外, 油墨组合物和墨盒内壁的润湿性降低, 阻碍油墨组合物供给墨盒, 并且使油墨组合物填充墨盒变得困难, 从而油墨组合物液滴不能稳定排出。因此, 选择的范围是 20~50mN/m。

至少含有一种着色剂和有机溶剂的油墨组合物的粘度, 在测定温度
10 25℃时优选等于或小于 20mPa.s, 更优选等于或小于 15mPa.s。在喷墨记录法中使用, 当油墨组合物粘度超过 20mPa.s 时, 油墨组合物液滴不能稳定排出。因此, 选择的范围等于或小于 20mPa.s。

除了着色剂和有机溶剂之外, 本实施方案的油墨组合物优选含有作为介质的水。这样的组合物可以抑制在记录材料上出现印迹, 改进干燥性。

15 油墨组合物中水的含量优选为 30~95 重量%, 更优选为 30~85 重量%。当水含量小于 30 重量%时, 有机溶剂的量增多, 溶于水或可分散在水中的油墨添加剂的稳定化困难。此外, 当有机溶剂组分过度增加时, 粘度明显增加, 最终超出油墨组合物适当的粘度范围。此外, 当水含量超过 95 重量%时, 有机溶剂的量过少, 从而不能保持油墨组合物的润湿性。因此, 其选
20 择的范围是 30~95 重量%。

着色剂可以是染料、颜料或其混合物。染料或颜料可以是含有染料或颜料的物质, 或其上附着染料或颜料的物质。

通过使用染料作为着色剂可抑制堵塞, 从而改进排出的稳定性。通过采用颜料作为着色剂还可获得耐光性和抗水性优良的记录图像。

25 为了在彩色喷墨记录法中再现各种色彩, 可以使用 3 种颜色的油墨组合物, 它们是青色(缩写为 C)、品红色(缩写为 M)和黄色(缩写为 Y), 通过将
30 这些油墨组合物混合可表现各种色彩。但是, 由于难以通过混合 3 种颜色而再现黑色, 因此, 通常使用黑色(缩写为 B)的油墨组合物来表现黑色。通过改变含有的着色剂的颜色, 可以获得青色、品红色、黄色或黑色的油墨组合物。

对染料没有特别的限制, 但当油墨组合物含有水时, 使用酸性染料、

直接染料、活性染料或食用染料等水溶性染料是优选的。在这些水溶性染料中，优选使用抗水性、耐光性或安全性优良的染料。

染料的具体实例可以举出以下染料，但染料并不局限于这些实例。在以下实例中，用比色指数(简称 C.I.)表示染料。

- 5 青色油墨组合物中使用的染料包括酸性染料，例如 C.I.酸性蓝 7、9、29、45、92 和 249；直接染料，如 C.I.直接蓝 1、2、6、15、22、25、71、76、79、86、90、98、163、165、199 和 202；活性染料，如 C.I.活性蓝 1、2、7、14、15、23、32、38、41、63、80 和 95 等。在这些染料中，优选使用至少一种选自 C.I.酸性蓝 7 和 9、和 C.I.直接蓝 199 的染料。
- 10 在品红色油墨组合物中可使用的染料包括酸性染料，如 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 和 289；直接染料，如 C.I.直接红 1、4、9、13、17、20、28、31、39、80、81、83、89、225 和 227，C.I.直接橙 26、29、62 和 102；活性染料，如 C.I.活性红 1、14、17、25、26、32、
- 15 37、44、46、55、58、60、66、74、79、96、97、141、147、180 和 181 等。在这些染料中，优选使用至少一种选自 C.I.酸性红 52 和 289、和 C.I.活性红 58、141 和 180 的染料。

- 在黄色油墨组合物中可使用的染料包括酸性染料，如 C.I.酸性黄 1、7、17、23、42、44、79 和 142；直接染料，如 C.I.直接黄 1、12、24、26、33、
- 20 44、50、86、120、132、142 和 144；活性染料，如 C.I.活性黄 1、5、11、13、14、20、21、22、25、40、47、51、55、65 和 67 等。在这些染料中，优选使用至少一种选自 C.I.酸性黄 17 和 23、和 C.I.直接黄 86 的染料。

- 在黑色油墨组合物中可使用的染料包括食用染料，如 C.I.食用黑 2；直接染料，如 C.I.直接黑 19、22、32、38、51、56、71、74、75、77、154、
- 25 168 和 171；活性染料，如 C.I.活性黑 3、4、7、11、12 和 17 等。在这些染料中，优选至少使用一种 C.I.食用黑 2 和 C.I.直接黑 154 的染料。

在常温下稳定可溶的范围内使用这些染料。由于每种染料这样的范围各不相同，所以，油墨组合物中染料含量没有特别限定，但优选为 0.1 ~ 10 重量%。

- 30 至于颜料，可使用任何一种在溶液中能分散的颜料，但使用耐光性或安全性方面优良的颜料是优选的。

颜料的具体实例可举出以下颜料，但颜料并不局限于这些。在以下实例中，用颜色指数(C.I.)号表示颜料。

在青色油墨组合物中使用的颜料实例包括 C.I.颜料蓝 1、2、15、16、17、21、22、60 和 64 等。

5 在品红色油墨组合物中使用的颜料实例包括 C.I.颜料红 2、3、5、16、23、31、49、57、63、122 和 209，和 C.I.颜料紫 19 等。

在黄色油墨组合物中使用的颜料实例包括 C.I.颜料黄 1、2、3、5、12、74、138、150 和 180 等。

10 在黑色油墨组合物中使用的颜料实例包括炭黑，如槽法炭黑、炉黑、热炭黑或灯黑等。

在这些颜料中，在青色油墨组合物中优选使用 C.I.颜料蓝 15:3 和颜料蓝 15:4 中的至少一种颜料。对于品红色油墨组合物，优选至少使用一种选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 的颜料。而对于黄色油墨组合物，优选至少使用一种选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 的颜料。对于黑色油墨组合物，优选使用至少一种选自上述炭黑的颜料。

20 通过使用这些颜料可获得能实现各色发色性优良的记录图像的油墨组合物。当使用这些颜料的青色、品红色和黄色的 3 种油墨组合物组合成的油墨组时，通过把该 3 色油墨组合物叠加，可获得高密度黑色记录图像，它接近于用黑色油墨组合物形成的记录图像。因此，不使用黑色油墨组合物也可以表现彩色。

25 当该油墨组合物含有水时，颜料优选具有一种或多种亲水基团，这些基团选自例如羧基、羟基、氨基和磺酸基等。这样的亲水基团可通过化学改性直接加到颜料表面上，或用具有这样亲水基团的聚合物覆盖颜料表面通过亲水化而导入。这样的亲水基团还可以是盐。

具有亲水基团的颜料可稳定分散在含水的油墨组合物中。因此，通过使用具有亲水基团的颜料作为着色剂，可抑制堵塞的发生，从而不损伤排出稳定性而获得耐光性和抗水性优良的记录图像。

30 在常温下，在可稳定分散的范围内使用这些颜料。由于每种颜料的这样范围各不相同，所以，油墨组合物中颜料含量没有特别限定，但优选是 0.1~10 重量%。

有机溶剂的具体实例，例如，可以举出酰胺类，如二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺；多元醇类，如聚乙二醇、聚丙二醇、乙二醇、二甘醇、硫二甘醇(thiodiglycol)、丙二醇、三甘醇、1,5-戊二醇、1,4-丁二醇、1,2-己二醇、1,3-丙二醇、甘油及1,2,6-己三醇；多元醇的醚类，如甘醇醚类(glycol ether)，
5 像乙二醇一甲醚、乙二醇一丁醚、二甘醇一甲醚、二甘醇一乙醚、三甘醇一丁醚、丙二醇一乙醚、四甘醇一甲醚及乙二醇一苯醚等；含硫化合物，如环丁砜或二甲基亚砜等；含氮化合物，如2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮或 ϵ -己内酰胺等；含氧化合物，如 γ -丁内酯等；多官能化合物，如二甲基氨基乙醇、二乙基氨基乙醇、三乙醇胺或吗啉等，但有机溶剂并不局限于
10 这样的实例。

在这些有机溶剂中，优选使用甘醇醚类或多元醇类，因为这样的溶剂具有低的蒸汽压，当油墨组合物中含有这样的溶剂时，得到了润湿效果，从而改进排出稳定性。在甘醇醚类中，更优选使用二甘醇一丁醚、丙二醇一丁醚、三甘醇一丁醚或四甘醇一丁醚作为有机溶剂，它们在25℃时的蒸汽压是0.01毫米汞柱或更低，并具有优良的润湿效果。在多元醇中，更优选使用甘油、1,2-己二醇或1,5-戊二醇，它们在25℃时的蒸汽压是0.01毫米汞柱或更低，并具有优良的润湿效果。
15

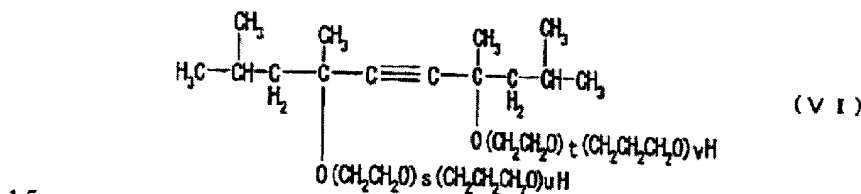
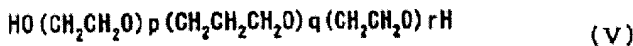
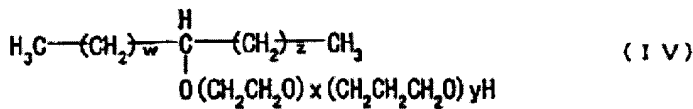
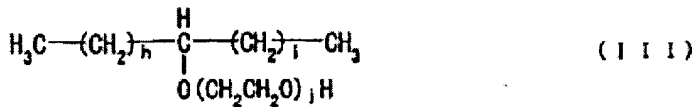
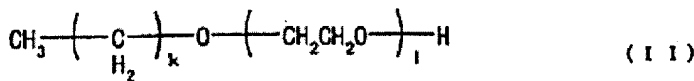
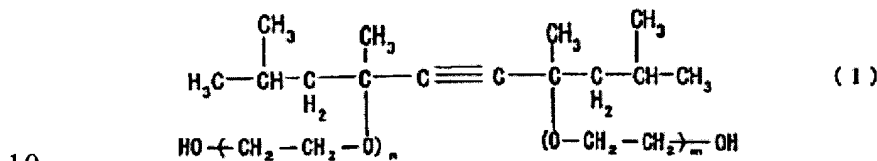
油墨组合物中有机溶剂的含量优选为3~70重量%，更优选为3~50重量%。当有机溶剂含量小于3重量%时，会导致油墨组合物迅速干燥，难以保持湿润性。而当有机溶剂含量超过70重量%时，水溶性或水不分散性的油墨添加剂可能会不能稳定地存在。此外，取决于所用溶剂的种类，粘度显示出明显的增加，并超出油墨组合物的适当粘度范围。因此，选择的范围是3~70重量%。但是，当油墨组合物以水作为主要组分时，其含量优选为3~40重量%，更优选为3~30重量%。但当油墨组合物以水作为主要
20 组分时，当有机溶剂含量超过40重量%时，尽管取决于所用着色剂的种类，仍导致印刷质量的降低和干燥时间的加长。因此，选择的范围是3~40重量%。

本实施方案的油墨组合物优选进一步包括表面活性剂。这样的构成可容易地控制上述动态表面张力和静态表面张力。

30 表面活性剂可以是非离子类表面活性剂、阴离子类表面活性剂、阳离子类表面活性剂的任何一种或其组合。表面活性剂的类型，如非离子、阳

离子或阴离子表面活性剂，应根据油墨组合物中含有的电解质种类进行选择。例如，如果油墨组合物含有阴离子性物质，则使用非离子类或阴离子类表面活性剂。在这些表面活性剂中，非离子类表面活性剂是优选的，因为它不易受到共存电解质的影响，能使动态表面张力和静态表面张力的差保持在预定的范围内，而不管油墨组合物是否添加了电解质。

非离子类表面活性剂的具体实例，可以举出以下列通式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)和(VI)表示的表面活性剂等，但非离子类表面活性剂并不限于这些实例。



在通式(I)中，m表示0~30的整数或分数；n表示0~30的整数或分数；m与n的和(m+n)表示0~30的整数或分数。

20 在通式(II)中，k表示11~13的整数或分数；l表示3~30的整数或分数。

在通式(III)中，h表示0~11的整数或分数；i表示0~11的整数或分

数; j 表示 3 ~ 50 的整数或分数; h 与 i 的和($h+i$)表示 9 ~ 11 的整数或分数。

在通式(IV)中, w 表示 0 ~ 11 的整数或分数; x 表示 5 ~ 9 的整数或分数; y 表示 2.5 ~ 5 的整数或分数; z 表示 0 ~ 9 的整数或分数; w 与 z 的和($w+z$)表示 9 ~ 11 的整数或分数。

- 5 在通式(V)中, p 表示 0 ~ 78 的整数或分数; q 表示 2 ~ 15 的整数或分数; r 表示 0 ~ 18 的整数或分数。

在通式(VI)中, s 与 t 的和($s+t$)表示 1 ~ 30 的整数或分数, u 与 v 的和($u+v$)表示 1 ~ 10 的整数或分数。

- 10 在油墨组合物中优选含有临界胶束浓度或高于临界胶束浓度的表面活性剂。含有表面活性剂的溶液的表面张力随着表面活性剂增加到临界胶束浓度而降低, 但高于临界胶束浓度基本上保持恒定。因此, 使用上述临界胶束浓度或高于临界胶束浓度的表面活性剂时, 可以充分发挥表面活性剂的作用, 并且使由表面活性剂控制的动态表面张力和静态表面张力基本上保持恒定值, 从而获得具有均匀性能的油墨组合物。

- 15 尽管各种表面活性剂的临界胶束浓度不同, 但对于任何一种非离子类表面活性剂、阴离子类表面活性剂和阳离子类表面活性剂, 其临界胶束浓度是约 0.001 ~ 3 重量%(测定温度: 25°C)。

当着色剂中采用颜料时, 本实施方案的油墨组合物优选含有粘结剂树脂。通过含粘结剂树脂, 可防止颜料从记录材料上剥离。

- 20 作为粘结剂树脂, 可使用一种或多种选自聚酯树脂、丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂和聚酯-丙烯酸共聚物树脂等树脂。

除了着色剂、有机溶剂、水、表面活性剂和粘结剂树脂以外, 本实施方案的油墨组合物还可含有其他添加剂, 如防霉剂、pH 值调节剂、螯合剂、防锈剂(antirusting agent)或紫外线吸收剂。

- 25 对于防霉剂, 使用脱氢乙酸钠、苯甲酸钠或山梨酸钠(sodium sorbate)等是优选的。

对于 pH 调节剂, 使用三乙醇胺、氢氧化钠、碳酸钠、硝酸钠或硝酸钾等是优选的。

- 30 例如, 使用 0.5 ~ 15 重量%着色剂、3 ~ 70 重量%有机溶剂、29 ~ 95 重量%水和 0.001 ~ 5 重量%表面活性剂, 可以得到一种油墨组合物, 它至少含有一种着色剂和有机溶剂, 并且其在温度为 24 ~ 26°C 下采用最大气泡压力

法测定的动态表面张力和在温度为 24~26℃下测定的静态表面张力满足上式(1)的关系。

图 1 是说明构成本发明第 2 个实施方案的喷墨头 1 的结构分解立体图，图 2 是构成图 1 所示喷墨头 1 顶板 10 结构的局部放大图。为了简化与易于理解，图 2 所示的驱动电极 13 在图 1 中省略了。

喷墨头 1 由以下部件构成：压电材料制成的顶板 10，其具有底壁部 11 和多个隔板 12；盖板 20，它装在隔板 12 的上表面上；喷嘴板 30，其设在具有多个排出口 31 的隔板 12 的一端；设在隔板 12 另一端的背面板(未显示)；设在盖板 20 上部具有开口部 51 的油墨槽 50。多个隔板 12 以预定间距互相平行地配置在底壁部 11 上，由多个隔板 12、底壁部 11、盖板 20、喷嘴板 30 和背面板(未显示)构成多个墨盒 40。盖板 20，由与墨盒 40 相通的共用油墨供给道 21 和，连接共用油墨供应通道 21 和油墨槽 50 的开口部 51 的油墨供应管 22 形成。油墨槽 50 储存着第 1 实施方案的油墨组合物 60，油墨组合物 60 通过共用油墨供应通道 21 提供给各墨盒 40。

如图 2 所示，在面对着顶板 10 的底壁部 11 和多个隔板 12 的油墨室 40 表面上，形成往多个隔板 12 施加电压的驱动电极 13。构成多个隔板 12 的压电材料沿箭头 70 所示方向极化，从而多个隔板 12 起到压电元件的作用。

这样结构的喷墨头 1 是压电式喷墨头，根据往作为压电元件的多个隔板 12 施加的电压，该压电式喷墨头能从排出口 31 排出油墨组合物 60 液滴。

在下文中将说明从墨盒 40 排出油墨组合物 60 时喷墨头 1 的工作原理。图 3 是从墨盒 40 延伸方向所看的图 1 所示的喷墨头 1 的横截面图。在下文中将说明从墨盒 40b 排出油墨组合物 60 时的运行情况。

当电压未施加到构成墨盒 40b 的隔板 12a 和 12b 时，即在墨盒 40b 的驱动电极 13b 与邻近墨盒 40b 的墨盒 40a 驱动电极 13a 之间，和在墨盒 40b 驱动电极 13b 与邻近墨盒 40b 墨盒 40c 的驱动电极 13c 之间没有产生电位差时，通过毛细作用从油墨槽 50 提供的油墨组合物 60 充满墨盒 40b。类似地，墨盒 40a、40c 也处于充满油墨组合物 60 的状态。

当往驱动电极 13a 和 13c 施加电压时，在驱动电极 13b 与驱动电极 13a 之间，和在驱动电极 13b 与驱动电极 13c 之间产生了电位差，从而往构成墨盒 40b 的隔板 12a 和 12b 施加了电压。该电压在隔板 12a 和 12b 中分别沿箭头 71 和 72 方向产生电场，这样的电场在构成墨盒 40b 的隔板 12a 和 12b

中产生形变，从而在墨盒 40b 侧产生凸起的变形。因此，产生了压力波，对墨盒 40 中填充的油墨组合物 60 施加了很大的压力，从而从图 1 所示的排出口 31 排出油墨组合物 60 液滴。

当终止向驱动电极 13a 和 13c 施加电压时，隔板 12a 和 12b 回到初始形
5 状，恢复墨盒 40 的初始体积，从而通过图 1 所示的共用油墨供应通道 21 从油墨槽 50 提供相应于恢复的体积的油墨组合物，墨盒 40b 回到填充油墨组合物 60 的初始状态。

如上所述，由于油墨槽 50 储存了第 4 实施方案的油墨组合物 60，这样的油墨组合物 60 供给墨盒 40，并从排出口 31 以液滴排出，所以，实施方案的喷墨头 1 可稳定地从排出口 31 排出油墨组合物 60 液滴。如采用这样的喷墨头，可实现具有高可靠性的压电式喷墨记录装置，可稳定得到高质量的记录图像。

在本实施方案中，构成墨盒 40 的隔板 12 用压电材料制成，并起到压电元件的作用，但并没有对这样的结构进行限制，还可以用非压电材料制成构成墨盒的隔板，在隔板内部或外部安装压电元件也可。

图 4 是简略说明构成本发明第 3 实施方案的喷墨头 2 的结构分解立体图，图 5 是图 4 所示喷墨头 2 结构的局部平面图。为了简化与易于理解，图 4 所示盖板 20 和油墨槽 50 在图 5 中省略掉了。本实施方案的喷墨头 2 与第 2 实施方案的喷墨头 1 是相似的，因此用相同的数字表示相应的部件，
20 解释说明也将省略。

应注意，顶板 100 包括基板 101 和，在基板 101 上以预定的间隔互相平行地配置的多个隔板 102 和安装在面对基板 101 的墨盒 40 的表面上的作为发热体的加热器 103 和，往加热器 103 施加电压的驱动电极 104、105。

这样结构的喷墨头 2 是热喷墨式喷墨头，其能够根据往作为发热体的
25 加热器 103 施加的电压，从排出口 31 排出油墨组合物 60 液滴。

在下文中，将说明在从墨盒 40 排出油墨组合物 60 时喷墨头 2 的工作原理。图 6 是说明从墨盒 40 排出油墨组合物 60 的液滴 61 的状态图。图 6 示出喷墨头 2 沿着剖面线 I-I 的剖面结构。

当未往加热器 103 施加电压时，其状态与未向第 2 实施方案喷墨头 1
30 中的隔板 12 施加电压的状态相似，墨盒 40 处于填充了油墨组合物 60 的状态。

当驱动电极 104 和 105 往加热器 103 施加电压时，加热器 103 产生热量，加热了墨盒 40 中填充的油墨组合物 60，产生气泡 62。因此，产生压力波，往墨盒 40 中填充的油墨组合物 60 施加很大的压力，从而使油墨组合物 60 的液滴 61 从排出口 31 排出。

- 5 当终止往加热器 103 施加电压时，墨盒 40 中的油墨组合物 60 被冷却，气泡 62 消失，通过图 4 所示的共用油墨供应通道 21 从油墨槽 50 供应油墨组合物 60，其体积相应于恢复的体积，墨盒 40 回到填充了油墨组合物 60 的初始状态。

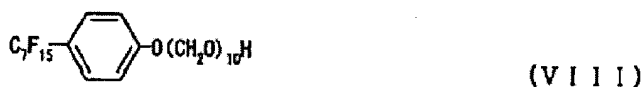
10 与第 2 实施方案的喷墨头 1 相同，本实施方案的喷墨头 2，由于油墨槽 50 储存了第 4 实施方案的油墨组合物 60a，而这样的油墨组合物 60a 供给墨盒 40，并从排出口 31 以液滴 61a 排出，因此，可从排出口 31 稳定地排出油墨组合物 60 的液滴 61a。如采用这样的喷墨头，可实现具有高可靠性的热喷墨式喷墨记录装置，并能稳定提供高质量的记录图像。

15 实施例

下面将通过实施例进一步阐明本发明，但本发明并不受这些实施例的限制。在这些实施例中，图像记录也称作打印或印刷。

<油墨组合物>

20 在制备油墨组合物的过程中，把着色剂、有机溶剂和表面活性剂的种类和数量以及粘结剂树脂和水的含量如表 1 所示进行改变，以获得满足本发明重要条件的关系式(1)的实施例 1~7 的油墨组合物和不满足本发明关系式(1)的比较例 1~4 的油墨组合物。在表 1 中，各栏值的单位用重量份表示，实施例 1~7 和比较例 1~4 的各个油墨组合物总量是 100 重量份。此外，在表 1 中，TEGBE 表示三甘醇一丁醚；PEG400 表示分子量为 400 的聚乙二醇；氟化表面活性剂 1 表示用下述化学式(VII)表示的表面活性剂；氟化表面活性剂 2 表示用下述化学式(VIII)表示的表面活性剂：



在实施例 1~7 和比较例 1~4 中, 采用如下方式测定油墨组合物的动态表面张力和静态表面张力。

<动态表面张力>

在气泡频率 0.5~35Hz 时, 用表面张力计 (BP-4: 由 Kyowa Kaimen Kagaku Co.生产)进行测定。

<静态表面张力>

用静态表面张力计(CBVP-A3: 由 Kyowa Kaimen Kagaku Co.生产)进行测定。

表 2 示出实施例 1~7 和比较例 1~4 的各油墨组合物动态表面张力和静态表面张力的测定值、用以下式(B)表示的 d 值和测定时的温度和气泡频率。

$$d(\text{mN/m})=[\text{动态表面张力}(\text{mN/m})]-[\text{静态表面张力}(\text{mN/m})] \quad (\text{B})$$

15

20

25

30

表 1(其中 R 为余量)

组合物		实施例						比较例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
染料	C.I.直接蓝 199	2.5										
	C.I.颜料蓝 15:3		3									
	C.I.颜料蓝 15:4			3								
	C.I.颜料红 122				5							
	C.I.颜料黄 74					4						
	C.I.颜料黄 180						4					
	炭黑							5				5
	C.I.颜料蓝 17								2			
	C.I.颜料红 58									3		
	C.I.颜料黄 13										2	
	二甘醇	8	8	8	5	5	8	8	2	5	20	10
	丙三醇	5	7	8	10	8	8	9	5	5	17	10
	1,5-戊二醇			2	5	2	2	5		2	18	5
	TEGBE	8	8	8	5	5	3	6	4			8
	PEG400		1						10	15	15	10
	通式(I) (m+n=10)		1									
	通式(II) (k=11~13,l=15)			1				1.0				
	通式(III) (h+i=9~11,j=9)				1.5							
	通式(IV) (w+z=9~11,x=9,y=5)					1.5						
	通式(V) (p=12,q=8,r=4)						1					
	氟化表面活性剂 1								1			0.5
	氟化表面活性剂 2									1.5	1	0.5
粘结剂树脂	聚酯树脂	无	1	1.5	2	1	1.5	1	1	1.5	2	2
水		R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R

表 2

	实施例							比较例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
动态表面张力 (mN/m)	31.9	31.9	34.5	34.7	34.4	34.8	34.6	31.4	29.5	29.5	28.6
静态表面张力 (mN/m)	27.9	27.8	30.4	30.8	30.4	31.0	30.1	23.3	20.5	20.5	20.4
d(mN/m)	4	4.1	4.1	3.9	4	3.8	4.5	8.1	9	9	8.2
测定温度(°C)	25.6	25.6	25.3	25.6	25.1	25.0	24.8	24.7	25.7	24.8	24.6
测定气泡频率 (Hz)	15	14	14	15	16	16	15	15	16	16	16

把得到的实施例 1~7 和比较例 1~4 的各油墨组合物填充至喷墨记录装置的油墨槽中, 该喷墨记录装置是用市售喷墨记录装置(AJ2000: 由 Sharp Kabushiki Kaisha 生产)经改造得到的, 以每分钟 7 页 A4 纸的打印速度, 在由 Sharp Kabushiki Kaisha 生产的普通复印纸(商品名: SF4AM3)上以打印密度 5%连续打印。在该试验中, 当油墨槽空了时再填充油墨组合物, 连续打印直到因油墨组合物液滴不能从喷嘴排出而不能再打印为止, 计数直到这一刻完全打印的纸数量, 求出可打印纸数, 作为排出稳定性的评价指标。如果可打印纸数超过 200, 评定为好(O), 如果纸数是 150~200, 评定为较好(Δ), 如果少于 150, 评定为差(X)。

此外, 把实施例 1~7 和比较例 1~4 的各个油墨组合物填充至喷墨记录装置的油墨槽中, 喷墨记录装置是市售喷墨记录装置(AJ2000: 由 Sharp Kabushiki Kaisha 生产)经改造得到的, 在由 Sharp Kabushiki Kaisha 生产的普通复印纸(商品名: SF4AM3)上打印特定的图案, 形成用于评价的图像。评价图像放置一天后, 如果没有印迹时, 图案线宽定为 100, 测定每个评价图像的图案线宽求出相对值, 作为评价图像质量的指标。如果线宽相对值小于 150 而且几乎没有印迹, 结果就评为好(O), 如果相对线宽为 150~250, 有若干印迹, 评定为较好(Δ), 如果相对线宽超过 250, 并有大量的印迹时,

则评为差(×)。

这些评价结果列在表3中。

表3

	实施例							比较例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
排出稳定性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
图像质量	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

- 5 在满足本发明重要条件的关系式(1)的实施例1~7油墨组合物中, 排出稳定性和图像质量都好。另一方面, 在比较例1~4的油墨组合物中, 动态表面张力与静态表面张力的差大于7, 而且超过了式(1)的范围, 排出稳定性和图像质量都差。

- 10 如上所述, 通过如此设计以满足关系式(1), 可得到一种油墨组合物, 其用于喷墨记录法时, 显示出优良的排出稳定性, 并抑制记录材料出现印迹, 从而, 提供高质量的记录图像。

<油墨组>

- 15 如表4所示, 把实施例2~6和比较例1~3的油墨组合物作为青色、品红色和黄色的油墨组合物加以混合, 得到: 实施例油墨组1, 其中青色油墨组合物含有C.I.颜料蓝15:3和C.I.颜料蓝15:4中至少一种颜料, 品红色油墨组合物含有至少一种选自C.I.颜料红122、209和C.I.颜料紫19的颜料, 黄色油墨组合物含有至少一种选自C.I.颜料黄74、138、150和180的颜料; 比较例油墨组1~3, 其中所有青色、品红色和黄色油墨组合物都含有不同于上述颜料的颜料; 以及比较例油墨组4, 其中所有的青色、品红色和黄色
- 20 油墨组合物含有不同于上述颜料的颜料。

表 4

	青色	品红色	黄色
实施例油墨组 1	实施例 2 C.I.颜料蓝 15:3	实施例 4 C.I.颜料红 122	实施例 5 C.I.颜料黄 74
比较例油墨组 1	比较例 1 C.I.颜料蓝 17	实施例 4 C.I.颜料红 122	实施例 6 C.I.颜料黄 180
比较例油墨组 2	实施例 3 C.I.颜料蓝 15:4	比较例 2 C.I.颜料红 58	实施例 6 C.I.颜料黄 180
比较例油墨组 3	实施例 3 C.I.颜料蓝 15:4	实施例 4 C.I.颜料红 122	比较例 3 C.I.颜料黄 13
比较例油墨组 4	比较例 1 C.I.颜料蓝 17	比较例 2 C.I.颜料红 58	比较例 3 C.I.颜料黄 13

采用获得的实施例油墨组 1 和比较例油墨组 1~4 的各个油墨组, 在喷墨记录装置上, 该喷墨记录装置是市售喷墨记录装置(AJ2000: 由 Sharp Kabushiki Kaisha 生产)经改造得到的, 以青色、品红色和黄色油墨组合物为 1:1:1 的打印比, 在蜡光纸(商品名: AJ-K4AG)上打印, 从而形成黑色图像。此外, 实施例 7 的油墨组合物用作黑色油墨组合物, 以获得相同的图像。

用分光光度计(X-Rite 938: 由 X-Rite Inc.生产)测定得到的图像, 得到 L*a*b*色系(CIE: 1976)中的亮度指数 L*和色度指数 a*和 b*。

10 以如下方法评价试验结果。在用实施例 7 油墨组合物形成的黑色图像中, 色度指数 a*和 b*分别取作 A1 和 B1, 在用实施例油墨组 1 和比较例油墨组 1~4 形成的黑色图像中, 色度指数 a*和 b*分别取作 A2 和 B2, 求出由下式(C)表示的 Δa^*b^* 值, 作为黑色再现性的评价指数:

$$\Delta a^*b^* = \{(A1-A2)^2 + (B1-B2)^2\}^{1/2} \quad (C)$$

15 Δa^*b^* 值等于或小于 20 ($\Delta a^*b^* \leq 20$) 的情况评定为好(o), 而超过 20 ($\Delta a^*b^* > 20$) 的情况评定为差(x)。评定结果列在表 5 中。

表 5

	评定结果
实施例油墨组 1	○
比较例油墨组 1	×
比较例油墨组 2	×
比较例油墨组 3	×
比较例油墨组 4	×

表 5 表明，与用比较例油墨组 1~4 形成的黑色图像相比，用实施例油墨组 1 形成的黑色图像具有更高的密度，该密度接近于用实施例 7 油墨组合物形成的黑色图像密度。

如上所述，含有 C.I.颜料蓝 15:3 和 C.I.颜料蓝 15:4 中至少一种颜料的青色油墨组合物，含有至少一种选自 C.I.颜料红 122、209 和 C.I.颜料紫 19 的颜料的品红色油墨组合物、和含有至少一种选自 C.I.颜料黄 74、138、150 和 180 颜料的黄色油墨组合物，将这 3 种油墨组合物叠加可得到高密度的黑色图像。

本发明第 4 实施方案的油墨组合物含有至少一种着色剂和介质，在测定温度 24~26°C 内采用最大气泡压力法测定的动态表面张力中，气泡频率 10Hz 时的动态表面张力(σ_{10})和气泡频率 1Hz 时的动态表面张力(σ_1)差 $d(\sigma_{10}-\sigma_1)$ 满足下式(2):

$$0\text{mN/m} \leq d \leq 7\text{mN/m} \quad (2)$$

以下将说明测定动态表面张力使用的最大气泡压力法。

最大气泡压力法是一种测定表面张力的方法，该方法是在液体中插入细管，由细管前端产生气泡，从而在液体内形成液-气界面，当气泡内部与外部之间的压差达到最大时，即当气泡的半径等于细管半径 r 时，测定压差值(ΔP)，然后从该值求出表面张力(σ)。表面张力(σ)由下式(A)求出。

$$\sigma = \Delta P \cdot r / 2 \quad (A)$$

气泡频率是每单位时间产生的气泡数，通过改变气泡频率，可以求出从缓慢移动状态到快速移动状态的动态表面张力。通过求出从缓慢移动状态到快速移动状态的动态表面张力，可以评价液体动态性质的变化。

本实施方案的油墨组合物，可在记录材料上附着油墨组合物记录图像的

记录方法中采用，例如在喷墨记录法或用像笔之类的手写工具的记录方法等中采用。使用本实施方案的油墨组合物可稳定地得到高质量的记录图像。

在所述记录方法中，本实施方案的油墨组合物，优选用于喷墨记录方法。该喷墨记录方法通过向油墨组合物施加压力，使油墨组合物液滴排出，
5 这样的液滴附着在记录材料上记录图像。在喷墨记录法中，使用本实施方案的油墨组合物能达到稳定的排出，并稳定地提供高质量的记录图像。

在使用喷墨记录法记录图像的喷墨记录装置中，在连续排出油墨组合物液滴时，从安装在喷墨头中墨盒前端的排出口，不间断地产生油墨组合物新的表面，所以，油墨组合物快速移动，在快速移动状态，相当于动态
10 表面张力的约 10Hz 高频率时，动态表面张力的影响大。另一方面，在墨盒中，油墨组合物排出后，油墨槽通过毛细管作用提供油墨组合物，其供应量相当于排出所减少的体积，所以，油墨组合物运动缓慢，对与慢速运动动态表面张力对应的约 1Hz 低频率时的动态表面张力影响大。因此，由于高频率的动态表面张力和低频率的动态表面张力都对排出施加影响，所以
15 有必要考虑高频率的动态表面张力与低频率的动态表面张力的平衡，以便达到油墨组合物液滴稳定排出。另外，通过油墨组合物液滴附着在记录材料上而记录图像时，油墨组合物在液滴落在记录材料上的瞬间快速移动，但之后逐渐变慢，当记录材料是吸收性记录材料时，油墨组合物慢慢渗透到记录材料中。即，由于油墨组合物的动态表面张力，从快速移动状态的
20 动态表面张力改变为慢速运动状态的动态表面张力，高频率的动态表面张力与低频率的动态表面张力之差加大，油墨组合物在记录材料上干燥时间加长，从而导致产生印迹或过分渗透，造成背面渗墨。

如上所述，本实施方案的油墨组合物设计成，在使用最大气泡压力法在测定温度 24~26℃ 内测定的动态表面张力中，气泡频率 10Hz 时的动态表面
25 张力(σ_{10})与气泡频率 1Hz 时的动态表面张力(σ_1)的差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ ，使满足上式(2)，即使高频率 10Hz 时的动态表面张力与低频率 1Hz 时的动态表面张力之差在一定范围内，所以，在喷墨记录法中，使用本实施方案的油墨组合物时，可以获得优良的排出稳定性，还能抑制记录材料出现印迹，从而提供高质量记录图像的油墨组合物。

30 以下将说明限制本实施方案油墨组合物设计范围的理由。

如果 σ_{10} 与 σ_1 之差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ 超过 7mN/m，高频率时的动态表面张力和

低频率时的动态表面张力的平衡变差，液滴则不能稳定排出。而且，记录材料上的干燥需要时间，并产生印迹，从而使图像质量变差。因此，选择等于或小于 7mN/m。

5 如果 σ_{10} 与 σ_1 之差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ 小于 0mN/m，低频率时的动态表面张力变高，油墨组合物对构成喷墨头的组件的润湿性降低，油墨组合物充填墨盒变得困难。因此，选择等于或大于 0mN/m。

气泡频率 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})和气泡频率 1Hz 的动态表面张力(σ_1)优选 20~70mN/m，更优选 20~50mN/m。

10 当 σ_{10} 和 σ_1 小于 20mN/m 时，往吸收性记录材料渗透的渗透性变得过高，所以，在吸收性记录材料上附着时，油墨组合物从落点向周围区域扩散，形成的图像轮廓不清晰。而当 σ_{10} 和 σ_1 超过 70mN/m 时，往吸收性记录材料渗透的渗透性变得过低，在吸收性记录材料上的干燥性降低。此外，油墨组合物和墨盒内壁的润湿性变差，阻碍了油墨组合物供应到墨盒中，油墨组合物难以填充至墨盒，所以，油墨组合物液滴不能稳定排出。此外，设
15 在墨盒前端的排出口中的油墨组合物新表面难以形成所希望的形状，即难以控制弯液面，从而油墨组合物液滴连续高速地排出成为不可能。因此，选择的范围是 20~70mN/m。

本实施方案的油墨组合物粘度，在 25℃时优选等于或小于 20mPa·s，更优选等于或小于 15mPa·s。25℃时粘度超过 20mPa·s 的油墨组合物，在用于喷墨记录法时，不能以油墨组合物液滴的形式稳定排出。因此，选择的
20 粘度范围是等于或小于 20mPa·s。

对于介质，可使用水或有机溶剂等。

该介质优选含有水。因而可以抑制在吸收性记录材料上出现印迹，并改进了干燥性。

25 油墨组合物中的水含量优选 30~95 重量%，更优选 30~85 重量%。当水含量小于 30 重量%时，油墨组合物中有机溶剂量过大，使溶于水或分散在水中的油墨添加剂在油墨组合物中稳定存在变得困难。此外，有机溶剂组分过量增加，会导致粘度明显增加，最终会超出油墨组合物的适当粘度范围。此外，当水含量超过 95 重量%时，会过度降低有机溶剂的量，从而
30 不能保持油墨组合物的润湿性。因此，其选择的范围是 30~95 重量%。

有机溶剂的具体实例，例如，可以举出酰胺类，如二甲基甲酰胺及二

甲基乙酰胺等；多元醇类，如聚乙二醇、聚丙二醇、乙二醇、二甘醇、硫二甘醇、丙二醇、三甘醇、1,5-戊二醇、1,4-丁二醇、1,2-己二醇、1,3-丙二醇、丙三醇及1,2,6-己三醇等；多元醇的醚类，如乙二醇醚类，像乙二醇一甲醚、乙二醇一丁醚、二甘醇一甲醚、二甘醇一乙醚、三甘醇一丁醚、丙二醇一乙醚、四甘醇一甲醚及乙二醇一苯醚等；含硫化合物，如环丁砜或二甲亚砜等；含氮化合物，如2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮或 ϵ -己内酰胺等；含氧化合物，如 γ -丁内酯等；多官能化合物，如二甲基氨基乙醇、二乙基氨基乙醇、三乙醇胺及吗啉等，但有机溶剂并不局限于这些实例。这些有机溶剂可单独使用，或两种或多种混合使用。

10 在这些有机溶剂中，优选使用乙二醇醚类或多元醇类，因为这样的溶剂具有低的蒸汽压，当油墨组合物中含有这样的溶剂时，得到了润湿性，从而改善排出的稳定性，所以，介质优选含有至少一种乙二醇醚类和多元醇类。在乙二醇醚类和多元醇类中，作为乙二醇醚类的二甘醇一丁醚、丙二醇一丁醚、三甘醇一丁醚或四甘醇一丁醚，或者作为多元醇类的丙三醇、15 1,2-己二醇或1,5-戊二醇，因为它们在25℃时的蒸汽压为0.05毫米汞柱或更低，并具有优良的润湿作用，所以，采用它们作为介质是更优选的。

油墨组合物中有机溶剂含量优选3~70重量%，更优选3~50重量%。有机溶剂含量小于3重量%时，会导致油墨组合物干燥迅速，难以保持湿润性。而当有机溶剂的含量超过70重量%时，水溶性或水分散性添加剂在油墨组合物中不能稳定地存在。此外，取决于所用有机溶剂的种类，粘度的增加明显，并超出油墨组合物适当粘度范围。因此，选择的范围是3~70重量%。但是，当油墨组合物含有水作为主要组分时，油墨组合物中有机溶剂含量优选3~40重量%，更优选3~30重量%。尽管取决于使用着色剂的种类，但当油墨组合物含有水作为主要组分、并且有机溶剂含量超过40重量%时，会导致所得到的记录图像的印刷质量下降，油墨组合物的干燥时间25 延长。因此，选择范围是3~40重量%。

着色剂可以采用染料、颜料或其混合物。染料或颜料可以是含有染料或颜料的物质或在其上附着染料或颜料的物质。

在着色剂中使用染料时可抑制堵塞的发生，从而改进排出的稳定性。30 在着色剂中采用颜料时还可获得耐光性和抗水性优良的记录图像。

为了在彩色喷墨记录法中重现各种色彩，使用了3种颜色的油墨组合物，

它们是青色(缩写为 C)、品红色(缩写为 M)和黄色(缩写为 Y),通过这些油墨组合物的混合表现各种色彩。但是,由于通过3种色彩混合而难以重现黑色,因此,通常使用黑色(缩写为 B)油墨组合物来表现黑色。通过改变含有的着色剂的颜色,可以获得青色、品红色、黄色或黑色的油墨组合物。

- 5 对染料没有特别的限制,但当油墨组合物含有水时,使用像酸性染料、直接染料、活性染料或食用染料之类的水溶性染料是优选的。在这些水溶性染料中,优选使用抗水性、耐光性或安全性优良的染料。

染料的具体实例可以举出以下染料,但染料并不局限于这些实例。在以下实例中,用比色指数(简称 C.I.)号码表示染料。

- 10 可在青色油墨组合物中使用的染料,例如,可以举出酸性染料,如 C.I.酸性蓝 7、9、29、45、92 和 249;直接染料,如 C.I.直接蓝 1、2、6、15、22、25、71、76、79、86、90、98、163、165、199 和 202;活性染料,如 C.I.活性蓝 1、2、7、14、15、23、32、38、41、63、80 和 95。在这些染料中,优选至少使用一种选自 C.I.酸性蓝 7 和 9、和 C.I.直接蓝 199 的染料。

- 15 作为品红色油墨组合物中使用的染料,例如,可以举出酸性染料,如 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 和 289;直接染料,如 C.I.直接红 1、4、9、13、17、20、28、31、39、80、81、83、89、225 和 227, C.I.直接橙 26、29、62 和 102;活性染料,如 C.I.活性红 1、14、17、25、
20 26、32、37、44、46、55、58、60、66、74、79、96、97、141、147、180 和 181 等。在这些染料中,优选至少使用一种选自 C.I.酸性红 52 和 289、和 C.I.活性红 58、141 和 180 的染料。

- 作为黄色油墨组合物中使用的染料,例如,可以举出酸性染料,如 C.I.酸性黄 1、7、17、23、42、44、79 和 142;直接染料,如 C.I.直接黄 1、12、
25 24、26、33、44、50、86、120、132、142 和 144;活性染料,如 C.I.活性黄 1、5、11、13、14、20、21、22、25、40、47、51、55、65 和 67。在这些染料中,优选至少使用一种选自 C.I.酸性黄 17 和 23、和 C.I.直接黄 86 的染料。

- 作为黑色油墨组合物中使用的染料,例如,可以举出食用染料,如 C.I.食品黑 2;直接染料,如 C.I.直接黑 19、22、32、38、51、56、71、74、75、
30 77、154、168 和 171;活性染料,如 C.I.活性黑 3、4、7、11、12 和 17 等。在这些染料中,优选至少使用一种 C.I.食用黑 2 和 C.I.直接黑 154。

在正常温度下，在稳定的可溶范围内使用这些染料。由于每种染料这样的范围各不相同，因此，油墨组合中染料含量没有特别限定，但优选0.1~10重量%。

至于颜料，可使用任何一种在溶液中可分散的颜料，但使用耐光性和抗水性优良的颜料是优选的。

颜料的具体实例包括以下颜料，但颜料并不局限于这些实例。在以下实例中，用染料的比色指数(C.I.)号码表示。

作为青色油墨组合中使用的颜料，例如，可以举出 C.I.颜料蓝 1、2、15、16、17、21、22、60 和 64 等。

10 作为品红色油墨组合中使用的颜料，例如，可以举出 C.I.颜料红 2、3、5、16、23、31、49、57、63、122 和 209、和 C.I.颜料紫 19 等。

作为黄色油墨组合中使用的颜料，例如，可以举出 C.I.颜料黄 1、2、3、5、12、74、138、150 和 180 等。

15 作为黑色油墨组合中使用的颜料，例如，可以举出炭黑，例如槽法炭黑、炉黑、热炭黑或灯黑等。

在这些颜料中，在青色油墨组合中优选使用 C.I.颜料蓝 15:3 和 C.I.颜料蓝 15:4 中至少一种。对于品红色油墨组合，优选至少使用一种选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 的颜料。而对于黄色油墨组合，优选至少使用一种选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 的颜料。对于黑色油墨组合，优选至少使用一种选自上述炭黑的颜料。使用这些颜料可获得一种油墨组合，它能生成青色、品红色、黄色或黑色的优质记录图像。

25 将使用这些优选颜料的青色、品红色和黄色 3 色油墨组合物叠加，即采用 C.I.颜料蓝 15:3 和 C.I.颜料蓝 15:4 中的至少一种颜料的青色油墨组合物；采用至少一种选自 C.I.颜料红 122、C.I.颜料红 209 和 C.I.颜料紫 19 的品红色油墨组合物；和采用至少一种选自 C.I.颜料黄 74、C.I.颜料黄 138、C.I.颜料黄 150 和 C.I.颜料黄 180 的黄色油墨组合物，可以获得高密度的黑色记录图像，该图像接近于用黑色油墨组合物形成的记录图像。即，含有上述 3 种油墨组合物的油墨组提供了优良的色彩平衡。因此，使用含有这 3 30 种油墨组合物的油墨组，或 4 种油墨组合物的油墨组即这 3 种油墨组合物和一种使用炭黑的黑色油墨组合物的油墨组，可以表现各种色彩，从而可

以提供发色性优良的彩色记录图像。

当该油墨组合物含有水时，颜料优选含有一种或多种选自例如羧基、羟基、氨基和磺酸基的亲水基团。这样的亲水基团可通过化学改性直接加到颜料表面上，或用含有这样亲水基团的聚合物覆盖颜料表面而加到颜料表面上，从而获得亲水性。这样的亲水基团还可以是盐的形式。

含有亲水基团的颜料可稳定分散在含水的油墨组合物中。因此，在着色剂中使用有亲水基团的颜料，可以抑制堵塞的发生，从而不损伤排出稳定性而获得耐光性和抗水性优良的记录图像。

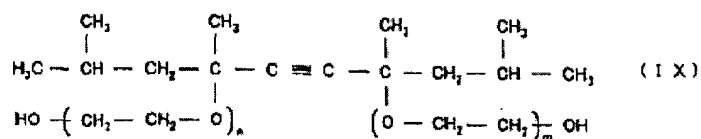
在常温下在稳定可分散范围内使用这些颜料。由于每种染料这样的范围各不相同，所以，油墨组合物中颜料含量没有特别限定，但优选 0.1 ~ 10 重量%。

该实施方案的油墨组合物优选还含有表面活性剂。因此，可以容易的控制油墨组合物的动态表面张力，其中包括气泡频率 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})和气泡频率 1Hz 的动态表面张力(σ_1)。

表面活性剂可以是非离子类表面活性剂、阴离子类表面活性剂、阳离子类表面活性剂或两性离子表面活性剂的任何 1 种。根据油墨组合物中含有的电解质种类选择表面活性剂类型，如非离子类、阳离子类及阴离子类表面活性剂。例如，如果油墨组合物含有阴离子性物质，则使用非离子类或阴离子类表面活性剂。这样的表面活性剂可以混合使用。在这种情况下，表面活性剂的种类，例如非离子类、阴离子类或阳离子类表面活性剂，可以相同或不同。

在这些表面活性剂中，非离子类表面活性剂是优选的，因为它不易受到共存电解质的影响，可使气泡频率 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})和气泡频率 1Hz 的动态表面张力(σ_1)之差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ 保持在一定范围内，而不管油墨组合物是否添加了电解质。

非离子类表面活性剂的具体实例，可以举出以下列通式(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII)和(XIV)表示的表面活性剂等，但非离子类表面活性剂并不受到这些实例的限制。



表面活性剂的作用,使由表面活性剂控制的气泡频率 10Hz 的动态表面张力和气泡频率 1Hz 的动态表面张力保持基本恒定的值,从而获得具有均匀性能的油墨组合物。

5 尽管各种表面活性剂的临界胶束浓度不同,但任何非离子类表面活性剂、阴离子类表面活性剂、阳离子类表面活性剂和两性离子表面活性剂的临界胶束浓度在 25℃是约 0.001~3 重量%。

当着色剂中使用颜料时,本实施方案的油墨组合物优选含有粘结剂树脂。粘结剂树脂的存在可防止颜料从记录材料上剥离。

10 作为粘结剂树脂,可使用一种或多种选自聚酯树脂、丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物树脂和聚酯-丙烯酸共聚物树脂的树脂。

除了着色剂、介质、表面活性剂和粘结剂树脂以外,本实施方案的油墨组合物可进一步含有其他添加剂,如防霉剂、pH 值调节剂、螯合剂、防锈剂或紫外线吸收剂。

对于防霉剂,使用脱氢乙酸钠、苯甲酸钠或山梨酸钠等是优选的。

15 对于 pH 调节剂,使用三乙醇胺、氢氧化钠、碳酸钠、硝酸钠或硝酸钾等是优选的。

20 例如,使用 0.5~15 重量%着色剂、3~70 重量%有机溶剂、29~95 重量%水和 0.001~5 重量%表面活性剂可获得一种油墨组合物,它含有至少一种着色剂和介质,并且其中在通过最大气泡压力法在温度 24~26℃测定的动态表面张力中,气泡频率 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})和气泡频率 1Hz 的动态表面张力(σ_1)满足式(2)的差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ 。

25 本发明第 4 实施方案的油墨组合物用于图 1~3 所示喷墨头 1。由于油墨槽 50 储存了上述第 4 实施方案的油墨组合物 60a,这样的油墨组合物 60a 供给墨盒 40,并从排出口 31 以液滴状排出,所以,本实施方案的喷墨头 1 可稳定地从排出口 31 排出油墨组合物 60a 液滴。这样的喷墨头可实现具有高可靠性的压电式喷墨记录装置,可稳定提供高质量的记录图像。

30 本发明第 4 实施方案的油墨组合物用于图 4~6 所示喷墨头 2。与第 2 实施方案的喷墨头 1 相同,由于油墨槽 50 储存了第 4 实施方案的油墨组合物 60a,而这样的油墨组合物 60a 供给墨盒 40,并从排出口 31 以液滴 61a 的形式排出,因此,本实施方案的喷墨头 2 可从排出口 31 稳定地排出油墨组合物 60a 液滴 61a。这样的喷墨头可实现具有高可靠性的热喷墨式喷墨记

录装置，并能稳定提供高质量记录图像。

实施例

以下将通过实施例更详细地阐明本发明，但本发明并不受这些实施例的限制。在这些实施例中，图像记录有时称作打印或印刷。

<油墨组合物>

在制备油墨组合物时，如表 6 所示把着色剂、有机溶剂和表面活性剂的种类和含量，以及粘结剂树脂和水的含量进行改变，以获得实施例 8~14 的油墨组合物，其中气泡频率 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})和气泡频率 1Hz 的动态表面张力(σ_1)具有满足式(2)的差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ ，以及比较例 5~8 的油墨组合物，其中 d 不满足式(2)。在表 6 中，各栏值的单位用重量份表示，实施例 8~14 和比较例 5~8 的各个油墨组合物总量分别是 100 重量份。此外，在表 6 中，TEGBE 表示三甘醇一丁醚；PEG400 表示分子量 400 的聚乙二醇；通式(IX)表示用通式(IX)表示的表面活性剂；通式(X)表示用通式(X)表示的表面活性剂；通式(XI)表示用通式(XI)表示的表面活性剂；通式(XII)表示用通式(XII)表示的表面活性剂；通式(XIII)表示用通式(XIII)表示的表面活性剂；氟类表面活性剂 1 表示用化学式(XV)表示的表面活性剂；氟类表面活性剂 2 表示用化学式(XVI)表示的表面活性剂。油墨组合物中表面活性剂浓度等于或高于实施例 8~14 和比较例 5~7 中临界胶束浓度，但小于比较例 8 的临界胶束浓度。



在气泡频率 0.5~35Hz 时，用表面张力计(BP-4: 由 Kyowa Kaimen Kagaku Co.生产)测定实施例 8~14 和比较例 5~8 的动态表面张力。

表 7 示出实施例 8~14 和比较例 5~8 的油墨组合物在气泡频率 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})和在气泡频率 1Hz 的动态表面张力(σ_1)之差 $d(\text{mN/m})(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ 和此时的测定温度($^{\circ}\text{C}$)。

表 6

组合物		实施例						比较例				
		8	9	10	11	12	13	14	5	6	7	8
染料	C.I.直接蓝 199	2.5										
	C.I.颜料蓝 15:3		3									
	C.I.颜料蓝 15:4			3								
	C.I.颜料红 122				5							
	C.I.颜料黄 74					4						
	C.I.颜料黄 180						4					
	炭黑							5				5
	C.I.颜料蓝 17								2			
	C.I.颜料红 58									3		
	C.I.颜料黄 13										2	
	二甘醇	8	8	8	5	5	8	8	2	5	20	10
	丙三醇	5	7	8	10	8	8	9	5	5	17	10
	1,5-戊二醇			2	5	2	2	5		2	18	5
	TEGBE	8	8	8	5	5	3	6	4			8
	PEG400		1						10	15	15	10
	通式(IX) (m+n=10)		1	1								
	通式(X) (k=11~13,l=15)			1				1.0				0.001
	通式(XI) (h+i=9~11,j=9)				1.5							
	通式(XII) (w+z=9~11,x=9,y=5)					1.5						
	通式(XIII) (p=12,q=8,r=4)						1					
	氟类表面活性剂 1								1			
	氟类表面活性剂 2									1.5	1	
粘结剂树脂	聚酯树脂	无	1	1.5	2	1	1.5	1	1	1.5	2	2
水		R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R

R: 余量

表 7

	在 10Hz 的动态表面 张力 σ_{10} (mN/m)	在 1Hz 的动态表面张 力 σ_1 (mN/m)	d(mN/m)	测定温度 (°C)
实施例 8	31.9	26.7	5.2	25.3 ~ 25.7
实施例 9	31.9	26.7	5.2	25.2 ~ 25.6
实施例 10	34.5	29.5	5	24.9 ~ 25.3
实施例 11	34.7	29.6	5.1	24.7 ~ 25.2
实施例 12	34.4	29.1	5.3	24.8 ~ 25.2
实施例 13	34.8	29.7	5.1	25.0 ~ 25.4
实施例 14	34.6	29.5	5.1	25.3 ~ 25.7
比较例 5	31.4	24.3	7.1	25.1 ~ 25.6
比较例 6	29.5	22.0	7.5	25.1 ~ 25.6
比较例 7	29.5	22.2	7.3	25.0 ~ 25.5
比较例 8	38.9	25.5	13.4	24.8 ~ 25.2

按照如下方式评价所获得实施例 8 ~ 14 和比较例 5 ~ 8 油墨组合物在用于喷墨记录方法时的排出稳定性和所得到记录图像的图像质量。

5 <排出稳定性>

把得到的实施例 8 ~ 14 和比较例 5 ~ 8 的油墨组合物分别填充至喷墨记录装置的油墨槽中, 该喷墨记录装置是市售喷墨记录装置(AJ2000: 由 Sharp Kabushiki Kaisha 生产)经改造得到的, 以致可以安装如图 1 所示的喷墨头 1, 以 A4 纸每分钟 7 页的打印速度, 以打印密度 5%连续在 Sharp Kabushiki Kaisha 生产的普通复印纸(商品名: SF4AM3)上打印。在该试验中, 当油墨槽空了时再填充油墨组合物, 连续打印直到因油墨组合物液滴不能从喷嘴排出而不能打印为止, 计数直到这一刻完全打印的纸数量, 求出可打印纸数, 作为评价排出稳定性的指数。如果可打印纸数超过 200, 评定为好(O), 如果数量是 150 ~ 200, 评定为较好(Δ), 如果少于 150, 评定为差(X)。

15 <图像质量>

此外, 把得到的实施例 8 ~ 14 和比较例 5 ~ 8 的油墨组合物分别填充至

喷墨记录装置的油墨槽中，该喷墨记录装置是市售喷墨记录装置(AJ2000：由 Sharp Kabushiki Kaisha 生产)经改造得到的，以致可以安装图 1 所示喷墨头 1，在 Sharp Kabushiki Kaisha 生产的普通复印纸(商品名：SF4AM3)上打印特定的图案，以获得用于评价的图像。把评价的图像放置一天，图案线宽设定为 100，测定各个评价图像的图案线宽相对值，作为评价图像质量的指数。如果相对线宽小于 150 而且几乎没有印迹，结果就评为好(○)；如果相对线宽为 150~250，有若干印迹，评定为较好(△)；如果相对线宽超过 250，并有大量印迹，则评为差(x)。

以上评价结果列在表 8 中。

10

表 8

	实施例							比较例			
	8	9	10	11	12	13	14	5	6	7	8
排出稳定性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△
图像质量	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

在实施例 8~14 的油墨组合物中，其中气泡频率 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})与气泡频率 1Hz 的动态表面张力(σ_1)之差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ 满足式(2)，其排出稳定性和图像质量都好。另一方面，在比较例 5~8 的油墨组合物中，它们的差 d 大于 7，而且超过了式(2)的范围，排出稳定性和图像质量为差或较好。

如上所述，如此设计使气泡频率 10Hz 的动态表面张力(σ_{10})与气泡频率 1Hz 的动态表面张力(σ_1)之差 $d(=\sigma_{10}-\sigma_1)$ 满足式(2)，有可能获得一种用于喷墨记录方法的油墨组合物，该组合物显示出优良的排出稳定性，并抑制记录材料上出现印迹，提供高质量记录图像。

20

<油墨组>

如表 9 所示，把实施例 9~13 和比较例 5~7 的油墨组合物混合起来作为青色、品红色和黄色的油墨组合物，以得到含有 C.I. 颜料蓝 15:3 和 C.I. 颜料蓝 15:4 中的至少一种颜料的青色油墨组合物，含有至少一种选自 C.I. 颜料红 122、209 和 C.I. 颜料紫 19 颜料的品红色油墨组合物，含有至少一种选自 C.I. 颜料黄 74、138、150 和 180 颜料的黄色油墨组合物而构成实施例油墨组 2；制得比较例油墨组 5~7，其中青色、品红色和黄色油墨组合物

中的任何一种颜料不同于上述颜料；制得比较例油墨组 8，其中所有的青色、品红色和黄色油墨组合物含有的颜料不同于上述颜料。

表 9

	青色	品红色	黄色
实施例油墨组 2	实施例 9 C.I.颜料蓝 15:3	实施例 11 C.I.颜料红 122	实施例 12 C.I.颜料黄 74
比较例油墨组 5	比较例 5 C.I.颜料蓝 17	实施例 11 C.I.颜料红 122	实施例 13 C.I.颜料黄 180
比较例油墨组 6	实施例 10 C.I.颜料蓝 15:4	比较例 6 C.I.颜料红 58	实施例 13 C.I.颜料黄 180
比较例油墨组 7	实施例 10 C.I.颜料蓝 15:4	实施例 11 C.I.颜料红 122	比较例 7 C.I.颜料黄 13
比较例油墨组 8	比较例 5 C.I.颜料蓝 17	比较例 6 C.I.颜料红 58	比较例 7 C.I.颜料黄 13

5

分别采用所得到的实施例油墨组 2 和比较例油墨组 5~8，并用喷墨记录装置，该喷墨记录装置是市售喷墨记录装置(AJ2000: 由 Sharp Kabushiki Kaisha 生产)经改造得到的，以青色、品红色和黄色油墨组合物 1:1:1 的打印比率，在蜡光纸(商品名: AJ-K4AG)上打印，从而形成黑色图像。此外，用

10 实施例 14 的油墨组合物作为黑色油墨组合物，以获得相同的图像。

用分光光度计(X-Rite 938: 由 X-Rite Inc.生产)测定每个所得到的黑色图像，得到 L*a*b*色系(CIE: 1976)中的亮度指数 L*和色度指数 a*、b*。

按如下方法评价试验结果。在用实施例 14 油墨组合物形成的黑色图像中，色度指数 a*和 b*分别取作 A1 和 B1，在用实施例油墨组 2 和比较例油墨组 5~8 形成的黑色图像中，色度指数 a*和 b*分别取作 A2 和 B2，求出

15 用下式(C)表示的 Δa^*b^* 值，作为黑色再现性的评价指标：

$$\Delta a^*b^* = \{(A1-A2)^2 + (B1-B2)^2\}^{1/2} \quad (C)$$

Δa^*b^* 值等于或小于 20 ($\Delta a^*b^* \leq 20$) 的情况评定为好 (○)，而超过 20 ($\Delta a^*b^* > 20$) 的情况评定为差 (×)。评定结果列在表 10 中。

表 10

	评定结果
实施例油墨组 2	○
比较例油墨组 5	×
比较例油墨组 6	×
比较例油墨组 7	×
比较例油墨组 8	×

表 10 表明，与比较例油墨组 5~8 中分别含有的 3 种油墨组合物叠加所形成黑色图像相比，实施例油墨组 2 中含有的 3 种油墨组合物叠加所形成的黑色图像具有更高密度，该密度接近于用实施例 14 油墨组合物所形成的黑色图像的密度。因此，可以断定，与比较例油墨组 5~8 相比，实施例油墨组 2 具有更好的黑色再现性和优良的色彩平衡性。

如上所述，把含有 C.I.颜料蓝 15:3 和 C.I.颜料蓝 15:4 中的至少一种颜料的青色油墨组合物、含有至少一种选自 C.I.颜料红 122、209 和 C.I.颜料紫 19 颜料的品红色油墨组合物、和含有至少一种选自 C.I.颜料黄 74、138、150 和 180 颜料的黄色油墨组合物加以叠加，可以得到具有优良色彩平衡的油墨组。

在不脱离本发明精神或基本特征的前提下，可用其他方式具体实施。因此，可认为这些方案在各个方面都是说明性的而不是限制性的，本发明的范围是由权利要求书而不是由上述说明书指明的，因此，属于权利要求书范围内的所有变化都包括在本发明范围中。

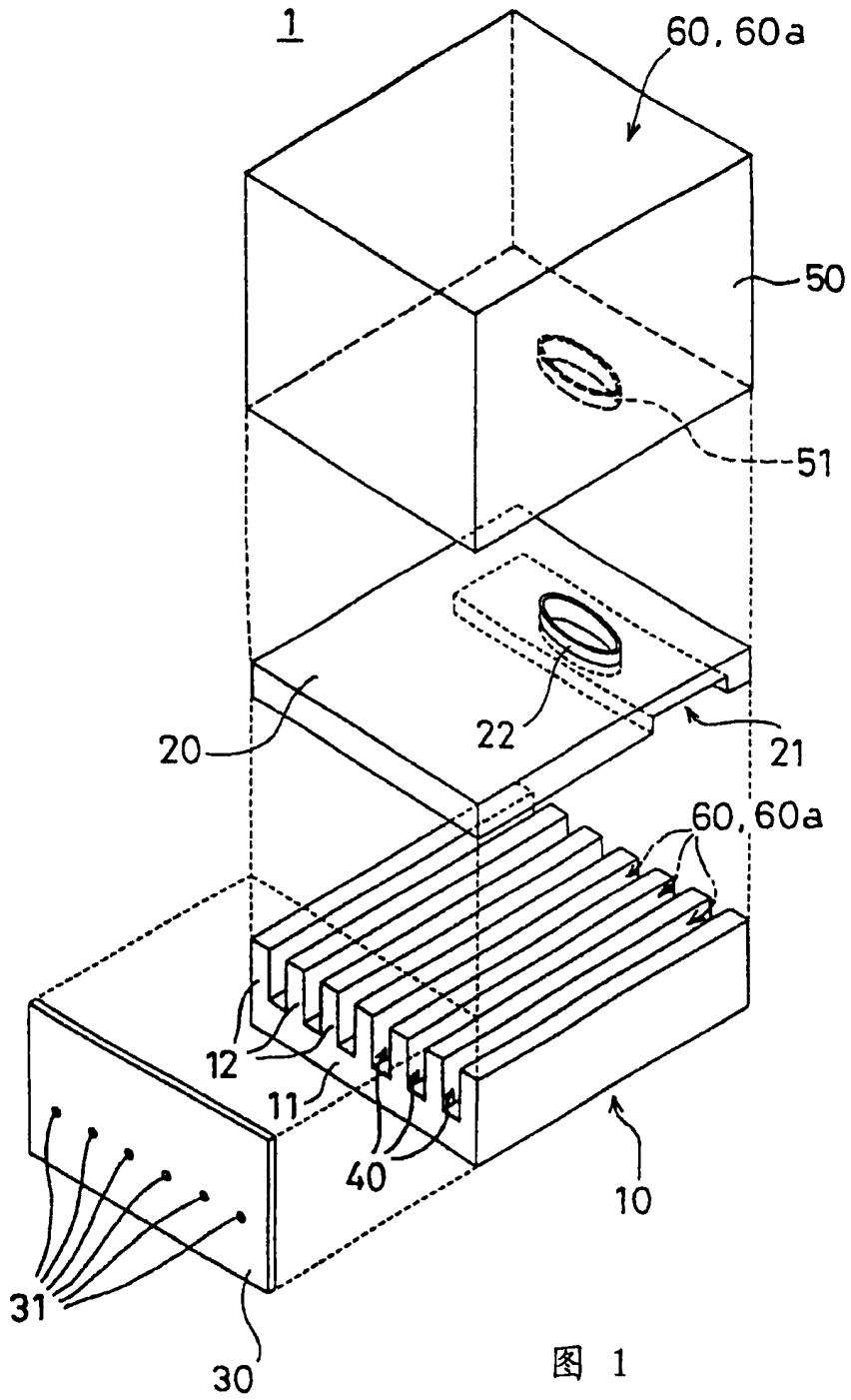


图 1

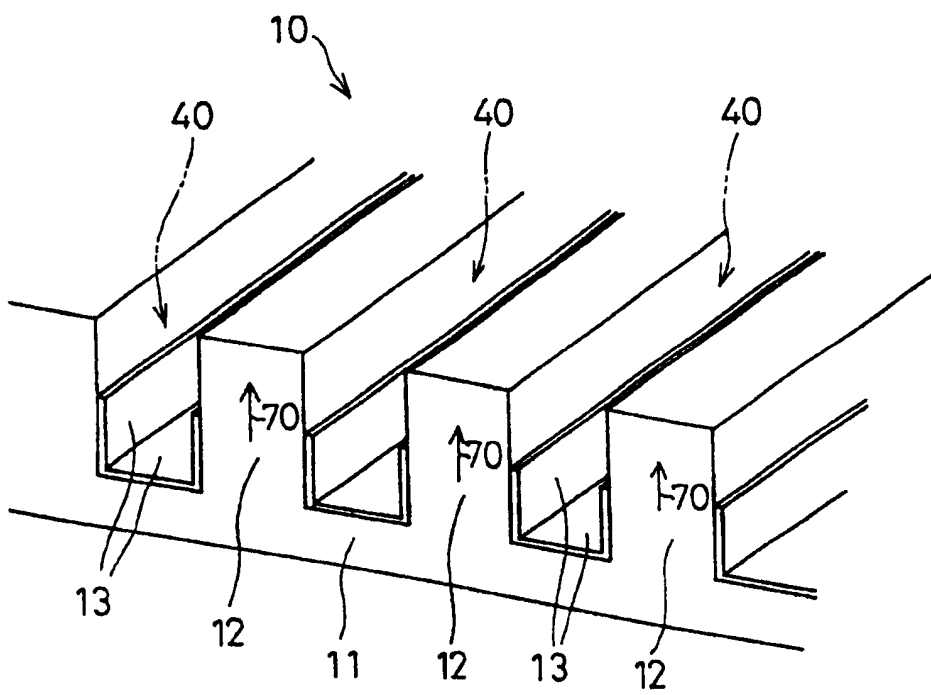


图 2

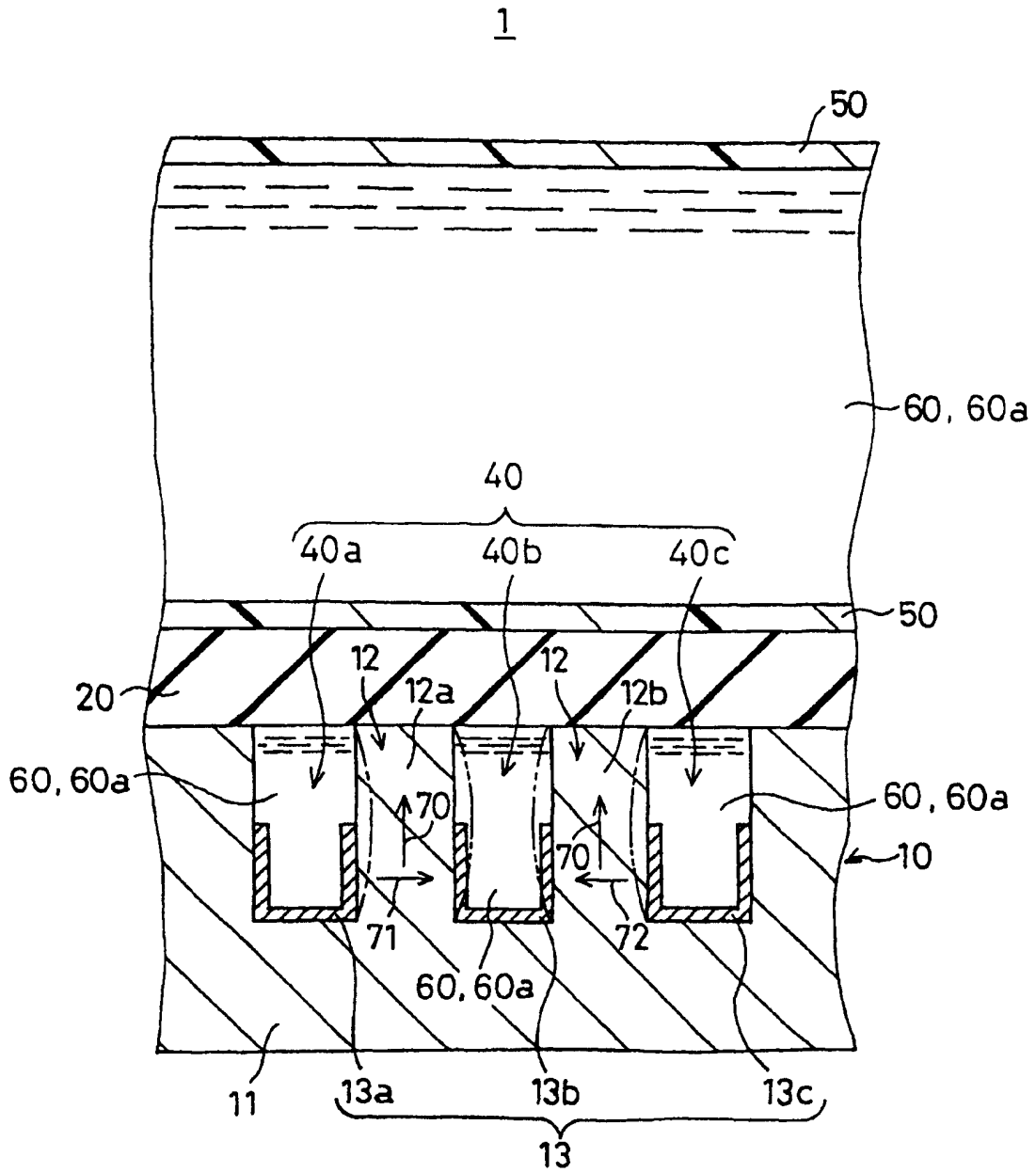


图 3

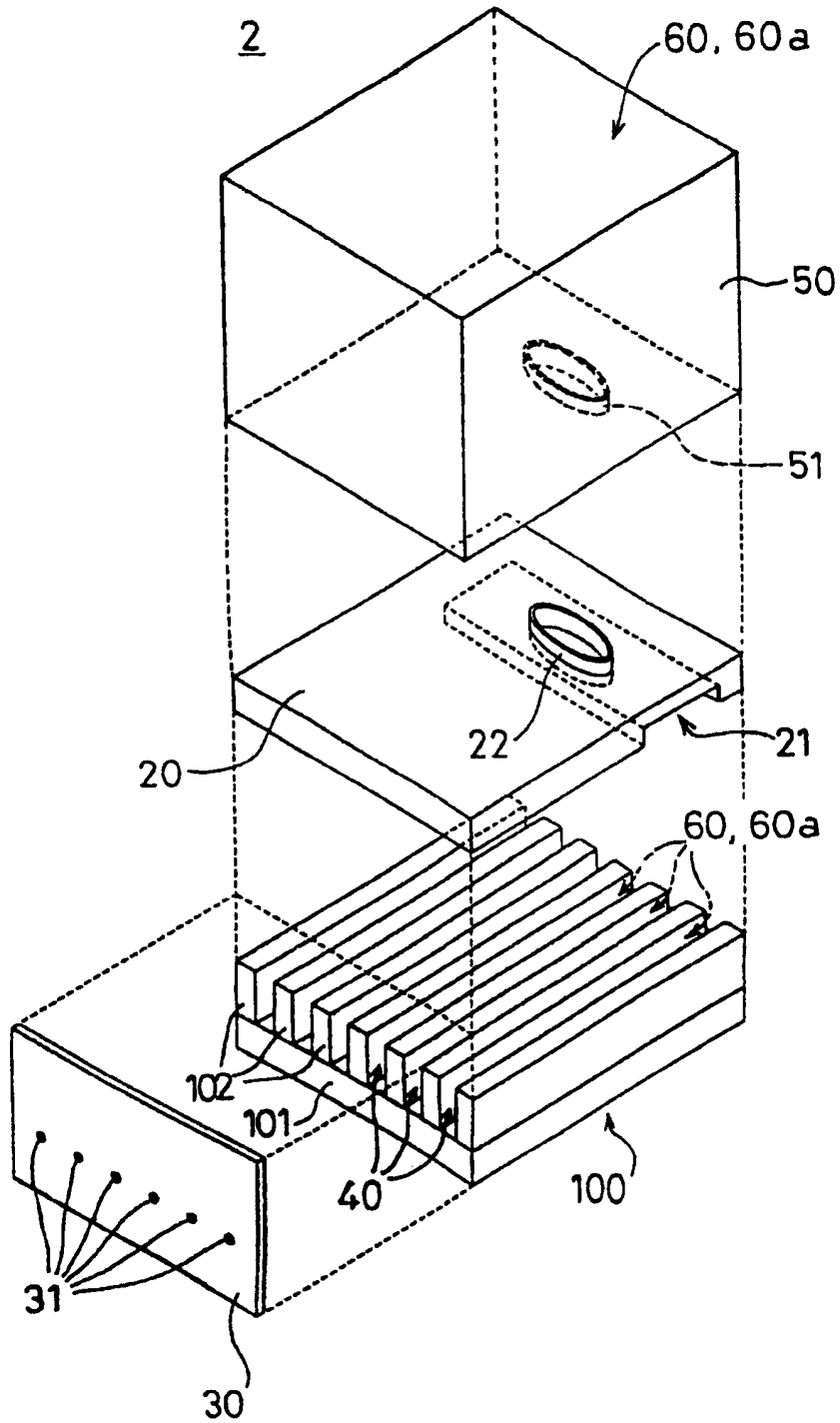


图 4

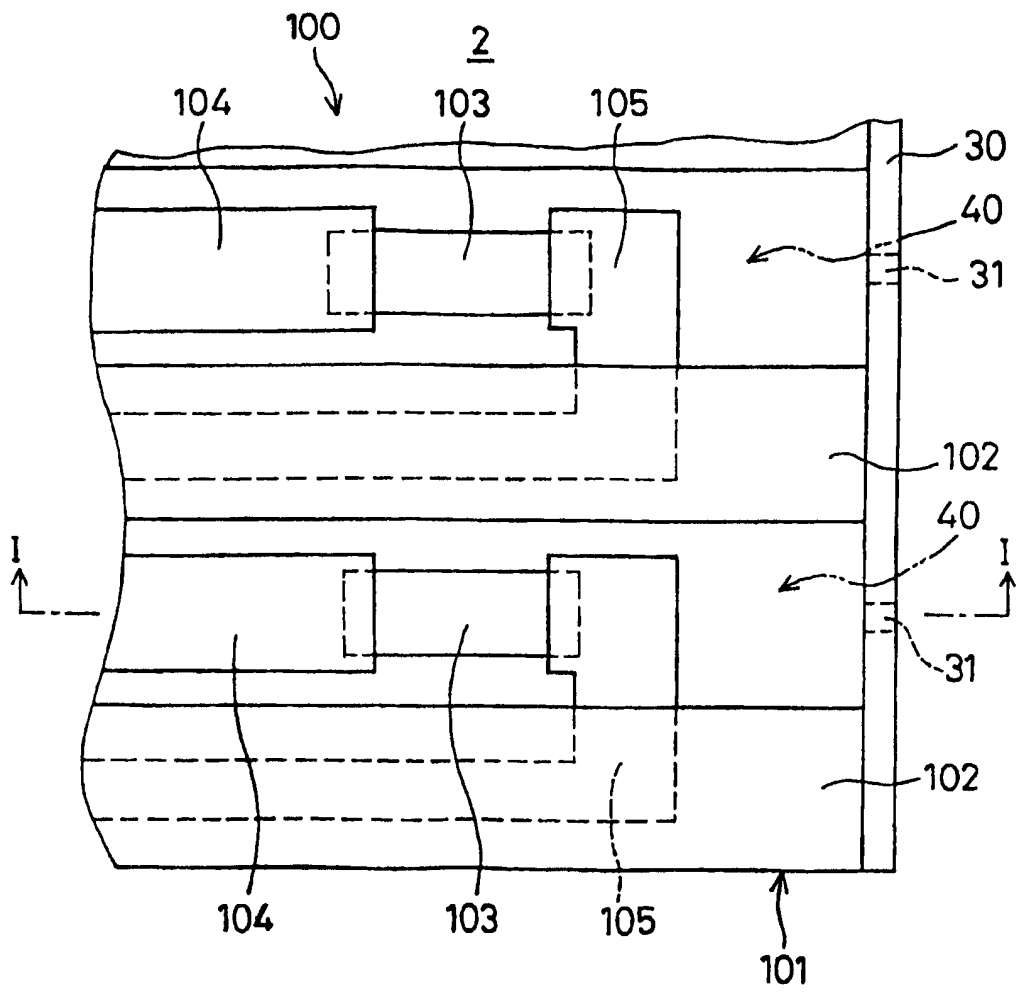


图 5

2

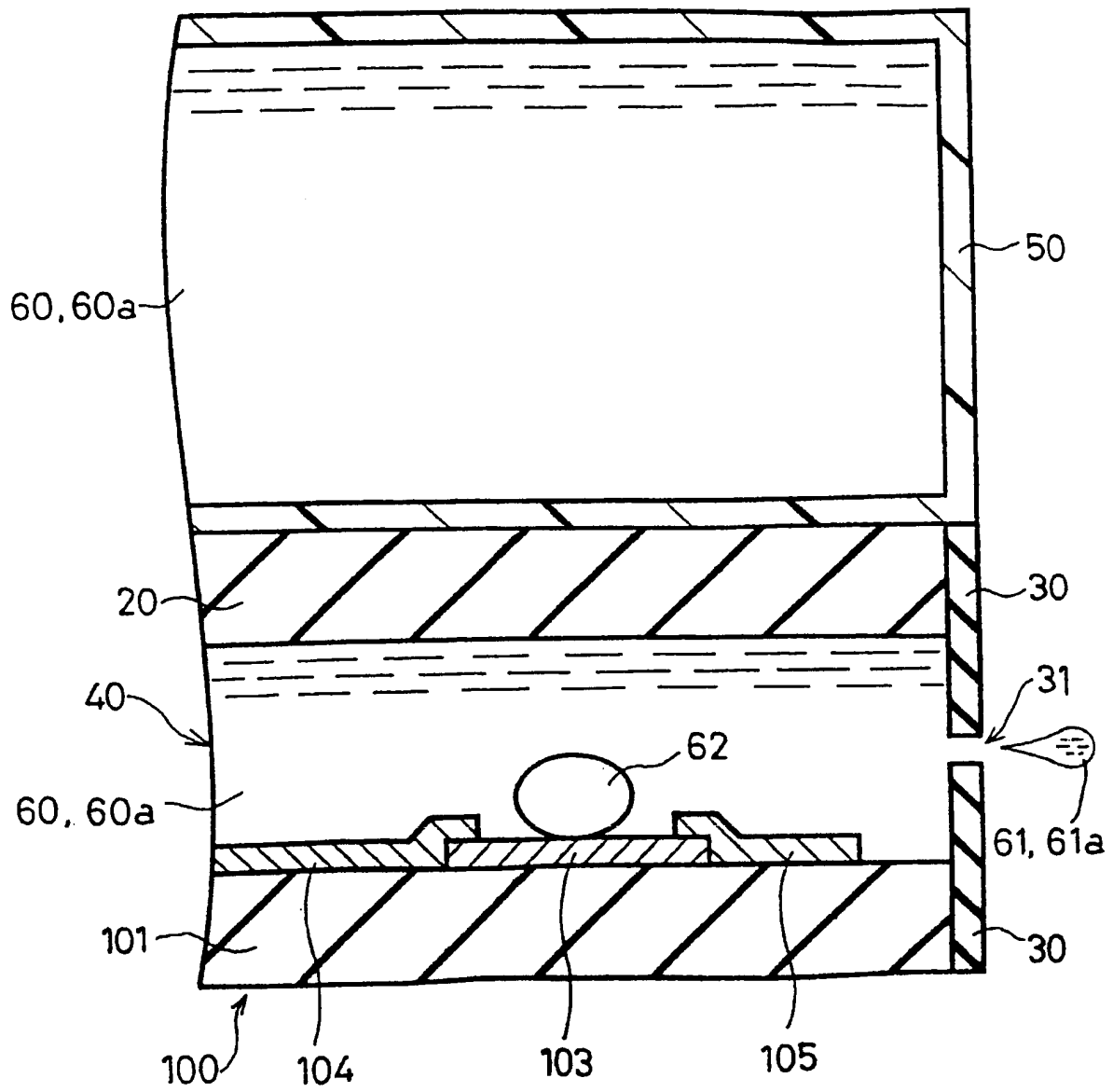


图 6