

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 11/02

B41J 2/01



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94119548.1

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1154705C

[22] 申请日 1994. 12. 20 [21] 申请号 94119548. 1

[30] 优先权

[32] 1993. 12. 20 [33] JP [31] 319988/1993

[32] 1993. 12. 20 [33] JP [31] 320019/1993

[32] 1994. 7. 8 [33] JP [31] 179764/1994

[32] 1994. 11. 18 [33] JP [31] 285257/1994

[32] 1994. 11. 18 [33] JP [31] 285400/1994

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 仓林丰 村井启一 城田胜浩

高桥胜彦

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 5 页 说明书 88 页 附图 4 页

[54] 发明名称 液体组合物和油墨系统,使用它们的
成像方法和设备

[57] 摘要

本发明公开了一种包括一种阳离子型物质的无色或浅色液体组合物,其中液体组合物含有一种阳离子型物质和一种非离子型聚物质相组合。

ISSN 1008-4274

1. 一种与含阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨一起用于喷墨成像工艺的液体组合物，该液体组合物包括重量份混合比为 10:1 - 1:10 的第一物质和第二物质，按喷墨喷射法通过喷墨头的喷孔喷射，该液体组合物通过与油墨接触，使油墨中的阴离子染料或阴离子化合物凝结，其中 (a) 第一物质是阳离子物质和第二物质是非离子型聚合物质，以 GPC 方法测定，该阳离子物质的重均分子量为至多 1000，非离子型聚合物的重均分子量至少 2000，或 (b) 第一物质是阳离子低聚物和第二物质是非离子型聚合物质，以及该阳离子低聚物具有其峰值出现在不高于 1000 的分子量范围内的分子量分布，和以 GPC 方法测试，非离子型聚合物质的重均分子量至少为 2000。

2. 根据权利要求 1 的液体组合物，其中第一物质和第二物质的含量占总重量的 0.05 - 20%。

3. 根据权利要求 1 的液体组合物，其中阳离子物质是表面活性剂。

4. 根据权利要求 1 的液体组合物，其中阳离子物质的重均分子量为 100 - 700。

5. 根据权利要求 1 的液体组合物，其中液体组合物的 pH 为 3 - 12。

6. 根据权利要求 5 的液体组合物，其中 pH 为 3 - 8。

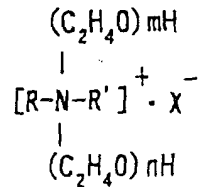
7. 根据权利要求 1 的液体组合物，其中该液体组合物基本不

含任何着色物质。

8. 根据权利要求1的液体组合物，其中非离子型聚合物质的重均分子量至少为2000，但不高于10000。

9. 根据权利要求1的液体组合物，其中阳离子低聚物选自聚乙烯胺、聚烯丙胺、聚乙烯吡啶、聚乙烯亚胺及其盐酸盐、乙酸盐和硫酸盐。

10. 根据权利要求1的液体组合物，其中阳离子低聚物选自具有如下结构的聚氧乙烯衍生物的季节铵盐：



式中R和R'各自代表烷基或苄基， $m+n$ 为2-10的整数， X^- 代表 Br^- 、 Cl^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 。

11. 一种油墨系统，包括相结合的至少一种含阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨和权利要求1-10任一项的液体组合物，所述油墨选自黄色、品红、青色、黑色、红色、蓝色和绿色油墨。

12. 权利要求11的油墨系统，其中该油墨还含有阴离子化合物。

13. 权利要求11的油墨系统，其中该阴离子染料是具有阴离子基团的水溶性染料。

14. 权利要求11的油墨系统，其中所述阴离子化合物是颜料分散体。

15. 权利要求 11 的油墨系统，其中所述油墨 pH 为 7-10。

16. 一种油墨系统，包括相结合的黄、品红和青色三种油墨以及权利要求 1-10 任一项所述的液体组合物，每一种油墨含有一种阴离子染料或阴离子化合物和一种颜料。

17. 权利要求 16 的油墨系统，其中至少一种油墨另外含有一种阴离子化合物。

18. 权利要求 16 的油墨系统，其中所述阴离子染料是具有阴离子基团的水溶性染料。

19. 权利要求 16 的油墨系统，其中所述阴离子化合物是颜料分散体。

20. 权利要求 16 的油墨系统，其中油墨的 pH 是 7-10。

21. 一种油墨系统，包括黄、品红、青和黑色四种油墨与权利要求 1-10 任一项的液体组合物，每一种油墨含有一种阴离子染料或阴离子化合物和一种颜料。

22. 权利要求 21 的油墨系统，其中至少一种油墨另外含有一种阴离子化合物。

23. 权利要求 21 的油墨系统，其中所述阴离子染料是具有阴离子基团的水溶性染料。

24. 权利要求 21 的油墨系统，其中所述阴离子化合物是颜料分散体。

25. 权利要求 21 的油墨系统，其中油墨的 pH 是 7-10。

26. 权利要求 11、16 和 21 任一项所述的油墨系统，其中所述阴离子化合物是重均分子量至少为 1000 的聚合物物质。

27. 权利要求 11、16 和 21 任一项所述的油墨系统，其中所

述阴离子化合物是一种表面活性剂。

28. 一种用于喷墨记录装置的记录单元，包括多个容器和分别用于喷射所述液体和油墨的记录头，容器之一含有权利要求 1-10 任一项所述的液体组合物，而另一容器含有包含阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨。

29. 用于连接喷墨打印装置的记录头的油墨盒，含有权利要求 1-10 任一项的液体组合物。

30. 一种成像方法，该方法包括 (a) 将权利要求 1-10 任一项所述的液体组合物涂覆到记录介质的至少一个成像区和 (b) 将包括阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨涂覆到记录介质上的所述成像区的步骤，进行步骤 (a) 和 (b) 以使所述液体组合物和油墨共存于所述成像区上。

31. 权利要求 30 的方法，其中步骤 (a) 和 (b) 至少之一按喷墨方法进行。

32. 权利要求 31 的方法，其中所述喷墨方法是一种即时打印型喷墨方法。

33. 权利要求 31 的方法，其中喷墨方法包括对油墨施加热能。

34. 权利要求 30 的方法，其中步骤 (a) 按喷墨方法进行。

35. 权利要求 30 的方法，其中在步骤 (b) 之前进行步骤 (a)。

36. 权利要求 30 的方法，其中在步骤 (b) 之后进行步骤 (a)。

37. 权利要求 35 或 36 的方法，其中在 1 秒之内进行步骤 (a) 和 (b)。

38. 一种成像设备，包括油墨系统和喷墨装置，其中所述油墨系统包括相结合的至少一种含阴离子染料或阴离子化合物和颜

料的油墨和权利要求 1-10 任一项的液体组合物, 所述油墨选自黄、品红、青、黑、红、蓝和绿色油墨。

39. 一种成像设备, 包括装有包含权利要求 1-10 任一项的液体组合物的容器部分及其喷射装置的第一记录单元和装有包含阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨的容器部分及其喷射装置的第二记录单元。

40. 权利要求 39 的成像设备, 其中喷射装置是喷墨装置。

41. 权利要求 38 或 40 的成像装置, 其中喷墨装置是在液体组合物和油墨至少之一上施加热能的装置。

42. 权利要求 1-10 任一项所述液体组合物在与含阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨一起成像中的用途。

43. 权利要求 1-10 任一项的液体组合物在与含阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨一起进行喷墨记录中的用途。

44. 权利要求 11 的油墨系统在成像设备中的用途。

45. 权利要求 11 的油墨系统在喷墨记录设备中的用途。

46. 在记录介质上第一位置和第二位置形成至少两种不同颜色部分的彩色成像方法, 所述第一位置和第二位置是相互邻接的, 该方法包括 (a) 分别在第一和第二位置施涂至少两种不同颜色的油墨; 和 (b) 在至少第一部分和第二部分之一上施涂权利要求 1-10 任一项所述的液体组合物的步骤, 其中步骤 (a) 和 (b) 在 1 秒钟内进行。

47. 权利要求 46 的方法, 其中步骤 (b) 在步骤 (a) 之前进行。

液体组合物和油墨系统，
使用它们的成像方法和设备

本发明涉及一种能减轻用油墨形成彩色图像时出现的洇色和提供高耐水性图像的技术。具体地说，本发明涉及一种充分利用喷墨系统的成像方法和设备，以及适用于这种方法和设备的液体组合物和油墨系统。

喷墨记录法是一种通过飞溅墨滴将其涂覆到记录介质如纸上进行记录的系统。具体地说，按照日本专利公告 No. 61—59911、61—59912 和 61—59914 公开的方法(其中电热转换器用作喷射式供能装置，将热能施加到油墨上产生气泡，由此喷射墨滴)，在记录头中形成高密度多喷孔很容易实现，而且可以高速度记录高清晰度和高质量图像。

不过，用于喷墨式记录的传统油墨一般含有水作为主要组分，另外包括水溶性高沸溶剂如二元醇，其目的是防止干燥和堵塞，等等。当这样的油墨用于在普通纸上进行记录时，遇到的问题是固色性不充分和图像不规则，这可能是由于在记录纸面上填料和尺寸的不均匀分布造成的。具体地说，当要形成彩色图像时，多个不

同颜色的油墨在固定到纸上之前相继交叠。因此，在不同色图像之间的边界部分出现洇色和不均匀混色(这种现象以下简称作“洇色”)，从而不能得到满意的图像。

作为增强固色性的一种方法，日本专利申请公开 No. 55—65269 公开了往油墨中加入一种能增强渗透性的化合物如表面活性剂。除此之外，日本专利申请公开 No. 55—66976 公开了使用含挥发性剂溶剂作为主要组分的油墨。不过，前一种方法具有的缺点是虽然改善了油墨对记录纸的渗透性，由此改善了固色性和在某种程度上防止了洇色，但图像密度和所得图像的色饱和度因着色物质与油墨一起深入渗透到记录纸中而下降。另外，油墨还具有这样的问题，即：它们以横向扩展，造成边缘清晰度和分辨率下降。另一方面，后一种方法除了上述缺点之外，还可能造成因溶剂在记录头的喷嘴中蒸发引起的堵塞。因此，不优选这类方法。

为了解决上述问题，也有这样的公开方法，即：在喷射记录油墨之前，将可使图像质量变得更好的液体涂覆到记录介质上。

例如，日本专利申请公开 No. 63—60783 公开了一种方法，其中将一种含基础聚合物的液体涂覆到记录介质上，然后用含有阴离子型染料的油墨进行记录。日本专利申请公开 No. 63—22681 公开了一种记录方法，其中将含有反应性化学品的第一种液体和含有与该反应性化学品反应的化合物的第二种液体在记录介质上混合。日本专利申请公开 No. 63—299971 公开了一种方法，其中

将含有每分子带有两个或多个阳离子基团的有机化合物的液体涂覆到记录介质上，然后用含有阴离子型染料的油墨进行记录。日本专利申请公开 No. 64-9279 公开了一种方法，其中将含有琥珀酸或类似物的酸性液体涂覆到记录介质上，然后用含有阴离子型染料的油墨进行记录。

此外，日本专利申请公开 No. 64-63185 和 64-69381 公开了一种方法，其中将不溶解染料的液体在记录前涂覆到记录媒体上。

但是，所有这些方法都旨在借助于染料本身在油墨中沉积来防止图像的洇色或改善图像的耐水性。因此，这些方法在防止不同色油墨间的上述洇色的作用方面仍不充分；此外，由于沉积的染料往往在记录纸上不均匀分布，油墨在记录纸纸浆纤维上的覆盖性差，从而降低了图像的平整性。

鉴于以上情况，以满足在普通纸上喷墨记录的以下五项要求为基础便完成了本发明：

(1) 能提供打印符号质量优良、同时保持良好的固色性的图像；

(2) 能获得足够的图像密度和提供平整性很高的致密图像；尤其是在普通纸上形成彩色图像的情况下；

(3) 能防止洇色；

(4) 彩色复制性优良，并能提供高细图像，和

(5) 能获得记录图像的完好的耐水性。

上述目的可通过以下介绍的本发明实现。

本发明的第一方面，提供了一种包括阳离子型物质的液体组合物，其中该液体组合物含有一种阳离子型物质连同一种非离子型聚合物质的相组合。

本发明的第二方面，提供了一种包括阳离子型物质的液体组合物，其中该液体组合物含有一种具有在分子量区域内出现一峰值的分子量分布的阳离子型低聚物连同一种非离子型聚物质相组合。

本发明的第三方面，提供了一种包括阳离子型物质的液体组合物，其中该阳离子型物质具有一种在两个分子量区域内出现至少一个峰值的分子量分布。

本发明的第四方面，提供了一种油墨系统，后者包括上述液体组合物中的一种连同黄色、品红、青色、黑色、红色、蓝色和绿色油墨中的至少一种相组合。

本发明的第五方面，提供了一种包括上述液体组合物中的一种连同黄色、品红和青色三种油墨相组合的油墨系统。

本发明的第六方面，提供了一种油墨系统，后者包括上述液体组合物中的一种连同黄色、品红、青色和黑色四色油墨相组合。

按照本发明，上述油墨可含有一种阴离子型化合物，且该阴离子型化合物可以是一种分子量至少 5,000 的聚物质，或表面

活性剂。

本发明的第七方面，提供了一种成像方法，该方法包括(A)将上述一种液体组合物涂覆到记录介质的至少一个成像区和(B)通过喷墨系统将包括阳离子型化合物的油墨涂覆到记录介质上的步骤。

本发明的第八方面，提供了一种成像装置，它包括上述一种油墨系统和一种喷墨装置。

本发明的第九方面，提供了一种成像装置，它包括配有内装上述一种液体组合物的容器部件以及喷射装置的第一记录单元，和配有分别含包括阴离子型化合物的油墨的容器部件和喷射装置的第二记录单元。

图1是喷墨记录设备的喷头的纵截面图。

图2是喷墨记录设备的喷头的横截面图。

图3是喷墨记录设备的另一喷头外观透视图。

图4是直观喷墨记录设备的透视图。

图5是喷墨盒的纵截面图。

图6是记录单元的透视图。

图7是说明用于本发明实施例的记录部件的透视图，其中分布了许多记录头。

图8是用于本发明的另一记录头的透视图。

以下将叙述本发明的操作。

在本发明中，液体组合物和油墨或颜料油墨在记录纸上或在记录纸中的透入位置进行混合。结果，作为反应的第一步，液体组合物中所含的低分子量阳离子型物质或阳离子型低聚物与用于油墨的带有阴离子基团的水溶性染料或用于颜料油墨的阴离子型化合物因离子间相互作用而发生缔合，由此它们瞬间从各自溶液相分离出。结果，在颜料油墨中发生分散体破裂，从而形成颜料聚集体。

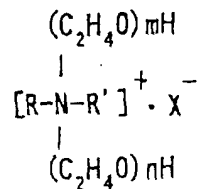
作为反应的第二步骤，由于染料和低分子量阳离子型物质或阳离子型低聚物的缔合形成的聚集体或颜料的聚集体在非离子型或阳离子型聚合物上被吸附。因此，通过染料油墨中的缔合形成的染料聚集体或颜料聚集体的尺寸进一步增大，变得很难进入到记录纸的纤维间隙。结果，只造成从固体组分分离出的液体组分渗入到记录纸中，从而可获得打印质量和固色性的相容性。同时，由低分子量阳离子型物质或阳离子型低聚物，油墨中的阴离子型染料或阴离子型化合物和颜料油墨中的颜料以及非离子型或阳离子型聚合物形成的聚集体的粘度增大，因此不随液体介质的移动而移动。在此情况下，对于非离子型聚合物，聚合物的优选分子量至少为2,000，对于阳离子型聚合物，至少为1,500。所以，改善了染料或颜料的着色能力，而且不同色油墨不相互混合，（即使由这些油墨形成连接点，例如形成全色图像时亦如此）从而也无洇色出现。由于聚集体本身不溶于水，形成的图像最后具有完好的耐水

性。当使用颜料作为着色物质时，在记录纸表面上颜料聚集，从而提高了所得油墨的覆盖性，导致着色性明显改进。

因此，本发明提供了一种与含阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨一起用于喷墨成像工艺的液体组合物，该液体组合物包括重量份混合比为 10:1-1:10 的第一物质和第二物质，按喷墨喷射法通过喷墨头的喷孔喷射，该液体组合物通过与油墨接触，使油墨中的阴离子染料或阴离子化合物凝结，其中 (a) 第一物质是阳离子物质和第二物质是非离子型聚合物，以 GPC 方法测定，该阳离子物质的重均分子量为至多 1000，优选为 100-700，非离子型聚合物的重均分子量至少 2000，或 (b) 第一物质是阳离子低聚物和第二物质是非离子型聚合物，以及该阳离子低聚物具有其峰值出现在不高于 1000 的分子量范围内的分子量分布，和以 GPC 方法测试，非离子型聚合物的重均分子量至少为 2000，如至少为 2000，但不高于 10000。第一物质和第二物质的含量占总重量的 0.05-20%。所述阳离子物质例如是一种表面活性剂。

所述液体组合物的 pH 可为 3-12，优选 pH 为 3-8。该液体组合物基本不含任何着色物质。

上述阳离子低聚物可选自聚乙烯胺、聚烯丙胺、聚乙烯吡啶、聚乙烯亚胺及其盐酸盐、乙酸盐和硫酸盐。优选该阳离子低聚物选自具有如下结构的聚氧乙烯衍生物的季节铵盐：



式中 R 和 R' 各自代表烷基或苄基，m+n 为 2-10 的整数，X⁻ 代表 Br⁻、Cl⁻、I⁻、CH₃COO⁻ 或 C₂H₅SO₃⁻。

本发明还提供一种油墨系统，包括相结合的至少一种含阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨和上文所述任一种液体组合物，所述油墨选自黄色、品红、青色、黑色、红色、蓝色和绿色油墨。该油墨还可含有阴离子化合物。该阴离子染料可以是具有阴离子基团的水溶性染料，或所述阴离子化合物是颜料分散体。所述油墨 pH 可为 7-10。

本发明还提供了另一种油墨系统，包括相结合的黄、品红和青色三种油墨以及上文所述的任一种液体组合物，每一种油墨含有一种阴离子染料或阴离子化合物和一种颜料。其中至少一种油墨可另外含有一种阴离子化合物。所述阴离子染料可以是具有阴离子基团的水溶性染料。而所述阴离子化合物可以是颜料分散体。其中油墨的 pH 是 7-10。

本发明还提供了又一种油墨系统，包括黄、品红、青和黑色四种油墨与上文所述任一种液体组合物，每一种油墨含有一种阴离子染料或阴离子化合物和一种颜料。

至少一种油墨可另外含有一种阴离子化合物。其中所述阴离子染料可以是具有阴离子基团的水溶性染料。而所述阴离子化合物可以是颜料分散体。

油墨的 pH 可以是 7-10。本发明所述油墨系统中阴离子化合物可以是重均分子量至少为 1000 的聚合物物质，如一种表面活性剂。

本发明还提供一种用于喷墨记录装置的记录单元，包括多个容器和分别用于喷射所述液体和油墨的记录头，容器之一含有上文所述的一种液体组合物，而另一容器含有包含阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨。

含有上文所述一种液体组合物的用于连接喷墨打印装置的记录头的油墨盒也属于本发明范围。

本发明还提供一种成像方法，该方法包括（a）将上文所述的一种液体组合物涂覆到记录介质的至少一个成像区和（b）将包括阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨涂覆到记录介质上的所述成像区的步骤，进行步骤（a）和（b）以使所述液体组合物和油墨共存于所述成像区上。

步骤（a）和（b）至少之一可按喷墨方法进行。本发明所述喷墨方法是一种即时打印型喷墨方法。该喷墨方法可包括对油墨施加热能。步骤（a）可按喷墨方法进行。并且可在步骤（b）之前进行步骤（a）或在步骤（b）之后进行步骤（a）。其还可在1秒之内进行步骤（a）和（b）。

本发明还提供了一种成像设备，包括油墨系统和喷墨装置，所述油墨系统包括相结合的至少一种含阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨和本发明的一种液体组合物，所述油墨选自黄、品红、青、黑、红、蓝和绿色油墨。

如本发明提供了一种成像设备，包括装有包含本发明的一种液体组合物的容器部分及其喷射装置的第一记录单元和装有包含含阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨的容器部分及其喷射装置的第二记录单元。其中喷射装置可以是喷墨装置。如喷墨装置是在液体组合物和油墨至少之一上施加热能的装置。

本发明还涉及上文所述液体组合物在与含阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨一起成像中的用途；以及所述液体组合物用于与含阴离子染料或阴离子化合物和颜料的油墨一起进行喷墨记录中的用途；并涉及本发明油墨系统在成像设备中的用途和油墨系统在喷墨记录设备中的用途。

本发明还提供了一种在记录介质上第一位置和第二位置形成至少两种不同颜色部分的彩色成像方法，所述第一位置和第二位置是相互邻接的，该方法包括(a)分别在第一和第二位置施涂至少两种不同颜色的油墨；和(b)在至少第一部分和第二部分之一上施涂本发明所述的一种液体组合物的步骤，其中步骤(a)和(b)在1秒钟内进行。所述步骤(b)可在步骤(a)之前进行。

后面将叙述本发明的优选实施方案以更详细地说明本发明。

首先，介绍本发明第一方面的液体组合物。

在本发明第一方面中介绍的无色或浅色液体组合物中所含的基本组分如下：

- (1) 一种分子量至多1,000的低分子量阳离子型物质，和
- (2) 一种分子量至少2,000的非离子型聚合物物质。

另一方面，用于本发明的油墨包括：

- (3) 一种具有至少一种阴离子基团的水溶性染料，

而用于本发明的其它油墨包括：

- (4) 一种颜料和一种阴离子型化合物。

上述物质的作用和效果如上所述。更确切地说，分子量至多1,000(优选100—700)的组分(1)的低分子量阳离子型物质与油墨中所含的具有至少一种阴离子基团的组分(3)的水溶性染料或颜料油墨中的组分(4)的阴离子型化合物由于离子间相互作用而缔合，形成聚集体。这种聚集体形成反应的速度必须极快。

以下说明分子量至多1,000、优选100—700的组分(1)的低分子量阳离子型物质的优选的具体实例。

作为其优选的实例可以提到伯、仲和叔胺盐类化合物，具体地说，月桂基胺、椰子胺、硬脂基胺、松香胺等等的盐酸盐、乙酸盐，

等等,还有季铵盐类化合物,具体地说,月桂基三甲基氯化铵、月桂基二甲基苄基氯化铵、苄基三丁基氯化铵、氯苄烷铵、十六烷基三甲基氯化铵等等,吡啶鎓盐类化合物,具体地说,十六烷基氯化吡啶鎓、十六烷基溴化吡啶鎓等等,咪唑啉类阳离子型化合物,具体地说,2-十七碳烯基羟基乙基咪唑啉等等,以及仲烷胺(确切地说,二羟基乙基硬脂基胺等等)的环氧乙烷加合物。

在本发明的第一方面中,也可以使用在特定的 pH 范围内显示阳离子性的两性表面活性剂。

更具体地说,可以提到氨基酸类两性表面活性剂, $RNHCH_2CH_2COOH$ 类化合物,甜菜碱类化合物,确切地说,硬脂基二甲基甜菜碱和月桂基二羟乙基甜菜碱等等。如果使用这样的两性表面活性剂的话,不言而喻,必须调节无色或浅色液体组合物,以便与记录媒体上的油墨混合时具有不高于其等电点的 pH 或达到不高于该等电点的 pH 。

虽然上面提到了低分子量阳离子型化合物的例子,但不言而喻,可用于本发明第一方面的阳离子型化合物并不总限于这些化合物。

在本发明第一方面中分子量至少为 2,000 的组分(2)的非离子型聚合物的作用和效果如上所述。更确切地说,作为液体组合物与油墨反应的第二步,上述染料或颜料油墨中的阴离子型化合物和低分子量阳离子型物质通过缔合形成的聚集体被吸附到其分子上,

增大了由缔合形成的染料或颜料的聚集体的尺寸，从而变得很难进入到记录纸的纤维间隙，由此只有由固体组分分离出的液体组分渗入到记录纸中取得打印质量和固色性的相容性。

组分(2)的具体例子有非离子水溶性聚合物，即：聚丙烯酰胺，聚乙烯基吡咯烷酮，水溶性纤维素，如羧甲基纤维素、羟甲基纤维素和羟丙基纤维素，聚乙烯基甲基醚，聚乙烯基乙缩醛和聚乙烯醇。不言而喻，组分(2)并不限于这些聚物质。在本发明的实施中，只要这些聚物质的分子量至少为2,000，便可充分取得其效果。不过，更优选分子量不低于2,000，但不高于10,000的聚物质。

在本发明中，聚物质的分子量意指利用GPC(凝胶渗透色谱法)根据聚环氧乙烷测定的重均分子量，除非另外注明。

以液体组合物的总重计，无色或浅色液体组合物中所含的这些组分的量优选为0.05—20%(重量)、更优选0.5—5%(重量)。尽管如此，必须根据所用各物质的组合情况决定最佳范围。在液体组合物中，组分(1)的低分子量阳离子型物质与组分(2)的聚物质的混合比在10:1—1:10范围内，优选5:1—1:5(重量)。如果该比值超过10:1，所得打印品的耐水性往往劣化。另一方面，如果该比值不低于1:10，则防止洇色效果不充分，从而往往降低形成的图像的边缘清晰度。

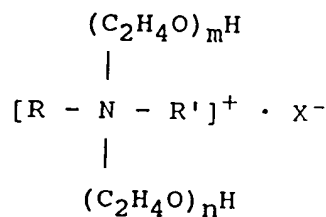
其次，按照本发明第二方面的液体组合物是包括一种阳离子

型物质的液体组合物，其特征在于该组合物包括一种具有在不高于1,000分子量范围内存在一峰值的分子量分布的阳离子型低聚物和分子量至少为2,000的非离子型聚合物质相组合。液体组合物可最好另外含有一种阳离子型表面活性剂。

按照本发明第二方面的液体组合物的作用和效果如上所述。更确切地说，液体组合物中所含的阳离子型低聚物(它具有在不高于1,000分子量范围内存在一峰值的分子量分布)首先与油墨内所含的阴离子型化合物借助于离子间相互作用而缔合形成聚集体。这种聚集体形成的反应速度必须极快。

以下介绍按照本发明第二方面的液体组合物的组分。作为形成具有在不高于1,000分子量范围内出现一峰值的分子量分布的阳离子型低聚物的单体单元的具体实例(其中所述低聚物是本发明第二方面的液体组合物的基本组分)，可以提到乙烯基胺、烯丙基胺、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、*N,N*-二甲基氨基丙烯酰胺、乙二胺和2-恶唑啉。不过，单体单元并不限于这些化合物。

由上述单体单元形成的阳离子型低聚物的例子有聚阳离子化合物，如聚乙烯胺，聚烯丙胺，聚乙烯吡啶和聚乙烯亚胺及其盐酸盐，乙酸盐和硫酸盐，还有具有如下结构的聚氧乙烯衍生物的季节铵盐：



其中 R 和 R' 单独代表烷基或苄基, $m+n$ 为 2—10 的整数, X^- 代表 Br^- , Cl^- , I^- , CH_3COO^- , $C_2H_5SO_3^-$ 等。然而低聚体并不局限于这些。

在本发明的第二方面中有用的低聚体可以是与带有非离子侧基的单体单元的共聚物。

对于在本发明的第二方面中使用的阳离子低聚体的分子量分布, 可预先单独对低聚体进行 GPC 测试。另一方面, 分子量分布可按如下方式测定。即, 测定液态组合物本身的分子量分布后, 在烧杯中于搅拌下将足量含有带至少一个阴离子基团的染料的油墨与液态组合物混合, 除去产生的沉淀。然后, 再一次进行 GPC 测试, 比较油墨混合前和混合油墨并除去沉淀后的测试结果, 这样就由染料在油墨中沉淀出来并从该体系分离出来的组分的分子量分布得到低聚体的分子量分布。

为了增大本发明的效果, 液态组合物还可含有如下所述的一种阳离子表面活性剂。

阳离子表面活性剂的具体实例包括伯、仲及叔胺盐型化合物, 具体为十二烷胺、椰子胺、十八烷胺、松香胺等的盐酸盐, 乙酸盐等; 季铵盐型化合物, 具体为十二烷基三甲基氯化铵, 十二烷基二甲基苄基氯化铵, 苄基三丁基氯化铵, 氯苄烷铵等; 吡啶鎓盐型化合物, 具体为十六烷基氯化吡啶, 十六烷基溴化吡啶等; 咪唑啉型阳离子化合物, 具体为 2—十七碳烯基—羟乙基咪唑啉等; 及高

级烷基胺的环氧乙烷加合物，具体为二羟乙基十八烷胺等。

在本发明的第二方面，也可使用在一定 pH 范围内显示阳离子特性的两性表面活性剂。更具体地说有羧酸型两性表面活性剂，如氨基酸型两性表面活性剂； $R-NH-CH_2-CH_2-COOH$ 型化合物；和甜菜碱型化合物，具体为十八烷基二甲基甜菜碱和十二烷基二羟乙基甜菜碱，还有硫酸酯型，磺酸型，磷酸酯型等两性表面活性剂。如果使用这些两性表面活性剂，显然必须将液态组合物的 pH 调节到不高于其等电点，或当与油墨在记录介质上混合时调节到不高于等电点。

尽管阳离子化合物的实例已在上面提到，但在本发明的第二方面中有用的化合物显然并不总是局限于这些化合物。

下面将描述分子量至少为 2000 的非离子聚合物物质，它是本发明的第二方面的液态组合物的另一个必需组分。本发明中的非离子聚合物物质的作用和效果也如上所述。更具体地说，在液态组合物与油墨反应的第二步中，带有阴离子基团的染料和阳离子低聚体通过第一步的缔合形成的聚集体被吸附到低聚体分子中以增大缔合形成的染料聚集体的尺寸，从而使聚集体难以进入记录纸的纤维间隙中，这样就使油墨中的着色物质留在记录纸上，仅使从固体组分分离出来的液体组分渗入记录纸，从而达到印刷质量和固色能力的相容性。

显示上述作用和效果的非离子聚合物物质的具体实例可以是水溶

性非离子聚合物，即聚丙烯酰胺，聚乙烯吡咯烷酮，水溶性纤维素，如羧甲基纤维素，羟甲基纤维素和羟丙基纤维素，聚乙烯基甲基醚，聚乙烯醇缩乙醛，及聚乙烯醇。显然聚合物质并不局限于这些。这些聚合物质在本发明实践中的效果只有当其分子量至少为 2000 时才能充分表现出来。然而，优选使用分子量不低于 2000 但不高于 10000 的聚合物。

为了更增大本发明的效果，在本发明的第二方面中可将阳离子聚合物质与上述非离子聚合物质并用。此时所使用的阳离子聚合物质的实例有聚烯丙基胺盐酸盐，聚胺矾盐酸盐，聚乙烯胺盐酸盐，聚氨基葡萄糖乙酸盐。显然阳离子聚合物并不局限于这些物质。

在本发明的第二方面，可以使用通过使非离子聚合物质部分阳离子化得到的化合物作为阳离子聚合物质。该化合物的具体实例有乙烯吡咯烷酮和氨烷基烷基化季铵盐的共聚物，及丙烯酰胺和氨甲基丙烯酰胺季铵盐的共聚物。显然该化合物并不局限于这些。

如果上述聚合物质和阳离子聚合物质溶于水，则它们可以采取任何形式。然而它们可以是分散体如胶乳或乳液的形式。

在本发明的第二方面的液态组合物中这些组分的含量优选为液态组合物总重量的 0.05-20%(重量)，更优选 0.5-5%(重量)。然而有必要根据待用的各物质的组合来确定最佳范围。上述液态组合物中阳离子低聚体对非离子聚合物质的混合比率为 10: 1-1: 10，优选 5: 1-1: 5(重量)。如果比率超过 10: 1，所得印

刷品的耐水性有受损的倾向。另一方面，如果比率不低于 1:10，对防止洩色不充分，因而形成的图像的边缘清晰度有降低的倾向。因此最好不要在上述混合比率范围之外使用这些物质。

本发明的第三方面的液态组合物描述如下。

此类组合物中所含的主要组分如下：

(21) 一种低分子量阳离子物质，其分子量分布在不大于 1000 的分子量区域至少有一个峰，和

(22) 一种阳离子聚合物质，其分子量分布在不低于 1500 的分子量区域至少有一个峰。

另一方面，本发明使用的油墨包含：

(23) 带有至少一个阴离子基团的水溶性染料，而本发明使用的其他油墨包含：

(24) 一种颜料和一种阴离子化合物。

上述物质在本发明的第三方面中的作用和效果如上所述。更具体地说，分子量分布在 1000 或更低的区域存在峰值的组分(21) — 低分子量阳离子物质与包含在油墨中的带有至少一个阴离子基团的组分(23) — 水溶性染料或颜料油墨中的阴离子化合物因离子间相互作用而缔合，从而形成聚集体。这一形成聚集体的反应速率必须非常快。

分子量分布在 1000 或更低区域存在峰值的组分(21) — 低分子量阳离子物质的优选具体实例如下所述。顺便说一下，分子量分

布接近单分散的化合物常可在本发明的第三方面用作低分子量阳离子物质。对于没有分子量分布的化合物，从其化学式计算的普通分子量被看作峰值。

其优选实例有伯、仲和叔胺盐型化合物，具体为十二烷胺，椰子胺，十八烷胺，松香胺等的盐酸盐，乙酸盐等，还有季铵盐型化合物，具体为十二烷基三甲基氯化铵，十二烷基二甲基苄基氯化铵，三丁基苄基氯化铵，氯苄烷铵，十六烷基三甲基氯化铵等，吡啶鎓盐型化合物，具体为十六烷基氯化吡啶鎓，十六烷基溴化吡啶鎓，等，咪唑啉型阳离子化合物，具体为2-十七碳烯基羟乙基咪唑啉等，及仲烷胺的环氧乙烷加合物，具体为二羟乙基十八烷胺等。

在本发明的第三方面，还可使用在一定 pH 范围显示阳离子性能的两性表面活性剂。

更具体地说，可以列举氨基酸型两性表面活性剂， $RNHCH_2CH_2COOH$ 型化合物，甜菜碱型化合物，具体为十八烷基二甲基甜菜碱和十二烷基二羟乙基甜菜碱等。如果使用这些两性表面活性剂，显然必须对无色或浅色液态组合物进行调整，以使其 pH 值不高于其等电点，或与油墨在记录介质上混合时不高于等电点。

尽管低分子量阳离子化合物的实例已如上所述，但显然在本发明第三方面中有用的化合物并不总是局限于这些化合物。

分子量分布在不低于 1500 的区域存在峰值的组分 (22) - 阳离子聚合物的作用和效果如上所述。更具体地说, 在液态组合物与油墨反应的第二步, 上述染料或颜料油墨中的阴离子化合物与低分子量阳离子物质通过缔合而形成的聚集体被吸附到低分子量阳离子物质分子中, 使染料或颜料通过缔合而形成的聚集体的尺寸增大, 从而使之难以进入记录纸的纤维间隙中, 这样就只是使从固体组分分离出来的液体组分渗入记录纸中, 从而达到印刷质量和固色能力的相容性。

组分 (22) - 阳离子聚合物的具体实例有聚烯丙胺, 聚胺砷, 聚乙烯胺, 聚氨基葡糖, 及这些化合物被酸 (如盐酸或乙酸) 中和或部分中和的产物。显然阳离子聚合物并不局限于这些物质。只要这些物质的分子量分布在不低于 1500 的分子量范围内存在至少一个峰, 由这些聚合物在本发明实践中的效果可充分显示出来。然而, 可优选使用分子量不低于 1500, 但不高于 10000 的聚合物。

可使用的组分 (22) - 阳离子聚合物的其它实例有通过使非离子聚合物部分阳离子化得到的化合物。

此类化合物的实例可列举乙烯基吡咯烷酮和氨烷基烷基化季铵盐的共聚物及丙烯酰胺和氨甲基丙烯酰胺季铵盐的共聚物。显然该化合物并不局限于这些。

如果上述阳离子聚合物可溶于水, 则它们可以采取任何形式。然而, 它们可以是分散体如胶乳或乳液形式。

包含在无色或浅色液态组合物中的这些组分的量可优选在占液态组合物总重量的0.05—20%(重量),更优选为0.5—5%(重量)。然而有必要根据待用的各物质的组合来决定最佳范围。液态组合物中组分(21)的低分子量阳离子物质对组分(22)的聚合物的混合比率在10:1至1:10的范围内,优选5:1—1:5(重量)。如果该比率超过10:1,则所得印刷品的耐水性有受损的倾向。另一方面,如果该比率不低于1:10,对防止洇色不充分,因而形成的图像的边缘清晰度有降低的倾向。

在本发明中,从染料和颜料的着色能力,油墨注入质量好的区域的耐洇色性及较苛刻条件下的耐水性来看,使用阳离子聚合物物质比使用非离子聚合物物质更有效。

构成上述无色或浅色液态组合物的其他组分将作如下具体描述。

无色或浅色液态组合物除上述各组分外通常包括水,水溶性有机溶剂和其他添加剂。所用的水溶性有机溶剂的实例包括胺类,如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺,酮类,如丙酮,醚类,如四氢呋喃和二恶烷,聚亚烷基二醇类,如聚乙二醇和聚丙二醇,亚烷基二醇类,如乙二醇,丙二醇,丁二醇,三甘醇,硫二甘醇,己二醇及二甘醇;1,2,6-己三醇,多元醇的低级烷基醚,如乙二醇甲醚,二甘醇单甲醚和三甘醇单甲醚,单羟基醇,如乙醇,异丙醇,正丁醇和异丁醇,还有丙三醇,N-甲基-2-吡咯烷酮,1,3-二甲基

咪唑啉酮，三乙醇胺，环丁砜和二甲亚砜。

对水溶性有机溶剂的含量没有特别限制。然而，它优选在占液态组合物总重量的5—60%(重量)，更优选5—40%(重量)。

除上述组分外，可根据需要掺入添加剂，如粘度调节剂，*pH*调节剂，防腐剂，表面活性剂，抗氧化剂和蒸发促进剂。从控制液态组合物的渗透性来看，表面活性剂的选择尤其重要。无色或浅色液态的组合物是指其色调不会改变记录油墨的色调的组合物。对于无色或浅色液态组合物在约25℃下的优选物理性能，*pH*可在3—12的范围内，优选3—8，更优选3—5，表面张力可在10—60达因/厘米的范围内，优选10—40达因/厘米，而粘度可在1—30厘泊的范围内。

本发明所述的油墨一般与上述第一至第三方面的液态组合物同时使用。

那么，下面来描述一下根据本发明的一个方面用于本发明实践中的记录油墨(I型)。

除上述带有阴离子基团的水溶性染料之外，本发明使用的记录油墨(I型)还包括水和水溶性有机溶剂，以及必要时其他组分，如粘度调节剂，*pH*调节剂，防腐剂，表面活性剂和抗氧化剂。

对本发明使用的带有阴离子基团的染料没有特别限制，只要它们是*COLOR INDEX*中所述的水溶性酸性染料，直接染料或活性染料。还可以不加任何特别限制地使用*COLOR INDEX*中未

描述的任何染料，只要它带有阴离子基团，如磺基或羧基。在所用的水溶性染料当中，当然还包括溶解性与 pH 有关的染料。

作为油墨中使用的水溶性有机溶剂，同样可使用在上述无色或浅色液态组合物中使用的水溶性有机溶剂。水溶性有机溶剂的含量的优选范围同样也可相似。优选的物理性能与无色或浅色液态组合物完全相同。

为了更增大本发明的效果，除上述组分外还可将阴离子表面活性剂或阴离子聚合物物质加到油墨中。另一方面，上述两性表面活性剂也可在将其 pH 值调节到不低于其等电点后使用。所用阴离子表面活性剂的实例可以是一般在油墨中使用的阴离子表面活性剂，如羧酸盐型，硫酸酯型和磺酸盐型。阴离子聚合物物质的实例可以是碱溶性树脂，具体为聚丙烯酸钠和将丙烯酸导入一部分聚合物中得到的共聚物。显然此类化合物并不局限于这些。

下面来描述一下根据本发明的另一方面用于本发明实践中的记录油墨(II型)。

除颜料和阴离子化合物外，记录油墨(II型)还包含水和水溶性有机溶剂，以及必要时其他组分，如粘度调节剂， pH 调节剂，防腐剂，表面活性剂和抗氧化剂。在这方面，阴离子化合物可以是颜料的分散剂，或者如果颜料分散剂不是阴离子化合物，则除该分散剂外还可使用阴离子化合物。显然，即使该分散剂是阴离子化合物，还可加入另一种阴离子化合物。

对在本发明的该方面使用的颜料没有任何特别限制。具体而言，可以优选使用如下颜料。

首先，作为在黑色颜料油墨中使用的炭黑，可以使用由炉法或槽法生产的炭黑，其初级粒子尺寸为15—40nm，按BET法测得比表面积为50—300m²/g，使用DBP测得吸油值为40—150ml/100g，挥发物为0.5—10%，pH值为2—9。其实例有市场有售的炭黑，如No. 2300, No. 900, M CF88, No. 40, No. 52, MA7, MA8和No. 2200B(均为Mitsubishi Chemical Industries Limited的产品)，RAVEN 1255 (Columbian Carbon Japan Limited的产品)，REGAL 400R, REGAL 660R和MOGUL L(均为Cabot Company的产品)，及Color Black FW1, Color Black FW18, Color Black S170, Color Black S150, Printex 35和Printex U(均为Degussa的产品)。还可使用新近为实施本发明而制的炭黑。在黄色、品红色和青色油墨中使用的颜料实例分别有C. I. 颜料黄1, C. I. 颜料黄2, C. I. 颜料黄3, C. I. 颜料黄13, C. I. 颜料黄16和C. I. 颜料黄83; C. I. 颜料红5, C. I. 颜料红7, C. I. 颜料红12, C. I. 颜料红48(钙), C. I. 颜料红48(锰), C. I. 颜料红57(钙), C. I. 颜料红112和C. I. 颜料红122; 及C. I. 颜料蓝1, C. I. 颜料蓝2, C. I. 颜料蓝3, C. I. 颜料蓝15;3, C. I. 颜料蓝16, C. I. 颜料蓝22, C. I. 瓮蓝4和C. I. 瓮蓝6。然而，还可使用新近为实施本发明而制的颜料。上述颜料的使用量优选为占其相应油墨总重量的1—20%

(重量),更优选为2—12%(重量)。

作为在本发明该方面所使用的分散剂,可以使用任何树脂,只要它可溶于水。然而,该树脂优选重均分子量范围为1000—30000,更优选3000—15000。其具体实例包括由至少两种选自如下的单体(至少一种单体为亲水性单体)组成的嵌段共聚物,接枝共聚物和无规共聚物及其盐:疏水性单体如苯乙烯,苯乙烯衍生物,乙烯基萘,乙烯基萘衍生物和 α,β -烯属不饱和羧酸、丙烯酸、丙烯酸衍生物、马来酸、马来酸衍生物、衣康酸、衣康酸衍生物、富马酸及富马酸衍生物的脂肪醇酯。这些树脂是在碱的水溶液中溶解的碱溶性树脂。此外,可使用由亲水性单体或其盐组成的均聚物。另外,还可使用其它水溶性树脂如聚乙烯醇,羧甲基纤维素和萘磺酸与甲醛的缩合产物。然而,使用碱溶性树脂具有如下优点:所得分散体的粘度低,此外颜料易于分散。水溶性树脂优选用量为油墨总重量的0.1—5%(重量)。

进一步希望将本发明该方面的油墨优选大致调至中性或碱性,因为这样增加了水溶性树脂的溶解度,从而可得到长期贮存性极佳的油墨。更希望将pH值调节至7—10的范围内。

pH调节剂的实例包括各种有机胺如二乙醇胺和三乙醇胺,无机碱如碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠,氢氧化锂,氢氧化钾等,有机酸和无机酸。

上述颜料和水溶性树脂分散或溶于水相介质中。

适于用于本发明该方面的油墨(II型)的水相介质是水和水溶性有机溶剂的混合溶剂。水优选使用离子交换水(去离子水)代替含有各种离子的自来水。

与水并用的水溶性有机溶剂的实例有 C_1-C_4 烷基醇, 如甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 正丁醇, 仲丁醇和叔丁醇; 酰胺, 如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺; 酮类和酮醇, 如丙酮和双丙酮醇; 醚类, 如四氢呋喃和二恶烷; 聚亚烷基二醇如聚乙二醇和聚丙二醇; 亚烷基部分具有 2-6 个碳原子的亚烷基二醇, 如乙二醇, 丙二醇, 丁二醇, 三甘醇, 硫二甘醇, 己二醇和二甘醇; 1,2,6-己三醇; 丙三醇; 多羟基醇的低级烷基醚, 如乙二醇单甲醚(或单乙醚), 二甘醇甲(或乙)醚和三甘醇单甲醚(或单乙醚); *N*-甲基-2-吡咯烷酮; 2-吡咯烷酮; 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等等。在这些水溶性有机溶剂中, 优选多羟基醇(如二甘醇)和多羟基醇的低级烷基醚(如三甘醇单甲醚(或单乙醚))。

为了达到良好的喷出稳定性, 再加入 1% 或更多量的乙醇或异丙醇是有效的, 因为这些溶剂的加入被认为容许记录油墨在薄膜电阻器上更稳定地冒泡。然而这些溶剂的过量加入会产生使所得印刷品的印刷质量降低的缺点。这些溶剂的适当浓度为 3-10% (重量)。这些溶剂还有一个效果, 即加到分散体中防止了在制备该分散体时的起泡, 从而可有效地进行分散。

水溶性有机溶剂在本发明该方面的油墨中的含量一般在占油

墨总重量的3—50%，优选3—40%（重量）的范围内，而所用水的含量为油墨总重量的10—90%（重量），优选30—80%（重量）。

如果分散剂不是阴离子聚合物，则必须向含颜料的油墨中另外加入阴离子化合物。适于在本发明该方面使用的阴离子化合物可以列举诸如被描述为颜料的分散剂的碱溶性树脂之类的聚合物，还有低分子量阴离子表面活性剂。

低分子量阴离子表面活性剂的具体实例可以列举十二烷基磺基琥珀酸二钠，聚氧乙烯月桂酰基乙醇酰胺磺基琥珀酸二钠，聚氧乙烯烷基磺基琥珀酸二钠，羧化聚氧乙烯月桂醚钠盐，羧化聚氧乙基十三烷基醚钠盐，聚氧乙烯月桂醚硫酸钠，三乙醇胺聚氧乙烯月桂醚硫酸盐，聚氧乙烯烷基醚硫酸钠，烷基硫酸钠和三乙醇胺烷基硫酸盐，但并不局限于这些。

上述待用阴离子物质的合适量为油墨总重量的0.05—10%（重量），优选0.05—5%（重量）。

此外，本发明该方面的油墨除上述组分外还可根据需要含有表面活性剂，消泡剂，防腐剂等，以使它们成为具有预期物理性能的油墨。还可将市售的水溶性染料和/或类似物加到油墨中。

表面活性剂的例子包括阴离子表面活性剂如脂肪酸盐、高级醇硫酸酯的盐、液态脂肪油硫酸酯的盐和烷基烯丙基磺酸酯的盐；及非离子表面活性剂如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯山糖醇烷基酯、炔属醇和炔属二醇。可适当选择这些表面活性剂将

其单独使用或共用。待使用的表面活性剂用量可根据所用分散剂的种类而变化。但该用量可按要求在 0.01—5% (基于油墨总重量计) 范围内。在此情况下, 优选的决定表面活性剂添加量的方法是以最终油墨的表面张力为 30 达因/厘米或更高来决定。若表面张力低于此值, 这样的油墨会带来诸如由于在如本发明中所使用的记录系统中的喷嘴上浸湿而在喷印时滑移(不合格的油墨液滴喷射) 等不良现象。

以下列方法制备本发明这一方面的每一种油墨(II类)。首先将颜料加至至少含分散剂树脂和水的水溶液中, 并搅拌该混合物。然后根据下述分散工艺进行分散处理, 如果需要可进行离心处理得到满意的分散。再向该分散液中加入上述组分。搅拌得到的混合物以制备所要的油墨。

如果使用碱溶性树脂, 则需要加入碱来使树脂溶解在分散液中。加入所需胺或碱使树脂溶解也是必要的, 其用量至少是以树脂的酸值计算出的胺或碱量的一倍。根据下列等式得到胺或碱的计算用量:

$$\text{胺或碱用量(克)} = \frac{\text{树脂酸值} \times \text{胺分子量} \times \text{树脂量(克)}}{56000}$$

从提高分散效率的观点看, 在分散处理含颜料的水溶液之前,

优选先进行至少 30 分钟的预混合。预混合能起到改善颜料表面润湿性和促进颜料表面吸收分散剂的作用。

在使用碱溶性树脂的情况下，向分散液中添加的碱的优选实例包括有机胺如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和氨甲基丙醇、氨、及无机碱如氢氧化钾和氢氧化钠。

任何常用的分散机械均可作为用于本发明中的分散机械使用。其例子有球磨机和砂磨机。

其中优选高速砂磨机。其实例包括 *Super Mill*、*Sand Grinder*、*Beads Mill*、*Agitator Mill*、*Grain Mill*、*Dyno Mill*、*Pearl Mill*、*Coball Mill*(均为商品名)等。

对实施本发明所用的记录介质没有特别限制，优选使用常用的复印纸和证券纸等所谓普通纸。不言而喻，也可适当地使用专为喷墨记录制备的涂料纸和用于 *OHP* 的透明膜，除通用目的外，道林纸和研光纸也可适当使用。

作为本发明的成象方法，只要该法中无色或浅色液体组合物及油墨可共用于记录介质上即可使用。无论液体组合物和油墨二者中哪一种首先施用于记录介质上均无问题。

本文所用术语“成象区”意指记录介质上施用了油墨字符的区域，而术语“成象区邻区”意指离开施用油墨字符的区域约 1—5 字符的外部区域。

可考虑以喷涂机，辊涂机等将液体组合物施涂在记录介质的

全部表面上作为在记录介质上施涂无色或浅色液体组合物的方法。但优选用喷墨系统进行施涂，用该系统可将液体组合物有选择地和均匀地仅仅施涂在将要施涂油墨的成象区和成象区的邻区。

从在记录介质上施涂液体组合物时起直到其后施涂油墨时止所需时间并无特别限制。但为了更有效地实施本发明，优选在数秒范围内，尤以在1秒范围内施涂油墨为宜。这同样适用于首先在记录介质上施涂油墨，然后再施涂无色或浅色液体组合物的情况。

可使用不同种类的喷墨记录系统作为在记录介质上施涂无色或浅色液体组合物的方法。但特别优选的是所谓 *On-Demand* 型热喷墨系统，在该系统中用热能发泡喷出墨滴。

下面说明用于实施本发明的记录装置。在本发明中优选所谓 *On-Demand* 型热喷墨系统，在该系统中将记录信号施加于记录头里的记录油墨中，以产生的热能喷出墨滴。

图1、2和3中具体说明了记录头的构造的实例，这是此装置的主要部件。

头13是通过将带有油墨通过沟槽的玻璃、陶瓷、塑料片等，与用于热记录并有绝热器的加热头15(图显示出头部，然而对其没有限定)相粘结而形成的。加热头15是由氧化硅或类似物组成的保护膜16，铝电极17-1和17-2，镍铬合金等组成的绝热层18，热累积层19，和有良好热辐射性能的氧化铝或类似物制成的基片20组成。

记录油墨 21 流到喷射小孔 22 由于压力 P 形成凸面 23。

现在当将电信号加到电极 17—1, 17—2 上时, 加热头 15 在 n 所示处迅速发热在与此相接触的油墨 21 处产生泡沫。凸面 23 的油墨由于产生的压力作用下喷出, 油墨 21 以记录微滴 24 的形式从小孔 22 喷到记录介质 25 上。图 3 显示了如图 1 中的许多头的一系列组成的多头的外观。多头通过紧密联结有多个沟槽的玻璃板等 27 至类似于图 1 显示的加热头 28 而形成。顺便指出, 图 1 是沿着油墨流路的头 13 的横截面图, 图 2 是沿着图 1 的线 2—2 处的横截面图。

图 4 示出已装入该类头的喷墨记录装置的例子。

图 4 中参考数字 61 表示用作刮件的刀片, 它一端是固定端, 通过刀片支持构件形成悬臂支持。在此实施方案中, 刀片 61 装在与记录头在其中操作的区域相邻的地方。刀片 61 以这样的形式被支撑着, 即它伸出到记录头移动经过的路线上。参考数字 62 表示一个帽盖, 它装在与刀片 61 相邻的原位上, 它设置成移动方向和记录头移动方向相垂直, 与喷射口的表面相接触盖住它。参考数字 63 表示一个与刀片 61 毗连安装的吸墨部件, 和刀片 61 相似, 它以这样的形式被支撑即它伸出到记录头移动经过的路线上。上述刀片 61, 帽盖 62 和吸收构件 63 组成了喷射回收部分 64, 在此刀片 61 和吸收构件 63 除去喷墨口表面的水, 尘土和/或类似物。

参考数字 65 表示有产生喷射能量装置的记录头和用作将油墨

喷射到记录介质上，记录介质是以与装有喷射口的喷射表面成相反关系放置的，以进行记录。参考数字 66 表示一个行车，记录头 65 安装在上面使记录头 65 能移动。行车 66 与导杆 67 滑动连锁在一起并以其自身作用与马达 68 驱动皮带 69 连接(未示出)。因此，行车 66 能沿导杆 67 滑动，记录头 65 也能从记录区域移至与其相邻的区域。

参考数字 51 和 52 分别表示给纸部分，记录介质能分别从此插入，和马达(未示出)驱动的喂纸辊，记录介质在这样结构中从与记录头的喷射口表面相反的位置装入，随着记录进程，纸从装有排出辊 53 的排纸区域卸出。

在上面的结构中，在头回收部分 64 里的帽盖 62 在当记录头 65 回到原位置时从记录头 65 的移动路线中退回。如，完成记录后，刀片 61 保持伸出到移动的路径上。结果，记录头 65 的喷射口表面被擦试。当帽盖 62 与记录头 65 的喷射口表面相接触以盖住它时，帽盖 62 移动以便伸出到记录头移动路径上。

当记录头 65 从原位移到开始记录位置时，盖帽 62 和刀片 61 处于与上述开始擦试的位置相同的位置。结果，记录头 65 的喷射口表面在此移动时被擦试。

以上回到原位的记录头的运动不仅在当记录完成或记录头重复喷射时进行，还在记录头为了记录目的在记录区域间移动时进行，在此期间，在所给的时间间隔里它移动到与每个记录区域相

邻的原位，在此，喷射口表面相应于此运动而被擦拭。

图5显示了一个典型的油墨壳，油墨通过一个送油墨构件送到头部，例如包含一个管子。这里参考数字40表示含有要送的油墨的油墨容器部分，用墨袋举例说明。其一端装有由橡胶制成的塞子42，一个针头(没有图示出)插入塞子42中使墨袋40里的油墨能进入头部。参考数字44表示一个接收废油墨的吸墨构件。本发明中，油墨容器部分最好由聚烯烃、特别地由聚乙烯形成，油墨在其表面接触。本发明的喷墨记录装置不局限于以上所述分别装有头和油墨袋的装置。因此，如图6所示的总体形成这些构件的装置也是优选的。

图6中参考数字70表示一种记录单元，在其内部有含油墨的油墨容器部分，如包含有吸墨构件。记录单元70设置成使吸墨构件中的油墨通过一个有多孔的头71以微油滴的形式喷射。例如可使用聚氨酯作为吸墨构件的材料。参考数字72表示使记录单元70内部和外界大气相通的空气通道。这种记录单元70能用来代替图4中显示的记录头，它可拆卸地装在行车66上。同时，已用实施例的方式说明了本发明记录装置中使用的喷墨记录装置，其中对油墨施加热能喷出油墨微滴。但本发明也可用于其它诸如使用压电元件的压电系统等喷墨记录装置。

例如，在实施本发明成象工艺的情况下，使用了其中在行车80上排列有5个如图3所示的记录头的记录装置。其实例示于图

7. 参考数字 81、82、83 和 84 分别表示喷出黄色、品红、青色和黑色油墨的记录头。参考数字 85 表示喷出液体组合物的头。各头排列于上述记录装置中并根据记录信号起到分别喷出不同颜色的记录油墨的作用。在喷墨之前，先在至少记录纸需要施加不同颜色记录油墨的部位施加液体组合物。图 7 表明使用 5 个记录头的情况。但本发明不限于此。如图 8 所示，即使在一个记录头中分别提供黄色、品红、青色和黑色油墨及液体组合物的流路的情况也是优选的。

不言而喻，可改变记录头的结构来更改上述液体组合物与油墨的记录顺序。

下面将通过实施例和对比实施例更具体地说明本发明。除明确指出外，其中使用的“份”及“%”均指重量份和%(重量)。

实施例 1—42: 无色或浅色液体组合物的制备

混合下列各组分制成溶液，然后用孔径为 0.22 微米的膜式过滤器(商品名 *Fluoropore Filter*; *Sumitomo* 电子工业株式会社产品)在压力下过滤所得溶液，由此得到无色或浅色液体组合物 I_A — I_H 。在其制备后，用 NaOH 或 HCl 处理各溶液调节液体组合物 I_A 至 I_H 的 pH 值。

液体组合物 I_A 的组分:

苄基三正丁基氯化铵	1.5 份
(<i>Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.</i> 的产品)	
<i>Sanflock N-500P</i> (聚丙烯酰胺,	0.5 份

Sanyo Chemical Industries, Ltd. 的产品)

硫二甘醇	10 份
------	------

去离子水	88 份
------	------

$pH(I_A)=7.0.$

液体组合物 I_B 的组分:

氟苄烷铵	0.5 份
------	-------

(Sanyo Chemical Industries, Ltd. 的产品)

聚丙烯酰胺(本公司合成)	3.0 份
--------------	-------

硫二甘醇	10 份
------	------

去离子水	86.5 份
------	--------

$pH(I_B)=4.8.$

液体组合物 I_C 的组分:

氟苄烷铵	1.5 份
------	-------

(Sanyo Chemical Industries, Ltd. 的产品)

聚乙烯醇(本公司合成 $M_w=2,500$ 完全皂化)	10 份
------------------------------	------

硫二甘醇	10 份
------	------

去离子水	78.5 份
------	--------

$pH(I_C)=4.8.$

液体组合物 I_D 的组分:

氯苄烷铵	1.5 份
(Sanyo Chemical Industries, Ltd. 的产品)	
聚乙烯醇(本公司合成 $M_w=9,000$ 完全皂化)	5 份
硫二甘醇	10 份
去离子水	83.5 份
$pH(I_D)=4.9$.	

液体组合物 I_E 的组分:

氯苄烷铵	1.5 份
(Sanyo Chemical Industries, Ltd. 的产品)	
聚乙烯醇(本公司合成 $M_w=26,000$ 完全皂化)	1 份
硫二甘醇	10 份
去离子水	87.5 份
$pH(I_E)=7.5$.	

液体组合物 I_F 的组分:

氯苄烷铵	1.5 份
(Sanyo Chemical Industries, Ltd. 的产品)	
PVP K-15 (International Specialty Chemicals 的产品, $M_w=7,000$)	5 份

硫二甘醇	10 份
去离子水	83.5 份
$pH(I_F)=5.0$ 。	

液体组合物 I_G 的组分：

<i>Levon TM-16</i> (十六烷基三甲基氯化铵 <i>Sanyo Chemical Industries, Ltd.</i> 的产品)	3.0 份
<i>PVP K-15 (International Specialty Chemicals</i> 的产品, $M_w=7,000$)	3 份
硫二甘醇	10 份
去离子水	84.0 份
$pH(I_G)=4.5$ 。	

液体组合物 I_H 的组分：

<i>Levon 15</i> (二氨基乙基甘氨酸烷基酯钠盐, 烷基是月桂基, <i>Sanyo Chemical Industries, Ltd.</i> 的产品)	1.5 份
<i>PVP K-15 (International Specialty Chemicals</i> 的产品, $M_w=7,000$)	3 份
硫二甘醇	10 份
去离子水	85.5 份

$pH(I_H) = 3.2$ 。

记录油墨的制备

记录油墨₁的制备

混合下列各组分制成溶液，然后用孔径为0.22微米的膜式过滤器(商品名 *Fluoropore Filter*, *Sumitomo* 电子工业株式会社的产品)在压力下过滤所得溶液，从而得到由黄、品红、青和黑色油墨构成的记录油墨₁。

记录油墨₁的黄色油墨 Y₁：

<i>C. I. Direct Yellow 86</i>	2份
硫二甘醇	10份
炔醇 <i>EH</i> (炔二醇的 <i>EO</i> 加成物, <i>Kawaken Fine</i> 化学 Co., Ltd. 的产品)	0.05份
去离子水	87.95份

记录油墨₁的青色油墨 C₁：

除将 Y₁ 中的 *C. I. Direct Yellow 86* 改为 2.5份 *C. I. Direct Blue 199* 和将去离子水的用量改为 87.45份外，其余均与黄色油墨 Y₁ 的组分相同。

记录油墨₁的品红油墨 M₁：

除将 C₁ 中的 *C. I. Blue 199* 改为 2.5份 *C. I. Acid Red 289* 外，其余均与青色油墨 C₁ 的组分相同。

记录油墨 1₁ 的黑色油墨 *Bk1*₁:

除将 *Y1*₁ 中的 2.5 份 *C. I. Acid Red 289* 改为 4.0 份 *C. I. Food Black 2* 和将去离子水的用量改为 85.95 份外, 其余组分与品红油墨 *M1*₁ 的相同。

记录油墨 1₂ 的制备:

除在记录油墨 1₁ 的各油墨中加入用量为 0.5 份的苯乙烯-丙烯酸共聚物(商品名 *Johncryl 61J*, *Johnson* 有限公司的产品, $M_w = 10,000$)和控制每一油墨中的去离子水用量使油墨总量配成 100 份外, 均按与制备包括 *Y1*₁、*M1*₁、*C1*₁ 和 *Bk1*₁ 的记录油墨 1₁ 的方法相同的方法制备包括分别为黄色、品红、青色和黑色的油墨 *Y1*₂、*M1*₂、*C1*₂ 和 *Bk1*₂ 的记录油墨 1₂。

记录油墨 1₃ 的制备:

除在记录油墨 1₁ 的各油墨中加入用量为 1.0 份的阴离子表面活性剂(商品名 *Emal D*, *Kao Corporation* 的产品, 硫酸钠月桂酯)和控制每一油墨中的去离子水的用量使油墨总量配成 100 份外, 均按与制备包括 *Y1*₁、*M1*₁、*C1*₁ 和 *Bk1*₁ 的记录油墨 1₁ 的方法相同的方法制备包括分别为黄色、品红、青色和黑色的油墨 *Y1*₃、*M1*₃、*C1*₃ 和 *Bk1*₃ 的记录油墨 1₃。

记录油墨 1₄ 的制备:

记录油墨 1₄ 的黄色油墨 *Y1*₄:

用碱溶性树脂(苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸乙酯; 酸值 160; 重

均分子量 8000) 作为分散剂制备下列黄色油墨的分散液。同时用单乙醇胺作碱溶性树脂的中和剂。

碱溶性树脂水溶液 $P1_1$	35 份
(固含量: 20%)	
<i>C. I. Pigment Yellow 86</i>	24 份
三甘醇	10 份
二甘醇	10 份
乙二醇-丁基醚	1.0 份
异丙醇	0.5 份
去离子水	135 份

将上述组分加入一台间歇式立式砂磨机 (*Aimex* 公司制备) 中, 并加入直径为 1mm 的玻璃珠作为研磨介质, 在水冷条件下进行分散处理 3 小时。离心除去分散液中的粗粒, 从而获得平均粒径为 100 微米的分散液。

向分散液中加入 100 份去离子水后, 彻底搅拌混合物, 得到 pH 为 9.5 的黄色油墨 $Y1_4$ 。

记录油墨 1_4 的青色油墨 Cl_4 :

使用与制备 $Y1_4$ 中所用相同的碱溶性树脂水溶液 $P1_1$ 。混合下列组分后, 在与制备 $Y1_4$ 中相同的条件下进行分散处理。

碱溶性树脂水溶液 $P1_1$	30 份
(固含量: 20%)	

C. I. Pigment Blue 15:3	24 份
三甘醇	10 份
二甘醇	10 份
乙二醇一丁基醚	1.0 份
异丙醇	3 份
去离子水	135 份

如此制得的分散液的平均粒径为 120 纳米。

在该分散液中加入 100 份去离子水后，彻底搅拌该混合物获得 pH 为 9.2 的青色油墨 C1₄。

记录油墨 1₄ 的品红油墨 M1₄：

使用与制备 Y1₄ 中所用相同的碱溶性树脂水溶液 P1₁。混合下列组分后，在与制备 Y1₄ 相同的条件下进行分散处理。

碱溶性树脂水溶液 P1 ₁	20 份
(固含量：20%)	
C. I. Pigment Red 122	24 份
甘油	15 份
异丙醇	3 份
去离子水	135 份

如此获得的分散液的平均粒径为 115 纳米。

在分散液中加入 100 份去离子水后，彻底搅拌该混合物，得到 pH 为 9.4 的品红油墨 M1₄。

记录油墨 1₄ 的黑色油墨 Bk1₄:

混合下列组分,并在水浴中加热至 70℃,从而使树脂完全溶解。

苯乙烯—丙烯酸—丙烯酸乙酯共聚物 (酸值 160;重均分子量 8000)	1.5 份
单乙醇胺	1.2 份
去离子水	81.5 份

向该溶液中加入 10 份炭黑(MCF88,三菱化学工业株式会社产品)和 1 份异丙醇、将它们预混合 30 分钟。随后在下列条件下对该预混物进行分散处理:

分散机械:砂磨机(Igarashi Kikai K. K. 制造)

研磨介质:锆珠

研磨介质的填充比率:50%(体积)

研磨时间:3 小时。

进一步离心处理该分散液(12000 转/分钟,20 分钟),除去粗粒,制成分散液。

然后混合下列组分,得到 pH 为 9.5 的黑色油墨 Bk1₄。

上述分散液	30 份
甘油	10 份
乙二醇	5 份
N—甲基吡咯烷酮	5 份

异丙醇	2份
去离子水	48份

记录油墨 1₅ 的制备

除将记录油墨 1₄ 中的分散剂改为等量的聚乙烯基吡咯烷酮 *PVP K-15* (国际特种化学品公司的产品, $M_w=7000$) 外, 均按与制备记录油墨 1₄ 相同的方法制备黄色、品红、青色和黑色的油墨。

然后在如此获得的油墨中按每 100 份各自的油墨使用 1.0 份的比例加入阴离子表面活性剂(商品名 *Emal D*, *Kao Corporation* 的产品, 月桂基硫酸钠), 并将所得混合物彻底混合, 从而得到包括油墨 *Y*₁₅、*M*₁₅、*C*₁₅ 和 *Bk*₁₅ 颜色分别为黄色、品红、青色和黑色的记录油墨 1₅。

将此获得的液体组合物与记录油墨共用作为油墨系统, 在佳能 *PPC* 纸上进行记录。使用一台类似于图 4 所示的记录装置作为喷墨记录装置。用图 7 所示的 5 个记录头形成彩色图象。同时, 所用各记录头的记录密度为 360dpi, 并以 5KHz 的驱动频率驱动。考虑到每字符的喷液体积要求, 对黄色、品红和青色油墨及液体组合物使用了喷墨速率可达 40pl/字符的记录头, 而对使用染料作为着色物质的黑色油墨则使用喷墨速率可达 80pl/字符的记录头, 或对使用颜料作为着色物质的黑色油墨使用喷墨速率可达 60pl/字符的记录头。

喷印是按表 1 所示无色或浅色液体组合物与记录油墨的不同组合及它们的喷印顺序完成的。

表 1

实施例	液体组合物	油墨	印刷方法
1	I _A	1 ₁	先喷 I _A
2	I _A	1 ₁	后喷 I _A
3	I _B	1 ₁	先喷 I _B
4	I _B	1 ₁	后喷 I _B
5	I _B	1 ₄	先喷 I _B
6	I _B	1 ₄	后喷 I _B
7	I _C	1 ₁	先喷 I _C
8	I _C	1 ₁	后喷 I _C
9	I _C	1 ₄	先喷 I _C
10	I _C	1 ₄	后喷 I _C
11	I _D	1 ₁	先喷 I _D
12	I _D	1 ₁	后喷 I _D
13	I _D	1 ₄	先喷 I _D
14	I _D	1 ₄	后喷 I _D
15	I _E	1 ₁	先喷 I _E
16	I _E	1 ₁	后喷 I _E
17	I _E	1 ₄	先喷 I _E
18	I _E	1 ₄	后喷 I _E

表 1 (续)

实施例	液体组合物	油墨	印刷方法
19	I _F	1 ₁	先喷 I _F
20	I _F	1 ₁	后喷 I _F
21	I _F	1 ₂	先喷 I _F
22	I _F	1 ₂	后喷 I _F
23	I _F	1 ₃	先喷 I _F
24	I _F	1 ₃	后喷 I _F
25	I _F	1 ₄	先喷 I _F
26	I _F	1 ₄	后喷 I _F
27	I _F	1 ₅	先喷 I _F
28	I _F	1 ₅	后喷 I _F
29	I _G	1 ₁	先喷 I _G
30	I _G	1 ₁	后喷 I _G
31	I _G	1 ₂	先喷 I _G
32	I _G	1 ₂	后喷 I _G
33	I _G	1 ₃	先喷 I _G
34	I _G	1 ₃	后喷 I _G
35	I _G	1 ₄	先喷 I _G
36	I _G	1 ₄	后喷 I _G
37	I _G	1 ₅	先喷 I _G
38	I _G	1 ₅	后喷 I _G
39	I _H	1 ₁	先喷 I _H
40	I _H	1 ₁	后喷 I _H
41	I _H	1 ₄	先喷 I _H
42	I _H	1 ₄	后喷 I _H

根据下列方法评价最终的记录图象。

1. 图象密度:

以每种油墨系统中液体组合物与黑色油墨的组合形成致密图象并停放 12 小时后,用反射光密度计 *Macbeth RD915* (*Macbeth* 公司制造)测其反射光密度,并根据下列标准予以分级:

AA: 反射光密度不低于 1.30;

A: 反射光密度不低于 1.25 但低于 1.30;

B: 反射光密度不低于 1.15 但低于 1.25;

C: 反射光密度低于 1.15。

2. 固色性能:

在以每一油墨系统中液体组合物和黄色及品红油墨的组合形成致密印刷图象后,用一张白纸以其本身重量落于记录图象之上,假定完成图象记录的时间为零点,记下记录图象不再向白纸背面转移和不再出现洇油所需要的时间。用所测时间作为固色性能的量度,以根据下列标准予以分级:

AA: 短于 20 秒;

A: 不短于 20 秒但短于 30 秒;

B: 不短于 30 秒但短于 40 秒;

C: 不短于 40 秒。

3. 字母质量:

以每一油墨系统中液体组合物与黑色油墨的组合印刷黑色英文字母和数字,进行目测评价字母质量。字母质量分级为:AA几乎没有洇纸;A稍有洇纸,但实际使用上不会出现问题;C质量比前两者都差。

4. 耐洇色性

在一台彩泡喷印机BJC-820(商品名,佳能公司制造)中根据印刷模式E(单方向一次通过)以每一油墨系统中液体组合物与黄色、品红、青色和黑色油墨的组合印刷彼此邻接的黄色、品红、青色和黑色的致密印刷图象,以此目测观察不同颜色油墨边界处洇色的程度。将耐洇色性分级为AA,几乎不发生洇色;A,稍有洇色,但实际使用上不会出现问题;C质量比前两者都差。

5. 耐水性:

用每一油墨系统中液体组合物与黄色、品红、青色和黑色油墨的组合印刷致密的印刷图象和英文字母及数字并停放1小时后,将所得印刷样品浸于20℃自来水中10秒钟。然后从水中取出,并用滤纸对着印刷样品轻压,以从记录图象的表面除去水。该印刷样品经空气干燥后目测评价其耐水性。黄色、品红、青色及黑色油墨中,取耐水性最差的油墨作为耐水性的评价结果。根据下列标准对其耐水性分级:

AA:未出现向记录介质空白部分扩散油墨的现象,几乎看不出洇油,也几乎没有英文字母和数字出现模糊的现象;

A: 稍有油墨向记录介质空白部分扩散, 英文字母和数字稍有模糊, 但在实际使用上不会出现问题;

C: 向记录介质空白部分的油墨扩散程度明显, 也可明显看出洇油, 英文字母和数字严重模糊。

在所有上述实施例和以后的对比实施例中, 记录介质中施用液体组合物的区域即对应于油墨成象区域。用每一种液体组合物和油墨的印刷负载都是 100%。对实施例 1—42 的印刷样品的评价结果示于表 2。

对比实施例 1—5:

除分别使用油墨 1₁—1₅, 但不使用液体组合物外, 其余均按与实施例 1—42 相同的方法进行印刷试验和评价。结果示于表 3。

对比实施例 6:

制备下列组分构成的无色或浅色液体组合物, 并且除使用该液体组合物及与实施例 1 所用同样油墨外, 其余均按与实施例 1—42 相同的方法进行印刷试验和评价。

苜基三丁基氯化铵	1.5 份
硫二甘醇	10 份
表面活性剂(炔醇 <i>EH, Kawaken Fine Chemical Co., Ltd.</i> 的产品)	0.5 份

去离子水

88 份

结果示于表 3。

表 2

实施 例	图象密度	固色性能	字符质量	耐褪色性	耐水性
1	A	A	A	A	A
2	A	A	A	A	A
3	AA	AA	AA	AA	A
4	AA	A	A	A	A
5	AA	A	AA	AA	AA
6	AA	A	A	AA	AA
7	AA	AA	AA	AA	A
8	AA	A	A	A	A
9	AA	A	AA	AA	AA
10	AA	A	A	AA	AA
11	AA	AA	AA	AA	A
12	AA	A	A	A	AA
13	AA	A	AA	AA	AA
14	AA	A	A	AA	A
15	A	A	A	A	A
16	A	A	A	A	A
17	A	A	AA	AA	AA
18	A	A	A	AA	AA

表 2 (续)

实施 例	图象密度	固色性能	字符质量	耐晒色性	耐水性
19	AA	AA	AA	AA	A
20	AA	A	A	A	A
21	AA	A	A	AA	AA
22	AA	A	A	AA	AA
23	AA	AA	AA	AA	AA
24	AA	AA	A	AA	AA
25	AA	A	AA	AA	AA
26	AA	A	A	AA	AA
27	AA	AA	AA	AA	AA
28	AA	AA	AA	A	AA
29	AA	A	AA	AA	A
30	AA	A	A	A	A
31	AA	A	AA	AA	AA
32	AA	A	A	A	AA
33	AA	AA	AA	AA	AA
34	AA	AA	A	A	AA
35	AA	A	AA	AA	AA
36	AA	A	A	AA	AA
37	AA	AA	AA	AA	AA
38	AA	AA	A	AA	AA
39	A	AA	AA	AA	A
40	A	AA	A	A	A
41	AA	A	AA	AA	AA
42	AA	A	A	AA	AA

表 3

对比实例	图象密度	固色性能	字符质量	耐酒色性	耐水性
1	AA	B	AA	C	C
2	AA	B	AA	C	C
3	B	AA	C	C	C
4	C	C	AA	C	AA
5	C	C	AA	C	AA
6	B	B	C	C	C

下面将用其它实施例和对比实施例更详细地说明本发明。同时，用苯乙烯聚合物作标准，以 GPC 方法测定下列实施例中颜料油墨中分散剂的重均分子量。

实施例 43

首先将下列组分混合形成溶液，并用孔径为 0.22 微米的膜式过滤器（商品名 *Fluoropore Filter*, *Sumitomo Electric Industries, Ltd.* 的产品）在压力下过滤所得溶液，从而得到 pH 值调至 4.8 的无色液体组合物。

液体组合物 II_A 的组分：

聚烯丙基胺盐酸盐	5.0 份
(基于聚氧乙烯氧的分子量分布峰值:800)	
非离子型聚合物, PVP-K-15	5.0 份
(聚乙烯基吡咯烷酮, $M_w=7000$)	
硫二甘醇	10.0 份
去离子水	80.0 份

油墨 2₁ 的制备：

将下列各组分混合形成溶液，用孔径为 0.22 微米的膜式过滤器（商品名 *Fluoropore Filter*, *Sumitomo Electric Industries*,

Ltd.) 在压力下分别过滤所得溶液, 从而得到 pH 值调至 4.8 的黄色油墨 $Y2_1$ 。品红油墨 $M2_1$ 、青色油墨 $C2_1$ 和黑色油墨 $BK2_1$, 它们含有各自对应的具有阴离子基团的染料。这些油墨统称为油墨 2_1 。

黄色油墨 $Y2_1$:

<i>C. I. Direct Yellow 86</i>	2 份
硫二甘醇	10 份
炔二醇的 <i>EO</i> 加成物	0.05 份
(炔醇 <i>EH</i> , <i>Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.</i> 的产品)	
去离子水	87.95 份

品红油墨 $M2_1$:

<i>C. I. Acid Red 289</i>	2.5 份
硫二甘醇	10 份
炔二醇的 <i>EO</i> 加成物	0.05 份
(炔醇 <i>EH</i> , <i>Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.</i> 的产品)	
去离子水	87.45 份

青色油墨 $C2_1$:

<i>C. I. Direct Blue 199</i>	2.5 份
硫二甘醇	10 份
炔二醇的 EO 加成物	0.05 份
(炔醇 EH, Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. 的产物)	
去离子水	87.45 份

黑色油墨 Bk₂₁:

<i>C. I. Food Black 2</i>	4.0 份
硫二甘醇	10 份
炔二醇的 EO 加成物	0.05 份
(炔醇 EH, Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. 的产物)	
去离子水	85.95 份

使用本实施例如此获得的液体组合物 II_A 和油墨 2₁ 作为油墨系统在 PPC 纸(佳能公司的产品)上进行记录。使用类似于图 4 所示的记录装置作为喷墨记录装置。用图 7 所示的 5 记录头制成彩色图象。在该记录中,首先在记录纸上先喷涂液体组合物 II_A,其后喷涂油墨 2₁。此时用于该实施例中的各记录头的记录密度为 360dpi,并以 5KHz 的驱动频率驱动。考虑到每字符的喷液体积要

求，对黄色、品红和青色油墨及液体组合物使用了可以40pl/字符速率喷墨的记录头，而对黑色油墨则使用了可以80pl/字符的速率喷墨的记录头。

这些记录条件在所有实施例和对比实施例中都是相同的，下面将予以说明，并使用含染料的油墨。进行印刷试验时的环境条件控制在25℃和55%相对湿度。

实施例44：

除用液体组合物II_A和用染料作着色物质的油墨2₁的组合(已在实施例43中使用)作为本实施例油墨系统和先在记录纸上施涂油墨2₁，再喷涂液体组合物II_A外，其余均在与实施例43相同的条件下进行记录。

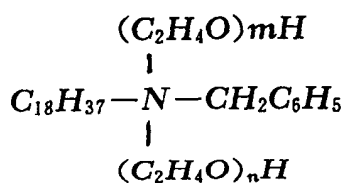
实施例45：

以与制备实施例43的液体组合物II_A相同的方法首先制备由下列组分构成的本实施例的液体组合物II_B。

液体组合物IIB的组分：

下式所示的阳离子低聚物 5.0份

(就聚环氧乙烷而言分子量分布峰:900)



非离子聚合物, *PVP-K-15* 5.0 份

(聚乙烯吡咯烷酮, $M_w=7,000$)

硫二甘醇 10.0 份

去离子水 80.0 份

(油墨 2₂ 的制备)

油墨 2₂ 由分别具有黄色、品红色、青色和黑色的油墨 Y2₂, M2₂, C2₂ 和 Bk2₂ 所组成, 这四种油墨所含的相应染料都具有阴离子基团, 油墨 2₂ 的制备方法与实施例 43 的油墨 2₁ 的制备方法相同, 不同的是将 1.0 份的阴离子聚合物 (*Johncryl 61J*, 苯乙烯-丙烯酸共聚物, $M_w=10,000$, *Johnson* 有限公司的产品) 加到用于实施例 43 的油墨 2₁ 的各个组分中, 控制每种油墨中含水量以使各组分的总量达到 100 份。

如此制得的本实施例的液体组合物 II_B 和油墨 2₂ 用作油墨系统, 然后在与实施例 43 相同的条件下, 在 PPC 纸 (佳能公司的产品) 上进行记录。在本实施例中, 也先将液体组合物 II_B 喷施于记录纸上, 而后再用油墨 2₂ 进行记录。

实施例 46

在与实施例 43 相同的条件下进行记录,不同的是组合使用在实施例 45 中所用的液体组合物 II_B 和用染料作为着色剂的油墨 2_2 作为本实施例的油墨系统,先将油墨 2_2 施于记录纸上,然后喷施液体组合物 II_B 。

实施例 47

首先制备由下列组分所组成的本实施例的液体组合物 II_C ,方法与按照实施例 43 制备液体组合物 II_A 的方法相同。

液体组合物 II_C 的组分:

聚烯丙基胺盐酸盐	5.0 份
(就聚环氧乙烷而言分子量分布峰:800)	
非离子聚合物, $PVP-K-15$	5.0 份
(聚乙烯吡咯烷酮, $M_w=7,000$)	
硫二甘醇	10.0 份
下式所示的氯苄烷铵	3.0 份
$[C_{12}H_{25}-N^{\oplus}(CH_3)_2CH_2-\text{C}_6\text{H}_4]Cl^{\ominus}$	
去离子水	77.0 份

组合使用如此制得的本实施例的液体组合物 II_C 和已在实施例 43 中用过的用染料作为着色剂的油墨 2_1 作为油墨系统,然后在与实施例 43 相同的条件下,在 PPC 纸(佳能公司的产品)上进行

记录。在本实施例中，同样是先将液体组合物 II_c 喷施于记录纸上，然后再施油墨 2_1 进行记录。

实施例 48

在与实施例 43 相同的条件下进行记录，不同的是组合使用在实施例 47 中所用的液体组合物 II_c 和用染料作为着色剂的油墨 2_1 作为本实施例的油墨系统，先将油墨 2_1 施于记录纸上，然后喷施液体组合物 II_c 。

实施例 49

在与实施例 43 相同的条件下进行记录，不同的是组合使用在实施例 47 中所用的液体组合物 II_c 和已在实施例 45 中用过的用染料作为着色剂的油墨 2_2 作为本实施例的油墨系统，先将液体组合物 II_c 施于记录纸上，然后施油墨 2_2 。

实施例 50

在与实施例 43 相同的条件下进行记录，不同的是组合使用在实施例 47 中所用的液体组合物 II_c 和已在实施例 45 中用过的用染料作为着色剂的油墨 2_2 作为本实施例的油墨系统，先施油墨 2_2 ，然后将液体组合物 II_c 喷施于记录纸上。

实施例 51

在与实施例 43 相同的条件下进行记录,不同的是组合使用在实施例 47 中所用的液体组合物 II_C 和按下列方式获得的用过的染料作为着色剂的油墨 2_3 作为本实施例的油墨系统,先将液体组合物 II_C 施于记录纸上,然后施油墨 2_3 。

(油墨 2_3 的制备)

油墨 2_3 由分别具有黄色、品红色、青色和黑色的油墨 $Y2_3$, $M2_3$, $C2_3$ 和 $Bk2_3$ 所组成,这四种油墨所含的相应染料都具有阴离子基团,油墨 2_3 的制备方法与实施例 43 的油墨 2_1 的制备方法相同,不同的是将 1.0 份的阴离子表面活性剂(*Emal D*, 硫酸钠月桂基酯, *Kao Corporation* 的产品)加到用于实施例 43 的油墨 2_1 的各个组分中,控制每种油墨中含水量的方法是使各组分的总量达到 100 份。

实施例 52

在与实施例 43 相同的条件下进行记录,不同的是组合使用在实施例 47 中所用的液体组合物 II_C 和已在实施例 51 中用过的染料作为着色剂的油墨 2_3 作为本实施例的油墨系统,先将油墨 2_3 施于记录纸上,再喷施液体组合物 II_C 。

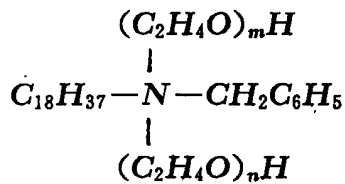
实施例 53

首先制备由下列组分所组成的本实施例的液体组合物 II_D ，方法与按照实施例 43 制备液体组合物 II_A 的方法相同。

液体组合物 II_D 的组分：

下式所示的阳离子低聚物 5.0 份

(就聚环氧乙烷而言分子量分布峰:900)

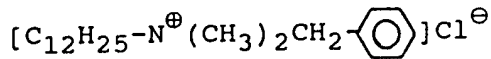


非离子聚合物, $PVP-K-15$ 5.0 份

(聚乙烯吡咯烷酮, $M_w=7,000$)

硫二甘醇 10.0 份

下式所示的氯苄烷铵 3.0 份



去离子水 77.0 份

组合使用如此制得的本实施例的液体组合物 II_D 和已在实施例 43 中用过的用染料作为着色剂的油墨 2_1 作为油墨系统, 然后在与实施例 43 相同的条件下, 在 PPC 纸(佳能公司的产品)上进行记录。在本实施例中, 同样是先将液体组合物 II_D 喷施于记录纸上, 而后再施油墨 2_1 进行记录。

实施例 54

在与实施例 43 相同的条件下进行记录,不同的是组合使用在实施例 53 中所用的液体组合物 II_D 和用染料作为着色剂的油墨 2_1 作为本实施例的油墨系统,先将油墨 2_1 施于记录纸上,再喷施液体组合物 II_D 。

实施例 55

在与实施例 43 相同的条件下进行记录,不同的是组合使用在实施例 53 中所用的液体组合物 II_D 和已在实施例 45 中用过的用染料作为着色剂的油墨 2_2 作为本实施例的油墨系统,先喷施液体组合物 II_D ,再将油墨 2_2 施于记录纸上。

实施例 56

在与实施例 43 相同的条件下进行记录,不同的是组合使用在实施例 53 中所用的液体组合物 II_D 和已在实施例 45 中用过的用染料作为着色剂的油墨 2_2 作为本实施例的油墨系统,先将油墨 2_2 施于记录纸上,再喷施液体组合物 II_D 。

实施例 57

在与实施例 43 相同的条件下进行记录,不同的是组合使用在实施例 53 中所用的液体组合物 II_D 和已在实施例 51 中用过的用

染料作为着色剂的油墨 2_3 作为本实施例的油墨系统,先喷施液体组合物 II_D ,再将油墨 2_3 施于记录纸上。

实施例 58

在与实施例 43 相同的条件下进行记录,不同的是组合使用在实施例 53 中所用的液体组合物 II_D 和已在实施例 45 中用过的用染料作为着色剂的油墨 2_3 作为本实施例的油墨系统,先将油墨 2_3 施于记录纸上,再喷施液体组合物 II_D 。

实施例 59

用下列方法制备分别具有黄色、品红色、青色和黑色且含有其相应的颜料和阴离子化合物的油墨 Y_{2_4} , M_{2_4} , C_{2_4} 和 Bk_{2_4} 。这些油墨统称为油墨 2_4 。由在实施例 47 中所用的油墨 2_4 和液体组合物 II_C 制备本实施例的油墨系统。用这种油墨系统在 PPC 纸(佳能公司的产品)上进行记录。在本实施例中,先将液体组合物 II_C 喷施于记录纸上,而后再施油墨 2_4 进行记录。

在本实施例中所用的各个记录头具有 360dpi 的记录密度,以 5KHz 的驱动频率被驱动。从每字符的喷墨体积来看,适用于黄色、品红色和青色油墨及液体组合物的记录头能以 40pl/字符的速率喷墨,而适用于黑色油墨的记录头能以 60pl/字符的速率喷墨。

顺便提一句,这些记录条件在全部实施例中都是相同的,下

面将加以叙述并且使用含有颜料的油墨。将印刷试验的环境条件控制到 25℃和 55%RH。

(制备油墨 2₁)

黑色油墨 Bk2₁:

(颜料分散体的制备)

苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸乙酯 1.5 份

共聚物(酸值: 140, 重均分

子量: 5,000)

一乙醇胺 1 份

二甘醇 5 份

去离子水 81.5 份

将以上组分混合, 在水浴上加热到 70℃使树脂完全溶解。向此溶液中加入 10 份炭黑(MCF 88, Mitsubishi 化学工业有限公司的产品)和 1 份异丙醇将它们预混合 30 分钟。此后, 在下列条件下对得到的预混物进行分散处理:

分散机: 砂磨机(Igarashi Kikai K. K 制造)

磨料: 锆珠(直径: 1mm)

磨料的填充速率: 50%(体积)

研磨时间: 3 小时。

对分散体进一步进行离心处理(12,000rpm, 20 分钟)以除去分散体中的粗粒子。

(黑色油墨的制备)

使用以上制备的分散体,将具有下列组成比的组分混合制备含有颜料的油墨,由此得到的这种油墨为黑色油墨 $Bk2_4$ 。

上述的分散体	30.0 份
甘油	10.0 份
乙二醇	5.0 份
N-甲基吡咯烷酮	5.0 份
异丙醇	2.0 份
去离子水	48.0 份

黄色油墨 $Y2_4$:

按与制备黑色油墨 $Bk2_4$ 相同的方法制备含有颜料的黄色油墨 $Y2_4$,不同的是将用于制备黑色油墨 $Bk2_4$ 的 10 份炭黑(MCF 88, Mitsubishi 化学工业有限公司的产品)变为颜料黄 74。

品红色油墨 $M2_4$:

按与制备黑色油墨 $Bk2_4$ 相同的方法制备含有颜料的品红色油墨 $M2_4$,不同的是将用于制备黑色油墨 $Bk2_4$ 的 10 份炭黑(MCF 88, Mitsubishi 化学工业有限公司的产品)变为颜料红 7。

青色油墨 $C2_4$:

按与制备黑色油墨 $Bk2_4$ 相同的方法制备含有颜料的青色油墨 $C2_4$,不同的是将用于制备黑色油墨 $Bk2_4$ 的 10 份炭黑(MCF 88, Mitsubishi 化学工业有限公司的产品)变为颜料蓝 15。

实施例 60

在与实施例 59 相同的条件下进行记录,不同的是组合使用在实施例 47 中所用的液体组合物 II_C 和已在实施例 59 中用过的用颜料作为着色剂的油墨 2_4 作为本实施例的油墨系统,先将油墨 2_4 施于记录纸上,再喷施液体组合物 II_C 。

实施例 61

在与实施例 59 相同的条件下进行记录,不同的是组合使用在实施例 53 中所用的液体组合物 II_D 和已在实施例 59 中用过的用颜料作为着色剂的油墨 2_4 作为本实施例的油墨系统,先喷施液体组合物 II_D ,再将油墨 2_4 施于记录纸上。

实施例 62

在与实施例 59 相同的条件下进行记录,不同的是组合使用在实施例 53 中所用的液体组合物 II_D 和已在实施例 59 中用过的用颜料作为着色剂的油墨 2_4 作为本实施例的油墨系统,先将油墨 2_4 施于记录纸上,再喷施液体组合物 II_D 。

[评价]

得自实施例 43—62 的记录图象列于表 4,按照上述的方法进行评价,结果收集于表 5 中。

表 4

实施例	液体组合物	油墨	印刷方法
43	II _A	2 ₁	先喷 II _A
44	II _A	2 ₁	后喷 II _A
45	II _B	2 ₂	先喷 II _B
46	II _B	2 ₂	后喷 II _B
47	II _C	2 ₁	先喷 II _C
48	II _C	2 ₁	后喷 II _C
49	II _C	2 ₂	先喷 II _C
50	II _C	2 ₂	后喷 II _C
51	II _C	2 ₃	先喷 II _C
52	II _D	2 ₃	后喷 II _D
53	II _D	2 ₁	先喷 II _D
54	II _D	2 ₁	后喷 II _D
55	II _D	2 ₂	先喷 II _D
56	II _D	2 ₂	后喷 II _D
57	II _D	2 ₃	先喷 II _D
58	II _D	2 ₃	后喷 II _D
59	II _C	2 ₄	先喷 II _C
60	II _C	2 ₄	后喷 II _C
61	II _D	2 ₄	先喷 II _D
62	II _D	2 ₄	后喷 II _D

表 5
评价结果

实施 例	图象密度	固色性能	字符质量	耐酒色性	耐水性
43	AA	A	AA	AA	AA
44	AA	A	A	A	AA
45	AA	AA	AA	AA	AA
46	AA	AA	A	A	AA
47	A	AA	AA	AA	AA
48	A	AA	A	A	AA
49	AA	AA	AA	AA	AA
50	AA	AA	A	A	AA
51	A	AA	A	AA	AA
52	A	AA	A	A	AA
53	A	AA	A	AA	AA
54	A	AA	AA	A	AA
55	AA	AA	A	AA	AA
56	AA	AA	A	A	AA
57	A	AA	A	AA	AA
58	A	AA	A	A	AA
59	AA	A	AA	AA	AA
60	AA	A	AA	A	AA
61	AA	A	AA	AA	AA
62	AA	A	AA	A	AA

从表 5 看出,在这些实施例中得到的图象的固色能力、字符质量、图象密度、耐晒色性和耐水性都极好,而在对比实施例 6 中只得到了密度低和性能质量差的图象。

实施例 63

使用在实施例 43 中所用的液体组合物 II_A 和在实施例 43 中所用的油墨 2_1 中的 3 种油墨—黄色油墨 Y_{2_1} , 品红色油墨 M_{2_1} 和青色油墨 C_{2_1} , 控制各自的负荷至 100%, 记录致密印刷图象, 由此形成所谓影印版 (*process black*) 的图象。印刷条件与实施例 43 中的条件完全相同。在这种情况下, 对固色密度、固象能力、字母质量和在影印版图象与其它颜色图象之间的分界线部分处的晒色的评价结果都是良好的。因此, 证实了本发明是有效的。

下面将以进一步的实施例和对比实施例对本发明做更详细的描述。

实施例 64—109

[无色或浅色液体组合物的制备]

将下列各个组分混入溶液中, 然后在加压条件下使生成的溶液滤过孔径为 $0.22\mu\text{m}$ 的膜滤器 (*Fluoropore* 滤器, 商品名: *Sumitomo* 电气工业有限公司的产品), 由此得到无色或浅色的液

体组合物 III_A—III_G。

液体组合物 III_A 的组成：

硬脂基三甲基氯化铵 2 份

(*Electrostripper QE*, 商品名,
Kao 公司的产品)

聚胺砒盐酸盐 10 份

(*PAS-A-1*, 商品名, *Nitto*

Boseki 有限公司的产品,

分子量分布的峰:2,000)

硫二甘醇 10 份

去离子水 78 份

液体组合物 III_B 的组成：

硬脂基三甲基氯化铵 2 份

(*Electrostripper QE*, 商品名,
Kao 公司的产品)

聚胺砒盐酸盐 6 份

(*PAS-A-5*, 商品名, *Nitto*

Boseki 有限公司的产品,

分子量分布的峰: 3,500)

硫二甘醇 10 份

去离子水 82 份。

液体组合物 III_C 的组成:

硬脂基三甲基氯化铵 2 份

(*Electrostripper QE*, 商品名,

Kao 公司的产品)

聚胺砒盐酸盐 4 份

(*PAS-92*, 商品名, *Nitto*

Boseki 有限公司的产品,

分子量分布的峰: 5,000)

硫二甘醇 10 份

去离子水 84 份。

液体组合物 III_D 的组成:

硬脂基三甲基氯化铵 2 份

(*Electrostripper QE*, 商品名,

Kao 公司的产品)

聚烯丙基胺盐酸盐 3 份

(佳能公司合成, 分子量

分布的峰: 8,500)

硫二甘醇 10 份

去离子水 85 份。

(*) 聚烯丙基胺是按照“*Kino Zairyo*(功能性物料)”, Vol.

5,29(1986)中所述的方法合成的。该合成方法同样适用于下列实施

例。

液体组合物 III_E 的组成：

聚烯丙基胺	3 份
(佳能公司合成, 分子量分布的峰: 800)	
聚胺砒盐酸盐	10 份
(PAS-A-1, 商品名, Nitto Boseki 有限公司的产品, 分子量分布的峰: 2,000)	
硫二甘醇	10 份
去离子水	77 份。

(*) 聚烯丙基胺低聚物也是按照“Kino Zairyo (功能性物料)”, Vol. 5, 29(1986)中所述的方法合成的。对下列实施例同样适用。

液体组合物 III_F 的组成：

聚烯丙基胺	5 份
(佳能公司合成, 分子量分布的峰: 650)	
聚烯丙基胺盐酸盐	3 份
(佳能公司合成, 分子量分布的峰: 8,500)	

硫二甘醇	10 份
去离子水	82 份。
液体组合物 III ₀ 的组成:	
苄基三正丁基氯化铵	3 份
(Tokyo Kasei Kogyo 有限公司 的产品, 试剂级)	
聚烯丙基胺盐酸盐	3 份
(佳能公司合成, 分子量 分布的峰: 8,500)	
硫二甘醇	10 份
去离子水	84 份。

[记录墨的制备]

(记录墨 3₁ 的制备)

将下列各组分混合, 然后在加压条件下滤过孔径为 0.22 μ m 的膜滤器(Fluoropore 滤器, 商品名: Sumitomo 电气工业有限公司的产品), 由此得到由黄色、品红色、青色和黑色油墨的记录墨 3₁。

记录墨 3₁ 的黄色油墨 Y3₁:

C. I. 直接黄 142	2 份
硫二甘醇	10 份
乙炔醇 EH (乙炔二醇的	0.05 份

EO 加合物, *Karwaken* 精细化学品

有限公司的产品)

去离子水 87.95 份

记录墨 3₁ 的青色油墨 C3₁:

其组成与黄色油墨 Y3₁ 的组成相同, 不同的是将 Y3₁ 中的 C.

I. 直接黄 142 变为 2.5 份的 C. I. 直接蓝 199, 并将去离子水的量变为 87.45 份。

记录墨 3₁ 的品红色油墨 M3₁:

其组成与青色油墨 C3₁ 的组成相同, 不同的是将 C3₁ 中的 C.

I. 直接蓝 199 变为 2.5 份的 C. I. 酸性红 92。

记录墨 3₁ 的黑色油墨 Bk3₁:

其组成与品红色油墨 M3₁ 的组成相同, 不同的是将 M3₁ 中的 2.5 份 C. I. 酸性红 92 变为 4.0 份 C. I. 食用黑 2, 并将去离子水的量变为 85.95 份。

(记录墨 3₂ 的制备)

制备由分别具有黄色、品红色、青色和黑色的油墨 Y3₂, M3₂, C3₂ 和 Bk3₂ 组成的记录墨 3₂, 方法与制备由 Y3₁, M3₁, C3₁ 和 Bk3₁ 所组成的记录墨 3₁ 的方法完全相同, 不同的是将 0.5 份的苯乙烯-丙烯酸共聚物(*Johncryl* 61J, 商品名, *Johnson* 有限公司的产品, $M_w=10,000$) 加到记录墨 3₁ 的各个油墨中, 并使油墨总量达到 100 份这样的方法控制每种油墨中的去离子水含量。

(记录墨 3₃ 的制备)

制备由分别具有黄色、品红色、青色和黑色的油墨 Y3₃, M3₃, C3₃ 和 Bk3₃ 组成的记录墨 3₃, 方法与制备由 Y3₁, M3₁, C3₁ 和 Bk3₁ 所组成的记录墨 3₁ 的方法完全相同, 不同的是将 1.0 份的阴离子表面活性剂[Viewlight ESS, 商品名, Sanyo 化学工业有限公司的产品, 聚氧乙烯烷基(C₁₂-C₁₆)磺基琥珀酸二钠(2E. O)]加到记录墨 3₁ 的各个油墨中, 并以使油墨总量达到 100 份这样的方法控制每种油墨中的去离子水含量。

(记录墨 3₄ 的制备)

记录墨 3₄ 的黄色油墨 Y3₄:

用碱溶性树脂(苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸乙酯; 酸值: 160; 重均分子量: 8,000)作为分散剂制备黄色油墨的下列分散体。顺便提一句, 用一乙醇胺作为碱溶性树脂的中和剂。

碱溶性树脂水溶液 P3 ₁	35 份
(固含量: 20%)	
C. I. 颜料黄 83	24 份
三甘醇	10 份
二甘醇	10 份
乙二醇-丁醚	1.0 份
异丙醇	0.5 份
去离子水	135 份。

将以上组分装入间歇立式砂磨机(*Aimex*公司制造)中,装入直径为1mm的玻璃珠作为磨料,在用水冷却下进行3小时的分散处理。将分散体离心以除去粗粒子,由此得到平均粒径为100nm的分散体。

将100份的去离子水加到分散体中,而后彻底搅拌,得到pH为9.5的黄色油墨Y3₄。

记录墨3₄的青色油墨C3₄:

使用的碱溶性树脂水溶液P3₁与制备Y3₄所用的相同。将下列组分混合后,在与制备Y3₄的相同条件下进行分散处理。

碱溶性树脂水溶液 P3 ₁	30 份
(固含量: 20%)	
C. I. 颜料蓝 15:3	24 份
三甘醇	10 份
二甘醇	10 份
乙二醇—丁醚	1.0 份
异丙醇	3 份
去离子水	135 份。

如此得到的分散体的平均粒径为120nm。

将100份的去离子水加到分散体中,而后彻底搅拌混合物,得到pH为9.2的青色油墨C3₄。

记录墨3₄的品红色油墨M3₄:

使用的碱溶性树脂水溶液 $P3_1$ 与制备 $Y3_4$ 所用的相同。将下列组分混合后，在与制备 $Y3_4$ 的相同条件下进行分散处理。

碱溶性树脂水溶液 $P3_1$ (固含量：20%)	20 份
C. I. 颜料红 122	24 份
甘油	15 份
异丙醇	3 份
去离子水	135 份。

如此得到的分散体的平均粒径为 115nm。

将 100 份的去离子水加到分散体中，而后彻底搅拌混合物，得到 pH 为 9.4 的品红色油墨 $M3_4$ 。

记录墨 3_4 的黑色油墨 $Bk3_4$ ：

将下列组分混合并在水浴上加热至 70℃，从而使树脂完全溶解。

苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸乙酯 共聚物(酸值：160；重均分子 量：8,000)	1.5 份
一乙醇胺	1.2 份
去离子水	81.5 份

向此溶液中，加入 10 份炭黑(MCF88, Mitsubishi 化学工业有限公司的产品)和 1 份异丙醇，将它们预混合 30 分钟。此后，在

下列条件下对得到的预混物进行分散处理：

分散机：砂磨机(Igarashi Kikai K. K. 制造)

磨料：锆珠

磨料的填充速率：50%(体积)

研磨时间：3小时。

对分散体做进一步的离心处理(12,000rpm, 20分钟)以除去分散体中的粗粒子。

然后将下列组分混合，得到记录油墨 3₄ 的黑色油墨 Bk3₄，其 pH 为 9.5。

上述的分散体	30 份
甘油	10 份
乙二醇	5 份
N-甲基吡咯烷酮	5 份
异丙醇	2 份
去离子水	48 份

(记录墨 3₅ 的制备)

按照与制备记录墨 3₄ 相同的方法制备黄色、品红色、青色和黑色油墨，不同的是将记录墨 3₄ 中的分散剂变为等量的聚乙烯吡咯烷酮 PVP K-15(国际特殊化学品公司的产品， $M_w=7,000$)。

然后将阴离子表面活性剂[Viewlight ESS, 商品名, Sanyo 化学工业有限公司的产品，聚氧乙烯烷基(C₁₂-C₁₆)磺基琥珀酸二钠

(2E.O)]加到如此得到的油墨中,加入量为每100份的各个油墨中加1.0份阴离子表面活性剂,将得到的混合物彻底混合,由此得到由分别具有黄色、品红色、青色和黑色的油墨Y3₅, M3₅, C3₅和Bk3₅的记录墨3₅。

组合使用如此得到的液体组合物和记录油墨作为油墨系统,在佳能PPC纸上进行记录。使用与图4所示相似的记录仪作为喷墨记录仪。利用如图7所示的5个记录头形成彩色图象。顺便提一句,所用的各个记录头具有360dpi的记录密度,以5KHz的驱动频率被驱动。从每字符的喷墨体积来看,适用于黄色、品红色和青色油墨及液体组合物的记录头能以40pl/字符的速率喷墨,而适用于用染料作着色剂的黑色油墨的记录头能以80pl/字符的速率喷墨或适用于用颜料作为着色剂的黑色油墨的记录头能以60pl/字符的速率喷墨。

按照表6所示的无色或浅色液体组合物与记录油墨的组合和它们的印刷顺序进行印刷。

表 6

实施例	液体组合物	油墨	印刷方法
64	III _A	3 ₁	先喷 III _A
65	III _A	3 ₁	后喷 III _A
66	III _A	3 ₄	先喷 III _A
67	III _A	3 ₄	后喷 III _A
68	III _B	3 ₁	先喷 III _B
69	III _B	3 ₁	后喷 III _B
70	III _B	3 ₄	先喷 III _B
71	III _B	3 ₄	后喷 III _B
72	III _C	3 ₁	先喷 III _C
73	III _C	3 ₁	后喷 III _C
74	III _C	3 ₄	先喷 III _C
75	III _C	3 ₄	后喷 III _C
76	III _D	3 ₁	先喷 III _D
77	III _D	3 ₁	后喷 III _D
78	III _D	3 ₄	先喷 III _D
79	III _D	3 ₄	后喷 III _D

表 6 (续)

实施例	液体组合物	油墨	印刷方法
80	III _E	3 ₁	先喷 III _E
81	III _E	3 ₁	后喷 III _E
82	III _E	3 ₂	先喷 III _E
83	III _E	3 ₂	后喷 III _E
84	III _E	3 ₃	先喷 III _E
85	III _E	3 ₃	后喷 III _E
86	III _E	3 ₄	先喷 III _E
87	III _E	3 ₄	后喷 III _E
88	III _E	3 ₅	先喷 III _E
89	III _E	3 ₅	后喷 III _E
90	III _F	3 ₁	先喷 III _F
91	III _F	3 ₁	后喷 III _F
92	III _F	3 ₂	先喷 III _F
93	III _F	3 ₂	后喷 III _F
94	III _F	3 ₃	先喷 III _F
95	III _F	3 ₃	后喷 III _F
96	III _F	3 ₄	先喷 III _F
97	III _F	3 ₄	后喷 III _F
98	III _F	3 ₅	先喷 III _F
99	III _F	3 ₅	后喷 III _F

表 6 (续)

实施例	液体组合物	油墨	印刷方法
100	III G	31	先喷 III G
101	III G	31	后喷 III G
102	III G	32	先喷 III G
103	III G	32	后喷 III G
104	III G	33	先喷 III G
105	III G	33	后喷 III G
106	III G	34	先喷 III G
107	III G	34	后喷 III G
108	III G	35	先喷 III G
109	III G	35	后喷 III G

按照上述的方法评价形成的记录图象。结果收集于表 7 中。

对比实施例 7-11

按照与实施例 1-42 完全相同的方法进行印刷试验和评价，不同的是单独使用油墨 3₁-3₅，但不用液体组合物。结果示于表 8。

表 7

实施 例	图象密度	固色能力	字符质量	耐酒色性	耐水性
64	AA	AA	AA	AA	AA
65	AA	AA	A	AA	AA
66	AA	AA	AA	AA	AA
67	AA	AA	AA	AA	AA
68	AA	AA	AA	AA	AA
69	AA	AA	A	AA	AA
70	AA	AA	AA	AA	AA
71	AA	AA	AA	AA	AA
72	AA	AA	AA	AA	AA
73	AA	AA	A	AA	AA
74	AA	AA	AA	AA	AA
75	AA	AA	AA	AA	AA
76	AA	AA	AA	AA	AA
77	AA	AA	AA	AA	AA
78	AA	AA	A	AA	AA
79	AA	AA	AA	AA	AA

表 7 (续)

实施 例	图象密度	固色能力	字符质量	耐涸色性	耐水性
80	AA	A	AA	AA	AA
81	AA	A	A	AA	AA
82	AA	A	AA	AA	AA
83	AA	A	AA	AA	AA
84	AA	AA	AA	AA	AA
85	AA	AA	A	AA	AA
86	AA	A	AA	AA	AA
87	AA	A	AA	AA	AA
88	AA	AA	AA	AA	AA
89	AA	AA	AA	AA	AA
90	AA	A	AA	AA	AA
91	AA	A	A	AA	AA
92	AA	A	AA	AA	AA
93	AA	A	AA	AA	AA
94	AA	AA	A	AA	AA
95	AA	AA	AA	AA	AA
96	AA	A	AA	AA	AA
97	AA	A	AA	AA	AA
98	AA	AA	AA	AA	AA
99	AA	AA	AA	AA	AA

表 7 (续)

实施 例	图象密度	固色能力	字符质量	耐涸色性	耐水性
100	AA	A	AA	AA	AA
101	AA	A	A	AA	AA
102	AA	A	AA	AA	AA
103	AA	A	AA	AA	AA
104	AA	AA	AA	AA	AA
105	AA	AA	A	AA	AA
106	AA	A	AA	AA	AA
107	AA	A	AA	AA	AA
108	AA	AA	AA	AA	AA
109	AA	AA	AA	AA	AA

表 8

对比实例	图象密度	固色能力	字符质量	耐涸色性	耐水性
7	AA	B	AA	C	C
8	AA	B	AA	C	C
9	B	AA	C	C	C
10	C	C	AA	C	AA
11	C	C	AA	C	AA

如上所述，本发明的粒子所提供的图象即使在白纸上进行彩色喷墨记录时也能满足高速固色、高质量印刷、抗洇色性和极好的耐水性。

尽管已借助于目前被认为是优选实施方案的方式描述了本发明，但应明确的是本发明并不限于所公开的实施方案。相反，本发明欲覆盖包括于所附权利要求的精神和范围之内各种改进和等同的安排。下列权利要求的范围应与最宽的解释相一致以便包括所有这样的改进和等同的结构与功能。

图 1

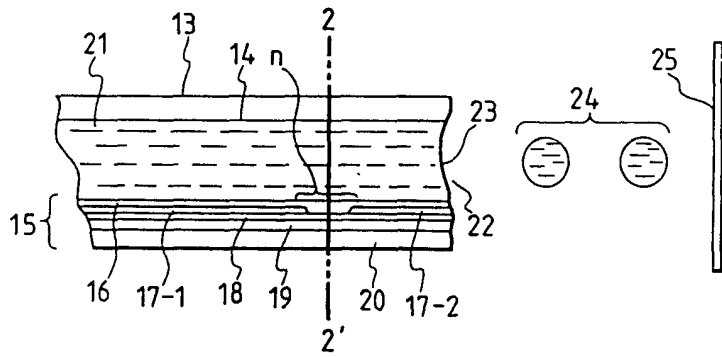


图 2

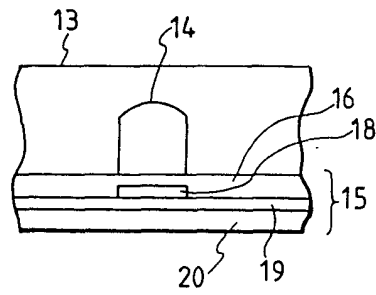


图 3

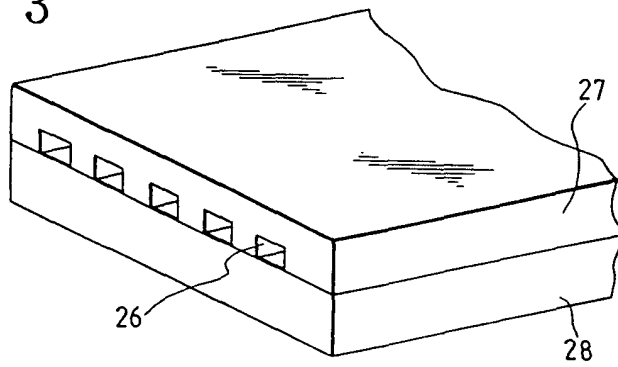


图 4

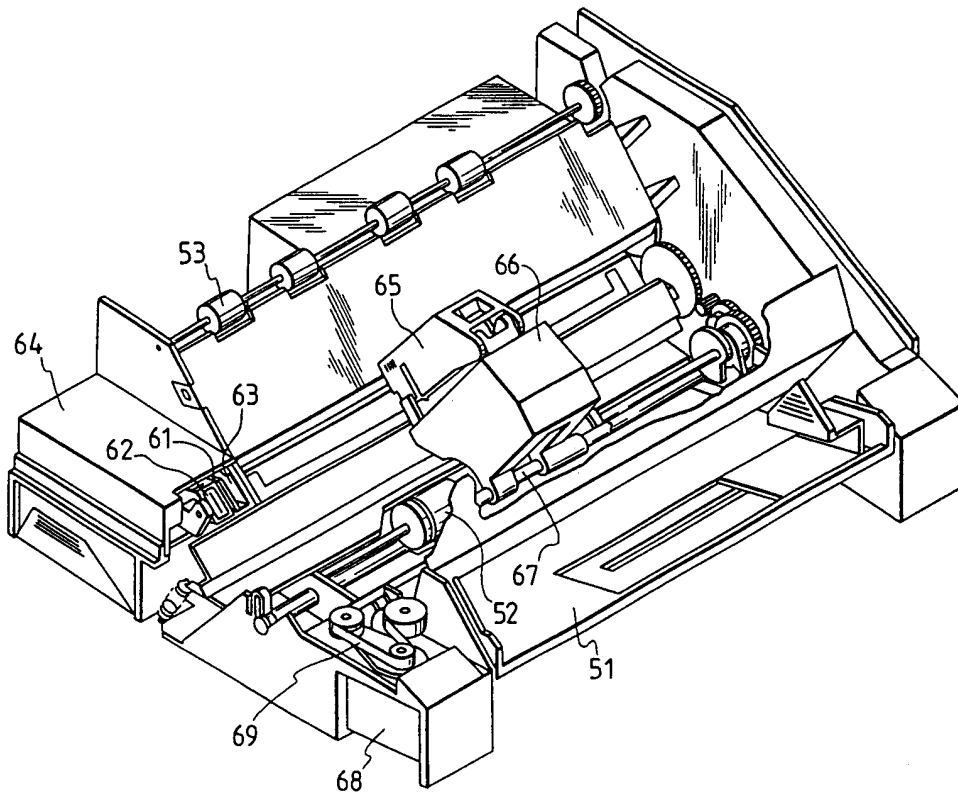


图 5

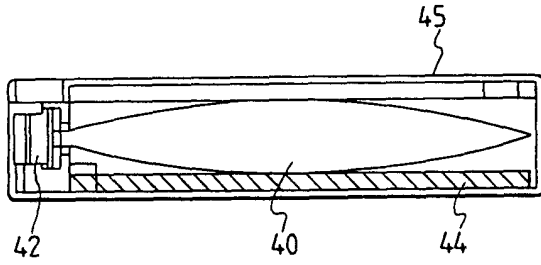


图 6

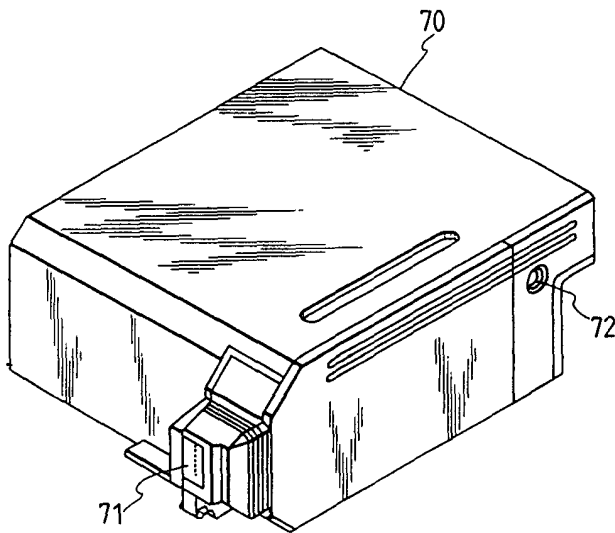


图 7

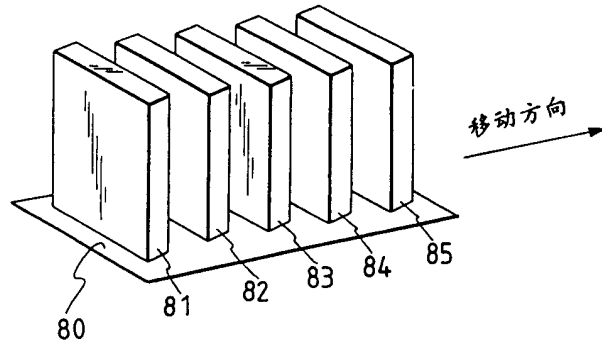


图 8

