

## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101379150 B

(45) 授权公告日 2012.05.23

(21) 申请号 200780004351.8

B41J 2/135(2006.01)

(22) 申请日 2007.09.12

B41J 2/165(2006.01)

(30) 优先权数据

B41J 2/175(2006.01)

252345/2006 2006.09.19 JP

B41J 2/18(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B41J 2/185(2006.01)

2008.08.01

B41M 5/00(2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2007/068226 2007.09.12

JP 特开 2006-70105 A, 2006.03.16,

(87) PCT申请的公布数据

WO 2006030978 A, 2006.03.23,

W02008/035725 EN 2008.03.27

JP 特开 2006-70105 A, 2006.03.16,

(73) 专利权人 株式会社理光

EP 1811002 A2, 2007.07.25,

地址 日本东京都

JP 特开 2006-51808 A, 2006.02.23,

(72) 发明人 诸星直哉 有贺保 南场通彦

WO 2007023987 A1, 2007.03.01,

后藤明彦 永井希世文

审查员 王丽娜

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

权利要求书 1 页 说明书 57 页 附图 17 页

C09D 11/00(2006.01)

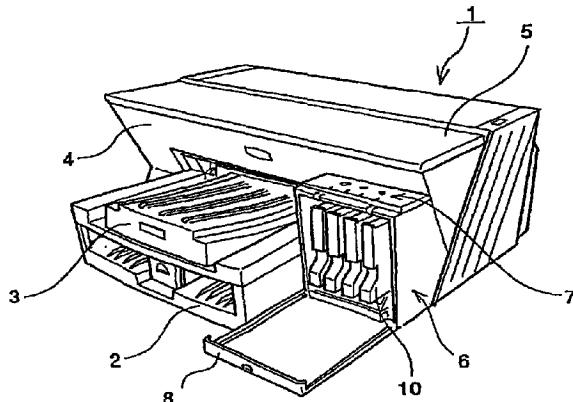
B41J 2/01(2006.01)

## (54) 发明名称

记录油墨、油墨介质组、油墨盒、油墨记录物、  
喷墨记录装置和喷墨记录方法

## (57) 摘要

提供一种含有固体组分、液体组分和水的记录油墨，所述固体组分含有着色剂和树脂并在25℃的油墨中保持固态，所述液体组分具有高于水沸点的沸点并在25℃的油墨中保持液态；其中该记录油墨中固体组分的总量在2.0%质量以上到少于20%质量的范围，其中该记录油墨中液体组分的总量A与该记录油墨中固体组分的总量B的比A/B是0.70-1.75，并且，其中该记录油墨在25℃下的粘度是10mPa·s以下。



1. 一种油墨介质组,包含:记录油墨和记录介质,所述记录介质包含支持体、和设置在该支持体的至少一个表面上的涂层,

其中,由动态扫描吸收计测得的对于 100ms 接触时间的纯水至该记录介质的转移率是  $2\text{ml}/\text{m}^2$ - $35\text{ml}/\text{m}^2$ ,对于 400ms 接触时间的纯水至该记录介质的转移率是  $3\text{ml}/\text{m}^2$ - $40\text{ml}/\text{m}^2$ ,

所述记录油墨包含:固体组分、液体组分、和水,所述固体组分含有着色剂和树脂并且在 25°C 的油墨中保持固态;所述液体组分具有高于水沸点的沸点并且在 25°C 的油墨中保持液态;其中,该记录油墨中所述固体组分的总量在 2.0% 质量以上到少于 20% 质量的范围;该记录油墨中所述液体组分的总量 A 和该记录油墨中所述固体组分的总量 B 的比 A/B 是 0.70 ~ 1.24;该记录油墨在 25°C 时的粘度是  $10\text{mPa}\cdot\text{s}$  以下。

2. 一种喷墨记录方法,包括:

向记录油墨施加刺激,和喷射该记录油墨以便在记录介质上记录图像,

其中,所述记录油墨包含:固体组分、液体组分、和水,所述固体组分含有着色剂和树脂并且在 25°C 的油墨中保持固态;所述液体组分具有高于水沸点的沸点并且在 25°C 的油墨中保持液态;其中,该记录油墨中所述固体组分的总量在 2.0% 质量以上到少于 20% 质量的范围;该记录油墨中所述液体组分的总量 A 和该记录油墨中所述固体组分的总量 B 的比 A/B 是 0.70 ~ 1.24;该记录油墨在 25°C 时的粘度是  $10\text{mPa}\cdot\text{s}$  以下,其中所述记录介质含有支持体、和设置在该支持体的至少一个表面上的涂层,和

其中,由动态扫描吸收计测得的对于 100ms 接触时间的纯水至该记录介质的转移率是  $2\text{ml}/\text{m}^2$ - $35\text{ml}/\text{m}^2$ ,对于 400ms 接触时间的纯水至该记录介质的转移率是  $3\text{ml}/\text{m}^2$ - $40\text{ml}/\text{m}^2$ 。

3. 根据权利要求 2 的喷墨记录方法,其中所述刺激是选自热、压力、振动和光中的至少之一。

4. 根据权利要求 2 的喷墨记录方法,其中所述记录油墨从喷墨头喷射出,所述喷墨头具有在其板表面形成的喷射油墨的开口,其中该板表面具有斥油墨层。

5. 根据权利要求 4 的喷墨记录方法,其中所述斥油墨层包含基于氟的材料或基于有机硅的材料。

6. 根据权利要求 4 的喷墨记录方法,其中所述斥油墨层具有  $0.2\mu\text{m}$  以下的表面粗糙度 (Ra)。

7. 根据权利要求 4 的喷墨记录方法,其中所述喷墨头配置成使垂直于该开口中心线的平面在邻近该开口的横截面积随着该开口在该截面上与板表面分离而逐渐变大。

8. 根据权利要求 4 的喷墨记录方法,其中所述斥油墨层具有  $0.1\text{nm}$  以上的厚度。

9. 根据权利要求 4 的喷墨记录方法,其中所述斥油墨层具有  $5\text{mN}/\text{m}$ - $40\text{mN}/\text{m}$  的临界表面张力。

## 记录油墨、油墨介质组、油墨盒、油墨记录物、喷墨记录装置 和喷墨记录方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及适于喷墨记录的记录油墨，以及使用该记录油墨的油墨介质组、油墨盒、油墨记录物、喷墨记录装置、和喷墨记录方法。

### 背景技术

[0002] 在喷墨记录方法中，喷射出墨滴以粘附在记录介质如纸上。喷墨记录方法中所用的油墨通常含有各种着色剂如染料和颜料，溶解于或分散于水中或水与高沸点有机溶剂中，油墨进一步含有湿润剂，包括用于保持保水性的高沸点有机溶剂。作为这样的具有低挥发性（蒸发性质）和保水性的湿润剂，包括高沸点有机溶剂的湿润剂对防止喷嘴干燥是有利的。然而，当高吸水纸如普通纸 (regular paper) 在打印中使用时，因为湿润剂不会快速蒸发，因此可能经常发生油墨的透印 (strike-through)。

[0003] 在另一个方面，在使用吸水性较低的纸如涂布平版印刷纸（下文有时也称为“涂布纸”）的应用中，含有大量的湿润剂的现有技术油墨常常引起在施用了大量油墨的实地颜色区域中的珠化 (beading) 和渗墨 (bleeding)，因为施用在涂布纸表面的油墨缓慢地渗入其中。此外，因为湿润剂不会快速蒸发，存在一些不切实际的问题，如更长的干燥时间、刺点 (spur) 造成的污损的平版 (offset) 或传送器、污损的纸张、或纸张在排纸堆放机中粘在一起。

[0004] 那么，需要这样的喷墨记录方法，其在涂布纸上打印时实现减少的珠化，改善的干燥速度，高图像密度，及甚至在普通纸上的高质量，而且在长时间不使用之后不引起喷嘴阻塞。

[0005] 例如，专利文献 1 提出了一种含有极少量的湿润剂的喷墨油墨。这种提议实现了普通纸上的高图像密度，而且没有透印。然而，因为油墨不含树脂，尤其当使用有颜料的油墨时，图像不能很好地固定。没有公开或暗示关于改善在涂布平版印刷纸上打印时的干燥速度。

[0006] 专利文献 2 提出了快速干燥的染料油墨。这种提议的实施方案含有湿润剂的量为着色剂的六倍，且不含树脂。在该实施方案中，使用高品质的纸，排除了吸水性差的涂布印刷纸。

[0007] 专利文献 3 提出了用于电放热喷墨系统的快速干燥油墨。此提议也不含树脂但是含有大量的电解质，导致较差固定的图像。在此，使用的喷射系统实质上不同于压电喷墨系统。

[0008] 专利文献 4 和专利文献 5 提出了微囊化颜料和打印纸的组合。这些提议使用常规油墨组合物，并需要微波加热用于改善干燥性质。

[0009] 专利文献 6 提出了含有蜡颗粒和树脂颗粒的油墨。在此提议中，蜡颗粒可以有助于增加水分并代替湿润剂使用。然而，具有增加水分性质的蜡颗粒通常对固定和干燥较不利。

[0010] 专利文献 7 提出了含有树脂乳液、高分子量分散剂和颜料的油墨。该提出的油墨含有少量湿润剂。然而,因为低的总固体含量,出现如不足的图像密度和显色的问题。

[0011] 专利文献 8 提出了适用于无孔记录介质如膜的油墨,该油墨含有油墨树脂乳液,该乳液含有水性液体载体、分散于该水性液体载体中的酸官能化聚合物胶体颗粒,以及聚合物偶合的颜料着色剂、高分子量分散剂、和颜料。此提议的实施方案含有高沸点湿润剂(水溶性有机溶剂)的量大约为固体含量的 3.5 倍。记录后放置在通常的环境中时,其干燥缓慢。因此,必需用加热枪加热。

[0012] 如上所述的,是不考虑将现有技术喷墨记录油墨用于吸水性较低的记录介质如包括涂布平版印刷纸在内的涂布印刷纸的。由于关注于用以提高油墨渗透的固体组分的比例以及防止长时间不使用后喷嘴阻塞的问题,没有提供减少具有高于水的沸点并且在 25°C 的油墨中是液态的液体组分(主要是湿润剂)的量的技术。

[0013] [专利文献 1]

[0014] 日本专利申请公开 (JP-A) No. 2004-115551

[0015] [专利文献 2]

[0016] 日本专利申请公告 (JP-B) No. 60-34992

[0017] [专利文献 3]

[0018] 日本专利申请公开 (JP-A) No. 08-109343

[0019] [专利文献 4]

[0020] 日本专利申请公开 (JP-A) No. 2002-67473

[0021] [专利文献 5]

[0022] 日本专利申请公开 (JP-A) No. 2002-69346

[0023] [专利文献 6]

[0024] 日本专利申请公开 (JP-A) No. 2002-301857

[0025] [专利文献 7]

[0026] 日本专利申请公开 (JP-A) No. 06-171072

[0027] [专利文献 8]

[0028] 日本专利申请公开 (JP-A) No. 2005-220352

## 发明内容

[0029] 本发明的目的是提供一种记录油墨,该记录油墨减少珠化的发生并不因为干燥速度而产生问题,从而即使在吸水性较低的涂布印刷纸上打印也能获得接近商业 / 出版印刷品的清晰图像,以及使用该记录油墨的油墨介质组、油墨盒、油墨记录物、在长时间不用之后没有堵塞的喷嘴的喷墨记录装置和喷墨记录方法。

[0030] 解决上述问题的手段如下:

[0031] <1>一种记录油墨,含有:

[0032] 固体组分、液体组分、和水,

[0033] 所述固体组分含有着色剂和树脂并且在 25°C 的所述油墨中保持固态;

[0034] 所述液体组分具有高于水沸点的沸点并且在 25°C 的所述油墨中保持液态;

[0035] 其中,该记录油墨中固体组分的总量是 2.0% 质量以上到少于 20% 质量,

[0036] 其中,该记录油墨中液体组分的总量 A 和该记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 0.70-1.75,和

[0037] 其中,该记录油墨在 25℃时的粘度是 10mPa · s 以下。

[0038] <2>根据<1>的记录油墨,其中所述液体组分含有沸点为 230℃以上的湿润剂,该湿润剂的总量相对于液体组分的总量是 50% 质量或者更多。

[0039] <3>根据<2>的记录油墨,其中所述湿润剂是选自甘油、1,3-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、2-吡咯烷酮和 N-甲基-2-吡咯烷酮中的至少一种。

[0040] <4>根据<1>-<3>任一项的记录油墨,其中该液体组分含有为 C8-C11 多元醇的渗透剂。

[0041] <5>根据<1>-<4>任一项的记录油墨,其中该液体组分含有表面活性剂,所述表面活性剂包含氟化合物表面活性剂。

[0042] <6>根据<5>的记录油墨,其中所述氟化合物表面活性剂具有 2-16 个氟取代的碳原子。

[0043] <7>根据<1>-<6>任一项的记录油墨,其中所述树脂含有树脂颗粒。

[0044] <8>根据<7>的记录油墨,其中所述树脂颗粒包含具有 25℃以下的玻璃态转化温度的丙烯酸类有机硅树脂。

[0045] <9>根据<7>或<8>任一项的记录油墨,其中所述树脂颗粒在树脂乳液中具有 10nm-1000nm 的体均粒径。

[0046] <10>根据<1>-<9>任一项的记录油墨,其中所述着色剂是聚合物乳液颜料,其中不溶于水或水溶性差的着色剂包含在聚合物颗粒中。

[0047] <11>根据<1>-<10>任一项的记录油墨,其中所述着色剂是在其表面具有阴离子亲水基团的颜料。

[0048] <12>根据<1>-<11>任一项的记录油墨,其中该记录油墨在 25℃具有 35mN/m 以下的表面张力。

[0049] <13>一种油墨介质组,含有:

[0050] 根据<1>-<12>任一项的记录油墨,

[0051] 具有支持体和设置在该支持体的至少一个表面上的涂层的记录介质,

[0052] 其中,由动态扫描吸收计测得的对于 100ms 接触时间的纯水至该记录介质的转移率是 2ml/m<sup>2</sup>-35ml/m<sup>2</sup>,对于 400ms 接触时间的纯水至该记录介质的转移率是 3ml/m<sup>2</sup>-40ml/m<sup>2</sup>。

[0053] <14>一种油墨盒,具有:

[0054] 容器;和

[0055] 包含在该容器中的根据<1>-<12>任一项的记录油墨。

[0056] <15>一种喷墨记录方法,至少包括:

[0057] 向根据<1>-<12>任一项的记录油墨施加刺激,和喷射该记录油墨以便在记录介质上记录图像。

[0058] <16>根据<15>的喷墨记录方法,其中该记录介质含有支持体和设置在该支持体的至少一个表面上的涂层,和

[0059] 其中由动态扫描吸收计测得的对于 100ms 接触时间的纯水至该记录介质的转移

率是  $2\text{ml}/\text{m}^2$ - $35\text{ml}/\text{m}^2$ , 对于 400ms 接触时间的纯水至该记录介质的转移率是  $3\text{ml}/\text{m}^2$ - $40\text{ml}/\text{m}^2$ 。

[0060] <17> 根据 <15> 或 <16> 任一项的喷墨记录方法, 其中所述刺激是选自热、压力、振动和光中的至少一种。

[0061] <18> 根据 <15>-<17> 任一项的喷墨记录方法, 其中所述记录油墨从喷墨头喷射出, 所述喷墨头具有在其板表面形成的喷射油墨的开口, 其中该板表面具有斥油墨层。

[0062] <19> 根据 <18> 的喷墨记录方法, 其中所述斥油墨层含有基于氟的材料或基于有机硅的材料。

[0063] <20> 根据 <18> 或 <19> 任一项的喷墨记录方法, 其中所述斥油墨层具有  $0.2\mu\text{m}$  以下的表面粗糙度 (Ra)。

[0064] <21> 根据 <18>-<20> 任一项的喷墨记录方法, 其中喷墨头配置成使垂直于该开口中心线的平面在邻近该开口的横截面积随着该开口在该截面上与板表面分离而逐渐变大。

[0065] <22> 根据 <18>-<21> 任一项的喷墨记录方法, 其中所述斥油墨层具有  $0.1\text{nm}$  以上的厚度。

[0066] <23> 根据 <18>-<22> 任一项的喷墨记录方法, 其中所述斥油墨层具有  $5\text{mN}/\text{m}$ - $40\text{mN}/\text{m}$  的临界表面张力。

[0067] <24> 一种喷墨记录装置, 至少包括 :

[0068] 油墨喷射单元, 其配置成向根据 <1>-<12> 任一项的记录油墨施加刺激, 并喷射该记录油墨以便在记录介质上记录图像。

[0069] <25> 根据 <24> 的喷墨记录装置, 其中所述刺激是选自热、压力、振动和光中的至少一种。

[0070] <26> 一种油墨记录物, 包括 :

[0071] 记录介质 ; 和

[0072] 用根据 <1>-<12> 任一项的记录油墨在该记录介质上形成的图像。

[0073] <27> 根据 <26> 的油墨记录物, 其中所述记录介质含有支持体和设置在该支持体的至少一个表面上的涂层, 而且由动态扫描吸收计测得的对于 100ms 接触时间的纯水至该记录介质的转移率是  $2\text{ml}/\text{m}^2$ - $35\text{ml}/\text{m}^2$ , 对于 400ms 接触时间的纯水至该记录介质的转移率是  $3\text{ml}/\text{m}^2$ - $40\text{ml}/\text{m}^2$ 。

[0074] 本发明的记录油墨包含固体组分、液体组分和水, 其中固体组分含有着色剂和树脂并在  $25^\circ\text{C}$  的油墨中保持固态, 液体组分具有高于水的沸点并在  $25^\circ\text{C}$  的油墨中保持液态。

[0075] 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比值 A/B 是 0.70-1.75, 记录油墨在  $25^\circ\text{C}$  下的粘度是  $10\text{mPa}\cdot\text{s}$  以下。因此, 提供喷墨记录装置和喷墨记录方法, 其中减少了珠化的出现, 没有因干燥时间产生问题, 从而即使在吸水性较低的涂布印刷纸上打印时也获得了接近商业 / 出版印刷品的清晰图像, 并且在长时间不用之后喷嘴不堵塞。

[0076] 此外, 记录油墨中固体组分的总量范围是 2.0% 质量或者更多到少于 20% 质量。因此, 防止堵塞喷嘴所需的液体组分的混合比可以减少, 由此减少珠化的出现并进一步改善干燥速度。

[0077] 具有高于水的沸点而且在  $25^\circ\text{C}$  的油墨中为液态的液体组分含有作为主要成分

的高沸点湿润剂。含有高含量的湿润剂的现有技术油墨有如下问题：当其施用于涂布印刷纸如涂布平版印刷纸时，由于油墨吸收不足及缓慢的干燥速度而造成的珠化。在此，从 Lucas-Washburn 表达式中已知的是渗透距离  $h$  与时间  $t$  的  $1/2$  次幂和粘度  $\eta$  的  $-1/2$  次幂成正比：

$$[0078] h = (R \gamma t \cos \theta / 2 \eta)^{1/2}$$

[0079] 在上述表述式中， $h$  是渗透距离， $t$  是所需的渗透时间， $R$  是孔径， $\theta$  是接触角， $\eta$  是动力粘度。

[0080] 从以上可理解的是，对于特定记录介质，吸收相同量液体所需的时间与该液体的粘度成正比，与表面张力和  $\cos \theta$  成反比。一种解决方案是降低油墨的粘度，更准确地说，是降低油墨中液体组分的粘度，条件是油墨的表面张力不改变。

[0081] 在这样的情况下，湿润剂的含量可以降低至合理程度以便减少油墨的粘度，因为油墨的粘度根据湿润剂的含量而变化。

[0082] 如果为了降低油墨的粘度，湿润剂含量减少至湿润剂不能充分发挥其功能的程度，油墨分配方向可能改变（扭曲；油墨滴着陆位置错误）或者油墨因为长时间不用之后的喷嘴堵塞而不能分配。

[0083] 在另一个方面，油墨中的固体组分主要是着色剂和所包含的用于改善固定性质的树脂。油墨中的湿润剂主要用于防止固体组分在喷嘴板上的聚集和粘附（抗粘附）。

[0084] 油墨在喷嘴板失去水分，主要是由于水分随着时间的蒸发。高沸点湿润剂和少量水保留且防止了油墨中固体组分的颗粒聚集和接触，由此防止了粘附。

[0085] 落在记录介质上的油墨中的液体组分从该介质表面离去，主要是由于渗透入介质。油墨的液体组分主要是水和湿润剂。如果湿润剂含有的量少（即使它们是高度粘稠的），液体组分（包括水）具有低粘度。在这样的情况下，水和湿润剂同时（没有分开）从介质表面上除去。油墨的固体组分（颜料和作为固定剂的树脂）保留在介质表面上的图像部分。仅有非常少量的湿润剂残留；因此，确保了优异的固定性质。

[0086] 如同涂覆油墨中与固体组分有关的粘合剂的必需量，在油墨中的具有高于水的沸点并且在 25°C 的油墨中是液态的作为防粘剂的液体组分（主要是湿润剂）的必需量推测是与油墨中固体组分混合率成正比。固体组分的量较少时，需要较少量的液体组分。固体组分的量较大时，需要较大量的液体组分。

[0087] 本发明的记录油墨是包含固体组分、液体组分和水的记录油墨，所述固体组分含有着色剂和树脂并在 25°C 的所述油墨中保持固态，所述液体组分具有高于水的沸点并在 25°C 的所述油墨中保持液态，其中：该记录油墨中所述固体组分的总量的范围是 2.0% 质量以上到少于 20% 质量；记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分总量 B 的比值 A/B 是 0.70–1.75，由此减少珠化的发生，没有因为干燥时间产生问题，从而即使在吸水性较低的涂布印刷纸上打印时也获得了接近商业 / 出版印刷品的清晰图像。

[0088] 本发明的油墨盒是在容器中含有本发明记录油墨的油墨盒。该油墨盒可以优先用于喷墨记录系统的打印机。通过用该油墨盒所含的油墨进行记录，改善了干燥速度并且在吸水性较低的涂布印刷纸上打印时获得了接近商业 / 出版印刷品的清晰图像。

[0089] 本发明的喷墨记录装置至少含有油墨喷射单元，其配置成施加能量至本发明的记录油墨以便喷射该记录油墨用于记录图像。在该喷墨记录装置中，油墨喷射单元施加能量

至本发明的记录油墨，以便喷射该记录油墨用于记录图像。结果，改善了干燥速度并且在吸水性较低的涂布印刷纸上打印时获得了接近商业 / 出版印刷品的清晰图像。

[0090] 本发明的喷墨记录方法至少包括油墨喷射步骤，其中，施加能量至本发明的记录油墨以便喷射记录油墨用于记录图像。在该喷墨记录方法中，在上述油墨喷射步骤中，将能量施加于本发明的记录油墨，并且喷射该记录油墨用于记录图像。结果，改善了干燥速度并且在吸水性较低的涂布印刷纸上打印时获得了接近商业 / 出版印刷品的清晰图像。

[0091] 在本发明的喷墨记录方法中，喷嘴在长时间不用之后也不太可能堵塞。

[0092] 在此，术语“长时间不用”是指喷嘴部分用盖帽装置封闭并且一天或更长时间不用。

[0093] 本发明的油墨介质组是这样的油墨介质组，其具有本发明的记录油墨及含有支持体和设置在该支持体的至少一个表面上的涂层的记录介质，其中：由动态扫描吸收计测量时，对于 100ms 接触时间的纯水至该记录介质的转移率是  $2\text{ml}/\text{m}^2\text{-}35\text{ml}/\text{m}^2$ ，对于 400ms 接触时间的纯水至该记录介质的转移率是  $3\text{ml}/\text{m}^2\text{-}40\text{ml}/\text{m}^2$ 。

[0094] 本发明的油墨介质组结合了本发明的记录油墨和记录介质，所述记录介质具有特定范围的纯水的转移率，允许记录有光泽的和非常均匀的图像，其中在实地图像区域没有观察到珠化。

[0095] 本发明的油墨记录物具有使用本发明的记录油墨在记录介质上形成的图像。在本发明的油墨记录物中，改善了干燥速度，并在吸水性较低的光面印刷纸上获得了接近商业 / 出版印刷品的清晰图像。

[0096] 在本发明中，珠化是这样的现象，在下一次提供墨滴之前，在喷墨记录中的提供在记录介质上的一些墨滴没有渗透入记录介质，并且在记录介质表面上保留并与随后的墨滴混合，由此，油墨中的着色剂（如彩色颜料）部分聚集，引起不均匀的密度。在近来普通打印机中，这种现象与油墨在较短时间内，即至多 100ms 的接触时间内进入记录介质的渗透率有关。例如，在绿色图像区域，因为提供了黄色油墨（或青色油墨），在提供青色油墨（或黄色油墨）之前，黄色（Y）油墨（或青色（C）油墨）进入记录介质的渗透率（转移率）确定了珠化的程度。珠化易于在间色如绿色、红色和蓝色中发生。当油墨在记录介质中的渗透率低时，其可在原色如青色、品红色、黄色和黑色中发生。

## 附图说明

[0097] 图 1 是显示了本发明的油墨盒实施方案的示图。

[0098] 图 2 是包括壳的图 1 中油墨盒的示图。

[0099] 图 3 是说明本发明喷墨记录装置的实施方案的示意图。

[0100] 图 4 是显示图 3 中喷墨记录装置的内部结构的实施方案的示意图。

[0101] 图 5 是显示了本发明喷墨记录装置的喷墨头的实施方案的放大示意图。

[0102] 图 6 是显示了本发明的喷墨记录装置的喷墨头的喷嘴排的放大示意图。

[0103] 图 7 是本发明的喷墨记录装置的液体提供单元的分解透视图。

[0104] 图 8 是图 7 的放大和分解透视图。

[0105] 图 9 是说明副仓的示意侧视图。

[0106] 图 10A 是沿图 9 中线 A-A 的示意剖视图。

- [0107] 图 10B 是沿图 9 中线 A-A 的示意剖视图。
- [0108] 图 11 是本发明喷墨记录装置的维护单元的顶视图。
- [0109] 图 12 是显示了本发明喷墨记录装置的维护单元的实施方案的示意图。
- [0110] 图 13 是显示了本发明喷墨记录装置的喷墨头的喷嘴板的实施方案的示意剖视图。
- [0111] 图 14A 是说明了本发明喷墨记录装置的喷墨头的喷嘴板的示意图。
- [0112] 图 14B 是说明了本发明喷墨记录装置的喷墨头的喷嘴板的示意图。
- [0113] 图 14C 是说明了本发明喷墨记录装置的喷墨头的喷嘴板的示意图。
- [0114] 图 15A 是说明了用于比较的喷墨头的喷嘴板的示意图。
- [0115] 图 15B 是说明了用于比较的喷墨头的喷嘴板的示意图。
- [0116] 图 15C 是说明了用于比较的喷墨头的喷嘴板的示意图。
- [0117] 图 16 是显示了如何通过分配器涂布有机硅树脂以形成斥油墨层的示图。
- [0118] 图 17A 是显示了针头顶端的涂布口和本发明的喷墨记录装置的喷墨头的待涂布喷嘴板上的涂布宽度之间关系的示图。
- [0119] 图 17B 是显示了常规针头顶端和待涂布的喷嘴板上的涂布宽度之间关系的示图。
- [0120] 图 18 是显示了分配器涂布的示图。
- [0121] 图 19 是显示了有机硅树脂斥油墨层在喷嘴的内壁上形成至期望深度的示图。
- [0122] 图 20 是显示了其中喷嘴口是用准分子激光器形成的本发明的喷墨记录装置的喷墨头的实施方案的示图。
- [0123] 图 21 是显示了用于加工喷嘴口的准分子激光器加工装置的结构的示图。
- [0124] 图 22A 是显示了喷墨头生产方法中的喷嘴板生产步骤中的喷嘴形成部件的底座的示图。
- [0125] 图 22B 是显示了在树脂膜的表面上形成 SiO<sub>2</sub> 膜层的步骤的示图。
- [0126] 图 22C 是显示了涂布氟化斥水剂的步骤的示图。
- [0127] 图 22D 是显示了沉积斥水层之后静置在空气中步骤的示图。
- [0128] 图 22E 是显示了附着胶带的步骤的示图。
- [0129] 图 22F 是显示了加工喷嘴口的步骤的示图。
- [0130] 图 23 是显示了通过喷墨头生产方法生产喷墨头的装置的概要的示图。

## 具体实施方式

- [0131] (记录油墨)
- [0132] 本发明的记录油墨含有固体组分、液体组分和水，并且如果需要，进一步含有其他组分。上述固体组分包括着色剂和树脂并且在油墨温度为 25°C 的油墨中保持固态。上述液体组分具有沸点高于水的沸点并且在油墨温度为 25°C 的油墨中保持液态。
- [0133] 在本发明的记录油墨中，记录油墨中固体组分的总量的范围是 2.0% 质量以上到少于 20% 质量，优选是 5% 质量 -18% 质量，更优选是 10% 质量 -15% 质量。
- [0134] 当记录油墨中固体组分的总量是少于 20% 质量时，可以降低防止喷嘴堵塞的液体组分的混合比例。因此，减少了珠化的出现，并且可以进一步改善干燥速度。当记录油墨中固体组分的总量是 20% 质量以上时，防止喷嘴堵塞的沸点高于水并且在 25°C 的油墨中是

液态的液体组分（主要是湿润剂）的量增加。更多量的湿润剂倾向于保留在记录图像区域的介质表面周围，减缓干燥并阻止固体组分（颜料和作为固定剂的树脂）的相互粘附以及固体组分和介质之间的粘附。这导致固定性能变差。在另一个方面，当记录油墨中固体组分的总量少于 2.0% 质量时，油墨中包括水的液体组分的量增加，并且更多包括水的液体组分渗透入记录介质，减缓干燥并产生不利的波纹，即，在记录介质上起皱（cockring）。

[0135] 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 0.70–1.75，优选是 1.00–1.70，更优选是 1.20–1.65。当比 A/B 是 0.70–1.75 时，提供喷墨记录装置和喷墨记录方法，其中减少了珠化的发生而且没有因为干燥时间出现问题，从而即使在吸水性较低的涂布印刷纸上打印时也获得了接近商业 / 出版印刷品的清晰图像，并且在长时间不用之后喷嘴没有堵塞。当比 A/B 低于 0.70 时，增加了干燥速度；然而，喷嘴在长时间不用之后可能趋于堵塞。当该比例超过 1.75 时，喷嘴没有堵塞；然而，记录的图像干燥缓慢。

[0136] < 具有高于水的沸点并且在 25°C 的油墨中是液态的液体组分 >

[0137] 具有高于水的沸点并在油墨温度 25°C 的油墨中保持液态的液体组分含有作为主要组分的高沸点湿润剂，并且还含有控制油墨物理性质的试剂如渗透剂和表面活性剂。

[0138] 具有高于水的沸点并在油墨温度为 25°C 的油墨中保持液态的液体组分的总量相对于记录油墨中固体组分总量的比例是 0.70–1.75。当上述液体组分的量减少时，油墨干燥得更快。然而，需要更精确的控制以防止由于干燥造成堵塞的喷嘴。

[0139] 当具有高于水的沸点并在油墨温度为 25°C 的油墨中保持液态的液体组分的总量低时，油墨干燥得更快，并且即使在吸水性较低的纸如涂布平版印刷纸上也可以获得具有不显著的珠化的有光泽的优异图像。

[0140] 当具有高于水的沸点并在油墨温度为 25°C 的油墨中保持液态的液体组分的总量超过 30% 质量时，降低了涂布印刷纸如涂布平版印刷纸上的干燥速度，而且普通纸上的透印可能增加。然而，这完全是相对而言的情况。当具有高于水的沸点并在 25°C 的油墨中保持液态的液体组分的量相对减少时，改善了干燥性质。

[0141] 在此，具有高于水的沸点并在油墨温度为 25°C 的油墨中保持液态的液体组分包含沸点高于水的湿润剂，并且进一步包含渗透剂和表面活性剂，只要它们具有高于水的沸点并在 25°C 的油墨中是液态。简言之，减少比水难以干燥的液体的量以改进油墨渗透率（吸收率）和干燥性质，用以减少即使在吸水性较低的纸如涂布印刷纸上的珠化的发生并缩短干燥时间。

[0142] - 湿润剂（水溶性有机溶剂和固体湿润剂）-

[0143] 所谓的湿润剂，作为具有高于水的沸点并在油墨温度为 25°C 的油墨中保持液态的液体组分的代表性组分，不特别受限，并可以根据目的适当地选择，只要其在油墨温度 25°C 的油墨中保持液态。其实例包括多元醇、多元醇烷基醚、多元醇芳基醚、含氮杂环化合物、酰胺、胺、含硫化合物、碳酸丙烯酯、和碳酸乙烯酯。其可以单独使用或两种或多种组合使用。

[0144] 多元醇的实例包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、聚丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、四甘醇、聚乙二醇、甘油、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、1,2,3-丁三醇及戊三醇。多元醇烷基醚

的实例包括乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单丁基醚、三甘醇、三甘醇单甲基醚、三甘醇单丁基醚、三甘醇异丁基醚、四甘醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、一缩二丙二醇单丁基醚、二缩三丙二醇单甲基醚、和二缩三丙二醇单丁基醚。

[0145] 多元醇芳基醚的实例包括乙二醇单苯基醚和乙二醇单苄基醚。

[0146] 含氮杂环化合物的实例包括 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮、N- 羟基乙基 -2- 吡咯烷酮、2- 吡咯烷酮、1,3- 二甲基咪唑烷酮及  $\epsilon$  - 己内酰胺。

[0147] 酰胺的实例包括甲酰胺、N- 甲基甲酰胺和 N, N- 二甲基甲酰胺。

[0148] 胺的实例包括单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单乙胺、二乙胺、和三乙胺。

[0149] 含硫化合物的实例包括二甲亚砜、环丁砜、硫代双乙醇、和硫二甘醇。

[0150] 在这些中，甘油、2- 吡咯烷酮、二甘醇、硫代双乙醇、聚乙二醇、三甘醇、1,2,6- 己三醇、1,2,4- 丁三醇、戊三醇、1,5- 戊二醇、N- 甲基 -2- 吡咯烷酮、1,3- 丁二醇、和 3- 甲基 -1,3- 丁二醇是优选的，其中，在稳定的油墨喷射方面，甘油、1,3- 丁二醇、3- 甲基 -1,3- 丁二醇、2- 吡咯烷酮和 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮是特别优选的。

[0151] 为了防止以下问题如打印时油墨喷射方向的改变（扭曲；油墨着陆位置的错误）以及由于长时间不用之后喷嘴堵塞而喷射不出油墨，优选的是，高沸点湿润剂在具有高于水的沸点并在 25°C 的油墨中保持液态的液体组分的总量中具有高比例。更具体地说，优选的是，具有 230°C 以上的沸点的，更优选是 250°C 以上的，特别优选是 270°C 以上的高沸点的湿润剂的总量是 50% 质量以上，基于液体组分的总量。甘油是特别优选的，因为其具有高沸点，其自身蒸发很少，而且在低湿度环境下具有高平衡水分恢复。

[0152] 注意，在本发明中，沸点是 760mmHg (1013.3hPa) 的标准大气压下的沸点。

[0153] 固体湿润剂的实例包括糖、糖醇、透明质酸盐、三羟甲基丙烷、和 1,2,6- 己三醇。

[0154] 当包含作为主要组分的湿润剂的具有高于水的沸点并在油墨温度为 25°C 的油墨中保持液态的液体组分的总量相对于记录油墨中固体组分的总量的比例是 0.7-1.75 时，改善了干燥性质。除了水和湿润剂之外，必要时添加的在油墨温度为 25°C 的油墨中为液态的组分包括渗透剂和表面活性剂，它们在下文中描述。在此，在油墨温度为 25°C 的油墨中是液态是指在常温常压 (25°C, 1atm) 下或者在喷墨记录通常使用的环境下在油墨中是液态的。当除了湿润剂之外的组分以少量加入时，具有高于水的沸点并在油墨温度为 25°C 的油墨中保持液态的液体组分的总量可以约等于所述湿润剂的量而没有任何差别。

[0155] - 渗透剂 -

[0156] 如果渗透剂具有高于水的沸点并在油墨温度为 25°C 的油墨中保持液态，则渗透剂包含在具有高于水的沸点并在 25°C 的油墨中保持液态的液体组分中。

[0157] 渗透剂的实例包括 C8-C11 多元醇化合物及二醇醚化合物。至少某些多元醇化合物和二醇醚化合物提高了进入纸张的渗透速度并防止渗墨，而且是在 25°C 的水中具有 0.1% 质量 -4.5% 质量的溶解度的部分水溶性的化合物。

[0158] C8-C11 多元醇化合物的实例包括 2- 乙基 -1,3- 己二醇和 2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇。

[0159] 二醇醚化合物的实例包括多元醇烷基醚化合物和多元醇芳基醚化合物。

[0160] 多元醇烷基醚化合物的实例包括乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、二甘醇单甲

基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单丁基醚、四甘醇单甲基醚、和丙二醇单乙基醚。

[0161] 多元醇芳基醚化合物的实例包括乙二醇单苯基醚和乙二醇单苄基醚。

[0162] 作为具有高于水的沸点并在 25°C 的油墨中保持液态的液体组分的渗透剂的含量优选是 0% 质量 -10% 质量, 更优选是 0.5% 质量 -5% 质量, 相对于油墨的总质量计。

[0163] - 表面活性剂 -

[0164] 表面活性剂在需要时如上所述添加, 并且包含于具有高于水的沸点并在油墨温度为 25°C 的油墨中保持液态的液体组分中, 只要其具有高于水的沸点并在油墨温度为 25°C 的油墨中保持液态。

[0165] 表面活性剂不受特别限制, 并且根据目的, 可以取决于着色剂、湿润剂和渗透剂的类型的组合适当地选自不损害稳定分散的表面活性剂。特别是用于印刷纸的打印, 表面活性剂优选具有低表面张力和高均化性质, 而且可以是选自有机硅表面活性剂和氟化合物表面活性剂中的至少一种。在这些中, 氟化合物表面活性剂是特别优选的。

[0166] 氟化合物表面活性剂优选具有 2-16 个氟取代的碳原子, 更优选是 4-16 个氟取代的碳原子。当其具有少于 2 个氟取代的碳原子时, 不能获得氟的效果。当其具有多于 16 个氟取代的碳原子时, 可能出现例如与油墨存储稳定性有关的问题。

[0167] 氟化合物表面活性剂的实例包括全氟烷基磺酸化合物、全氟烷基香芹酮化合物、全氟烷基磷酸酯化合物、全氟烷基环氧乙烷加合物、及具有全氟烷基醚基团侧链的聚氧化亚烷基醚聚合物化合物。在这些中, 因其低的发泡性质而特别优选具有全氟烷基醚基团侧链的聚氧化亚烷基醚聚合物化合物。

[0168] 全氟烷基磺酸化合物的实例包括全氟烷基磺酸和全氟烷基磺酸盐。

[0169] 全氟烷基香芹酮化合物的实例包括全氟烷基羧酸和全氟烷基羧酸盐。

[0170] 全氟烷基磷酸酯化合物的实例包括全氟烷基磷酸酯和全氟烷基磷酸酯盐。

[0171] 具有全氟烷基醚基团侧链的聚氧化亚烷基醚聚合物化合物的实例包括具有全氟烷基醚基团侧链的聚氧化亚烷基醚聚合物、具有全氟烷基醚基团侧链的聚氧化亚烷基醚聚合物的硫酸酯盐、及具有全氟烷基醚基团侧链的聚氧化亚烷基醚聚合物的盐。

[0172] 上述氟化合物表面活性剂中盐的反离子包括 Li、Na、K、NH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>、和 NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>。

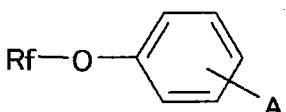
[0173] 氟化合物表面活性剂可以为适当地合成的或市售产品。

[0174] 市售产品的实例包括:Surfurone S-111、S-112、S-113、S-121、S-131、S-132、S-141、S-145(购自 Asahi Glass);Fullard FC-93、FC-95、FC-98、FC-129、FC-135、FC-170C、FC-430、FC-431(购自 Sumitomo 3M);Megafack F-470、F 1405、F-474(均购自 Dainippon Ink and Chemicals);Zonyl TBS、FSP、FSA、FSN-100、FSN、FSO-100、FSO、FS-300、UR(购自 DuPont);FT-110、FT-250、FT-251、FT-400S、FT-150、FT-400SW(购自 Neos);PF-151N(购自 Omnova)。在这些中, 因为优异的打印品质, 尤其是在色彩以及在纸张上改进的均匀染色方面, 特别优选购自 Neos 的 FT-110、FT-250、FT-251、FT-400S、FT-150 和 FT-400SW 和购自 Omnova 的 PF-151N。

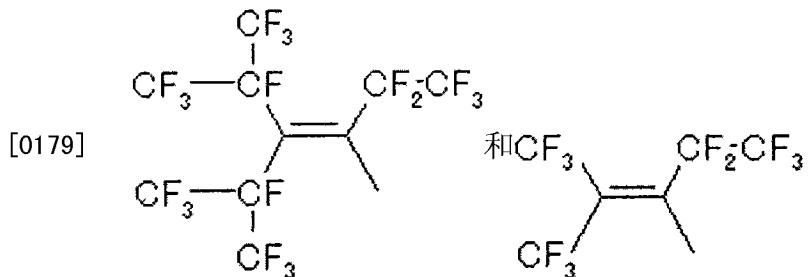
[0175] 具有以下结构式的氟化合物表面活性剂的具体实例是优选的。

[0176] (1) 阴离子的含氟化合物表面活性剂

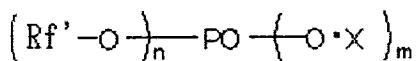
[0177]



[0178] 在以上结构式中, Rf 是具有以下结构式的疏水性含氟基团的混合;A 是  $-SO_3X$ 、 $-COOX$ 、或  $-PO_3X$ (其中, X 是反阴离子, 更具体地说是氢原子、Li、Na、K、NH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> 或 NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>)。

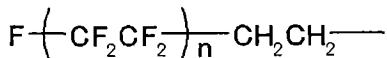


[0180]



[0181] 在以上结构式中, Rf' 是具有以下结构式的含氟基团;X 具有如以上相同含义;n 是 1 或 2 的整数;m 是 2-n。

[0182]



[0183] 在以上结构式中, n 是 3-10 的整数。

[0184] Rf' -S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO · X

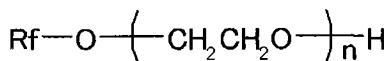
[0185] 在以上结构式中, Rf' 和 X 具有如以上相同含义。

[0186] Rf' -SO<sub>3</sub> · X

[0187] 在以上结构式中, Rf' 和 X 具有如以上相同含义。

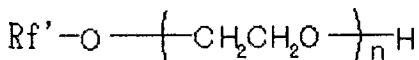
[0188] (2) 非离子型氟化合物表面活性剂

[0189]



[0190] 在以上结构式中, Rf 具有如以上相同含义;n 是 5-20 的整数。

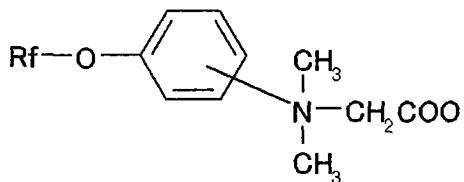
[0191]



[0192] 在以上结构式中, Rf' 具有如以上相同含义;n 是 1-40 的整数。

[0193] (3) 两性氟化合物表面活性剂

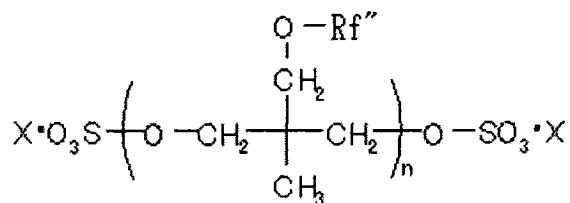
[0194]



[0195] 在以上结构式中, Rf 具有如以上相同含义。

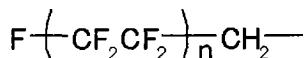
[0196] (4) 低聚物氟化合物表面活性剂

[0197]



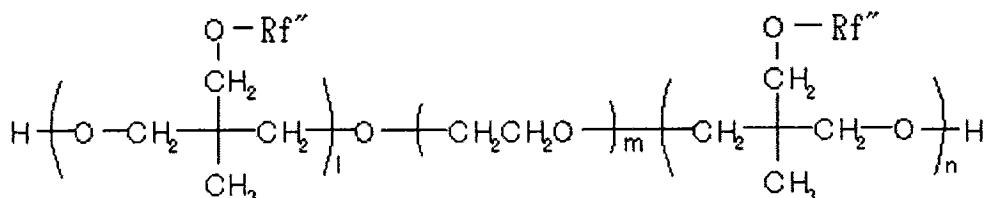
[0198] 在以上结构式中,  $\text{Rf}''$  是具有以下结构式的含氟基团;  $n$  是 0-10 的整数;  $\text{X}$  具有如以上相同含义。

[0199]



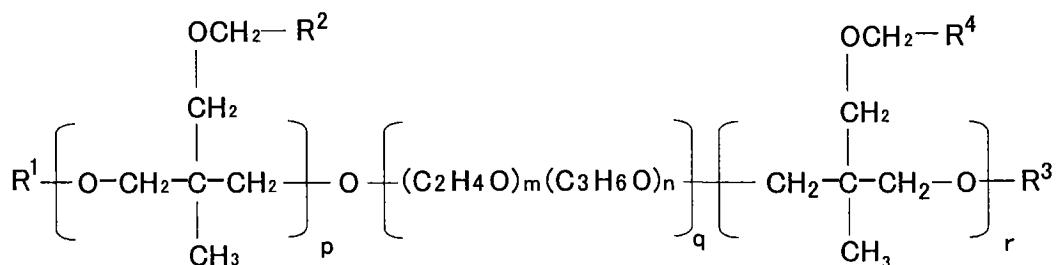
[0200] 在以上结构式中,  $n$  是 1-4 的整数。

[0201]



[0202] 在以上结构式中,  $\text{Rf}''$  具有如以上相同含义;  $l$  是 0-10 的整数;  $m$  是 0-10 的整数;  $n$  是 0-10 的整数。

[0203]



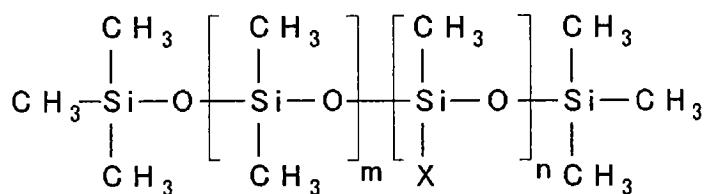
[0204] 在以上结构式中,  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^3$  各自是氢原子或含氟基团;  $\text{R}^2$  和  $\text{R}^4$  各自是含氟基团;  $m$ 、 $p$  和  $q$  各自是整数。在此, 含氟基团  $\text{R}^1-\text{R}^4$  是与以上 (2) 或 (4) 中相同的。

[0205] 有机硅表面活性剂不受特别限制, 并且可以根据目的适当地选择。具有高 pH 值但是不可降解的那些是优选的, 包括侧链改性的聚二甲基硅氧烷、两端改性的聚二甲基硅氧烷、一端改性的聚二甲基硅氧烷、及侧链和两端均改性的聚二甲基硅氧烷。具有聚氧乙烯基团和聚氧乙烯聚氧丙烯基团作为改性基团的那些作为水性表面活性剂表现出优异的性质, 而且是特别优选的。

[0206] 这样的表面活性剂可以为适当合成的或市售产品。市售产品可以从 BYK Chemie、Sin-Etsu Silicone、Toray/Dow Corning/Silicone 等易于获得。

[0207] 聚醚改性的有机硅表面活性剂不受特别限制, 可以根据目的适当地选择。其实例包括通过在二甲基聚硅氧烷的 Si 侧链中引入具有以下结构式的聚氧化亚烷基结构获得的化合物。

[0208]



[0209]  $X = -R(C_2H_4O)a(C_3H_6O)bR'$

[0210] 在以上结构式中, m、n、a 和 b 各自是整数; R 和 R' 是烷基或亚烷基。

[0211] 聚醚改性的有机硅化合物可以是适当地合成的或市售产品。市售产品的实例包括 KF-618、KF-642 和 KF643(购自 Shin-Etsu Chemical)。

[0212] 除了氟化合物表面活性剂和有机硅表面活性剂之外, 可以使用阴离子、非离子型或两性表面活性剂。

[0213] 阴离子表面活性剂的实例包括聚氧乙烯烷基醚醋酸盐、十二烷基苯磺酸盐、琥珀酸酯磺酸盐、月桂酸盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐。

[0214] 非离子型表面活性剂的实例包括炔二醇表面活性剂、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯、和聚氧乙烯山梨聚糖脂肪酸酯。

[0215] 炔二醇表面活性剂的实例包括 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇。市售炔二醇表面活性剂的实例包括购自 Air Products (USA) 的 Surfinol 104、82、465、485 和 TG。

[0216] 两性表面活性剂的实例包括月桂基氨基丙酸盐、月桂基二甲基甜菜碱、硬脂基二甲基甜菜碱、月桂基二羟乙基甜菜碱、月桂基二甲基氧化胺、肉豆蔻基二甲基氧化胺、硬脂基二甲基氧化胺、二羟乙基月桂基氧化胺、聚氧乙烯椰子油烷基二甲基氧化胺、二甲基烷基(棕榈)甜菜碱、和二甲基月桂基甜菜碱。

[0217] 这些表面活性剂容易从 Nikko Chemicals、Nihon Emulsion、NipponShokubai、Toho Chemical Industry、Kao、Adeka、Lion、Aoki Oil Industrial、Sanyo Chemical Industries 等处购得。

[0218] 表面活性剂不限于上述的, 它们单独使用或两种或多种组合使用。自身不易溶解于记录油墨中的那些在它们混合之后可以是可溶和稳定的。

[0219] 在上述表面活性剂中, 具有结构式(1)-(5)的那些是优选的。

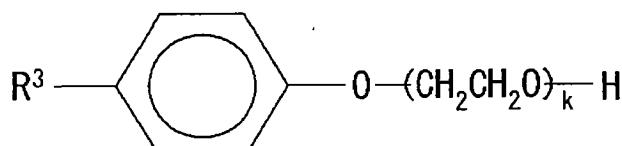
[0220]  $R^1-O-(CH_2CH_2O)_h-R^2 \dots$  结构式(1)

[0221] 在以上结构式(1)中,  $R^1$  是可具有支链的含有 6-14 个碳原子的烷基或可具有支链的含有 6-14 个碳原子的全氟烷基;  $R^2$  是氢原子或可具有支链的含有 1-4 个碳原子的烷基;  $h$  是 5-20 的整数。

[0222]  $R^1-COO-(CH_2CH_2O)_h-R^2 \dots$  结构式(2)

[0223] 在以上结构式(2)中,  $R^1$  是可具有支链的含有 6-14 个碳原子的烷基;  $R^2$  是氢原子或可具有支链的含有 1-4 个碳原子的烷基;  $h$  是 5-20 的整数。

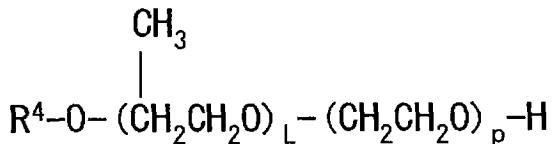
[0224]



[0225] 结构式(3)

[0226] 在以上结构式(3)中, R<sup>3</sup>是烃基如可具有支链的含有6-14个碳原子的烷基;k是5-20的整数。

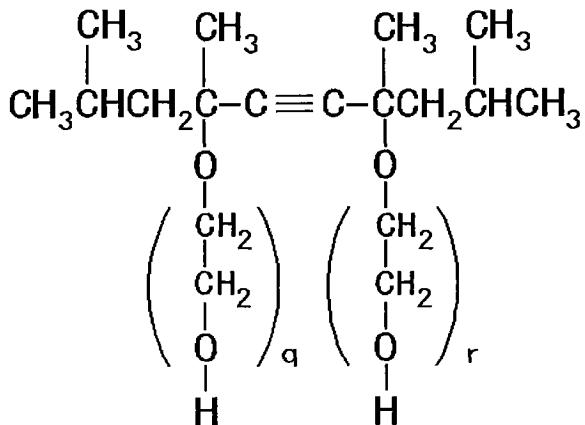
[0227]



[0228] 结构式(4)

[0229] 在以上结构式(4)中, R<sup>4</sup>是烃基如可具有支链的含有6-14个碳原子的烷基;L是5-10的整数;p是5-20的整数。丙二醇和乙二醇链可以嵌段聚合或无规聚合的。

[0230]



[0231] 结构式(5)

[0232] 在以上结构式(5)中, q和r各自是5-20的整数。

[0233] 记录油墨中表面活性剂的含量优选是0.01%质量-3.0%质量,更优选是0.5%质量-2%质量。具有高于水的沸点并在油墨温度为25°C的油墨中保持液态的液体组分的总量是20%质量以下,优选是15%质量以下。当表面活性剂的含量低于0.01%质量时,没有表面活性剂的效果出现。当含量超过3.0%质量时,进入记录介质的渗透率不必要的增加。这样,可能出现减少的图像密度或透印。

[0234] <包括着色剂和树脂并在油墨温度为25°C的油墨中保持固态的固体组分>

[0235] 固体组分中树脂成分的总量优选是40%质量以上,基于包括着色剂和树脂并在油墨温度为25°C的油墨中保持固态的固体组分的总量计。此外,优选为95%质量以下。当该含量低于40%质量时,着色剂可能在固定性质或光泽外观方面劣化。在另一个方面,为了改善图像密度至某一程度,着色剂的含量必需是5%质量以上,基于固体组分的总量计。

[0236] 在固体组分中使用高含量树脂成分的原因是为了获得优异的固定性质、清晰的图像、和改善的光泽外观。

[0237] 在此,树脂成分指的是除了携带生色团的着色剂分子之外的固体聚合物成分,而且包括包封着色剂或分散着色剂的树脂。所述树脂成分还包括必要时加入的树脂乳液。

[0238] 在油墨温度为25°C的油墨中保持固态指的是在常温常压(25°C, 1atm)下或者在喷墨打印常用的环境中的油墨中为固体。

[0239] - 树脂 -

[0240] 树脂不受特别限制,可以根据目的适当选择,只要其在油墨温度为25°C的油墨中

保持固态。树脂颗粒是优选的,因为可以加入大量的树脂。

[0241] 树脂颗粒分散在作为连续相的水中,以形成树脂乳液,用于油墨生产。树脂乳液需要时可以含有分散剂如表面活性剂。

[0242] 通常,作为分散相成分的树脂颗粒的含量(树脂乳液中树脂颗粒的含量;而不是最终记录油墨中的含量)优选是10%质量-70%质量。

[0243] 特别考虑到在喷墨记录装置中的使用,树脂颗粒优选具有10nm-1000nm的体均粒径,更优选是100nm-300nm。这是在树脂乳液中的粒度。然而,如果记录油墨是稳定的,树脂乳液中的粒度和记录油墨中树脂颗粒的粒度没有显著差异。当体均粒径更大时,大量的乳液可以加入。当体均粒径小于100nm时,不可以增加乳液的混合比例。当其超过300nm时,可能降低可靠性。然而,这并非意味着粒度在以上范围之外的乳液不可以使用。无论乳液的类型,这是通常的趋向。

[0244] 体均粒径可以使用粒度分析器(购自NIKKISO的Microtrack MODELUPA9340)测量。

[0245] 更具体地,乳液稀释成最适信号水平范围之内,并在如透明度好,可能折射率1.49、部分密度1.19、为球状颗粒,水介质的条件下测量。在此,50%时的值假定是体均粒径。

[0246] 分散相中的树脂颗粒不受特别限制,可以根据目的适当地选择。它们的实例包括聚氨酯树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、乙酸乙烯酯树脂、苯乙烯树脂、丁二烯树脂、苯乙烯-丁二烯树脂、氯乙烯树脂、丙烯酰基苯乙烯树脂和丙烯酸类有机硅树脂。

[0247] 树脂乳液可以为适当合成的或为市售产品。

[0248] 市售树脂乳液包括:Microgel E-1002、E-5002(苯乙烯-丙烯酸树脂乳液,购自Nippon Paint)、Boncoat 4001(丙烯酸类树脂乳液,购自Dainippon Ink andChemicals)、Boncoat 5454(苯乙烯-丙烯酸类树脂乳液,购自Dainippon Ink andChemicals)、SAE-1014(苯乙烯-丙烯酸类树脂乳液,购自Nippon Zeon)、Saibinol SK-200(丙烯酸类树脂乳液,购自Saiden Chemical Industry)、PrimalAC-22、AC-61(丙烯酸类树脂乳液,购自Rohm and Haas)、Nanocry1SBCX-2821、3689(丙烯酸类有机硅树脂乳液,购自Toyo Ink)、#3070(甲基丙烯酸甲酯聚合物树脂乳液,购自Mikuni Color)。在这些当中,因为优异的固定性质,丙烯酸类有机硅乳液是特别优选的。

[0249] 丙烯酸类有机硅乳液中树脂成分的玻璃态转化温度优选是25°C以下,更优选是0°C以下。当玻璃态转化温度超过25°C时,树脂本身变得易碎,其可能使固定性质劣化。特别是在光滑和难于吸水的印刷纸上,固定性质可能劣化。然而,这并非意味着25°C以上的玻璃态转化温度不可以使用。

[0250] 玻璃态转化温度可以使用差示扫描量热计(购自Rigaku Denki)测量。更具体地,来自室温下干燥的树脂乳液膜的树脂片通过Rigaku Denki差示扫描量热计从约-50°C加热,并取出现台阶时的温度。

[0251] -着色剂-

[0252] 着色剂不受特别限制,可以优选使用颜料和染料,只要它们在油墨温度为25°C下的油墨中也是固体。

[0253] 当着色剂是颜料时,油墨具有优异的光稳定性。颜料不受特别限制,可以使用常规

的喷墨颜料。优选的实例包括：

[0254] (1) 在其表面具有亲水基团的颜料；

[0255] (2) 通过向聚合物颗粒引入不溶于水的或水溶性差的着色材料而制备得到的聚合物乳液颜料；和

[0256] (3) 使用具有亲水基团的树脂涂覆颜料而形成的微囊化的颜料。

[0257] 以上(1)的颜料具有改性的表面，从而至少一个亲水基团直接或通过其他原子团结合在其上。表面是这样改性的，通过化学结合特定官能团（如磺基或羧基的官能团）至颜料表面或用次卤酸及其盐中的至少一种湿氧化颜料表面。在这些当中，具有结合至表面的羧基并分散于水中的颜料是特别优选的。进行表面改性从而使羧基结合在其上，颜料以更稳定的方式分散并获得高品质的打印物。此外，打印记录介质具有改善的斥水性。

[0258] 上述油墨在干燥之后具有优异的再分散性。因此，即使在喷墨头的喷嘴处周围的油墨中的水分在长时间不用时蒸发之后，也不引起堵塞。对于良好的打印，只需简单的清洁。

[0259] 油墨中自身分散的颜料的体均粒径优选是0.01 μm–0.16 μm。

[0260] 例如，自身分散的炭黑优选是离子的和适当的阴离子的或阳离子的。

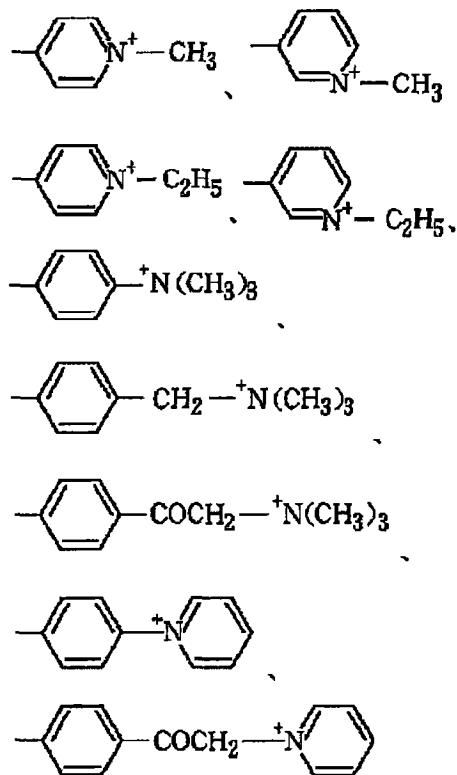
[0261] 阴离子亲水基团的实例包括 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHCOR$ （在此，M是氢原子、碱金属、铵、或有机铵；R是具有1–12个碳原子的烷基、可具有取代基的苯基、或可具有取代基的萘基）。在这些中，在彩色颜料表面具有 $-COOM$ 和 $-SO_3M$ 的那些是优选使用的。

[0262] 用于亲水基团中“M”的碱金属可以是例如锂、钠、或钾。有机铵可以是例如单或三甲基铵、单或三乙基铵、或单或三甲醇铵。通过用次氯酸钠进行彩色颜料的氧化、磺化作用或重氮盐的反应，可以实现将 $-COONa$ 附着到彩色颜料表面以获得阴离子彩色颜料。

[0263] 例如，阳离子亲水基团优选是季铵基团。以下的季铵基团是特别优选的。在本发明中，具有任意这些结合到表面的炭黑是适合的着色材料。

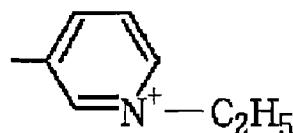
[0264]  $-NH_3^+$ 、 $-NR_3^+$ 、

[0265]



[0266] 生产具有连接到其上的亲水基团的阳离子的自分散炭黑的方法不受特别限制,可以根据目的适当地选择。例如,结合具有以下结构式的N-乙基吡啶基的方法是用溴化3-氨基-N-乙基吡啶鎓处理炭黑。

[0267]



[0268] 亲水基团可以通过其他原子团结合到炭黑。其他原子团的实例包括具有1-12个碳原子的烷基、可具有取代基的苯基、和可具有取代基的萘基。通过其他原子团结合到炭黑表面的亲水基团的具体实例包括-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOM(在此,M是碱金属或季铵)、-PhSO<sub>3</sub>M(在此,Ph是苯基;M是碱金属或季铵)、及-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>。

[0269] 在以上(2)的颜料中,含有着色材料的聚合物乳液是指引入聚合物颗粒中的颜料和附着到聚合物颗粒表面的颜料中的至少一种。它们的实例包括在日本专利申请公开(JP-A)No.2001-139849中描述的那些。

[0270] 在此,不需要使所有颜料都引入到或附着到聚合物颗粒。颜料可以分散于乳液中至本发明的效果不受损的程度。

[0271] 术语“不溶于水或水溶性差”是指在20℃下10质量份以下的着色材料溶解于100质量份的水中。术语“可溶的”是指在水溶液的表面或底部没有可见的分离出的或沉淀的着色材料。

[0272] 构成聚合物乳液的聚合物不受特别限制,并且可以根据目的适当选择。它们的实例包括乙烯基聚合物、聚酯聚合物、聚氨酯聚合物、及在日本专利申请公开(JP-A)No.2000-53897及日本专利申请公开(JP-A)No.2001-139849中描述的聚合物。在这些中,乙烯基聚合物和聚酯聚合物是特别优选的。

[0273] 油墨中含着色材料(有色颗粒)的聚合物颗粒的体均粒径优选是0.01 μm-0.16 μm。

[0274] 使用以上(2)的颜料获得在光稳定性和固定性上优异的油墨。

[0275] 以上(3)的颜料是用亲水性和不溶性的树脂涂覆的颜料,从而该颜料表面的树脂层而变成亲水性的,由此该颜料是可分散在水中。其实例包括在日本专利申请公开(JP-A)No. 2002-67473中所述的那些。

[0276] 使用以上(3)的颜料获得在光稳定性和固定性上优异的油墨。

[0277] 以上(2)和(3)的颜料的类似之处在于颜料和树脂成整体且适用于本发明。

[0278] 当以本发明的油墨组分比例使用时,以上(1)、(2)和(3)的颜料在干燥性和色相(hue)上是优异的。

[0279] 着色剂的着色成分不受特别限制,可以根据目的适当地选择。它们可以是无机颜料或有机颜料。

[0280] 无机颜料的实例包括:氧化钛、氧化铁、碳酸钙、硫酸钡、氢氧化铝、钡黄、镉红、铬黄、和炭黑。在这些中,炭黑是优选的。炭黑的实例包括由已知工艺如接触法、炉法、及热法生产的那些。

[0281] 有机颜料的实例包括:偶氮颜料、多环颜料、染料螯合物、硝基颜料、亚硝基颜料、及苯胺黑。在这些中,偶氮颜料和多环颜料是进一步优选的。偶氮颜料的实例包括:偶氮色淀、不溶性偶氮颜料、稠合偶氮颜料、及螯合偶氮颜料。多环颜料的实例包括酞菁颜料、二奈嵌苯颜料、茈(perynone)颜料、蒽醌颜料、喹吖啶酮(quinacridone)颜料、二噁烷颜料、靛青颜料、硫靛颜料、异二氢吲哚酮(isoindolinone)颜料及喹啉并呋喃(quinofuraron)颜料。染料螯合物的实例包括碱性染料螯合物和酸性染料螯合物。

[0282] 颜料的颜色不受特别限制,且可以根据目的适当地选择。有些是黑色的而有些具有颜色。它们可以单独使用或者两种或多种组合使用。黑色颜料的实例包括炭黑如炉黑、灯黑、乙炔黑、及槽黑(C.I. 颜料黑7),金属如铜、铁(C.I. 颜料黑11)和氧化钛,有机颜料如苯胺黑(C.I. 颜料黑1)。

[0283] 彩色颜料的实例包括用于黄色油墨的C.I. 颜料黄1(坚牢黄G)、3、12(重氮黄AAA)、13、14、17、23、24、34、35、37、42(氧化铁黄)、53、55、74、81、83(重氮黄HR)、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、128、138、150、和153。

[0284] 用于品红色的实例包括C.I. 颜料红1、2、3、5、17、22(亮坚牢猩红)、23、31、38、48:2(永久红2B(Ba))、48:2(永久红2B(Ca))、48:3(永久红2B(Sr))、48:4(永久红2B(Mn))、49:1、52:2、53:1、57:1(亮洋红6B)、60:1、63:1、63:2、64:1、81(若丹明6G色淀)、83、88、92、101(铁丹)、104、105、106、108(镉红)、112、114、122(二甲基喹吖啶酮)、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、和219。

[0285] 用于青色的实例包括C.I. 颜料蓝1、2、15(铜酞菁蓝R)、15:1、15:2、15:3(酞菁蓝G)、15:4、15:6(酞菁蓝E)、16、17:1、56、60、63。

[0286] 用于中间色如红、绿和蓝的实例包括C.I. 颜料红177、194、224;C.I. 颜料橙43;C.I. 颜料紫3、19、23、37;C.I. 颜料绿7和36。

[0287] 当着色剂是染料时,油墨具有优异的色相。染料的实例包括油溶性染料和分散性染料。

[0288] 记录油墨优选具有的树脂含量为 40% 质量 -95% 质量, 基于总固体含量计 (例如, 树脂和着色剂的总量)。因此, 着色剂的含量优选是 60% 质量以下。在此计算中, 树脂成分包括其中含有着色剂的树脂。换句话讲, 总固体含量中包括含着色剂的树脂的总树脂含量 = 树脂 + 着色剂, 是 40% 质量以上。

[0289] 上述其他组分不受特别限制, 且可以根据目的适当地选择。其他组分的实例包括消泡剂、防腐剂 / 防霉剂、缓蚀剂、pH 调节剂、比电阻调节剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、吸氧剂、光稳定剂、和粘度改进剂。

[0290] 消泡剂不受特别限制, 且可以根据目的适当选择。消泡剂的优选实例包括基于有机硅的消泡剂、基于聚醚的消泡剂、及基于脂肪酸酯的消泡剂。它们可以单独使用、或两种或多种的联合使用。在这些中, 因为优异的破泡性, 基于有机硅的消泡剂是优选的。

[0291] 基于有机硅的消泡剂的实例包括油性有机硅消泡剂、化合物有机硅消泡剂、自乳化有机硅消泡剂、乳液有机硅消泡剂、及改性的硅消泡剂。改性的硅消泡剂的实例包括氨基改性的有机硅消泡剂、甲醇改性的硅消泡剂、甲基丙烯酰基改性的硅消泡剂、聚醚改性的硅消泡剂、烷基改性的硅消泡剂、高级脂肪酸酯改性的硅消泡剂、和氧化烯改性的硅消泡剂。在这些中, 考虑到与作为水性介质的记录油墨一起使用, 自乳化有机硅消泡剂和乳液有机硅消泡剂是优选的。

[0292] 消泡剂可以是市售产品。市售产品的实例包括购自 Shin-Etsu Chemical 的有机硅消泡剂 (如 KS508、KS531、KM72、和 KM85)、购自 Toray/DowCorning 的有机硅消泡剂 (如 Q2-3183A 和 SH5510)、购自 Nihon Unica 的有机硅消泡剂 (如 SAG 30)、及购自 Asahi Denka 的有机硅消泡剂 (如 Adekanate 系列)。

[0293] 记录油墨中消泡剂的含量不受特别限制, 且可以根据目的适当地选择。例如, 含量优选是 0.001% 质量 -3% 质量, 更优选是 0.05% 质量 -0.5% 质量。

[0294] 防腐剂 / 防霉剂的实例包括 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮、脱氢乙酸钠、山梨酸钠、2- 吡啶硫醇 -1- 氧化钠、苯甲酸钠、和五氯酚钠。

[0295] 作为比电阻调节剂, 例如, 可以加入有机盐如碱金属卤化物和卤化铵 (如氯化锂、氯化铵、和氯化钠) 来制备其中使记录油墨带电的喷墨记录方法中所用的记录溶液。

[0296] pH 调节剂不受特别限制, 且任何物质可以根据目的选用, 只要其不会不利地影响配制的油墨并能够将 pH 值调节为 7 以上。pH 调节剂的实例包括 : 胺如二乙醇胺和三乙醇胺; 碱金属氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、和氢氧化钾; 氢氧化铵、氢氧化季铵、氢氧化季𬭸; 碱金属碳酸盐如碳酸锂、碳酸钠、和碳酸钾; 及氨基丙二醇衍生物。

[0297] 氨基丙二醇衍生物是水溶性有机酸性化合物如 1- 氨基 -2,3- 丙二醇、1- 甲基氨基 -2,3- 丙二醇、2- 氨基 -2- 甲基 -1,3- 丙二醇、和 2- 氨基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇。

[0298] 缓蚀剂的实例包括酸性亚硫酸盐、硫代硫酸钠、巯基乙酸氨 (ammonthioglycolate)、二异丙基亚硝酸铵、季戊四醇四硝酸酯、和二环己基亚硝酸铵。

[0299] 抗氧化剂的实例包括基于酚的抗氧化剂 (包括基于受阻酚的抗氧化剂)、基于胺的抗氧化剂、基于硫的抗氧化剂、基于磷的抗氧化剂。

[0300] 基于酚的抗氧化剂 (包括受阻酚抗氧化剂) 的实例包括 : 丁基化羟基苯甲醚、2,6- 二叔丁基 -4- 乙基苯酚、 $\beta$ -(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸硬脂酯、2,2' - 亚甲基双 (4- 甲基 -6- 叔丁基苯酚)、2,2' - 亚甲基双 (4- 乙基 -6- 叔丁基苯酚)、4,4' - 亚丁基

双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、3,9-双[1,1-二甲基-2-[ $\beta$ -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]2,4,8,10-四螺[5,5]十一烷、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、和四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷。

[0301] 基于胺的抗氧化剂的实例包括:苯基- $\beta$ -萘胺、 $\alpha$ -萘胺、N,N'-二仲丁基对苯二胺、吩噻嗪、N,N'-二苯基对苯二胺、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基苯酚、2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚、丁基羟基茴香醚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、四[亚甲基-3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、和1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷。基于硫的抗氧化剂的实例包括:3,3'-硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二硬脂酯、硫代二丙酸月桂基硬脂基酯、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、 $\beta$ , $\beta$ '-硫代二丙酸二硬脂酯、2-巯基苯并咪唑、和二月桂基硫醚。基于磷的抗氧化剂的实例包括:磷酸三苯酯、磷酸十八烷基酯、磷酸三异癸酯、三硫代磷酸三月桂基酯、和磷酸三壬基苯基酯。

[0302] 紫外线吸收剂的实例包括基于二苯甲酮的紫外线吸收剂、基于苯并三唑的紫外线吸收剂、基于水杨酸酯的紫外线吸收剂、基于氰基丙烯酸酯的紫外线吸收剂、和基于镍络合物盐的紫外线吸收剂。

[0303] 基于二苯甲酮的紫外线吸收剂的实例包括2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正十二烷氧基二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、和2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮。

[0304] 基于苯并三唑的紫外线吸收剂的实例包括2-(2'-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、和2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑。

[0305] 基于水杨酸酯的紫外线吸收剂的实例包括水杨酸苯基酯、水杨酸对叔丁基苯基酯、和水杨酸对辛基苯基酯。

[0306] 基于氰基丙烯酸酯的紫外线吸收剂的实例包括2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3-甲基-3-(对甲氧基苯基)丙烯酸甲酯、和2-氰基-3-甲基-3-(对甲氧基苯基)丙烯酸丁酯。

[0307] 基于镍络合物盐的紫外线吸收剂的实例包括双(辛基苯基)硫化镍、2,2'-硫双(4-叔辛基苯酚)-N-丁胺镍(II)、2,2'-硫双(4-叔辛基苯酚)-2-乙基己胺镍(II)、和2,2'-硫双(4-叔辛基苯酚)三乙醇胺镍(II)。

[0308] 本发明的记录油墨是通过以下方式生产的,在水性介质中分散或溶解固体组分、液体组分和水,以及需要时的其他组分,所述固体组分包含着色剂和树脂并在油墨温度为25°C的油墨中保持固态,所述液体组分具有高于水的沸点并在油墨温度为25°C的油墨中保持液态,并在需要时搅拌并混合分散体或溶液。通常,着色剂和树脂预先溶解或分散于水中。可以使用砂磨机、匀化器、球磨机、涂料振荡器、或超声波分散器进行分散。搅拌/混合可以使用具有普通叶片的搅拌机、磁力搅拌器、或高速分散器进行。

[0309] - 测量固体组分和液体组分 -

[0310] 当油墨的配方已知时,可以计算在油墨温度为25°C的油墨中保持固态的固体组分的量以及具有高于水的沸点并在油墨温度为25°C的油墨中保持液态的液体组分的量。当油

墨的配方未知时,例如,仅将固体组分从油墨中分离用于测量。为了分离,将油墨在25°C下、500,000G以上进行离心分离24小时,由此油墨中的固体组分沉淀,且液体和固体内含物分离。根据着色剂和水分散性树脂的类型,液体和固体组分可以通过盐析或用溶剂聚集而分离。分离的固体成分在测量之前干燥。

[0311] 当着色剂是颜料时,可以通过热重分析法评估质量减少比率以确定着色剂和树脂的比例。为了测量,质量的变化是在惰性气体的气氛中以10°C/分的速率加热至500°C之后测量的,以便减少树脂或颜料的燃烧。即使在固液分离之后,固体内含物中也含有少量的水分和湿润剂。因此,200°C时的质量假定是总的固体内含物质量,在200°C下这些组分是几乎不存在的。500°C时的质量假定是颜料质量,在500°C下很多树脂成分热分解和蒸发。这样,颜料和树脂的比例通过颜料质量/(总固体内含物质量-颜料质量)而获得。

[0312] 当颜料具有低耐热性如一些偶氮颜料,该颜料在500°C热分解。因此,难于确定颜料含量。然而,颜料含量可以通过在溶剂中溶解树脂成分并在该溶剂中萃取固体内含物获得。固体内含物中的颜料含量基于萃取前后的质量得到。总固体质量通过热重分析法得到。这样,颜料的固体质量可以是通过样品质量×颜料比例来计算。

[0313] 当着色剂的分子结构已知时,着色剂的固体内含物可以通过对颜料和染料使用NMR,以及对重金属原子、包含于分子骨架中的无机颜料、金属化的有机颜料、和金属化的染料使用荧光X-射线分析来确定。

[0314] 液体组分可以例如通过气相色谱法(如GC和GC-AED)进行定性和定量的分析。

[0315] 本发明的记录油墨的物理性质不受特别限制,且可以根据目的适当选择。例如,粘度、表面张力和pH值优选在以下范围内。

[0316] 记录油墨的粘度在25°C时是10mPa·s或者更低,优选在25°C时是5mPa·s以下。粘度的下限值优选是1.5mPa·s。当粘度超过10mPa·s时,可能难以确保稳定的分配,干燥性可能变坏,或珠化性能可能降低。然而,根据喷墨头的结构,这并非意味着这样的粘度不可以使用。

[0317] 记录油墨的表面张力优选在25°C下是35mN/m以下,更优选在25°C下是30mN/m以下。当表面张力超过35mN/m时,油墨均涂(level out)在记录介质上是困难的,由此干燥时间可能增加。

[0318] 记录油墨的pH值优选是例如7-10。

[0319] 本发明的记录油墨的色彩不受特别限制,且可以根据目的适当选择。可以选择黄色、品红色、青色和黑色。包含两种以上这些颜色的油墨组可以用于记录多色图像。包含所有这些颜色的油墨组可以用于记录全色图像。

[0320] 本发明的记录油墨可以优先用于具有任何喷墨头的打印机,所述喷墨头包括:压电型喷墨头,其中作为用于加压油墨通道内的油墨的压力产生工具的压电元件用于使形成油墨通道壁的隔板变形并改变油墨通道的容积以喷射墨滴(参见日本专利申请公开(JP-A)No.02-51734);热型喷墨头,其中放热电阻用于加热油墨通道中的油墨以产生气泡(参见日本专利申请公开(JP-A)No.61-59911);和静电喷墨头,其中形成油墨通道壁的隔板和电极彼此面对,并且隔板和电极之间产生的静电力用于使隔板变形并改变油墨通道的容积以喷射墨滴(参见日本专利申请公开(JP-A)No.06-71882)。

[0321] 本发明的记录油墨可以优先用于多种应用,且优先用于喷墨记录系统的图像记录

装置（如打印机）。例如，本发明的记录油墨可以用于具有在打印时、之前或之后加热记录纸和记录油墨至50–200°C以加快打印物固定功能的打印机。本发明的记录油墨可以特别优先用于下述的本发明的油墨盒、油墨记录物、喷墨记录装置、和喷墨记录方法。

[0322] （油墨盒）

[0323] 本发明的油墨盒具有包含在容器中的本发明的记录油墨，需要时，进一步具有其他适当选择的部件。

[0324] 容器不受特别限制，其形状、结构、大小、材料可以根据目的适当地选择。例如，具有由铝层压膜或树脂膜形成的油墨袋的那些是优选的。

[0325] 以下参考附图1和2描述油墨盒。图1是显示了示意性的本发明的油墨盒10的示图。图2是显示了包括壳（外部的）的油墨盒10的示图。

[0326] 如图1所示，油墨盒10具有通过油墨入口42填充的油墨袋41。在油墨袋41抽真空之后，油墨入口42熔合封闭。橡胶油墨出口43用装置本体设置的针刺穿以使用。

[0327] 油墨袋41是由包装材料如非渗透性的铝层压膜制造。如图2所示，油墨袋41通常是容纳在塑料盒壳44中，其可拆卸地安装在各种喷墨记录装置中。

[0328] （喷墨记录装置和喷墨记录方法）

[0329] 本发明的喷墨记录装置至少具有油墨喷射单元，需要时，进一步具有其他适当选择的单元如刺激产生单元和控制单元。

[0330] 本发明的喷墨记录方法至少包括油墨喷射步骤，需要时，进一步包括其他适当选择的步骤如刺激产生步骤和控制步骤。

[0331] 本发明的喷墨记录方法优选通过本发明的喷墨记录装置实现。油墨喷射步骤优选通过油墨喷射单元实现。其他步骤优选通过其他单元实现。

[0332] –油墨喷射步骤和油墨喷射单元–

[0333] 油墨喷射步骤是向本发明的记录油墨施加刺激，从而喷射记录油墨以形成图像的步骤。

[0334] 油墨喷射单元是配置成向本发明的记录油墨施加刺激从而喷射记录油墨以形成图像的单元。油墨喷射单元不受特别限制，可以根据目的适当选择。例如，可以使用多种记录头（油墨分配头）。特别地，具有带多排喷嘴的头以及用于承载从液体储存仓提供的液体并提供该液体给该头部的副仓（sub tank）的那些是优选的。

[0335] 副仓优选具有在副仓内产生负压的负压产生器，释放副仓内的空气的空气释放器，基于电阻差异检测是否存在油墨的检测器。

[0336] 通过刺激产生单元产生刺激。刺激不受特别限制，且可以根据目的适当选择。刺激的实例包括热（温度）、压力、振动和光。它们可以单独使用或者两种或多种组合使用。在这些中，热和压力是优选的。

[0337] 刺激产生单元的实例包括加热单元，加压单元、压电元件、振动产生器、超声波振荡器、和光。更具体地，可以使用的有：压电激励器如压电元件、使用电热转换器如放热电阻以利用液体膜沸腾造成的相变的热激励器，利用温度改变造成的金属相变的形状记忆合金激励器，和利用静电力的静电激励器。

[0338] 记录油墨的喷射方式不受特别限制，可以根据刺激的类型变化。例如，当刺激是“热”时，对应于记录信号的热能例如通过热头施加到记录头内的记录油墨，以便使该热能

引起记录油墨起泡。然后，泡沫的压力用于使记录油墨从记录头的喷嘴孔作为液滴喷射。当刺激是“压力”时，例如压力施加到附着在记录头的油墨通道内的压力室的压电元件。压电元件弯曲，并且压力室的容积减少，由此记录油墨通过记录头的喷嘴孔作为液滴喷射。

[0339] 向压电元件施加压力以喷射记录油墨是优选的方法。压电系统不产生热，因此，对于喷射含树脂的油墨是有利的。特别地，当油墨含少量湿润剂时，这对较少堵塞来说是有用的方法。

[0340] 优选向压电元件施加不引起闲置扫描时喷射油墨的电压以便防止喷嘴泄漏。进一步优选在达到等同一页打印的闲置扫描之前将油墨喷射至油墨储槽。

[0341] 进一步优选具有配置用以刮去附着于闲置分配接收器 (idle dispensereceiver) 的油墨的刮擦单元。刮擦单元优选是擦拭器和刀具中之一。

[0342] 控制单元不受特别限制，且可以根据目的适当选择，只要可以控制其他单元的运动。控制单元的实例包括序列发生器和计算机。

[0343] 优选的是，油墨喷射单元在其中形成了油墨分配开口的喷射油墨的喷墨头的板表面上具有斥油墨层。

[0344] 斥油墨层的表面粗糙度 ( $R_a$ ) 优选是  $0.2 \mu m$  以下。当表面粗糙度是  $0.2 \mu m$  以下时，在擦拭操作中可以减少未擦掉的残留物。

[0345] 图 13 和 14A-14C 是本发明所用的喷墨头的喷嘴板的横截面视图。

[0346] 在此实施方案中，作为喷墨头的板基体的喷嘴板 232 是由电铸 Ni 形成的。斥油墨涂层 231，其是具有  $1 \text{ \AA}$  ( $0.1 \text{ nm}$ ) 以上的厚度的有机硅树脂涂层，是在喷嘴板 232 的表面形成的。斥油墨涂层 231 的表面粗糙度 ( $R_a$ ) 优选是  $0.2 \mu m$  以下。斥油墨涂层 231 优选具有  $0.1 \mu m$  以上的厚度，更优选地是  $0.5 \mu m$  以上。

[0347] 当填充油墨时，新月面（液体表面）P 在斥油墨涂层 231 或有机硅树脂涂层与喷嘴板 232 之间的边界上形成，如图 14C 所示。

[0348] 喷墨头的油墨分配开口（喷嘴）处的板表面上形成的斥油墨层在垂直于该开口中心线的平面中的该开口周围具有这样的截面，该截面的面积随着距板基础表面的距离增加而增加。

[0349] 斥油墨涂层在该开口周围优选具有弯曲的表面。进一步优选的是，在垂直于该开口中心线的平面中的截面中，该开口周围的斥油墨涂层的弯曲表面的曲率半径等于或大于斥油墨涂层的厚度。

[0350] 进一步优选的是，从垂直于该开口中心线的平面中的截面中的该开口边缘起始的开口周围的斥油墨涂层的曲线接近弧形，而且该弧形的曲率半径等于或大于斥油墨涂层的厚度。

[0351] 进一步优选的是，在垂直于该开口中心线的平面中的截面，斥油墨涂层的开口边缘处的切线与包括该边缘的喷嘴部件的表面呈小于 90 度的角度。

[0352] 喷嘴板 232 的开口以这样的方式形成，使得垂直于由图 14A-14C 中虚线表示的中心线的平面中的截面是环绕该中心线的近似圆形。斥油墨涂层 231 在喷嘴板 232 的油墨分配表面以这样的方式形成，使得随着距喷嘴 232 的距离增加，垂直于该中心线的平面中的开口的截面的面积逐渐增加。

[0353] 更准确地说，斥油墨涂层 231 的开口以这样的方式弄圆，使得从喷嘴板 32 的开口

边缘围绕该开口的曲线具有曲率半径  $r$ 。曲率半径  $r$  优选等于或大于除该开口周围部分之外的斥油墨涂层 231 的厚度。

[0354] 厚度  $d$  是除圆形部分或开口之外的斥油墨涂层 231 的厚度,且优选等于斥油墨涂层的最大厚度。

[0355] 如上所述,从喷嘴板 232 的开口接续的斥油墨涂层 231 的开口几乎没有尖端(没有尖角部分的光滑曲线的形式),没有任何陷入部分。因此,即使橡胶擦拭器用于擦拭,也防止了某些不便情况,如尖端阻止了擦拭器以及引起斥油墨涂层 231 从喷嘴板 232 剥落。

[0356] 如图 14B 所示,优选的是,在包含喷嘴板 232 开口中心线的平面中的截面中,斥油墨涂层 231 的开口边缘处的切线与包含紧靠该开口边缘的喷嘴板 232 的开口边缘的喷嘴板 232 的表面呈小于 90 度的角度。

[0357] 如上所述,当斥油墨涂层 231 的开口边缘处的切线与喷嘴板 232 的表面之间的角度少于 90 度时,稳定的新月面(液体表面)P 在斥油墨涂层 231 和喷嘴板 232 之间的边界上形成,如图 14C 所示。这样,在其他位置上形成新月面的可能性可以显著地降低。因为稳定了新月面的表面位置,在使用具有喷嘴板 232 的喷墨头的成像装置中用于形成图像的油墨喷射得到了显著地稳定。

[0358] 此实施方案中所用的有机硅树脂优选是室温固化的液体有机硅树脂,更优选涉及水解反应。购自 Toray/Dow Corning 的 SR 2411 用于下述的实例中。

[0359] 下表 1 显示了在开口边缘处及其周围的喷嘴板 232 形状,以及对于喷嘴周围的油墨残留、剥落边缘和此实施方案中喷墨头的斥油墨涂层 231 中喷射稳定性的评估结果。

[0360] 表 1

[0361]

边缘形状		油墨残留	剥落边缘	喷射稳定性
尖端		部分观察到	剥落	好
没有尖端(弄圆的)	$\theta \leq 90^\circ$	无	无	好
	$\theta > 90^\circ$	无	无	不好
	$r \geq d$	无	无	好
	$r < d$	无	部分剥落	不好

[0362] 从表 1 显示的结果中,擦拭引起的喷嘴周围的油墨残留和剥落边缘在具有近似尖端的边缘(开口边缘周围)的斥油墨涂层 231 中观察到。

[0363] 对于所有弄圆的边缘,没有观察到油墨残留。然而,相反,在其中  $r < d$  的图 15A 所示的情况下边缘部分剥落,在其中  $\theta > 90$  度的图 15b 所示的情况下液滴喷射是不稳定的。

[0364] 如图 15C 所示,当  $r < d$  或  $\theta > 90$  度时,新月面(液体表面)P 有时形成在斥油墨涂层 231 和喷嘴板 232 之间的边界上,有时形成在朝斥油墨涂层 231' 的开口中心伸出的部分(垂直于开口中心线的截面最小化的一部分)。因此,在使用具有喷嘴板 232 的喷墨头的喷墨记录装置中,用于记录图像的油墨喷射的稳定性是波动的。

[0365] 根据以上实施方案的喷墨头的喷嘴部件的生产在下文描述。

[0366] 图 16 是显示了如何根据此实施方案通过分配器 234 涂布有机硅树脂以形成斥油墨涂层 231 的示图。

[0367] 提供分配器 234 用于在电铸 Ni 形成的喷嘴 232 的油墨分配面上涂布有机硅溶液。当从针头 235 的顶端分配有机硅时扫描分配器 234，其中喷嘴板 232 和针头 235 的顶端彼此保持特定距离。以这种方式，有机硅涂层选择性地形成在喷嘴板 232 的油墨分配表面上，如图 13、和 14A-14C 所示。

[0368] 在此实施方案中使用的有机硅树脂是室温固化的有机硅树脂 SR2411( 购自 Toray/Dow Corning, 粘度 :10mPa·s)。有机硅稍微进入喷嘴孔和喷嘴板周围的背面。以这种方式选择性形成的有机硅树脂涂层具有  $1.2 \mu\text{m}$  的厚度及  $0.18 \mu\text{m}$  的表面粗糙度 (Ra)。

[0369] 根据此实施方案的针头 235 的顶端处的分配口具有足以用于待涂布的喷嘴板 232 的涂布宽度的宽度，如图 17A 所示。因此，分配器（没有显示）在涂布方向上的一次扫描就完成了在整个涂覆物体上的涂布。

[0370] 换句话讲，所述涂布仅仅包括一个涂布方向。不需要如图 17B 所示那样改变方向和在相反方向上扫描。

[0371] 常规针头 235 的顶端具有比待涂覆的喷嘴板 232 的涂布宽度小得多的宽度，如图 17B 所示。因此，所述涂布包括在多个方向上扫描，包括改变扫描方向 90 度及在相反方向上的扫描，以便完成整个涂覆物体上的涂布。这使得难于在整个涂覆物体上涂布均匀的厚度。

[0372] 在此实施方案中，针头 235 顶端处的涂布口具有足以用于待涂布的喷嘴板 232 的涂布宽度的宽度。因此，涂层在整个涂覆物体上具有均匀的厚度。精确地处理了表面。

[0373] 图 18 是显示根据此实施方案使用分配器 234 进行涂布的示图。基础结构与图 11 中所示的相同。然而，涂布有机硅的同时，气体 236 从喷嘴板 232 的喷嘴口（开口）喷射出。气体 236 可以是任何气体，只要其不能与所涂布的有机硅反应。例如，所述气体可以是空气。

[0374] 当涂布有机硅的同时气体 236 从喷嘴口喷射出时，有机硅树脂涂层只提供在不包括喷嘴口的喷嘴表面。

[0375] 或者，在没有喷射的气体 236 的情况下涂布有机硅树脂，以及在有机硅树脂进入预定的深度之后气体 236 从喷嘴 232 喷射出。这样，有机硅树脂斥油墨层可以在喷嘴内壁上形成至期望的深度（例如，几微米），如图 19 所示。换句话讲，除了上述油墨分配表面上的斥油墨涂层 231 之外，非常薄的斥油墨涂层 231a（开口内壁上的斥油墨涂层）可以从喷嘴板 232 的开口边缘至预定深度上形成。

[0376] 如上所述，在喷嘴板上形成的斥油墨涂层 231 用 EPDM 橡胶（橡胶硬度为 50 度）擦拭。在 1000 次擦拭之后，喷嘴板上的斥油墨涂层 231 保持优异的斥油墨性质。此外，具有斥油墨涂层的喷嘴部件浸入 70°C 的油墨中 14 天。在这样的处理之后，保持了最初的斥油墨性质。

[0377] 图 20 是显示了本发明喷墨头的实施方案的示图，其中喷嘴口用准分子激光器加工形成。喷嘴板 243 通过用热塑性粘合剂 226 粘结树脂部件 221 和高刚性部件 225 而形成。SiO<sub>2</sub> 膜层 222 及氟化斥水层 223 顺序沉积在树脂部件 221 的表面上。具有给定直径的喷嘴口 244 形成在树脂部件 221 中。与喷嘴口 244 连通的喷嘴连通口 227 形成在高刚性部件 225 中。SiO<sub>2</sub> 膜层 222 通过涉及较低热量的技术，还句话讲，通过不对树脂部件有热影响的技术

形成。更具体地,溅射法、离子束沉积法、离子镀法、CVD(化学蒸气沉积法)及 P-CVD(等离子体沉积法)是优选的。

[0378] 有利的是,基于加工时间和原料成本,  $\text{SiO}_2$  膜层 222 具有最小化至确保粘合的厚度。当厚度太大时,在用准分子激光器形成喷嘴口时可能存在一些不便。还句话讲,部分  $\text{SiO}_2$  膜层 222 可能不充分加工,并且在清洁的喷嘴口形成在树脂部件 221 中之后仍未加工。因此,更具体地,  $\text{SiO}_2$  膜层 222 优选具有的厚度范围是  $1 \text{ \AA} - 300 \text{ \AA}$  ( $0.1 \text{ nm} - 30 \text{ nm}$ ), 其中确保了粘合力,并且在准分子激光器加工中没有  $\text{SiO}_2$  膜层 222 残留。厚度更优选是  $10 \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ nm} - 10 \text{ nm}$ )。实验显示,  $30 \text{ \AA}$  ( $3 \text{ nm}$ ) 的  $\text{SiO}_2$  膜厚度确保足够的粘合力而且准分子激光器加工没有问题。在  $300 \text{ \AA}$  ( $30 \text{ nm}$ ) 时观察到小的未加工的部分;然而,其仍可用。当厚度超过  $300 \text{ \AA}$  ( $30 \text{ nm}$ ) 时,残留大的未加工的部分,喷嘴变形太大而不能使用。

[0379] 斥油墨层的材料可以是任何材料,只要其排斥油墨。更具体地,可以使用基于氟的斥水材料和基于有机硅的斥水材料。

[0380] 很多基于氟的斥水材料是已知的。在此,全氟聚氧乙烷和改性的全氟聚氧乙烷的混合物(购自 Daikin Industry,商品名:Optool DSX)沉积至  $1 \text{ \AA} - 30 \text{ \AA}$  ( $0.1 \text{ nm} - 3 \text{ nm}$ ) 的厚度以获得斥水性质。实验显示,在 Optool DSX 厚度  $10 \text{ \AA}$ 、 $20 \text{ \AA}$  和  $30 \text{ \AA}$  之间,斥水性和耐擦拭性不存在差异。因此,考虑到成本,  $1 \text{ \AA} - 20 \text{ \AA}$  ( $0.1 \text{ nm} - 2 \text{ nm}$ ) 的厚度是优选的。然而,从某些所使用的油墨的可靠性来看,可以通过增加斥水层的厚度来长时间保持性能。在这样的情况下,厚度优选是  $100 \text{ \AA} - 200 \text{ \AA}$  ( $10 \text{ nm} - 20 \text{ nm}$ )。在树脂膜上具有粘合剂材料的胶带 244 附着于基于氟的斥水层 223 的表面。胶带 244 有助于准分子激光器加工。也可以使用基于有机硅的斥水性材料。

[0381] 基于有机硅的斥水性材料可以是室温固化的液体有机硅树脂或弹性体,其优选涂布在基底表面并允许在室温下静置在空气中进行聚合和固化以形成斥油墨涂层。

[0382] 上述的基于有机硅的斥水材料可以是热固化液体有机硅树脂或弹性体,其涂布于基底表面并加热固化和形成斥油墨涂层。

[0383] 基于有机硅的斥水材料还可以是紫外线固化液体有机硅树脂或弹性体,其涂布于基底表面并用紫外射线照射以固化并形成斥油墨涂层。基于有机硅的斥水材料优选具有  $1000 \text{ cp}$ (厘泊)以下的粘度。

[0384] 图 21 是显示了用于形成喷嘴口的准分子激光加工器的结构的示图。从激光振荡器 81 发射出的受激准分子束 82 是由镜 83、85 和 88 反射到达加工台 90。在激光束 82 至加工台 90 的光路上的特定位置上,提供光束扩展器 84、掩模 86、物镜 87 和成像光学系统 89。加工物件(喷嘴板)91 放置在加工台 90 上并接受激光束。加工台 90 由已知的 XYZ 台组成,在 XYZ 台上加工物件 91 移动以根据需要在期望的位置上接受激光束。在此,激光器描述为准分子激光器。然而,可以使用各种激光器,只要其是用于消蚀的短波长紫外线激光器。

[0385] 图 22A-22F 是显示了本发明的喷墨头生产方法的喷嘴生产步骤的示意图。

[0386] 图 22A 显示了形成喷嘴形成部件的基底的材料。在此,树脂膜 221 是 Capton(商品名)的无颗粒的膜,其是购自 DuPont 的聚酰亚胺膜。普通的聚酰亚胺膜含有例如  $\text{SiO}_2$  颗粒在其中,从而在用于卷起膜的操作装置中易于操作(光滑运行)。当喷嘴口用准分子激光器形成时,  $\text{SiO}_2$ (二氧化硅)颗粒不会被准分子激光器很好加工,因此喷嘴可能变形。由此,本发明使用不含  $\text{SiO}_2$  颗粒的膜。板基底材料可以是 Upilex,其是购自 Ube Industries

的聚酰亚胺膜。Upilex 可以直接使用,因为其中极细的颗粒不会干扰加工。

[0387] 图 22B 是显示了在树脂膜 221 的表面上形成  $\text{SiO}_2$  膜层 222 的步骤的示图。真空室中的溅射适用于形成  $\text{SiO}_2$  膜层 222。其适当的厚度大约是  $1 \text{ \AA} - 300 \text{ \AA}$  ( $0.1 \text{ nm} - 30 \text{ nm}$ )。在此,使用的厚度为  $10 \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ nm} - 10 \text{ nm}$ )。在溅射中,溅射 Si,然后轰击  $\text{O}_2$  离子以形成  $\text{SiO}_2$  膜。这是有利的方式,因为提高了  $\text{SiO}_2$  膜与树脂膜 221 的粘合力,获得了均匀、精细的膜,并且斥水涂层具有改善的耐擦拭性。

[0388] 图 22C 是显示了涂布基于氟的斥水剂 223a 的步骤的示图。可使用的涂布技术包括旋涂机、辊涂机、丝网印刷、和喷涂机方法。真空沉积有效用于改进斥水涂层的粘合力。通过在图 22B 中形成  $\text{SiO}_2$  膜层 222 的相同的真空室中进行真空沉积,获得了进一步的优点。在现有技术中,在  $\text{SiO}_2$  膜层 222 形成之后,将工件从真空室中取出。因此,附着在表面的污染物有可能破坏粘合力。已知各种基于氟的斥水材料。在此,无定形氟化合物,如全氟聚氧乙烷、改性的全氟聚氧乙烷、或它们的混合物用于获得油墨所需的斥水性质。上述购自 Daikin Industry 的“Optool DSX”有时称为“烷氧基硅氧烷末端改性的全氟聚醚”。

[0389] 图 22D 是显示了斥水涂层沉积之后静置在空气中的步骤的示图。在此步骤中,基于氟的斥水剂 223a 及  $\text{SiO}_2$  膜层 222 彼此通过空气中的水分化学结合以形成基于氟的斥水层 223。

[0390] 图 22E 是显示了附着胶带 224 的步骤的示图。粘合胶带 224 附着于涂布了基于氟的斥水层 223 的表面。当附着粘合胶带 224 时,不应产生气泡。如果存在气泡,在存在气泡的位置上形成的喷嘴口可能具有差的质量,因为加工过程中会有东西粘附到其上。

[0391] 图 22F 是显示了形成喷嘴口 244 的步骤的示图。在此步骤中,聚酰亚胺膜 221 侧用准分子激光器照射以形成喷嘴口 244。在喷嘴口 244 形成之后,除去粘合胶带 224 以使用。在此,不涉及用于增加喷嘴板 243 的刚性的如图 20 所示的高刚性部件 225。如果应用于此过程,则是在图 22D 和 22E 的步骤之间提供。

[0392] 图 23 是显示了用本发明的喷墨头生产方法生产喷墨头的装置的示意图。此装置是基于美国的 OCLI (光学涂布实验室公司 (OPTICAL COATINGLABORATORY INC.)) 开发的、用于生产显示器的抗反射涂层和防污涂层的被称为“Matamode Process”的技术实现的。如图 23 所示,Si 溅射器 202、 $\text{O}_2$  离子枪 203、Nb 溅射器 204 和 Optool 沉积装置 205 布置在转筒 210 周围的四个位置。它们均放置在可真空化的室中。首先,用 Si 溅射器 202 溅射 Si。然后,用  $\text{O}_2$  离子枪 203 轰击  $\text{O}_2$  离子以生成  $\text{SiO}_2$ 。随后, Nb 和 Optool DSX 通过 Nb 溅射器 204 和 Optool 沉积装置 205 适当地沉积。对于抗反射涂层,在必需数量的 Nb 和  $\text{SiO}_2$  层重叠至特定厚度之后进行沉积。在本发明中,不需要抗反射功能。因此,Nb 不是必需的,且分别形成  $\text{SiO}_2$  和 Optool DSX 层之一。使用这种装置,Optool DSX 可以在形成  $\text{SiO}_2$  膜层 122 的相同的真空室中真空沉积。

[0393] 斥水层优选具有  $5 \text{ mN/m} - 40 \text{ mN/m}$  的临界表面张力,更优选是  $5 \text{ mN/m} - 30 \text{ mN/m}$ 。当临界表面张力超过  $30 \text{ mN/m}$  时,在长时间使用中油墨过度湿润喷嘴板。这样,在重复打印期间,可能出现异常事件如扭曲的油墨分配方向以及油墨颗粒化。当临界表面张力超过  $40 \text{ mN/m}$  时,从开始油墨就过度湿润喷嘴板。这样,从开始就可能出现异常事件如扭曲的油墨分配方向和油墨颗粒化。

[0394] 图 2 中所示的斥油墨材料实际涂布到铝基底上并加热干燥以产生具有斥油墨层

的喷嘴板。测量斥油墨层的临界表面张力。结果在图 2 中显示。

[0395] 临界表面张力可以通过 Zisman 法获得。将表面张力已知的液体滴在斥油墨层上。测量接触角  $\theta$ 。液体的表面张力绘制在 x 轴上,  $\cos \theta$  绘制在 y 轴上; 获得了单调下降的线 (Zisman 图)。在此线上  $Y = 1 (\theta = 0)$  的表面张力推定为临界表面张力  $\gamma_c$ 。获得临界表面张力的其他方法包括 Fowkes 法、Owens 和 Wedt 法及 Van Oss 方法。

[0396] 使用具有斥油墨层的喷嘴板以与生产喷嘴头的相同的方式生产喷墨头。之后, 该喷墨头用于喷射青色油墨。录像油墨喷射的过程并进行观察。在所有喷嘴板中, 油墨适当地粒化, 并且观察到稳定的分配。结果在表 2 中给出。

[0397] <青色油墨>

[0398] 含铜酞菁颜料的聚合物颗粒分散成分 (20.0% 质量)、3-甲基-1,3-丁二醇 (23.0% 质量)、甘油 (8.0% 质量)、2-乙基-1,3-己二醇 (2.0% 质量)、FS-300 (购自 DuPont) 作为含氟化合物表面活性剂 (2.5% 质量)、Proxel LV (购自 Abecia) 作为防腐剂 / 防霉剂 (0.2% 质量)、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇 (0.5% 质量)、及离子交换水 (适量) 混合至 100% 质量。然后, 混合物用平均孔径  $0.8 \mu\text{m}$  的膜滤器过滤以制备青色油墨。

[0399] 表 2

[0400]

	产品	临界表面张力	分配稳定性
Toray/Dow Corning	SR2411	21.6mN/m	良好
Shin-Etsu Chemical	KBM7803	16.9mN/m	良好
Shin-Etsu Chemical	KP801M	6.6mN/m	良好

[0401] 使用本发明的喷墨记录装置实现本发明的喷墨记录方法的实施方案在下文中参考附图描述。图 3 是显示了本发明喷墨记录装置的实施方案的示意图。图 3 中所示的喷墨记录装置具有装置本体 1、连接到该装置本体 1 的用于进纸的进纸托盘 2、连接到该装置本体 1 的用于堆放其上记录 (形成) 了图像的纸张的盛纸托盘 3、和油墨盒装载部分 6。包括操作键和显示器的操作部分 7 提供在油墨盒装载部分 6 的表面上。油墨盒装载部分 6 具有前盖 8, 其可以打开 / 关闭用于可拆卸地装载油墨盒。顶盖 5 和前表面 4 也在图 3 中显示。

[0402] 在喷墨记录装置本体中, 如图 4 和 5 所示, 导杆 11 和撑条 12, 作为跨越未显示的侧板在水平方向上提供的导向部件, 支承滑座 13 以便使滑座 13 可以在主扫描方向上滑动。主扫描马达 (没有显示) 使滑座 13 移动以在图 5 中箭头所示方向上扫描。

[0403] 滑座 13 装载记录头 14, 该记录头 14 由四个分别用于以下方式分配黄色 (Y)、青色 (C)、品红色 (M) 及黑色 (Bk) 记录油墨液滴的喷墨记录头构成, 其中多个油墨分配口布置在与主扫描方向交叉的方向上, 且墨滴向下分配。

[0404] 构成记录头 14 的喷墨记录头可以设置有压电驱动器如压电元件、使用电热转换器如利用由液体膜沸腾而造成的相变的放热电阻器的热驱动器、利用由于温度改变而进行金属相变的形状记忆合金驱动器、或者利用静电作为分配油墨的能量产生方式的静电驱动器。

[0405] 滑座 13 还承载各个颜色的副仓,用于供应各个颜色油墨至记录头 14。副仓 15 从装载在图 3 所示的油墨盒装载部分 6 的本发明的油墨盒 10 通过未显示的记录油墨供应管重新填充本发明的记录油墨。

[0406] 提供从纸张堆积部分 21 逐一进纸 22 的半月形的辊(进纸辊)23 以及由高摩擦性的材料制成的并面对进纸辊 23 的分离垫 24,作为用于使叠放在进纸托盘 2 的纸张堆积部分(压力板)21 上的纸 22 进纸的进纸部分。分离垫 24 偏向进纸辊 23。

[0407] 提供通过静电吸附传送纸 22 的传送带 31、和传送带 31 一起夹持并通过导杆 25 传输从进纸部分送来的纸 22 的相抵辊 32、将以几乎垂直向上送出的纸 22 转向几乎 90 度以便使其停留在传送带 31 上的传送导杆 33、和通过加压部件 34 偏向传送带 31 的加压末端辊 35,作为传送从记录头 14 下方的进纸部分供给纸 22 的传送部分。还提供充电辊 36,其是充电传送带 31 的充电装置。

[0408] 传送带 31 是绕着传送辊 37 和张力辊 38 在带传送方向上转动的环形带。导向部件 77 设置在传送带 31 的背面相应于记录头 14 的打印区的位置上。提供用于从传送带 31 分离纸 22 的分离爪 51、排放辊 52 及排放辊 53,作为用于排放在其上用记录头 14 进行记录的纸 22 的纸排放部分。盛纸托盘 3 设置在排放辊 52 下。

[0409] 双面进纸单元 61 可拆卸地安装在装置本体的后面。双面进纸单元 61 接收通过传送带 31 的反向转动而返回的纸 22,将其反向,并将其供应回相抵辊 32 和传送带 31 之间。手动进纸部分 62 设置在双面进纸单元 61 的顶面上。

[0410] 在此喷墨记录装置中,纸 22 从进纸部分逐一供应。几乎垂直向上供应的纸 22 由导杆 25 引导,在传送带 31 和相抵辊 32 之间夹紧并传输。纸 22 的引导端用传送导杆 33 进一步导引,并通过加压末端辊 35 压向传送带 31,以便使传送方向旋转几乎 90 度。

[0411] 传送带 31 用充电辊 36 充电。纸 22 静电吸附到传送带 31 以进行传输。然后,滑座 13 移动时,记录头 14 根据图像信号驱动。因此,墨滴喷射在暂停的纸 22 上以进行一行记录。纸 22 以预定的速率移动,然后记录下一行。接收到记录信号末端或指示纸 22 的尾部到达记录区的信号时,完成记录操作,纸 22 排放到盛纸托盘 3 上。

[0412] 如果检测到低水平的记录油墨剩余在副仓 15 中,副仓 15 从油墨盒 10 再装入需要量的记录油墨。

[0413] 在此,以上说明是使用其中滑座进行扫描的串联型(穿梭型)喷墨记录装置作出的。然而,本发明同样应用于具有行式头(line type)的行式喷墨记录装置。

[0414] 记录头 14(共同指代多个头)通过,例如,如图 6 中所示的液滴分配头 14a 和头 14b 构成,所述液滴分配头 14a 具有由分配黄色(Y)墨滴的很多喷嘴 N 组成的一排喷嘴 14yn 和由分配品红色(M)墨滴的很多喷嘴 N 组成的一排喷嘴 14mn,并且所述头 14b 具有由分配青色(C)墨滴的很多喷嘴 N 组成的一排喷嘴 14cn 和由分配黑色(Bk)墨滴的很多喷嘴 N 组成的一排喷嘴 14kn。

[0415] 在此情况下,两种颜色从两个独立的副仓提供到一个记录头;四色打印,即 YMC 和黑色打印用四个副仓及两个记录头完成。然而,提供各自具有两排喷嘴的四个头,并且所述记录头分别提供每种颜色一个副仓。以这种方式,四色打印,即 YMC 和黑色打印用具有两排喷嘴和四个副仓的四个记录头实现。

[0416] 图 6 的实施方案显示了喷墨打印机(购自 Ricoh, IPSiO G505),其中分配不同颜

色油墨的喷嘴在相同的记录头上排列成行。

[0417] 没有显示的另一种喷墨打印机（购自 Ricoh, IPSiO G505）具有结构相同且分别用于黄色、品红色、青色或黑色油墨的四个头。

[0418] 可以进行闲置扫描以防止喷嘴堵塞，其中将不使油墨分配的电压施加到压电元件；还可以经常进行闲置分配以防止喷嘴泄漏，其中油墨分配在闲置分配接收器（油墨贮器）中而不是在记录介质上。优选的是，闲置分配至少在每页打印时进行。

[0419] 构成记录头 14 的喷墨头可以设置有压电驱动器如压电元件，使用电热转换器如放热电阻器以利用由液体膜沸腾而造成的相变的热驱动器，利用由于温度改变而造成的金属相变的形状记忆合金驱动器，或者使用静电作为分配油墨的能量产生方式的静电驱动器。随后所述的实施方案具有作为能量产生方式的压电驱动器（压电元件）的头。

[0420] 滑座 13 承载副仓 15（对应于各行喷嘴使用 15y、15m、15c 和 15k，通过颜色区别它们），副仓 15 是各个颜色的液体容器并用于将各个颜色的油墨分别供应至记录头 14 的各排喷嘴 14yn、14mn、14cn 和 14kn。副仓 15 通过油墨供应管 16 从上述各个颜色的主仓（main tank）（油墨盒）10（对应于各排喷嘴使用 10y、10m、10c 和 10k，通过颜色区分它们）再填充油墨。主仓 10 装有用于各个颜色的黄色（Y）、青色（C）、品红色（M）及黑色（Bk）油墨。装有黑色油墨的主仓 10k 的容量大于装有其他颜色油墨的其他主仓 10y、10m 和 10c。

[0421] 作为此记录装置的液体提供单元的油墨供应单元参考图 7-9 在下文中详细描述。图 7 是说明与油墨供应单元有关的部分的分解透视图。图 8 是图 7 的详图。

[0422] 图 9 是说明副仓的侧面示意图。

[0423] 油墨供应单元由副仓 15 和主仓（油墨盒）10 构成，所述副仓 15 是装入滑座 13 的液体容器用以提供油墨给上述的其各自记录头 14（14a、14b），主仓（油墨盒）10 用以通过供应导管 16 用油墨再填充副仓 15。

[0424] 一个副仓 15 具有形成用于装载油墨的油墨装载部分 100 的容器本体（壳体）101。密封油墨装载部分 100 的开口（副仓 15 的一侧）的具有柔性的膜部件（柔性膜部件）102 通过粘合或熔合连接到壳体 101。此外，弹簧 103 或弹性部件设置在油墨装载部分 100 内的壳体 101 和膜部件 102 之间用于使膜部件 102 向外偏斜。

[0425] 膜部件 102 可以是单层结构。然而，其可以是由层压不同的第一和第二层 102a 和 102b 形成的双层结构，例如如图 10A 中所示的聚乙烯和尼龙膜部件，或者如图 10B 所示的具有第一层 102a 和二氧化硅沉积层 102c 的结构。通过这些结构，确保了对油墨的耐液体性。对于油墨的耐液体性也可以通过在膜部件 102 中包含二氧化硅沉积层而改进。

[0426] 膜部件 102 优选具有  $10 \mu\text{m}$ – $100 \mu\text{m}$  的厚度。当厚度少于  $10 \mu\text{m}$  时，随时间退化而造成的破裂易于发生。当厚度超过  $100 \mu\text{m}$  时，降低的柔性使得难以有效产生负压。

[0427] 膜部件 102 具有凸起部分 102a，其形成对应弹簧 103 的突出部分。增强部件 104 连接到凸起部分 102a 的外表面。柔性膜 102 的突出部分用于以稳定方式承载弹性部件（在此是弹簧）103。在这种情况下，通过使片材膜部件形成为突出部分，凸起可以容易地提供给柔性膜部件 102。

[0428] 壳 101 具有油墨引入通道 111，用于用油墨再填充油墨装载部分 100。可拆卸地安装用于使油墨引入通道 111 与连接到油墨盒 10 的供应导管 16 偶合的偶合装置 112。如下文所述的从油墨盒 10 向副仓 15 加压供给油墨的液体传输泵提供在油墨盒 10 和副仓 15 之

间。

[0429] 从油墨装载部分 100 向记录头 14 供应油墨的偶合部件 113 设置在壳 101 的底部。偶合部件 113 具有至记录头 14 的油墨供应通道 114。过滤器 115 插入在油墨装载部分 100 和偶合部件 113 之间。

[0430] 从油墨装载部分 100 释放空气的空气通道 121 在壳 101 的顶部形成。空气通道 121 具有向油墨装载部分 100 开口的进气通道 122 和从进气通道 122 延伸的通道（称为“正交通道”）123。通道连接到壳 101 中的下游端形成的空气释放孔 131。使用时，蓄积区 126 在低于空气释放孔 131 的位置不断形成。

[0431] 空气释放孔 131 具有空气释放阀机构 132，其是在闭合状态和空气释放状态之间开关副仓 15 的装置。空气释放阀 132 通过在支持体 133 中容纳阀座 134、阀体球 135 和用于使球 135 偏向至阀座 135 的弹簧 136 而构成。

[0432] 描述蓄积部分 126 的作用。当倾斜或振动装置本体时，油墨非常可能进入空气通道 121。这样，已通过空气通道 121 进入的油墨蓄积在蓄积部分 126。以这种方式，即使油墨例如在运输过程中落下时进入其中，也可以防止由于油墨进入或粘附在空气释放孔 131 中以及用于打开 / 关闭空气释放孔 131 的空气释放阀机构 132 中导致的空气释放阀机构 132 的失灵。

[0433] 检测副仓 15 中油墨水平低于预定水平（这种状态定义为“无油墨”）的两个检测电极 141 和 142 设置在壳 101 的顶部。“无油墨”状态可以通过检测电极 141 和 142 之间电导率的改变检测，检测电极 141 或 142 均没有浸入油墨的状态和检测电极之一没有浸入油墨的状态之间的电导率是变化的。

[0434] 本发明的喷墨记录装置在扫描方向上的滑座 13 的一侧（或者两侧）的非打印区域中具有维护 / 恢复机构（在下文中有时也称为“子系统”）71，用以维护和恢复记录头 14 的喷嘴状态。图 11 是维护 / 恢复机构的顶视图。图 12 是解释该维护单元的示意图。子系统 71 具有用于分别盖住记录头 14a 和 14b 的喷嘴表面的帽部件 72A 和 72B，以及擦拭喷嘴表面的擦拭刮片 73。在闲置分配油墨过程中所用的闲置分配接收器设置在帽部件 72A 和擦拭刮片 73 之间。闲置分配接收器设计用来允许油墨分配到其中并流入下面的废料仓。油墨易于粘附该部分（分配油墨的部分）。提供擦拭器以自动刮去粘附的油墨。

[0435] 本发明喷墨记录装置的维护 / 恢复机构 71 在下文中描述。

[0436] 如图 11 和 12 所示，当马达 231 向前旋转时，马达齿轮 232、泵齿轮 234、中间齿轮 235、中间齿轮 236 及中间齿轮 237 旋转。然后，导管泵 220 启动以在通过导管 219 连接其的最右边的帽（在记录区域侧）处吸入。其他齿轮不运转，因为单向离合器 237 是断开的。

[0437] 当马达 231 反转时，单向离合器 237 连接，马达通过凸轮轴旋转。导管泵 220 反转；然而，其没有设计作为泵工作。

[0438] 滑座锁紧凸轮 227 及帽凸轮 222B 和 222A，擦拭器凸轮 224 及擦拭器清洁器凸轮 228，以及原位传感器凸轮 241 安装在凸轮轴 221 上，从而它们以整体方式旋转。

[0439] 滑座锁 215 通过压缩弹簧（没有显示）向上偏斜（锁定方向）。滑座锁 215 通过与滑座锁紧凸轮 227 的凸轮表面接触的滑座锁臂 217 而垂直移动。

[0440] 帽 72A 和 72B 及帽支持件 212A 通过帽凸轮 222A 和 222B 而垂直移动。

[0441] 擦拭器 73 通过擦拭器凸轮 228 而垂直移动。

[0442] 擦拭器清洁器 218 通过弹簧偏离擦拭器 73 并通过擦拭清洁器凸轮 218 移动至擦拭器。擦拭器 73 在擦拭器清洁器 218 和闲置分配接收器之间向下移动，由此，擦拭器 73 上的油墨刮入闲置分配接收器。

[0443] 传感器（光电断路器 / 未显示）固定至维护单元体。当帽通过原位凸轮移动到最末端时 HP 杠杆（没有显示）启动，并且传感器成为打开状态并检测马达（泵除外）的原位（否则，HP 杠杆不启动且传感器通常关闭）。

[0444] 当接通电源时，无论帽 72A 和 72B 以及帽支持件 212A 和 212B 的位置如何（在其开始移动之前，不进行对位置的检测），其垂直移动，检测帽的原位（在上升的中间），然后位移预定距离以移动至最末端。这样，滑座水平移动至检测之后的盖帽位置，在这里给滑座盖帽。

[0445] 当马达反转时，重复以下的系列操作：帽上升（滑座锁几乎同时），帽下降（滑座锁几乎同时），原位传感器打开，擦拭器上升，擦拭器清洁器启动（擦拭器压向闲置分配接收器），擦拭器下降（擦拭器用擦拭器清洁器刮擦），擦拭器清洁器返回。

[0446] 本发明的喷墨记录装置和喷墨记录方法可以应用于多种喷墨系统的记录，例如可适用于喷墨记录打印机、传真机、复印机、和打印机 / 传真机 / 复印机复合机。

[0447] （油墨介质组）

[0448] 本发明的油墨介质组具有本发明的记录油墨和记录介质，需要时，进一步具有其他结构。

[0449] <记录介质>

[0450] 记录介质具有支持体和在该支持体的至少一面上的涂层，需要时，进一步具有其他层。

[0451] 记录介质具有由动态扫描吸收计 (dynamic scanning absorptometer) 测得的 100ms 接触时间的纯水至该记录介质的转移率是  $2\text{ml}/\text{m}^2$ - $35\text{ml}/\text{m}^2$ ，更优选是  $2\text{ml}/\text{m}^2$ - $10\text{ml}/\text{m}^2$ 。

[0452] 当油墨和纯水在 100ms 的接触时间转移率太低时，珠化易于出现。当其太高时，记录之后油墨点 (dot) 直径可能较期望的直径小。

[0453] 当用动态扫描吸收计测量时，在 400ms 接触时间纯水至该记录介质的转移率是  $3\text{ml}/\text{m}^2$ - $40\text{ml}/\text{m}^2$ ，更优选是  $3\text{ml}/\text{m}^2$ - $10\text{ml}/\text{m}^2$ 。

[0454] 当 400ms 接触时间的转移率太低时，由于不充分干燥，刺点痕迹 (spurtrace) 可能出现。当其太高时，干燥的图像可能倾向于光泽较低。

[0455] 动态扫描吸收计 (DSA, Journal from Japan Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 48 卷, 1994 年 5 月, 88-92 页, Kukan Shigenori) 是可以精确地测量短时间内的液体吸收的装置。动态扫描吸收计基于毛细管中新月面的位移直接读数吸收速率，而且测量如下自动进行：制备盘状的样品；吸收头以螺旋方式在样品上扫描；扫描速度是根据预定模式自动变化；使用一个样品对需要数量的点进行测量。向纸样品提供液体的头是通过 Teflon (注册商标) 管连接毛细管。毛细管中新月面的位置由光学传感器自动读取。更具体地，动态扫描吸收计（购自 Kyowa Seiko 的 K 350series Model D）用于测量纯水或油墨的转移率。100ms 或 400ms 接触时间的转移率可以基于测量这些接触时间周围的接触时间的转移率通过插值法获得。

[0456] - 支持体 -

[0457] 支持体不受特别限制,可以根据目的适当地选择。例如,可以使用基于木纤维的纸或基于木纤维和合成纤维的片状物质如无纺布。

[0458] 纸不受特别限制,可以在已知的纸中适当地选择。例如,可以使用木纸浆和废纸纸浆。木纸浆的实例包括阔叶牛皮纸浆 (LBKP)、针叶牛皮纸浆 (NBKP)、NBSP、LBSP、GP 和 TMP。

[0459] 废纸纸浆的原料包括如纸张回收促进中心 (Paper Recycling PromotionCenter) 的废纸质量标准中定义的净白纸 (clean white)、格白纸 (ruled white)、乳白纸 (cream white)、明信片、特白纸 (special white)、中白纸 (medium white)、模造纸 (simili)、色白纸 (color white)、英国图画纸 (Kent)、白色美术纸 (whiteart)、中切纸 (medium quality cutoff)、以及木切纸 (woody cutoff)、报纸、杂志。更具体地,它们是纸和纸板的废纸如打印机纸,如与信息有关的非涂布电脑纸、热敏纸和压敏纸;用过的 OA 纸如 PPC 纸;涂布纸如美术纸、涂布纸、轻质涂布纸、和无光泽纸 (mat paper);及非涂布纸如高品质纸、高品质有色纸、笔记本、信纸、包装纸、彩色纸 (fancy paper)、中等质量纸、新闻用纸、木制纸、礼品包装纸、模造纸 (simili paper)、纯白卷纸、及奶瓶用纸板,其可以是化学纸浆纸或含高产率纸浆的纸。它们可以单独使用或两种或多种组合使用。

[0460] 废纸浆通常是以以下四个步骤的组合生产的。

[0461] (1) 在解离中,废纸是通过机械力和化学试剂在碎浆机中破碎成细丝,并且印刷油墨从细丝中分离;

[0462] (2) 在除尘中,废纸中的外来物质(如塑料)和污物通过筛网和清洁器除去;

[0463] (3) 在脱墨中,使用表面活性剂从细丝中分离的印刷油墨通过浮选或净化工艺除去;和

[0464] (4) 在漂白中,通过氧化或还原使细丝变白。

[0465] 当混合废纸浆时,总纸浆含量中废纸浆的混合率优选是 40% 以下。

[0466] 作为基底中使用内部填充剂,例如,使用通常称为白色颜料的颜料。白色颜料的实例包括无机白色颜料如轻质碳酸钙、重质碳酸钙、高岭土、粘土、滑石、硫酸钙、硫酸钡、二氧化钛、氧化锌、硫化锌、碳酸锌、煅光白、硅酸铝、硅藻土、硅酸钙、硅酸镁、合成二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝、锌钡白、沸石、碳酸镁和氢氧化镁;及有机颜料如苯乙烯塑料颜料、丙烯酸类塑料颜料、聚乙烯、微囊、尿素树脂和三聚氰胺树脂。它们可以单独使用或两种或多种组合使用。

[0467] 用于制备基底纸张的内部施胶剂的实例包括用于制造中性纸张的基于中性松香的施胶剂、烯基琥珀酸酐 (ASA)、烷基烯酮二聚体 (AKD) 和基于石油树脂的施胶剂。在这些中,基于中性松香的施胶剂和烯基琥珀酸酐是特别优选的。烷基烯酮二聚体是高度有效的施胶剂,且仅需要少量。然而,记录纸(介质)表面倾向于具有较低摩擦系数并变得光滑,这对于喷墨记录中的纸张传输可能是不利的。

[0468] - 涂层 -

[0469] 涂层包含颜料和粘合剂,并且需要时,进一步包含表面活性剂及其他组分。

[0470] 以上颜料可以是无机颜料或无机颜料和有机颜料的组合。

[0471] 无机颜料的实例包括高岭土、滑石、重质碳酸钙、轻质碳酸钙、亚硫酸钙、无定形二氧化硅、钛白、碳酸镁、二氧化钛、氢氧化铝、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化锌、和绿泥石。在这

些中,高岭土是特别优选的,因为其显示了优异的光泽并获得接近平版印刷纸的质地。

[0472] 高岭土的实例包括分层高岭土、煅烧高岭土及在表面改性的改性高岭土。考虑到光泽,优选的是,在总的高岭土含量中 50% 质量或者更多的高岭土是由具有其中 80% 质量以上颗粒具有  $2 \mu m$  以下粒度的粒度分布的高岭土组成。

[0473] 高岭土的混合率优选是 50 质量份以上,基于 100 质量份的粘合剂计。当混合率低于 50 质量份时,不可能获得足够的光泽。混合率不具有特定的上限。然而,考虑到特别是在高剪切力下高岭土的流动性和增稠性,90 质量份以下是优选的并适于涂覆。

[0474] 有机颜料的实例包括苯乙烯 - 丙烯酰基共聚物颗粒、苯乙烯 - 丁二烯共聚物颗粒、聚苯乙烯颗粒、和聚乙烯颗粒的水性分散体。这些有机颜料可以以两种或多种的混合物使用。

[0475] 有机颜料的混合率优选是 2 质量份 -20 质量份,基于之后的涂层中 100 质量份的总的颜料计。有机颜料显示了优异光泽并具有较低的比重。因此,获得了整块的、有光泽的和高表面覆盖率的涂层。当混合率低于 2 质量份时,不能获得以上效果。当混合率超过 20 质量份时,涂覆溶液劣化的流动性导致降低涂覆操作效率。在成本方面,其也是经济上不利的。

[0476] 有机颜料在形状上分成实心的、中空的和环型。为了平衡光泽、表面覆盖率和涂覆溶液的流动性,粒度优选是  $0.2 \mu m$ - $3.0 \mu m$ 。更优选地,使用具有 40% 以上的孔隙率的中空型颜料。

[0477] 粘合剂优选由水性树脂组成。

[0478] 作为水性树脂,至少水溶性树脂或水分散性树脂是优选使用的。水溶性树脂不受特别限制,且可以根据目的适当地选择。它们的实例包括:改性的聚乙烯醇类如聚乙烯醇、阴离子改性的聚乙烯醇、阳离子改性的聚乙烯醇、缩醛改性的聚乙烯醇;聚氨酯;改性的聚乙烯吡咯烷酮类如聚乙烯吡咯烷酮、及聚乙烯吡咯烷酮和乙酸乙烯酯的共聚物、乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的共聚物、季铵化的吡咯烷酮和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的共聚物、乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵的共聚物;纤维素类如羧甲纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素;改性的纤维素类如阳离子化的羟乙基纤维素;聚醚、聚丙烯酸(酯)、三聚氰胺树脂或它们的改性产品、合成树脂如聚酯和聚氨酯的共聚物;聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酰胺、氧化淀粉、磷酸酯化淀粉、自改性淀粉、阳离子化的淀粉、或各种改性的淀粉、聚氧化乙烯、聚丙烯酸苏打、和藻酸苏打。它们可以单独使用,或者两种或多种组合使用。

[0479] 在这些中,从油墨吸收的观点来看,聚乙烯醇、阳离子改性的聚乙烯醇、缩醛改性的聚乙烯醇、聚酯、聚氨酯、聚酯和聚氨酯的共聚物是特别优选的。

[0480] 水分散性树脂不受特别限制,且可以根据目的适当地选择。它们的实例包括聚乙酸乙烯酯、乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物、聚苯乙烯、苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、基于(甲基)丙烯酸酯的共聚物、乙酸乙烯酯-(甲基)丙烯酸(酯)共聚物、苯乙烯 - 丁二烯共聚物、乙烯 - 丙烯共聚物、聚乙烯醚、和基于有机硅丙烯酰基的共聚物。其他实例包括含有交联剂如羟甲基三聚氰胺、羟甲基脲、羟甲基羟基丙烯脲及异氰酸酯的那些,和含如 N- 羟甲基丙烯酰胺的单元的可自交联的共聚物。

[0481] 水性树脂的混合比例优选是 2 质量份 -100 质量份,更优选是 3 质量份 -50 质量份,

基于 100 质量份的颜料计。确定水性树脂的混合比例从而使记录介质的液体吸收率在期望的范围之内。

[0482] 当着色剂是水分散性着色剂时, 阳离子有机化合物不受特别限制且可以根据目的适当地选择, 但是它们不是必需混合的。例如, 可以使用的有: 与水性油墨中的直接染料或酸性染料的磺基、羧基、或氨基反应以形成不溶性盐的伯胺至叔胺的单体、低聚物、聚合物以及季铵盐。在这些中, 低聚物和聚合物是优选的。

[0483] 阳离子有机化合物的实例包括: 二甲胺 / 表氯醇缩聚物、二甲胺 / 氨水 / 表氯醇缩聚物、聚(甲基丙烯酸三甲基氨乙酯 / 硫酸甲酯)、盐酸二芳基胺 / 丙烯酰胺缩聚物、聚(盐酸二芳基胺 / 二氧化硫)、聚盐酸芳基胺、聚(盐酸芳基胺 / 盐酸二芳基胺)、丙烯酰胺 / 二芳基胺共聚物、聚乙烯胺共聚物、双氰胍、双氰胍 / 氯化铵 / 脲甲醛缩合物、聚亚烷基多胺 / 双氰胍铵盐缩合物、二甲基二芳基氯化铵、聚盐酸二芳基甲胺、聚(二芳基二甲基氯化铵)、聚(二芳基二甲基氯化铵 / 二氧化硫)、聚(二芳基二甲基氯化铵 / 盐酸二芳基胺衍生物)、丙烯酰胺 / 二芳基二甲基氯化铵共聚物、丙烯酸酯 / 丙烯酰胺 / 盐酸二芳基胺共聚物、乙烯亚胺衍生物如聚乙烯亚胺和丙烯酰胺聚合物, 及改性的聚乙烯亚胺氧化烯(polyethyleneiminealkylene oxide)。它们可以单独使用或者两种或多种的联合使用。

[0484] 在这些中, 低分子量阳离子有机化合物及其他较高分子量阳离子有机化合物的组合是优选的, 所述低分子量阳离子有机化合物如二甲胺 / 表氯醇缩聚物和聚盐酸芳基胺, 所述其他较高分子量阳离子有机化合物如聚(二芳基二甲基氯化铵)。与单独使用相比, 组合使用提高了图像密度并进一步减少了羽化(feathering)。

[0485] 当通过胶体滴定法(聚乙烯硫酸钾、甲苯胺蓝)测量时, 阳离子有机化合物优选具有 3meq/g–8meq/g 的阳离子当量。此范围内的阳离子当量在上述干燥粘附率中获得优异的结果。

[0486] 为了通过胶体滴定法确定阳离子当量, 将阳离子有机化合物用水稀释至 1% 质量的固含量, 没有进行 pH 调节。

[0487] 阳离子有机化合物的干燥粘附率优选是  $0.3\text{g}/\text{m}^2$ – $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 。当阳离子有机化合物的干燥粘附率低于  $0.3\text{g}/\text{m}^2$  时, 某些效果如充分改善的图像密度及减少的羽化可能不能获得。

[0488] 表面活性剂不受特别限制, 且可以根据目的适当地选择。可以使用任何阴离子的、阳离子的、两性的和非离子型的表面活性剂。在这些中, 非离子型的表面活性剂是特别优选的。在加入表面活性剂的情况下, 取得了改善的图像耐水性、较高的图像密度和改进的渗墨(bleeding)。

[0489] 非离子型表面活性剂的实例包括高级醇环氧乙烷加合物、烷基酚环氧乙烷加合物、脂肪酸环氧乙烷加合物、多元醇脂肪酸酯环氧乙烷加合物、高级脂肪族胺环氧乙烷加合物、脂肪酸酰胺环氧乙烷加合物、脂肪和油环氧乙烷加合物、聚丙二醇环氧乙烷加合物、甘油脂肪酸酯、季戊四醇脂肪酸酯、山梨糖醇和山梨聚糖脂肪酸酯、糖脂肪酸酯、多元醇烷基醚、和脂肪酸酰胺如烷醇胺。它们可以单独使用或两种或多种的组合使用。

[0490] 多元醇不受特别限制, 且可以根据目的适当地选择。其实例包括甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、和糖。对于环氧乙烷加合物, 由氧化烯如环氧丙烷或环氧丁烷部分代替的环氧乙烷可以是有效的, 只要它们保持水溶性。代替的比例优选是 50% 或者更低。非离子型的表面活性剂优选具有 4–15 的 HLB(亲水 / 亲油平衡), 更优选是 7–13。

[0491] 表面活性剂的混合比例优选是 0 质量份 -10 质量份, 更优选是 0.1 质量份 -1.0 质量份, 基于 100 质量份的阳离子有机化合物计。

[0492] 需要时, 涂层可以含有其他组分, 只要它们不损害本发明的目的和效果。其他组分的实例包括氧化铝粉末、pH 调节剂、防腐剂、和抗氧化剂。

[0493] 涂层的形成不受特别限制, 且根据目的可以适当地选择。涂层可以通过在基底上浸渍或涂布涂覆溶液形成。涂覆溶液的浸渍或涂布不受特别限制, 且可以根据目的适当选择。例如, 多种涂布器如常规的施胶机、门轧施胶机 (gate roll size press)、膜转移施胶机、刮刀涂布机、棒式涂布机、气刀涂布机、和幕涂机可以用于涂覆。从成本来看, 在造纸机器中装配的常规施胶机、门轧施胶机、或膜转移施胶机可以用于机上精整 (on-machine finishing) 之前进行的浸渍或沉积。

[0494] 涂覆溶液的淀积率不受特别限制, 且可以根据目的适当地选择。以固含量表示的淀积率优选是  $0.5\text{g}/\text{m}^2$ - $20\text{g}/\text{m}^2$ , 更优选是  $1\text{g}/\text{m}^2$ - $15\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0495] 需要时, 干燥之后进行浸渍或涂布。干燥温度不受特别限制, 且可以根据目的适当地选择。优选地, 温度大约是  $100^\circ\text{C}$  - $250^\circ\text{C}$ 。

[0496] 记录介质还可以具有在基底的背面的背层, 以及在基底和涂层之间或者基底和背层之间的其他层。可以在涂层上提供保护层。这些层可以是单层或多层。

[0497] 除了喷墨记录介质之外, 记录介质还可以是电子照相记录纸、市售涂覆的平版印刷纸、涂覆的凹版印刷纸, 只要它们具有在本发明的范围内的液体吸收性质。

#### [0498] (油墨记录物)

[0499] 本发明的喷墨记录装置和喷墨记录方法记录的油墨记录物包括本发明的油墨记录物。本发明的油墨记录物具有用本发明的记录油墨在记录介质上形成的图像。

[0500] 记录介质不受特别限制, 且可以根据目的适当地选择。记录介质的实例包括普通纸、涂布印刷纸、光泽纸、专用纸、织物、膜、和 OHP 片。它们可以单独使用, 或者两种或多种组合使用。在这些中, 普通纸和涂布印刷纸中的至少之一是优选的。

[0501] 因为低价格, 普通纸是有利的。尽管涂布印刷纸比光泽纸相对较便宜, 但其在产生光滑的光泽图像方面是有利的。涂布印刷纸具有差的干燥性质, 并且通常在喷墨应用方面具有困难。然而, 本发明的记录油墨使涂布印刷纸可用。

[0502] 涂布印刷纸是具有基底和在该基底的至少一面上的涂层的记录介质, 当用动态扫描吸收计测量时, 在  $100\text{ms}$  的接触时间的纯水至该记录介质的转移率是  $2\text{ml}/\text{m}^2$ - $35\text{ml}/\text{m}^2$ , 且在  $400\text{ms}$  的接触时间的纯水至该记录介质的转移率是  $3\text{ml}/\text{m}^2$ - $40\text{ml}/\text{m}^2$ 。这些转移率或液体吸收能力比市售喷墨纸的低。

[0503] 本发明的记录油墨对于具有特别低的转移率或液体吸收能力的记录介质来说是特别有用的。更具体地, 当用动态扫描吸收计测量时, 在  $100\text{ms}$  的接触时间的纯水至记录介质的转移率是  $2\text{ml}/\text{m}^2$ - $10\text{ml}/\text{m}^2$ , 在  $400\text{ms}$  的接触时间的纯水至记录介质的转移率是  $3\text{ml}/\text{m}^2$ - $10\text{ml}/\text{m}^2$ 。

[0504] 当在  $100\text{ms}$  的接触时间的转移率低于以上范围时, 珠化易于发生。当其更高时, 记录的油墨点 (dot) 直径可能小于期望的直径。当在  $400\text{ms}$  的接触时间的液体的转移率低于以上范围时, 因为不充分的干燥而易于出现刺点痕迹, 并且干燥的图像光泽较低。然而, 这样的现像取决于干燥时间。即使在上述范围的纸张上, 其中高沸点液体组分的混合率设定

在适当范围的本发明的记录油墨也在一定程度上表示出所述效果。

[0505] 以上低吸收性的纸是作为涂布的平版印刷纸市售的。

[0506] 油墨记录物具有高品质,没有跑墨 (running ink),具有经时稳定性,并且优先用于多种应用作为多种印刷物或图像的记录材料。

[0507] 本发明解决了现有技术中的问题,并提供了记录油墨,所述记录油墨减少珠化发生并且不引起与干燥时间有关的问题,从而即使在低吸收性的涂布印刷纸上打印也能获得接近商业 / 出版印刷品的清晰图像;并且,本发明提供了油墨介质组、油墨盒、油墨记录物、在长时间不用之后没有喷嘴堵塞的喷墨记录装置;本发明还提供了喷墨记录方法。

[0508] 实施例

[0509] 下文描述本发明的实施例。然而,本发明不应限于这些实施例。

[0510] (制造实施例 1)

[0511] 聚合物溶液 A 的制备

[0512] 在装配机械搅拌器、温度计、氮气引入管、回流管和滴液漏斗的 1L 烧瓶的内部完全填充氮气之后,将 11.2g 的苯乙烯、2.8g 丙烯酸、12.0g 甲基丙烯酸月桂基酯、4.0g 聚甲基丙烯酸乙二醇酯、4.0g 苯乙烯大分子单体 (由 Toagosei Co., Ltd. 制造,商品名 :AS-6) 及 0.4g 羟基乙醇混合,升温至 65°C。

[0513] 接下来,用 2.5 小时向该烧瓶内滴加 100.8g 苯乙烯、25.2g 丙烯酸、108.0g 甲基丙烯酸月桂基酯、36.0g 聚甲基丙烯酸乙二醇酯、60.0g 甲基丙烯酸羟乙酯、36.0g 苯乙烯大分子单体 (由 Toagosei Co., Ltd. 制造,商品名 :AS-6)、3.6g 羟基乙醇、2.4g 偶氮二甲基戊腈和 18g 甲基乙基酮的混合溶液。滴加完成之后,用 0.5 小时向该烧瓶滴加 0.8g 偶氮二甲基戊腈和 18g 甲基乙基酮的混合溶液。混合物在 65°C 下熟化 1 小时之后,加入 0.8g 的偶氮二甲基戊腈,并将混合物再熟化一小时。反应完成之后,将 364g 甲基乙基酮加入该烧瓶,制备 800g 浓度是 50% 质量的聚合物溶液 A。

[0514] (制造实施例 1-1)

[0515] 制备含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散成分

[0516] 接下来,在充分搅拌 46g 得到的聚合物溶液 A、33g 铜酞菁颜料、13.6g 的 1mol/L 氢氧化钾溶液、20g 甲基乙基酮及 13.6g 离子交换水之后,将混合物用辊磨捏合。将得到的糊置于 200g 纯水中之后,充分搅拌混合物,使用蒸发器蒸除甲基乙基酮和水。然后,加入甘油,制得含有 10.9% 质量的颜料、7.5% 质量的树脂 (18.4% 质量的固含量) 及 9.1% 质量的甘油的制造实施例 1-1 的含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散成分。

[0517] (制造实施例 1-2)

[0518] 制备含品红色颜料的聚合物微粒的水分散体

[0519] 制造实施例 1-2 的含品红色颜料的聚合物微粒的水分散体与制造实施例 1-1 类似制得,除了使用 C. I 颜料红 122 替代制造实施例 1-1 中的铜酞菁颜料。此制造实施例 1-2 的含品红色颜料的聚合物微粒的水分散体包含 13.6% 质量的颜料、4.5% 质量的树脂 (18.1% 质量的固含量) 和 9.1% 质量的甘油。

[0520] (制造实施例 1-3)

[0521] 制备含黄色颜料的聚合物微粒的水分散体

[0522] 制造实施例 1-3 的含黄色颜料的聚合物微粒的水分散体与制造实施例 1-1 类似制

得,除了使用 C. I. 颜料黄 74 替代制造实施例 1-1 中的铜酞菁颜料。该制造实施例 1-3 的含黄色颜料的聚合物微粒的水分散体含有 10.9% 质量的颜料、7.5% 质量的树脂 (18.4% 质量的固含量) 及 9.1% 质量的甘油。

[0523] (制造实施例 2)

[0524] 制备表面处理的黑色颜料的分散液

[0525] 向 3000ml 的 2.5N 硫酸钠溶液中加入 90g 的 CTAB 比表面积是  $150\text{m}^2/\text{g}$  且 DBP 吸油值是  $100\text{ml}/100\text{g}$  的炭黑,混合物在温度  $60^\circ\text{C}$  下以 300rpm 的速度搅拌,并使混合物反应 10 小时以进行氧化处理。过滤此反应液,过滤分离的炭黑用氢氧化钠溶液中和;并进行超滤。得到的炭黑用水洗涤,并进行干燥;将其分散到纯水以成为 20% 质量的颜料 (20% 质量的固含量),制得制造实施例 2 的表面处理的炭黑颜料的分散液。

[0526] (制造实施例 3)

[0527] 制备丙烯酸类有机硅微粒的分散成分 B

[0528] 在装配机械搅拌器、温度计、氮气输入管、回流管和滴液漏斗的 1L 烧瓶内部完全填充氮气之后,加入 8.0g Ramtel S-180 (反应性乳化剂,由 Kao Corporation 制造,100% 质量的组分) 和 350g 离子交换水并混合,升温至  $65^\circ\text{C}$ 。升温之后,加入 3.0g 作为引发剂的过氧化苯甲酸叔丁酯和 1.0g 赤藻糖酸钠,并且在 5 分钟后混合 45g 甲基丙烯酸甲酯、160g 甲基丙烯酸 2-乙基己酯、5g 丙烯酸、45g 甲基丙烯酸丁酯、30g 甲基丙烯酸环己酯、15g 乙烯基三乙氧基硅烷、8.0g Ramtel S-180 (反应性乳化剂,由 Kao Corporation 制造,100% 质量的组分) 及 340g 离子交换水,用 3 小时滴加该混合物。然后,加热并在  $80^\circ\text{C}$  下熟化 2 小时之后,将混合物冷却至室温,并用氢氧化钠调节 pH 至 7-8。使用蒸发器蒸除乙醇;调节水分;获得制造实施例 3 的 730g 具有 40% 质量的固含量的丙烯酸类有机硅微粒的分散成分 B 的溶液。

[0529] (实施例 1)

[0530] 制备记录油墨

[0531] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节 pH 之后,用  $5\mu\text{m}$  平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物,制得记录油墨。

[0532] <油墨组合物>

[0533] ●制造实施例 1-1 的含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散 45.83% 质量成分  
[10.9% 质量的颜料、7.5% 质量的树脂 (18.4% 质量的固含量)、9.1% 质量的甘油、其余:水]

[0534] ●制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 10% 质量量、其余:水、体均粒径:150nm、树脂成分的玻璃态转化温度:-15°C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 -6°C (拐点)]

[0535] ●作为湿润剂的甘油 3.96% 质量

[0536] ●作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇 2% 质量

[0537] ●氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 2.5% 质量中心值=12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分)

[0538] ●防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0.05% 质量

[0539] ●pH 调节剂 (三乙醇胺) 0.3% 质量

[0540] ●基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu Co., Ltd. 制造) 0.1%质量 Chemical

[0541] ●水 其余

[0542] 在油墨组合物中,作为湿润剂的甘油、作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇和表面活性剂的总量是 11.13%质量,甘油在室温 (25°C) 下是液体,2-乙基-1,3-己二醇在室温 (25°C) 下是液体。它们等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。

[0543] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 5.0%质量。

[0544] 对于树脂成分,来自含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂总含量是 7.43%质量。着色剂和树脂成分的总量是 12.43%质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此,记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 0.90,由 11.13/12.43 得到。

[0545] 进一步,液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 73%质量,由  $(3.96+4.17)/11.13 \times 100$  得到。

[0546] 进一步,树脂成分的总量与着色剂和树脂成分的总量的比是 60%质量,由  $[7.43/(5.0+7.43)] \times 100$  得到。

[0547] 此外,在此的树脂成分也含有来自含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂。这也同样适用于下文的实施例和比较例。

[0548] (实施例 2)

[0549] 制备记录油墨

[0550] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后,用 5 μm 平均孔径的膜滤器过滤该油墨组合物,制得记录油墨。

[0551] <油墨组合物>

[0552] ●制造实施例 1-1 的含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散 45.83%质量成分  
[10.9%质量的颜料、7.5%质量的树脂 (18.4%质量的固含量)、9.1%质量的甘油、其余 : 水]

[0553] ●制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40%质量的固含 10%质量量、其余 : 水、体均粒径 : 150nm、树脂成分的玻璃态转化温度 : -15°C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 -6°C (拐点)]

[0554] ●作为湿润剂的甘油 8.26%质量

[0555] ●作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇 2%质量

[0556] ●氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 2.5%质量中心值 = 12, 由 DuPont 制造, 40%质量的活性成分)

[0557] ●防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0.05%质量

[0558] ●pH 调节剂 (三乙醇胺) 0.3%质量

[0559] ●基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu Co., Ltd. 制造) 0.1%质量 Chemical

[0560] ●水 其余

[0561] 在油墨组合物中,作为湿润剂的甘油、作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇和表面活性剂的总量是 15.43%质量,甘油在室温 (25°C) 下是液体,2-乙基-1,3-己二醇在室温

(25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。

[0562] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 5.0% 质量。

[0563] 对于树脂成分, 来自含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总含量是 7.43% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 12.43% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此, 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 1.24, 由  $15.43/12.43$  得到。

[0564] 进一步, 液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 81% 质量, 由  $(8.26+4.17)/15.43 \times 100$  得到。

[0565] 进一步, 树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 60% 质量, 由  $[7.43/(5.0+7.43)] \times 100$  得到。

[0566] (实施例 3)

[0567] 制备记录油墨

[0568] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后, 用 5 μm 平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物, 制得记录油墨。

[0569] <油墨组合物>

[0570] ● 制造实施例 1-1 的含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散 45.83% 质量成分

[10.9% 质量的颜料、7.5% 质量的树脂 (18.4% 质量的固含量)、9.1% 质量的甘油、其余 : 水]

[0571] ● 制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 10% 质量量、其余 : 水、体均粒径 : 150nm、树脂成分的玻璃态转化温度 : -15°C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 -6°C (拐点)]

[0572] ● 作为湿润剂的甘油 14.48% 质量

[0573] ● 作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇 2% 质量

[0574] ● 氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 2.5% 质量中心值 = 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分)

[0575] ● 防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0.05% 质量

[0576] ● pH 调节剂 (三乙醇胺) 0.3% 质量

[0577] ● 基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu 0.1% 质量 Chemical Co., Ltd. 制造)

[0578] ● 水 其余

[0579] 在油墨组合物中, 作为湿润剂的甘油、作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇和表面活性剂的总量是 21.65% 质量, 甘油在室温 (25°C) 下是液体, 2-乙基-1,3-己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。

[0580] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 5.0% 质量。

[0581] 对于树脂成分, 来自含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总含量是 7.43% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 12.43% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此, 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 1.74, 由  $21.65/12.43$  得到。

[0582] 进一步, 液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总

量与液体组分的总量的比例是 86% 质量, 由  $(14.48+4.17)/21.65 \times 100$  得到。

[0583] 进一步, 树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 60% 质量, 由  $[7.43/(5.0+7.43)] \times 100$  得到。

[0584] (实施例 4)

[0585] 制备记录油墨

[0586] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后, 用  $5\mu\text{m}$  平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物, 制得记录油墨。

[0587] <油墨组合物>

[0588] ●制造实施例 1-1 的含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散 45.83% 质量成分  
[10.9% 质量的颜料、7.5% 质量的树脂 (18.4% 质量的固含量)、9.1% 质量的甘油、其余 : 水]

[0589] ●制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 10% 质量量、其余 : 水、体均粒径 : 150nm、树脂成分的玻璃态转化温度 : -15°C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 -6°C (拐点)]

[0590] ●作为湿润剂的甘油 2.05% 质量

[0591] ●作为湿润剂的 1,3-丁二醇 6.22% 质量

[0592] ●作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇 2% 质量

[0593] ●氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 2.5% 质量中心值 = 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分)

[0594] ●防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0.05% 质量

[0595] ●pH 调节剂 (三乙醇胺) 0.3% 质量

[0596] ●基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造) 0.1% 质量

[0597] ●水 其余

[0598] 在油墨组合物中, 作为湿润剂的甘油和 1,3-丁二醇、作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇和表面活性剂的总量是 15.43% 质量, 甘油和 1,3-丁二醇在室温 (25°C) 下均是液体, 2-乙基-1,3-己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。

[0599] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 5.0% 质量。

[0600] 对于树脂成分, 来自含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总含量是 7.43% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 12.43% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此, 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 1.24, 由  $15.43/12.43$  得到。

[0601] 进一步, 液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 40% 质量, 由  $(2.05+4.17)/15.43 \times 100$  得到。

[0602] 进一步, 树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 60% 质量, 由  $[7.43/(5.0+7.43)] \times 100$  得到。

[0603] (实施例 5)

[0604] 制备记录油墨

[0605] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后,用 5  $\mu\text{m}$  平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物,制得记录油墨。

[0606] <油墨组合物>

[0607] ●制造实施例 1-1 的含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散 25. 80% 质量成分 [10. 9% 质量的颜料、7. 5% 质量的树脂 (18. 4% 质量的固含量)、9. 1% 质量的甘油、其余 : 水 ]

[0608] ●制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 36% 质量量、其余 : 水、体均粒径 : 150nm、树脂成分的玻璃态转化温度 : -15°C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 -6°C (拐点)]

[0609] ●作为湿润剂的甘油 10. 10% 质量

[0610] ●作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇 2% 质量

[0611] ●氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 = 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分) 2. 5% 质量中心值

[0612] ●防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0. 05% 质量

[0613] ●pH 调节剂 (三乙醇胺) 0. 3% 质量

[0614] ●基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造) 0. 1% 质量

[0615] ●水 其余

[0616] 在油墨组合物中, 作为湿润剂的甘油、作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇和表面活性剂的总量是 15. 45% 质量, 甘油在室温 (25°C) 下是液体, 2-乙基-1,3-己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。

[0617] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 2. 81% 质量。

[0618] 对于树脂成分, 来自含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总含量是 16. 34% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 19. 15% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此, 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 0. 81, 由 15. 45/19. 15 得到。

[0619] 进一步, 液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 81% 质量, 由  $(10. 10+2. 35)/15. 45 \times 100$  得到。

[0620] 进一步, 树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 85% 质量, 由  $[16. 34/(2. 81+16. 34)] \times 100$  得到。

[0621] (比较例 1)

[0622] 制备记录油墨

[0623] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后, 用具有 5  $\mu\text{m}$  平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合, 制得记录油墨。

[0624] <油墨组合物>

[0625] ●制造实施例 1-1 的含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散 45. 83% 质量成分 [10. 9% 质量的颜料、7. 5% 质量的树脂 (18. 4% 质量的固含量)、9. 1% 质量的甘油、其余 : 水 ]

[0626] ●制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 10% 质量量、其

余 : 水、体均粒径 : 150nm、树脂成分的玻璃态转化温度 : -15°C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 -6°C (拐点)]

[0627] ●作为湿润剂的甘油 3. 96% 质量  
 [0628] ●作为湿润剂的 1,3- 丁二醇 24. 39% 质量  
 [0629] ●作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇 2% 质量  
 [0630] ●氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 = 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分) 2. 5% 质量中心值

[0631] ●防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0. 05% 质量  
 [0632] ●pH 调节剂 (三乙醇胺) 0. 3% 质量  
 [0633] ●基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造) 0. 1% 质量

[0634] ●水 其余

[0635] 在油墨组合物中, 作为湿润剂的甘油和 1,3- 丁二醇、作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇和表面活性剂的总量是 35. 52% 质量, 甘油和 1,3- 丁二醇在室温 (25°C) 下均是液体, 2- 乙基 -1,3- 己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液体且沸点高于水的液体组分。

[0636] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 5. 0% 质量。

[0637] 对于树脂成, 来自含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总含量是 7. 43% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 12. 43% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此, 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 2. 86, 由 35. 52/12. 43 得到。

[0638] 进一步, 液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 23% 质量, 由  $(3.96+4.17)/35.52 \times 100$  得到。

[0639] 进一步, 树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 60% 质量, 由  $[7.43/(5.0+7.43)] \times 100$  得到。

[0640] (比较例 2)

[0641] 制备记录油墨

[0642] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后, 用 5 μm 平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物, 制得记录油墨。

[0643] <油墨组合物>

[0644] ●制造实施例 1-1 的含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散 45. 83% 质量成分 [10. 9% 质量的颜料、7. 5% 质量的树脂 (18. 4% 质量的固含量)、9. 1% 质量的甘油、其余 : 水]

[0645] ●制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 10% 质量量、其余 : 水、体均粒径 : 150nm、树脂成分的玻璃态转化温度 : -15°C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 -6°C (拐点)]

[0646] ●作为湿润剂的甘油 0. 91% 质量

[0647] ●作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇 2% 质量

[0648] ●氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 2. 5% 质量中心值

= 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分)

- [0649] ● 防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0.05% 质量
- [0650] ● pH 调节剂 (三乙醇胺) 0.3% 质量
- [0651] ● 基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造) 0.1% 质量

- [0652] ● 水 其余

[0653] 在油墨组合物中, 作为湿润剂的甘油、作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇和表面活性剂的总量是 8.08% 质量, 甘油在室温 (25°C) 下是液体, 2-乙基-1,3-己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。

[0654] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 5.0% 质量。

[0655] 对于树脂成分, 来自含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总含量是 7.43% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 12.43% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此, 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 0.65, 由 8.08/12.43 得到。

[0656] 进一步, 液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 63% 质量, 由  $(0.91+4.17)/8.08 \times 100$  得到。

[0657] 进一步, 树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 60% 质量, 由  $[7.43/(5.0+7.43)] \times 100$  得到。

- [0658] (比较例 3)

- [0659] 制备记录油墨

[0660] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后, 用 5 μm 平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物, 制得记录油墨。

- [0661] <油墨组合物>

- [0662] ● 制造实施例 1-1 的含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散 45.83% 质量成分  
[10.9% 质量的颜料、7.5% 质量的树脂 (18.4% 质量的固含量)、9.1% 质量的甘油、其余 : 水]

- [0663] ● 制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 10% 质量量、其余 : 水、体均粒径 : 150nm、树脂成分的玻璃态转化温度 : -15°C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 -6°C (拐点)]

- [0664] ● 作为湿润剂的甘油 15.21% 质量

- [0665] ● 作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇 2% 质量

- [0666] ● 氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 2.5% 质量中心值 = 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分)

- [0667] ● 防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0.05% 质量

- [0668] ● pH 调节剂 (三乙醇胺) 0.3% 质量

- [0669] ● 基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造) 0.1% 质量

- [0670] ● 水 其余

- [0671] 在油墨组合物中, 作为湿润剂的甘油、作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇和表面活性剂的总量是 8.08% 质量, 甘油在室温 (25°C) 下是液体, 2-乙基-1,3-己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。

活性剂的总量是 22.38% 质量, 甘油在室温 (25°C) 下是液体, 2-乙基-1,3-己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。

[0672] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 5.0% 质量。

[0673] 对于树脂成分, 来自含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总量是 7.43% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 12.43% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此, 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 1.80, 由 22.38/12.43 得到。

[0674] 进一步, 液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 87% 质量, 由  $(15.21+4.17)/22.38 \times 100$  得到。

[0675] 进一步, 树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 60% 质量, 由  $[7.43/(5.0+7.43)] \times 100$  得到。

[0676] (比较例 4)

[0677] 制备记录油墨

[0678] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后, 用 5 μm 平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物, 制得记录油墨。

[0679] <油墨组合物>

[0680] ● 制造实施例 1-1 的含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散 32.00% 质量成分 [10.9% 质量的颜料、7.5% 质量的树脂 (18.4% 质量的固含量)、9.1% 质量的甘油、其余 : 水]

[0681] ● 制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 36% 质量量、其余 : 水、体均粒径 :150nm、树脂成分的玻璃态转化温度 : -15°C (差示热上升 (differential heat rising)) -6°C (拐点)]

[0682] ● 作为湿润剂的甘油 25.09% 质量

[0683] ● 作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇 2% 质量

[0684] ● 含氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数 2.5% 质量的中心值 = 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分)

[0685] ● 防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0.05% 质量

[0686] ● pH 调节剂 (三乙醇胺) 0.3% 质量

[0687] ● 基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造) 0.1% 质量

[0688] ● 水 其余

[0689] 在油墨组合物中, 作为湿润剂的甘油、作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇和表面活性剂的总量是 31.00% 质量, 甘油在室温 (25°C) 下是液体, 2-乙基-1,3-己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。

[0690] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 3.5% 质量。

[0691] 对于树脂成分, 来自含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总含量是 16.8% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 20.29% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此, 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 1.53, 由 31.00/20.29 得到。

[0692] 进一步,液体组分中沸点是230℃以上的高沸点湿润剂(此实施例中是甘油)的总量与液体组分的总量的比例是90%质量,由 $(25.09+2.91)/31.00 \times 100$ 得到。

[0693] 进一步,树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是83%质量,由 $[16.8/(3.49+16.8)] \times 100$ 得到。

[0694] (比较例5)

[0695] 制备记录油墨

[0696] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其pH之后,用5μm平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物,制得记录油墨。

[0697] <油墨组合物>

[0698] ●制造实施例1-1的含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散 26.00%质量成分[10.9%质量的颜料、7.5%质量的树脂(18.4%质量的固含量)、9.1%质量的甘油、其余:水]

[0699] ●制造实施例3的丙烯酸类有机硅乳液[40%质量的固含量 36.7%质量量、其余:水、体均粒径:150nm、树脂成分的玻璃态转化温度:-15℃(差示热上升(differential heat rising))至-6℃(拐点)]

[0700] ●作为湿润剂的甘油 13.65%质量

[0701] ●作为渗透剂的2-乙基-1,3-己二醇 2%质量

[0702] ●氟化合物表面活性剂(FS-300,被氟取代的碳原子数的2.5%质量中心值=12,由DuPont制造,40%质量的活性成分)

[0703] ●防霉剂(Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0.05%质量

[0704] ●pH调节剂(三乙醇胺) 0.3%质量

[0705] ●基于有机硅乳液的消泡剂(KM-72F,由Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.制造) 0.1%质量

[0706] ●水 其余

[0707] 在油墨组合物中,作为湿润剂的甘油、作为渗透剂的2-乙基-1,3-己二醇和表面活性剂的总量是34.02%质量,甘油在室温(25℃)下是液体,2-乙基-1,3-己二醇在室温(25℃)下是液体。这些等同于油墨中的在25℃下是液态且沸点高于水的液体组分。

[0708] 在室温(25℃)下是固体的着色剂的含量是2.83%质量。

[0709] 对于树脂成分,来自含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总含量是16.63%质量。着色剂和树脂成分的总量是19.46%质量。这些等同于在25℃的油墨中是固态的固体组分。因此,记录油墨中液体组分的总量A与记录油墨中固体组分的总量B的比A/B是1.75,由 $34.02/19.46$ 得到。

[0710] 进一步,液体组分中沸点是230℃以上的高沸点湿润剂(此实施例中是甘油)的总量与液体组分的总量的比例是47%质量,由 $(13.65+2.37)/34.02 \times 100$ 得到。

[0711] 进一步,树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是85%质量,由 $[16.63/(2.83+16.63)] \times 100$ 得到。

[0712] 接下来,分别测量实施例1-5及比较例1-5中获得的记录油墨的表面张力、pH值和粘度。结果如表3所示。

[0713] <pH值测量>

[0714] 在 23℃下用 pH 计 (Model HM3A, 由 DKK-TOA Corporation 制造) 测量 pH 值。

[0715] <粘度测量>

[0716] 用 RE500 型粘度计 (由 Toki Sangyo Co., Ltd. 制造) 在 25℃下和 34' × R24 圆锥 [转子], 180rpm 及 3 分钟之后的条件下测量粘度。

[0717] <表面张力测量>

[0718] 表面张力是在 25℃下使用铂板通过表面张力计 (由 Kyowa InterfaceScience Co., Ltd. 制造, CBVP-Z) 测量的静态表面张力。

[0719] 表 3

[0720]

	粘度 (mP×s)	表面张力 (mN/m)	pH
比较例 1	8.23	25.9	9.63
比较例 2	2.51	25.2	9.62
实施例 1	2.63	25.0	9.60
实施例 2	3.03	24.8	9.59
实施例 3	3.80	24.5	9.58
比较例 3	3.92	24.9	9.56
实施例 4	3.20	25.1	9.59
实施例 5	4.02	24.7	9.56
比较例 4	8.08	24.2	9.28
比较例 5	13.8	24.6	9.30

[0721] 接下来, 分别对实施例 1-5 及比较例 1-5 中获得的记录油墨进行打印测试。

[0722] <打印测试>

[0723] 使用喷墨打印机 (由 Ricoh Company Ltd. 制造, GX5000) 分别用得到的记录油墨进行打印。在该喷墨打印机的喷嘴板表面形成有机硅树脂涂层 (室温固化型有机硅树脂 SR2411, 由 Dow Corning Corporation 制造), 其厚度是 1.2 μm, 表面粗糙度 (Ra) 是 0.18 μm, 临界表面张力是 21.6 mN/m。打印是在 23℃和 50% RH 的环境条件下以高等级普通纸和超精细模式进行。此外, 调节头驱动波形以保持恒定的油墨排放速率。

[0724] 进一步, 使用难于吸收液体的电子照相记录用的涂布纸 (由 Oji Paper Co., Ltd. 制造, POD gross coat 100g/m<sup>2</sup> 的纸) 作为记录介质。关于该电子照相记录用的涂布纸, 由动态扫描吸收计测量的 100ms 接触时间的纯水进入该记录介质的转移率是 3.1ml/m<sup>2</sup>, 而 400ms 接触时间的转移率是 3.5ml/m<sup>2</sup>。此外, 纯水的转移率是在 23℃和 50% RH 的环境条件下测量的。

[0725] 接下来,对所得的图像打印物,如下评估珠化、图像干燥性质和长时间不用后的打印测试。结果示于表 4。

[0726] <珠化的评估>

[0727] 目视观察在青色或绿色实地图像中珠化的程度,并根据以下标准评估:

[0728] [评估标准]

[0729] A : 打印均匀,没有产生任何珠化。

[0730] B : 证实产生轻微的珠化。

[0731] C : 证实产生清晰的珠化。

[0732] D : 证实产生明显的珠化。

[0733] E : 证实产生非常明显的珠化。

[0734] <评价图像干燥性质>

[0735] 打印尺寸为 12 厘米的青色实地颜色的方块,10 秒之后,用滤纸附着实地打印部分。根据以下标准依据对滤纸的转移来评估干燥性质的等级:

[0736] [干燥性质等级]

[0737] 等级 1... 大量的油墨转移至滤纸。

[0738] 等级 2... 较大量的油墨转移。

[0739] 等级 3... 转移的量相当少(薄)。

[0740] 等级 4... 仔细观察证实轻微的转移。

[0741] 等级 5... 证实没有转移。

[0742] <长时间不用之后的打印测试(评估喷嘴堵塞)>

[0743] 在 25°C 和 20% RH 的环境条件下将实施例 1-5 和比较例 1-4 生产的记录油墨安装入喷墨打印机(由 Ricoh Corporation Co., Ltd. 制造, GX5000)后,分别打印喷嘴检查图案。证实喷嘴没有堵塞之后,通过降低帽单元来实现没有盖帽置于记录头上的状态(喷嘴易于干燥的状态;加速试验),在使其静置 24 小时之后,打印喷嘴检查图案,根据以下标准评估喷嘴堵塞的程度:

[0744] [评估标准]

[0745] A : 证实没有堵塞的(无排放的)喷嘴。

[0746] B : 堵塞喷嘴数是 1 以上且少于 10。

[0747] C : 堵塞喷嘴数是 10 以上且少于 30。

[0748] D : 堵塞喷嘴数是 30 以上且少于 100。

[0749] E : 堵塞喷嘴数是 100 以上。

[0750] 表 4

[0751]

	固体组分的总量(%质量)	A/B	具有沸点 230°C 以上的湿润剂的比例(%质量)	青色实地部分的珠化	图像干燥性质	喷嘴堵塞
实施例 1	12.43	0.90	73	A	4.0	C

实施例 2	12.43	1.24	81	B	3.5	B
实施例 3	12.43	1.74	86	C	3.0	A
实施例 4	12.43	1.24	40	B	3.5	C
实施例 5	19.15	0.81	81	B	4.0	C
比较例 1	12.43	2.86	23	D	2.0	C
比较例 2	12.43	0.65	63	A	4.0	E
比较例 3	12.43	1.80	87	C	2.0	A
比较例 4	20.29	1.53	90	D	2.0	B
比较例 5	19.46	1.75	47	D	2.5	C

[0752] 在表 4 中, A/B 的比例表示记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B。

[0753] 根据表 4 中所示的结果, 使用实施例 1-5 的记录油墨, 获得了电子照相记录用的涂布纸 (由 Oji Paper Co., Ltd. 制造, POD gross coat 100g/m<sup>2</sup> 纸) 上的图像, 其中即使在打印之后 1 分钟内进行刮擦也难以证实有颜色污损, 并且没有与干燥时间有关的问题。此外, 电子照相记录用的涂布纸 (由 Oji PaperCo., Ltd. 制造, POD gross coat 100g/m<sup>2</sup> 纸) 上的图像是清晰的, 并且获得了接近印刷物的图像。

[0754] 此外, 使用比较例 1-5 的记录油墨, 与实施例 1-5 相比, 电子照相记录用的涂布纸 (由 Oji Paper Co., Ltd. 制造, POD gross coat 100g/m<sup>2</sup> 纸) 上的图像干燥性质较差。

[0755] (制备实施例 1)

[0756] <制备油墨组>

[0757] 组合下述的各种油墨, 制得油墨组 A。

[0758] - 制备青色油墨 A-

[0759] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后, 用 5 μm 平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物, 制得记录油墨。

[0760] <油墨组合物>

[0761] ●制造实施例 1-1 的含铜酞菁颜料的聚合物微粒的分散 30.55% 质量成分  
[10.9% 质量的颜料、7.5% 质量的树脂 (18.4% 质量的固含量)、9.1% 质量的甘油、其余 : 水 ]

[0762] ●制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 20% 质量量、其余 : 水、体均粒径 : 150nm、树脂成分的玻璃态转化温度 : -15°C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 -6°C (拐点)]

[0763] ●作为湿润剂的甘油 10.84% 质量

[0764] ●作为湿润剂的 1,3-丁二醇 4.54% 质量

- [0765] ●作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇 2% 质量
- [0766] ●氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 2.5% 质量中心值 = 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分 )
- [0767] ●防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0.05% 质量
- [0768] ●pH 调节剂 (三乙醇胺) 0.3% 质量
- [0769] ●基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu 0.1% 质量 Chemical Co., Ltd. 制造 )
- [0770] ●水 其余
- [0771] 在油墨组合物中, 作为湿润剂的甘油和 1,3- 丁二醇、作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇和表面活性剂的总量是 21.16% 质量, 甘油和 1,3- 丁二醇在室温 (25°C) 下是液体, 2- 乙基 -1,3- 己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。
- [0772] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 3.33% 质量。
- [0773] 对于树脂成分, 来自含青色颜料的聚合物微粒分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总含量是 10.29% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 13.62% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此, 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 1.55, 由 21.16/13.62 得到。
- [0774] 进一步, 液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 64% 质量, 由  $(10.84+2.78)/21.16 \times 100$  得到。
- [0775] 进一步, 树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 76% 质量, 由  $[10.29/(3.33+10.29)] \times 100$  得到。
- [0776] 制备品红色油墨 A
- [0777] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后, 用具有 5 μm 平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物, 制得记录油墨。
- [0778] <油墨组合物>
- [0779] ●制造实施例 1-2 的含品红色颜料的聚合物微粒的分散 39.11% 质量成  
分 [13.6% 质量的颜料、4.5% 质量的树脂 (18.1% 质量的固含量)、9.1% 质量的甘油、其  
余 : 水 ]
- [0780] ●制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 16% 质量量、其  
余 : 水、体均粒径 : 150nm、树脂成分的玻璃态转化温度 : -15°C (差示热上升 (differential  
heat rising)) 至 -6°C (拐点) ]
- [0781] ●作为湿润剂的甘油 9.92% 质量
- [0782] ●作为湿润剂的 1,3- 丁二醇 4.49% 质量
- [0783] ●作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇 2% 质量
- [0784] ●氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 2.5% 质量中心值 = 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分 ) 2.5% 质量中心值
- [0785] ●防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0.05% 质量
- [0786] ●pH 调节剂 (三乙醇胺) 0.3% 质量
- [0787] ●基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu 0.1% 质量 Chemical Co., Ltd. 制造 )

Chemical Co., Ltd. 制造 )

[0788] ●水

其余

[0789] 在油墨组合物中,作为湿润剂的甘油和 1,3- 丁二醇、作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇和表面活性剂的总量是 20. 97% 质量,甘油和 1,3- 丁二醇在室温 (25°C) 下是液体,2- 乙基 -1,3- 己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的沸点的液体组分。

[0790] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 5. 32% 质量。

[0791] 对于树脂成分,来自含品红色颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总含量是 8. 16% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 13. 48% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此,记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 1. 56,由 20. 97/13. 48 得到。

[0792] 进一步,液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 64% 质量,由  $(9. 92+3. 56)/20. 97 \times 100$  得到。

[0793] 进一步,树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 61% 质量,由  $[8. 16/(5. 32+8. 16)] \times 100$  得到。

[0794] - 制备黄色油墨 A-

[0795] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后,用 5 μm 平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物,制得记录油墨。

[0796] <油墨组合物>

[0797] ●制造实施例 1-3 的含黄色颜料的聚合物微粒的分散成 30. 55% 质量分 [10. 9% 质量的颜料、7. 5% 质量的树脂 (18. 4% 质量的固含量)、9. 1% 质量的甘油、其余 : 水 ]

[0798] ●制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 20% 质量量、其余 : 水、体均粒径 :150nm、树脂成分的玻璃态转化温度 :−15°C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 −6°C (拐点)]

[0799] ●作为湿润剂的甘油 10. 84% 质量

[0800] ●作为湿润剂的 1,3- 丁二醇 4. 54% 质量

[0801] ●作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇 2% 质量

[0802] ●氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 2. 5% 质量中心值 = 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分)

[0803] ●防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0. 05% 质量

[0804] ●pH 调节剂 (三乙醇胺) 0. 3% 质量

[0805] ●基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu 0. 1% 质量 Chemical Co., Ltd. 制造)

[0806] ●水 其余

[0807] 在油墨组合物中,作为湿润剂的甘油和 1,3- 丁二醇、作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇和表面活性剂的总量是 21. 16% 质量,甘油和 1,3- 丁二醇在室温 (25°C) 下是液体,2- 乙基 -1,3- 己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。

[0808] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 3.33% 质量。

[0809] 对于树脂成分, 来自含黄色颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总量是 10.29% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 13.62% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此, 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 1.55, 由 21.16/13.62 得到。

[0810] 进一步, 液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 64% 质量, 由  $(10.84+2.78)/21.16 \times 100$  得到。

[0811] 进一步, 树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 76% 质量, 由  $[10.29/(3.33+10.29)] \times 100$  得到。

[0812] - 制备黑色油墨 A-

[0813] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后, 用 5 μm 平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物, 制得记录油墨。

[0814] <油墨组合物>

[0815] ● 制造实施例 2 的具有亲水基团的炭黑分散液 [20% 质量] 40.00% 质量的颜料, 其余是水, 着色剂 / 树脂 (质量比) = 10/0]

[0816] ● 制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含] 13.75% 质量量、其余: 水、体均粒径: 150nm、树脂成分的玻璃态转化温度: -15°C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 -6°C (拐点)]

[0817] ● 作为湿润剂的甘油 13.50% 质量

[0818] ● 作为湿润剂的 3- 甲基 -1,3- 丁二醇 4.50% 质量

[0819] ● 作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇 2% 质量

[0820] ● 氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的中心值 = 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分) 2.5% 质量中心值 =

[0821] ● 防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0.05% 质量

[0822] ● pH 调节剂 (三乙醇胺) 0.3% 质量

[0823] ● 基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造) 0.1% 质量

[0824] ● 水 其余

[0825] 在油墨组合物中, 作为湿润剂的甘油和 3- 甲基 -1,3- 丁二醇、作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇和表面活性剂的总量是 21.00% 质量, 甘油和 3- 甲基 -1,3- 丁二醇在室温 (25°C) 下是液体, 2- 乙基 -1,3- 己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。

[0826] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 8.00% 质量。

[0827] 对于树脂成分, 来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总含量是 5.50% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 13.50% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此, 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 1.56, 由 21.00/13.50 得到。

[0828] 进一步, 液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 64% 质量, 由  $13.50/21.00 \times 100$  得到。

- [0829] 进一步,树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 41% 质量,由 [5. 5/(8. 00+5. 5)] × 100 得到。
- [0830] (制备实施例 2)
- [0831] <制备油墨组 H>
- [0832] 组合下述的各种油墨,制得油墨组 H。
- [0833] - 制备青色油墨 H-
- [0834] 比较例 1 中生产的青色油墨用作青色油墨 H。
- [0835] - 制备品红色油墨 H-
- [0836] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后,用 5 μm 平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物,制得记录油墨。
- [0837] <油墨组合物>
- [0838] ●制造实施例 1-2 的含有品红色颜料的聚合物微粒的分 58.67% 质量散成分 [13.6% 质量的颜料、4.5% 质量的树脂 (18.1% 质量的固含量)、9.1% 质量的甘油、其余 : 水 ]
- [0839] ●制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 8% 质量量、其余 : 水、体均粒径 :150nm、树脂成分的玻璃态转化温度 : -15 °C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 -6 °C (拐点) ]
- |  |                  |
|--|------------------|
| [0840] ●作为湿润剂的甘油   | 2.42% 质量         |
| [0841] ●作为湿润剂的 1,3- 丁二醇  | 23.25% 质量        |
| [0842] ●作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇                                       | 2% 质量            |
| [0843] ●氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分 ) | 2.5% 质量中心值 =     |
| [0844] ●防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited)                    | 0.05% 质量         |
| [0845] ●pH 调节剂 (三乙醇胺)  | 0.3% 质量          |
| [0846] ●基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu Co., Ltd. 制造 )              | 0.1% 质量 Chemical |
| [0847] ●水  | 其余               |
- [0848] 在油墨组合物中,作为湿润剂的甘油和 1,3- 丁二醇、作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇和表面活性剂的总量是 34.01% 质量,甘油和 1,3- 丁二醇在室温 (25 °C) 下是液体,2- 乙基 -1,3- 己二醇在室温 (25 °C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25 °C 下是液态且沸点高于水的液体组分。
- [0849] 在室温 (25 °C) 下是固体的着色剂的含量是 7.98% 质量。
- [0850] 对于树脂成分而言,来自含品红色颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总含量是 5.84% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 13.82% 质量。这些等同于在 25 °C 的油墨中是固态的固体组分。因此,记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 2.46, 由 34.01/13.82 得到。
- [0851] 进一步,液体组分中沸点是 230 °C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 23% 质量,由 (2.42+5.34)/34.01 × 100 得到。
- [0852] 进一步,树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 42% 质量,由 [5.84/

$(7.98+5.84) \times 100$  得到。

[0853] - 制备黄色油墨 H-

[0854] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后,用 5  $\mu\text{m}$  平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物,制得记录油墨。

[0855] <油墨组合物>

[0856] ●制造实施例 1-3 的含有黄色颜料的聚合物微粒的分散 45.83% 质量成分 [10.9% 质量的颜料、7.5% 质量的树脂 (18.4% 质量的固含量)、9.1% 质量的甘油、其余:水]

[0857] ●制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 10% 质量量、其余:水、体均粒径:150nm、树脂成分的玻璃态转化温度:-15°C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 -6°C (拐点)]

[0858] ●作为湿润剂的甘油 3.58% 质量

[0859] ●作为湿润剂的 1,3-丁二醇 23.25% 质量

[0860] ●作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇 2% 质量

[0861] ●氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 = 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分) 2.5% 质量中心值

[0862] ●防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited) 0.05% 质量

[0863] ●pH 调节剂 (三乙醇胺) 0.3% 质量

[0864] ●基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu 0.1% 质量 Chemical Co., Ltd. 制造)

[0865] ●水 其余

[0866] 在油墨组合物中,作为湿润剂的甘油和 1,3-丁二醇、作为渗透剂的 2-乙基-1,3-己二醇和表面活性剂的总量是 34.00% 质量,甘油和 1,3-丁二醇在室温 (25°C) 下是液体,2-乙基-1,3-己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。

[0867] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 5.00% 质量。

[0868] 对于树脂成分,来自含黄色颜料的聚合物微粒的分散成分的树脂和来自丙烯酸类有机硅乳液的树脂的总含量是 7.44% 质量。着色剂和树脂成分的总量是 12.44% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此,记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 2.73,由 34.00/12.44 得到。

[0869] 进一步,液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 23% 质量,由  $(3.58+4.17)/34.00 \times 100$  得到。

[0870] 进一步,树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 60% 质量,由  $[7.44/(5.00+7.44)] \times 100$  得到。

[0871] - 制备黑色油墨 H-

[0872] 制备具有下述配方的油墨组合物并调节其 pH 之后,用 5  $\mu\text{m}$  平均孔径的膜滤器过滤此油墨组合物,制得记录油墨。

[0873] <油墨组合物>

[0874] ●制造实施例 2 的具有亲水基团的炭黑分散液 [20% 质量 40.00% 质量的颜料,

其余是水,着色剂 / 树脂 (质量比) = 10/0]

[0875] ● 制造实施例 3 的丙烯酸类有机硅乳液 [40% 质量的固含 13.75% 质量量、其余 : 水、体均粒径 : 150nm、树脂成分的玻璃态转化温度 : -15°C (差示热上升 (differential heat rising)) 至 -6°C (拐点)]

[0876]	● 作为湿润剂的甘油	8.5% 质量
[0877]	● 作为湿润剂的 3- 甲基 -1,3- 丁二醇	17.00% 质量
[0878]	● 作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇	2% 质量
[0879]	● 氟化合物表面活性剂 (FS-300, 被氟取代的碳原子数的 2.5% 质量中心值 = 12, 由 DuPont 制造, 40% 质量的活性成分)	
[0880]	● 防霉剂 (Proxel LV, Avecia Biologics Limited)	0.05% 质量
[0881]	● pH 调节剂 (三乙醇胺)	0.3% 质量
[0882]	● 基于有机硅乳液的消泡剂 (KM-72F, 由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造)	0.1% 质量
[0883]	● 水	其余

[0884] 在油墨组合物中, 作为湿润剂的甘油和 3- 甲基 -1,3- 丁二醇、作为渗透剂的 2- 乙基 -1,3- 己二醇和表面活性剂的总量是 28.50% 质量, 甘油和 3- 甲基 -1,3- 丁二醇在室温 (25°C) 下是液体, 2- 乙基 -1,3- 己二醇在室温 (25°C) 下是液体。这些等同于油墨中的在 25°C 下是液态且沸点高于水的液体组分。

[0885] 在室温 (25°C) 下是固体的着色剂的含量是 8.00% 质量。

[0886] 对于树脂成分, 来自丙烯酸类有机硅乳液的树的总含量是 5.50% 质量脂。着色剂和树脂成分的总量是 13.50% 质量。这些等同于在 25°C 的油墨中是固态的固体组分。因此, 记录油墨中液体组分的总量 A 与记录油墨中固体组分的总量 B 的比 A/B 是 2.11, 由 28.50/13.50 得到。

[0887] 进一步, 液体组分中沸点是 230°C 以上的高沸点湿润剂 (此实施例中是甘油) 的总量与液体组分的总量的比例是 30% 质量, 由 8.50/28.50 × 100 得到。

[0888] 进一步, 树脂成分的总量相对于着色剂与树脂成分的总量是 41% 质量, 由 [5.5/(8.00+5.5)] × 100 得到。

[0889] 对于在获得的油墨组 A 和油墨组 H 中的各油墨, 表面张力、pH 和粘度的测量结果示于表 5。

[0890] 表 5

[0891]

	油墨	固体组分的总量(%质量)	A/B	沸点 230℃以上的湿润剂比例(%质量)	粘度(m Pa·s)	表面张力(mN/m)	pH
油墨组 A	青色油墨 A	13.62	1.55	64	4.00	23.9	9.91
	品红色油墨 A	13.48	1.56	64	3.92	23.7	10.04
	黄色油墨 A	13.62	1.55	64	4.04	24.3	9.93
	黑色油墨 A	13.5	1.56	64	4.83	24.3	9.55
油墨组 H	青色油墨 H	12.43	2.86	23	8.23	25.9	9.63
	品红色油墨 H	13.82	2.46	23	8.03	25.3	9.29
	黄色油墨 H	12.44	2.73	23	7.89	25.4	9.74
	黑色油墨 H	13.50	2.11	30	8.12	25.7	9.37

[0892] 在表 5 中, A/B 的比例表示记录油墨中液体组分的总量 A 和记录油墨中固体组分的总量 B 的比例 A/B。

[0893] 接下来,按照如下分别测量进入记录纸(1)–(3) 的纯水的转移率。结果示于表 6。

[0894] <记录纸(1)>

[0895] 市售纸张(商品名:Aurora Coat, 纸张重量=104.7g/m<sup>2</sup>, 由 Nippon Paper 制造)

[0896] <记录纸(2)>

[0897] 市售的电子照相记录用涂布纸(商品名:POD Gross Coat 100g/m<sup>2</sup> 纸, 由 Oji Paper Co., Ltd. 制造)

[0898] <记录纸(3)>

[0899] 市售的电子照相记录用涂布纸(商品名:仅用于超精的纸(Paper only for Super Fine), 由 Seiko Epson Corporation 制造)

[0900] <用动态扫描吸收计测量纯水的转移率>

[0901] 对于记录纸(1)–(3), 用动态扫描吸收计(型号:KS350D, 由 Kyowa SeikoCo., Ltd. 制造) 测量纯水的吸收曲线。对于吸收曲线, 以转移率(ml/m<sup>2</sup>) 的平方根和接触时间(ms) 绘制, 并获得了具有恒定斜率的直线, 某一时间之后的纯水的转移率的值通过插值法获得。此外, 在 23°C 和 50% RH 的环境条件下进行测量。

[0902] 表 6

[0903]

	纯水的转移率(ml/m <sup>2</sup> )	
	接触时间: 100 ms	接触时间: 400 ms
记录纸(1)	2.8	3.4
记录纸(2)	3.1	3.5
记录纸(3)	41.0	44.8

[0904] 实施例 6–7 及比较例 6–9

[0905] 接下来, 油墨组 A 和油墨组 H 装入喷墨打印机(由 Ricoh Company, Inc. 生产, IPSiO GX5000) 并在作为记录介质的记录纸(1)–(3) 上采用高等级普通纸和超精细模式分

别进行打印,使用如类似实施例 1-5 和比较例 1-5 的方法评估图像。有机硅树脂涂层(室温固化型的有机硅树脂 SR2411,由 Dow Corning Corporation 生产)在喷墨打印机的喷嘴板表面形成,且其厚度是  $1.2 \mu\text{m}$ ,表面粗糙度( $\text{Ra}$ )是  $0.18 \mu\text{m}$ ,临界表面张力是  $21.6\text{mN/m}$ 。结果示于表 7。

[0906] 表 7

[0907]

	油墨组	记录介质	在绿色实地颜色处的珠化	在青色实地颜色处的图像干燥性质	图像部分的光泽
实施例 6	油墨组 A	记录纸(1)	C	3	证实
实施例 7		记录纸(2)	B	3.5	证实
比较例 6		记录纸(3)	A	5	无
比较例 7	油墨组 H	记录纸(1)	E	1	证实
比较例 8		记录纸(2)	D	2	证实
比较例 9		记录纸(3)	A	5	无

[0908] 根据表 7 所示结果,将实施例 6 和 7 同比较例 6-9 进行比较,在使用纯水的转移率比油墨组 H 少的纸的情况下,油墨组 A 对改善图像是有效的;并且与油墨组 H 的油墨相比,在记录纸(1) 和 (2) 上使用油墨组 A 的油墨证实了珠化和图像干燥性质的改善。此外,珠化和图像干燥性质对于记录纸(3) 上的图像来说更佳;然而,可能获得在图像部分没有任何光泽的图像。

[0909] 工业实用性

[0910] 采用本发明的记录油墨,因为可以获得没有与在具有低液体吸收能力的打印涂布纸上的干燥速度有关的问题,而且清晰并接近商业出版印刷物的图像,该记录油墨可以优先用于油墨介质组、油墨盒、油墨打印物、喷墨记录装置和喷墨记录方法。

[0911] 本发明的喷墨记录装置和喷墨记录方法可应用于使用喷墨记录方法的各种记录,例如,它们特别优先应用于喷墨记录打印机、传真机、复印机、打印机 / 传真机 / 复印机复合设备。

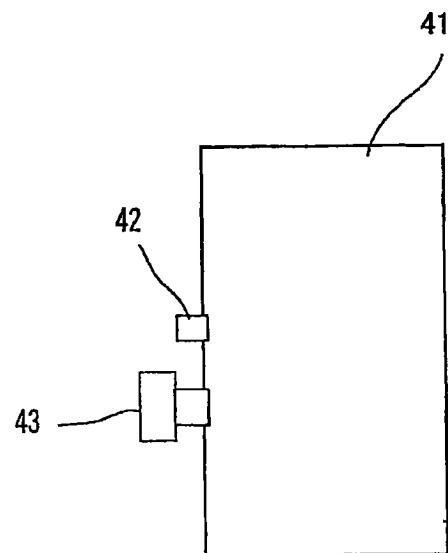


图 1

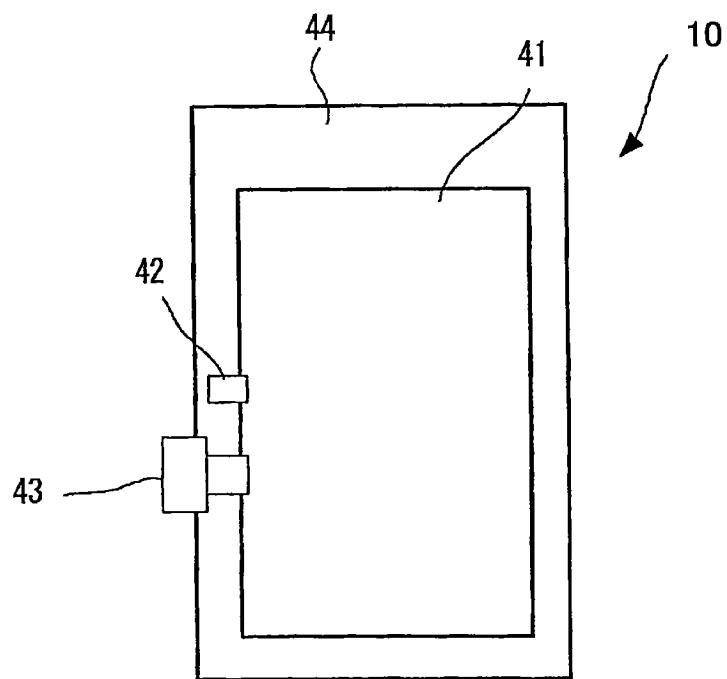


图 2

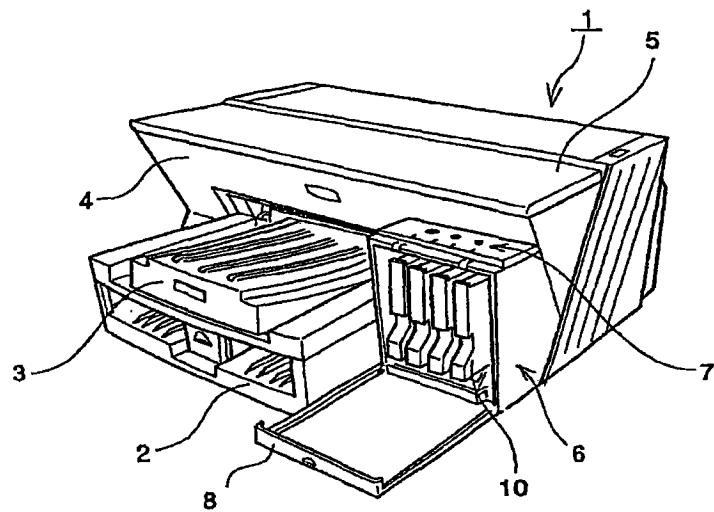


图 3

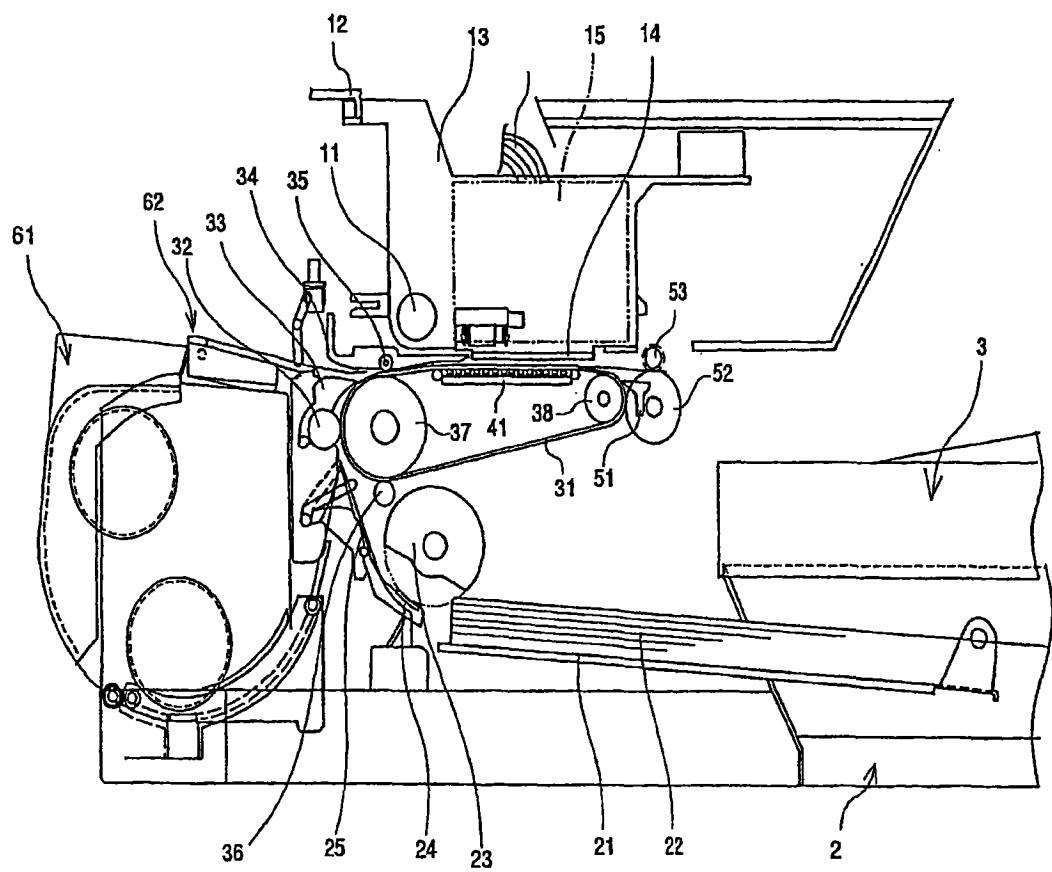


图 4

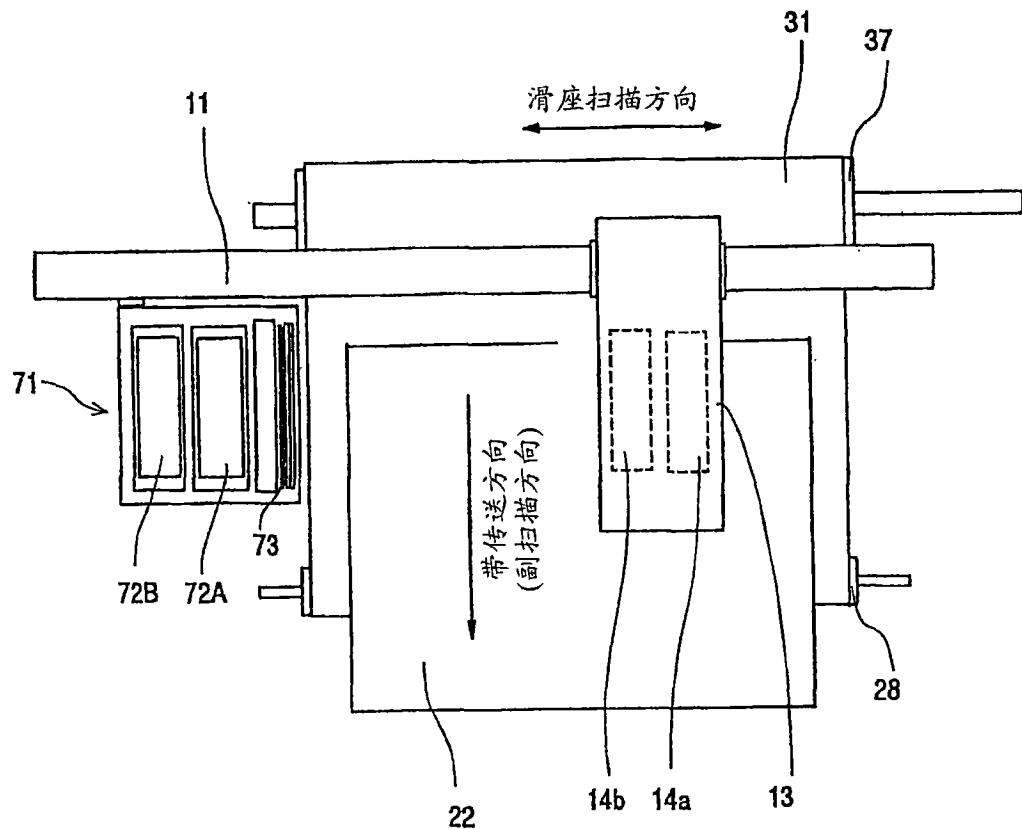


图 5

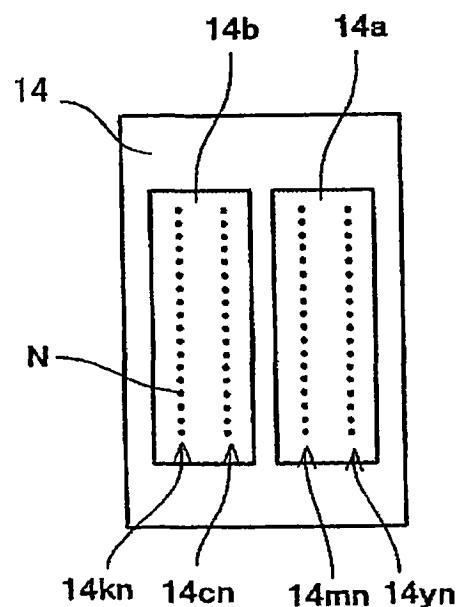


图 6

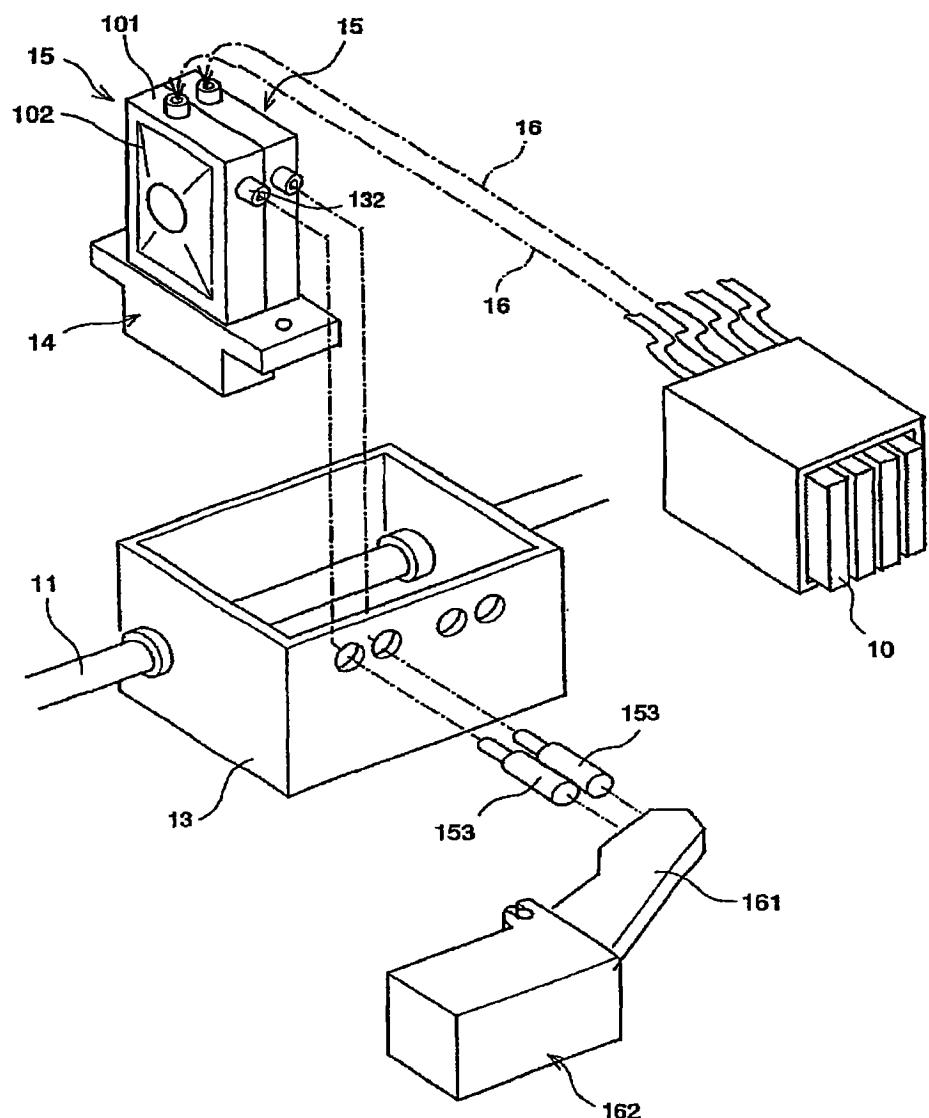


图 7

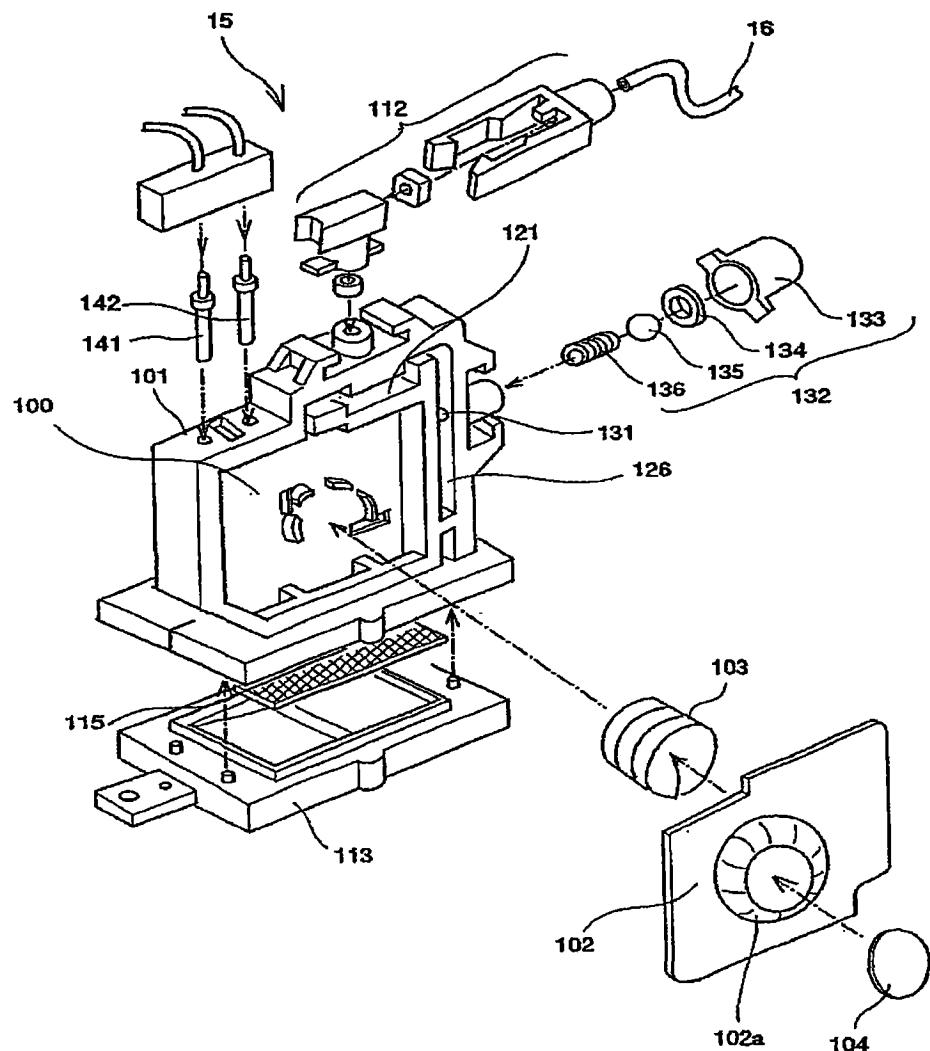


图 8

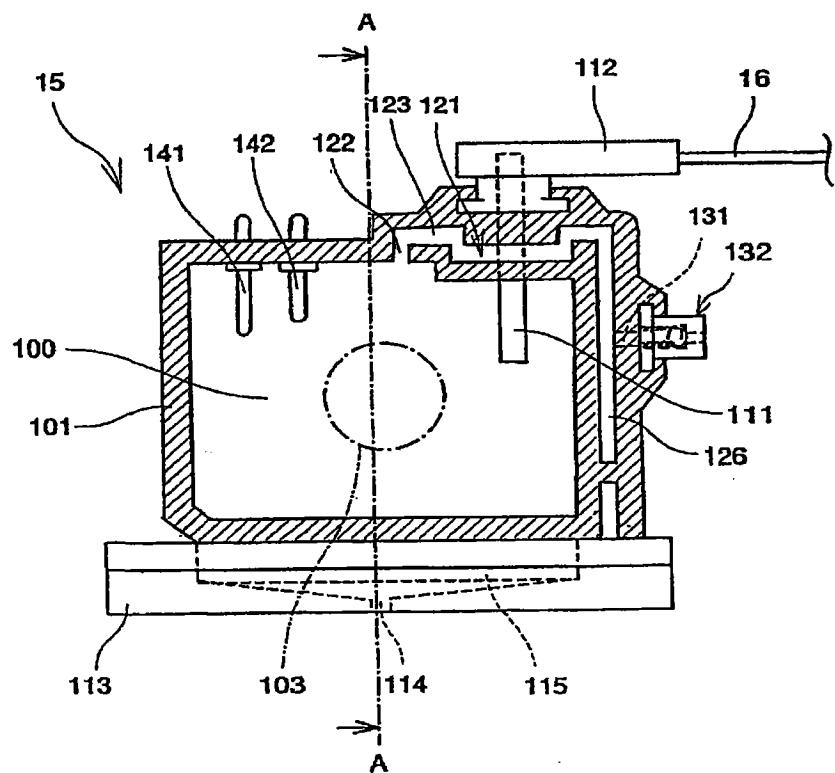


图 9

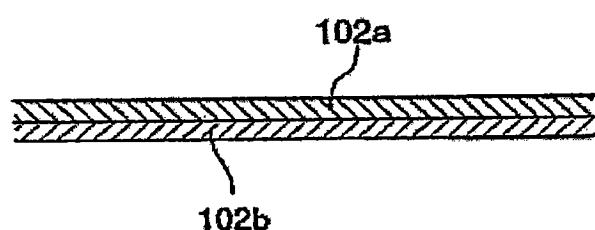


图 10A

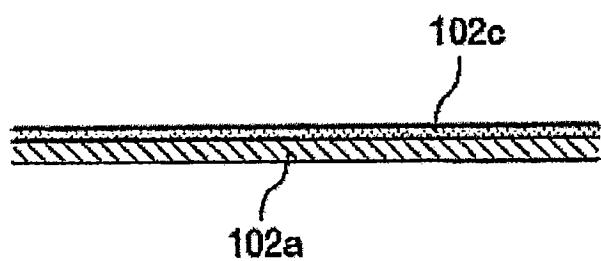


图 10B

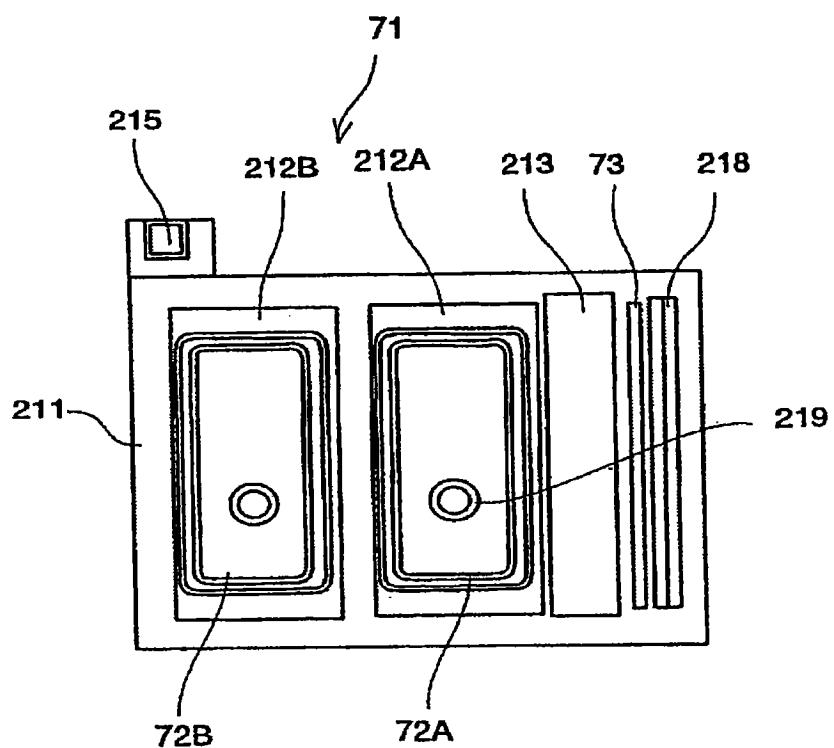


图 11

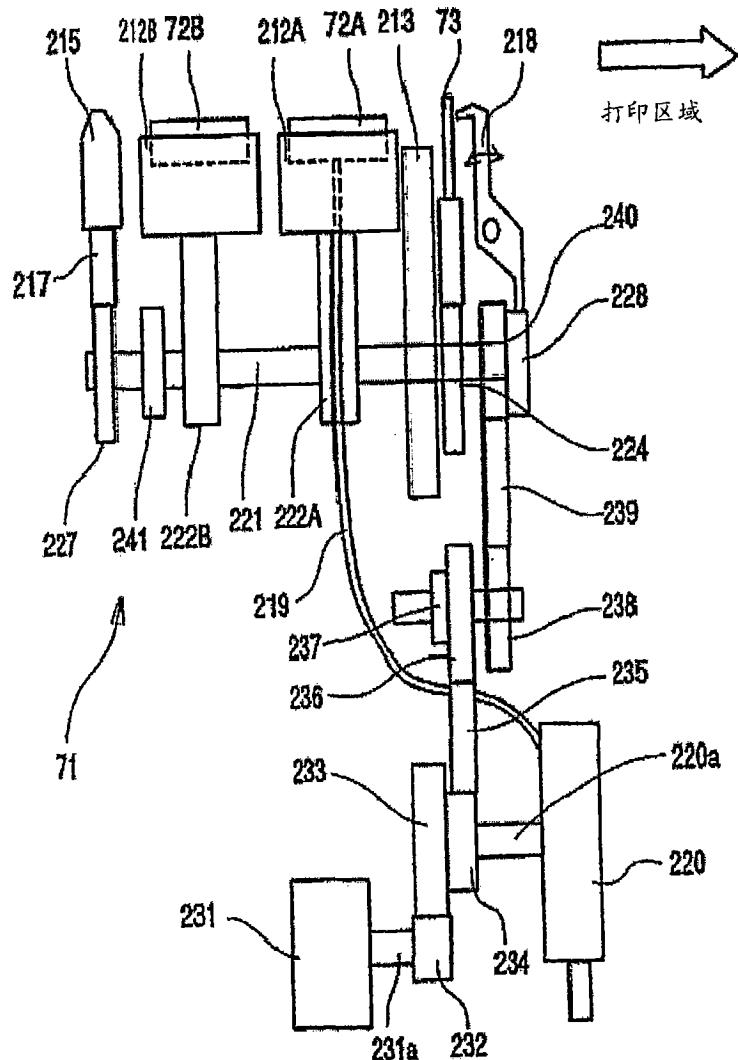


图 12

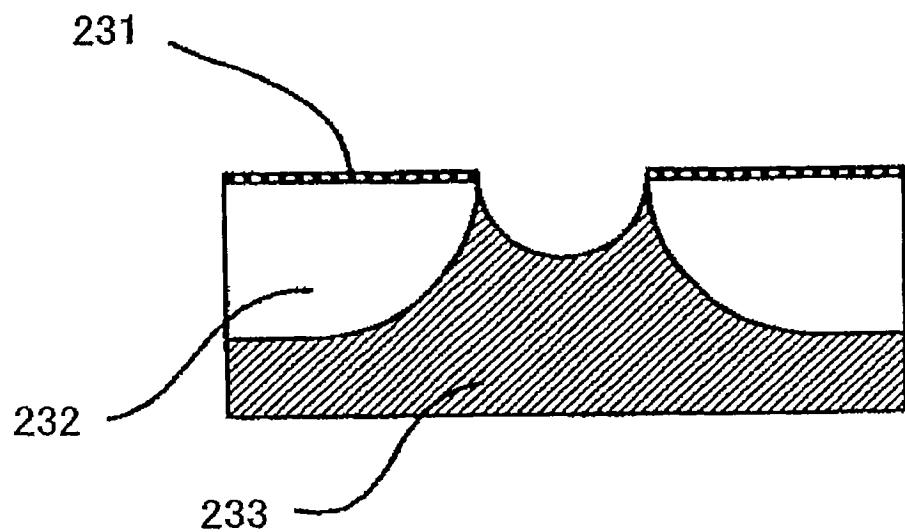


图 13

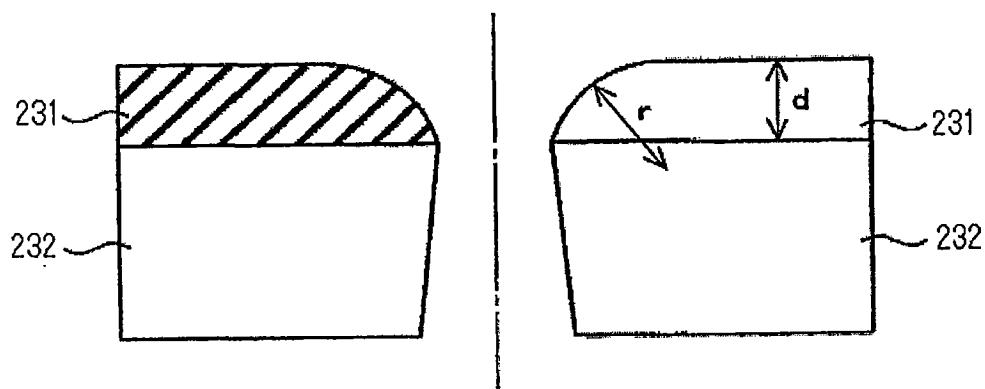


图 14A

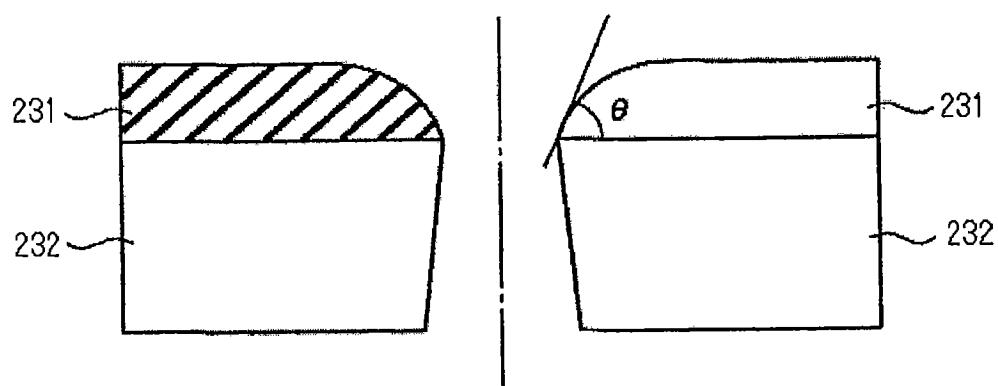


图 14B

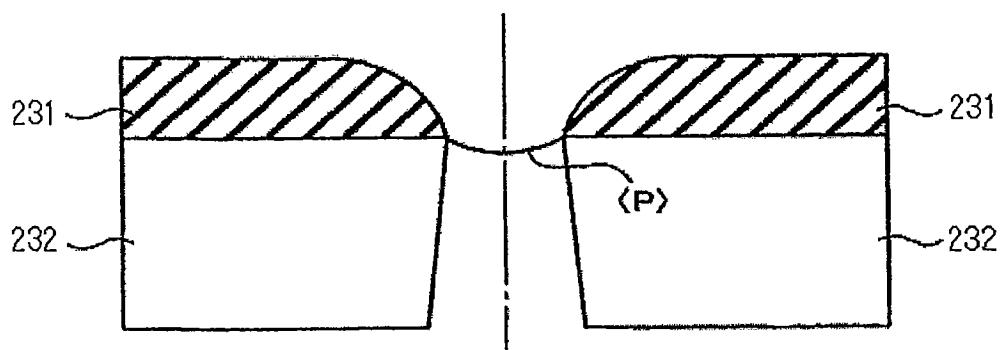


图 14C

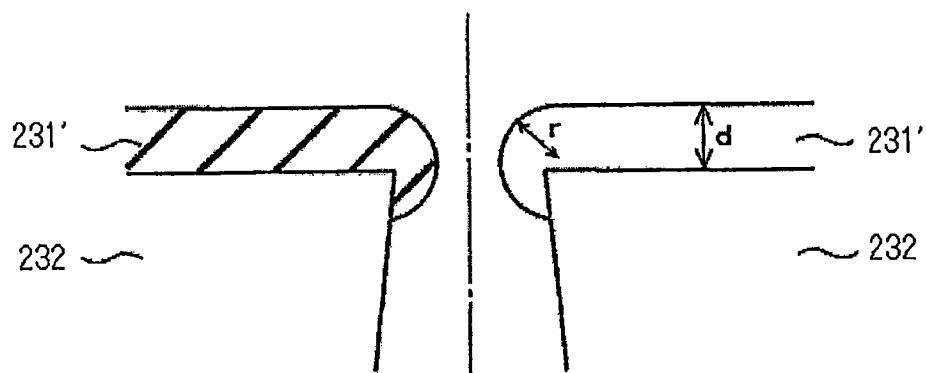


图 15A

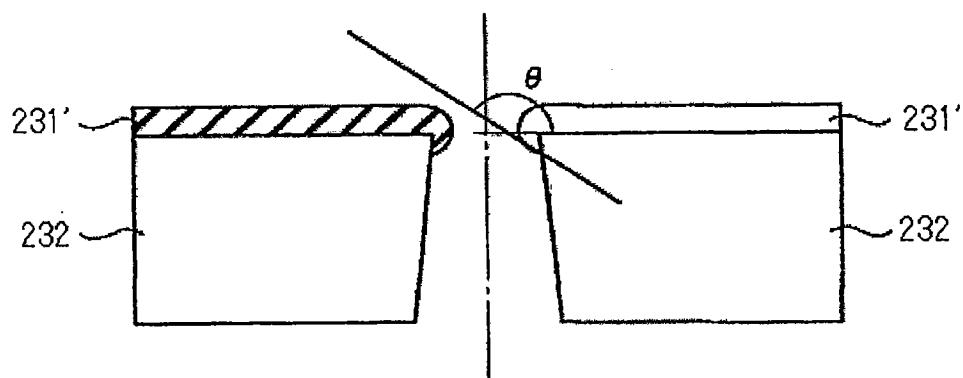


图 15B

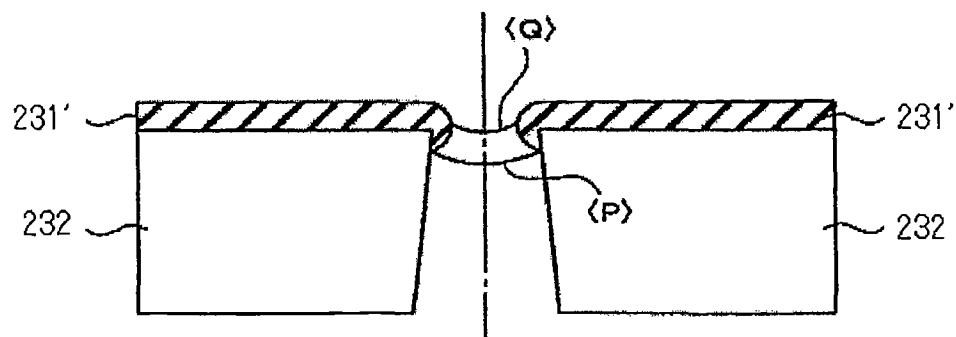


图 15C

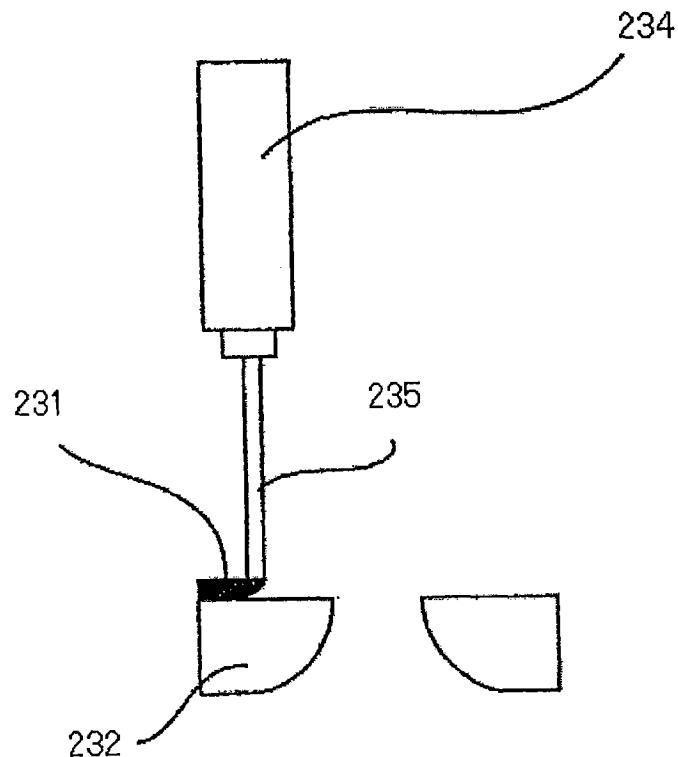


图 16

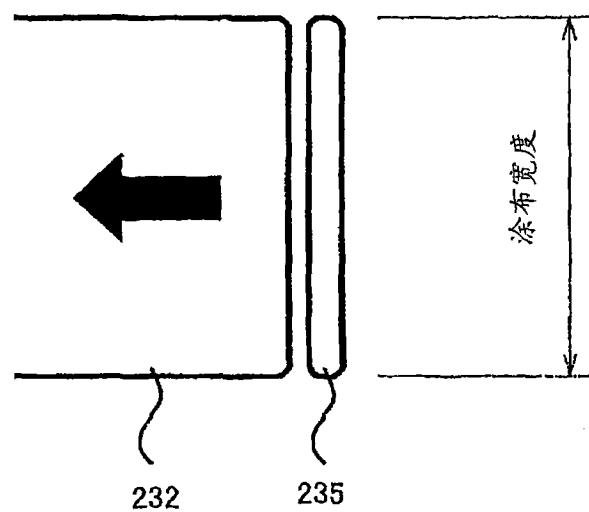


图 17A

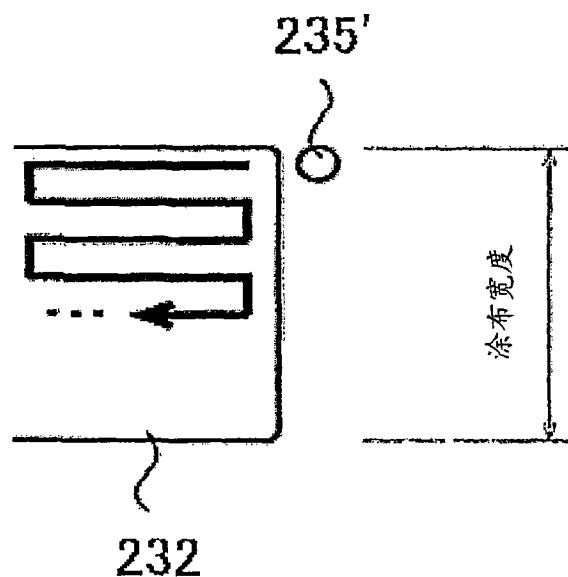


图 17B

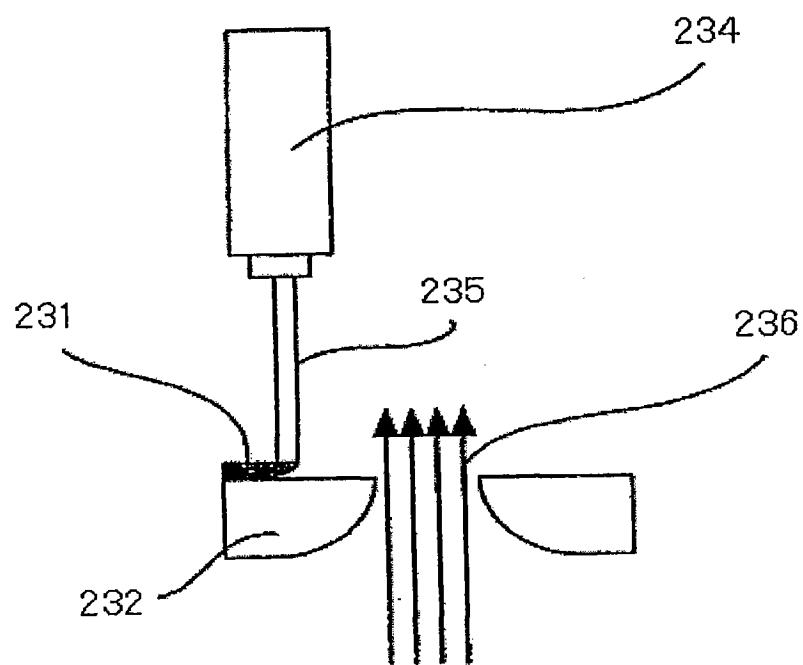


图 18

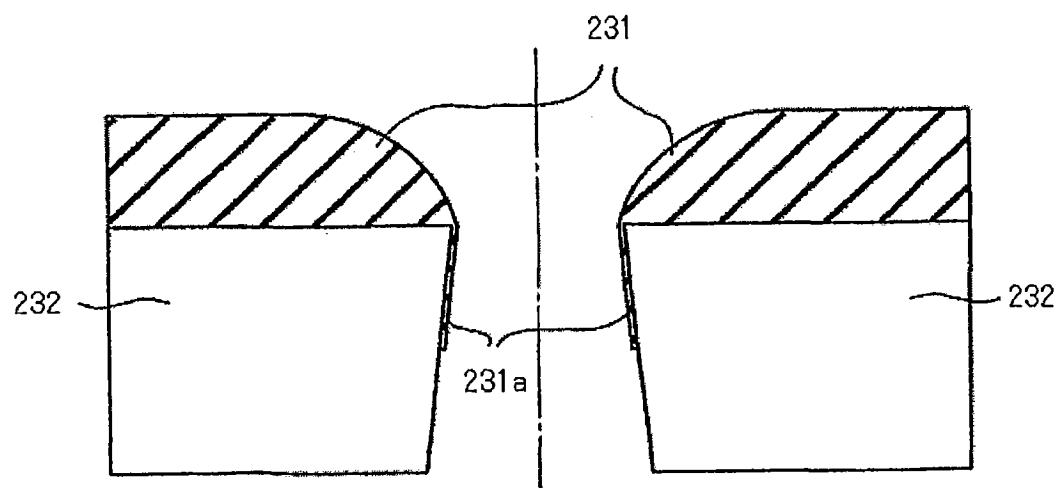


图 19

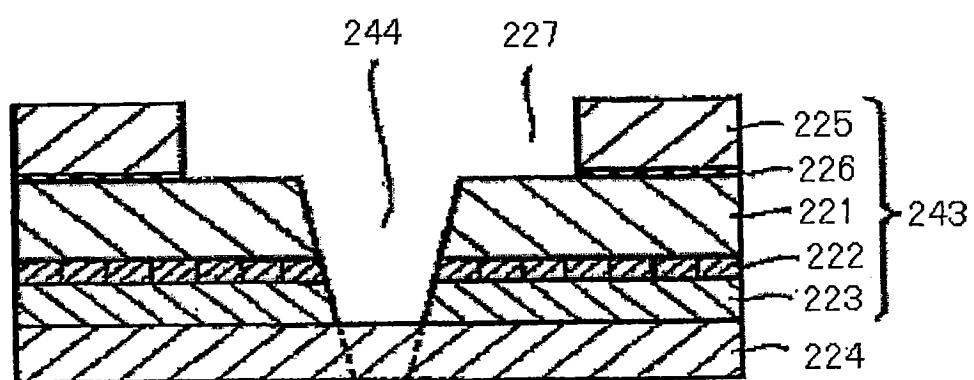


图 20

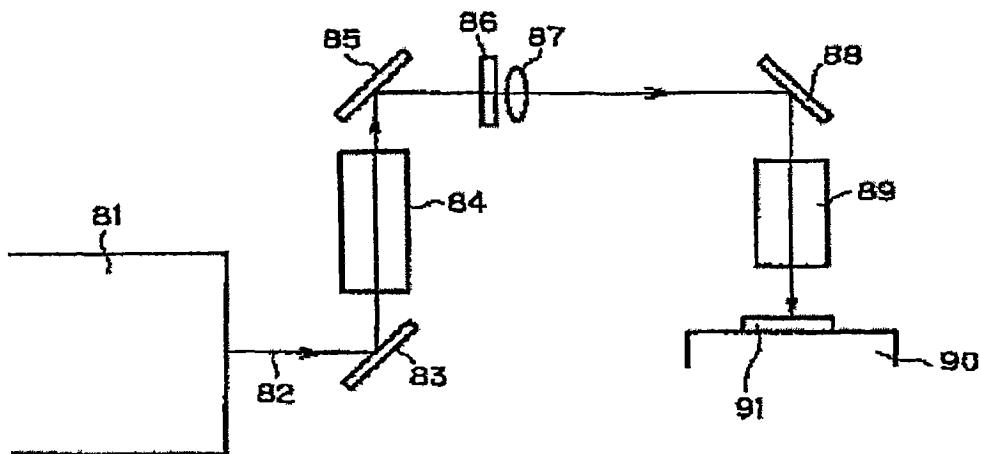


图 21

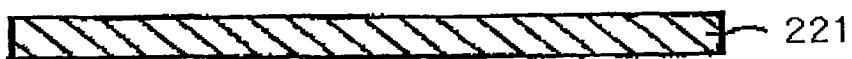


图 22A



图 22B

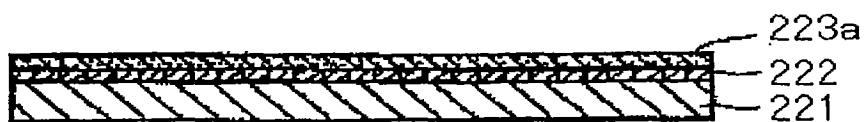


图 22C

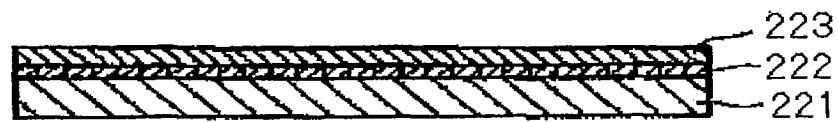


图 22D



图 22E

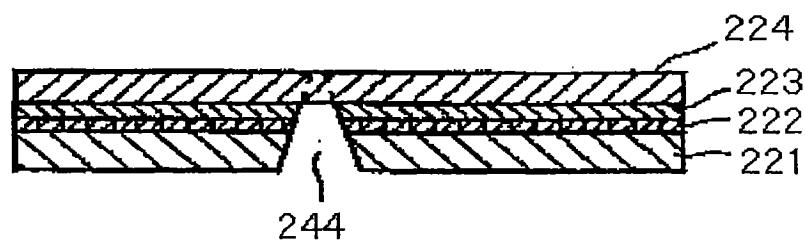


图 22F

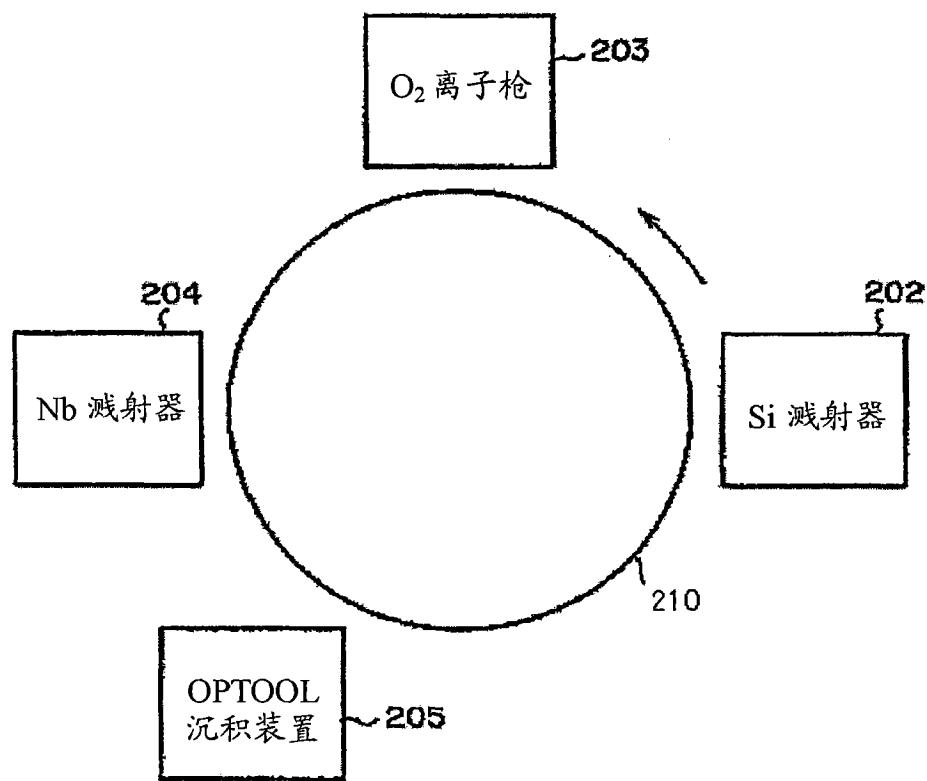


图 23