

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380100777.5

[51] Int. Cl.

C09D 11/00 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1296445C

[22] 申请日 2003.12.19

[21] 申请号 200380100777.5

[30] 优先权

[32] 2002.12.27 [33] JP [31] 379607/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/016366 2003.12.19

[87] 国际公布 WO2004/061022 英 2004.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.29

[73] 专利权人 佳能精技股份有限公司

地址 日本茨城县

[72] 发明人 森冈淳子 大川隆行 山本智也

橘由纪子 井上均

[56] 参考文献

EP1184427A2 2002.3.6 C09D11/00

EP0618279A2 1994.10.5 C09D11/00

JP2002-127586A 2002.5.8 B41M5/00

JP8-176480A 1996.7.9 C09D11/00

审查员 朱颖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈昕

权利要求书 1 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

喷墨打印机油墨

[57] 摘要

一种水基喷墨打印机油墨，其含有至少着色剂和树脂。该树脂为嵌段共聚物，该嵌段共聚物含有至少 1 个亲水嵌段和至少 1 个疏水嵌段。各个嵌段是乙烯基醚聚合物。该油墨进一步含有铝或铝化合物。

1. 一种水基喷墨打印机油墨，其含有至少树脂和基于水基油墨总重量的 0.1-20 重量%的着色剂，其特征为所述树脂为嵌段共聚物，该嵌段共聚物含有至少 1 个亲水嵌段和至少 1 个疏水嵌段，所述各个嵌段是乙烯基醚聚合物，

所述油墨含有铝或铝化合物，

其中，所述树脂与所述铝或铝化合物的摩尔比为 1: 5 到 10000:

3, 和

所述树脂的比例基于水基油墨总重量为 0.001-40 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的水基喷墨打印机油墨，其中所述树脂与所述铝或铝化合物的摩尔比为 100: 6 到 1000: 3。

3. 如权利要求 1 所述的水基喷墨打印机油墨，其中所述嵌段共聚物的数均分子量为 500 到 20000000。

4. 如权利要求 1 所述的水基喷墨打印机油墨，其中所述的铝化合物为选自氧化铝，氢氧化铝，三丙基铝和三异丙基铝的至少一种铝化合物。

5. 如权利要求 1 所述的水基喷墨打印机油墨，其中所述着色剂为油溶性染料。

6. 一种喷墨记录方法，其特征在于由喷墨记录系统形成图像，同时使用权利要求 1-5 中任一项所述的水基喷墨打印机油墨。

喷墨打印机油墨

技术领域

本发明涉及适用于喷墨打印机的水基油墨。

背景技术

喷墨记录很早就公知为一种成像方法。在喷墨记录中，在具有更高质量图像、更快打印速度以及高速定影性能方面有显著需求，从生态学观点看，存在着对节省能量的不断增长的要求。其中，对于在成像的定影过程提高速度的需求以及对更高质量图像的需求正在高涨。为达到这些改进，已致力于喷墨记录低能耗和高速定影方法的开发，得到的建议是例如使用其中含有反应性着色剂的反应性油墨（参见JP8-253717A），以及使用具有可逆热凝胶化性能的化合物（参见JP6-49399）。但是，在高速定影性能方面仍然有较大的改进空间。

为满足上述需要，本发明的目的是提供一种水基喷墨打印机油墨（此后简单地称作“油墨”或“水基油墨”），其具有优异的定影性能并且允许从喷嘴稳定的喷射，所形成的图像具有良好的耐磨性能、防水性能和良好的耐标记性能。

发明内容

上述目的可由以下所述的本发明达到。具体而言，本发明提供一种水基喷墨打印机油墨，其含有至少着色剂和树脂，其特征为该树脂为嵌段共聚物，该嵌段共聚物含有至少1个亲水嵌段和至少1个疏水嵌段，各个嵌段是乙烯基醚聚合物，该油墨进一步含有铝或铝化合物。

在该油墨中，树脂（A）与铝或铝化合物（B）的摩尔比A:B优选为1:5到10000:3，更优选为100:6到1000:3。

本发明还提供一种喷墨记录方法，其特征在于由喷墨记录系统形成图像，同时使用本发明的油墨。

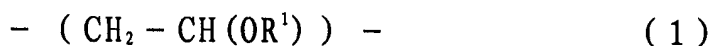
具体实施方式

基于一些优选的实施方式，以下将进一步详细描述本发明。本发明油墨的重要组分是着色剂、树脂和铝（或铝化合物），以及此后将描述的水性介质。其中，树脂和铝（或铝化合物）的作用在于，在将油墨供给到记录介质上后，将油墨中含有的着色剂固定在例如纸的记录介质上。

在本发明中，在油墨中使用的树脂必须为嵌段共聚物，其含有至少 1 个亲水嵌段和至少 1 个疏水嵌段，其中各个嵌段是乙烯基醚聚合物。那些含有一个或多个疏水嵌段以及 2 个或多个疏水嵌段的共聚物，以及那些含有 2 个或多个疏水嵌段和一个或多个亲水嵌段的共聚物也可以使用。这些 2 个或多个亲水嵌段和/或这些 2 个或多个疏水嵌段可以为相同类型，也可以为不同类型。作为嵌段共聚物，可使用单一的嵌段共聚物，或使用 2 种或多种嵌段共聚物的混合物。即，在本发明嵌段共聚物的共聚物中，其实例可为 A-B 二嵌段共聚物，A-B-A 三嵌段共聚物、A-B-C 三嵌段共聚物、C-B-A 三嵌段共聚物或 C-A-B 三嵌段共聚物，其中 A、B 和 C 分别表示亲水嵌段或疏水嵌段，并且各个嵌段均互不相同。各个共聚物的结构可为线型，接枝等，但优选线型嵌段共聚物。

作为树脂，通过乙烯基醚单体聚合得到的、并且含聚乙烯基醚结构的树脂是优选的，因为其与着色剂颗粒形成稳定的分散状态。特别优选的树脂是树脂中至少一个亲水嵌段为阴离子聚乙烯基醚嵌段或者为由非离子聚乙烯基醚嵌段和阴离子聚乙烯基醚嵌段组成的二嵌段共聚物，因为其使得分散在油墨介质中的着色剂颗粒具有进一步改进的稳定性。当树脂的至少 1 个亲水嵌段为由非离子聚乙烯基醚嵌段和阴离子聚乙烯基醚嵌段组成的二嵌段共聚物时，由具有疏水性的聚乙烯基醚嵌段、具有亲水性的非离子聚乙烯基醚嵌段和具有亲水性的阴离子聚乙烯基醚嵌段按照该次序组成的嵌段共聚物是更加理想的，因为其使得分散在油墨介质中的着色剂颗粒具有进一步改进的稳定性。

作为具有疏水性并且构成上述树脂的聚乙烯基醚嵌段，具有以下式（1）所示重复单元结构的嵌段是优选的：

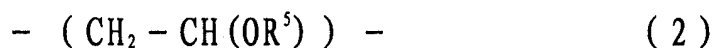


在上述通式(1)中, R^1 表示脂肪族烃基,例如烷基、链烯基、环烷基或环烯基;或者为芳香族烃基,其中的一个或多个碳原子可被氮原子取代,例如苯基、吡啶基、苄基、甲苯基、二甲苯基、烷基苯基、苯基烷基、联苯基或苯基吡啶基。芳香环上的一个或多个氢原子可被烃基取代。 R^1 的碳原子数范围优选为1到18。

R^1 还可为 $-(\text{CH}(\text{R}^2) - \text{CH}(\text{R}^3) - \text{O})_p - \text{R}^4$ 或 $-(\text{CH}_2)_m - (\text{O})_n - \text{R}^4$ 表示的基团。在该情况下, R^2 和 R^3 分别独立地表示氢原子或甲基基团, R^4 表示脂肪族烃基,例如烷基、链烯基、环烷基或环烯基,或者为芳香族烃基,其中一个或多个碳原子可被氮原子取代,例如苯基、吡啶基、苄基、甲苯基、二甲苯基、烷基苯基、苯基烷基、联苯基或苯基吡啶基,在芳香环上的一个或多个氢原子可任选地被烃基、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 取代。在各个基团中,一个或多个氢原子在化学允许的程度内可被卤素原子取代,例如氟、氯或溴原子。 R^4 的碳原子数范围优选为1到18,优选地, p 的范围为1-18, m 可为1-36, n 可为0或1。

在 R^1 和 R^4 中,烷基和链烯基的实例可包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、油基和亚油基(linoleyl),环烷基和环烯基的实例可包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基和环己烯基。

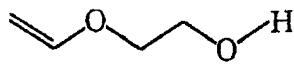
另一方面,作为具有亲水性的聚乙烯基醚嵌段,优选为具有以下式(2)所示重复单元结构的嵌段:



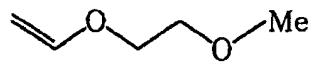
在上述通式(2)中, R^5 为 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_x - \text{R}^6$ 、 $(\text{CH}_2)_m - (\text{O})_n - \text{R}^6$ 、 $-\text{R}^7 - \text{X}$ 、 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_x - \text{R}^7 - \text{X}$ 或 $-(\text{CH}_2)_m - (\text{O})_n - \text{X}$ 表示的基团。在该情况下, R^6 表示氢原子,线型或支链型 C_{1-4} 烷基、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 R^7 表示脂肪族烃基,例如亚烷基、亚链烯基、环亚烷基或环亚烯基,或

者为芳香族烃基，其中一个或多个碳原子可被氮原子取代，例如亚苯基、亚吡啶基、亚苜基、亚甲苯基、亚二甲苯基、烷基亚苯基、亚苯基亚烷基、亚联苯基或苯基亚吡啶基，芳香环上的一个或多个氢原子可任选地被烃基取代。在各个基团中，一个或多个氢原子在化学允许的程度内可被卤素原子取代，例如氟、氯或溴原子。X 表示具有阴离子性的基团，例如羧酸根、磺酸根或磷酸根基团。R⁷ 的碳原子数范围优选为 1 到 18，优选地，k 的范围为 1-18，m 可为 1-36，n 可为 0 或 1。

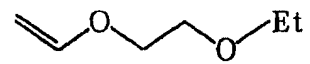
上述单体 (I-a 到 I-o) 的结构和由这些单体组成的嵌段共聚物 (II-a 到 II-e) 在以下示例，但是本发明中使用的嵌段共聚物的结构不限于这些。



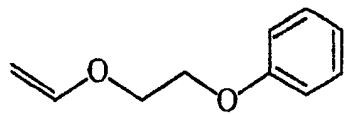
(I-a)



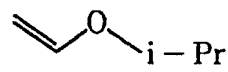
(I-b)



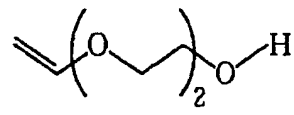
(I-c)



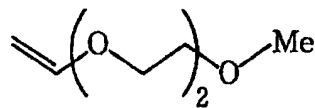
(I-d)



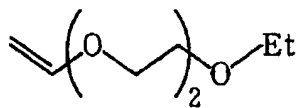
(I-e)



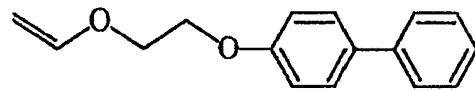
(I-f)



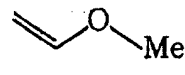
(I-g)



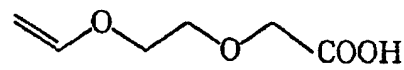
(I-h)



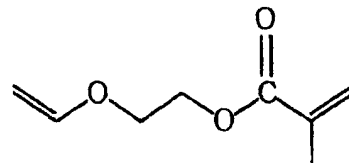
(I-i)



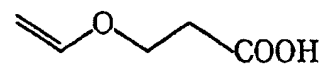
(I-j)



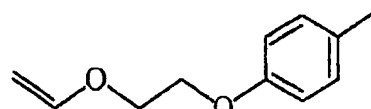
(I-k)



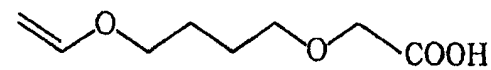
(I-l)



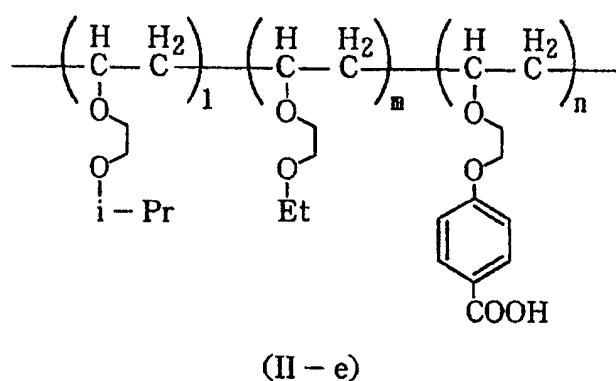
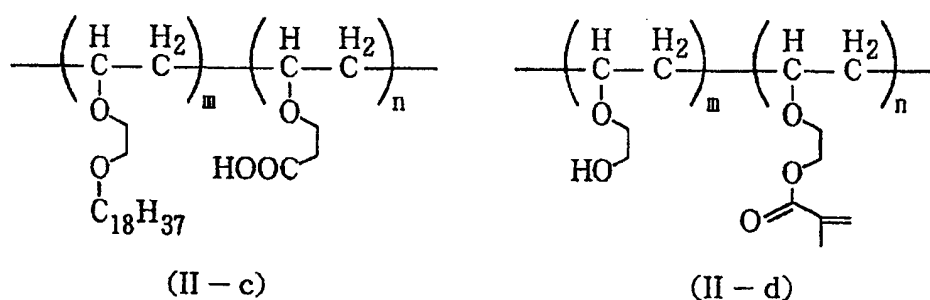
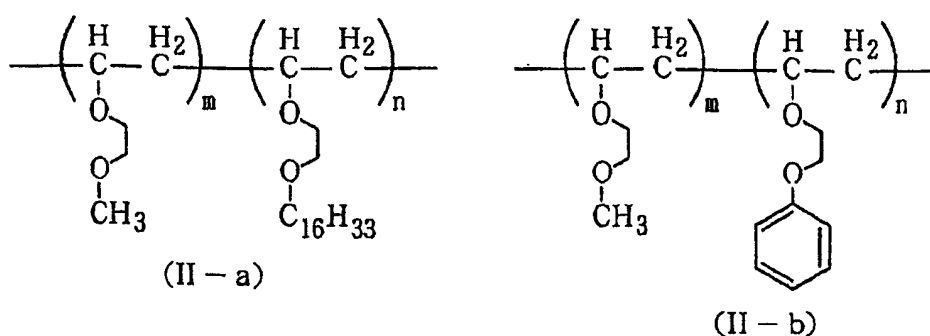
(I-m)



(I-n)



(I-o)



嵌段共聚物中各重复单元的优选数目（即上述示例的重复单元（II-a）到（II-e）中的 m 、 n 和 1 ）可分别独立地为 1 到 10000。更优选地，其总数（即上述示例的重复单元（II-a）到（II-e）中的 $m + n + 1$ ）可为 10 到 20000。其数均分子量优选为 500 到 20000000，更优选为 1000 到 5000000，最优选 2000 到 2000000。可用于形成这些聚乙烯基醚的嵌段可包含通过在其其它聚合物上接枝聚乙烯基醚制备的，以及将上述乙烯基单体与其它重复单元结构共聚制备的。

对于合成具有分别由上述乙烯基醚单体形成的重复单元的嵌段共聚物的方法没有特别限制。但是使用阳离子活性聚合方法可合成出各

种聚合物均聚物、由2种或多种单体形成的共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物和分级聚合物，且其长度（分子量）被精确控制。此外，各种官能团还可被引入到这些嵌段共聚物的侧链上。

依据本发明的水基油墨，除了上述树脂（嵌段共聚物）以外，其还含有铝（包括铝离子）或铝化合物。这种铝或铝化合物与形成图像时油墨的定影性能有关。因此树脂（A）与铝或铝化合物（B）的摩尔比A:B优选为1:5到10000:3，更优选为100:6到1000:3。

如果铝（铝化合物）与树脂的摩尔比太小的话，本发明的油墨将可能不能被提供至记录材料上的足够的定影性能，并且可能将不能形成具有足够耐磨性能、防水性能和耐标记性能的图像。另一方面，如果铝（铝化合物）与树脂的摩尔比太大的话，水基油墨将被提供较低的喷射稳定性。作为铝化合物，可使用含铝的有机或无机化合物。示例性地有氧化铝，氢氧化铝，三丙基铝，三异丙基铝和作为Ziegler-Natta 催化剂的铝化合物。

当使用本发明含树脂和铝或铝化合物的油墨形成图像时，可获得改进的油墨定影性能、图像防水性能以及图像耐磨性能，据考虑可能是由于树脂的凝集造成，而该凝集是由具有阳离子特性的铝化合物或其离子作用于树脂中醚键部分的结果造成的。

当使用有机铝化合物作为制造上述乙烯基醚嵌段共聚物中的催化剂时，有机铝化合物在最终嵌段共聚物中的含量可超过上述范围。在这种情况下，优选对聚合物进行纯化，使得有机铝化合物的含量降低，以使得树脂与有机铝化合物的比例在上述摩尔比例范围内。聚合物的纯化方法可包括，但不限于使用酸性水溶液进行清洗、渗析、超滤、再沉淀以及使用吸附剂吸附。如果在嵌段共聚物的制造中，残留在最终嵌段共聚物中的铝（或铝化合物）的量是已知的，树脂和铝（或铝化合物）的使用量，包括残留的铝（或铝化合物）可被设定为上述摩尔比。

用于本发明着色剂的实例包括酸性染料，直接染料，碱性染料，活性染料，食用染料，还原染料，可溶还原染料，活性分散染料，分

散染料，无机颜料和有机颜料。考虑到所形成的图像的防水性能，更优选油溶性染料。染料和颜料的实例描述如下，但本发明不限于此。

(直接染料)

C. I. 直接黑 17, C. I. 直接黑 19, C. I. 直接黑 22, C. I. 直接黑 32, C. I. 直接黑 38, C. I. 直接黑 51, C. I. 直接黑 62, C. I. 直接黑 71, C. I. 直接黑 108, C. I. 直接黑 146, C. I. 直接黑 154, C. I. 直接黄 12, C. I. 直接黄 24, C. I. 直接黄 26, C. I. 直接黄 44, C. I. 直接黄 86, C. I. 直接黄 87, C. I. 直接黄 98, C. I. 直接黄 100, C. I. 直接黄 130, C. I. 直接黄 142, C. I. 直接红 1, C. I. 直接红 4, C. I. 直接红 13, C. I. 直接红 17, C. I. 直接红 23, C. I. 直接红 28, C. I. 直接红 31, C. I. 直接红 62, C. I. 直接红 79, C. I. 直接红 81, C. I. 直接红 83, C. I. 直接红 89, C. I. 直接红 227, C. I. 直接红 240, C. I. 直接红 242, C. I. 直接红 243, C. I. 直接蓝 6, C. I. 直接蓝 22, C. I. 直接蓝 25, C. I. 直接蓝 71, C. I. 直接蓝 78, C. I. 直接蓝 86, C. I. 直接蓝 90, C. I. 直接蓝 106, C. I. 直接蓝 199, C. I. 直接橙 34, C. I. 直接橙 39, C. I. 直接橙 44, C. I. 直接橙 46, C. I. 直接橙 60, C. I. 直接紫 47, C. I. 直接紫 48, C. I. 直接棕 109, C. I. 直接绿 59 等;

(酸性染料)

C. I. 酸性黑 2, C. I. 酸性黑 7, C. I. 酸性黑 24, C. I. 酸性黑 26, C. I. 酸性黑 31, C. I. 酸性黑 52, C. I. 酸性黑 63, C. I. 酸性黑 112, C. I. 酸性黑 118, C. I. 酸性黑 168, C. I. 酸性黑 172, C. I. 酸性黑 208, C. I. 酸性黄 11, C. I. 酸性黄 17, C. I. 酸性黄 23, C. I. 酸性黄 25, C. I. 酸性黄 29, C. I. 酸性黄 42, C. I. 酸性黄 49, C. I. 酸性黄 61, C. I. 酸性黄 71, C. I. 酸性红 1, C. I. 酸性红 6, C. I. 酸性红 8, C. I. 酸性红 32, C. I. 酸性红 37, C. I. 酸性红 51, C. I. 酸性红 52, C. I. 酸性红 80, C. I. 酸性红 85, C. I. 酸性红 87, C. I. 酸性红 92, C. I. 酸性红 94, C. I. 酸性红 115, C. I. 酸性红 180, C. I. 酸性红 254, C. I. 酸性红 256, C.

I. 酸性红 289 , C. I. 酸性红 315, C. I. 酸性红 317; C. I. 酸性蓝 9, C. I. 酸性蓝 22, C. I. 酸性蓝 40, C. I. 酸性蓝 59, C. I. 酸性蓝 93, C. I. 酸性蓝 102, C. I. 酸性蓝 104, C. I. 酸性蓝 113, C. I. 酸性蓝 117, C. I. 酸性蓝 120, C. I. 酸性蓝 167, C. I. 酸性蓝 229, C. I. 酸性蓝 234, C. I. 酸性蓝 254; C. I. 酸性橙 7, C. I. 酸性橙 19; C. I. 酸性紫 49 等;

(活性染料)

C. I. 活性黑 1, C. I. 活性黑 5, C. I. 活性黑 8, C. I. 活性黑 13, C. I. 活性黑 14, C. I. 活性黑 23, C. I. 活性黑 31, C. I. 活性黑 34, C. I. 活性黑 39, C. I. 活性黄 2, C. I. 活性黄 3, C. I. 活性黄 13, C. I. 活性黄 15, C. I. 活性黄 17, C. I. 活性黄 18, C. I. 活性黄 23, C. I. 活性黄 24, C. I. 活性黄 37, C. I. 活性黄 42, C. I. 活性黄 57, C. I. 活性黄 58, C. I. 活性黄 64, C. I. 活性黄 75, C. I. 活性黄 76, C. I. 活性黄 77, C. I. 活性黄 79, C. I. 活性黄 81, C. I. 活性黄 84, C. I. 活性黄 85, C. I. 活性黄 87, C. I. 活性黄 88, C. I. 活性黄 91, C. I. 活性黄 92, C. I. 活性黄 93, C. I. 活性黄 95, C. I. 活性黄 102, C. I. 活性黄 111, C. I. 活性黄 115, C. I. 活性黄 116, C. I. 活性黄 130, C. I. 活性黄 131, C. I. 活性黄 132, C. I. 活性黄 133, C. I. 活性黄 135, C. I. 活性黄 137, C. I. 活性黄 139, C. I. 活性黄 140, C. I. 活性黄 142, C. I. 活性黄 143, C. I. 活性黄 144, C. I. 活性黄 145, C. I. 活性黄 146, C. I. 活性黄 147, C. I. 活性黄 148, C. I. 活性黄 151, C. I. 活性黄 162, C. I. 活性黄 163; C. I. 活性红 3 , C. I. 活性红 13, C. I. 活性红 16 , C. I. 活性红 21, C. I. 活性红 22 , C. I. 活性红 23, C. I. 活性红 24 , C. I. 活性红 29, C. I. 活性红 31, C. I. 活性红 33 , C. I. 活性红 35, C. I. 活性红 45 , C. I. 活性红 49, C. I. 活性红 55 , C. I. 活性红 63, C. I. 活性红 85 , C. I. 活性红 106, C. I. 活性红 109 , C. I. 活性红 111, C. I. 活性红 112, C. I. 活性红 113 , C. I. 活性红 114, C. I. 活性红 118 , C. I. 活性红 126, C. I. 活性红 128, C. I. 活性

红 130, C. I. 活性红 131, C. I. 活性红 141, C. I. 活性红 151, C. I. 活性红 170, C. I. 活性红 171, C. I. 活性红 174, C. I. 活性红 176, C. I. 活性红 177, C. I. 活性红 183, C. I. 活性红 184, C. I. 活性红 186, C. I. 活性红 187, C. I. 活性红 188, C. I. 活性红 190, C. I. 活性红 193, C. I. 活性红 194, C. I. 活性红 195, C. I. 活性红 196, C. I. 活性红 200, C. I. 活性红 201, C. I. 活性红 202, C. I. 活性红 204, C. I. 活性红 206, C. I. 活性红 218, C. I. 活性红 221; C. I. 活性蓝 2, C. I. 活性蓝 3, C. I. 活性蓝 5, C. I. 活性蓝 8, C. I. 活性蓝 10, C. I. 活性蓝 13, C. I. 活性蓝 14, C. I. 活性蓝 15, C. I. 活性蓝 18, C. I. 活性蓝 19, C. I. 活性蓝 21, C. I. 活性蓝 25, C. I. 活性蓝 27, C. I. 活性蓝 28, C. I. 活性蓝 38, C. I. 活性蓝 39, C. I. 活性蓝 40, C. I. 活性蓝 41, C. I. 活性蓝 49, C. I. 活性蓝 52, C. I. 活性蓝 63, C. I. 活性蓝 71, C. I. 活性蓝 72, C. I. 活性蓝 74, C. I. 活性蓝 75, C. I. 活性蓝 77, C. I. 活性蓝 78, C. I. 活性蓝 79, C. I. 活性蓝 89, C. I. 活性蓝 100, C. I. 活性蓝 101, C. I. 活性蓝 104, C. I. 活性蓝 105, C. I. 活性蓝 119, C. I. 活性蓝 122, C. I. 活性蓝 147, C. I. 活性蓝 158, C. I. 活性蓝 160, C. I. 活性蓝 162, C. I. 活性蓝 166, C. I. 活性蓝 169, C. I. 活性蓝 170, C. I. 活性蓝 171, C. I. 活性蓝 172, C. I. 活性蓝 173, C. I. 活性蓝 174, C. I. 活性蓝 176, C. I. 活性蓝 179, C. I. 活性蓝 184, C. I. 活性蓝 190, C. I. 活性蓝 191, C. I. 活性蓝 194, C. I. 活性蓝 195, C. I. 活性蓝 198, C. I. 活性蓝 204, C. I. 活性蓝 211, C. I. 活性蓝 216, C. I. 活性蓝 217; C. I. 活性橙 5, C. I. 活性橙 7, C. I. 活性橙 11, C. I. 活性橙 12, C. I. 活性橙 13, C. I. 活性橙 15, C. I. 活性橙 16, C. I. 活性橙 35, C. I. 活性橙 45, C. I. 活性橙 46, C. I. 活性橙 56, C. I. 活性橙 62, C. I. 活性橙 70, C. I. 活性橙 72, C. I. 活性橙 74, C. I. 活性橙 82, C. I. 活性橙 84, C. I. 活性橙 87, C. I. 活性橙 91, C. I. 活性橙 92, C. I. 活性橙 93, C. I. 活性橙 95, C. I. 活性橙 97, C. I. 活性橙 99; C. I. 反应性紫 1, C. I. 反应性紫 4,

C. I. 反应性紫 5, C. I. 反应性紫 6, C. I. 反应性紫 22, C. I. 反应性紫 24, C. I. 反应性紫 33; C. I. 反应性紫 36, C. I. 反应性紫 38; C. I. 反应性绿 5, C. I. 反应性绿 8, C. I. 反应性绿 12, C. I. 反应性绿 15, C. I. 反应性绿 19, C. I. 反应性绿 23; C. I. 反应性棕 2, C. I. 反应性棕 7, C. I. 反应性棕 8, C. I. 反应性棕 9, C. I. 反应性棕 11, C. I. 反应性棕 16, C. I. 反应性棕 17, C. I. 反应性棕 18, C. I. 反应性棕 21, C. I. 反应性棕 24, C. I. 反应性棕 26, C. I. 反应性棕 31, C. I. 反应性棕 32, C. I. 反应性棕 33 等;

(碱性染料)

C. I. 碱性黑 2; C. I. 碱性红 1, C. I. 碱性红 2, C. I. 碱性红 9, C. I. 碱性红 12, C. I. 碱性红 13, C. I. 碱性红 14, C. I. 碱性红 27; C. I. 碱性蓝 1, C. I. 碱性蓝 3, C. I. 碱性蓝 5, C. I. 碱性蓝 7, C. I. 碱性蓝 9, C. I. 碱性蓝 24, C. I. 碱性蓝 25, C. I. 碱性蓝 26, C. I. 碱性蓝 28, C. I. 碱性蓝 29; C. I. 碱性紫 7, C. I. 碱性紫 14, C. I. 碱性紫 27; C. I. 食用黑 1, C. I. 食用黑 2 等;

(油溶性染料)

C. I. 溶剂黄 1, C. I. 溶剂黄 2, C. I. 溶剂黄 3, C. I. 溶剂黄 13, C. I. 溶剂黄 19, C. I. 溶剂黄 22, C. I. 溶剂黄 29, C. I. 溶剂黄 36, C. I. 溶剂黄 37, C. I. 溶剂黄 38, C. I. 溶剂黄 39, C. I. 溶剂黄 40, C. I. 溶剂黄 43, C. I. 溶剂黄 44, C. I. 溶剂黄 45, C. I. 溶剂黄 47, C. I. 溶剂黄 62, C. I. 溶剂黄 63, C. I. 溶剂黄 71, C. I. 溶剂黄 76, C. I. 溶剂黄 81, C. I. 溶剂黄 85, C. I. 溶剂黄 86 等; C. I. 溶剂红 35, C. I. 溶剂红 36, C. I. 溶剂红 37, C. I. 溶剂红 38, C. I. 溶剂红 39, C. I. 溶剂红 40, C. I. 溶剂红 58, C. I. 溶剂红 60, C. I. 溶剂红 65, C. I. 溶剂红 69, C. I. 溶剂红 81, C. I. 溶剂红 86, C. I. 溶剂红 89, C. I. 溶剂红 92, C. I. 溶剂红 97, C. I. 溶剂红 99, C. I. 溶剂红 100, C. I. 溶剂红 109, C. I. 溶剂红 118, C. I. 溶剂红 119, C. I. 溶剂红 122 等; C. I. 溶剂蓝 14, C. I. 溶剂蓝 24, C. I. 溶剂蓝 26, C. I. 溶剂蓝 34, C. I. 溶剂蓝 37, C. I. 溶

剂蓝 39, C. I. 溶剂蓝 42, C. I. 溶剂蓝 43, C. I. 溶剂蓝 45, C. I. 溶剂蓝 48, C. I. 溶剂蓝 52, C. I. 溶剂蓝 53, C. I. 溶剂蓝 55, C. I. 溶剂蓝 59, C. I. 溶剂蓝 67 等; C. I. 溶剂黑 5, C. I. 溶剂黑 8, C. I. 溶剂黑 14, C. I. 溶剂黑 17, C. I. 溶剂黑 19, C. I. 溶剂黑 20, C. I. 溶剂黑 22, C. I. 溶剂黑 24, C. I. 溶剂黑 26, C. I. 溶剂黑 28, C. I. 溶剂黑 43 等。

(颜料)

“Raven 760 Ultra”、“Raven 1060 Ultra”、“Raven 1080”、“Raven 1100 Ultra”、“Raven 1170”、“Raven 1200”、“Raven 1250”、“Raven 1255”、“Raven 1500”、“Raven 2000”、“Raven 2500 Ultra”、“Raven 3500”、“Raven5250”、“Raven 5750”、“Raven 7000”、“Raven 5000 ULTRA-II”、“Raven 1190 ULTRA - II” (商品名称, Columbian Carbon Co. 产品); “Black Pearls-L”, “MOGUL-L”、“Regal-330R”、“Regal-400R”、“Regal-660R”、“Monarch-800”、“Monarch-880”、“Monarch-900”、“Monarch-1000”、“Monarch-1300”、“Monarch-1400”(商品名称, Cabot 公司的产品);

“Color Black FW1”、“Color Black FW2”、“Color Black FW200”、“Color Black 18”、“Color Black S160”、“Color Black S170”、“Special Black 4”、“Special Black 4A”、“Special Black 6”、“Special Black 550”、“Printex 35”、“Printex 45”、“Printex 55”、“Printex 85”、“Printex 95”、“Printex U”、“Printex 140U”、“Printex V”、“Printex 140V” (商品名称, Degussa AG 公司产品); “No. 25”、“No. 33”、“No. 40”、“No. 45”、“No. 47”、“No. 52”、“No. 900”、“No. 970”、“No. 2200B”、“No. 45”、“No. 2300”、“No. 2400B”、“MCF-88”、“MA600”、“MA77”、“MA8”、“MA100”、“MA230”、“MA220” (商品名称, 三菱化学公司产品);

C. I. 颜料蓝 1, C. I. 颜料蓝 2, C. I. 颜料蓝 3, C. I. 颜料蓝

15, C. I. 颜料蓝 15: 2, C. I. 颜料蓝 15: 3, C. I. 颜料蓝 15: 4, C. I. 颜料蓝 16, C. I. 颜料蓝 22, C. I. 颜料蓝 60 等; C. I. 颜料红 5, C. I. 颜料红 7, C. I. 颜料红 12, C. I. 颜料红 48, C. I. 颜料红 48 : 1, C. I. 颜料红 57, C. I. 颜料红 112; C. I. 颜料红 122, C. I. 颜料红 123, C. I. 颜料红 146, C. I. 颜料红 168, C. I. 颜料红 184, C. I. 颜料红 202, C. I. 颜料红 207 等;

C. I. 颜料黄 12, C. I. 颜料黄 13, C. I. 颜料黄 14, C. I. 颜料黄 16, C. I. 颜料黄 17, C. I. 颜料黄 74, C. I. 颜料黄 83, C. I. 颜料黄 93, C. I. 颜料黄 95, C. I. 颜料黄 97, C. I. 颜料黄 98, C. I. 颜料黄 114, C. I. 颜料黄 128, C. I. 颜料黄 129, C. I. 颜料黄 151, C. I. 颜料黄 154 等。

在油墨中着色剂 (A) 与油墨 (B) 的重量比 A:B 的范围以固体成分计优选为 1: 0.01 到 1: 2。树脂量太小时, 将导致油墨在记录材料上的定影性能不足, 以致使得使用该油墨形成的图像在耐磨性能、防水性能、耐标记性能等方面存在不足。另一方面, 当树脂量太大时, 将导致水基油墨具有较高粘度, 使得水基油墨被提供降低的喷射稳定性和抗结块性能。

依据本发明的水基油墨, 需要用于分散或溶解着色剂和树脂的水性介质。该水性介质可含有至少为水溶性的有机溶剂。优选地使用水和水溶性有机溶剂的混合溶剂作为用于水基油墨的水性介质。在本发明中, 水性介质中水溶性有机溶剂的优选比例可为例如从 5 到 50 重量%, 更优选为 10 到 40 重量%。

在本发明水基油墨中使用的水溶性有机溶剂用于防止由于其干燥造成油墨在喷嘴部分发生固体化。这种水溶性有机溶剂的实例可包含低级醇, 例如甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 正丁醇, 仲丁醇和叔丁醇; 二醇, 例如为乙二醇, 二乙二醇, 三乙二醇, 四乙二醇, 丙二醇, 丁二醇, 二丙二醇, 三丙二醇, 己二醇, 1, 2-丁二醇, 1, 3-丁二醇, 1, 4-丁二醇, 硫代二甘醇和 1, 4-环己二醇; 三醇, 例如甘油, 1, 2, 4-丁三醇, 1, 2, 6-己三醇和 1, 2, 5-戊三醇; 受阻醇,

例如为三羟甲基丙烷，三羟甲基乙烷，新戊二醇和季戊四醇；二醇醚，例如乙二醇单甲醚，乙二醇单乙醚，乙二醇单异丙基醚，乙二醇单烯丙基醚，二乙二醇单甲醚，二乙二醇单乙醚，三乙二醇单甲醚，三乙二醇单乙醚，丙二醇单甲醚和二丙二醇单甲醚；二甲基亚砜，甘油单烯丙基醚，聚乙二醇，聚丙二醇，N-甲基-2-吡咯烷酮，2-吡咯烷酮， γ -丁内酯，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮，环丁砜， β -二羟基乙基脲，脲，丙酮基丙酮，二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，丙酮，双丙酮醇，四氢呋喃和二噁烷。

尤其优选的水溶性有机溶剂有甘油和除了甘油以外的多羟基醇，例如为二乙二醇，乙二醇，聚乙二醇，丙二醇等。该水溶性有机溶剂的2种和更多种可在水基油墨中组合使用。

在本发明一个优选的实施方式中，油墨含有水，同时含有水溶性有机溶剂。在水性介质中水的优选比例可为例如50重量%或更多，但是小于100重量%，更优选为60重量%或更多，但是小于100重量%。在本发明中优选使用的水可为纯水、薄膜过滤器处理过的水、蒸馏水和/或离子交换树脂处理过的水。

在本发明的水基油墨中着色剂的优选比例基于水基油墨的总重量例如可为0.1-20重量%，更优选为1到10重量%。着色剂比例小于1重量%时，将难以使得打印出的图像在某些情况下具有足够的图像密度，而当着色剂比例大于10重量%时，将导致例如由于在喷嘴出结块造成的喷射稳定性降低现象，同时也不会给图像密度带来任何显著改善。

在本发明的水基油墨中树脂的优选比例基于水基油墨的总重量例如可为0.001-40重量%，更优选为0.01到20重量%。当树脂比例小于0.001重量%时，将导致图像的耐磨性，耐标记性等下降，当树脂比例大于40重量%时，将导致水基油墨粘度更高，有可能使得喷射稳定性降低，例如由于在喷嘴出结块造成。

对于本发明的水基油墨，除了上述组分以外，还可加入各种添加剂，其包括例如表面活性剂，pH调节剂，抗氧剂和防霉剂。本发明水

基油墨的优选粘度在 25℃ 下可为 1.0mPa·s 到 5.0mPa·s。

依据本发明的喷墨记录方法，其特征在于由喷墨记录系统形成图像，同时使用本发明的水基油墨。热能或机械能可用作喷墨记录中的能量，优选使用热能。对本发明喷墨记录方法中使用的记录材料没有特别限制。但是，优选使用在其至少一侧上设置有油墨接受涂层的、通常被称作“专用喷墨纸”的记录材料。理想的例如使用在其至少一侧上设置有油墨接受涂层的记录材料，其中油墨接受涂层含有至少亲水聚合物和/或无机多孔材料。采用该喷墨记录方法形成的图像，其油墨定影性优异，并且具有良好的耐磨性、防水性和耐标记性能。

实施例

基于制造例，实施例和比较例，对本发明进行更加详细的描述，但是应当注意本发明不受以下实施例的限定，除非其远离本发明的要旨。在以下的描述中，所有的符号“份”和“%”都是基于重量的，除非另有说明。在以下各个实施例中，树脂的分子量和分子量分布使用 GPC（凝胶渗透色谱）进行测定（“HLC-8220GPC”，商品名称；由 TOSOH CORPORATION 制造），树脂的确定是基于 NMR 光谱仪（“DPX400”，商品名称；由 Bruker BioSpin Corp. 制造）对其的测定进行的，并且铝的各个浓度为使用 ICP 发射光谱仪测定出的值（诱导耦合等离子发射光谱仪）（“SPS 1700HV”，商品名称；由 Seiko Instruments Inc. 制造）。

制造例 1

[合成 A-B-C 三嵌段共聚物（树脂 A）]

使用氮气对安装有三个旋塞的玻璃容器进行净化，此后，在氮气气氛下加热至 250℃，以除去任何被吸附的水。当系统冷却至室温后，向其中加入 1-异丁氧乙基乙烯基醚（12mmol）、醋酸乙酯（16mmol）、醋酸 1-异丁氧基乙酯（0.1mmol）和甲苯（11cm³）。当系统的内部温度降至 0℃ 时，加入乙基铝倍半氯化物（0.2mmol）以引发聚合反应，合成出三嵌段共聚物的 A 嵌段。

使用凝胶渗透柱色谱仪（GPC），以时间分区方式对分子量进行监

测，在完成 A 嵌段的聚合后，加入 2-甲氧乙基乙烯基醚 (12mmol) 以进行 B 嵌段的合成。通过与以上所述类似方法使用 GPC 对聚合反应进行监测，确定完成 B 嵌段的聚合反应之后，加入 4-(2-乙烯氧基乙氧基)苯甲酸乙酯 (12mmol)，以进行 C 嵌段的合成。聚合反应的终止是向体系中加入 0.3% 的氨的甲醇溶液实施的。

使用 NMR 和 GPC 进行最终三嵌段共聚物的确定。可获得所有分析均满意的光谱 [数均分子量 $M_n = 3.7 \times 10^4$, $M_n/M_w = 1.3$ (Mw: 重均分子量 (基于标准聚苯乙烯校准的估计值))]。

为调节该获得的树脂的铝含量，使用 0.6N 的盐酸水溶液对树脂试样进行清洗，以对树脂进行纯化，使得树脂与铝的摩尔比在各个试样中均达到表 1 所示的值，获得具有不同铝含量的含铝树脂。铝的摩尔数是从铝在各个树脂试样中的浓度确定的值。在氢氧化钠 (5 倍当量) 和甲醇的混合溶剂中，三嵌段共聚物中 C 嵌段的酯部分被水解，将 C 嵌段转化为羧酸聚合物。

实施例 1-4 和比较例 1-4

实施例和比较例中的水基油墨通过将树脂 A 与相应的着色剂按表 1 中所示的比例混合来制备，其中树脂 A 已经如上所述被纯化，并且含有相应含量的铝，此后加入二乙二醇 (20%) 和 “Acetylenol EH” (表面活性剂的商品名称，其由 Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. 制造, 0.15%)，将所得混合物搅拌 10 分钟，加入水，使得着色剂的固体含量最终为水基油墨的 5%，此后，搅拌所得混合物。此外，在减压下将所得的各水基油墨进行过滤，使其通过 0.2 微米的薄膜过滤器 (由 Toyo Roshi Kaisha, Ltd. 制造)。

表 1

	着色剂	着色剂/树脂 (油墨中的浓度)	树脂/A1 (摩尔比)
实施例 1	C. I. 溶剂黄 1	5% / 5%	100/6
实施例 2	C. I. 直接黑 17		
实施例 3	C. I. 溶剂黄 1		1000/3

实施例 4	C. I. 直接黑 17		10000/1
比较例 1	C. I. 溶剂黄 1		
比较例 2	C. I. 直接黑 17		1/10
比较例 3	C. I. 溶剂黄 1		
比较例 4	C. I. 直接黑 17		

使用实施例和比较例中的上述油墨，在商购复印纸（普通纸）、“HK Genshi (原纸)”(Daishowa 制纸有限公司产品)和光泽纸“SP101”（佳能公司制造）上进行记录。成像（打印）使用水基喷墨打印机“F660”（佳能公司制造）进行。印品的等级按照以下方式评价，评价等级的结果示于表 2。如表 2 所示，使用实施例 1-4 的水基油墨在普通纸和光泽纸上均获得良好结果。

（耐磨性能）

打印后，将已打印出的纸留置 12 小时或更长长时间后，在已打印出的纸上放置“KIM WIPE”（商品名称；CRECIA 公司制造的产品）。进一步在“KIM WIPE”上放置 500g/12.56cm²的砝码。滑动该砝码，以造成 5 次划线。使用肉眼观察空白区域的污渍，并观察实心打印出的图像和字母打印区域的擦痕。根据以下等级标准进行评价。评价结果示于表 2。

A: 空白区域没有任何污渍，实心打印图像和字母打印区域也没有擦痕

B: 空白区域有轻微污渍，实心打印图像和字母打印区域有轻微擦痕

C: 空白区域有污渍，实心打印图像和字母打印区域被擦去一部分
（防水性）

打印后，将已打印出的纸留置 12 小时或更长长时间后，测定图像的反射密度。此外，将打印出的纸在自来水中保持 5 分钟。当水干燥后，测量图像的发射密度，以确定作为防水级别的、在防水测试后反射密度的剩余百分率。根据以下等级标准进行评价。评价结果示于表 2。

A: 图像密度的剩余百分率 $\geq 90\%$

B: 90% > 图像密度的剩余百分率 ≥ 80%

C: 80% > 图像密度的剩余百分率 ≥ 70%

(耐标记性能)

在其上打印字母后，将已打印出的纸留置 12 小时或更长长时间后，使用 ZEBRA PEN 公司制造的黄色标记笔在正常的书写压力下对字母打印区域进行标记。其耐标记性能根据以下等级标准进行评价。评价结果示于表 2。

A: 观察到在打印区域未渗出，空白区域无污渍，并且毛毡尖部也未污染

B: 空白区域轻微污染，同时打印区域有轻微渗出

C: 空白区域有污渍，打印区域有渗出

(喷射性能)

在打印后，观察各打印图像的情况以及油墨头的加热器表面。根据以下等级标准进行评价。

A: 实心打印图像区域和字母打印区域均打印得非常纯净，在加热器表面实质上未观察到沉积。

B: 实心打印图像区域和字母打印区域均打印得非常纯净，但在加热器表面观察到少量沉积。

C: 实心打印图像区域和字母打印区域均模糊，但在加热器表面观察到大量沉积。

表 2

	耐磨性		防水性		耐标记性		喷射性能
	普通纸	光泽纸	普通纸	光泽纸	普通纸	光泽纸	
实施例 1	A	A	A	A	A	A	A
实施例 2	A	A	A	A	A	A	A
实施例 3	A	A	A	A	A	A	A
实施例 4	A	A	A	A	A	A	A
比较例 1	A	A	A	A	B	B	A
比较例 2	A	A	B	A	B	B	A
比较例 3	-	-	-	-	-	-	C*

比较例 4	-	-	-	-	-	-	C*
-------	---	---	---	---	---	---	----

* 比较例 3 和 4 中的油墨的喷射性能太差，使得不能实施耐磨性能、防水性和耐标记性能的评价。

制造例 2

[合成 A-B-C 三嵌段共聚物 (树脂 B)]

使用氮气对安装有三个旋塞的玻璃容器进行净化，此后，在氮气气氛下加热至 250℃，以除去任何被吸附的水。当系统冷却至室温后，向其中加入异丁氧基乙烯基醚 (12mmol) 作为疏水单体、醋酸乙酯 (16mmol) 和甲苯 (11mL)。当系统的内部温度降至 0℃ 时，加入乙基铝倍半氯化物 (0.2mmol) 以引发聚合反应，合成出三嵌段共聚物的 A 嵌段。

使用 GPC，以时间分区方式对分子量进行监测，在完成 A 嵌段的聚合后，加入 2-甲氧乙基乙烯基醚 (12mmol) 作为亲水单体，以进行 B 嵌段的合成。

通过与以上所述类似方法使用 GPC 对聚合反应进行监测，确定完成 B 嵌段的聚合反应之后，加入 4-(2-乙烯基氧基乙氧基)苯甲酸乙酯 (12mmol) 作为亲水性单体，以进行 C 嵌段的合成。聚合反应的终止是向体系中加入 0.3% 的氨的甲醇溶液实施的。

使用 NMR 和 GPC 进行最终三嵌段共聚物的确定。可获得所有分析均满意的光谱 [数均分子量 $M_n = 3.7 \times 10^4$, $M_n/M_w = 1.3$ (M_w : 重均分子量 (基于标准聚苯乙烯校准的估计值))]。

为调节该获得的树脂的铝含量，使用 0.6N 的盐酸水溶液对树脂试样进行清洗，以对树脂进行纯化，使得树脂与铝的摩尔比在各个试样中均达到表 3 所示的值，获得具有不同铝含量的含铝树脂。铝的摩尔数是从铝在各个树脂试样中的浓度确定的值。在氢氧化钠 (5 倍当量) 和甲醇的混合溶剂中，三嵌段共聚物中 C 嵌段的酯部分被水解，将溶剂蒸馏除去以获得羧酸聚合物。

实施例 5-8 和比较例 5-8

除了按照以下表 3 的配方以及将树脂 A 变更为树脂 B 以外，按照

与实施例 1-4 和比较例 1-4 中相同方法制造水基油墨。印品的打印和评价也按照类似方法进行。评价结果示于表 4。

表 3

	着色剂	着色剂/树脂 (油墨中的浓度)	树脂/A1 (摩尔比)
实施例 5	C. I. 溶剂黄 1	5% / 5%	100/6
实施例 6	C. I. 直接黑 17		
实施例 7	C. I. 溶剂黄 1		1000/3
实施例 8	C. I. 直接黑 17		
比较例 5	C. I. 溶剂黄 1		10000/1
比较例 6	C. I. 直接黑 17		
比较例 7	C. I. 溶剂黄 1		1/10
比较例 8	C. I. 直接黑 17		

表 4

	耐磨性		防水性		耐标记性		喷射性能
	普通纸	光泽纸	普通纸	光泽纸	普通纸	光泽纸	
实施例 5	A	A	A	A	A	A	A
实施例 6	A	A	A	A	A	A	A
实施例 7	A	A	A	A	A	A	A
实施例 8	A	A	A	A	A	A	A
比较例 5	A	A	A	A	B	B	A
比较例 6	A	A	B	A	B	B	A
比较例 7	-	-	-	-	-	-	C*
比较例 8	-	-	-	-	-	-	C*

* 比较例 7 和 8 中的油墨的喷射性能太差，使得不能实施耐摩擦性能、防水性和耐标记性能的评价。

制造例 3

[合成 A-B 二嵌段共聚物 (树脂 C)]

使用氮气对安装有三个旋塞的玻璃容器进行净化，此后，在氮气气氛下加热至 250℃，以除去任何被吸附的水。当系统冷却至室温后，向其中加入 2-癸氧基乙基乙烯基醚 (12mmol)、醋酸乙酯 (16mmol)、醋酸 1-异丁氧基乙酯 (0.1mmol) 和甲苯 (11cm³)。当系统的内部温度降至 0℃ 时，加入乙基铝倍半氯化物 (0.2mmol) 以引发聚合反应，合成出 A-B 二嵌段共聚物的 A 嵌段。

使用凝胶渗透色谱仪 (GPC)，以时间分区方式对分子量进行监测，在完成 A 嵌段的聚合后，加入 4-(2-乙烯基氧基乙氧基) 苯甲酸乙

酯 (12mmol)，以进行 B 嵌段的合成。聚合反应的终止是向体系中加入 0.3% 的氨的甲醇溶液实施的。

使用 NMR 和 GPC 进行最终二嵌段共聚物的确定。可获得所有分析均满意的光谱 [数均分子量 (基于标准聚苯乙烯校准的估计值) $M_n = 3.5 \times 10^4$, $M_n/M_w = 1.2$ (M_w : 重均分子量 (基于标准聚苯乙烯校准的估计值))]。

为调节该获得的树脂的铝含量,使用 0.6N 的盐酸水溶液对树脂试样进行清洗,以对树脂进行纯化,使得树脂与铝的摩尔比在各个试样中均达到表 5 所示的值,获得具有不同铝含量的含铝树脂。铝的摩尔数是从铝在各个树脂试样中的浓度确定的值。在氢氧化钠 (5 倍当量) 和甲醇的混合溶剂中,二嵌段共聚物中 B 嵌段的酯部分被水解,将溶剂蒸馏除去以制备羧酸聚合物。

实施例 9-12 和比较例 9-12

除了按照以下表 5 的配方以及将树脂 A 变更为树脂 C 以外,按照与实施例 1-4 和比较例 1-4 中相同方法制造水基油墨。印品的打印和评价也按照类似方法进行。评价结果示于表 6。

表 5

	着色剂	着色剂/树脂 (油墨中的浓度)	树脂/A1 (摩尔比)
实施例 9	C. I. 溶剂黄 1	5% / 5%	100/6
实施例 10	C. I. 直接黑 17		
实施例 11	C. I. 溶剂黄 1		1000/3
实施例 12	C. I. 直接黑 17		
比较例 9	C. I. 溶剂黄 1		10000/1
比较例 10	C. I. 直接黑 17		
比较例 11	C. I. 溶剂黄 1		1/10
比较例 12	C. I. 直接黑 17		

表 6

	耐磨性		防水性		耐标记性		喷射性能
	普通纸	光泽纸	普通纸	光泽纸	普通纸	光泽纸	
实施例 9	A	A	A	A	A	A	A
实施例 10	A	A	A	A	A	A	A
实施例 11	A	A	A	A	A	A	A
实施例 12	A	A	A	A	A	A	A
比较例 9	A	A	A	A	B	B	A
比较例 10	A	A	B	A	B	B	A
比较例 11	-	-	-	-	-	-	C*
比较例 12	-	-	-	-	-	-	C*

* 比较例 11 和 12 中的油墨的喷射性能太差，使得不能实施耐磨性能、防水性和耐标记性能的评价。

制造例 4

[合成 A-B 二嵌段共聚物 (树脂 D)]

使用氮气对安装有三个旋塞的玻璃容器进行净化，此后，在氮气气氛下加热至 250℃，以除去任何被吸附的水。当系统冷却至室温后，向其中加入异丁基乙烯基醚 (12mmol)、醋酸乙酯 (16mmol)、醋酸 1-异丁氧基乙酯 (0.1mmol) 和甲苯 (11cm³)。当系统的内部温度降至 0℃ 时，加入乙基铝倍半氯化物 (0.2mmol) 以引发聚合反应，合成出 A-B 二嵌段共聚物的 A 嵌段。

使用凝胶渗透色谱 (GPC)，以时间分区方式对分子量进行监测，在完成 A 嵌段的聚合后，加入乙烯基单体 (12mmol)，该乙烯基单体是通过使用三甲基氯代硅烷对 2-羟基乙基乙烯基醚的羟基进行硅烷化获得的，由此进行 B 嵌段的合成。聚合反应的终止是向体系中加入 0.3% 的氨的甲醇溶液实施的。

使用 NMR 和 GPC 进行最终二嵌段共聚物的确定。可获得所有分析均满意的光谱 [数均分子量 (基于标准聚苯乙烯校准的估计值) Mn=3.7 × 10⁴, Mn/Mw = 1.3 (Mw: 重均分子量 (基于标准聚苯乙烯校准的估计值))]。

为调节该获得的树脂的铝含量，使用 0.6N 的盐酸水溶液对树脂试

样进行清洗，以对树脂进行纯化，使得树脂与铝的摩尔比在各个试样中均达到表 7 所示的值，获得具有不同铝含量的含铝树脂。铝的摩尔数是从铝在各个树脂试样中的浓度确定的值。通过加入水，使得被三甲基氯代硅烷硅烷基化的羟基发生水解。

实施例 13-16 和比较例 13-16

除了按照以下表 7 的配方以及将树脂 A 变更为树脂 D 以外，按照与实施例 1-4 和比较例 1-4 中相同方法制造水基油墨。印品的打印和评价也按照类似方法进行。评价结果示于表 8。

表 7

	着色剂	着色剂/树脂 (油墨中的浓度)	树脂/A1 (摩尔比)
实施例 13	C. I. 溶剂黄 1	5% / 5%	100/6
实施例 14	C. I. 直接黑 17		
实施例 15	C. I. 溶剂黄 1		1000/3
实施例 16	C. I. 直接黑 17		
比较例 13	C. I. 溶剂黄 1		10000/1
比较例 14	C. I. 直接黑 17		
比较例 15	C. I. 溶剂黄 1		1/10
比较例 16	C. I. 直接黑 17		

表 8

	耐磨性		防水性		耐标记性		喷射性能
	普通纸	光泽纸	普通纸	光泽纸	普通纸	光泽纸	
实施例 13	A	A	A	A	A	A	A
实施例 14	A	A	A	A	A	A	A
实施例 15	A	A	A	A	A	A	A
实施例 16	A	A	A	A	A	A	A
比较例 13	A	A	A	A	B	B	A
比较例 14	A	A	B	A	B	B	A
比较例 15	-	-	-	-	-	-	C*
比较例 16	-	-	-	-	-	-	C*

* 比较例 15 和 16 中的油墨的喷射性能太差，使得不能实施耐磨性能、防水性和耐标记性能的评价。

如以上所述，本发明可提供具有优异的耐磨性能，防水性能和耐标记性能，同时具有良好喷嘴喷射稳定性的水基油墨。