



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101712830 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 200910177488. 4

CN 1256293 A, 2000. 06. 14, 权利要求 1-10.

(22) 申请日 2009. 09. 30

EP 1008634 A1, 2000. 06. 14, 权利要求

1-10.

(30) 优先权数据

2008-260618 2008. 10. 07 JP

审查员 乌兰

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番
2 号

(72) 发明人 林克洋 西口宪治

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所
11398

代理人 魏启学

(51) Int. Cl.

G09D 11/10 (2006. 01)

B41J 2/01 (2006. 01)

B41J 2/175 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1077900 C, 2002. 01. 16, 权利要求 1-10.

JP 特开 2007-99831 A, 2007. 04. 19, 权利要
求 1-4.

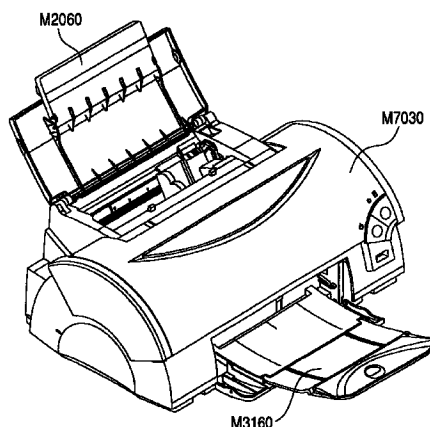
权利要求书 1 页 说明书 37 页 附图 2 页

(54) 发明名称

喷墨墨、喷墨记录方法和墨盒

(57) 摘要

本发明涉及喷墨墨、喷墨记录方法和墨盒。为了提供能够实现图像的高着色性和优良耐渗色性二者并具有优良贮存稳定性的喷墨墨,提供一种喷墨墨,其至少包括颜料和星形聚合物,所述星形聚合物具有由选自自由以下通式 (1) 至 (3) 组成的组中的至少一种通式表示的结构。通式 (1): $R_1-(S-R_1')_{n1}$, 通式 (2): $R_2-(X-S-R_2')_{n2}$, 通式 (3): $R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$ 。



1. 一种喷墨墨,其至少包括:

颜料;和

星形聚合物,其具有由选自以下通式(1)至(3)组成的组中的至少一种通式表示的结构:

通式(1) $R_1-(S-R_1')_{n_1}$

通式(2) $R_2-(X-S-R_2')_{n_2}$

通式(3) $R_3-(O-X-S-R_3')_{n_3}$

其中 R_1 至 R_3 各自表示不包含酯键的三官能以上有机残基,X表示可具有取代基的链烯基, R_1' 至 R_3' 各自表示选自由芳族(甲基)丙烯酸酯和芳族(甲基)丙烯酰胺组成的组中的至少一种单体与选自由酸单体和所述酸单体的盐组成的组中的至少一种单体的共聚物链, n_1 至 n_3 各自表示3以上整数。

2. 根据权利要求1所述的喷墨墨,其中所述星形聚合物具有通过凝胶渗透色谱(GPC)获得的以聚苯乙烯计的数均分子量(Mn)1,000以上至10,000以下。

3. 根据权利要求1所述的喷墨墨,其中 n_1 至 n_3 各自表示3以上至8以下。

4. 根据权利要求1所述的喷墨墨,其中 R_1 至 R_3 各自表示含硫有机化合物的残基。

5. 根据权利要求1所述的喷墨墨,其中所述选自由酸单体和所述酸单体的盐组成的组中的至少一种单体为具有羧基的单体及其盐中的一种。

6. 根据权利要求5所述的喷墨墨,其中所述具有羧基的单体及其盐中的一种为选自由丙烯酸、甲基丙烯酸及其盐组成的组中的至少一种化合物。

7. 根据权利要求1所述的喷墨墨,其中选自由所述芳族(甲基)丙烯酸酯和所述芳族(甲基)丙烯酰胺组成的组中的所述至少一种单体为(甲基)丙烯酸苄酯。

8. 根据权利要求1所述的喷墨墨,其中选自由所述芳族(甲基)丙烯酸酯和所述芳族(甲基)丙烯酰胺组成的组中的所述至少一种单体的单元在所述星形聚合物中的质量分数为30.0质量%以上至85.0质量%以下,相对于所述星形聚合物的总质量。

9. 根据权利要求1所述的喷墨墨,其中所述星形聚合物具有酸值50mgKOH/g以上至150mgKOH/g以下。

10. 根据权利要求1所述的喷墨墨,其中所述墨中所述星形聚合物的含量为0.1质量%以上至15.0质量%以下,相对于所述墨的总质量。

11. 一种喷墨记录方法,其包括根据喷墨系统喷射墨以在记录介质上进行记录,其中用于所述喷墨记录方法的所述墨为根据权利要求1所述的喷墨墨。

12. 一种墨盒,其包括用于贮存墨的墨贮存部,其中在所述墨贮存部中贮存的墨为根据权利要求1所述的喷墨墨。

喷墨墨、喷墨记录方法和墨盒

技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨墨、喷墨记录方法和墨盒。

背景技术

[0002] 在常规情况下,已将能够溶解于喷墨记录中使用的墨中的水性介质的染料主要用作墨中着色材料;近年来,从例如图像的耐光性和耐水性的观点,已经进行对于使用颜料的研究。此外,对于用作用于分散颜料的分散剂的各种聚合物和用于改进耐擦拭性或耐标记性的添加剂的使用已进行了研究。

[0003] 在各日本专利申请特开 2000-169771 和日本专利申请特开 2001-40256 中,提出了包含具有星形结构的聚合物(星形聚合物)的喷墨墨。

[0004] 然而,迄今为止,还没有以下喷墨墨,所述喷墨墨使用星形聚合物作为颜料用分散聚合物以提供具有高的着色性和优良的耐渗色性的图像,并且其甚至在长期贮存之后也能够保持优良特性。

[0005] 在日本专利申请特开 2000-169771 中具体描述的使用星形聚合物的墨不能提供充分的光学浓度和充分的字符质量。另外,从在日本专利申请特开 2000-169771 中描述的星形聚合物,中心化合物(central compound)不能通过分离中心骨架来获得,星形聚合物不具有用于将聚合物转化为分散聚合物所需结构的共聚物链。此外,反应性官能团在合成星形聚合物时交联,因此星形聚合物的中心骨架(central skeleton)变大。结果,在分散颜料时,聚合物至颜料表面的吸附难以进行。另外,在日本专利申请特开 2000-169771 中描述的合成方法中,不能控制形成一分子星形聚合物的共聚物链的数量以使星形聚合物具有期望的特性。因此,所述聚合物的分子量分布变宽。在如上所述合成的星形聚合物中,具有低分子量的聚合物起到用作用于记录介质上的墨的渗透剂作用,且难以获得高的光学浓度。另外,此聚合物中的高分子量聚合物吸附至颜料上,但是立体位阻排斥力在所述聚合物分子之间起作用,排斥力可能导致颜料聚集性能的下降。因此,仍存在为使星形聚合物可用作分散聚合物的待解决的问题。

[0006] 在日本专利申请特开 2001-40256 中具体描述的使用星形聚合物的墨不能提供充分的光学浓度和充分的字符质量。另外,在日本专利申请特开 2001-40256 中描述的发明中,星形聚合物并不用作分散聚合物,该发明的主要目的是通过加入星形聚合物改进墨的定影性能(耐擦拭性或耐标记性)。换言之,日本专利申请特开 2001-40256 中描述的星形聚合物也不起到颜料用分散聚合物的作用。

[0007] 因此,本发明的目的是提供能够实现图像的高着色性和优良耐渗色性二者并具有优良的贮存稳定性的喷墨墨。本发明的另一目的是提供分别使用所述喷墨墨的喷墨记录方法和墨盒。

发明内容

[0008] 能通过下述本发明实现上述目的。即,本发明提供至少包括以下物质的喷墨墨:颜

料;和星形聚合物(star polymer),该星形聚合物具有由以下通式(1)至(3)组成的组中的至少一种通式表示的结构:

[0009] 通式(1) $R_1-(S-R_1')_{n_1}$

[0010] 通式(2) $R_2-(X-S-R_2')_{n_2}$

[0011] 通式(3) $R_3-(O-X-S-R_3')_{n_3}$

[0012] 其中 R_1 至 R_3 各自表示不包含酯键的三官能以上有机残基, X 表示可具有取代基的链烯基, R_1' 至 R_3' 各自表示选自芳族(甲基)丙烯酸酯和芳族(甲基)丙烯酰胺组成的组中的至少一种单体与选自酸单体和酸单体的盐组成的组中的至少一种单体的共聚物链, n_1 至 n_3 各自表示 3 以上整数。

[0013] 此外,本发明提供喷墨记录方法,其包括根据喷墨系统来喷射墨从而在记录介质上进行记录,其中用于所述喷墨记录方法的墨是本发明的喷墨墨。

[0014] 此外,本发明提供包括用于贮存墨的墨贮存部的墨盒,其中在所述墨贮存部中贮存的墨是本发明的喷墨墨。

[0015] 根据本发明的一个方面,提供能够实现图像的高着色性和优良耐渗色性二者并具有优良贮存稳定性的喷墨墨。另外,根据本发明的另一方面,能够提供各自使用所述喷墨墨的喷墨记录方法和墨盒。

[0016] 参考附图从以下示例性实施方案的描述中,本发明的进一步特征将变得显而易见。

附图说明

[0017] 图 1 是喷墨记录设备的透视图。

[0018] 图 2 是说明在记录头盒上安装墨盒的状态的透视图。

具体实施方式

[0019] 下文中,通过优选实施方案更详细地描述本发明。应注意:在以下描述中喷墨墨可简称为“墨”。另外,当化合物是盐时,所述化合物可在水性介质中解离从而以离子形式存在;在本发明中为方便起见,这种情况还包括在表述“包含盐”中。

[0020] 以下描述的是为什么本发明的发明人对于现有技术的上述问题进行研究从而完成本发明的原因。首先,如上所述,线性分散聚合物中的问题如下:取决于所述分散聚合物的分子量,在分散聚合物吸附至颜料的稳定性和在记录介质上颜料的聚集性能之间产生了折衷(trade-off)。即,随着分子量下降,分散聚合物吸附至颜料的点的数量下降,因此损害使分散聚合物的吸附稳定化的能力。另一方面,随着分子量增加,聚合物的分子大小(流体动力学半径(hydrodynamic radius)或惯性半径)增大。另外,具有大分子量的聚合物分子发挥颜料颗粒之间的立体位阻排斥力的作用,因此抑制在记录介质上颜料颗粒的聚集性能。因此,尤其难以发现能够获得这两种特性的分子量。考虑到前述内容,本发明人为克服该折衷已进行研究。结果,本发明人已得出以下结论。

[0021] 聚合物吸附至界面的现象已在文献(Polymers at interfaces, G. J. Fleer 等人, Springer, 1993) 中描述。聚合物吸附至界面如颜料表面的状态是指聚合物通过界面与待结合的界面接触。因此,为使聚合物吸附至颜料的稳定性可得到改进,聚合物接触颜料表

面（界面）的概率需要增加，同时，当聚合物吸附（结合）至颜料表面时的熵变（entropy change）需要降低。

[0022] 考虑到前述内容，本发明的发明人已进行如下所述思考。首先，仅需要聚合物能够在水性介质中自由来回移动，以使得聚合物接触颜料表面的概率增加。因此，聚合物分子量的下降或聚合物亲水性末端数量的增大有利于该增加。另外，以下状态有利于在聚合物吸附至颜料表面时熵变的下降：聚合物为在其链中存在大量键的结构。同时，因为随着在聚合物链吸附的吸附点的数量增加，吸附稳定性改进，所以聚合物具有大分子量的状态有利于防止一旦已吸附至颜料表面的聚合物又脱附。考虑到前述内容，发明人认为聚合物吸附至颜料的概率的增加和吸附稳定性的改进取决于所述聚合物分子量之间产生折衷关系。另外，发明人认为具有大量末端即分支点的该结构的聚合物有利于吸附的稳定化。

[0023] 另外，当共聚单体的数量相等时，与线性聚合物的分子大小相比，星形聚合物的分子大小能够下降。因此，本发明的发明人认为可使所述星形聚合物的立体位阻排斥力相对小，因此，抑制在记录介质上颜料颗粒聚集的程度可以下降。此外，如上所述，当由共聚物链形成的星形聚合物的中心骨架吸附至颜料表面时，立体位阻排斥力从聚合物各颗粒表面延伸的距离可基本取决于各臂（共聚物链）的分子量（分子大小）。此外，可以预期通过立体位阻排斥力发挥的对聚集抑制作用的下降。

[0024] 此外，用于本发明的星形聚合物为多个共聚物链键合至其中心骨架的该种结构，并且使用多价巯基化合物作为中心化合物能够提供具有其中作为臂（arm）的各共聚物链从中心骨架延伸的形式的聚合物。此外，作为结果，其中控制臂数的星形聚合物能够通过一阶段聚合反应（one-stage polymerization reaction）容易地获得。此外，用于本发明的星形聚合物特征在于：所述聚合物通过借助于键合引入具有优良耐水解性的巯基作为中心骨架来获得。具体而言，本发明星形聚合物的中心骨架没有任何酯键。因为通常将水性喷墨墨 pH 调整落入碱性区域，所以能够说趋于发生水解反应。然而，当用作分散聚合物的星形聚合物的中心骨架的结构使得水解反应难以发生，即，其结构使得不含有任何酯键时，墨能够显示这样特征：即使在将墨贮存很长时间的条件下，也抑制水解反应发生，并且墨贮存稳定性优良。

[0025] 除了上述构成外，用于本发明的星形聚合物中的共聚物链是芳族（甲基）丙烯酸酯或芳族（甲基）丙烯酰胺与酸单体或其盐的共聚物链。结果，已获得本发明的显著效果，即，极其优良的着色性和极其优良的耐渗色性。虽然前述现象的原因还不清楚，但是推测上述星形聚合物的各基本骨架（basic skeleton）和中心骨架的构成以及各共聚物链的构成起协同作用。

[0026] < 喷墨墨 >

[0027] （具有星形结构的聚合物（星形聚合物））

[0028] 本发明的墨为含有以下物质的墨：星形聚合物，在所述星形聚合物中，至少三个特定共聚物链键合至中心骨架；和颜料。星形聚合物具有这样的星形结构，使得将通过共聚芳族（甲基）丙烯酸酯或芳族（甲基）丙烯酰胺和酸单体或其盐获得的共聚物链键合至中心骨架。

[0029] 本发明中使用的术语“星形结构”是指具有中心和 3 条以上从中心向外部径向延伸的线的结构。因此，本发明中使用的术语“星形聚合物（具有星形结构的聚合物）”是

指具有中心骨架和 3 条以上从中心骨架向外部径向延伸的共聚物链的聚合物。

[0030] 此外,星形聚合物需要通过将 3 条以上共聚物链键合至中心骨架来获得。应注意:本发明星形聚合物的“中心骨架”意思是指除了形成星形聚合物的共聚物链以外的部分的结构。此外,本发明星形聚合物的中心骨架本身可以被分离。通过分离获得的化合物具有中心骨架;在本发明中,具有中心骨架的化合物称为“中心化合物”。此外,当用作颜料用分散聚合物时,当将制备的墨用于记录图像时,本发明的星形聚合物能够最好地发挥实现高着色性和耐渗色性二者和改进墨贮存稳定性的效果。

[0031] 本发明的墨贮存稳定性的改进主要归因于抑制聚合物中水解反应的发生。所以,使用的星形聚合物需要以使聚合物难以进行水解反应的方式通过键合中心化合物和各共聚物链来获得。具体而言,使用具有由以下通式 (1) 至 (3) 的任意之一表示的结构的聚合物。

[0032] 通式 (1) $R_1-(S-R_1')_{n_1}$

[0033] 通式 (2) $R_2-(X-S-R_2')_{n_2}$

[0034] 通式 (3) $R_3-(O-X-S-R_3')_{n_3}$

[0035] 应注意:在上述式中, R_1 至 R_3 表示各自不包含酯键的三官能以上有机残基,所述有机残基彼此相同或不同,X 表示可具有取代基的链烯基, R_1' 至 R_3' 各自表示芳族(甲基)丙烯酸酯或芳族(甲基)丙烯酰胺和酸单体或其盐的共聚物链, n_1 至 n_3 各自表示 3 以上整数。应注意:链烯基可以是线性的或支化的,并优选具有 3 至 8、或更优选 3 至 5 个碳原子。当然,上述式 (1)、(2) 和 (3) 彼此不同。所以,通式 (1) 中的 R_1 在与 $(S-R_1')_{n_1}$ 成键位置处既不具有 X 也不具有 O-X,通式 (2) 中的 R_2 在与 $(X-S-R_2')_{n_2}$ 成键位置处不具有 O-X。

[0036] 在由上述式 (1) 表示聚合物的情况下,通过去除式 (1) 中的全部 R_1' 获得的结构是中心骨架。类似地,通过去除式 (2) 中的全部 R_2' 获得的结构是式 (2) 中的中心骨架,通过去除式 (3) 中的全部 R_3' 获得的结构是式 (3) 中的中心骨架。

[0037] 如上所述,由 R_1' 至 R_3' 表示的共聚物链通过共聚选自芳族(甲基)丙烯酸酯和芳族(甲基)丙烯酰胺中的至少一种单体与酸单体或其盐来各自获得。作为选自芳族(甲基)丙烯酸酯和芳族(甲基)丙烯酰胺中的至少一种单体,其具体实例包括:(甲基)丙烯酸苄酯;(甲基)丙烯酸 2-苯氧乙酯;2-羟基-3-苯氧基(甲基)丙烯酸酯;和 α , β -烯键式不饱和羧酸与取代芳香醇的酯化化合物和 α , β -烯键式不饱和羧酸与取代芳香胺的酰胺化合物,例如 2-(甲基)丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯和苄基(甲基)丙烯酰胺。其中,关于改进分散稳定性,优选使用(甲基)丙烯酸苄酯。应该注意到:在本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”意思是指“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”二者,“(甲基)丙烯酰氧基((meth)acryloxy)”意思是指“丙烯酰氧基”和“甲基丙烯酰氧基”二者。

[0038] 作为构成由 R_1' 至 R_3' 表示的共聚物链的选自由酸单体及其盐中的至少一种单体,其具体实例包括具有例如以下酸基团的乙烯基化合物及其盐:(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸衍生物、衣康酸、衣康酸衍生物、富马酸、富马酸衍生物、乙烯基磺酸和乙烯基膦酸。其盐的实例包括上述单体的钾盐、钠盐、锂盐和铵盐,和各种有机胺的季铵盐。作为选自酸单体及其盐的至少一种单体,因为共聚的结果,星形聚合物的水溶解性变高,所以优选具有羧基或其盐的单体,优选(甲基)丙烯酸或其盐,关于盐,钾盐和钠盐是优选的。此外,将 α , β -烯键式不饱和羧酸酯例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯或(甲基)丙

烯酸丁酯用于共聚,接着水解酯键,并可将所得物用作(甲基)丙烯酸或其盐。

[0039] 应注意,在不妨碍实现本发明目的程度下,可将除了以上列举的那些以外的单体与形成用于本发明的星形聚合物共聚物链的单体组合使用。该单体的具体实例包括:(甲基)丙烯酸酯类例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、二甘醇(甲基)丙烯酸酯、三甘醇(甲基)丙烯酸酯、四甘醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三甘醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基四甘醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基丙酯;(甲基)丙烯酰胺类例如(甲基)丙烯酰胺、吗啉(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺和 N-异丙基(甲基)丙烯酰胺;和乙烯基化合物例如 N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑。

[0040] 星形聚合物通过将经由共聚如上列出的此类单体各自获得的共聚物链键合至中心化合物来合成。合成星形聚合物的方法是例如在日本专利申请特开 H07-179538 中描述的涉及使用多价巯基化合物作为链转移剂的方法。在此情况下,星形聚合物为以下结构:用作链转移剂的多价巯基化合物是中心化合物,通过从用作链转移剂的作为含硫化合物的多价巯基化合物的巯基去除氢原子获得的部分为中心骨架,并且 α , β -烯键式不饱和单体的共聚物链从该部分的各硫原子延伸。

[0041] 具体而言,由通式 (1) 至 (3) 任意之一表示的星形聚合物能够通过利用分别对应于由通式 (1) 至 (3) 表示的星形化合物的作为中心化合物(链转移剂)的以下通式 (a)、(b) 和 (c) 中的任意之一表示的多价巯基化合物来合成:(a) $R_1-(SH)_{n_1}$, (b) $R_2-(X-SH)_{n_2}$ 和 (c) $R_3-(O-X-SH)_{n_3}$ 。在本发明中,由上述通式 (b) 或 (c) 表示的化合物优选用作中心化合物,此外,由上述通式 (c) 表示的化合物特别优选用作中心化合物。应注意:当利用由上述通式 (a) 表示的化合物作为星形聚合物的中心化合物时,通过去除在通式 (a) 括号中的全部氢原子获得的部分是要得到的星形聚合物中心骨架。

[0042] 此外,在通式 (a) 至 (c) 中的 R_1 至 R_3 和 n_1 至 n_3 各自具有与通式 (1) 至 (3) 的任意之一中的含义相同的含义。具体而言, R_1 至 R_3 表示各自不包含酯键的三官能以上有机残基,有机残基彼此相同或不同, n_1 至 n_3 各自表示 3 以上的整数。

[0043] 在由上述通式 (a) 至 (c) 表示的化合物中的 R_1 至 R_3 表示各自不包含酯键的三官能以上的有机残基,有机残基彼此相同或不同。此外,由 R_2 表示的有机残基具有以下结构:向其中通过可以具有取代基的链烯基引入巯基。此外,由 R_3 表示的有机残基具有以下结构:向其中通过可以具有取代基的醚键和链烯基引入巯基。用利用任一种此类化合物的星形聚合物分散颜料的墨即使在长期贮存之后也能够保持其最初性能,这是因为这些结构各自具有耐水解性。然而,在由通式 (a) 或 (b) 表示的结构的情况下,疏水性结构密集在星形聚合物的中心。所以,当将此类墨用作水性墨时,星形聚合物采用以下形式:它们聚集在它们的分子内,因此聚合物对颜料的吸附性能轻度劣化。相反,在由通式 (c) 表示的结构的情况下,醚键存在于有机残基和链烯基之间,因此星形聚合物中心部的亲水性可以改进,聚合物对颜料的吸附性可以格外良好。这些多价巯基化合物能够各自通过以下方法合成。当然,本发明不限于以下合成方法。应注意:当本发明星形聚合物通过使用多价巯基化合物合成

时,在通式(1)至(3)中的 R_1 至 R_3 各自表示多价巯基化合物(含硫有机化合物)的残基。

[0044] (1) 合成由通式(a)表示的化合物($R_1-(SH)_{n1}$)

[0045] 合成上述中心化合物(多价巯基化合物)的方法是例如在日本专利申请特开H07-206809中描述的涉及使用碱和硫化氢用于多价卤素化合物(polyvalent halogen compound)的方法。例如,多价卤素化合物例如1,1,1-三氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷、1,1,2-三溴乙烷、1,2,3-三溴丙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,2,5,6,9,10-六溴环十二烷或1,2,3,4,5,6-六氯环己烷用作原料,在多价卤素化合物中的各卤素通过硫化氢用巯基取代,因此能够获得具有相应价态的多价巯基化合物。由此获得的由通式(a)表示的多价巯基化合物 R_1 具有通过将卤素从作为原料的多价卤素化合物去除得到的结构。

[0046] (2) 合成由通式(b)表示的化合物($R_2-(X-SH)_{n2}$)

[0047] 合成上述中心化合物(多价巯基化合物)的方法是例如在日本专利申请特开2005-213679中描述的涉及将多价醇用浓硫酸脱水以将所述醇转变为烯烃,并将硫化氢加成至该烯烃的方法。例如,多价醇类如三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇或三季戊四醇用作原料,因此可以获得具有相应价态的多价巯基化合物。作为选择,还可使用在日本专利申请特开11-209459中描述的涉及将硫化氢加成至多价环氧化合物的方法。例如,多价环氧化合物如N,N,N',N'-四环氧丙基-4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-methylenebis(N,N-diglycidylaniline)用作原料,因此可以获得相应的多价巯基化合物。

[0048] (3) 合成由通式(c)表示的化合物($R_3-(O-X-SH)_{n3}$)

[0049] 合成上述中心化合物(多价巯基化合物)的方法是例如如在日本专利申请特开2005-213679中描述的在上述部分(2)的情况下,涉及将多价醇化合物使用碱和烯丙基氯转变为多价烯丙基化合物,并将硫化氢加成至烯烃的方法。例如,多价醇化合物如甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、环多醇、肌醇、D-阿糖醇、木糖醇、阿东糖醇、半乳糖醇、L-艾杜糖醇、D-甘露醇、D-山梨醇或作为甘油缩合物的聚甘油 #310、#500或#750(商品名;SAKAMOTO YAKUHIN KOGYOCO., LTD. 制造)用作原料,因此可以获得相应的多价巯基化合物。作为选择,如在上述部分(2)情况下,化合物还能够通过涉及将硫化氢加成至多价环氧类化合物的方法来获得。例如,多价醇化合物的缩水甘油醚例如 Denacol EX-411、EX-421、EX-512、EX-521、EX-611、EX-612、EX-614B或EX-622(商品名:Nagase Chemtex Corporation 制造)用作原料,因此可以获得相应的多价巯基化合物。

[0050] 本发明的由 R_1 至 R_3 表示的有机残基分别具有通过从由上述通式(a)、(b)和(c)表示的化合物中去除(SH)、(X-SH)和(O-X-SH)获得的结构。因此,本发明各有机残基的结构能够根据用于获得由通式(a)、(b)或(c)表示的化合物的作为原料的多价醇化合物或多价卤素化合物的结构来控制。

[0051] 在自由基聚合中使用上述多价巯基化合物作为链转移剂能够一阶段合成星形聚合物。此外,该使用是适合的,这是因为对能够在星形聚合物的共聚物链中使用的单体的限制小。

[0052] 在用于本发明的星形聚合物中,通过凝胶渗透色谱(GPC)获得的以聚苯乙烯计的数均分子量(M_n)优选为1,000以上至10,000以下。当数均分子量小于1,000时,星形聚合物至颜料的吸附性能(adsorbing performance)在一些情况下可能降低。另一方面,当上述分子量超过10,000时,星形聚合物立体位阻排斥力增加,所以记录介质上的颜料聚集

性能降低,因此,墨不能获得足够的改善着色性的效果。

[0053] 此外,星形聚合物分子量分布以及星形聚合物数均分子量可通过凝胶渗透色谱(GPC)以星形聚合物的聚苯乙烯计来获得。通过GPC获得的星形聚合物分子量分布是以聚苯乙烯计的重均分子量 M_w 与以聚苯乙烯计的数均分子量 M_n 的比例。该比例优选满足关系式 $1.0 \leq (M_w/M_n) \leq 1.5$ 。原则上,分子量分布 M_w/M_n 不会变得低于 1.0。然而,当分子量分布超过 1.5 时,分子量分布变宽,因此存在以下可能性增加,该可能性即具有对颜料弱的吸附力的低分子量分子和增加颜料立体位阻排斥力的高分子量分子同时存在的可能性。所以,聚合物不能获得足够的在普通纸上对墨的着色性或耐渗色性的改进效果。

[0054] 此外,星形聚合物的共聚物链(下文中,在星形聚合物中的共聚物链也可被称为“臂”)各自优选具有数均分子量 400 以上至 3000 以下。当上述分子量小于 400 时,聚合物对颜料的吸附性能下降,因此在墨中不吸附至颜料的聚合物的量增加。结果,星形聚合物对于使用墨形成的图像耐渗色性的改进效果在一些情况下不能充分获得。此外,当上述分子量超过 3000 时,星形聚合物吸附至颜料的立体位阻排斥力增加,因此记录介质上颜料聚集性能降低。结果,星形聚合物对于在普通纸上的墨着色性的改进效果在一些情况下不能充分获得。

[0055] 从条件上述通式(1)至(3)中的 n_1 至 n_3 各表示 3 以上显而易见的是,本发明的星形聚合物需要包含 3 条以上共聚物链。此外,共聚物链的数目优选 8 条以下,或更优选 3 条以上至 8 条以下。换言之,在通式(1)至(3)中的 n_1 至 n_3 各自优选 3 以上至 8 以下。当键合多于 8 条共聚物链(臂)时,颜料的立体位阻排斥力增加,因此颜料在记录介质上的聚集性下降。结果,聚合物不能获得足够的在普通纸上对墨的着色性的改进效果。

[0056] 用于本发明的星形聚合物包含选自芳族(甲基)丙烯酸酯和芳族(甲基)丙烯酰胺中的至少一种单体单元。在星形聚合物中的单体单元的质量分数优选为 30.0 质量%以上至 85.0 质量%以下,相对于星形聚合物的总质量。当质量分数小于 30.0 质量%时,星形聚合物至颜料表面的吸附力不足,所以在一些情况下不能充分地获得颜料墨的贮存稳定性。另一方面,当质量分数超过 85.0 质量%时,星形聚合物的水溶解性下降,因此,在一些情况下不能充分获得颜料的分散稳定性。

[0057] 用于本发明的星形聚合物至少包含衍生自酸单体或其盐的单元。在星形聚合物中衍生自酸单体或其盐的单元的分数的分数可以以星形聚合物的酸值来表示。在本发明中,星形聚合物具有酸值优选 30mgKOH/g 以上至 250mgKOH/g 以下,或更优选 50mgKOH/g 以上至 150mgKOH/g 以下。当酸值未落入酸值优选范围时,在一些情况下不能充分获得颜料分散稳定性和墨的喷射稳定性。此外,当酸值超过该范围时,星形聚合物至颜料表面的吸附力可能降低,此外,墨不能获得在普通纸上的充分着色性或耐渗色性,这是由于在一些情况下颜料的聚集性能下降。

[0058] 在本发明中使用的星形聚合物中,选自芳族(甲基)丙烯酸酯和芳族(甲基)丙烯酰胺中的单体单元与选自酸单体及其盐中的单元的总质量分数优选如下所述设定。即,上述单体单元和酸单体或其盐的总量优选占 40.0 质量%以上至 100.0 质量%以下,相对于在星形聚合物中臂的总质量。当质量分数落入上述范围内时,能够获得在各颜料分散稳定性和墨喷射稳定性与墨在普通纸上的着色性或耐渗色性之间特别适合的平衡。

[0059] 本发明墨的 pH 优选调整以落入中性至碱性范围内,从而颜料分散性能能够通过

中和在如上所述星形聚合物中的酸性基团产生的阴离子静电排斥力来稳定。然而,在此情况下,墨可能造成在喷墨记录设备中使用的各种构件的腐蚀,因此优选调整 pH 以落入 7 至 10 的范围内。用于该情况的 pH 调节剂为例如以下物质的任意一种:各种有机胺如二乙醇胺和三乙醇胺;无机碱试剂如碱金属氢氧化物包括氢氧化钠、氢氧化锂和氢氧化钾;有机酸;和无机酸。将如上所述此类星形聚合物分散或溶解在水性介质中。

[0060] 墨中星形聚合物的含量(质量%)优选为 0.1 质量%以上至 15.0 质量%以下,相对于墨的总质量。特别地,当将星形聚合物用作颜料用分散聚合物时,墨中星形聚合物的含量(质量%)优选为 0.1 质量%以上至 5.0 质量%以下,相对于墨的总质量。应注意:在不损害实现本发明目的程度下,天然树脂如松香、虫胶或淀粉能够作为其他分散聚合物与上述分散聚合物组合使用。在该情况下,除了星形聚合物以外的树脂含量优选最多为约星形聚合物的含量。

[0061] (颜料)

[0062] 用于本发明的墨中的着色材料为颜料,颜料特别优选如上所述的星形聚合物分散于水性介质中。颜料在墨中的含量(质量%)优选 1.0 质量%以上至 20.0 质量%以下,或更优选 2.0 质量%以上至 12.0 质量%以下,相对于墨的总质量。可将炭黑或有机颜料优选用作颜料。可单独使用一种颜料,或可组合使用两种以上颜料。

[0063] 作为黑色颜料,优选使用炭黑如炉黑、灯黑、乙炔黑和槽黑作为该颜料。炭黑优选具有包括以下的特性:一次粒径为 11nm 以上至 40nm 以下,通过 BET 法的比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以下,挥发物含量为 0.5 质量%以上至 10 质量%以下,和 pH 值为 2 至 10。作为黑色颜料,可使用商购可得产品等。

[0064] 此外,也可将新制备的用于本发明的炭黑用作黑色颜料。除了炭黑之外,也可将磁性物质细颗粒如磁铁矿或铁素体或钛黑等用作黑色颜料。

[0065] 任何一种已知的有机颜料可以用作有机颜料,而没有任何特别限制。具体而言,例如能够使用各自由颜色索引(colorindex)(C. I.)数表示的有机颜料。

[0066] (水性介质)

[0067] 本发明的墨优选包含作为水和水溶性有机溶剂的混合介质的水性介质。优选将离子交换水(去离子水)用作水以代替包含各种离子的通用水。水在墨中的含量(质量%)优选 10.0 质量%以上至 90.0 质量%以下,或更优选 30.0 质量%以上至 80.0 质量%以下,相对于墨的总质量。此外,水溶性有机溶剂在墨中的含量(质量%)优选 3.0 质量%以上至 50.0 质量%以下,或更优选 3.0 质量%以上至 40.0 质量%以下,相对于墨的总质量。

[0068] 作为水溶性有机溶剂,可使用能够用于喷墨墨的已知水溶性有机溶剂。

[0069] (其他组分)

[0070] 如果需要,可将添加剂如表面活性剂、消泡剂或防腐剂以及上述组分适当添加至本发明的墨中,以使墨具有期望的物理性质值。该添加剂在墨中的含量(质量%)优选 0.05 质量%以上至 10.0 质量%以下,或更优选 0.2 质量%以上至 5.0 质量%以下,相对于墨的总质量。

[0071] (制备墨的方法)

[0072] 制备由如上所述该组分形成的本发明的墨的方法可为如下所述的方法。首先,将颜料添加至通过至少混合星形聚合物和水获得的混合物中,将内容物混合并搅拌。其后,

将该混合物用分散装置进行分散处理,如果需要,然后进行离心处理,以能够获得颜料分散液。此外,例如,如果需要,可将水性介质或如上列出的任何适当选择的添加剂添加至颜料分散液中,并搅拌该混合物。因此,获得本发明的墨。

[0073] 应注意:墨的分散稳定性可通过在制备颜料分散液时添加碱以溶解用于本发明的星形聚合物来额外改进。碱的实例包括:有机胺类如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲基丙醇胺(aminemethyl propanol)和氨;和无机碱如氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化锂。

[0074] 如上所述,本发明的墨通过使用经由分散处理获得的颜料分散液来制备。在制备颜料分散液时进行的分散处理之前,进行预混合操作是有效的,在所述预混合操作中将颜料添加至通过至少混合星形聚合物和水获得的混合物中。即,该预混合操作是优选的,这是因为能够改进颜料表面的润湿性,并能够促进分散剂至颜料表面的吸附。

[0075] 任何通常使用的分散机可以用于上述颜料分散处理。分散机的实例包括球磨机、辊磨机、砂磨机、珠磨机和超高压均化器。其中,优选使用珠磨机和超高压均化器。这些分散机的具体实例包括 SUPER MILL、SUPER APEX MILL、NANOMISER、AGITATOR MILL、GLEN MILL、DYNO MILL、PEARL MILL 和 COBOL MILL(全部为商品名)。

[0076] 为了使本发明的墨适用于喷墨记录方法,从例如记录头耐墨堵塞性的角度,优选使用具有最佳粒径分布的颜料。获得具有期望粒径分布的颜料的方法是例如任意一种以下方法:涉及降低如上列举的任意此类分散机的粉碎介质尺寸的方法;涉及增加粉碎介质的填充率的方法;涉及延长处理时间的方法;涉及在粉碎后使用过滤器或离心分离器等进级分的方法;涉及增加使用超高压均化器处理次数或增加进行处理的压力的方法;和这些方法的两种以上组合。

[0077] < 成套墨 >

[0078] 本发明的成套墨为由多种墨形成的成套墨。成套墨特征在于所述成套墨通过组合至少包含上述颜料和星形聚合物的本发明的墨(颜料墨)和至少含有染料的墨(染料墨)来获得。该构成的成套墨不仅能够提供通过颜料墨获得的效果,还能够提供在用多种墨形成的图像之间耐渗色性特别优良的图像。本发明的成套墨特别适合用于喷墨记录中的成套墨,换言之,成套喷墨墨。本发明的成套墨进一步可以与除了上述颜料墨以外的任何其它构成的墨组合。此类墨的实例包括不含有任何星形聚合物的颜料墨和包含染料和颜料二者作为着色材料的墨。

[0079] 可引入至上述本发明墨中的任意一种组分能够用作形成染料墨的组分,所述染料墨在将染料用作着色材料的条件下形成成套墨。任意一种常规已知的染料可以用作染料,可以使用颜料和染料。

[0080] 在本发明中,还能够给出将贮存各墨的墨盒组合使用的以下各情况作为成套墨的实例:使用一体化贮存青色墨、品红色墨、黄色墨和黑色墨的墨盒的情况;和将一体化贮存青色墨、品红色墨和黄色墨的墨盒与贮存黑色墨的另一墨盒组合使用的情况。此外,在成套墨中组合使用多个独立墨盒的情况的具体实例包括:将各自贮存青色墨、品红色墨或黄色墨的独立墨盒与另一贮存黑色墨的墨盒组合使用的情况;将各自贮存黑色墨、浅青色墨或浅品红色墨的墨盒组合使用的情况;使用除了上述墨盒以外的贮存红色墨的单一墨盒的情况;使用除了上述墨盒以外的贮存绿色墨的单一墨盒的情况;和使用除了上述墨盒以外的贮存蓝色墨的单一墨盒的情况。当然,本发明不限于这些情况。

[0081] < 成套的墨和反应液 >

[0082] 本发明的墨优选与具有以下作用的反应液组合使用以作为成套的墨和反应液：在记录介质上与墨接触时，反应液增加在墨中颜料的平均粒径，即，使在墨中的颜料分散状态不稳定。具有额外高的图像浓度或额外高着色性的记录制品能够通过使用成套的墨和反应液进行记录来获得。下文中，描述用于本发明的反应液。

[0083] （反应试剂）

[0084] 用于具有增加墨中颜料平均粒径作用，即，使墨中颜料分散状态不稳定的反应液的化合物（反应试剂）例如多价金属离子或阳离子聚合物。任何该反应试剂与墨中颜料反应，从而发挥增加颜料平均粒径的作用，即，使颜料的分散状态不稳定。

[0085] 多价金属离子的具体实例包括：二价金属离子例如 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} ；和三价金属离子例如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Y^{3+} 。为了将多价金属离子引入反应液中，使用多价金属盐。多价金属盐是指由上述列举的各多价金属离子和键合该离子的阴离子形成的盐，其需要能溶于水中。用于形成盐的优选阴离子的实例包括 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 和 HCOO^- 。相对于反应液的总质量，反应液中多价金属离子的含量（质量%）优选 0.01 质量%以上至 10.0 质量%以下。

[0086] 阳离子聚合物的具体实例包括聚烯丙基胺、聚乙烯亚胺、表氯醇 / 二甲胺聚合物、聚二甲基二烯丙基氯化铵、双氰胺 / 二亚乙基三胺氯化铵缩合物和甲醛胍（guanidinium formaldehyde）缩合物。反应液中的阳离子聚合物的含量（质量%）优选 0.01 质量%以上至 10.0 质量%以下，相对于反应液的总质量。

[0087] （水性介质）

[0088] 用于本发明的反应液优选包含作为水与水溶性有机溶剂的混合介质的水性介质。优选将离子交换水（去离子水）用作水以代替包含各种离子的通用水。反应液中的水的含量（质量%）优选 25.0 质量%以上至 95.0 质量%以下，相对于反应液的总质量。此外，在反应液中的水溶性有机溶剂的含量（质量%）优选 5.0 质量%以上至 60.0 质量%以下，或更优选 5.0 质量%以上至 40.0 质量%以下，相对于反应液的总质量。能够引入上述墨中的任意一种溶剂可作用于反应液中的水溶性溶剂。

[0089] （其他组分）

[0090] 如果需要，可以将添加剂如表面活性剂、粘度改进剂、pH 调节剂、防腐剂或抗氧化剂进一步适当地共混至用于本发明的反应液中。起到渗透促进剂作用的表面活性剂的选择和添加量优选以使得抑制记录介质用反应液渗透性的适当方式来确定。此外，用于本发明的反应液更优选是无色的；所述反应液可以为使得反应液在与记录介质上的墨接触和混合时不改变墨的色调的浅色。此外，反应液在 25℃ 下的粘度优选调节至落入 1mPa · s 以上至 30mPa · s 以下的范围内。

[0091] （施涂反应液方法）

[0092] 施涂用于本发明的反应液至记录介质的方法例如如在墨的情况下使用喷墨记录系统的方法或用辊等施涂反应液至记录介质的方法。本发明中，特别优选施涂反应液以使得在记录介质可以包括至少施涂墨的区域。另外，施涂反应液和墨至记录介质的次序是随机的；特别优选在预先施涂反应液后施涂墨。

[0093] < 喷墨记录方法 >

[0094] 本发明的喷墨记录方法包括根据喷墨系统喷射墨以在记录介质上进行记录,其特征在于用于喷墨记录方法的墨是本发明的墨。用于本发明的喷墨记录方法的喷墨系统的实例包括涉及施加机械能至墨以喷射所述墨的记录方法,和涉及施加热能至墨以喷射所述墨的记录方法。涉及利用热能的喷墨记录方法可特别优选用于本发明。

[0095] < 喷墨记录设备 >

[0096] 本发明的喷墨记录设备包括用于贮存墨的墨贮存部和用于喷射墨的记录头,所述喷墨记录设备的特征在于,在所述墨贮存部中贮存的墨是本发明的墨。当喷墨记录设备是使得记录头通过施加热能至墨来喷射墨的设备时,能够特别获得额外显著的效果。

[0097] 下文中,描述喷墨记录设备的机构部的示意性构造。图 1 是喷墨记录设备的透视图。喷墨记录设备由以下部形成:进纸部、输送部、支座部、排纸部和清洁部,以及用于保护它们及给它们提供设计以实现各机构作用的外包装部 M7030。喷墨记录设备包括构成进纸部的进纸盘 M2060 和构成排纸部的排纸盘 M3160。进纸部、输送部、支座部、排纸部和清洁部并不特别限定,可以使用任何可用的机构。

[0098] < 记录头的构造 >

[0099] 描述记录头盒 H1000 的构造(参见图 2)。记录头盒 H1000 具有记录头 H1001、用于安装墨盒 H1900 的单元和用于从所述墨盒 H1900 供应墨至记录头的单元,记录头盒 H1000 可连接地或可拆卸地安装在支座上。

[0100] 图 2 是说明将墨盒 H1900 安装在记录头盒 H1000 上的方式的图。喷墨记录设备用例如七种墨形成图像。因此,对于七种颜色也独立地制备墨盒 H1900。另外,如图 2 所示,各墨盒从记录头盒 H1000 是可连接或可拆卸的。应注意:在将记录头盒 H1000 安装在支座上的状态下,墨盒 H1900 能够是安装的或拆卸的。

[0101] 喷墨记录设备并不限于记录头和墨盒是分开的设备,可以将记录头和墨盒一体化而不可分开的设备用作所述设备。此外,墨盒与待安装至支座上的记录头是可分开或不可分开地一体化,或可对于喷墨记录设备的固定点设置所述墨盒从而通过供墨构件如管供应墨至记录头。另外,当墨盒设置有利于施加优选的负压至记录头的结构时,例如可以采用以下构造:在墨盒的墨贮存部中设置吸收体,或墨盒具有柔性贮墨袋和弹簧部,所述弹簧部沿扩张所述袋内体积的方向施加偏置力(bias)至所述袋。另外,喷墨记录设备可以采用如上所述的该连续记录方式,或可为通过将记录元件排列在对应于记录介质整个宽度的范围而获得的行式打印机的形式。

[0102] 实施例

[0103] 下文中,将通过实施例和比较例更具体地描述本发明。应注意:在以下描述中,除非另有说明,否则术语“份”和“%”意思分别是指“质量份”和“质量%”。

[0104] 以下缩写意思是以下各化合物。

[0105] MEK: 甲乙酮

[0106] BzA: 丙烯酸苄基酯

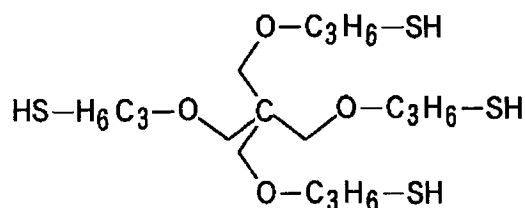
[0107] nBA: 丙烯酸正丁酯

[0108] AA: 丙烯酸

[0109] BzAm: N-苄基丙烯酰胺

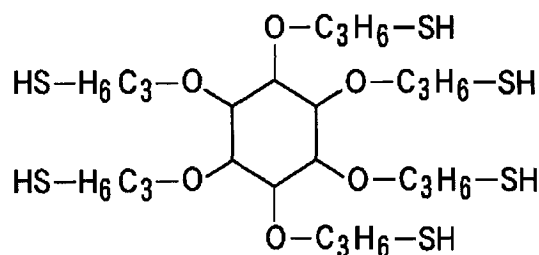
[0110] P-1M: Light Ester P-1M (KYOEISHA CHEMICAL Co., LTD. 制造)

- [0111] SA :NK Ester SA (Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. 制造)
- [0112] St :苯乙烯
- [0113] 2EHA :丙烯酸 2- 乙基己酯
- [0114] HEA :丙烯酸 2- 羟乙酯
- [0115] nBMA :甲基丙烯酸正丁酯
- [0116] tBMA :甲基丙烯酸叔丁酯
- [0117] MAA :甲基丙烯酸
- [0118] EGDMA :乙二醇二甲基丙烯酸酯
- [0119] BzMA :甲基丙烯酸苄酯
- [0120] PEMP :季戊四醇四 (3- 巯基丙酸酯)
- [0121] V-59 :2,2' - 偶氮二 (2- 甲基丁腈) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)
- [0122] PEG 1,000 :聚乙二醇 (平均分子量 = 1,000)
- [0123] AE 100 : 乙炔二醇环氧乙烷加合物 (acetylene glycol ethyleneoxide adduct) (由 Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. 制造) 9-BNN :9- 硼双环 [3.3.1] 壬烷 (9-borabicyclo[3,3,1]nonane)
- [0124] < 中心化合物的合成 >
- [0125] (合成例 1)
- [0126] 巯基化合物 S1 根据日本专利申请特开 2005-213679 中描述的实施例 4 来合成。具体而言,将 29.6g (0.1mol) 季戊四醇四烯丙基醚在甲醇中的溶液 200g 和 2.4mg (0.02mmol) 9-BNN 投入具有容积 300mL 的高压釜中,并将系统中的空气用氮气置换。
- [0127] 然后,将 23.9g (0.7mol) 硫化氢引入系统中,并将所得混合物进行反应 5 小时,同时将系统中的温度保持在 20℃。反应后,将所得物在减压下浓缩。结果,获得以下四官能巯基化合物 S1。
- [0128]



- [0129] (合成例 2)
- [0130] 巯基化合物 S2 根据日本专利申请特开 S63-162640 中描述的实施例 1 来合成。具体而言,将 18.0g (0.1mol) 肌醇、7.7g 四甲基溴化铵和 25.0g (0.3mol) 48% 氢氧化钠水溶液投入具有容积 300mL 的高压釜中,并将混合物在 90℃ 下搅拌 1 小时。然后,将 23.0g (0.3mol) 烯丙基氯引入系统中,并将所得混合物进行反应 4 小时,同时将系统中的温度保持在 90℃。其后,将 25.0g 的 48% 氢氧化钠水溶液进一步添加至所得物,并将混合物搅拌 1 小时。然后,将 23.0g 烯丙基氯引入系统中,将所得混合物进行反应 4 小时。反应后,将有机组分使用己烷萃取,然后在减压下干燥。结果,获得肌醇六烯丙基醚。其后,除了将在合成例 1 中的季戊四醇四烯丙基醚变为肌醇六烯丙基醚以外,以下六官能巯基化合物 S2 以与合成例 1 相同的方式获得。

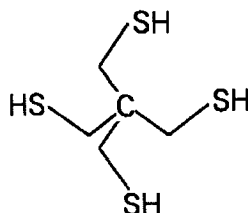
[0131]



[0132] (合成例 3)

[0133] 如下描述合成巯基化合物 S 3。首先,将 100g 甲苯、13.6g (0.1mol) 季戊四醇、10g 二甲基甲酰胺 (DMF) 和 119g (1mol) 亚硫酰氯投入圆底烧瓶中,然后将所述烧瓶加热至 80℃。结果,获得 2,2-二-(甲基氯)-1,3-二氯丙烷 (DMCDCM)。将离子交换水加入至反应液中,以使得未反应物、DMF 和亚硫酰氯使用离子交换水萃取。此外,仅将甲苯相使用分液漏斗取至圆底烧瓶中,并将甲苯使用蒸发器去除,以使 DMCDCM 纯化。其后,将 28.9g (0.1mol) DMCDCM 在室温下溶于 100g 四氢呋喃中,并将 7.6g 硫脲加入至溶液。在将混合物搅拌 1 小时后,100mL 1N 氢氧化钠水溶液加入至混合物。结果,获得以下四官能巯基化合物 S3。

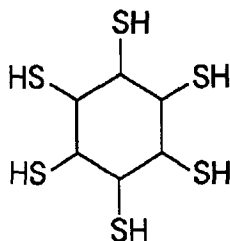
[0134]



[0135] (合成例 4)

[0136] 除了使用 29.1g (0.1mol) 1,2,3,4,5,6-六氯环己烷代替 DMCDCM 以外,与上述在 DMCDCM 纯化后巯基化合物 S3 的合成方法中的反应途径相同的反应途径进行反应。结果,获得以下六官能巯基化合物 S4。

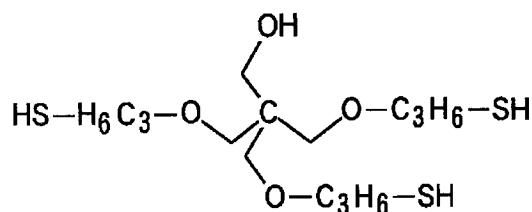
[0137]



[0138] (合成例 5)

[0139] 除了将合成巯基化合物 S1 方法中的季戊四醇四烯丙基醚变为季戊四醇三烯丙基醚以外,与合成例 1 相同的方式获得以下三官能巯基化合物 S5。

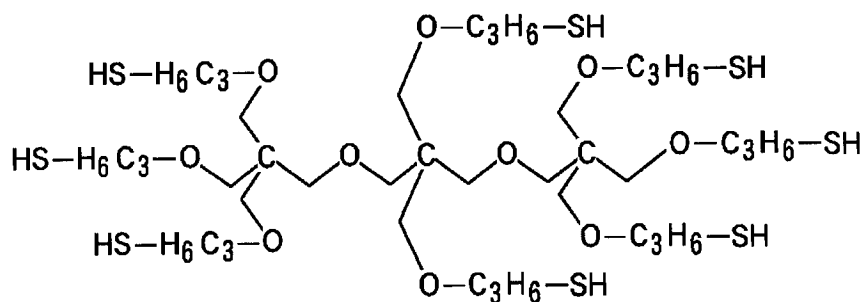
[0140]



[0141] (合成例 6)

[0142] 除了将巯基化合物 S2 合成方法中的肌醇变为三季戊四醇以外, 以与合成例 2 相同的方式获得以下八官能巯基化合物 S6。

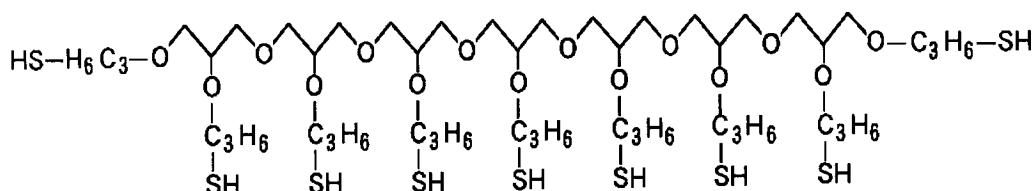
[0143]



[0144] (合成例 7)

[0145] 除了将巯基化合物 S2 合成方法中的肌醇变为聚甘油 (polyglycerin) #500 (甘油七聚物, SAKAMOTO YAKUHIKOGYO CO., LTD. 制造) 以外, 以与合成例 2 相同的方式获得以下九官能巯基化合物 S7。

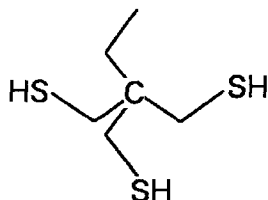
[0146]



[0147] (合成例 8)

[0148] 除了将巯基化合物 S3 合成方法中的季戊四醇变为三羟甲基丙烷以外, 以与合成例 3 相同的方式获得以下三官能巯基化合物 S8。

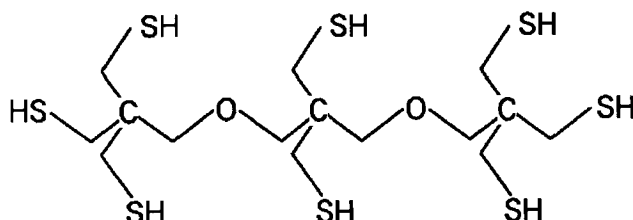
[0149]



[0150] (合成例 9)

[0151] 除了将巯基化合物 S3 合成方法中的季戊四醇变为三季戊四醇以外, 以与合成例 3 相同的方式获得以下八官能巯基化合物 S9。

[0152]



[0153] < 制备聚合物水性溶液 >

[0154] (聚合物 1 至 5)

[0155] 首先, 将 90 份 MEK 投入设置有搅拌设备、氮气导管、回流冷凝器和温度计的烧瓶中, 并将烧瓶中的温度在氮气气氛下升至 80℃。接着, 将通过混合 65 份 BzA、20 份 nBA、15

份 AA 和 10 份作为用作星形聚合物中心骨架的中心化合物的四官能巯基化合物 S1 制备的溶液经过 2 小时滴入烧瓶中。同时,将通过将 0.3 份 V-59 溶于 10 份 MEK 中制备的聚合引发剂溶液经过 3 小时滴入烧瓶中。聚合引发剂溶液的滴加在包含四官能巯基化合物 S1 的混合溶液滴加开始的同一时刻开始。此外,聚合引发剂溶液滴加完成(滴加开始后 3 小时)后,将混合物连续进行反应 2 小时。

[0156] 如此获得的作为星形聚合物的聚合物 1 的分子量通过使用聚苯乙烯作为标准物质和四氢呋喃作为溶剂,利用设置有差示折光计的凝胶渗透色谱(由 TOSOH CORPORATION 制造)来测量。聚合物具有数均分子量 M_n 为 4,000、重均分子量 M_w 为 5,200 和分子量分布 M_w/M_n 为 1.30。应注意:六条臂至中心骨架的键合通过用拉曼光谱仪(JASCO Corporation 制造)确定巯基(S-H 键)吸收($2,570\text{cm}^{-1}$ 附近)的消失来确定。由此获得的聚合物 1 具有酸值 106mgKOH/g 。将相应于聚合物 1 酸值的等摩尔量的 KOH 和适量水加入至所述聚合物在 MEK 中的溶液中,并搅拌该混合物。其后,在减压条件下除去 MEK,将水添加至剩余物中。因此,获得 25%的聚合物水溶液 1。

[0157] 在使用与聚合物 1 的那些组成相同的单体同时,除了改变中心化合物及其比例以外,通过以与聚合物 1 的合成方法相同的方法各自合成具有不同中心骨架的聚合物 2 至 4。以下表 1 集中示出聚合物 1 至 4 的各物理性质。

[0158] 表 1

[0159]

	聚合物 1	聚合物 2	聚合物 3	聚合物 4
巯基化合物	S1:10 份	S2:15 份	S3:6 份	S4:7 份
聚合物结构	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$	$R_2-(X-S-R_2')_{n2}$	$R_1-(S-R_1')_{n1}$
臂数	4	6	4	6
数均分子量 (Mn)	4,000	4,000	4,000	3,900
重均分子量 (Mw)	5,200	5,000	5,200	5,000
分子量分布 [Mw/Mn]	1.30	1.25	1.30	1.28
酸值 [mgKOH/g]	106	102	110	109

[0160] (聚合物 5 和 6)

[0161] 在使用与聚合物 1 的那些组成相同的单体和使用与聚合物 1 中相同的中心化合物的同时,除了改变中心化合物的比例以外,通过以与聚合物 1 的合成方法相同的方法各自

合成具有不同数均分子量的聚合物 5 和 6。以下表 2 集中示出聚合物 5 和 6 的各物理性质。

[0162] 表 2

[0163]

	聚合物 5	聚合物 6
巯基化合物	S1 :4.5 份	S1 :4 份
聚合物结构	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$
臂数	4	4
数均分子量 (Mn)	10,000	11,000
重均分子量 (Mw)	13,000	15,000
分子量分布 [Mw/Mn]	1.30	1.36
酸值 [mgKOH/g]	112	112

[0164] (聚合物 7 和 8)

[0165] 在使用与聚合物 3 的那些组成相同的单体和使用与聚合物 3 中相同的中心化合物的同时,除了改变中心化合物的比例以外,通过以与聚合物 3 的合成方法相同的方法各自合成具有不同数均分子量的聚合物 7 和 8。以下表 3 集中示出聚合物 7 和 8 的各物理性质。

[0166] 表 3

[0167]

	聚合物 7	聚合物 8
巯基化合物	S3 :2.5 份	S3 :2 份
聚合物结构	$R_2-(X-S-R_2')_{n2}$	$R_2-(X-S-R_2')_{n2}$
臂数	4	4
数均分子量 (Mn)	10,000	11,000
重均分子量 (Mw)	13,000	15,000
分子量分布 [Mw/Mn]	1.30	1.36
酸值 [mgKOH/g]	114	115

[0168] (聚合物 9 和 10)

[0169] 在使用与聚合物 1 的那些组成相同的单体同时,除了改变中心化合物及其比例以外,通过以与聚合物 1 的合成方法相同的方法各自合成具有不同数均分子量的聚合物 9 和 10。以下表 4 集中示出聚合物 9 和 10 的各物理性质。

[0170] 表 4

[0171]

	聚合物 9	聚合物 10
巯基化合物	S5 :35 份	S5 :40 份
聚合物结构	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$
臂数	3	3
数均分子量 (Mn)	1, 000	900
重均分子量 (Mw)	1, 300	1, 200
分子量分布 [Mw/Mn]	1. 30	1. 33
酸值 [mgKOH/g]	87	84

[0172] (聚合物 11 和 12)

[0173] 在使用与聚合物 3 的那些组成相同的单体同时,除了改变中心化合物及其比例以外,通过以与聚合物 3 的合成方法相同的方法各自合成具有不同数均分子量的聚合物 11 和 12。以下表 5 集中示出聚合物 11 和 12 的各物理性质。

[0174] 表 5

[0175]

	聚合物 11	聚合物 12
巯基化合物	S8 :22 份	S8 :25 份
聚合物结构	$R_2-(X-S-R_2')_{n2}$	$R_2-(X-S-R_2')_{n2}$
臂数	3	3
数均分子量 (Mn)	1, 000	900
重均分子量 (Mw)	1, 300	1, 200
分子量分布 [Mw/Mn]	1. 30	1. 33
酸值 [mgKOH/g]	97	94

[0176] (聚合物 13 至 15)

[0177] 在使用与聚合物 1 的那些组成相同的单体同时,除了改变中心化合物及其比例以外,通过以与聚合物 1 的合成方法相同的方法各自合成具有不同臂数的聚合物 13 至 15。以下表 6 集中示出聚合物 13 至 15 的各物理性质。

[0178] 表 6
[0179]

	聚合物 13	聚合物 14	聚合物 15
巯基化合物	S5 :8 份	S6 :23 份	S7 :28 份
聚合物结构	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$
臂数	3	8	9
数均分子量 (Mn)	4, 000	4, 100	4, 200
重均分子量 (Mw)	5, 600	5, 500	6, 200
分子量分布 [Mw/Mn]	1. 40	1. 34	1. 48
酸值 [mgKOH/g]	108	95	91

[0180] (聚合物 16 和 17)

[0181] 在使用与聚合物 3 的那些组成相同的单体同时,除了改变中心化合物及其比例以外,通过以与聚合物 3 的合成方法相同的方法各自合成具有不同臂数的聚合物 16 和 17。以

下表 7 集中示出聚合物 16 和 17 的各物理性质。

[0182] 表 7

[0183]

	聚合物 16	聚合物 17
巯基化合物	S8 :5.5 份	S9 :14 份
聚合物结构	$R_2-(X-S-R_2')_{n2}$	$R_2-(X-S-R_2')_{n2}$
臂数	3	8
数均分子量 (Mn)	4,100	4,200
重均分子量 (Mw)	5,600	5,600
分子量分布 [Mw/Mn]	1.37	1.33
酸值 [mgKOH/g]	111	103

[0184] (聚合物 18 至 20)

[0185] 在使用与聚合物 1 相同的中心化合物同时,除了如下表所示改变待使用单体以外,通过以与聚合物 1 的合成方法相同的方法各自合成具有不同组成的聚合物 18 至 20。以下表 8 集中示出聚合物 18 至 20 的各物理性质。应注意:以下表 8 还示出在前述中合成的聚合物 1 的各物理性质。

[0186] 表 8

[0187]

	聚合物 1	聚合物 18	聚合物 19	聚合物 20
待共聚单体	BzA/nBA/ AA	BzAm/nBA/ P-1M	BzAm/nBA /SA	BzAm/nBA/ AA
组成分数 (质量分数)	65/20/15	56/17/27	41/11/48	65/20/15
巯基化合物	S1 :10 份	S1 :10 份	S1 :10 份	S1 :10 份
聚合物结构	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$
臂数	4	4	4	4
数均分子量 (Mn)	4,000	4,000	4,100	4,300
重均分子量 (Mw)	5,200	5,600	5,700	6,400

分子量分布 [Mw/Mn]	1.30	1.40	1.39	1.49
酸值 [mgKOH/g]	106	107	106	106

[0188] (聚合物 21)

[0189] 在使用与聚合物 15 相同的中心化合物同时,除了如下表所示改变待使用单体以外,通过以与聚合物 15 的合成方法相同的方法合成具有不同组成的聚合物 21。以下表 9 集中示出聚合物 21 的各物理性质。

[0190] 表 9

[0191]

	聚合物 15	聚合物 21
待共聚单体	BzA/nBA/AA	BzAm/nBA/P-1M
组成分数 (质量分数)	65/20/15	56/17/27
巯基化合物	S7 :28 份	S7 :28 份
聚合物结构	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$
臂数	9	9
数均分子量 (Mn)	4,200	4,300
重均分子量 (Mw)	6,200	6,500
分子量分布 [Mw/Mn]	1.48	1.51
酸值 [mgKOH/g]	91	92

[0192] (聚合物 22)

[0193] 在使用与聚合物 21 相同的单体和中心化合物同时,除了如下表所示改变中心化合物的比例以外,通过以与聚合物 21 的合成方法相同的方法合成具有不同数均分子量的聚合物 22。以下表 10 集中示出聚合物 22 的各物理性质。

[0194] 表 10

[0195]

	聚合物 22
巯基化合物	S7 :10
聚合物结构	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$

臂数	9
数均分子量 (Mn)	12, 000
重均分子量 (Mw)	18, 000
分子量分布 [Mw/Mn]	1. 50
酸值 [mgKOH/g]	107

[0196] (聚合物 23 至 28)

[0197] 除了如以下表 11 所示改变聚合物 1 的待共聚单体的组成分数(质量分数)以外, 通过以与聚合物 1 的合成方法相同的方法各自合成具有不同酸值的聚合物 23 至 28。以下表 11 集中示出聚合物 23 至 28 的各物理性质。应注意:以下表 11 还示出在前述中合成的聚合物 1 的各物理性质。

[0198]

表 11

	聚合物						
	1	23	24	25	26	27	28
待共聚单体	BzA/nB A/AA	BzA/nB A/AA	BzA/nB A/AA	BzA/nB A/AA	BzA/nB A/AA	BzA/nBA /AA	BzA/nBA/A A
组成分数 (质量分数)	65/20/1 5	76/20/4	73.5/20/ 6.5	73.4/20/ 6.6	60.2/20/ 19.8	60/20/20	47/20/33
硫化化合物	S1:10 份	S1:10 份	S1:10 份	S1:10 份	S1:10 份	S1:10 份	S1:10 份
聚合物结构	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$						
臂数	4	4	4	4	4	4	4
数均分子量 (Mn)	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
重均分子量 (Mw)	5,200	5,200	5,200	5,200	5,200	5,200	5,200
分子量分布 [Mw/Mn]	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
酸值 [mgKOH/g]	106	30	49	50	150	151	250

[0199] (聚合物 29 至 32)

[0200] 除了如以下表 12 所示改变聚合物 1 的待共聚单体的组成分数 (质量分数) 和中

心化合物比例以外,通过以与聚合物 1 的合成方法相同的方法各自合成具有不同比例芳族单体的聚合物 29 至 32。以下表 12 集中示出聚合物 29 至 32 的各物理性质。应注意:以下表 12 还示出在所述中合成的聚合物 1 的各物理性质。

[0201]

表12

	聚 合 物				
	1	29	30	31	32
待共聚单体	BzA/nBA/ AA	BzA/nBA/ AA	BzA/nBA/ AA	BzA/AA	BzA/AA
组成分数(质量分数)	65/20/15	32/53/15	33/52/15	93/7	93/7
硫化化合物	S1: 10 份	S1: 10 份	S1: 10 份	S1: 10 份	S1: 8 份
聚合物结构	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$				
臂数	4	4	4	4	4
数均分子量(Mn)	4,000	4,000	4,000	4,000	4,300
重均分子量(Mw)	5,200	5,200	5,200	5,200	5,600
分子量分布[Mw/Mn]	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
酸值[mgKOH/g]	106	106	106	50	51
芳族单体相对于星形聚合物的 质量分数 [%]	59	29	30	85	86

[0202] (聚合物 33 和 34)

[0203] 除了如以下表 13 所示改变聚合物 1 的待共聚单体的组成分数（质量分数）和中

心化合物比例以外,通过以与聚合物 1 的合成方法相同的方法各自合成相对于臂具有不同质量分数的芳族单体和酸单体的聚合物 33 和 34。以下表 13 集中示出聚合物 33 和 34 的各物理性质。应注意:以下表 13 还示出再前述中合成的聚合物 1 的各物理性质。

[0204]

表 13

	聚合物		
	1	33	34
待共聚单体	BzA/nBA/AA	BzA/nBA/AA	BzA/nBA/AA
组成分数(质量分数)	65/20/15	32/61/7	33/60/7
硫化化合物	S1: 10 份	S1: 8 份	S1: 10 份
聚合物结构	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$		
臂数	4	4	4
数均分子量(Mn)	4,000	4,300	4,000
重均分子量(Mw)	5,200	5,600	5,200
分子量分布[Mw/Mn]	1.30	1.30	1.30
酸值[mgKOH/g]	106	51	50
芳族单体相对于星形聚合物的质量分数 [%]	59	30	30
芳族单体和酸单体相对于臂的质量分数 [%]	80	39	40

[0205] (聚合物 35)

[0206] 聚合物 35 为用于本发明参考例的星形聚合物。除了将聚合物 1 的中心化合物 1 变为 PEMP 以外,以与聚合物 1 的合成方法相同的方法合成在中心骨架和各臂之间的成键模

式不同于聚合物 1 的聚合物 35。以下表 14 集中示出聚合物 35 的各物理性质。

[0207] 表 14

[0208]

	聚合物 35
巯基化合物	PEMP :12 份
聚合物结构	$R-(O-CO-X-S-R')_n$
臂数	4
数均分子量 (Mn)	4,000
重均分子量 (Mw)	5,100
分子量分布 [Mw/Mn]	1.28
酸值 [mgKOH/g]	104

[0209] (聚合物 36)

[0210] 聚合物 36 为用于本发明参考例的星形聚合物。为了简便,将该聚合物描述为具有通式 (3) 结构的星形聚合物,但是其不满足本发明的 R_3' 的条件。该单体在其共聚物链中不含有任何芳族(甲基)丙烯酸酯或芳族(甲基)丙烯酰胺作为单体。除了将作为聚合物 1 的芳族(甲基)丙烯酸酯单体的 B zMA 变为不是芳族(甲基)丙烯酸酯单体的 St 以外,以与聚合物 1 中相同的方式合成聚合物 36。以下表 15 集中示出聚合物 36 的各物理性质。

[0211] 表 15

[0212]

	聚合物 36
巯基化合物	S1 :10 份
聚合物结构	$R_3-(O-X-S-R_3')_{n3}$
臂数	4
数均分子量 (Mn)	4,000
重均分子量 (Mw)	5,200
分子量分布 [Mw/Mn]	1.30
酸值 [mgKOH/g]	106

[0213] (聚合物 37)

[0214] 聚合物 37 为用于本发明比较例的星形聚合物。在该聚合物中,形成星形聚合物的

各共聚物链不是由芳族（甲基）丙烯酸酯或芳族（甲基）丙烯酰胺和酸单体或其盐形成。根据日本专利申请特开 2001-40256 的实施例 1 中描述的方法生产所述聚合物。中心化合物为三羟基苯，形成各臂的单体为环氧乙烷，臂数为 3。以下表 16 集中示出聚合物 37 的各物理性质。

[0215] 表 16

[0216]

	聚合物 37
臂数	3
数均分子量 (Mn)	2,500
重均分子量 (Mw)	3,500
分子量分布 [Mw/Mn]	1.40
酸值 [mgKOH/g]	0

[0217] （聚合物 38）

[0218] 聚合物 38 为用于本发明比较例的星形聚合物。在该聚合物中，形成星形聚合物的各共聚物链不是由芳族（甲基）丙烯酸酯或芳族（甲基）丙烯酰胺和酸单体或其盐形成。根据日本专利申请特开 2001-40256 的实施例 15 中描述的方法生产所述聚合物。中心化合物为 TMMP，形成各臂的单体为 N,N-二甲基丙烯酰胺，臂数为 3。以下表 17 集中示出聚合物 38 的各物理性质。

[0219] 表 17

[0220]

	聚合物 38
臂数	3
数均分子量 (Mn)	1,000
重均分子量 (Mw)	1,500
分子量分布 [Mw/Mn]	1.5
酸值 [mgKOH/g]	0

[0221] （聚合物 39）

[0222] 聚合物 39 为用于本发明比较例的星形聚合物。在该聚合物中，形成星形聚合物的各共聚物链不是由芳族（甲基）丙烯酸酯或芳族（甲基）丙烯酰胺和酸单体或其盐形成。根据日本专利申请特开 H09-249709 的参考例 1 中描述的方法生产所述聚合物。中心化合物和其组成分数为 9 份 PEMG，形成各臂的单体和它们的组成分数如下：50 份 nBA、40 份 2EHA 和 10 份 HEA，臂数为 4。以下表 18 集中示出聚合物 39 的各物理性质。

[0223] 表 18

[0224]

	聚合物 39
臂数	3
数均分子量 (Mn)	4,500
重均分子量 (Mw)	6,800
分子量分布 [Mw/Mn]	1.51
酸值 [mgKOH/g]	0

[0225] (聚合物 40)

[0226] 聚合物为用于本发明比较例的聚合物,虽然原料包含星形聚合物,但合成聚合物 40 不是星形聚合物。换言之,形成用于本发明的此类星形聚合物的各共聚物链不是由芳族(甲基)丙烯酸酯或芳族(甲基)丙烯酰胺和酸单体或其盐形成。根据日本专利申请特开 S59-124922 的生产例 1 中描述的方法生产所述聚合物。通过以下步骤合成的聚合物不是星形聚合物:作为星形聚合物的季戊四醇聚合物分子与异佛尔酮型异氰酸酯交联,并将邻苯二甲酸酐加成至季戊四醇聚合物的羟基。以下表 19 集中示出聚合物 40 的各物理性质。

[0227] 表 19

[0228]

	聚合物 40
臂数	4
数均分子量 (Mn)	1,100
重均分子量 (Mw)	2,400
分子量分布 [Mw/Mn]	2.18
酸值 [mgKOH/g]	20

[0229] (聚合物 41)

[0230] 聚合物 41 为用于本发明比较例的星形聚合物。该星形聚合物不具有任何能被分离的中心骨架,形成星形聚合物的各共聚物链不是由任何芳族(甲基)丙烯酸酯或芳族(甲基)丙烯酰胺形成。根据日本专利申请特开 2000-169771 中描述的合成星形聚合物 1 的方法生产所述聚合物。形成各臂的单体为 nBMA 和 MAA,其均不为芳族(甲基)丙烯酸酯或芳族(甲基)丙烯酰胺。此星形聚合物通过交联连接至各臂一末端的 EGDMA 来获得。形成各臂的单体和它们的组成分数如下:69 份 nBMA、17 份 MAA 和 14 份 EGDMA。臂数不能唯一确定,这是因为臂数不能控制且具有分布。以下表 20 集中示出聚合物 41 的各物理性质。

[0231] 表 20

[0232]

	聚合物 41
臂数	不可控
数均分子量 (Mn)	20,000
重均分子量 (Mw)	28,000
分子量分布 [Mw/Mn]	1.40
酸值 [mgKOH/g]	1,100

[0233] (聚合物 42)

[0234] 聚合物 42 为用于本发明比较例的星形聚合物。该星形聚合物不具有硫原子 (各通式 (1) 至 (3) 中的 S), 而硫原子对于具有通过本发明的通式 (1) 至 (3) 的任意之一表示的结构星形聚合物是必要的。此外, 聚合物 42 不具有任何可被分离的中心骨架。如在聚合物 41 的情况下, 将在日本专利申请特开 2000-169771 中描述的合成星形聚合物 1 的方法用于合成所述聚合物, 形成各臂的单体如以下表 21 所示。在以下表 21 中符号 " BzMA/nBMA/MAA " 显示三种单体随机设置。此外, 在表中的符号 " //EGDMA " 显示 EGDMA 作为嵌段共聚至各臂的一端。在日本专利申请特开 2000-169771 中, 芳族 (甲基) 丙烯酸酯或芳族 (甲基) 丙烯酰胺都不包括于形成各臂的单体中。然而, 描述其中共聚作为芳族 (甲基) 丙烯酸酯的 BzMA 的情况以易于性能比较。以下表 21 示出聚合物 42 的各物理性质。

[0235] 表 21

[0236]

	聚合物 42
待共聚单体	BzMA/nBMA/MAA//EGDMA
组成分数 (质量分数)	65/6/15//14
臂数	不可控
数均分子量 (Mn)	7,000
重均分子量 (Mw)	9,000
分子量分布 [Mw/Mn]	1.29
酸值 [mgKOH/g]	98

[0237] (聚合物 43)

[0238] 聚合物 43 为用于本发明比较例的线性聚合物。所述聚合物通过活性阴离子聚合来获得。合成参考在由 Society of PolymerScience 编辑的 Synthesis and Reaction of

Polymer(1)Synthesisof Addition Polymer,“New Polymer Experiment 2”中描述的方法来进行。所述线性聚合物的单体如以下表 22 中所示。在聚合时,采用的实验设备和实验步骤是由 Society of Polymer Science 编辑的 Synthesis and Reaction of Polymer(1) Synthesis ofAddition Polymer,“New Polymer Experiment 2”的第 212 页上描述的实验例 2.4.1 的那些。聚合通过使用 100 份甲苯作为溶剂和 2 份叔丁基锂 / 三丁基铝作为引发剂在温度 -78℃下来进行,反应时间为 24 小时。反应后,将盐酸 / 甲醇加入至所得物以进行终止反应。终止反应的同时,使 tBMA 进行水解反应从而变为 MAA。其后,将过量的己烷加入至所得物中以使聚合物沉降。然后,在真空中干燥所述聚合物。将相应于所述聚合物酸值的等摩尔量的 KOH 和适量水加入至聚合物中。因此,获得 25%的聚合物 43 水溶液。以下表 22 示出聚合物 43 的各物理性质。

[0239] 表 22

[0240]

	聚合物 43
待共聚单体	BzMA/nBMA/tBMA
组成分数 (质量分数)	63/20/17
数均分子量 (Mn)	4, 000
重均分子量 (Mw)	4, 800
分子量分布 [Mw/Mn]	1. 20
酸值 [mgKOH/g]	98

[0241] < 颜料分散液的制备 >

[0242] (黑色颜料分散液的制备)

[0243] 聚合物 120 份

[0244] 2- 吡咯烷酮 10 份

[0245] 离子交换水 55 份

[0246] 将上述组分混合,并将该混合物在水浴中加热至 70℃。然后,搅拌混合物以使树脂组分完全溶解。然后,将 15 份炭黑 (NIPex 180IQ ;由 Degussa Co. 制造) 添加至所得溶液中,将内容物进行预混合 30 分钟。其后,将所得物在以下条件下进行分散处理。因此,获得黑色颜料分散液 1。

[0247] 分散机 :超高压均化器 NM2-L200AR(YOSHIDA KIKAI CO. , LTD. 制造)

[0248] 处理压力 :150MPa

[0249] 处理路径 :10 路径

[0250] 此外,除了使用各聚合物 2 至 43 代替黑色颜料分散液 1 的聚合物 1 之外,以与黑色颜料分散液 1 相同的方式各自生产黑色颜料分散液 2 至 43。

[0251] (青色颜料分散液的制备)

[0252] 聚合物 1 20 份

[0253] 2-吡咯烷酮 10 份

[0254] 离子交换水 55 份

[0255] 将上述组分混合,并将该混合物在水浴中加热至 70℃以使树脂组分完全溶解。然后,将 15 份青色颜料(IRGALITE Blue8700 ;Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造)添加至所得溶液中,将内容物进行预混合 30 分钟。其后,将所得物在以下条件下进行分散处理。因此,获得青色颜料分散液。

[0256] 分散机:珠磨机 UAM-015(商品名)(KOTOBUKI INDUSTRIESCO., LTD. 制造)

[0257] 使用的珠:具有直径 0.05mm 的氧化锆珠

[0258] 珠的填充率:70%(以堆积比重计)

[0259] 转子的旋转数:42.1Hz

[0260] (品红色颜料分散液的制备)

[0261] 除了将在青色颜料分散液中的颜料由青色颜料改变为品红色颜料(CROMOPHTAL Pink PT ;Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造)以外,与上述青色颜料分散液相同的方式制备品红色颜料分散液。

[0262] (黄色颜料分散液的制备)

[0263] 除了将在青色颜料分散液中的颜料由青色颜料改变为黄色颜料(IRGALITE Yellow GS ;Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造)之外,与上述青色颜料分散液相同的方式制备黄色颜料分散液。

[0264] < 墨的制备 >

[0265] (黑色墨的制备)

[0266] 黑色墨 1 通过混合包括上述黑色颜料分散液 1 的以下各组分获得。

[0267] 黑色颜料分散液 1(5 份,以颜料浓度计) 33 份

[0268] 甘油 10 份

[0269] 乙二醇 5 份

[0270] PEG 1,000 5 份

[0271] AE 100 0.5part

[0272] 离子交换水 46.5 份

[0273] 此外,除了使用各黑色颜料分散液 2 至 43 代替黑色墨 1 的黑色颜料分散液 1 以外,与黑色墨 1 相同的方式各自制备黑色墨 2 至 43。

[0274] (青色墨的制备)

[0275] 除了将在黑色墨 1 中的黑色颜料分散液 1 改变为青色颜料分散液以外,与黑色墨 1 相同的方式制备青色墨。

[0276] (品红色墨的制备)

[0277] 除了将在黑色墨 1 中的黑色颜料分散液 1 改变为品红色颜料分散液之外,与黑色墨 1 相同的方式制备品红色墨。

[0278] (黄色墨的制备)

[0279] 除了将在黑色墨 1 中的黑色颜料分散液 1 改变为黄色颜料分散液以外,与黑色墨 1 相同的方式制备黄色墨。

[0280] (黑色墨的评价)

[0281] (光学浓度)

[0282] 将前述获得的各黑色墨放入墨盒中,将所述墨盒安装在喷墨记录设备 PIXUS iP4300(Canon Inc. 制造)上。然后,在佳能普通白纸(Canon Plain Paper White) SW-101(Canon Inc. 制造)上记录具有 100%记录任务的实心图像,同时设定所述设备的记录模式为普通纸/标准模式。因此,生产记录制品。将所得记录制品通过测量在实心图像部分中的光学浓度 OD_1 来评价其光学浓度。光学浓度利用反射浓度计 RD-19I(Gretag Macbeth Co. 制造)来测量。用于光学浓度的评价标准如下所述。表 23 示出评价的结果。

[0283] A : $1.5 < OD_1$

[0284] B : $1.4 < OD_1 \leq 1.5$

[0285] C : $1.2 < OD_1 \leq 1.4$

[0286] D : $1.0 < OD_1 \leq 1.2$

[0287] E : $OD_1 \leq 1.0$ 或实心图像模糊(发生喷射不良)。

[0288] (字符质量)

[0289] 将前述获得的各黑色墨放入墨盒中,将所述墨盒和 BCI-7e 黄色墨(Canon Inc. 制造)作为染料墨安装在喷墨记录设备 PIXUSiP4300(Canon Inc. 制造)上。然后,在佳能普通白纸 SW-101(Canon Inc. 制造)上生产以下记录制品:在使用染料墨形成的实心图像上利用黑色墨记录字符,同时将所述设备的记录模式设定为普通纸/标准模式。将所得记录制品通过测量在字符部分中的凹凸不齐值(raggedness value)Rag 来评价其耐渗色性。用图像评价设备 Personal IAS(由 QEA 制造)测量凹凸不齐值。用于耐渗色性的评价标准如下所述。表 23 示出评价结果。

[0290] A : Rag < 10

[0291] B : $10 \leq \text{Rag} < 15$

[0292] C : $15 \leq \text{Rag} < 20$

[0293] D : $20 \leq \text{Rag} < 30$

[0294] E : Rag ≤ 30 或文字模糊(发生喷射不良)。

[0295] (贮存后的光学浓度)

[0296] 将在前述中获得的各黑色墨贮存在具有温度 60℃的恒温槽中 1 周。其后,将墨冷却至室温,然后通过用于上述光学浓度评价方法相同的评价方法基于与用于上述光学浓度评价标准相同的评价标准来评价其贮存稳定性。表 23 示出评价结果。

[0297] (贮存后的字符质量)

[0298] 将在前述中获得的各黑色墨贮存在具有温度 60℃的恒温槽中 1 周。其后,将墨冷却至室温,然后通过用于上述字符质量评价方法相同的评价方法基于与用于上述字符质量评价标准相同的评价标准来评价其贮存稳定性。表 23 示出评价的结果。

[0299] 在上述四种评价项目中,将评价标准 A 至 C 定义为可接受的水平,将评价标准 D 和 E 定义为不可接受的水平。

[0300] 表 23-1

[0301]

	黑色墨 编号	墨中聚 合物	光学浓 度	字将质 量	贮存后光 学浓度	贮存后字 符质量
实施例 1	1	1	A	A	A	A
实施例 2	2	2	A	A	A	A
实施例 3	3	3	A	A	A	B
实施例 4	4	4	A	A	B	B
实施例 5	5	5	A	A	A	A
实施例 6	6	6	B	A	B	A
实施例 7	7	7	A	A	A	B
实施例 8	8	8	B	A	B	B
实施例 9	9	9	A	A	A	A
实施例 10	10	10	B	B	B	B
实施例 11	11	11	A	A	B	A
实施例 12	12	12	B	B	B	B
实施例 13	13	13	A	A	A	A
实施例 14	14	14	A	A	A	A
实施例 15	15	15	A	B	A	B
实施例 16	16	16	A	A	A	B
实施例 17	17	17	A	A	A	B
实施例 18	18	18	C	B	C	B
实施例 19	19	19	B	B	B	C
实施例 20	20	20	A	B	A	B
实施例 21	21	21	C	B	C	C
实施例 22	22	22	C	C	C	C

实施例 23	23	23	A	A	C	B
实施例 24	24	24	A	A	B	B
实施例 25	25	25	A	A	A	A
实施例 26	26	26	A	A	A	A
实施例 27	27	27	A	A	B	B
实施例 28	28	28	B	B	B	B
实施例 29	29	29	A	A	C	C
实施例 30	30	30	A	A	A	A
实施例 31	31	31	A	A	A	A
实施例 32	32	32	B	B	B	B
实施例 33	33	33	A	A	C	C
实施例 34	34	34	A	A	A	A

[0302] 表 23-2

[0303]

	黑色 墨编 号	墨中 聚合 物	光学 浓度	字符 质量	贮存 后光 学浓 度	贮存 后字 符质 量
参考例 1	35	35	A	A	C	C
比较例 1	36	36	D	E	E	E
比较例 2	37	37	E	E	E	E
比较例 3	38	38	E	E	E	E
比较例 4	39	39	-(*)	-(*)	-(*)	-(*)
比较例 5	40	40	E	E	E	E
比较例 6	41	41	E	E	E	E

比较例 7	42	42	E	D	E	E
比较例 8	43	43	D	E	E	E

[0304] (*1) 不能分散

[0305] (彩色墨的评价)

[0306] (色度)

[0307] 将前述获得的各彩色墨放入墨盒中,将所述墨盒安装在喷墨记录设备 PIXUS iP4300(Canon Inc. 制造)上。然后,在佳能普通白纸 SW-101(Canon Inc. 制造)上记录各自具有 100%记录任务的实心图像,同时设定所述设备的记录模式为普通纸/标准模式。因此,生产记录制品。将所得记录制品通过测量在实心图像部分中的色度 C^* 来评价其色度。具体而言,用反射浓度计 RD-19I(Gretag Macbeth Co. 制造)测量作为由 CIE 制定的颜色差异表示方法的 $L^*a^*b^*$ 比色体系中各彩色图像的坐标 a^* 和 b^* ,并计算通过以下等式定义的色度 C^* 。色度的评价基于所得 C^* 进行。应注意:色度 C^* 越大,图像的着色性越高。表 24 示出评价结果。

$$[0308] \quad C^* = \{(a^*)^2 + (b^*)^2\}^{1/2}$$

[0309] (字符质量)

[0310] 将前述获得的各彩色墨放入墨盒中。然后,如在评价黑色墨的情况下,将彩色墨盒和 BCI-7e 黑色墨(Canon Inc. 制造)作为染料墨安装在喷墨记录设备 PIXUS iP4300(Canon Inc. 制造)上。然后,在佳能普通白纸 SW-101(Canon Inc. 制造)上生产以下记录制品:在使用各彩色墨形成的实心图像上利用染料墨记录字符,同时将所述设备的记录模式设定为普通纸/标准模式。将所得记录制品通过测量在字符部分中的凹凸不齐值 Rag 来评价其耐渗色性。用图像评价设备 Personal IAS(由 QEA 制造)测量凹凸不齐值。表 24 示出评价结果。

[0311] (贮存后的色度)

[0312] 将在前述中获得的各黑色墨贮存在具有温度 60℃ 的恒温槽中 1 周。其后,将墨冷却至室温,然后通过用于上述色度评价方法相同的评价方法基于与用于上述色度评价标准相同的评价标准来评价其贮存稳定性。表 24 示出评价结果。

[0313] (贮存后的字符质量)

[0314] 将在前述中获得的各黑色墨贮存在具有温度 60℃ 的恒温槽中 1 周。其后,将墨冷却至室温,然后通过用于上述字符质量评价方法相同的评价方法基于与用于上述字符质量评价标准相同的评价标准来评价其贮存稳定性。表 24 示出评价结果。

[0315] <反应液的制备>

[0316] 混合以下各组分,并将混合物过滤。因此,制备反应液。

[0317] 二甘醇 10.0 份

[0318] 甲醇 5.0 份

[0319] 硝酸镁 3.0 份

[0320] AE 100 0.1 份

[0321] 离子交换水 81.9 份

[0322] <成套的墨和反应液的评价>

[0323] 将在前述中获得的反应液、黑色墨 1 以及和各彩色墨,即青色墨、品红色墨和黄色墨组合。因此,获得成套的墨和反应液。将形成成套的墨和反应液的反应液预先施涂至佳能普通白纸 SW-101(Canon Inc. 制造)。其后,记录黑色墨 1 和和各彩色墨,即青色墨、品红色墨和黄色墨,以使反应液和各墨彼此接触。因此,生产记录制品。除了使用反应液以外,以如上所述相同的方式基于如上所述相同的标准评价所得记录制品的各光学浓度、色度和字符质量。表 24 示出评价结果。

[0324] 表 24

[0325]

		实施例 35	实施例 36
		成套墨	成套的墨和反应液
光学浓度	黑色墨	A	A
色度	青色墨	52	56
	品红色墨	60	67
	黄色墨	85	90
字符质量	黑色墨	A	A
	青色墨	A	A
	品红色墨	A	A
	黄色墨	A	A
贮存后光学浓度	黑色墨	A	
贮存后色度	青色墨	A	
	品红色墨	A	
	黄色墨	A	
贮存后字符质量	黑色墨	A	
	青色墨	A	
	品红色墨	A	
	黄色墨	A	

[0326] 虽然本发明已参考示例性的实施方案进行描述,但是应该理解:本发明不局限于公开的示例性实施方案。以下权利要求书的范围符合最宽泛的解释,以便包括所有此类改进和等同的结构和功能。

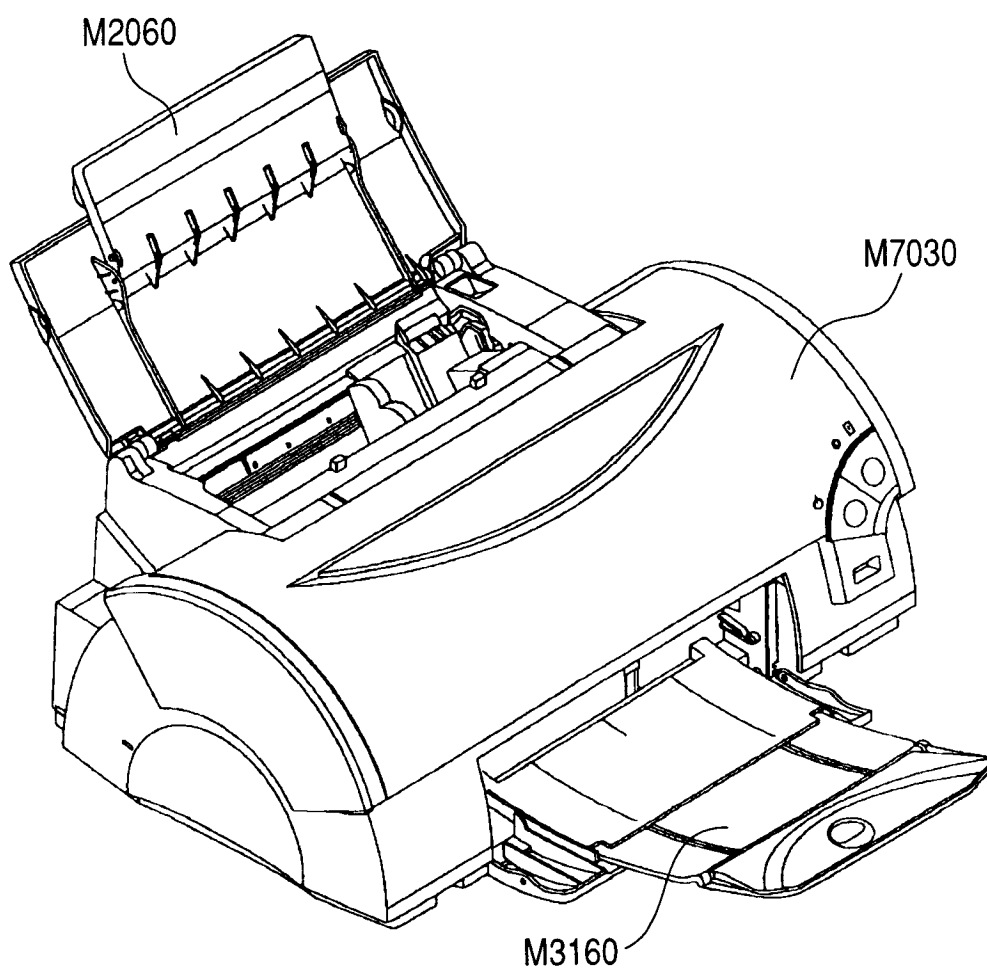


图 1

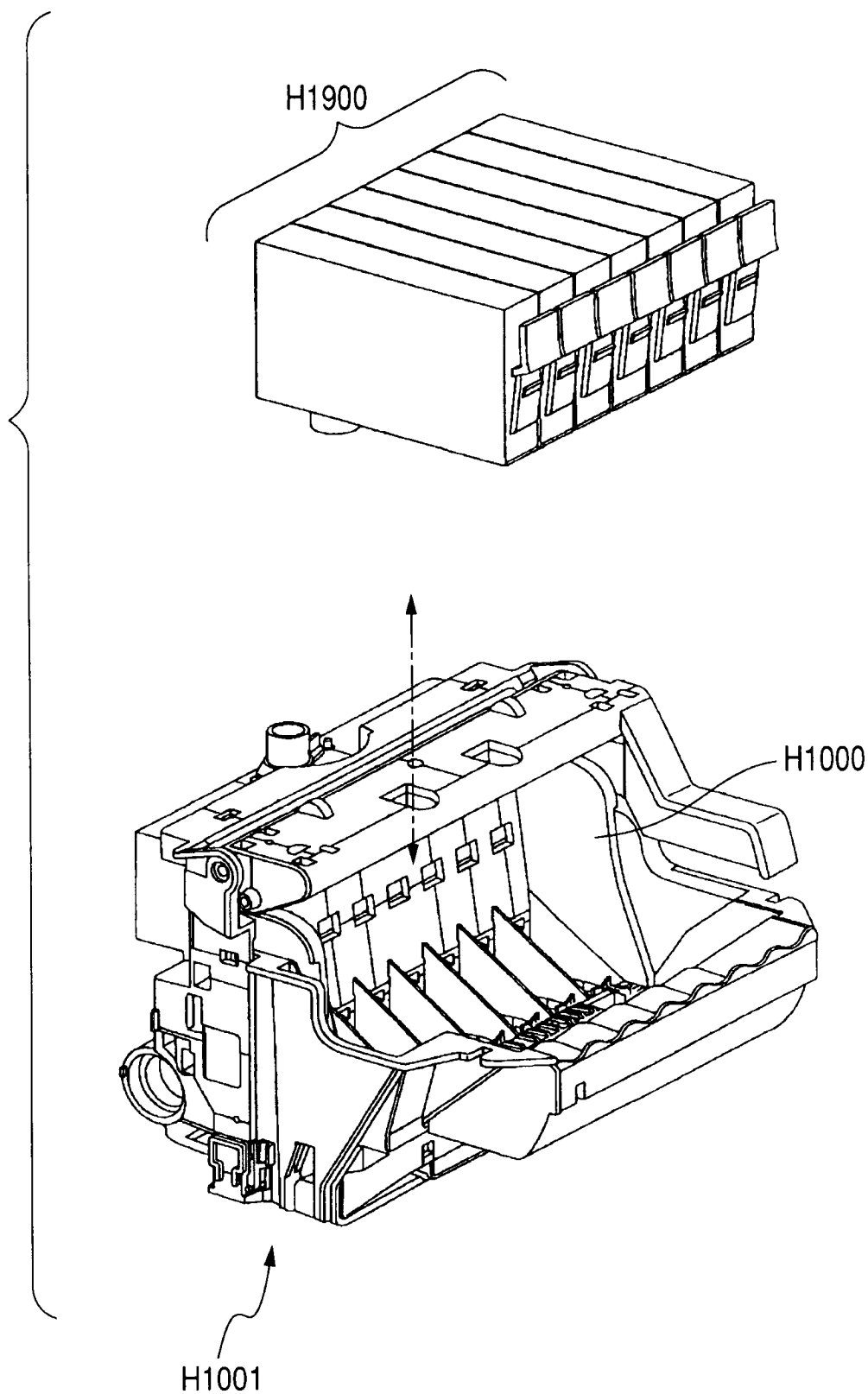


图 2