



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101712829 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 05

(21) 申请号 200910177487. X

US 20070287770 A1, 2007. 12. 13, 说明书第 4-207 段.

(22) 申请日 2009. 09. 30

CN 1256293 A, 2000. 06. 14, 说明书第 2 页第 2 段至第 17 页末段.

(30) 优先权数据

2008-260617 2008. 10. 07 JP

审查员 岳瑞娟

(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 西口宪治 林克洋

(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.

C09D 11/10 (2006. 01)

B41J 2/01 (2006. 01)

B41J 2/175 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2008007709 A1, 2008. 01. 17, 说明书第 9-134 段.

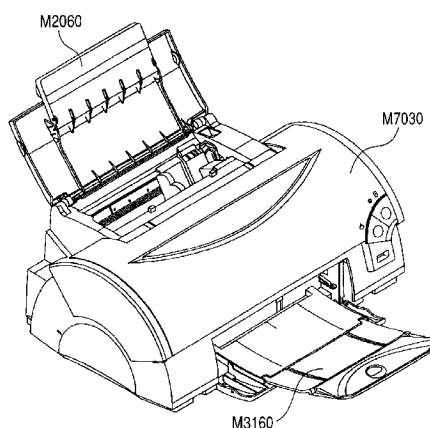
权利要求书1页 说明书37页 附图2页

(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。提供能够高水平地实现喷射稳定性和贮存稳定性两者的喷墨墨。提供喷墨墨,其至少包括颜料和星形聚合物,在所述星形聚合物中将四条以上 α , β -烯键式不饱和单体的(共)聚合物链键合至中心骨架。(共)聚合物链具有两条以上各自至少包含芳香族单体单元的第一(共)聚合物链和两条以上各自包含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第二(共)聚合物链。



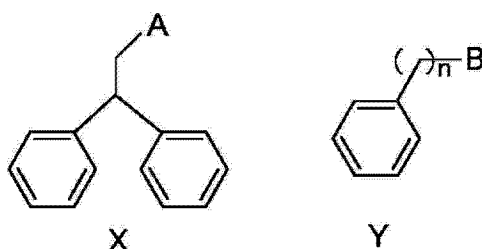
1. 一种喷墨墨,其至少包括:

颜料;和

星形聚合物,在所述星形聚合物中,四条以上 α , β -烯键式不饱和单体的聚合物链键合至中心骨架,

其中,所述聚合物链具有两条以上各自至少包含芳香族单体单元的第一聚合物链和两条以上各自包含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单元的第二聚合物链,其中所述芳香族单体单元在所述聚合物中的质量分数为 30.0 质量%以上至 85.0 质量%以下,相对于所述聚合物的总质量,和

其中,所述星形聚合物具有由下式 X 和 Y 表示的结构,其中在下式 X 中的 A 表示所述第一聚合物链,在下式 Y 中的 B 表示所述第二聚合物链:



其中 n 表示 1 至 4 的整数,所述星形聚合物的通过凝胶渗透色谱获得的以聚苯乙烯计的数均分子量为 1000 以上至 35000 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的喷墨墨,其中所述中心骨架具有通过从由式 X 和 Y 表示的结构中除去 A 和 B 获得的结构。

3. 根据权利要求 1 所述的喷墨墨,其中所述第一聚合物链和所述第二聚合物链各自具有数均分子量为 400 以上至 3,000 以下。

4. 根据权利要求 1 所述的喷墨墨,其中所述第一聚合物链和所述第二聚合物链的总数量为四以上至八以下。

5. 根据权利要求 1 所述的喷墨墨,其中所述第一聚合物链的芳香族单体单元的质量分数为 50.0 质量%以上,相对于形成所述第一聚合物链的所有单体单元。

6. 根据权利要求 1 所述的喷墨墨,其中所述第二聚合物链至少在其末端具有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单元,所述末端在与所述链键合至中心骨架的末端相反。

7. 根据权利要求 1 所述的喷墨墨,其中所述聚合物具有酸值为 80mg KOH/g 以上至 250mg KOH/g 以下。

8. 根据权利要求 1 所述的喷墨墨,其中以聚苯乙烯计,通过凝胶渗透色谱获得的所述聚合物的分子量分布满足: $1.0 \leq (\text{以聚苯乙烯计的重均分子量 } M_w) / (\text{以聚苯乙烯计的数均分子量 } M_n) \leq 1.5$ 。

9. 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墨为根据权利要求 1 所述的喷墨墨。

10. 一种墨盒,其包括用于贮存墨的墨贮存部,其中贮存在所述墨贮存部中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] 在通常情况下,已将能够溶解于墨中的水性介质以用于喷墨记录的染料主要用作在墨中的着色材料;近年来,例如从图像的耐光性和耐水性的观点,已进行关于使用颜料的研究。在各日本专利申请特开 H03-190911、日本专利申请特开 H07-179538、日本专利申请特开 2000-169771 和日本专利申请特开 2001-040256 中,公开了包含具有星形结构的聚合物(星形聚合物(star polymer))的喷墨墨。

发明内容

[0003] 然而,迄今还不存在具有以下特性的喷墨墨:所述墨能够对应于比通常更苛刻的条件,以便可应用于例如扩大的喷墨记录设备或延长的记录头。例如,在日本专利申请特开 2000-169771 中具体描述的包含星形聚合物的墨中,不能够获得充分的喷射稳定性和贮存稳定性。此外,不能够分离在日本专利申请特开 2000-169771 中描述的星形聚合物的中心骨架,并且该聚合物不具有使该聚合物成为分散聚合物需要的结构。

[0004] 当使用日本专利申请特开 2001-40256 中具体描述的包含星形聚合物的墨时,不能够获得充分的喷射稳定性和贮存稳定性。此外,在日本专利申请特开 2001-40256 中描述的发明中,不将星形聚合物用作分散聚合物,该发明的主要目的是通过添加星形聚合物来改进定影性(耐擦拭性或耐标记性(markerresistance))。换言之,在日本专利申请特开 2001-40256 中描述的星形聚合物也不起到作为颜料用分散聚合物的作用。

[0005] 在日本专利申请特开 7-179538 中描述的星形聚合物不具有使该聚合物成为分散聚合物需要的结构。应注意,该专利文献的仅实施例 6 描述了通过以下方式获得的星形聚合物:将两条以上各自包含芳香族单体单元的第一(共)聚合物链和两条以上各自包含酸单体或其盐的至少一种单体单元的第二(共)聚合物链键合至中心骨架。然而,即使当使用该星形聚合物时,也不能获得充分的喷射稳定性和贮存稳定性。应注意,该星形聚合物不起到分散聚合物的作用,这是因为该聚合物以低含量包含酸单体或其盐,具有低的酸值。此外,该星形聚合物对于用作用于分散像在喷墨墨中一样的细颗粒颜料的分散聚合物是不充分的,因为该星形聚合物的数均分子量为至少 10,000,其为大的值。

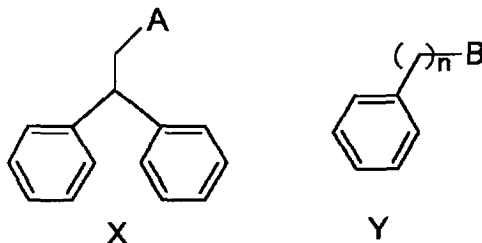
[0006] 此外,在使用日本专利申请特开 3-190911 中具体描述的星形聚合物的情况下,不能获得充分的喷射稳定性和贮存稳定性。在日本专利申请特开 3-190911 中描述的星形聚合物也不具有使该聚合物成为分散聚合物需要的结构。即,键合至中心骨架的臂的数量对于用作分散聚合物的聚合物是不足够的,并且各臂的结构不适合于分散聚合物。

[0007] 因此,本发明的目的在于提供能够高水平地实现喷射稳定性和贮存稳定性两者的喷墨墨。本发明的另一目的在于提供各自使用该喷墨墨的喷墨记录方法和墨盒。

[0008] 上述目的通过以下描述的本发明来实现。即,本发明提供喷墨墨,其至少包括:颜

料;和星形聚合物,在所述星形聚合物中将四条以上 α , β -烯键式不饱和单体的(共)聚合物链键合至中心骨架,其中所述(共)聚合物链具有两条以上各自至少包含芳香族单体单元的第一(共)聚合物链和两条以上各自包含选自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单元的第二(共)聚合物链;所述星形聚合物具有由下式 X 和 Y 表示的结构,其中在下式 X 中的 A 表示所述第一(共)聚合物链,在下式 Y 中的 B 表示所述第二(共)聚合物链:

[0009]



[0010] 其中 n 表示 1 至 4 的整数。

[0011] 此外,本发明提供喷墨记录方法,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墨为本发明的喷墨墨。

[0012] 此外,本发明提供墨盒,其包括用于贮存墨的墨贮存部,其中贮存在所述墨贮存部的墨为本发明的喷墨墨。

[0013] 根据本发明,可提供能够高水平地实现喷射稳定性和贮存稳定性两者的喷墨墨。此外,根据本发明的另一实施方案,能够提供各自使用该喷墨墨的喷墨记录方法和墨盒。

[0014] 参考附图从以下示例性实施方案的描述,本发明的进一步特征将变得显而易见。

附图说明

[0015] 图 1 为喷墨记录设备的透视图。

[0016] 图 2 为说明将墨盒安装在记录头盒(head cartridge)上的状态的透视图。

具体实施方式

[0017] 下文中,通过优选实施方案更详细地描述本发明。应注意,在以下描述中可将喷墨墨简称为“墨”。此外,当化合物为盐时,该化合物可在水性介质中离解而以离子的形式存在;在本发明中为方便在表述“包含盐”中也包括该情况。

[0018] 以下描述为什么本发明的发明人已对现有技术的上述问题进行研究从而获得本发明的原因。首先,需要确保颜料的额外高的分散稳定性,以能够将包含该颜料的墨应用于例如如上所述的扩大的喷墨记录设备或延长的记录头。为此目的,需要满足以下条件:吸附至颜料的分散聚合物依靠静电排斥力和立体位阻排斥力具有充分的排斥力,并且根据例如由加热或蒸发喷射嘴周围的墨引起的突然的环境变化,吸附至颜料的聚合物难以从颜料解吸。

[0019] 为了分散聚合物更有效地发挥静电排斥力或立体位阻排斥力,通常将其中亲水段和疏水段彼此分离的嵌段聚合物或接枝聚合物用于此目的。与嵌段聚合物相比,接枝聚合物为具有多个亲水段或多个疏水段的结构。例如,在具有键合至其主链的亲水段作为多个侧链的接枝聚合物的情况下,亲水段能够以比直链嵌段聚合物的情况更高的密度从颜料表

面向水性墨介质延伸,因此能够实现额外高水平的颜料的分散稳定性。相反,在使用疏水段作为其侧链的接枝聚合物的情况下,在多个疏水段的帮助下,聚合物吸附至颜料表面,因此分散聚合物难以从颜料表面解吸,能够实现高水平的分散稳定性。

[0020] 然而,在最近的记录设备中需要即使用任何该接枝聚合物也不能够实现的额外高的颜料的分散稳定性,因此引起用具有多个亲水段和多个疏水段的分散聚合物使颜料的分散稳定化的需求。

[0021] 考虑到前述内容,本发明的发明人已关注使用具有多个亲水段和多个疏水段的星形聚合物作为用于解决该问题的分散聚合物的想法。此处,本发明人认为吸附至颜料的分散聚合物依靠静电排斥力和立体位阻排斥力具有充分的排斥力,并且吸附聚合物难以从颜料解吸。

[0022] 除了上述构成之外,采用本发明的星形聚合物的中心骨架的构成,此外,控制键合至中心骨架的(共)聚合物链的组成,以由此获得本发明的显著效果,即,高度优良的喷射稳定性和贮存稳定性。为此的原因不清楚,但可推测为:作为星形聚合物的基本骨架,中心骨架的构成和(共)聚合物链的构成彼此协同作用。

[0023] < 喷墨墨 >

[0024] (具有星形结构的聚合物(星形聚合物))

[0025] 本发明的墨为包含以下物质的墨:其中四条以上特定(共)聚合物链键合至中心骨架的星形聚合物;和颜料。星形聚合物为具有星形结构的聚合物(星形聚合物),其中第一(共)聚合物链和第二(共)聚合物链键合至中心骨架。此外,第一(共)聚合物链各自至少包含芳香族单体单元,第二(共)聚合物链各自包含选自酸单体及其盐组成的组的至少一种单体单元(下文中可称为“酸单体或其盐”)。此外,键合至具有特定结构的中心骨架的第一(共)聚合物链的数量为二以上,键合至中心骨架的第二(共)聚合物链的数量也为二以上。

[0026] 作为用于本发明的术语“星形结构”是指具有中心和三条以上从中心向外侧放射状延伸的链的结构。此外,作为用于本发明的术语“星形聚合物(具有星形结构的聚合物)”是指具有中心骨架和三条以上从中心骨架向外侧放射状延伸的(共)聚合物链的聚合物。

[0027] 此外,星形聚合物需要具有三条以上键合至中心骨架的(共)聚合物链。应注意,本发明的星形聚合物的“中心骨架”是指不包括形成星形聚合物的(共)聚合物链的部分的结构。此外,可分离本发明的星形聚合物的中心骨架本身。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是指“中心化合物”。此外,当用作颜料用分散聚合物时,本发明的星形聚合物能够发挥以下效果至最大程度:能够实现制备的墨的高水平的喷射稳定性和贮存稳定性两者。

[0028] 作为构成第一(共)聚合链的单体,提及芳香族单体。其具体实例包括:苯乙烯;乙烯基萘;乙烯基蒽;(甲基)丙烯酸苄酯;苄基(甲基)丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯;2-羟基-3-苯氧基(甲基)丙烯酸酯;取代的芳香族醇的酯化合物或取代的芳香族胺与 α , β -烯键式不饱和羧酸的酰胺化合物如2-(甲基)丙烯酰氧乙基邻苯二甲酸和苄基(甲基)丙烯酰胺。其中,考虑到改进分散稳定性,优选使用苯乙烯和(甲基)丙烯酸苄酯。应注意,在本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”两者,“(甲基)丙烯酰氧”是指“丙烯酰氧”和“甲基丙烯酰氧”两者。

[0029] 当第一（共）聚合物链各自包含芳香族单体单元时，该链各自起到对于颜料表面的吸附基团的作用。在本发明中，在各第一（共）聚合物链中芳香族单体单元的质量分数优选 50.0 质量%以上，或更优选 70.0 质量%以上，相对于形成第一（共）聚合物链的所有单体单元；此外，该质量分数的上限优选 100.0 质量%以下。

[0030] 作为构成第二（共）聚合链的单体，给出酸单体及其盐。其具体实例包括具有酸基团的乙烯基化合物及其盐如（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。盐的实例包括上述单体的钾盐、钠盐、锂盐、铵盐和各种有机季铵盐。作为酸单体及其盐，因为由于（共）聚合而星形聚合物的水溶性变高，所以优选（甲基）丙烯酸或其盐，作为盐，优选钾盐和钠盐。此外，可将（甲基）丙烯酸甲酯、乙酯或丁酯的 α ， β -烯键式不饱和羧酸用于（共）聚合，接着将酯键水解，并可将其所得物用作作为酸单体或其盐的（甲基）丙烯酸或其盐。

[0031] 在本发明中，在各第二（共）聚合物链中酸单体的质量分数优选 30.0 质量%以上，相对于形成第二（共）聚合物链的所有单体；此外，该质量分数的上限优选 100.0 质量%以下。

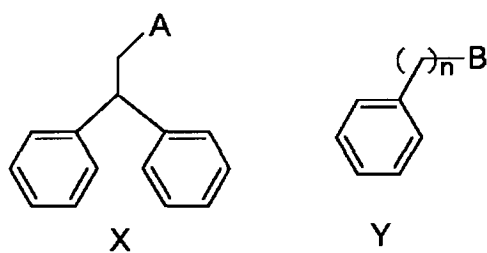
[0032] 当第二（共）聚合物链各自为酸单体或其盐的（共）聚合物时，各链具有以下作用：该链施加静电排斥力至颜料以改进颜料在墨中的分散稳定性。在本发明中，第二（共）聚合物链各自优选至少在其末端具有酸单体或其盐，所述末端为与该链键合至中心骨架的末端相反的末端。

[0033] 应注意，可将除上述列出的那些之外的单体与形成用于本发明的星形聚合物的（共）聚合物链的单体组合使用至不抑制本发明的目的实现的程度。该单体的具体实例包括：（甲基）丙烯酸酯如（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-二甲氨基丙酯；（甲基）丙烯酰胺类如（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-乙烯基呋唑。

[0034] 星形聚合物通过将如上列出的该单体的（共）聚合物链键合至中心化合物来合成。用于合成的方法例如在 *Macromolecules*, 37, 5179 (2004), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44, 6659 中描述的活性阴离子聚合等。在此情况下，中心化合物为 1, 1-二苯基乙烯衍生物。

[0035] 用于本发明的星形聚合物需要满足以下条件：所述聚合物包含由下式 X 和 Y 表示的至少两种结构，键合如由下式 X 中的 A 表示的各第一（共）聚合物链，并键合如由下式 Y 中的 B 表示的各第二（共）聚合物链。

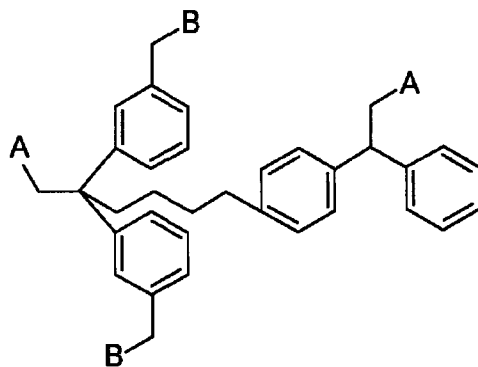
[0036]



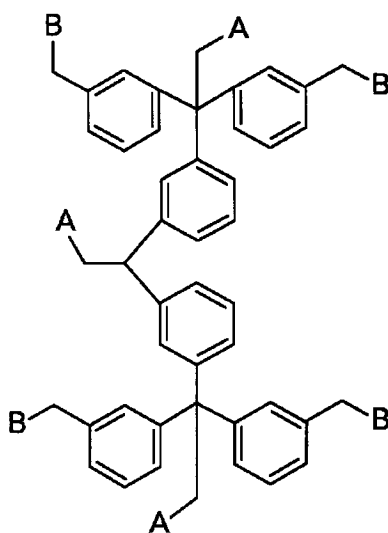
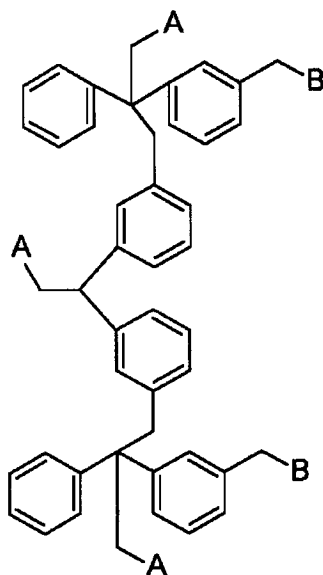
[0037] 其中 n 表示 1 至 4 的整数。

[0038] 本发明的星形聚合物的具体实例包括由下式表示的聚合物。应注意,在下式中, A 表示第一(共)聚合物链, B 表示第二(共)聚合物链。应注意,通过在各下式中除去 A 和 B 获得的结构为下式中的中心骨架。

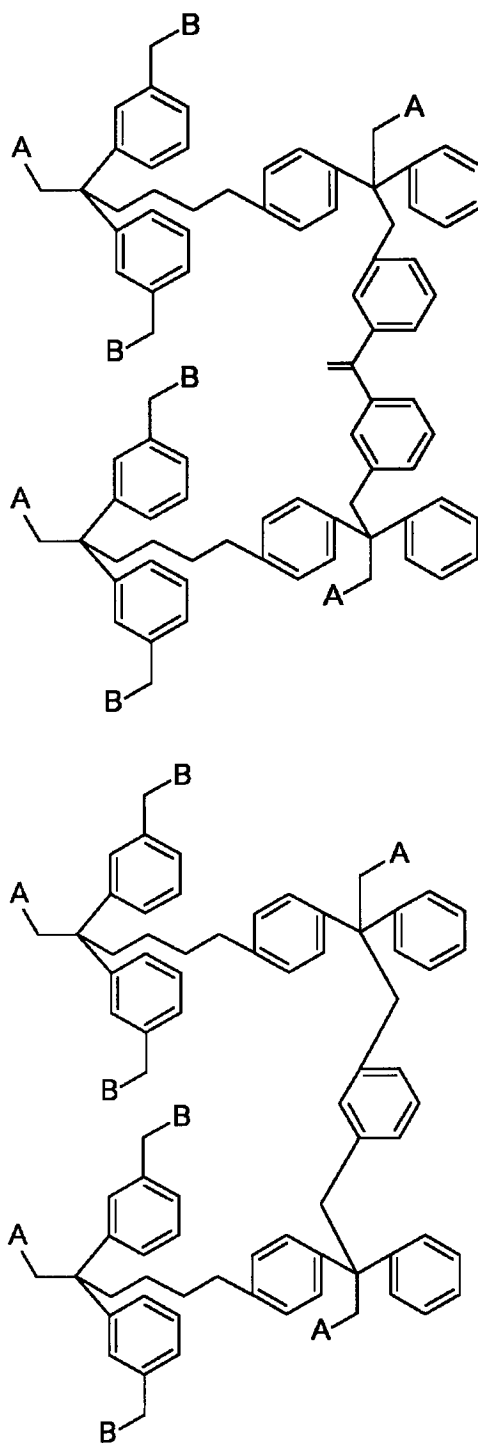
[0039]



[0040]

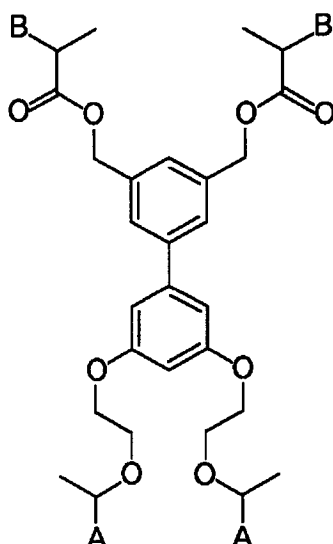


[0041]



[0042] 作为选择,第一(共)聚合物链和第二(共)聚合物链可通过不同活性聚合方法的组合用作用于不同聚合方法的引发剂或终止剂的化合物来聚合。当组合活性自由基聚合方法和活性阳离子聚合方法时获得的示例性星形聚合物由下式表示。在下式中,A表示通过活性阳离子聚合方法合成的(共)聚合物链,B表示通过活性阴离子聚合方法合成的(共)聚合物链。应注意,通过除去在下式中的A和B获得的部分为在下式中的中心骨架。

[0043]



[0044] 用于本发明的星形聚合物具有优选 1,000 以上至 35,000 以下,更优选 1,000 以上至 10,000 以下,或特别优选 2,000 以上至 10,000 以下的通过凝胶渗透色谱 (GPC) 获得的以聚苯乙烯计的数均分子量 (M_n)。当该数均分子量小于 1,000 时,星形聚合物至颜料的吸附性能下降,因此在一些情况下墨不能获得充分的喷射稳定性。另一方面,当上述分子量超过 35,000 时,星形聚合物的立体位阻排斥力增大,因此在一些情况下颜料不能充分地分散,因而该墨不能够获得充分的喷射稳定性或充分的耐干燥性。

[0045] 此外,星形聚合物的(共)聚合物链(下文中,在星形聚合物中的(共)聚合物链可称为臂),即第一(共)聚合物链和第二(共)聚合物链各自优选具有 400 以上至 3,000 以下的数均分子量。当上述分子量小于 400 时,聚合物至颜料的吸附性能下降,因此在一些情况下墨不能获得充分的贮存稳定性。此外,当上述分子量超过 3,000 时,星形聚合物的分子量也增大,因此在一些情况下颜料不能获得充分的分散稳定性。

[0046] 此外,星形聚合物的分子量分布可从星形聚合物的以聚苯乙烯计的凝胶渗透色谱 (GPC) 计算。通过 GPC 获得的星形聚合物的分子量分布为以聚苯乙烯计的聚合物的重均分子量 M_w 与以聚苯乙烯计的数均分子量 M_n 的比。在本发明的星形聚合物中,该比优选满足以下关系: $1.0 \leq (M_w/M_n) \leq 1.5$ 。理论上,分子量分布 M_w/M_n 不低于 1.0。然而,当分子量分布超过 1.5 时,分子量分布变宽,因此存在具有对颜料弱吸附力的低分子量聚合物分子和增大颜料的立体位阻排斥力的高分子量聚合物分子同时存在的可能性增加。因此,该聚合物不能获得充分的作为用于分散颜料的聚合物的作用。

[0047] 此外,关于星形聚合物臂的数量,当第一(共)聚合物链的数量和第二(共)聚合物链的数量各自为二以上时,能够额外地改进第一(共)聚合物链对颜料的吸附性能和第二(共)聚合物链使颜料在水性介质中分散稳定化的作用。因此,(共)聚合物链,即第一(共)聚合物链和第二(共)聚合物链的总数量需要为四以上。此外,星形聚合物臂数量的上限优选八以下。当键合大于八个臂时,星形聚合物的分子量增大,因此在一些情况下颜料不能获得充分的分散稳定性。即,在本发明中,星形聚合物臂的数量优选四以上至八以下。

[0048] 用于本发明的星形聚合物在各第一(共)聚合物链中至少包含芳香族单体单元。在星形聚合物中的芳香族单体单元的质量分数优选 30.0 质量%以上至 85.0 质量%以下,或更优选 45.0 质量%以上至 85.0 质量%以下,相对于星形聚合物的总质量。当该质量分数小于 30.0 质量%时,星形聚合物对颜料表面的吸附力不充分,因此在一些情况下颜料墨

不能获得充分的贮存稳定性。另一方面,当该质量分数超过 85.0 质量%时,星形聚合物的水溶性降低,因此在一些情况下颜料不能获得充分的分散稳定性。

[0049] 用于本发明的星形聚合物在各第二(共)聚合物链中至少包含酸单体或其盐的单元。在星形聚合物中酸单体或其盐的单元的分值可用星形聚合物的酸值来表示。在本发明中,星形聚合物具有优选 80mgKOH/g 以上至 250mgKOH/g 以下,或更优选 100mgKOH/g 以上至 150mgKOH/g 以下的酸值。当酸值达不到所述酸值的优选范围时,在一些情况下不能够充分获得墨的分散稳定性和喷射稳定性。此外,当该酸值超过该范围时,星形聚合物对颜料表面的吸附力降低,因此在一些情况下墨不能获得充分的贮存稳定性。

[0050] 在用于本发明的星形聚合物中芳香族单体单元和酸单体或其盐的单元的总质量分数优选 45.0 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。当该质量分数落入上述范围内时,可使墨的贮存稳定性和喷射稳定性之间的平衡特别合适。

[0051] 本发明的墨的 pH 优选调整为落入中性至碱性范围内,从而可用通过中和如上所述在星形聚合物中的酸性基团产生的阴离子的静电排斥力使颜料的分散稳定化。然而,在该情况下,墨可能是腐蚀用于喷墨记录设备的各种构件的原因,因此 pH 优选调整为落入 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一种:各种有机胺如二乙醇胺和三乙醇胺;无机碱性试剂如碱金属的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。将如上所述的该星形聚合物分散或溶解于水性介质中。

[0052] 星形聚合物在墨中的含量(质量%)优选 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,星形聚合物在墨中的含量(质量%)优选 0.1 质量%以上至 5.0 质量%以下,相对于墨的总质量。应注意,可将除所述星形聚合物之外的天然树脂如松香、紫胶或淀粉,或者合成树脂作为其他分散聚合物而与上述分散聚合物组合使用至不抑制本发明的目的实现的程度。在此情况下除所述星形聚合物之外的树脂的含量优选为最多约星形聚合物的含量。

[0053] (颜料)

[0054] 用于本发明的墨中的着色材料为颜料,颜料特别优选上述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。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。

[0055] 作为黑色颜料,优选使用炭黑如炉黑、灯黑、乙炔黑和槽黑作为颜料。炭黑优选具有包括以下的特性:一次粒径(primary particle diameter)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。

[0056] 此外,也可将新制备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。

[0057] 作为有机颜料,不存在特别限制,可使用已知有机颜料。其具体实例包括由颜色指数(C. I.)数表示的有机颜料。

[0058] (水性介质)

[0059] 用于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)用作水代替包含各种离子的普通水。在墨中的水含量(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。作为水溶性有机溶剂,可使用能够用于喷墨的已知水溶性有机溶剂。

[0060] (其他组分)

[0061] 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。此类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。

[0062] (制备墨的方法)

[0063] 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该方法。首先,将颜料添加至通过混合至少星形聚合物和水获得的混合物中,将所得物混合并搅拌。其后,将该混合物用分散单元进行分散处理,如果需要,然后进行离心分离处理,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此类添加剂添加至颜料分散液中,并搅拌该混合物。从而,获得本发明的墨。

[0064] 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:有机胺如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲基丙醇胺(aminemethyl propanol)和氨;无机碱如氢氧化钾、氢氧化钠和氢氧化锂。

[0065] 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,进行预混合过程是有效的,在所述预混合过程中将颜料添加至通过混合至少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,并能够促进分散剂对颜料表面的吸附。

[0066] 任何通常使用的分散机可以用于上述颜料的分散处理。分散机的具体实例包括球磨机、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)。

[0067] 为了使本发明的墨可适用于喷墨记录方法,从例如记录头耐墨堵塞的观点,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以下任何一种方法:包括降低如上列出的任意此类分散机的粉碎介质尺寸的方法;包括增加粉碎介质的填充率的方法;包括延长处理时间的方法;包括在粉碎后使用过滤器或离心分离器等进行分级的方法;包括增加使用超高压均化器处理次数或增大进行处理的压力的方法;和这些方法的两种以上组合。

[0068] <成套的墨和反应液>

[0069] 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,反应液增大墨中颜料的平均粒径,即,使颜料在墨中的分散状态不稳定。具有额外高的图像浓度或额外高的彩色显影性的记录制品能够通过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。

[0070] (反应剂)

[0071] 用于反应液中的具有增加墨中颜料平均粒径作用,即,使颜料在墨中的分散状态

不稳定的化合物（反应剂）例如多价金属离子或阳离子聚合物。任何该反应剂与墨中颜料反应，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。

[0072] 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出的各多价金属离子和键合至该离子的阴离子形成的盐，其需要可溶于水中。用于形成盐的阴离子的优选实例包括 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 和 HCOO^- 。反应液中的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，相对于反应液的总质量。

[0073] 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 / 二乙烯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。

[0074] （水性介质）

[0075] 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。优选离子交换水（去离子水）用作水代替包含各种离子的普通水。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，相对于墨的总质量。可将能够引入上述墨中的任何一种溶剂用作用于反应液的水溶性有机溶剂。

[0076] （其他组分）

[0077] 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。用作渗透促进剂的表面活性剂的选择和添加量优选以抑制记录介质用反应液的渗透性这样的适当方式来确定。此外，用于本发明的反应液更优选是无色的；所述反应液可以为这样的浅色，以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。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。

[0078] （施涂反应液的方法）

[0079] 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上可以至少包括施涂墨的区域。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。

[0080] < 喷墨记录方法 >

[0081] 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。可特别优选涉及利用热能的喷墨记录方法用于本发明。

[0082] < 喷墨记录设备 >

[0083] 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

这样的设备以使得记录头通过施加热能至墨来喷射墨时,能够特别获得额外显著的效果。

[0084] 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组成:薄片进给部、输送部、支座部、薄片排出部和清洁部,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薄片进给部的薄片进给盘 M2060 和构成薄片排出部的薄片排出盘 M3160。薄片进给部、输送部、支座部、薄片排出部和清洁部并不特别限定,可以使用任何可用的机构。

[0085] < 记录头的构造 >

[0086] 描述记录头盒 H1000 的构造(参见图 2)。所述记录头盒 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 可连接地和可拆卸地安装在支座上。

[0087] 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 是可移动的。应注意,在将记录头盒 H1000 安装在支座上的状态下,墨盒 H1900 是可安装或可拆卸的。

[0088] 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,墨盒与要安装至支座上的记录头是可分开或不可分开地一体化的,或对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,当墨盒设置有用以施加优选的负压至记录头的构造时,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的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系统,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。

[0089] 实施例

[0090] 下文中,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,除非另外说明,否则术语“份”和“%”分别指“质量份”和“质量%”。

[0091] 以下缩写是指以下各化合物。

[0092] THF:四氢呋喃

[0093] BzMA:甲基丙烯酸苄酯

[0094] BzMAm:N-苄基甲基丙烯酰胺

[0095] nBMA:甲基丙烯酸正丁酯

[0096] tBMA:甲基丙烯酸叔丁酯

[0097] MAA:甲基丙烯酸

[0098] AA:丙烯酸

[0099] St:苯乙烯

[0100] Ip:异戊二烯

[0101] DPMP:二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)(分子量为 787)

[0102] TMMP:三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(分子量为 398)

[0103] PEMG:季戊四醇四(2-巯基甘醇酸酯)(分子量为 432)

[0104] V-59:2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

制造)

[0105] tBuLi :叔丁基锂

[0106] iBuLi :异丁基锂

[0107] sBuLi :仲丁基锂

[0108] PEG 1,000 :聚乙二醇 (平均分子量为 1,000)

[0109] 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)

[0110] < 聚合物水溶液的制备 >

[0111] (聚合物 1)

[0112] 聚合物 1 根据在 Macromolecules, 37, 5179 (2004) 中描述的方案 1 来合成。方案 1 的 A_2B_2C 星形聚合物的臂 A_2 和 C 彼此相同, 该聚合物的臂 A_2 为第一 (共) 聚合物链 (聚苯乙烯链), 该聚合物的臂 B_2 为第二 (共) 聚合物链。

[0113] [阶段 1 : 聚合物 1-a 的合成]

[0114] 首先, 具有由芳香族单体形成的聚合物链的聚合物 1-a 通过阴离子聚合法合成。此处使用的聚合设备为在由 Society of Polymer Science (Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.) 编辑的 Synthesis and Reaction of Polymer (1) Synthesis of Addition Polymer, " New Polymer Experiment 2" 的第 212 页上如图 2.7 所示的利用断裂密封垫 (break seal) 和真空管线 (vacuum line) 的设备。在已开动真空泵以降低聚合设备中的压力之后, 将 ' a' 断裂密封垫燃烧, 以在聚合设备中建立真空气氛。将 sBuLi 在 THF 中的 10% 溶液放入样品管 I 中, 并将 THF 放入烧瓶 S 中。将各管和烧瓶的断裂密封垫打破, 将 6 份 sBuLi 和 100 份 THF 装入烧瓶 R 中。然后, 将在烧瓶 R 中的温度设定为 -78°C 。接着, 通过打破烧瓶 A 的断裂密封垫, 将 23 份作为芳香族单体的 St 作为单体从烧瓶 A 注入烧瓶 R 中, 并使该混合物进行聚合反应 1 小时。反应后, 通过打破烧瓶 B 的断裂密封垫, 将 1,1-双 (3-(二甲基叔丁基甲硅烷氧基甲基) 苯基) 乙烯 (SPE) 在 THF 中的 10% 溶液 35 份从烧瓶 B 放入烧瓶 R 中, 并使该混合物进行终止反应 30 分钟。终止反应后, 将在聚合物末端处的二甲基叔丁基甲硅烷氧基甲基苯基基团用 LiBr-三甲基氯硅烷转化为溴甲基苯基基团, 以使聚合物末端转化为 DBPE。其后, 打破烧瓶 R 的断裂密封垫, 并收集所得聚苯乙烯溶液。

[0115] 如此获得的聚合物 1-a 的分子量通过使用聚苯乙烯作为标准物质和 THF 作为溶剂, 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 1-a 具有数均分子量 2,200, 重均分子量 2,400, 和分子量分布 M_w/M_n 为 1.09。NMR 测量确定 : 聚苯乙烯链加成至源自 DBPE 的亚乙基, 和每分子聚合物残留一个溴原子。因此, 聚合物 1-a 为在其分子链末端具有源自 DBPE 的溴原子的大终止剂。

[0116] [阶段 2 : 聚合物 1-b 的合成]

[0117] 随后, 具有包含酸单体的 (共) 聚合物链的聚合物 1-b 用与上述相同的设备合成。聚合反应通过将 21 份 tBMA 从烧瓶 A 注入烧瓶 R 中, 在具有作为引发剂的 sBuLi 和作为单体的 tBMA 的 THF 溶剂中, 在 -78°C 下进行聚合反应 30 分钟, 所述 tBMA 通过水解转化为酸单体。随后, 将 15 份 nBMA 从烧瓶 B 注入烧瓶 R, 并使该混合物在 -78°C 下进行聚合反应, 聚合时间为 30 分钟。然后, 通过打破烧瓶 C 的断裂密封垫, 将 1-(4-(4-溴丁基) 苯基)-1-苯基乙烯 (BPPE) 在 THF 中的 10% 溶液 70 份作为聚合终止剂从烧瓶 C (未示出, 但具有与烧瓶

B 相同的形状) 注入烧瓶 R, 并使该混合物进行终止反应 30 分钟。打破烧瓶 R 的断裂密封垫, 并收集所得的聚合物 1-b 溶液。

[0118] 如此获得的聚合物 1-b 的分子量通过上述方法测量。测量显示该聚合物具有数均分子量 M_n 为 1,800, 重均分子量 M_w 为 2,000, 分子量分布 (M_w/M_n) 为 1.11。形成 (共) 聚合物链, 其中在与聚合终止剂相反的末端处 (其可用作稍后的中心骨架) 共聚合已预先聚合的 tBMA (其可通过随后的水解反应转化为 MAA (酸单体)), 这是因为聚合通过活性聚合方法来进行。NMR 测量确定 BPPE 的溴原子消失, 源自乙烯的双键保留。

[0119] [阶段 3: 聚合物 1 的合成]

[0120] 聚苯乙烯通过在与聚合物 1-a 的情况相同的设备中, 用 THF 作为聚合溶剂, 12 份 sBuLi 作为引发剂, 42 份 St 作为单体, 在 -78°C 下进行聚合 1 小时来合成。随后, 通过打破烧瓶 B 的断裂密封垫, 将聚合物 1-b 在 THF 中的 50% 溶液 54 份从烧瓶 B 注入该设备中, 并使该混合物在 -78°C 下进行反应 30 分钟。将聚合的聚苯乙烯链加成至聚合物 1-b 的烯属双键 (ethylenic double bond)。因而, 合成大阴离子 1。随后, 通过打破烧瓶 C 的断裂密封垫, 将作为大终止剂的聚合物 1-a 在 THF 中的 50% 溶液 46 份从烧瓶 C 注入该设备中, 以使两分子的大阴离子加成至一分子聚合物 1-a 的两个溴原子上。将甲醇和盐酸添加至通过该反应获得的聚合物 1 中, 以终止该反应。终止的同时, 将作为聚合单体的 tBMA 水解, 以变为 MAA 作为酸单体。

[0121] 聚合物 1 具有数均分子量 5,000, 重均分子量 5,500, 分子量分布 M_w/M_n 为 1.10。NMR 测量确定聚合物 1-a 的溴原子和聚合物 1-b 的烯属双键消失。从而, 合成具有各自通过共聚合酸单体 (MAA) 获得的三条聚苯乙烯链作为第一聚合物链和两条第二聚合物链的星形聚合物 1。此外, 所得聚合物 1 具有酸值 118mgKOH/g 。将相对于聚合物 1 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物 1 在 THF 中的溶液中, 并搅拌该混合物。其后, 在减压条件下除去 THF, 此外, 将水添加至剩余物中。从而, 获得 25% 聚合物水溶液 1。

[0122] 此外, 分别改变各臂的数均分子量 M_n 的聚合物 2 至 5 通过使用用于聚合物 1 的单体、聚合终止剂和聚合方法合成。下表示出聚合物 2 至 5 的各物理性质。在合成各聚合物 2 至 5 时, 调整聚合终止剂对于单体量的分数, 以使第一和第二 (共) 聚合物链具有在以下表 1 中的栏“臂的数均分子量 M_n ”中列出的数均分子量。将相对于各聚合物 2 至 5 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在 THF 中的溶液中, 并搅拌该混合物。其后, 将水进一步添加至该混合物中。从而, 获得 25% 聚合物水溶液 2 至 5。以下表 1 集中显示了聚合物 1 至 5 的各物理性质。

[0123] 表 1

[0124]

	聚合物 1	聚合物 2	聚合物 3	聚合物 4	聚合物 5
整个聚合物的数均分子量(Mn)	5,000	2,000	2,500	8,000	8,500
整个聚合物的重均分子量(Mw)	5,500	2,200	2,800	9,000	9,500
整个聚合物的分子量分布(Mw/Mn)	1.10	1.10	1.12	1.13	1.12
臂的数均分子量(Mn)	2,200 (聚合物 1-a)	350	400	3,000	3,100
	1,800 (聚合物 1-b)				
酸值 [mgKOH/g]	118	82	87	122	119

[0125] (聚合物 6 至 9)

[0126] 合成聚合物 6 至 9, 所述聚合物 6 至 9 中分别从聚合物 1 改变臂的数量。将相对于各聚合物 6 至 9 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在 THF 中的溶液中, 并搅拌该混合物。其后, 将水进一步添加至该混合物中。从而, 获得 25% 聚合物水溶液 6 至 9。以下表 2 集中示出了聚合物 6 至 9 的各物理性质。应注意, 表 2 也示出了在所述中合成的聚合物 1 的各物理性质。

[0127] (聚合物 6)

[0128] < 阶段 1: 聚合物 6-a 的合成 >

[0129] 在聚合物 1-a 的聚合中聚合聚苯乙烯链之后, 使聚苯乙烯链与 SPE 溶液反应。其后, 使所得物进一步与 BPPE 在 THF 中的 10% 溶液 35 份在 -78℃ 下反应 30 分钟。打破断裂密封垫, 并收集所得聚苯乙烯溶液。

[0130] < 阶段 2: 聚合物 6-b 的合成 >

[0131] 在已通过与用于聚合物 1-a 的聚合方法相同的方法合成聚苯乙烯后, 将上述聚合物 6-a 用作聚合终止剂。打破断裂密封垫, 并收集所得聚苯乙烯溶液。如在聚合物 1-a 的情况, 将源自 SPE 的硅烷醇基团转化为 Br 基团。

[0132] < 阶段 3: 聚合物 6 的合成 >

[0133] 以与聚合物 1-b 的情况相同的方式聚合 tBMA 和 nBMA 的 (共) 聚合物链。其后, 聚合物 6 通过添加聚合物 6-b 作为聚合终止剂代替在聚合物 1 中的聚合物 1-a 来合成。终止反应后的操作与聚合物 1 的情况下的那些一致。

[0134] (聚合物 7)

[0135] 根据 *Macromolecules*, 37, 5179 (2004) 的方案 3 合成聚合物 7。

[0136] [阶段 1: 聚合物 7-a 的合成]

[0137] 首先, 以与聚合物 1-b 的情况相同的方式合成 tBMA 和 nBMA 的 (共) 聚合物链, 然后使其与 DBPE 反应。从而, 合成聚合物 7-a。

[0138] < 阶段 2: 聚合物 7-b 的合成 >

[0139] 首先, 以与聚合物 1-a 的情况相同的方式合成聚苯乙烯, 然后使其与聚合物 7-a 反应。从而, 合成聚合物 7-b。

[0140] < 阶段 3: 聚合物 7 的合成 >

[0141] 使在阶段 1 中合成的聚苯乙烯和在阶段 2 中合成的聚合物 7-b 彼此反应。由此, 合成聚合物 7。以与聚合物 1 的情况相同的方式进行终止反应后的操作。

[0142] (聚合物 8)

[0143] (聚合物 8-a)

[0144] 以与聚合物 1-b 的情况相同的方式合成 tBMA 和 nBMA 的 (共) 聚合物链。其后, 聚合物 8-a 通过添加聚合物 6-a 作为聚合终止剂代替聚合物 1 中的聚合物 1-a 而获得。

[0145] < 聚合物 8 的合成 >

[0146] 以与聚合物 1-a 的情况相同的方式合成聚苯乙烯。将聚合物 8-a 作为聚合终止剂添加至聚苯乙烯中, 并将 1,1- 双 (3- 溴甲基苯基) 乙烯 (DBPE) 添加至该混合物中, 以使聚苯乙烯二聚。从而, 获得聚合物 8。

[0147] (聚合物 9)

[0148] 根据 *Macromolecules*, 37, 5179 (2004) 的方案 2 合成聚合物 9。

[0149] (聚合物 9-a)

[0150] 在已合成聚合物 1-a 后, 根据 *Macromolecules*, 37, 5179 (2004) 的方案 2 中的 PS (BnBr) 4 合成聚合物 9-a。

[0151] < 聚合物 9 的合成 >

[0152] 使在聚合物 1 中的四分子大阴离子 1 与聚合物 9-a 反应。以与聚合物 1 的情况相同的方式进行随后的操作。

[0153] 表 2

[0154]

		聚合物				
		1	6	7	8	9
第一 (共)聚 合物 链	链的数量	3	2	3	4	5
	数均分子量 (Mn)	2,200	1,650	1,600	1,700	1,300
第二 (共)聚 合物 链	链的数量	2	2	4	4	4
	数均分子量 (Mn)	1,800	900	880	1,000	1,000
臂的总数量		5	4	7	8	9
整个聚合物的数均 分子量(Mn)		5,000	2,800	4,500	5,500	6,500
整个聚合物的重均 分子量(Mw)		5,500	3,300	5,300	6,500	7,800
整个聚合物的分子 量分布(Mw/Mn)		1.10	1.18	1.18	1.18	1.20
酸值[mgKOH/g]		118	116	116	116	110

[0155] (聚合物 10 至 12)

[0156] 合成聚合物 10 至 12, 所述聚合物 10 至 12 中分别从聚合物 7 改变在各第一聚合物链中的芳香族单体的含量。根据用于聚合物 7 的方法合成各聚合物, 如以下表 3 所示设定各第一(共)聚合物链的组成、第一(共)聚合物链的数量和第二(共)聚合物链的数量, 以及这些链的数均分子量 Mn。将相对于各聚合物 10 至 12 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在 THF 中的溶液中, 并搅拌该混合物。其后, 将水进一步添加至该混合物中。从而, 获得 25% 聚合物水溶液 10 至 12。以下表 3 集中示出了聚合物 10 至 12 的各物理性质。应注意, 表 3 也示出了在前述中合成的聚合物 7 的各物理性质。

[0157] 表 3

[0158]

		聚合物			
		7	10	11	12
在第一(共)聚合物链中的聚合物组成成分数(份)	芳香族单体(St)	100	34	35	50
	非芳香族单体(Ip)	0	36	35	20
在第一(共)聚合物链中的芳香族单体的含量[%]		100	49	50	71
第一(共)聚合物链	链的数量	3	3	3	3
	数均分子量(Mn)	1,600	1,600	1,600	1,600
第二(共)聚合物链	链的数量	4	4	4	4
	数均分子量(Mn)	880	880	880	880
臂的总数量		7	7	7	7
整个聚合物的数均分子量(Mn)		4,500	4,400	4,400	4,500
整个聚合物的重均分子量(Mw)		5,300	5,000	5,000	5,300
整个聚合物的分子量分布(Mw/Mn)		1.18	1.14	1.14	1.18
酸值[mgKOH/g]		116	116	116	116

[0159] (聚合物 13)

[0160] 聚合物 13 为其中不将酸单体键合至与键合至中心骨架的末端相反末端的星形聚合物。具体地,该聚合物如下所述合成。除了关于聚合物 1-b 的两种单体(tBMA 和 nBMA)的聚合顺序,在注入 tBMA 之前预先注入 nBMA 之外,以与合成聚合物 1 的方法相同的方式合成聚合物 13。将相对于聚合物 13 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在 THF 中的溶液中,并搅拌该混合物。其后,将水进一步添加至该混合物中。从而,获得 25% 聚合物水溶液 13。以下表 4 集中示出了聚合物 13 的各物理性质。

[0161] 表 4

[0162]

		聚合物 13
第一(共)聚合物链	链的数量	3
	数均分子量(Mn)	2,200
第二(共)聚合物链	链的数量	2
	数均分子量(Mn)	1,800
臂的总数量		5
整个聚合物的数均分子量(Mn)		4,500
整个聚合物的重均分子量(Mw)		5,000
整个聚合物的分子量分布(Mw/Mn)		1.11
酸值[mgKOH/g]		118

[0163] (聚合物 14 至 15)

[0164] 聚合物 14 和 15 各自指整个聚合物的分子量分布 Mw/Mn 比聚合物 1 的分子量分布 Mw/Mn 宽的情况。关于合成各聚合物的方法,除了如以下表 5 所示改变聚合各臂时的引发剂 sBuLi 之外,以与聚合物 1 的情况相同的方式合成各聚合物。将相对于各聚合物 14 和 15 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在 THF 中的溶液中,并搅拌该混合物。其后,将水进一步添加至该混合物中。从而,获得 25% 聚合物水溶液 14 和 15。以下表 5 集中示出了聚合物 14 和 15 的各物理性质。应注意,表 5 也示出了在前述中合成的聚合物 1 的各物理性质。

[0165] 表 5

[0166]

	聚合物 1	聚合物 14	聚合物 15
聚合引发剂	sBuLi	iBuLi	tBuLi
第一(共)聚合物链的分子量分布(Mw/Mn)	1.09	1.46	1.52
第二(共)聚合物链的分子量分布(Mw/Mn)	1.11	1.43	1.58
整个聚合物的数均分子量(Mn)	5,000	5,000	5,000
整个聚合物的重均分子量(Mw)	5,500	7,500	7,800

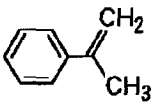
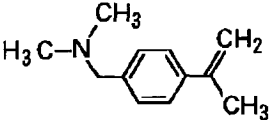
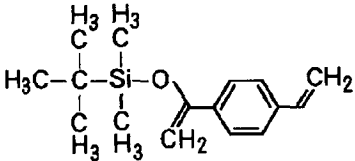
整个聚合物的分子量分布 (Mw/Mn)	1.10	1.50	1.56
酸值 [mgKOH/g]	118	118	118

[0167] (聚合物 16 至 18)

[0168] 聚合物 16 至 18 各自为通过改变作为聚合物 1 的芳香族单体的 St 获得的星形聚合物。除了将以下表 6 所示的单体用作芳香族单体之外,以与聚合物 1 的情况相同的方式合成各聚合物 16 至 18。应注意,通过水解处理将引入聚合物 18 的芳香族单体转化为对乙酰基苯乙烯。将相对于各聚合物 16 至 18 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在 THF 中的溶液中,并搅拌该混合物。其后,将水进一步添加至该混合物中。从而,获得 25% 聚合物水溶液 16 至 18。以下表 6 集中示出了聚合物 16 至 18 的各物理性质。应注意,表 6 也示出了在所述中合成的聚合物 1 的各物理性质。

[0169] 表 6

[0170]

	芳香族单体	Mn	Mw	Mw/Mn	酸值 [mgKOH/g]
聚合物 1	St	5,000	5,500	1.10	118
聚合物 16		4,500	5,000	1.11	118
聚合物 17		4,500	5,000	1.11	118
聚合物 18		4,500	5,000	1.11	118

[0171] Mn: 整个聚合物的数均分子量

[0172] Mw: 整个聚合物的重均分子量

[0173] Mw/Mn: 整个聚合物的分子量分布

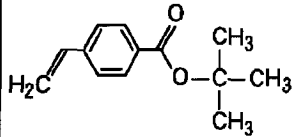
[0174] (聚合物 19 和 20)

[0175] 聚合物 19 和 20 各自为通过改变作为聚合物 1 的酸单体的 tBMA (MAA) 获得的星形聚合物。除了将以下所示的单体用作酸单体之外,以与聚合物 1 的情况相同的方式合成各聚合物 19 和 20。因为聚合物 1 的合成具有三个阶段,关于以下表 7 中的 St 的组成成分,

在各阶段的 St 进料分数示于括号中。前者为在合成聚合物 1-a 的阶段时的 St 量,后者为在合成聚合物 1 的阶段时的 St 量。此外,通过水解处理将引入聚合物 20 的酸单体转化为乙烯基苯甲酸。将相对于各聚合物 19 和 20 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在 THF 中的溶液中,并搅拌该混合物。其后,将水进一步添加至该混合物中。从而,获得 25% 聚合物水溶液 19 和 20。以下表 7 集中示出了聚合物 19 和 20 的各物理性质。应注意,表 7 也示出了在前述中合成的聚合物 1 的各物理性质。

[0176] 表 7

[0177]

		聚合物 1	聚合物 19	聚合物 20
酸单体		tBMA(MAA)	tBA(AA)	 (乙烯基苯甲酸)
在聚合物中的组成成分数[份]	酸单体	21	21	42
	非芳香族单体 (nBMA)	15	15	15
	芳香族单体 (St)	65 (23+42)	65 (23+42)	42 (14+28)
第一(共)聚合物链	数均分子量(Mn)	2,200	2,200	1,400
	分子量分布(Mw/Mn)	1.09	1.09	1.10
第二(共)聚合物链	数均分子量(Mn)	1,800	1,800	2,700
	分子量分布(Mw/Mn)	1.11	1.11	1.23
整个聚合物的数均分子量(Mn)		5,000	4,500	4,800
整个聚合物的重均分子量(Mw)		5,500	5,000	6,000
整个聚合物的分子量分布(Mw/Mn)		1.10	1.11	1.25
酸值[mgKOH/g]		118	140	99

[0178] (聚合物 21 和 22)

[0179] 聚合物 21 和 22 各自为通过采用合成聚合物 9 的方法合成的并具有九条臂的星形

聚合物。单体之间的组成分数如以下表 8 所示。聚合物 21 和 22 各自具有以下特性：芳香族单体在各第一（共）聚合物链中的分数为 50% 以下，并且，因为如聚合物 13 的情况下，各第二（共）聚合物链通过在聚合 tBMA 之前预先聚合 nBMA 获得，所以在该星形聚合物的末端处不存在酸单体。应注意，将聚合引发剂从 sBuLi 改变为 tBuLi。将相对于各聚合物 21 和 22 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在 THF 中的溶液中，并搅拌该混合物。其后，将水进一步添加至该混合物中。从而，获得 25% 聚合物水溶液 21 和 22。以下表 8 集中示出了聚合物 21 和 22 的各物理性质。应注意，表 8 也示出了在所述中合成的聚合物 9 的各物理性质。

[0180] 表 8

[0181]

			聚合物9	聚合物21	聚合物22
在聚合物中的组成 分数[份]	第一 (共)聚 合物链	芳香族单体(St)	65	30	30
		非芳香族单体 (Ip)	0	35	35
		在第一(共)聚合 物链中的芳香族 单体的含量[%]	100	46	46
	第二 (共)聚 合物链	tBMA	21	21	21
		nBMA	15	15	15
第一(共)聚合物链的数均分子量(Mn)			1,300	3,900	2,600
第二(共)聚合物链的数均分子量(Mn)			1,000	3,000	2,000
整个聚合物的数均分子量(Mn)			6,500	17,000	11,500
整个聚合物的重均分子量(Mw)			7,800	27,000	18,000
整个聚合物的分子量分布(Mw/Mn)			1.20	1.59	1.57
酸值[mgKOH/g]			110	120	120

[0182] (聚合物 23 至 24)

[0183] 聚合物 23 和 24 各自为通过采用合成聚合物 7 的方法合成的并具有七条臂的星形聚合物。单体之间的组成分数如以下表 9 所示。聚合物 23 和 24 各自具有以下特性：芳香族单体在各第一（共）聚合物链中的分数为 50% 以下，并且，因为如聚合物 13 的情况下，各第二（共）聚合物链通过在聚合 tBMA 之前预先聚合 nBMA 获得，所以在该星形聚合物的末端处不存在酸单体。应注意，将聚合物引发剂从 sBuLi 改变为 tBuLi。将相对于各聚合物 23 和 24 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在 THF 中的溶液中，并搅拌该混合物。其后，将水进一步添加至该混合物中。从而，获得 25% 聚合物水溶液 23 和 24。以下表 9 集中示出了聚合物 23 和 24 的各物理性质。应注意，表 9 也示出了在所述中合成的聚合物 7 的各物理性质。

[0184] 表 9

[0185]

			聚合物 7	聚合 物 23	聚合 物 24
在聚合 物中的 组成分 数[份]	第一 (共)聚 合物链	芳香族单体(St)	65	30	35
		非芳香族单体(Ip)	0	35	30
		在第一(共)聚合物 链中的芳香族单体 的含量[%]	100	46	54
	第二 (共)聚 合物链	tBMA	21	21	21
		nBMA	15	15	15
第一(共)聚合物链的数均分子量(Mn)			1,600	1,600	1,600
第二(共)聚合物链的数均分子量(Mn)			880	880	880
整个聚合物的数均分子量(Mn)			4,500	4,800	9,500
整个聚合物的重均分子量(Mw)			5,300	7,600	15,000
整个聚合物的分子量分布(Mw/Mn)			1.18	1.58	1.58
酸值[mgKOH/g]			116	110	110

[0186] (聚合物 25 至 30)

[0187] 聚合物 25 至 30 各自为通过改变为聚合物 1 的酸值获得的星形聚合物。除了改变在具有三阶段的合成聚合物 1 的方法中在各阶段使用的单体量之外,以与聚合物 1 的情况相同的方式合成各聚合物 25 至 30。将相对于各聚合物 25 至 30 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在 THF 中的溶液中,并搅拌该混合物。其后,将水进一步添加至该混合物中。从而,获得 25% 聚合物水溶液 25 至 30。以下表 10 集中示出了聚合物 25 至 30 的各物理性质。应注意,表 10 也示出了在所述中合成的聚合物 1 的各物理性质。

[0188] 表 10

[0189]

		聚合物						
		1	25	26	27	28	29	30
用于阶段1的芳香族单体(St)的组成分数[份]		23	23	23	23	23	16	16
用于阶段2的单体组成分数[份]	tBMA	21/15	13/23	14/22	17/19	25/11	42/10	43/10
	nBMA							
用于阶段3的芳香族单体(St)的组成分数[份]		42	42	42	42	42	32	31
第一(共)聚合物链	链的数量	3	3	3	3	3	3	3
	数均分子量(Mn)	2,200	2,200	2,200	2,200	2,200	1,600	1,600
	分子量分布(Mw/Mn)	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09
第二(共)聚合物链	链的数量	2	2	2	2	2	2	2
	数均分子量(Mn)	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	2,200	2,200
	分子量分布(Mw/Mn)	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
臂的总数量		5	5	5	5	5	5	5
整个聚合物的数均分子量(Mn)		5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
整个聚合物的重均分子量(Mw)		5,500	5,500	5,500	5,500	5,500	5,500	5,500
整个聚合物的分子量分布(Mw/Mn)		1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
酸值[mgKOH/g]		118	79	80	100	150	250	251

[0190] (聚合物 31)

[0191] 聚合物 31 为通过将聚合物 1 的单体改变为仅芳香族单体和酸单体获得的星形聚合物。除了改变在具有三阶段的合成聚合物 1 的方法中在各阶段使用的单体量之外, 以与聚合物 1 的情况相同的方式合成聚合物 31。将相对于聚合物 31 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在 THF 中的溶液中, 并搅拌该混合物。其后, 将水进一步添加至该混合物中。从而, 获得 25% 聚合物水溶液 31。以下表 11 集中示出了聚合物 31 的各物理性质。

应注意,表 11 也示出了在所述中合成的聚合物 1 的各物理性质。

[0192] 表 11

[0193]

		聚合物	
		1	31
用于阶段1的芳香族单体(St)的组成分数[份]		23	27
用于阶段2的单体的组成分数[份]		tBMA/nBMA=21/15	tBMA=21
用于阶段3的芳香族单体(St)的组成分数[份]		42	53
第一 (共)聚合物链	链的数量	3	3
	数均分子量(Mn)	2,200	2,700
	分子量分布(Mw/Mn)	1.09	1.09
第二 (共)聚合物链	链的数量	2	2
	数均分子量(Mn)	1,800	1,050
	分子量分布(Mw/Mn)	1.11	1.11
臂的总数量		5	5
整个聚合物的数均分子量(Mn)		5,000	5,000
整个聚合物的重均分子量(Mw)		5,500	5,500
整个聚合物的分子量分布(Mw/Mn)		1.10	1.10
酸值[mgKOH/g]		118	118

[0194] (聚合物 32)

[0195] 聚合物 32 为用于本发明的比较例的星形聚合物,并具有三条臂。在合成聚合物 1-b 中,合成 tBMA 和 nBMA 的(共)聚合物链,然后通过使用 150 份聚合物 1-a 作为聚合终止剂代替 BPPE 溶液来终止聚合。从而,合成具有一条第一(共)聚合物链和两条第二(共)聚合物链的聚合物 32。将相对于聚合物 32 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在 THF 中的溶液中,并搅拌该混合物。其后,将水进一步添加至该混合物中。从而,获得 25% 聚合物水溶液 32。以下表 12 集中示出了聚合物 32 的各物理性质。

[0196] 表 12

[0197]

		聚合物 32
第一(共)聚合物链	链的数量	1
	数均分子量(Mn)	2,200
第二(共)聚合物链	链的数量	2
	数均分子量(Mn)	600
臂的总数量		3
整个聚合物的数均分子量(Mn)		3,000
整个聚合物的重均分子量(Mw)		3,600
整个聚合物的分子量分布(Mw/Mn)		1.20
酸值[mgKOH/g]		117

[0198] (聚合物 33)

[0199] 聚合物 33 为用于本发明的比较例的星形聚合物。该聚合物具有以下特性：形成臂的单体并非由 α ， β -烯键式不饱和单体形成，此外，形成星形聚合物的（共）聚合物链既不包含芳香族单体也不包含酸单体或其盐。该聚合物根据日本专利申请特开 2001-40256 的实施例 1 中描述的方法来生产。通过分离该聚合物的中心骨架获得的中心化合物为三羟基苯，形成各臂的单体为环氧乙烷，臂的数量为三。25% 聚合物水溶液 33 通过添加水至聚合物 33 中获得。以下表 13 集中示出了聚合物 33 的各物理性质。

[0200] 表 13

[0201]

	聚合物 33
整个聚合物的数均分子量 (Mn)	2, 500
整个聚合物的重均分子量 (Mw)	3, 500
整个聚合物的分子量分布 (Mw/Mn)	1. 40
绝对分子量	3, 100
臂的数均分子量 (Mn)	1, 000
酸值 [mgKOH/g]	无

[0202] (聚合物 34)

[0203] 聚合物 34 为用于本发明的比较例的星形聚合物。该聚合物具有以下特性：形成星形聚合物的（共）聚合物链既不包含芳香族单体也不包含酸单体或由其盐形成的单体。该聚合物根据日本专利申请特开 2001-40256 的实施例 15 中描述的方法来生产。通过分离该聚合物的中心骨架获得的中心化合物为 TMMP，形成各臂的单体为 N,N-二甲基丙烯酰胺，臂的数量为三。25% 聚合物水溶液 34 通过添加水至聚合物 34 中获得。以下表 14 集中示出了聚合物 34 的各物理性质。

[0204] 表 14

[0205]

	聚合物 34
整个聚合物的数均分子量 (Mn)	1, 000
整个聚合物的重均分子量 (Mw)	1, 500
整个聚合物的分子量分布 (Mw/Mn)	1. 50
绝对分子量	1, 300
臂的数均分子量 (Mn)	300
酸值 [mgKOH/g]	无

[0206] (聚合物 35)

[0207] 聚合物 35 为用于本发明的比较例的星形聚合物。该聚合物具有以下特性：形成星形聚合物的（共）聚合物链既不包含芳香族单体也不包含酸单体或其盐。该聚合物根据日本专利申请特开 9-249709 的参考例 1 中描述的方法来生产。通过分离该聚合物的中心骨架获得的中心化合物为 PEMG，形成各臂的单体为丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2- 乙基己酯和丙烯酸 2- 羟乙酯，臂的数量为四。将相对于聚合物 35 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在乙酸乙酯中的溶液中，并搅拌该混合物。其后，在减压条件下除去乙酸乙酯，此外，将水进一步添加至剩余物中。从而，获得 25% 聚合物水溶液 35。以下表 15 集中示出了聚合物 35 的各物理性质。

[0208] 表 15

[0209]

	聚合物 35
整个聚合物的数均分子量 (Mn)	4, 500
整个聚合物的重均分子量 (Mw)	6, 800
整个聚合物的分子量分布 (Mw/Mn)	1. 51
绝对分子量	11, 300
臂的数均分子量 (Mn)	2, 700
酸值 [mgKOH/g]	无

[0210] (聚合物 36)

[0211] 聚合物 36 为用于本发明的比较例的聚合物，但合成的聚合物不是星形聚合物，虽然该聚合物包含星形聚合物作为原料。换言之，如用于本发明的形成星形聚合物的该（共）聚合物链既不包含芳香族单体也不包含酸单体或其盐。该聚合物根据日本专利申请特开

59-124922 的生产例 1 中描述的方法来生产。通过以下步骤生产的聚合物不是星形聚合物：将作为星形聚合物的季戊四醇聚合物的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。将相对于聚合物 36 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物中，并搅拌该混合物。其后，将水进一步添加至该混合物中。从而，获得 25% 聚合物水溶液 36。以下表 16 集中示出了聚合物 36 的各物理性质。

[0212] 表 16

[0213]

	聚合物 36
整个聚合物的数均分子量 (Mn)	1, 100
整个聚合物的重均分子量 (Mw)	2, 400
整个聚合物的分子量分布 (Mw/Mn)	2. 18
绝对分子量	11, 300
臂的数均分子量 (Mn)	未知
酸值 [mgKOH/g]	20

[0214] (聚合物 37)

[0215] 聚合物 37 为用于本发明的比较例的星形聚合物。该星形聚合物不具有任何能够分离的中心化合物，并且形成该星形聚合物的（共）聚合物链不包含任何芳香族单体。该聚合物根据日本专利申请特开 2000-169771 中描述的合成星形聚合物 1 的方法来生产。形成各臂的单体为 BMA，其既不是芳香族（甲基）丙烯酸酯也不是芳香族（甲基）丙烯酰胺和甲基丙烯酸 (MAA)。此外，该星形聚合物通过交联聚合至各臂的一个末端的乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA) 分子来获得。臂的数量不能唯一地确定，这是因为不能将控制数量以具有分布。将相对于聚合物 37 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物在 THF 中的溶液中，并搅拌该混合物。其后，在减压条件下除去 THF，此外，将水进一步添加至剩余物中。从而，获得 25% 聚合物水溶液 37。以下表 17 集中示出了聚合物 37 的各物理性质。

[0216] 表 17

[0217]

	聚合物 37
整个聚合物的数均分子量 (Mn)	20, 000
整个聚合物的重均分子量 (Mw)	28, 000
整个聚合物的分子量分布 (Mw/Mn)	1. 40
绝对分子量	80, 000

(共) 聚合物链的数均分子量 (Mn)	5,000
酸值 [mgKOH/g]	110

[0218] (聚合物 38)

[0219] 聚合物 38 为用于本发明的比较例的线性聚合物 (linear polymer)。该聚合物通过活性阴离子聚合合成, 以使其分子量分布为 1.5 以下。参考由 Society of Polymer Science 编辑的 Synthesis and Reaction of Polymer(1) Synthesis of Addition Polymer, " New Polymer Experiment 2" 中描述的方法进行合成。该线性聚合物的单体组成如以下表 18 所示, 该聚合物包含甲基丙烯酸苄酯作为芳香族单体和 tBMA 作为酸单体。

[0220] 在聚合时, 采用的实验设备和实验步骤为在由 Society of Polymer Science 编辑的 Synthesis and Reaction of Polymer(1) Synthesis of Addition Polymer, " New Polymer Experiment 2" 的第 212 页上描述的实验例 2.4.1 的那些。聚合通过以下进行: 使用 100 份甲苯作为溶剂和 sBuLi 与三丁基铝的混合物 2 份作为引发剂, 在 -78℃ 的温度下, 反应时间为 24 小时。反应后, 将盐酸和甲醇的混合物添加至所得物中, 以进行终止反应。终止反应的同时, 使 tBMA 进行水解反应并转化为 MAA。其后, 将过量的己烷添加至所得物中, 以使聚合物沉淀。然后, 将该聚合物在真空中干燥。将相对于该聚合物的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至该聚合物中, 并搅拌该混合物。其后, 将水进一步添加至该混合物中。从而, 获得 25% 聚合物水溶液 38。以下表 18 集中示出了聚合物 38 的各物理性质。

[0221] 表 18

[0222]

	聚合物 38
要共聚合的单体	BzMA/BMA/tBMA
组成分数 (质量分数)	65/15/21
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

[0223] (聚合物 39)

[0224] 聚合物 39 为用于本发明的比较例的星形聚合物。该聚合物通过使用多价硫醇化合物作为中心化合物并将第一 (共) 聚合物链和第二 (共) 聚合物链键合至中心化合物的硫醇基团的硫原子上获得, 在该聚合物中, (共) 聚合芳香族单体用于各第一 (共) 聚合物链, 并 (共) 聚合酸单体或其盐用于各第二 (共) 聚合物链。该聚合物根据日本专利申请特开 7-179538 的实施例 6 中描述的合成方法来生产。将相对于聚合物 39 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至该聚合物中, 并搅拌该混合物。其后, 将水进一步添加至该混合物

中。从而,获得 25% 聚合物水溶液 39。以下表 19 集中示出了聚合物 39 的各物理性质。

[0225] 表 19

[0226]

	聚合物 39
第一 (共) 聚合物链的数均分子量 (Mn)	27, 000
第二 (共) 聚合物链的数均分子量 (Mn)	20, 000
整个聚合物的数均分子量 (Mn)	92, 000
整个聚合物的重均分子量 (Mw)	310, 000
整个聚合物的分子量分布 (Mw/Mn)	3. 37
酸值 [mgKOH/g]	48

[0227] (聚合物 40)

[0228] 聚合物 40 为用于本发明的比较例的星形聚合物。该聚合物为其中将具有不同组分的三条 (共) 聚合物链键合至中心骨架的星形聚合物。该聚合物根据日本专利申请特开 3-190911 的实施例 7 中描述的合成方法来生产。将甲醇添加至聚合物 40 在 THF 中的溶液中,以使该聚合物沉淀。然后,将该聚合物在减压下干燥。将适量水添加至该聚合物中。从而,获得 25% 聚合物水溶液 40。以下表 20 集中示出了聚合物 40 的各物理性质。

[0229] 表 20

[0230]

	聚合物 40
整个聚合物的数均分子量 (Mn)	32, 000
整个聚合物的重均分子量 (Mw)	40, 000
整个聚合物的分子量分布 (Mw/Mn)	1. 25
酸值 [mgKOH/g]	无

[0231] (聚合物 41)

[0232] 聚合物 41 为用于本发明的参考例的星形聚合物。该聚合物为通过同时聚合键合至中心骨架的 (共) 聚合物链合成的星形聚合物。首先,将 100 份 MEK 放入设置有搅拌设备、氮气导入管、回流冷凝器和温度计的烧瓶中。接着,将通过混合 65 份 BzMA、20 份 nBMA 和 15 份 AA 获得的单体混合液以及 20 份六官能硫醇 DPMP 作为中心化合物添加至烧瓶中。其后,将烧瓶中的温度在氮气气氛中升至 80℃ 同时搅拌该混合物。在确认烧瓶中的温度达到 80℃ 后,将 0. 3 份 V-59 添加至该混合物中,并将全部物质搅拌 3 小时。其后,将 0. 1 份 V-59 进一步添加至所得物中,并使全体连续进行反应 2 小时。应注意,六条臂键合至中心骨架的事实归因于用拉曼分光计 (由 JASCO Corporation 制造) 确认硫醇 (S-H 键) (约

2,570 cm^{-1}) 吸附的消失。将相对于聚合物 41 的酸值相等摩尔量的 KOH 和适量水添加至聚合物 41 在 MEK 的溶液中,并搅拌该混合物。其后,在减压下除去 MEK,进一步地,将水添加至剩余物中。从而,获得 25% 聚合物水溶液 41。以下表 21 集中示出了聚合物 41 的各物理性质。

[0233] 表 21

[0234]

	聚合物 41
整个聚合物的数均分子量 (M_n)	4,000
整个聚合物的重均分子量 (M_w)	5,000
整个聚合物的分子量分布 (M_w/M_n)	1.25
(共) 聚合物链的数均分子量 (M_n)	800
酸值 [mgKOH/g]	97

[0235] < 颜料分散液的制备 >

[0236] (黑色颜料分散液的制备)

[0237] 聚合物水溶液 1 (固体物质含量 :25wt%)

[0238] 20 份

[0239] 2- 吡咯烷酮 10 份

[0240] 离子交换水 55 份

[0241] 将上述组分混合,并将该混合物在水浴中加热至 70℃。然后,将该混合物搅拌,以使树脂组分完全溶解。然后,将 15 份炭黑 (NIPex 95 ;由 Degussa 制造) 添加至所得溶液中,接着进行预混合 30 分钟。其后,将所得物在以下条件下进行分散处理。从而,获得黑色颜料分散液 1。

[0242] 分散机 :超高压均化器 NM2-L200AR (由 YOSHIDA KIKAI CO., LTD. 制造)

[0243] 处理压力 : 150MPa

[0244] 处理路径 (treatment path) :10 路径

[0245] 此外,除了使用各聚合物水溶液 2 至 41 代替黑色颜料分散液 1 的聚合物水溶液 1 之外,以与黑色颜料分散液 1 中相同的方式分别生产黑色颜料分散液 2 至 41。

[0246] < 青色颜料分散液的制备 >

[0247] 聚合物水溶液 1 (固体物质含量 :25wt%)

[0248] 20 份

[0249] 2- 吡咯烷酮 10 份

[0250] 离子交换水 55 份

[0251] 将上述组分混合,并将该混合物在水浴中加热至 70℃。然后,将该混合物搅拌,以使树脂组分完全溶解。然后,将 15 份青色颜料 (IRGALITE Blue 8700 ;由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造) 添加至所得溶液中,接着进行预混合 30 分钟。其后,将所得物在以

下条件下进行分散处理。从而,获得青色颜料分散液 1。分散机:珠磨机 UAM-015(商品名)(由 KOTOBUKI INDUSTRIES CO., LTD. 制造)

[0252] 使用的珠:各自具有直径 0.05mm 的氧化锆珠

[0253] 珠的填充率:70%(以堆积比重计)

[0254] 转子的旋转数:3,500Hz

[0255] 此外,除了使用各聚合物水溶液 2 至 41 代替青色颜料分散液 1 的聚合物水溶液 1 之外,以与青色颜料分散液 1 中相同的方式分别生产青色颜料分散液 2 至 41。

[0256] <品红色颜料分散液的制备>

[0257] 除了将在青色颜料分散液中的颜料从青色颜料改变为品红色颜料(CROMOPHTAL Pink PT;由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造)之外,以与上述青色颜料分散液 1 相同的方式制备品红色颜料分散液 1。

[0258] 此外,除了使用各聚合物水溶液 2 至 41 代替品红色颜料分散液 1 的聚合物水溶液 1 之外,以与品红色颜料分散液 1 中相同的方式分别生产品红色颜料分散液 2 至 41。

[0259] <黄色颜料分散液的制备>

[0260] 除了将在青色颜料分散液中的颜料从青色颜料改变为黄色颜料(IRGALITE Yellow GS;由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制造)之外,以与上述青色颜料分散液 1 相同的方式制备黄色颜料分散液 1。

[0261] 此外,除了使用各聚合物水溶液 2 至 41 代替黄色颜料分散液 1 的聚合物水溶液 1 之外,以与黄色颜料分散液 1 中相同的方式分别生产黄色颜料分散液 2 至 41。

[0262] <墨的制备>

[0263] (黑色墨(Bk)的制备)

[0264] 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。

[0265] 黑色颜料分散液 1(5 份,以颜料浓度计) 33 份

[0266] 甘油 10 份

[0267] 乙二醇 5 份

[0268] PEG 1,000 5 份

[0269] AE 100 0.5 份

[0270] 离子交换水 46.5 份

[0271] 此外,除了使用各黑色颜料分散液 2 至 41 代替黑色墨 1 的黑色颜料分散液 1 之外,以与黑色墨 1 相同的方式分别制备黑色墨 2 至 41。

[0272] (青色墨(C)的制备)

[0273] 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 1 之外,以与黑色墨 1 相同的方式制备青色墨 1。

[0274] 此外,除了使用各青色颜料分散液 2 至 41 代替青色墨 1 的青色颜料分散液 1 之外,以与青色墨 1 相同的方式分别制备青色墨 2 至 41。

[0275] (品红色墨(M)的制备)

[0276] 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 1 之外,以与黑色墨 1 相同的方式制备品红色墨 1。

[0277] 此外,除了使用各品红色颜料分散液 2 至 41 代替品红色墨 1 的品红色颜料分散液

1 之外,以与品红色墨 1 相同的方式分别制备品红色墨 2 至 41。

[0278] (黄色墨(Y)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 1 之外,以与黑色墨 1 相同的方式制备黄色墨 1。

[0280] 此外,除了使用各黄色颜料分散液 2 至 41 代替黄色墨 1 的黄色颜料分散液 1 之外,以与黄色墨 1 相同的方式分别制备黄色墨 2 至 41。

[0281] <墨的评价>

[0282] (喷射稳定性)

[0283] 将在前述中获得的各黑色、青色、品红色和黄色墨放入墨盒中,并将该墨盒安装在喷墨记录设备 PIXUS iP4100(由 Canon Inc. 制造)上。然后,将具有 100%记录任务的实心图像用各黑色、青色、品红色和黄色墨记录在佳能普通白纸(Canon Plain PaperWhite) SW-101(由 Canon Inc. 制造)上,同时将该设备的记录模式设定为普通纸/标准模式(plain paper/standard mode)。从而,生产记录制品。连续生产总计 2,000 张类似记录制品。

[0284] 然后,对于各第一张和第 2,000 张记录制品测量用各墨形成的实心图像部分中的光学浓度。通过从在第一张记录制品中的光学浓度 OD_1 和在第 2,000 张记录制品中的光学浓度 OD_2 确定比例 $R_{OD} = OD_2/OD_1$ 来评价各墨的喷射稳定性。各光学浓度用反射浓度计 RD-19I(由 Gretag Macbeth Co. 制造)来测量。用于喷射稳定性的评价标准如下所示。表 22 显示评价结果。应注意,喷射稳定性优良的墨具有接近于 1 的 R_{OD} ,这是因为在第一张和第 2,000 张记录制品中的光学浓度之间不存在显著差异。

[0285] A : $0.95 < R_{OD}$

[0286] B : $0.9 < R_{OD} \leq 0.95$

[0287] C : $0.8 < R_{OD} \leq 0.9$

[0288] D : $0.6 < R_{OD} \leq 0.8$

[0289] E : $R_{OD} \leq 0.6$

[0290] (耐干燥性)

[0291] 首先,测量在前述中获得的各黑色、青色、品红色和黄色墨中颜料的平均粒径 D_{50-1} 。各颜料的平均粒径(体积平均粒径) D_{50} 用 Nanotracs 粒径分布测量设备 UPA-EX150(由 NIKKISO CO., LTD. 制造)测量。此外,将 2mL 在前述中获得的各黑色、青色、品红色和黄色墨放入具有直径 20mm 的盘中。在盘已在具有温度 60°C 的恒温槽中干燥 24 小时后,将离子交换水放入所述盘中,以再分散该颜料。在所得液体中颜料的平均粒径 D_{50-2} 用如上所述相同的设备测量。

[0292] 各墨的耐干燥性通过从所得值 D_{50-1} 和 D_{50-2} 确定比例 $R = D_{50-2}/D_{50-1}$ 来评价。耐干燥性的评价标准如下所述。表 22 显示评价结果。应注意,墨的耐干燥性为当在记录头喷嘴中存在的墨静置时由于干燥导致颗粒在墨中聚集的难度标准。

[0293] A : $R < 1.1$

[0294] B : $1.1 \leq R < 1.2$

[0295] C : $1.2 \leq R < 1.5$

[0296] D : $1.5 \leq R < 2.0$

[0297] E : $2.0 \leq R$

[0298] (贮存稳定性)

[0299] 首先,测量在前述中获得的各黑色、青色、品红色和黄色墨中颜料的平均粒径 D_{50-1} 。各颜料的平均粒径(体积平均粒径) D_{50} 用 Nanotracs 粒径分布测量设备 UPA-EX150(由 NIKKISO CO., LTD. 制造)测量。此外,将在前述中获得的各黑色、青色、品红色和黄色墨贮存在具有温度 80°C 的恒温槽中 1 周,其后,用如上所述相同的设备测量在各墨中颜料的平均粒径 D_{50-2} 。各墨的贮存稳定性通过从所得值 D_{50-1} 和 D_{50-2} 确定比例 $R = D_{50-2}/D_{50-1}$ 来评价。贮存稳定性的评价标准如下所述。表 22 显示评价结果。

[0300] A : $0.95 \leq R < 1.1$

[0301] B : $0.90 \leq R < 0.95$ 或 $1.1 \leq R < 1.2$

[0302] C : $0.85 \leq R < 0.90$ 或 $1.2 \leq R < 1.5$

[0303] D : $0.7 \leq R < 0.85$ 或 $1.5 \leq R < 2.0$

[0304] E : $R < 0.7$ 或 $2.0 \leq R$

[0305] 在以上三种评价项目中,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。

[0306] 表 22-1

[0307]

	#在各墨中的聚合物	喷射稳定性				耐干燥性				贮存稳定性			
		B k	C	M	Y	B k	C	M	Y	B k	C	M	Y
实施例1	1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例2	2	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
实施例3	3	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	B
实施例4	4	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A
实施例5	5	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
实施例6	6	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例7	7	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例8	8	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A
实施例9	9	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
实施例10	10	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
实施例11	11	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A
实施例12	12	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例13	13	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
实施例14	14	B	B	B	B	B	A	A	B	A	A	A	B
实施例15	15	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
实施例16	16	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	B
实施例17	17	B	B	B	A	B	A	A	A	B	B	B	A
实施例18	18	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	B
实施例19	19	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例20	20	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	B
实施例21	21	C	C	C	C	C	C	C	C	B	C	C	C
实施例22	22	C	C	C	C	C	C	C	C	B	B	C	C
实施例23	23	C	C	C	C	C	C	C	C	B	B	B	B
实施例24	24	C	C	C	C	B	B	B	B	B	B	B	B
实施例25	25	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
实施例26	26	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例27	27	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例28	28	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实施例29	29	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B
实施例30	30	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B
实施例31	31	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0308] 表 22-2

[0309]

	#在各墨中的聚合物	喷射稳定性				耐干燥性				贮存稳定性			
		B k	C	M	Y	B k	C	M	Y	B k	C	M	Y
比较例1	32	C	C	C	C	D	D	D	D	C	C	D	D
比较例2	33	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
比较例3	34	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
比较例4	35	- (*1)	- (*1)	- (*1)	- (*1)	- (*1)	- (*1)	- (*1)	- (*1)	- (*1)	- (*1)	- (*1)	- (*1)
比较例5	36	E	E	E	E	D	D	D	D	E	E	E	E
比较例6	37	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
比较例7	38	E	E	E	E	B	B	B	B	C	C	C	C
比较例8	39	E	E	E	E	D	D	D	D	E	E	E	E
比较例9	40	E	E	E	E	D	D	D	D	D	D	D	D
参考例1	41	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C

[0310] (*1) 不能分散

[0311] < 反应液的制备 >

[0312] 将以下各组分混合,并将该混合物过滤。从而制备反应液。

[0313] 二甘醇 10.0 份

[0314] 甲醇 5.0 份

[0315] 硝酸镁 3.0 份

[0316] AE 100 0.1 份

[0317] 离子交换水 81.9 份

[0318] < 成套的墨和反应液的评价 >

[0319] 将在前述中获得反应液和黑色墨 1、青色墨 1、品红色墨 1 和黄色墨 1 组合。从而,获得成套的墨和反应液。将形成成套的反应液预先施涂至佳能普通白纸 SW-101 (由 Canon Inc. 制造)。其后,使黑色墨 1、青色墨 1、品红色墨 1 和黄色墨 1 进行记录,以使反应液和各墨彼此接触。从而,生产记录制品。

[0320] 在与上述评价喷射稳定性时生产的记录制品的情况相同的条件下生产的记录制品 (具有 100% 记录任务的实心图像) 中,测量用黑色墨形成的图像的光学浓度和用彩色墨形成的图像的色相。具体地,用黑色墨形成的图像部分的光学浓度 OD 用反射浓度计 RD-19I (由 Gretag Macbeth 制造) 测量。光学浓度的评价基于所得 OD 进行。应注意,光学浓度 OD 越高,图像越浓。此外,对于用彩色墨形成的图像部分,用反射浓度计 RD-19I (由 Gretag Macbeth 制造) 测量在 $L^*a^*b^*$ 比色体系中的值 a^* 和 b^* ,并计算通过以下方程定义的色度 C^* ,所述 $L^*a^*b^*$ 比色体系为由 CIE 制定的颜色差异表示方法。色度的评价基于所得 C^* 进行。应注意,色度 C^* 越大,图像部分的彩色显影性越高。表 23 显示评价结果。

[0321] $C^* = \{(a^*)^2 + (b^*)^2\}^{1/2}$

[0322] 表 23

[0323]	色 度			光 学 浓 度
	青 色 墨	品 红 色 墨	黄 色 墨	黑 色 墨
	实 施 例 32	56	67	90
				1.6

[0324] 尽管本发明已参考示例性实施方案进行描述,但应理解本发明不限于公开的示例性实施方案。以下的权利要求书的范围符合最宽的解释,以致包括所有的此类改进与等同结构和功能。

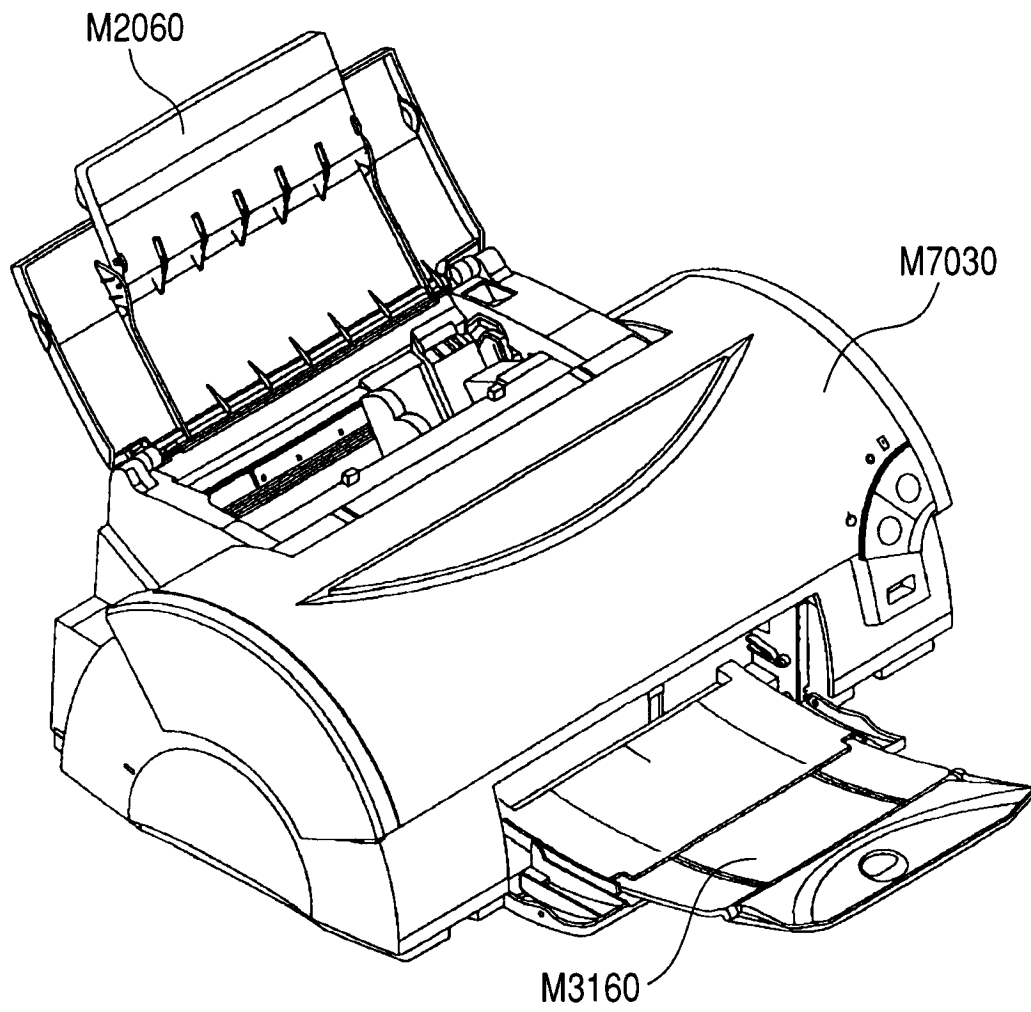


图 1

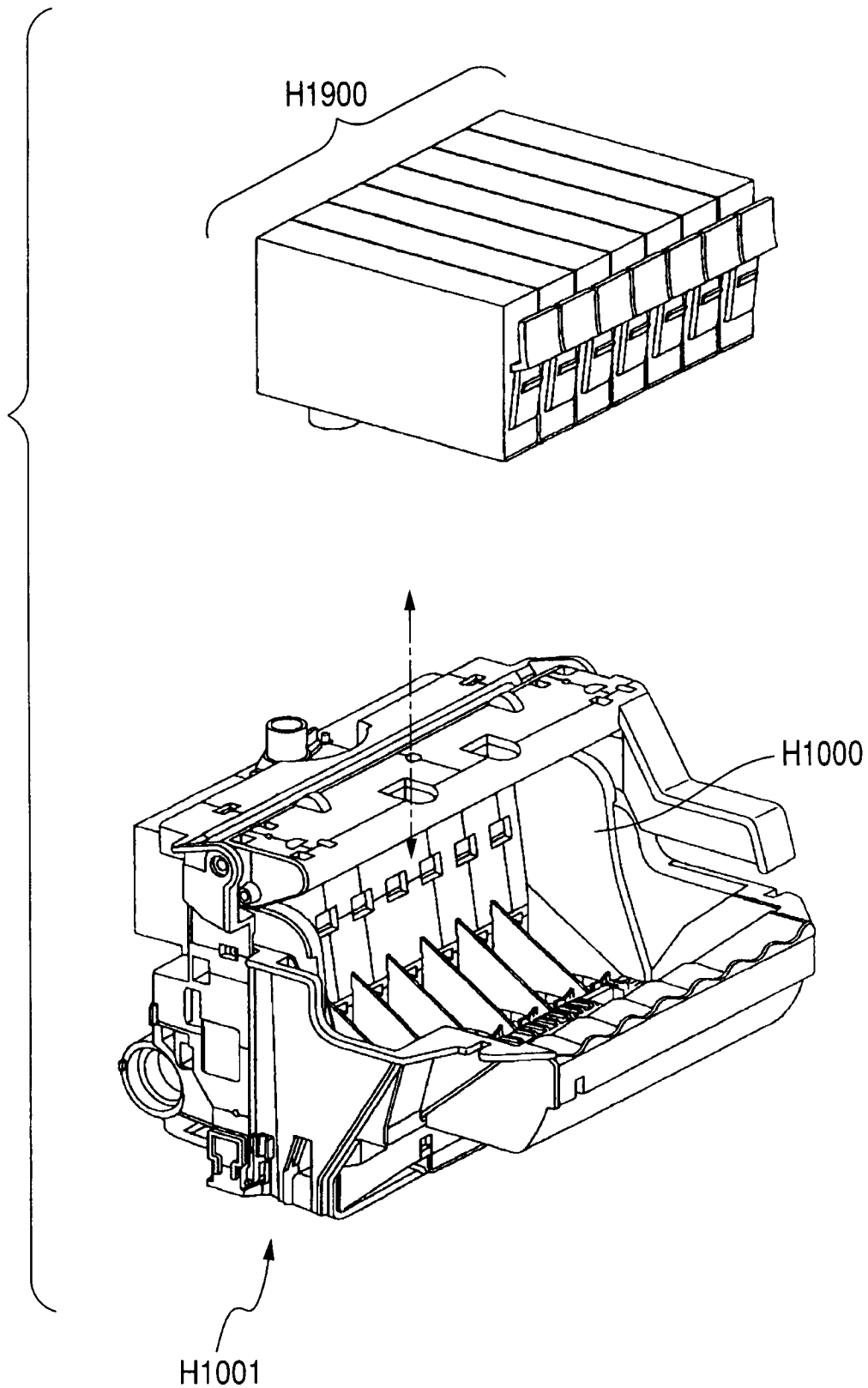


图 2