(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3779107号
(P3779107)
(45)発行日　平成18年5月24日(2006.5.24)　(24)登録日　平成18年3月10日(2006.3.10)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 11/00	(2006.01)	C09D	11/00	
B41J 2/01	(2006.01)	B41J	3/04	101Y
B41M 5/00	(2006.01)	B41M	5/00	E

請求項の数 4　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平11-307676
(22)出願日　平成11年10月28日(1999.10.28)
(65)公開番号　特開2001-123097(P2001-123097A)
(43)公開日　平成13年5月8日(2001.5.8)
審査請求日　平成14年9月30日(2002.9.30)

(73)特許権者　000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号
(74)代理人　100095832
弁理士　細田　芳徳
(72)発明者　仲野　幸弘
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　堀畑　登
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　安藤　俊幸
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】インクジェット記録用水系インク

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）（ａ）塩生成基含有モノマーと、（ｂ）式（Ｉ）：

$CH_2=C(R^1)COO(R^2O)_pR^3$　（Ｉ）

（式中、R^1 は水素原子又は低級アルキル基、R^2 は２価の炭化水素基、R^3 は１価の炭化水素基、ｐは１～６０の数を示す）で表されるモノマーと、（ｃ）マクロマーと、（ｄ）これらと共重合可能なモノマーとを共重合させてなる水不溶性ビニルポリマーに、油溶性黒色染料又はカーボンブラックを含有させたビニルポリマー粒子の水分散体Ａと、

（Ｂ）水分散体Ａと同じイオン性を有する、カーボンブラックの水分散体Ｂとを含有し、水分散体Ａの固形分と水分散体Ｂの固形分との重量比（水分散体Ａの固形分／水分散体Ｂの固形分）が５／９５～９５／５であるインクジェット記録用水系インク。

【請求項２】

水分散体Ｂが、カーボンブラックを水溶性分散剤で水中に分散させたカーボンブラック水分散体であるか、又はカーボンブラックの表面に直接分散能を有する化合物が結合された自己分散型カーボンブラックを水中に分散させたカーボンブラック水分散体である請求項１記載の水系インク。

【請求項３】

マクロマーが、式(II)：

$X(Y)_qSi(R^4)_{3-r}(Z)_r$　(II)

（式中、Ｘは重合可能な不飽和基、Ｙは２価の結合基、R^4 はそれぞれ独立して水素原子

、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基、Ｚは５００以上の数平均分子量を有する１価のシロキサンポリマーの残基、ｑは０又は１、ｒは１～３の整数を示す）
で表されるシリコーンマクロマー及び／又は片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマーである請求項１又は２記載のインクジェット記録用水系インク。
【請求項４】
水分散体Ｂに含まれているカーボンブラックの１次粒子径が０．０２μｍ以上である請求項１～３いずれか記載の水系インク。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、インクジェット記録用水系インクに関する。
【０００２】
【従来の技術】
インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録部材に直接吐出、付着させて、文字や画像を得る記録方式である。インクジェット記録方式に使用されているブラックインクの色材には、水溶性黒色染料やカーボンブラックの水分散体が使用されている。しかし、水溶性黒色染料は、吐出安定性に優れているが、耐水性及び耐光性に劣るという欠点がある。また、カーボンブラックの水分散体は、着色度は高いが、紙面での定着性が悪く、耐擦過性及び耐マーカー性に劣るという欠点がある。
【０００３】
そこで、カーボンブラックの水分散体の紙面での定着性を向上させるために、カーボンブラックの水分散体に成膜性を有するポリマーエマルジョンを添加することが提案されている（特開平9-208870号公報、特開平10-195355 号公報、特開平10-152640 号公報）。しかし、ポリマーエマルジョンを多量に添加すれば定着性が向上するが、該ポリマーエマルジョンは着色剤として作用しないため、着色度が低下するという欠点がある。また、着色度が満足される範囲内でポリマーエマルジョンを添加した場合には、定着性がほとんど向上しない。
【０００４】
また、最近では、定着性及び耐水性を向上させるために、油溶性黒色染料を内包させたビニルポリマー水分散体が提案されている（特開平9-241565号公報）。この水分散体をインク色材として使用した場合、確かに定着性及び耐水性が向上し、水溶性染料に近い着色性が発現されるものの、高レベルの着色度が要求される場合には不十分である。そこで、着色性を向上させるために水分散体中の油溶性黒色染料の量を多くすると安定性が低下し、また水分散体の使用量を多くすると粘度が高くなり、吐出性が悪くなるという欠点がある。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、印字濃度が高く、着色性に優れ、印字物にヨレを与えず、耐水性、耐擦過性及び耐マーカー性にも優れたインクジェット記録用水系インクを提供することを課題とする。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明は、（Ａ）（ａ）塩生成基含有モノマー［以下、（ａ）成分という］と、（ｂ）式（Ｉ）：
$CH_2=C(R^1)COO(R^2O)_pR^3$　　（Ｉ）
（式中、R^1 は水素原子又は低級アルキル基、R^2 は２価の炭化水素基、R^3 は１価の炭化水素基、ｐは１～６０の数を示す）で表されるモノマー［以下、（ｂ）成分という］と、（ｃ）マクロマー［以下、（ｃ）成分という］と、（ｄ）これらと共重合可能なモノマーとを共重合させてなる水不溶性ビニルポリマー［以下、（ｄ）成分という］に、油溶性黒色染料又はカーボンブラックを含有させたビニルポリマー粒子の水分散体Ａと、

（Ｂ）水分散体Ａと同じイオン性を有する、カーボンブラックの水分散体Ｂとを含有し、水分散体Ａの固形分と水分散体Ｂの固形分との重量比（水分散体Ａの固形分／水分散体Ｂの固形分）が５／９５～９５／５であるインクジェット記録用水系インクに関する。

【０００７】

【発明の実施の形態】

水分散体Ａに用いられるビニルポリマーとしては、水不溶性のものが使用され、高い定着性と高い分散安定性とを備えた水系インクを得るために、（ａ）成分と、（ｂ）成分と、（ｃ）成分と、（ｄ）成分とを共重合させて得られた水不溶性ビニルポリマーが用いられる。

【０００８】

塩生成基とは、酸又は塩基で中和されてカチオン基又はアニオン基を生成しうる基をいう。

【０００９】

（ａ）成分の代表例としては、特開平9-286939号公報５頁７欄２４行～８欄２９行に記載のカチオン性モノマー及びアニオン性モノマーが挙げられる。

【００１０】

カチオン性モノマーとしては、不飽和３級アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等が挙げられる。これらの中では、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルメタクリレート、Ｎ－（Ｎ’，Ｎ’－ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド、Ｎ－（Ｎ’，Ｎ’－ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド及びビニルピロリドンが好ましい。

【００１１】

アニオン性のモノマーとしては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。これらの中では、不飽和カルボン酸モノマー、特にアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

【００１２】

（ｂ）成分は、本発明の水系インクの吐出安定性を高め、連続印字してもヨレの発生を抑制するという優れた効果を発現するものである。

【００１３】

式（Ｉ）において、R^1 は水素原子又は低級アルキル基である。低級アルキル基としては、炭素数１～４の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられる。

【００１４】

R^2 は、２価の炭化水素基である。

【００１５】

R^2 の代表例としては、置換基を有していてもよい炭素数が６～３０の芳香族環、及び置換基を有していてもよい炭素数が１～３０のアルキレン基が挙げられ、これらの環又は基を２種以上組合わせたものであってもよい。置換基としては、炭素数が６～２９の芳香族環、炭素数が１～２９のアルキル基等が挙げられる。

【００１６】

R^2 の好適な例としては、炭素数が１～２４の置換基を有していてもよいフェニレン基、炭素数が１～３０、好ましくは１～２０の脂肪族アルキレン基、芳香族環を有する炭素数が７～３０のアルキレン基が挙げられる。

【００１７】

また、R^2 Ｏ基の好適な例としては、エチレンオキサイド基、（イソ）プロピレンオキサイド基、テトラメチレンオキサイド基、ヘプタメチレンオキサイド基、ヘキサメチレンオキサイド基及びこれらアルキレンオキサイドの１種以上の組合せからなる炭素数２～７のアルキレンオキサイド基、フェニレンオキサイド基等が挙げられる。

【００１８】

R^3 は、１価の炭化水素基である。

【００１９】

R^3 の代表例としては、置換基を有していてもよい炭素数が６～３０の芳香族環、及び置換基を有していてもよい炭素数が１～３０のアルキル基が挙げられる。置換基としては、炭素数が６～２９の芳香族環等が挙げられる。

【００２０】

R^3 の好適な例としては、フェニル基、炭素数が１～３０、好ましくは１～２０の脂肪族アルキル基、芳香族環を有する炭素数が７～３０のアルキル基が挙げられる。

【００２１】

R^3 のより好適な例としては、メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基、（イソ）ブチル基、（イソ）ペンチル基、（イソ）ヘキシル基等の炭素数が１～６のアルキル基、フェニル基等が挙げられる。

【００２２】

ｐは１～６０の数であるが、中でも１～３０の数が好ましい。

【００２３】

式（Ｉ）で表わされるアルキレンオキサイド基含有モノマーの具体例としては、メトキシポリエチレングリコール（１～３０：式（Ｉ）中のｐの値を示す。以下同じ）（メタ）アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、（イソ）プロポキシポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、プロポキシポリプロピレンオキサイド（１～３０）（メタ）アクリレート、メトキシ（エチレングリコール・プロピレングリコール共重合）（１～３０、その中のエチレングリコール：１～２９）（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は２種以上を混合して使用することができる。これらの中では、メトキシポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレートが好ましい。なお、本明細書における「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを示す。また、「（イソ）プロポキシ」は、ｎ－プロポキシ又はイソプロポキシを示す。

【００２４】

（ｃ）成分としては、数平均分子量５００～１０００００、好ましくは１０００～１００００の重合可能な不飽和基を有するモノマーであるマクロマーが挙げられる。その中では、式(II)：

$$X(Y)_q Si(R^4)_{3-r}(Z)_r \qquad (II)$$

（式中、Ｘは重合可能な不飽和基、Ｙは２価の結合基、R^4 はそれぞれ独立して水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基、Ｚは５００以上の数平均分子量を有する１価のシロキサンポリマーの残基、ｑは０又は１、ｒは１～３の整数を示す）

で表されるシリコーンマクロマー及び／又は片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマーが好ましい。

【００２５】

マクロマーの数平均分子量は、溶媒として１ｍｍｏｌ／Ｌのドデシルジメチルアミン含有クロロホルムを用いたゲルクロマトグラフィーにより、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

【００２６】

シリコーンマクロマーは、インクジェットプリンターのヘッドの焦げ付きを防止する観点から、好適に使用しうるものである。

【００２７】

式(II)で表されるシリコーンマクロマーにおいて、Ｘとしては、CH_2＝ＣＨ－基、CH_2＝Ｃ（CH_3）－基等の炭素数２～６の１価の不飽和炭化水素基が挙げられる。Ｙとしては、－ＣＯＯ－基、－$COOC_aH_{2a}$－基（ａは１～５の整数を示す）、フェニレン基等の２価の結合基が挙げられ、－$COOC_3H_6$－が好ましい。R^4 としては、水素原子；メチル基、エチル基等の炭素数１～５の低級アルキル基；フェニル基等の炭素数６～２０のアリール基、メトキシ基等の炭素数１～２０のアルコキシ基等が挙げられ、これらの

中ではメチル基が好ましい。Ｚは、好ましくは数平均分子量５００～５０００のジメチルシロキサンポリマーの１価の残基である。ｑは０又は１であるが、好ましくは１である。ｒは１～３の整数であるが、好ましくは１である。

【００２８】

シリコーンマクロマーの代表例としては、式（II－１）：

$CH_2=CR^5\text{-}COOC_3H_6\text{-}[Si(R^6)_2\text{-}O]_b\text{-}Si(R^6)_3$　　（II－１）

（式中、R^5 は水素原子又はメチル基、R^6 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数１～５の低級アルキル基、ｂは５～６５の数を示す）で表されるシリコーンマクロマー、式（II－２）：

$CH_2=CR^5\text{-}COO\text{-}[Si(R^6)_2\text{-}O]_b\text{-}Si(R^6)_3$　　（II－２）

（式中、R^5 、R^6 及びｂは前記と同じ）で表されるシリコーンマクロマー、式（II－３）：

$CH_2=CR^5\text{-}Ph\text{-}[Si(R^6)_2\text{-}O]_b\text{-}Si(R^6)_3$　　（II－３）

（式中、Ｐｈはフェニレン基、R^5 、R^6 及びｂは前記と同じ）で表されるシリコーンマクロマー、式（II－４）：

$CH_2=CR^5\text{-}COOC_3H_6\text{-}Si(OE)_3$　　（II－４）

（式中、R^5 は前記と同じ。Ｅは式：$\text{-}[Si(R^5)_2O]_c\text{-}Si(R^5)_3$ 基（R^5 は前記と同じ。ｃは５～６５の数を示す）を示す）

で表されるシリコーンマクロマー等が挙げられる。

【００２９】

これらの中では、式（II－１）で表されるシリコーンマクロマーが好ましく、特に、式（II－1a）：

$CH_2=C(CH_3)\text{-}COOC_3H_6\text{-}[Si(CH_3)_2\text{-}O]_d\text{-}CH_3$　　（II－1a）

（式中、ｄは８～４０の数を示す）

で表されるシリコーンマクロマーが好ましい。その例として、ＦＭ－０７１１（チッソ（株）製、商品名）等が挙げられる。

【００３０】

スチレン系マクロマーは、ビニルポリマーに油溶性黒色染料又はカーボンブラックを十分に含有させる観点から、好適に使用しうるものである。

【００３１】

スチレン系マクロマーとしては、片末端に重合性官能基を有するスチレン単独重合体又はスチレンと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。これらの中では、片末端に重合性官能基としてアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有するものが好ましい。前記共重合体におけるスチレン含量は、カーボンブラックが十分にビニルポリマーに含有されるようにする観点から、６０重量％以上、好ましくは７０重量％以上が望ましい。前記他のモノマーとしては、アクリロニトリル等が挙げられる。

【００３２】

（ｄ）成分としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、（イソ又はターシャリー）ブチル（メタ）アクリレート、（イソ）アミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、（イソ）オクチル（メタ）アクリレート、（イソ）デシル（メタ）アクリレート、（イソ）ドデシル（メタ）アクリレート、（イソ）ステアリル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、２－メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系モノマー等が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は２種以上を混合して用いることができる。なお、「（イソ又はターシャリー）ブチル」は、ｎ－、イソブチル又はターシャリーブチルを示す。また、「（イソ）」は、ｎ－又はイソを示す。

【００３３】

なお、（ｄ）成分は、印字濃度及び耐マーカー性向上の観点から、スチレン系モノマーを

含んでいることが好ましい。スチレン系モノマーとしては、スチレン及び２－メチルスチレンが好ましく、これらは単独で用いてもよく、併用してもよい。この場合、（ｄ）成分におけるスチレン系モノマーの含有量は、印字濃度及び耐マーカー性向上の観点から、１０～１００重量％、好ましくは４０～１００重量％が望ましい。

【００３４】

また、（ｄ）成分は、インクジェットプリンターにおける吐出安定性の観点から、水酸基含有モノマーを含んでいることが好ましい。水酸基含有モノマーとしては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及び３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートが好ましく、これらは単独で用いてもよく、併用してもよい。この場合、（ｄ）成分における水酸基含有モノマーの含有量は、インクジェットプリンターにおける吐出安定性の観点から、１０～８０重量％、好ましくは１５～５０重量％が望ましい。

【００３５】

ビニルポリマーにおける（ａ）成分の含量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、１～５０重量％、好ましくは５～４０重量％が望ましい。

【００３６】

ビニルポリマーにおける（ｂ）成分の含量は、吐出安定性及び分散安定性の観点から、５～５０重量％、好ましくは１０～４０重量％が望ましい。

【００３７】

また、ビニルポリマーにおける（ａ）成分と（ｂ）成分との合計含量は、水中での分散安定性及び吐出安定性の観点から、６～７５重量％が好ましい。

【００３８】

ビニルポリマーにおける（ｃ）成分の含量は、油溶性黒色染料又はカーボンブラックの含有量を増大させる観点及びインクジェットプリンターのヒーター面の焦げ付きを抑制する観点から、１～２５重量％、好ましくは５～２０重量％が望ましい。

【００３９】

ビニルポリマーにおける（ｄ）成分の含量は、インクジェットプリンターのヒーター面の焦げ付きを抑制する観点及び安定性の観点から、５～９３重量％、好ましくは１０～８０重量％が望ましい。なお、スチレン系モノマーを含む（ｄ）成分を用いる場合、ビニルポリマーにおける（ｄ）成分の含量は、１０～６０重量％が好ましい。また、水酸基含有モノマーを含む（ｄ）成分を用いる場合、ビニルポリマーにおける（ｄ）成分の含量は、１～３０重量％が好ましい。

【００４０】

ビニルポリマーは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により（ａ）～（ｄ）成分を重合させることによって製造される。これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。

【００４１】

溶液重合法で用いる溶媒は、特に限定されず、水混和性有機溶媒及び水に不溶の有機溶媒のいずれを使用することもできる。その例としては、炭素数１～３の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；トルエン等が挙げられる。これらの中では、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン及びトルエンが好ましい。

【００４２】

なお、重合の際には、ラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、アゾ化合物及び有機過酸化物のいずれを用いてもよい。その量は、（ａ）～（ｄ）成分の合計量に対して０．００１～５モル％、特に０．０１～２モル％が好ましい。

【００４３】

なお、重合の際には、さらに重合連鎖移動剤を添加してもよい。重合連鎖移動剤としては、メルカプタン類、キサントゲンジスルフィド類、チウラムジスルフィド類、ハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。その量は、通常、仕込みモノマー１００重量部に対して０．００１～５重量部が好ましい。

【００４４】
（ａ）～（ｄ）成分の重合条件は、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるが、通常、重合温度は３０～１００℃、好ましくは５０～８０℃であり、重合時間は１～２０時間である。また、重合雰囲気は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気が好ましい。
【００４５】
重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法によって共重合体を単離することができる。また、得られた共重合体は、再沈澱を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。
【００４６】
ビニルポリマーの重量平均分子量（製造例１に記載の方法で測定）は、吐出性、プリンタヘッドの焦げ付きの防止、印刷後の水系インクの耐久性及び分散体の安定性の観点から、３０００～２０００００であることが好ましく、更に好ましくは５０００～１０００００である。
【００４７】
本発明に用いられる油溶性黒色染料としては、C.I.ソルベント・ブラック３、C.I.ソルベント・ブラック７、C.I.ソルベント・ブラック27、C.I.ソルベント・ブラック29、C.I.ソルベント・ブラック34等が挙げられる。またカーボンブラックとして、Monarch 880 、 Monarch 280、Monarch 400 、Regal 400R、 Mogul L（以上、キャボット社製、商品名）；PRINTEX-L 、PRINTEX-150T、PRINTEX-90、PRINTEX-60、PRINTEX-80（以上、デクサ社製、商品名）；#950、#960、MA600（ 以上、三菱化学（株）製、商品名）等が挙げられる。
【００４８】
油溶性黒色染料及びカーボンブラックの合計量は、印字濃度及びその含有させやすさの観点から、ビニルポリマーの樹脂固形分１００重量部に対して２０～４００重量部、好ましくは３０～３００重量部が望ましい。
【００４９】
油溶性黒色染料又はカーボンブラックを含有するビニルポリマー粒子の水分散体は、例えば、
▲１▼　ビニルポリマーを油溶性黒色染料と共に親水性有機溶媒に溶解させ、必要に応じて中和剤を加え、ポリマー中の塩生成基をカチオン化又はアニオン化し、次いで水を加えた後、親水性有機溶媒を留去して水系に転相する方法、
▲２▼　ビニルポリマーを有機溶媒に溶解させ、必要に応じて中和剤を加えてポリマー中の塩生成基をカチオン化又はアニオン化し、次いで水及びカーボンブラックを加えて混練し、混練物から有機溶媒を留去して水系にする方法、
▲３▼　水不溶性有機溶媒中にビニルポリマーと油溶性黒色染料を溶解して得られた溶液に、水、中和剤及び必要に応じて界面活性剤を加えてポリマー中の塩生成基をカチオン化又はアニオン化し、次いで得られた混合物を乳化した後、水不溶性有機溶媒を留去して水分散体とする方法
等によって調製することができる。
【００５０】
カチオン性基を中和する際に使用しうる中和剤としては、塩酸、亜硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、炭素数１～５のカルボン酸、炭素数２～２０のジアルキルリン酸、乳酸、グリコール酸、グリセリン酸、グルコン酸等のオキシ酸等の有機酸が挙げられる。また、アニオン性基を中和する際に使用しうる中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質をはじめ、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン等のアルコールアミン等が挙げられる。中和度は、得られる水分散液の液性が中性になるように調整するのが望ましい。
【００５１】
油溶性黒色染料又はカーボンブラックを含有させたビニルポリマー粒子の平均粒子径はイ

ンクのにじみの発生防止及び分散体の安定性の観点から、０．０１～０．５０μｍが好ましく、０．０２～０．２０μｍが更に好ましい。

【００５２】

油溶性黒色染料又はカーボンブラックを含有するビニルポリマー粒子の水分散体Ａの水系インクにおける量は、通常、印字濃度及び吐出安定性の観点から、水系インクにおけるビニルポリマー粒子の含有量が１～３５重量％、好ましくは２～１５重量％となるように調整することが望ましい。

【００５３】

油溶性黒色染料又はカーボンブラックの量は、印字濃度及び含有させやすさの観点から、ビニルポリマーの固形分１００重量部に対して２０～４００重量部が好ましく、３０～３００重量部が更に好ましい。

【００５４】

カーボンブラックの水分散体Ｂは、耐水性は劣るものの、水分散体Ａと対比して、カーボンブラックの含有率を高めることができるので、本発明の水系インクの着色度を高めることができるという優れた効果を発現させることができる。

【００５５】

カーボンブラックの水分散体Ｂは、水分散体Ａと混合した際に凝集することを防止する観点から、水分散体Ａと同じイオン性を有するものである。

【００５６】

イオン性とは、ビニルポリマー、水溶性分散剤、カーボンブラック等の各成分のイオン性ではなく、分散体Ａ又はＢ全体のイオン性をいう。具体的には、水分散体Ａがカチオン性であれば水分散体Ｂがカチオン性であり、水分散体Ａがアニオン性であれば水分散体Ｂがアニオン性であることを意味する。カチオン性及びアニオン性の判定は、例えば、ゼータ電位測定によって行なう。

【００５７】

水分散体Ｂとしては、カーボンブラックを水溶性分散剤で水中に分散させたカーボンブラック水分散体、又はカーボンブラックの表面に直接分散能を有する化合物が結合された自己分散型カーボンブラックを水中に分散させたカーボンブラック水分散体が挙げられる。これらの中では、分散剤の量が少量でよい観点から、カーボンブラックの表面に直接分散能を有する化合物が結合された自己分散型カーボンブラックを水中に分散させたカーボンブラック水分散体が好ましい。

【００５８】

カーボンブラックを水溶性分散剤で水中に分散させたカーボンブラック水分散体に使用される水溶性分散剤としては、水溶性を有し、かつカーボンブラックを多量に含んだ状態であっても優れた分散安定性を付与するものであればよく、特に限定されるものではない。水溶性分散剤の代表例としては、水溶性スチレン系樹脂、水溶性アクリル系樹脂、水溶性ポリエステル系樹脂、水溶性ポリウレタン系樹脂等が挙げられる。アニオン性分散体の場合、スチレン、置換スチレン及び（メタ）アクリレートからなる群より選ばれた少なくとも１種と、（メタ）アクリル酸との水溶性共重合体が好ましい。また、カチオン性分散体の場合、スチレン、置換スチレン及び（メタ）アクリレートからなる群より選ばれた少なくとも１種と、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルメタクリレート、Ｎ－（Ｎ’，Ｎ’－ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド、Ｎ－（Ｎ’，Ｎ’－ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド等の不飽和３級アミン含有モノマーとの水溶性共重合体が好ましい。カーボンブラックの量は、水溶性分散剤１００重量部に対して４０～４００重量部、好ましくは６０～３００重量部が望ましい。

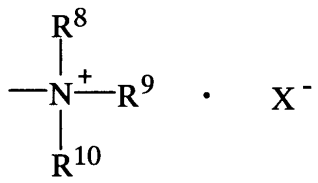
【００５９】

カーボンブラック表面に直接分散能を有する化合物が結合された自己分散型カーボンブラックを水中に分散させたカーボンブラック水分散体において、前記自己分散型カーボンブラックは、例えば、アニオン性又はカチオン性の親水性基の１種以上を直接又は他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合させることによって調製することができる。ア

ニオン性の親水基としては、－ＣＯＯＭ、－ＳＯ$_3$ Ｍ、－ＰＯ$_3$ ＨＭ、－ＰＯ$_3$ Ｍ$_2$ 、－ＳＯ$_2$ ＮＨ$_2$ 、－ＳＯ$_2$ ＮＨＣＯＲ^7 等が挙げられる。式中、Ｍは、水素原子；リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；アンモニウム；モノメチルアンモニウム基、ジメチルアンモニウム基、トリメチルアンモニウム基；モノエチルアンモニウム基、ジエチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基；モノメタノールアンモニウム基、ジメタノールアンモニウム基、トリメタノールアンモニウム基等の有機アンモニウムである。Ｒ^7 は、炭素数１～１２のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基である。これらの中では、－ＣＯＯＭ及び－ＳＯ$_3$ Ｍが好ましい。カチオン性親水基としては、第４級アンモニウム基が好ましく、中でも式：

【００６０】

【化１】



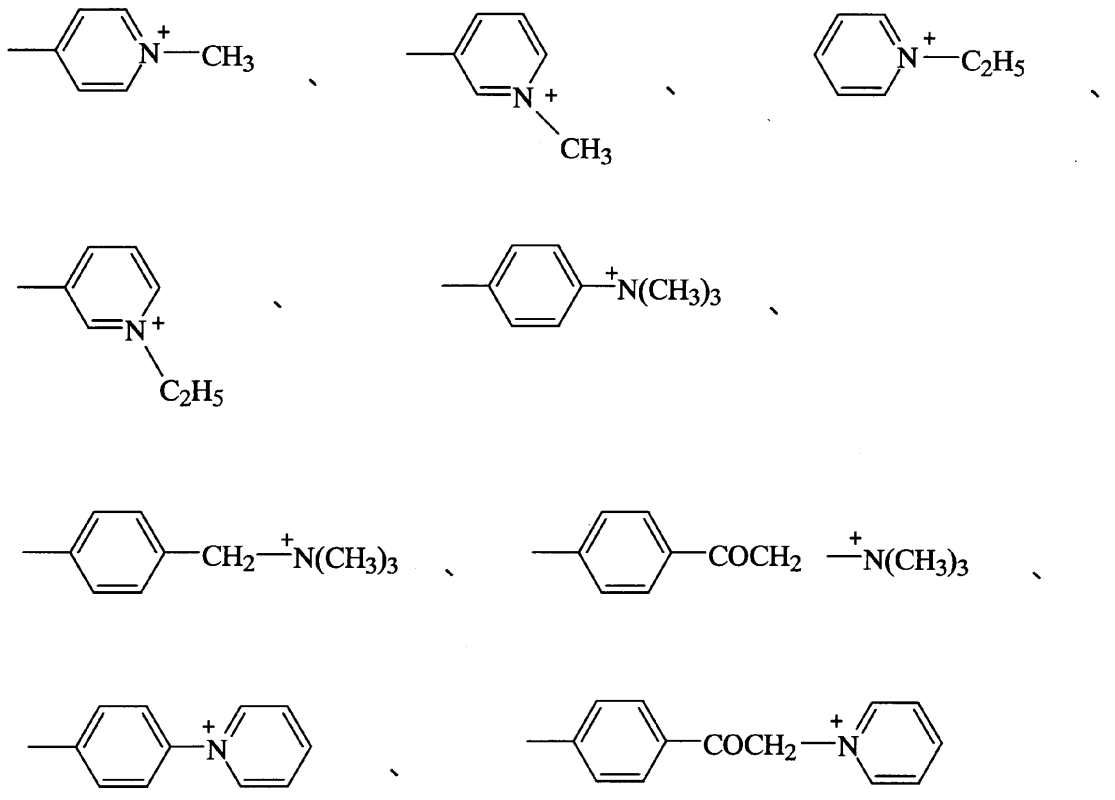
【００６１】

〔式中、Ｒ^8 、Ｒ^9 及びＲ^{10}はそれぞれ独立して水素原子又はＲ^7 （Ｒ^7 は前記と同じ）、Ｘはフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、酢酸、プロピオン酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、グリセリン酸等のカルボン酸又は炭素数１～８のアルキルサルフェートのアニオン性基を示す〕

で表わされる基、

【００６２】

【化２】



【００６３】

が好ましい。

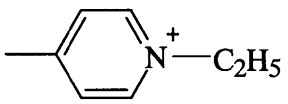
【００６４】
水系インクにおける水分散体Ｂの含有量は、着色度を向上させる観点から、０．２～２０重量％、好ましくは０．５～１０重量％が望ましい。
【００６５】
水分散体Ｂに含まれているカーボンブラックの１次粒子径（ＳＥＭ観察による平均粒子径）は、着色度を一層高める観点から、０．０２μｍ以上であることが好ましく、０．０３～０．１０μｍであることがより好ましい。
【００６６】
水分散体Ｂにおける固形分の平均粒子径は、分散体の安定性の観点から、０．０１～０．５０μｍが好ましく、０．０２～０．２０μｍがより好ましい。
【００６７】
水分散体Ａと水分散体Ｂとは、紙面への定着性及び着色度を向上させる観点から、それらの固形分の重量比（水分散体Ａ／水分散体Ｂ）が５／９５～９５／５、好ましくは１０／９０～９０／１０、さらに好ましくは２０／８０～８０／２０となるように調整される。
【００６８】
本発明の水系インクに含まれる水分散体Ａ及び水分散体Ｂの合計固形分量は、印字濃度や吐出安定性の観点から、１～３０重量％が好ましく、３～１５重量％がより好ましい。
【００６９】
本発明のインクジェット記録用水系インクには、必要により、湿潤剤、分散剤、消泡剤、防黴剤、キレート剤等の添加剤を添加することできる。
【００７０】
【実施例】
製造例１
反応容器に、重合溶媒としてメチルエチルケトン２０部（重量部、以下同じ）、重合性不飽和単量体として表１の初期仕込モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤を仕込み、窒素ガス置換を充分に行なった。
【００７１】
一方、滴下ロート中に、表１の滴下モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤、並びにメチルエチルケトン６０部及び２，２'－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）０．２部を充分に窒素置換を行なった後に仕込んだ。
【００７２】
窒素ガス雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら６５℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を３時間かけて徐々に滴下した。
【００７３】
滴下終了から２時間経過した後、反応容器内に、２，２'－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）０．１部をメチルエチルケトン５部に溶解した溶液を加え、更に６５℃で２時間、７０℃で２時間熟成させ、共重合体溶液を得た。
【００７４】
得られた共重合体溶液の一部を、減圧下、１０５℃で２時間乾燥させ、完全に溶媒を除去することによって単離し、標準物質としてポリスチレン、溶媒としてテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分子量を測定したところ、重量平均分子量が約１００００であった。
【００７５】
上記で得られた共重合体溶液を減圧乾燥させて得られた共重合体５部をメチルエチルケトン２５部に溶かし、その中に中和剤（３０％グルコン酸水溶液）５．２部を加え、共重合体の一部を中和し、更にイオン交換水３０部及びカーボンブラック（キャボット社製、商品名：Monarch880）５部を加え、ビーズミルで混練した。得られた混練物から減圧下、６０℃で有機溶媒を完全に除去し、更に一部の水を除去することにより、固形分濃度２０％のカチオン性のカーボンブラック含有ビニルポリマー水分散体（以下、ＢＫ－Ａという）を得た。

【００７６】
ゼータ電位測定によると、ＢＫ－Ａはカチオン性であった。以下のイオン性の判定もゼータ電位測定によって行なった。
【００７７】
製造例２
表１の初期仕込モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤、並びに滴下モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤、並びに表１に示す初期仕込みモノマー及び滴下モノマーを用い、製造例１と同様にして共重合体溶液を得た。製造例１と同様にしたビニルポリマーの分子量を測定したところ、重量平均分子量が約１００００であった。
【００７８】
得られた共重合体溶液を減圧乾燥させて得られた共重合体５部に、アセトン２５部及び油溶性黒色染料（オリエント（株）製、商品名：オリエントブラック８６０）５部を加えて完全に溶解させ、中和剤（３０％グリコール酸水溶液）３．２部を加えて共重合体の塩生成基を一部中和し、イオン交換水３００部を加え、攪拌した後、マイクロフルイダイザー（マイクロフルイダイザー社製）を用いて、３０分間乳化した。得られた乳化物から減圧下、６０℃で有機溶媒を完全に除去し、更に一部の水を除去することにより濃縮し、固形分量が２０％のカチオン性の油溶性黒色染料含有ビニルポリマー水系分散体（以下、ＢＫ－Ｂという）を得た。
【００７９】
製造例３
表１の初期仕込モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤、滴下モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤、並びに表１に示す初期仕込みモノマー及び滴下モノマーを用い、製造例１と同様にして共重合体溶液を得た。製造例１と同様に分子量を測定したところ、重量平均分子量が約１００００であった。
【００８０】
得られた共重合体溶液を減圧乾燥させて得られた共重合体５部に、メチルエチルケトン２５部、中和剤（３０％水酸化ナトリウム水溶液）０．５部及びカーボンブラック（テグサ社製、商品名：Printex-90）５部を用いた以外は、製造例１と同様にして固形分濃度２０％のアニオン性のカーボンブラック含有ビニルポリマー水分散体（以下、ＢＫ－Ｃという）を得た。
【００８１】
なお、表１中のマクロマーは、各略号は、以下のことを意味する。
シリコーンマクロマー：チッソ（株）製、商品名：ＦＭ－０７１１
スチレンマクロマー：東亜合成（株）製、商品名：ＡＳ－６〔重量平均分子量：６０００のスチレン単独重合マクロマー〕

【００８２】
【表１】

	製造例１	製造例２	製造例３
初期仕込みモノマー〔部〕	ｽﾁﾚﾝ[7.5] ﾗｳﾘﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ [3] N,N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉｴﾁﾙ ﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ[10] ﾒﾄｷｼﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ (4)ﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ[20] ｽﾁﾚﾝﾏｸﾛﾏｰ [5] ﾒﾙｶﾌﾟﾄｴﾀﾉｰﾙ[0.2]	t-ﾌﾞﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ[20] N,N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉｴﾁﾙ ﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ [20] ﾒﾄｷｼﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ (9)ﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ[5] ｼﾘｺｰﾝﾏｸﾛﾏｰ[2] n-ﾄﾞﾃﾞｼﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ [0.2]	ｽﾁﾚﾝ[7.5] ｱｸﾘﾙ酸[2] ﾒﾄｷｼﾎﾟﾘﾃﾄﾗｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ (12)ﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ[10] ｽﾁﾚﾝﾏｸﾛﾏｰ [5] 2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ [10] n-ﾄﾞﾃﾞｼﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ[0.3]
滴下モノマー〔部〕	ｽﾁﾚﾝ[7.5] ﾗｳﾘﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ [5] N,N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉｴﾁﾙ ﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ[15] ﾒﾄｷｼﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ (4)ﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ[20] ｽﾁﾚﾝﾏｸﾛﾏｰ [5] ﾒﾙｶﾌﾟﾄｴﾀﾉｰﾙ[1.8]	t-ﾌﾞﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ[23] N,N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉｴﾁﾙ ﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ [20] ﾒﾄｷｼﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ (9)ﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ[5] ｼﾘｺｰﾝﾏｸﾛﾏｰ[3] n-ﾄﾞﾃﾞｼﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ [1.8]	ｽﾁﾚﾝ[20] ｱｸﾘﾙ酸[3] ﾒﾄｷｼﾎﾟﾘﾃﾄﾗｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ (12)ﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ [15] ｽﾁﾚﾝﾏｸﾛﾏｰ [5] 2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ [10] n-ﾄﾞﾃﾞｼﾙﾒﾙｶﾌﾟﾀﾝ[1.7]

【００８３】
製造例４
表面積が２３０m^2／ｇでＤＢＰ吸油量が７０m^2／ｇであり、１次粒子径が０．０２８μｍであるカーボンブラック１０ｇと、３－アミノ－Ｎ－エチルピリジニウムブロマイド３．０６ｇとを水７２ｇによく混合した後、これに硝酸１．６２ｇを滴下して７０℃で攪拌した。４分間経過後、水５ｇに亜硝酸ナトリウム１．０７ｇを溶かした溶液を加え、更に１時間攪拌した。
【００８４】
得られたスラリーを東洋濾紙Ｎｏ．２（アドバンティス社製）で濾過し、カーボンブラック粒子を十分に水洗した。このカーボンブラックのウェットケーキ状物を水３０００ｍＬに再分散して、電導度０．２μｓまで逆浸透膜で脱塩した。更に、このカーボンブラック分散液をカーボンブラック濃度１０％に濃縮することにより、カーボンブラックの表面に式：
【００８５】
【化３】



【００８６】
で表される基が結合された、カチオン性の自己分散型カーボンブラック水分散体（以下、ＢＫ－Ｄという）を得た。
【００８７】
製造例５
市販の酸性カーボンブラック（三菱化学（株）製、商品名：ＭＡ－７、１次粒子径：０．

０２４μｍ）３００ｇと水１０００ｍＬとを混合した後、これに次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度１２％）４５０ｇを滴下して、１００～１０５℃で１０時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙Ｎｏ．２（アドバンティス社製）で濾過して、カーボンブラック粒子を十分に水洗した。このカーボンブラックウェットケーキを水３０００ｍＬに再分散して、電導度０．２μｓまで逆浸透膜で脱塩した。更に、このカーボンブラック分散液（ｐＨ＝８～１０）をカーボンブラック濃度１０％に濃縮することにより、カーボンブラックの表面に－ＣＯＯＮａ基が結合された、アニオン性の自己分散型カーボンブラック水分散体（以下、ＢＫ－Ｅという）を得た。

【００８８】

実施例１

ＢＫ－Ａ３０部、ＢＫ－Ｄ２０部、グリセリン５部、２－ピロリドン５部、イソプロピルアルコール２部、アセチレノールＥＨ（川研ファインケミカル（株）製）１部及び水３７部を混合して分散液を得、この分散液を０．２μｍのフィルターによって濾過し、ごみ及び粗大粒子を除去して、水系ブラックインクを得た。

【００８９】

尚、このインクにおける水分散体Ａと水分散体Ｂの固形分の重量比（水分散体Ａ／水分散体Ｂ）は３／１であった。

【００９０】

実施例２

ＢＫ－Ａの代わりにＢＫ－Ｂ２０部を用い、ＢＫ－Ｄの添加量を４０部、水の添加量を２７部に変更した以外は、実施例１と同様にして水系ブラックインクを得た。

【００９１】

尚、このインクにおける水分散体Ａと水分散体Ｂの固形分の重量比（水分散体Ａ／水分散体Ｂ）は１／１であった。

【００９２】

実施例３

インクに使用される成分として、ＢＫ－Ｃ３２．５部、ＢＫ－Ｅ１５部、グリセリン５部、Ｎ－メチルグリシン５部、尿素５部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：エマール２０Ｃ）１部、及び水３６．５部を用いた他は、実施例１と同様にして水系ブラックインクを得た。

【００９３】

尚、このインクにおける水分散体Ａと水分散体Ｂの固形分の重量比（水分散体Ａ／水分散体Ｂ）は４．３／１であった。

【００９４】

実施例４

ＢＫ－Ｅの代わりに芳香族スルホン酸－ホルマリン縮合物のナトリウム塩（花王（株）製、商品名：デモールＣ）で分散させたカーボンブラックの水分散体（固形分量１０％）４０部を用い、ＢＫ－Ｃの添加量を２０部、水の添加量を２４部とした他は、実施例３と同様にして水系ブラックインクを得た。

【００９５】

尚、このインクにおける水分散体Ａと水分散体Ｂの固形分の重量比（水分散体Ａ／水分散体Ｂ）は１／１であった。

【００９６】

比較例１

ＢＫ－Ａの添加量を４０部、水の添加量を４７部とし、ＢＫ－Ｄを添加しなかった以外は、実施例１と同様にして水系ブラックインクを得た。

【００９７】

比較例２

ＢＫ－Ｄの添加量を８０部、水の添加量を７部とし、ＢＫ－Ａを添加しなかった以外は実施例１と同様にして水系ブラックインクを得た。

【００９８】
比較例３
ＢＫ－Ｅの代わりに芳香族スルホン酸－ホルマリン縮合物のナトリウム塩（花王（株）製、商品名：デモールＣ）で分散させたカーボンブラックの水分散体（固形分量１０％）８０部を用い、水の添加量を４部とし、ＢＫ－Ｃを添加しなかった以外は、実施例３と同様にして水系ブラックインクを得た。
【００９９】
比較例４
芳香族スルホン酸－ホルマリン縮合物のナトリウム塩（花王（株）製、商品名：デモールＣ）で分散させたカーボンブラックの水分散体（固形分量１０％）の代わりに水溶性黒色染料（C.I.ダイレクトブラック１９５）８部及び水７６部を用いた以外は、比較例３と同様にして水系ブラックインクを得た。
【０１００】
実施例１～４及び比較例１～４で得られたブラックインクについて、下記方法により物性を評価した。その結果を表２に示す。
【０１０１】
（１）印字濃度
バブルジェットプリンター（ヒューレット・パッカード（HEWLETT PACKARD ）社製、型番：Desk Jet-720C ）を用い、ＰＰＣ用再生紙（日本加工製紙（株）製）にベタ印字し、室温にて２４時間自然乾燥させた後、その光学濃度をマクベス濃度計（マクベス社製、品番：ＲＤ９１８）で測定した。
【０１０２】
（２）印字物のヨレ
前記プリンターを用い、罫線を印刷したときのヨレの度合いを目視で評価し、以下の評価基準で判断した。
〔評価基準〕
◎：ヨレなし
○：殆どヨレなし
△：少しヨレあり
×：ヨレあり
【０１０３】
（３）耐水性
前記プリンターを用い、ＰＰＣ用再生紙（日本加工製紙（株）製）にベタ印字し、１時間乾燥させた後、静水中に垂直に１０秒間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。室温にて自然乾燥させた後、印字濃度を測定した。ベタ印字した直後の印字濃度に対する浸漬後の印字濃度の残存率を求め、以下の評価基準で耐水性を評価した。
〔評価基準〕
◎：残存率９５％以上
○：残存率９０％以上９５％未満
△：残存率７０％以上９０％未満
×：残存率７０％未満
【０１０４】
（４）耐擦過性
前記プリンターを用い、ＰＰＣ用再生紙（日本加工製紙（株）製）にベタ印字し、１日間乾燥させた後、指で強く印字面を擦った。その印字のとれ具合を目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。
〔評価基準〕
○：ほとんど印字はとれず、周りが黒くならない。
△：少し印字が擦りとられ、周りが黒くなり、指も少し黒くなる。
×：かなり印字が擦りとられ、周りがひどく黒くなり、指も相当汚れる。

【０１０５】
（５）耐マーカー性
前記プリンターを用い、ＰＰＣ用再生紙（日本加工製紙（株）製）にテキスト印字し、６時間後、市販の水性蛍光ペン（（株）パイロット製、商品名：スポットライター）でなぞった場合の印字サンプルの汚れ度合いを目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。
〔評価基準〕
◎：蛍光ペンでなぞっても尾引き等汚れがない。
○：蛍光ペンでなぞると尾引きするが、実用上問題がないレベル。
×：蛍光ペンでなぞると尾引きが発生し、汚れがひどい。
【０１０６】
【表２】

実施例番号	水系インクの物性				
	印字濃度	ヨレ性	耐水性	耐擦過性	耐ﾏｰｶｰ性
1	1.43	◎	◎	○	◎
2	1.38	○	◎	○	○
3	1.41	○	◎	○	◎
4	1.40	◎	○	○	○
比較例1	1.28	◎	◎	○	◎
2	1.42	○	○	×	×
3	1.39	△	△	×	×
4	1.44	◎	×	○	○

【０１０７】
表２に示された結果から、実施例１～４で得られた水性インクは、印字濃度が高く、着色性に優れ、印字物にヨレを与えず、耐水性、体擦過性及び体マーカー性にも優れたものであることがわかる。
【０１０８】
【発明の効果】
本発明のインクジェット記録用水系インクは、印字濃度が高く、着色性に優れ、印字物にヨレを与えず、耐水性、体擦過性及び体マーカー性にも優れたものである。

フロントページの続き

(72)発明者　澤田　道隆
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内

審査官　井上　千弥子

(56)参考文献　特開２０００－１９１９６７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２４１５６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２８６９３９（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２７９８７３（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３３８８２９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D 11/00- 11/20
C08F290/00-290/14
B41J　2/00-　2/21
B41M　5/00