(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3583230号
(P3583230)
(45)発行日　平成16年11月4日(2004.11.4)　(24)登録日　平成16年8月6日(2004.8.6)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C09D 11/00	C09D 11/00	
// B41J 2/01	B41J 3/04	101Y
B41M 5/00	B41M 5/00	E
C09C 1/56	C09C 1/56	
C09D 11/18	C09D 11/18	

請求項の数 7　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平8-161946
(22)出願日　平成8年6月21日(1996.6.21)
(65)公開番号　特開平10-7968
(43)公開日　平成10年1月13日(1998.1.13)
審査請求日　平成14年7月2日(2002.7.2)

(73)特許権者　000103895
オリヱント化学工業株式会社
大阪府大阪市旭区新森１丁目７番１４号
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100078215
弁理士　皆崎　英士
(74)代理人　100088801
弁理士　山本　宗雄
(72)発明者　長澤　俊之
大阪府寝屋川市讃良東町８番１号　オリヱント化学工業株式会社研究所内
(72)発明者　伊東　草子
大阪府寝屋川市讃良東町８番１号　オリヱント化学工業株式会社研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性顔料インキ組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水中に微分散されたカーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて湿式酸化して得られる酸化カーボンブラックと水溶性樹脂とを含む水性顔料インキ組成物であって、該酸化カーボンブラックの酸素含有量が３．０重量％以上であり、該水溶性樹脂が重量平均分子量５００００以下であり、酸価１００～２５０のアクリル系コポリマーであり、該アクリル系コポリマーを、該酸化カーボンブラックに対して１０～１００重量％含有する水性顔料インキ組成物。
【請求項２】
前記酸化カーボンブラックの酸素含有量が５．０重量％以上である請求項１記載の水性顔料インキ組成物。
【請求項３】
前記酸化カーボンブラックの平均粒径が３００ｎｍ以下である請求項１記載の水性顔料インキ組成物。
【請求項４】
前記水溶性樹脂がアンモニア、アミン、アルカノールアミン及びアルキルアルカノールアミンから選ばれる揮発性塩基化合物で中和されることにより水性媒体に溶解されている請求項１記載の水性顔料インキ組成物。
【請求項５】
前記水溶性樹脂の含有量が水性顔料インキ組成物全量に対して、０．１～２０重量％であ

る請求項１に記載の水性顔料インキ組成物。
【請求項６】
請求項１記載の水性顔料インキ組成物を含むインクジェット記録用インキ。
【請求項７】
請求項１記載の水性顔料インキ組成物を含む筆記具用インキ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は水性顔料インキに関し、特に、着色剤として水分散性の改善されたカーボンブラックを含有する水性顔料インキ組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来筆記具やインクジェットプリンター用の記録液として、黒色染料を含有する水性染料インキが主に用いられてきた。近年に至り、記録画像に耐光性や耐水性を持たせるためにカーボンブラックのような顔料を用いた水性顔料インキが注目されている。
【０００３】
この種の顔料インキには、着色剤用として市販されている酸性カーボンブラックがよく用いられている。酸性カーボンブラックは、酸性ｐＨを示すカーボンブラックであり、その表面にカルボキシル基のような酸性基が存在すると考えられている。これらは一般に硝酸、オゾン、過酸化水素、及び窒素酸化物のような常套の酸化剤を使用する液相又は気相酸化法、或いはプラズマ処理等の表面改質法よって、例えばファーネスブラックやチャンネルブラックのようなカラー用のカーボンブラックを適度に酸化することによって得られる。
【０００４】
このような酸性カーボンブラックは、ある程度の親水性を示すが、水媒体に対する親和性及び分散安定性が不十分であり、単独では水に分散し難い。そこで、これらを水性顔料インキの着色剤として用いる場合には、水溶性の各種合成高分子及び界面活性剤のようないわゆる顔料分散剤の存在下で分散機を使用して水性媒体中に分散、安定下させる必要がある。
【０００５】
例えば、特開昭６４－６０７４号及び同６４－３１８８１号公報には、ｐＨ５以下のカーボンブラックと分散剤（アニオン系界面活性剤や高分子分散剤）とを含む水性顔料インキが記載されている。また、特開平３－２１０３７３号公報には、揮発分が３．５～８重量％の酸性カーボンブラックと水溶性樹脂とを含むインクジェット用インキが記載されている。また、特開平３－１３４０７３号公報には、中性又は塩基性カーボンブラックと水溶性樹脂とを含むインクジェット用記録液が記載されている。
【０００６】
一般に、インクジェット記録ヘッドの微細な先端から安定に液滴を発生させたり、水性ボールペンの細いペン先でスムーズに筆記するためには、インクジェット記録ヘッドのオリフィスやボールペンチップでインキが固化することを防止することが必要である。
【０００７】
しかしながら、従来の水性顔料インキのように市販のカーボンブラックを使用する場合には、分散剤を形成する樹脂がオリフィス等に付着した後再溶解されないで、目詰まり及び液滴の不吐出等が生じ易い。また、分散剤を含む水性顔料インキは粘調なので、長時間にわたる連続吐出及び高速印字を行う際にノズル先端までの経路で抵抗をおこし、吐出が不安定になりスムーズな記録が困難となる。更に、従来の水性顔料インキでは、吐出安定性を確保するために顔料濃度を充分高めることができず、水性染料インキ（記録液）に比べて印字濃度が不十分であるという欠点を有する。
【０００８】
これらの欠点を解決するため、本発明者らは、特願平８－９８４３６号等において、分散

剤を含まない水性顔料インキを開示した。ここに記載の水性顔料インキでは、着色剤として用いるカーボンブラックの水分散性が著しく改良されており、分散剤のような樹脂成分を含有しない。従って、この水性顔料インキは、インクジェット記録に用いた場合にノズルの目詰まりを起さず、細いペン先からもスムーズに筆記でき、充分な濃度を有する。

【０００９】

しかし、この水性顔料インキにおいては、記録した後の記録物の耐水性を改良することが望まれている。

【００１０】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、インクジェット記録に用いた場合にノズルの目詰まりを起さず、細いペン先からもスムーズに筆記でき、充分な濃度を有し、そして記録物の耐水性に優れる水性顔料インキを提供することにある。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

本発明は、カーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて湿式酸化して得られる酸化カーボンブラックと水溶性樹脂とを含む水性顔料インキ組成物であって、該水溶性樹脂が重量平均分子量５００００以下であり、酸価１００～２５０のアクリル系コポリマーである水性顔料インキ組成物を提供するものであり、そのことによって上記目的が達成される。

【００１２】

また、本発明の水性顔料インキにおいては、酸化カーボンブラックは、

（ａ）カーボンブラックを水中に微分散する工程と、

（ｂ）次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて酸化する工程と、

（ｃ）前記工程（ａ）及び（ｂ）の後、精製及び濃縮し、顔料濃度１０～３０重量％の水分散体を得る工程とを包含する方法により製造されたものであることが好ましい。尚、前記工程（ａ）及び（ｂ）は同時に行ってよく、また、その後、酸性基の一部を揮発性塩基化合物で中和する工程を行ってもよい。

【００１３】

【発明の実施の形態】

本発明の水性顔料インキに含まれる酸化カーボンブラックは、カーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて湿式酸化処理して得られる。酸化カーボンブラックの原料となるカーボンブラックは、一般に天然ガスや液状炭化水素（重油やタール等）を熱分解または不完全燃焼させて得られる炭素粉末である。これらは、製造方法によりチャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック等に分類され市販されている。

【００１４】

原料として用いるカーボンブラックの種類は特に限定されない。上述の酸性カーボンブラック、中性カーボンブラック、アルカリ性カーボンブラックのいずれでも使用できる。

【００１５】

カーボンブラックの具体例には、三菱化学社製の＃１０Ｂ、＃２０Ｂ、＃３０、＃３３、＃４０、＃４４、＃４５、＃４５Ｌ、＃５０、＃５５、＃９５、＃２６０、＃９００、＃１０００、＃２２００Ｂ、＃２３００、＃２３５０、＃２４００Ｂ、＃２６５０、＃２７００、＃４０００Ｂ、ＣＦ９、ＭＡ８、ＭＡ１１、ＭＡ７７、ＭＡ１００、ＭＡ２２０、ＭＡ２３０、ＭＡ６００及びＭＣＦ８８等；キャボット社製のモナーク１２０、モナーク７００、モナーク８００、モナーク８８０、モナーク１０００、モナーク１１００、モナーク１３００、モナーク１４００、モーガルＬ、リーガル９９Ｒ、リーガル２５０Ｒ、リーガル３００Ｒ、リーガル３３０Ｒ、リーガル４００Ｒ、リーガル５００Ｒ及びリーガル６６０Ｒ等；デグサ社製のプリンテックスＡ、プリンテックスＧ、プリンテックスＵ、プリンテックスＶ、プリンテックス５５、プリンテックス１４０Ｕ、プリンテックス１４０Ｖ、スペシャルブラック４、スペシャルブラック４Ａ、スペシャルブラック５、スペシャ

ルブラック６、スペシャルブラック１００、スペシャルブラック２５０、カラーブラックＦＷ１、カラーブラックＦＷ２、カラーブラックＦＷ２Ｖ、カラーブラックＦＷ１８、カラーブラックＦＷ２００、カラーブラックＳ１５０、カラーブラックＳ１６０及びカラーブラックＳ１７０等が挙げられる。

【００１６】

酸性カーボンブラックは、粒子の表面上にフェノール性水酸基やカルボキシル基等の酸性基を有するので原料として用いるのに好ましい。酸性カーボンブラックは、一般に６以下、特に４以下のｐＨを有する。

【００１７】

酸性カーボンブラックは、具体的には、三菱化学社からＭＡ８、ＭＡ１００、２２００Ｂ、２４００Ｂの商品名で、テグサ社からカラーカボンブラックＦＷ２００、カラーブラック　ＦＷ１８、カラーブラック　Ｓ１５０、カラーブラック　Ｓ１６０、カラーブラック　Ｓ１７０、プリンテックス　Ｕ、プリンテックス　１４００の商品名で、キャボット社からモナーク１３００、モーガルＬ、リーガル４００Ｒの商品名で、コロンビアンカーボン社からラーベン１２００、ラーベン１２２０、ラーベン１２２５の商品名で市販されている。

【００１８】

このようなカーボンブラックを次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて水中で湿式酸化する。次亜ハロゲン酸および／またはその塩の具体例には、次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸カリウムが挙げられ、次亜塩素酸ナトリウムが反応性の点から特に好ましい。

【００１９】

酸化反応は、カーボンブラックと次亜ハロゲン酸塩（例えば次亜塩素酸ナトリウム）とを適量の水中に仕込み、５時間以上、好ましくは約１０～１５時間、５０℃以上、好ましくは９５～１０５℃で撹拌することにより行う。その際カーボンブラックは微分散された状態で酸化処理されることが好ましい。

【００２０】

本明細書において微分散とは、少なくともカーボンブラックの２次粒子を水中で微砕して、１次粒子もしくはこれに近い程度まで微細化することをいう。微分散されたカーボンブラックの平均粒径は、一般に３００ｎｍ以下、好ましくは１５０ｎｍ以下、更に好ましくは１００ｎｍ以下である。

【００２１】

一般に、微分散はミル媒体及び粉砕装置を用いて水性媒体中３～１０時間湿式粉砕する操作により行う。ミル媒体としては、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、磁性ビーズ、ステンレス製ビーズ等を用いる。粉砕装置にはボールミル、アトライター、フーロジェットミキサー、インペラーミル、コロイダルミル、サンドミル（例えば、「スーパーミル」、「アジテーターミル」、「ダイノーミル」、「ビーズミル」の商品名で市販のもの）等を用いる。

【００２２】

しかしながら、原料として用いるカーボンブラックの種類によっては水溶媒中で高速撹拌するだけで微分散される場合もある。

【００２３】

微分散は必ずしも酸化処理の前に行われる必要はなく、次亜ハロゲン酸塩等の水溶媒中で撹拌もしくは粉砕を行うことにより、酸化処理と同時に微分散処理を行ってもよい。

【００２４】

次亜ハロゲン酸塩の使用量はその種類により異なるが、一般に、カーボンブラックの重量を基準にして、１００％換算で１．５～１５０重量％、好ましくは４～７５重量％である。

【００２５】

得られる酸化カーボンブラック中には約３重量％以上、好ましくは約５重量％以上、さらに好ましくは約１０重量％以上の酸素含有量を有する。酸素含有量は、本発明の方法によ

り酸化処理された結果、処理前のカボンブラックの酸素含有量に対して数倍～数十倍に増加する。

【００２６】

酸素含有量の測定は、「不活性ガス－赤外線吸収法」で行われる。この方法では、試料をヘリウム等の不活性ガス気流中で加熱し、酸素を一酸化炭素として抽出し、赤外線吸収法で測定する。

【００２７】

なお、本発明の水性顔料インキの特徴は、含まれる酸化カーボンブラックの酸素含有量のみにあるのではない。理由は明確でないが、本発明における酸化カーボンブラックは、酸素含有量が３～１０重量％であっても、市販の酸性カーボンブラックに比べ安定な水分散体を形成する。

【００２８】

一般にカーボンブラックと次亜ハロゲン酸塩との反応では、カーボンブラック表面に存在する様々な官能基が酸化されて、カルボキシル基やヒドロキシル基が形成されると言われている。これらの極性基は活性水素を持ち、この活性水素の量は、例えばツアイゼル法により測定することができる。

【００２９】

本発明の水性顔料インキに用いる酸化カーボンブラックは高い表面活性水素含有量（ｍｍｏｌ／ｇ）を有することが好ましい。このような酸化カーボンブラックは特に良好な水分散性を示すからである。　本発明の水性顔料インキに含まれる酸化カーボンブラックの表面活性水素含有量は、特に限定的でないが、約０．３ｍｍｏｌ／ｇ以上であることが好ましく、約１．０ｍｍｏｌ／ｇ以上であることがより好ましい。

【００３０】

一般に、高い表面活性水素含有量を有するカーボンブラックは、活性水素を有する水酸基やカルボキシル基を表面に多く有するためカーボンブラック自体の親水性が向上している。また、それと同時に表面積も大きくなり、あたかも酸性染料のごとき化学的性質をもつことによって水分散性が良好になると考えられる。

【００３１】

なお、本発明の水性顔料インキの特徴は、含まれる酸化カーボンブラックの表面活性水素含有量のみにあるのではない。すなわち、活性水素含有量が、約０．１～約１．０ｍｍｏｌ／ｇのカーボンブラックが全て本発明の目的を達成する訳ではない。

【００３２】

次いで、酸化処理後の酸化カーボンブラックの分散体を（熱時）濾過して、得られたウエットケーキを水に再分散して後、メッシュの金網を用いてビーズと粗粒子を取り除く。或いは、ビーズと粗粒子を取り除いた後、ウエットケーキを水洗し、副生塩を除去してもよい。或いは、ビーズと粗粒子を取り除いたスラリーを大量の水で希釈して、そのまま膜精製と濃縮を行ってもよい。

【００３３】

必要に応じて、この酸化カーボンブラックのウエットケーキは水に再度分散し、鉱酸（例えば、塩酸や硫酸）を用いて酸処理することが好ましい。酸処理は、水分散体に塩酸を加えｐＨ３以下に調整し、８０℃以上で１～５時間加熱撹拌することが好ましい。酸処理は次工程でのアンモニア水やアミン化合物によるアンモニウム塩化もしくはアミン塩化に有利となることから行うことが好ましい。酸処理により、酸化剤に由来するナトリウムやカリウムを塩の形で除去できる。その後、分散体を濾過、水洗して、再度得られたウエットケーキを水に分散する。

【００３４】

必要に応じて、酸化カーボンブラックの分散体を、次いで、塩基性化合物、好ましくはアミン化合物で中和する。酸化カーボンブラックの表面には酸性基が存在するので、その少なくとも一部はアミン化合物と（イオン）結合してアンモニウム塩もしくはアミン塩を形成する。このように、酸化カーボンブラックをアミン化合物で中和することにより、水性

顔料インキの分散安定性、ノズルの目詰まり防止、及び紙に記録した場合の耐水性が向上する。

【００３５】

好ましいアミン化合物には水溶性の揮発アミン、アルカーノールアミン等が挙げられる。具体的には、アンモニア、炭素数１～３のアルキル基で置換された揮発性アミン（例えばメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン）；炭素数１～３のアルカノール基で置換されたアルカノールアミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン）；炭素数１～３のアルキル基及び炭素数１～３のアルカノール基で置換されたアルキルアルカノールアミン等が挙げられる。特に好ましいアミン化合物はアンモニアである。しかし、全ての酸性基をアンモニウム塩もしくはアミン塩とする必要はない。

【００３６】

これらは２種以上を組合せて使用できる。また、水性媒体に対する親和性及び分散安定性を調整したり、金属腐食防止のために酸化カーボンブラックの表面にある酸性基を一部アルカリ金属塩としてもよく、その場合は、塩基性化合物として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウム等をアミン化合物と併用する。

【００３７】

その後、アミン塩化した酸化カーボンブラックの分散体を逆浸透膜や限外濾過膜のような０．０１μｍ以下の孔径を有する分離膜を用いて精製及び濃縮する。濃縮は、一般にカーボンブラックの含有率が水に対して１０～３０重量％程度の濃厚な顔料分散液になるように行う。得られた顔料分散液をそのまま水性顔料インキとして用いうるが、その際には、カーボンブラックの濃度を１～２０重量％とするのが好ましい。濃縮された顔料分散液を更に乾燥して粉末状顔料としてよく、または、更に濃縮して顔料濃度５０重量％程度の顔料分散体としてもよい。その後これらを後述の水性媒体に分散し、アクリル系コポリマーを加えて、適当な濃度に調節することによって本発明の水性顔料インキが得られる。

【００３８】

本発明に係る酸化カーボンブラックは、一般には水性顔料インキ全量に対して、１～５０重量％、好ましくは２～２０重量％、更に好ましくは５～１０重量％の範囲で含有されることが望ましい。カーボンブラックの含有量が１重量％未満では印字又は筆記濃度が不十分となり、２０重量％を越えるとカーボンブラックが凝集し易くなり長期保存中に沈澱が発生したり、吐出安定性が悪くなるからである。

【００３９】

本発明の水性顔料インキにおけるカーボンブラックの平均粒径は３００ｎｍ以下、特に１５０ｎｍ以下、さらに１００ｎｍ以下であることが好ましい。カーボンブラックの平均粒径が３００ｎｍを上回ると顔料の沈降が起こり易くなるからである。

【００４０】

本発明の水性顔料インキ組成物には、水溶性樹脂を更に含有させることが好ましい。水性顔料インキ組成物で記録した後の記録物の耐水性を改良するためである。

【００４１】

この水溶性樹脂は、一般に使用される顔料分散のための樹脂と異なり、顔料を分散するための性能はあまり必要ではない。酸化カーボンブラック自体が水性媒体中で良分散性、再分散性を持つためである。

【００４２】

一般に、水系溶剤中に親油性のカーボンブラックを分散する場合、分散剤には親水性基と親油性基がバランス良く配置されていなければならず、また、その親油性基がカーボンブラック表面に強く吸着しなければならない。しかし、本発明に用いる樹脂はカーボンブラック表面に吸着する必要が無いので、親油性基は一般の分散剤と比較して弱いもので良く、その配置も特に制限はない。例えば、ブロックコポリマーのようなものでも問題なく使用できる。

【００４３】

但し、水溶性樹脂を含有させることにより水性顔料インキ組成物の分散安定性や吐出安定性が損なわれてはならない。従って、オリフィスやノズルでのインキの固化を回避し、速やかに再溶解させるために、乾燥時カーボンブラックを大きな凝集体とすることなく、微細なカーボンブラック粒子の状態で包み込み再溶解されやすくする水溶性樹脂を用いる必要がある。

【００４４】

そのような水溶性樹脂は、重量平均分子量が５００００以下、好ましくは３００００～１０００、更に好ましくは２００００～１０００程度であり、酸価が１００～２５０、好ましくは１５０～２５０の範囲にあるアクリル系コポリマーである。また、これらはアミンを溶解した水溶液に可溶であることが特に好ましい。

【００４５】

重量平均分子量が５００００以上であると、インキの粘性、分散体の粒径が大きくなり良好な吐出安定性が得られない。また、酸価が１００以下であるとアミン化合物による樹脂の再溶解性が悪くなり、好ましくない。酸価が２５０以上であると水溶性が大き過ぎて、記録物の耐水性が低下し、好ましくない。

【００４６】

また、この水溶性樹脂は２０～１５０℃、好ましくは３０～１００℃のガラス転移温度を有することが好ましい。水溶性樹脂のガラス転移温度が２０℃を下回ると印字塗膜が乾燥し難く、いつまでも粘着性が残り好ましくない。また、１５０℃を上回ると印字塗膜が硬く脆くなり、折り曲げによりひび割れを起こすこととなる。

【００４７】

本発明において、アクリル系コポリマー（共重合体）とは、ポリマー組成がアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、及びメタクリル酸エステルのようなアクリル系モノマーの少なくとも１種を含み、且つ、カルボキシル基を有する共重合体である。

【００４８】

そのようなアクリル系コポリマーは、以下に例示されるアニオン系モノマーとノニオン系モノマーの組合せまたはその比率を変えることにより共重合される。

【００４９】

アニオン系モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸のような一塩基酸の不飽和単量体、マレイン酸、イタコン酸のような二塩基酸の不飽和単量体、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノブチルのような二塩基酸のモノエステルが挙げられる。

【００５０】

ノニオン系モノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフリル、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリルエステル、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリルエステル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸１，３－ブチレングリコール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、等の（メタ）アクリル酸エステル；
マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル等の二塩基酸エステル；
スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニルモノマー；
及びアクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニルモノマーが挙げられる。

【００５１】

具体的には、
アクリル酸－（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、
メタクリル酸－（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、

（メタ）アクリル酸－マレイン酸ハーフエステル共重合体、
（メタ）アクリル酸－マレイン酸ジアルキルエステル共重合体、
マイレン酸－（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、
イタコン酸－（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、
メタクリル酸－（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル共重合体、
メタクリル酸－（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール共重合体、
メタクリル酸－メタクリル酸グリシジル共重合体、
スチレン－アクリル酸共重合体、
スチレン－メタクリル酸共重合体、
スチレン－メタクリル酸－（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、
スチレン－マレイン酸－（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体
等が挙げられる。

【００５２】

また、必要に応じて、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリエーテル等の合成樹脂やロジン樹脂等の天然樹脂で変性することも可能である。

【００５３】

本発明の水性顔料インキ組成物に用いうる水溶性樹脂は市販されており、例えば、荒川化学社製の荒川化学社製のロジン変性アクリル樹脂「マルキード３２」、ジョンソンポリマー社製のスチレンマレイン酸変性アクリル樹脂「ジョンクリルＪ５０１」等が挙げられる。

【００５４】

上記のアクリル系コポリマーは、アンモニア、アミン、アルカノールアミン及びアルキルアルカノールアミンから選ばれる揮発性塩基性化合物で中和され、水性媒体に溶解するものであることが好ましい。これらアクリル系コポリマーは、本発明の水性顔料インキ全量に対して、０．１～２０重量％、好ましくは０．５～１０重量％、更に好ましくは１～５重量％の量で含有される。本発明のインキに含まれる酸化カーボンブラックに対して、１０～１００重量％程度添加することが好ましい。

【００５５】

本発明の水性顔料インキには、必要に応じて、水混和性有機溶媒を含有させ得る。尚、水、水混和性有機溶媒及びこれらの混合物を本明細書では、水性媒体と称する。

【００５６】

水混和性有機溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール及びイソブチルアルコールのような炭素数１～４のアルキルアルコール；アセトン及びジアセトンアルコールのようなケトンまたはケトンアルコール；テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）及びジオキサンのようなエーテル；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールのようなアルキレングリコール；ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールのようなポリアルキレングリコール；エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル及びトリエチレングリコールモノエチルエーテルのような多価アルコールの低級アルキルエーテル；ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような低級アルキルエーテルアセテート；グリセリン；及び２－ピロリドン、２－メチルピロリドン及びＮ－メチル－２－ピロリドンのようなピロリドン等が挙げられる。これらの有機溶媒の使用量は特に限定されないが、一般には３～５０重量％の範囲である。

【００５７】

本発明の水性顔料インキは十分に脱塩精製されているため筆記具及びインクジェットプリンター等の腐食は生じない。さらに、カーボンブラックの表面のカルボキシル基の大半もしくは一部が、アンモニウム塩等となっているので、特にｐＨを調節する必要はない。ま

た、カルボキシル基の一部が次亜ハロゲン酸のアルカリ金属（Ｎａ、Ｋ）塩に由来するアルカリ金属塩となっていてもよい。

【００５８】

さらに、本発明の水性顔料インキにはこの種のインキに通常使用される粘度調整剤、防黴剤及び防錆剤のような添加剤を適宜選択して適量使用することもできる。

【００５９】

本発明によれば、着色剤として一般に市販されている（酸性）カーボンブラックに比べて酸化の程度が非常に高く、水分散性にすぐれたカーボンブラック含有インキが提供される。このカーボンブラックでは表面の極性基（例えば、水酸基やカルボキシル基）等の量が増加しており、同時に表面積が大きくなっていると考えられる。

【００６０】

また、本発明の水性顔料インキには、特定の水溶性樹脂が加えられることによって、記録剤の再溶解性及び再分散性が改善される。或いは機械的な分散処理をしなくても長期間の分散安定性に優れ、酸化カーボンブラックの再凝集が起らない。或いは、カーボンブラックがインキ貯蔵部で沈降することはない。

【００６１】

また、本発明の水性顔料インキは、インクジェット方式による記録用や水性ボールペンなどの筆記用インキとして使用した場合も、記録・筆記特性が良好で高速度印字ができ、また、速記した場合も文字がかすれることはない。

【００６２】

さらに、紙面や非吸収性コート紙に記録された文字や図形の堅牢性（耐光性や耐水性）に優れ、再度水に浸漬してもカーボンブラックは流れ出すことはなく耐水性があり、日光に暴露しても染料インキのように変退色するこがなく耐光性にすぐれる。

【００６３】

更にまた、カーボンブラックを高濃度で含有させうるので記録物の濃度にすぐれ、水溶性黒色染料と同等もしくはそれ以上の光学濃度を提供する。

【００６４】

【実施例】

以下の実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【００６５】

実施例１

市販の酸性カーボンブラック「ＭＡ－１００」（ｐＨ３．５）［三菱化学社製］３００ｇを水１０００ｍｌに良く混合、微分散した後、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時間撹拌した。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、顔料粒子が洩れるまで水洗した。この顔料ウエットケーキを水３０００ｍｌに再分散し、電導度０．２ｍＳまで逆浸透膜で脱塩した。さらに、この顔料分散液（ｐＨ６～７）を顔料濃度１０重量％に濃縮した。

【００６６】

得られた顔料分散液を、更に濃縮、乾燥、及び微粉砕して、カーボンブラックの微粉末を得た。得られたカーボンブラックの酸素含有量（重量％）は８％であった。

【００６７】

（酸化）カーボンブラックの酸素含有量（重量％）は、不活性ガス融解－赤外線吸収法（ＪＩＳＺ２６１３－１９７６法）に従い、表１に示す条件で測定した。

【００６８】

【表１】

分析条件

分析機器	ＨＥＲＡＥＵＳ　ＣＨＮ－Ｏ　ＲＡＰＩＯ全自動元素分析装置
試料分解炉温度	１１４０℃
分留管温度	１１４０℃
使用ガス	Ｎ２／Ｈ２＝９５％／５％の混合ガス

ガス流量　　７０ｍｌ／ｍｉｎ
検出器　　非分散型分光計（Ｂｉｎｏｓ）
【００６９】
実施例２
実施例１で得られた顔料分散液５０ｇに、エタノール５ｇと２－メチルピロリドン５ｇを加え、さらに別途水３３．５ｇにマルキード３２［荒川化学社製のロジン変性アクリル樹脂：酸価１４０、平均分子量１０９０］５ｇと２８％アンモニア水１ｇ、ジエタノールアミン０．５ｇを加えて溶解した液を加え水性顔料インキ組成物を得た。
【００７０】
このインキの粘度は２ｃｐｓ／２５℃以下であり、カーボンブラックの平均粒径は１５０ｎｍであった。
【００７１】
なお、酸化カーボンブラックの平均粒径は、レーザー光拡散方式粒度分布測定機［大塚電子社製、商品名：ＬＰＡ３０００／３１００］を用いて測定した。
【００７２】
次に、このインキをインキジェット記録装置［商品名ＨＧ５１３０（エプソン社製）］にセットし普通紙に印字したところ、インキの吐出は安定しており、速やかに印字され、記録物は光沢があり、乾燥後水に浸漬しても顔料が流れることはなく、耐水性は良好であった。用いたノズルは一般的な水性染料インキ用であるがインキが固化することなく、数時間後の印字テストにおいても吐出不良はなかった。
【００７３】
また、このインキを５０℃で１ヵ月保存しても吐出不良はなかった。また、このインキを５０℃で１カ月保存しても沈降物は発生せず、平均粒径、粘度も変らず、再度印字テストをしてもインキの吐出は安定しており、スムーズに印字できた。マクベス濃度計ＴＲ－９２７（コルモーゲン社製）でベタ印字部の光学濃度を測定したところ１．３４であり、十分に満足できるものであった。
【００７４】
このインキ１ｇをシャーレに入れて、４０℃の乾燥機で１２時間乾燥後、元のインキ２ｇを加えて軽く振り混ぜたところ、３０秒以内に固形物は完全に溶解した。このことは、本発明の水性顔料インキが再溶解性に優れることを示す。
【００７５】
実施例３
市販のカーボンブラック「ＭＡ－８」（ｐＨ３．５）［三菱化学社製］３００ｇを水１０００ｍｌに良く混合した後、次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度１２％）４５０ｇを滴下して１００～１０５℃で８時間撹拌した。さらに、この反応液に次亜塩素酸ソーダを１００ｇ追加した後、横型分散機で３時間分散してカーボンブラックの平均粒径を約１００ｎｍとした。得られたスラリーを１０倍に稀釈し、塩酸水でｐＨ２に調整して、電導度０．５ｍＳまで逆浸透膜で脱塩した。さらに、トリエタノールアミンを用いて顔料分散液をｐＨ９．５～１０に調整して、撹拌下、１時間、加熱（８０～９５℃）して、十分にトリエタノールアミン塩として（トリエタノールアンモニウム塩化と同義）、さらにこの顔料分散液を顔料濃度２０重量％に濃縮した。
【００７６】
別途、酸化処理後の顔料分散液を、濃縮、乾燥及び微粉砕して、酸化カーボンブラックの微粉末を得た。得られたカーボンブラックの酸素含有量（重量％）を測定したところ１０％であった。
【００７７】
実施例４
実施例３で得られた顔料分散液２５ｇに、水４７．５ｇとエタノール５ｇ、２－メチルピロリドン５ｇ、ジョンクリルＪ５０１［ジョンソンポリマー社製のスチレンマレイン酸変性アクリル樹脂：酸価２０５、平均分子量１２０００の２９．５％水溶液（中和剤アンモ

ニア水）］１７ｇとトリエチルアミン０．５を加え、充分撹拌して水性顔料インキ組成物を得た。

【００７８】

このインキの粘度は１．８ｃｐｓ／２５℃以下であり、カーボンブラックの平均粒径は１００ｎｍであった。

【００７９】

次にこのインキを実施例２と同様にインキジェット記録装置にセットし酸性紙に印字したところ、インキの吐出は安定で速やかに印字され、記録物は光沢があり、乾燥後水に浸漬しても顔料が流れることはなく、耐水性は良好であった。また、用いたノズルは、一般的な水性染料インキ用であるが、インキが固化することなく、数時間後の印字テストにおいても吐出不良はなかった。また、このインキを５０℃で１ヵ月保存しても沈降物は発生せず、平均粒径、粘度も変らず、再度印字テストをしてもインキの吐出は安定しており、スムーズに印字できた。

【００８０】

このインキ１ｇをシャーレに入れて、４０℃の乾燥機で１２時間乾燥後、元のインキ２ｇを加えて軽く振り混ぜたところ、３０秒以内に固形物は完全に溶解した。

【００８１】

比較例１

酸性カーボンブラック「ＭＡ－１００」（ｐＨ３．５）［三菱化学社製］５００ｇにマルキード３２－３０ＷＳ［マルキード３２の３０％水溶液（中和剤アンモニア水）］８３３ｇと水３００ｇを加え、分散機で平均粒径約１５０ｎｍまで分散処理した。その後顔料分２０％まで水で希釈した。このスラリー２５ｇにエタノール５ｇと２－メチルピロリドン５ｇと水を加えて全量を１００ｇとし、充分攪拌することによって水性顔料インキを得た。このインキの粘度は４．５ｃｐｓ／２５℃以下であった。

【００８２】

また、このインキを実施例２と同様にインクジェット記録装置にセットし普通紙に印字したところ、インキの吐出量は少なく次第に濃度がなくなり、ついには全く印字できなくなった。また、数時間後の印字テストにおいて、ノズルは目詰まりしたままで復帰することはなかった。

【００８３】

このインキ１ｇをシャーレに入れて、４０℃の乾燥機で１２時間乾燥後、元のインキ２ｇを加えて軽く振り混ぜたところ、５分経過した後も完全に溶解することなく未溶解分が残った。

【００８４】

比較例２

実施例１で得られた顔料分散液５０ｇにエタノール５ｇと２－メチルピロリドン５ｇ、トリエタノールアミン０．５ｇと水を加え、１００ｇの水性顔料インキを得た。

【００８５】

このインキの粘度は１．５ｃｐｓ／２５℃以下であり、カーボンブラックの平均粒径は１５０ｎｍであった。

【００８６】

また、このインキを実施例２と同様にインクジェット記録装置にセットし非吸収性のコート紙に印字したところ、インキの吐出は安定しており、速やかに印字されたものの、記録物は光沢がなく、乾燥後水に浸漬すると顔料が流れ出し、耐水性はなかった。

【００８７】

比較例３

実施例４で用いたジョンクリルＪ５０１を、ＳＭＡ　１０００Ａ［エルファトケム、ジャパン社製のスチレン－マレイン酸樹脂：酸価４８０、分子量１６００］に代えて、実施例４と同様にして、以下の配合組成により顔料インキを調製した。

【００８８】

【表２】

２０％顔料分散液（実施例３）	２５．０ｇ
ＳＡＭ　１０００Ａ	５．０ｇ
水	５７．５ｇ
エタノール	５．０ｇ
２－メチルピロリドン	５．０ｇ
２８％アンモニア水	２．０ｇ
トリエタノールアミン	０．５ｇ

【００８９】

このインキの粘度は２．０ｃｐｓ／２５℃以下であり、カーボンブラックの平均粒径は１００ｎｍであった。

【００９０】

また、このインキを実施例２と同様にインクジェット記録装置にセットし普通紙に印字したところ、インキの吐出は安定しており、速やかに印字され、記録物は光沢があったが、乾燥後水に浸漬すると顔料が流れ出し、にじみが観られた。

【００９１】

【発明の効果】

普通紙や酸性紙に記録した場合、十分な印字濃度と光沢の良い耐水性記録画像が得られる。非吸収紙に印字された場合であっても耐水性がある。記録ヘッドのオリフィスやボールペンチップにおいて、インキが乾燥して固化した後も、再溶解性、再分散性に優れ、新しいインキが流れてくると速やかに復帰する。また、高濃度顔料インキであっても、インキの粘度を低く制御でき、記録ヘッドまでの経路での抵抗が少なく吐出安定性が良好で、長時間の印字、高速印字が行える。

フロントページの続き

(72)発明者　上田　洋一
大阪府寝屋川市讃良東町８番１号　オリエント化学工業株式会社研究所内

審査官　井上　千弥子

(56)参考文献　特開平０８－００３４９８（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２１０３７３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１５３７７５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０７３７８７（ＪＰ，Ａ）
欧州特許出願公開第００７１２９１２（ＥＰ，Ａ１）
特開平０９－１９４７７５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09D 11/00-11/20