(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3745018号
(P3745018)
(45)発行日　平成18年2月15日(2006.2.15)　(24)登録日　平成17年12月2日(2005.12.2)

(51)Int.Cl.		F I	
C09D 11/00	(2006.01)	C09D	11/00
C09C 1/56	(2006.01)	C09C	1/56

請求項の数 8　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平8-98436
(22)出願日　平成8年4月19日(1996.4.19)
(65)公開番号　特開平9-286938
(43)公開日　平成9年11月4日(1997.11.4)
審査請求日　平成14年7月2日(2002.7.2)

前置審査

(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　100088801
弁理士　山本　宗雄
(74)代理人　100126789
弁理士　後藤　裕子
(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内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性顔料インキ及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水と安定に分散された酸化カーボンブラックとを含有する水性顔料インキにおいて、該酸化カーボンブラックが、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酸化したものであり、且つ、該酸化カーボンブラックの表面に存在する酸性基が水溶性の揮発性アミンと結合してアンモニウム塩になっている水性顔料インキ。
【請求項２】
前記酸化カーボンブラックが、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酸化し、鉱酸を用いて酸処理したものである、請求項１記載の水性顔料インキ。
【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。
【請求項４】
前記酸化カーボンブラックの含有量が水性顔料インキ全量に対して、０.１～５０重量％である請求項１記載の水性顔料インキ。
【請求項５】
顔料分散剤を含有しない請求項１記載の水性顔料インキ。
【請求項６】

請求項１記載の水性顔料インキから成るインクジェット記録用インキ組成物。
【請求項７】
水と安定に分散された酸化カーボンブラックとを含有する水性顔料インキの製造方法において、
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酸化する工程；及び
得られる酸化カーボンブラックの表面に存在する酸性基を水溶性の揮発性アミンで中和する工程；
を包含する水性顔料インキの製造方法。
【請求項８】
水と安定に分散された酸化カーボンブラックとを含有する水性顔料インキの製造方法において、
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酸化し、鉱酸を用いて酸処理する工程；及び
得られる酸化カーボンブラックの表面に存在する酸性基を水溶性の揮発性アミンで中和する工程；
を包含する水性顔料インキの製造方法。
【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に優れた酸化カーボンブラックを含有する水性顔料インキ及びその製造方法に関する。
【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】
この種のカーボンブラックとしては、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、その表面には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等のような常套の酸化剤を使用する液相または気相酸化法、又はプラズマ処理等の表面改質法によって、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は示すが、水性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、安定化させる必要がある。
【０００５】
例えば、特開昭６４－６０７４号及び同６４－３１８８１号公報には、ｐＨ５以下の酸性カーボンブラックと顔料分散剤(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記録用インキが記載されている。
【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クが固化することを防止する必要がある。
【０００７】
しかしながら、従来の水性顔料インキは上述のように顔料分散剤を含む。顔料分散剤を形成する樹脂は一旦乾燥すると再溶解し難いので、これらがインクジェット記録ヘッドのオリフィス等に付着すると目詰まり及び液滴の不吐出等が生じ得る。また、顔料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。すなわち、顔料分散剤を含有する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になるという欠点を有する。
【０００８】
【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印字が行え、そして細いペン先からもスムーズに筆記できる充分な濃度の水性顔料インキを提供することにある。
【０００９】
【課題を解決するための手段】
本発明は、水と安定に分散された酸化カーボンブラックとを含有する水性顔料インキにおいて、該酸化カーボンブラックが次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて酸化されたものであり、且つ、該酸化カーボンブラックの表面に存在する酸性基の少なくとも一部がアミン化合物と結合してアンモニウム塩になっている水性顔料インキ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。
【００１０】
また、本発明の水と安定に分散された酸化カーボンブラックとを含有する水性顔料インキは、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酸化する工程；及び得られる酸化カーボンブラックの表面に存在する酸性基の少なくとも一部をアミン化合物で中和する工程；を包含する方法により製造することが好ましい。
【００１１】
【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／またはその塩により酸化して得られる。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。
【００１２】
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。
【００１３】
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、＃４４、＃４５、＃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。

【００１４】

酸性カーボンブラックは、粒子の表面上に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、好ましくは４以下のｐＨを有する。

【００１５】

酸性カーボンブラックは、具体的には、三菱化成社からＭＡ８、ＭＡ１００、２２００Ｂ、２４００Ｂの商品名で、テグサ社からカラーブラック 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。

【００１６】

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。

【００１７】

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。

【００１８】

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次粒子を粉砕して１次粒子もしくはこれに近い程度に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、さらに好ましくは１００ｎｍ以下である。

【００１９】

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、磁製ビーズ、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」、「アジテータミル」および「ダイノーミル」の商品名で市販のもの)等を用いる。

【００２０】

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溶媒(水)中で高速撹拌するだけで微分散される場合もある。

【００２１】

微分散処理は必ずしも酸化処理の前に行う必要はなく、次亜ハロゲン酸等の水溶液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。

【００２２】

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。

【００２３】

得られる酸化カーボンブラックは約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、処理前のカーボンブラックの酸素含有量に対して、約１.５～約３０倍、さらには１００倍程度まで増加する。

【００２４】

酸素含有量の測定は、後述の「不活性ガス－赤外線吸収法(JISZ2613-1976)」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。

【００２５】

尚、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。理由は明確ではないが、本発明の酸化カーボンブラックは、酸素含有量が約３～１０重量％程度であっても、顔料分散剤を使用しないで、安定な水分散体を形成する。

【００２６】

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、カーボンブラックの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。

【００２７】

本発明の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０．５ｍｍｏｌ／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。

【００２８】

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。

【００２９】

尚、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わけではない。

【００３０】

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。または、ビーズと粗粒子とを取り除いたスラリーを大量の水で希釈して、そのまま酸処理と膜精製を行ってもよい。

【００３１】

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、一般に、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により行う。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。

【００３２】

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結合してアンモニウム塩を形成する。このように、酸化カーボンブラックをアミン塩化することにより、水性顔料インキの分散安定性、ノズルの目詰まり防止特性、及び紙に記録した場合の耐水性が向上する。

【００３３】

好ましいアミン化合物には水溶性の揮発性アミン、アルカ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である。特に好ましいアミン化合物はアンモニアである。

【００３４】

但し、全ての酸性基をアミン塩とする必要はない。例えば、揮発性の低いアミン化合物でアミン塩化すると、得られる水性顔料インキの紙に記録した場合の耐水性が低下することがある。

【００３５】

これらは２種以上を組合わせて使用できる。また、水性媒体に対する親和性および分散安定性を調整したり、金属腐蝕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。

【００３６】

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、一般に酸化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体になるように行う。得られた顔料分散体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、顔料の濃度を１～２０重量％に濃縮するのが好ましい。濃縮された顔料分散体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。その後これらを水性媒体に分散し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。

【００３７】

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、０.１～５０重量％、好ましくは１～２０重量％の範囲で含有されることが望ましい。酸化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。

【００３８】

本発明の水性顔料インキにおける酸化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。酸化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。

【００３９】

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。

【００４０】

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。

【００４１】

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。

【００４２】

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含有させることもできる。

【００４３】

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酸化カーボンブラックが提供される。この酸化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。

【００４４】

本発明の顔料分散インキは、特に顔料分散樹脂や界面活性剤等を加えないで、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、顔料である酸化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。

【００４５】

このように、本発明の水性顔料インキは顔料分散剤を含まない。従って、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ヘッドのオリフィスやボールペンチップの目詰まりが生じない。その結果、本発明の水性顔料インキは、記録、筆記特性が良好で高速度印字性に優れ、速記した場合も文字がかすれることはない。

【００４６】

さらに、本発明の水性顔料インキで紙面に記録された文字や図形は堅牢性(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。

【００４７】

更にまた、顔料を高濃度で含有させうるので印字物の濃度にすぐれ、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。

【００４８】

【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。

【００４９】

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に良く混合撹拌することにより、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、塩酸でｐＨ２に調整した後、電導度５ｍＳまで逆浸透膜で脱塩した。

【００５０】

参考のため、このアンモニウム塩化前の酸化カーボンブラックの水分散体を濃度１０重量％に濃縮し、水分散性を評価したところ、市販の酸性カーボンブラックと比較して著しく改善されていることが確認された。結果を表２に参考例として示す。

【００５１】

次いで、塩酸でｐＨを調整し脱塩した後の顔料分散体にアンモニア水を加え、ｐＨ１０～

１０.５に調整することによりアンモニウム塩化し、再度、電導度０.５ｍＳまで逆浸透膜で脱塩した。その後、顔料濃度１０重量％に濃縮した。

【００５２】

得られた顔料分散体を、更に濃縮、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。得られた酸化カーボンブラックの酸素含有量（重量％）は８％であった。

【００５３】

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。

【００５４】

【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	N_2／H_2＝９５％／５％の混合ガス
ガス流量	７０ml／min
検出器	非分散型分光計(Binos)

【００５５】

実施例２

実施例１で得られた顔料分散体５０ｇに、エタノール５部と２－メチルピロリドン５部を加え、さらに水を加えて全量を１００ｇとすることにより水性顔料インキを得た。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。

【００５６】

なお、酸化カーボンブラックの平均粒径は、酸化カーボンブラック水分散体を動的光散乱法方式測定器(レーザードップラー散乱光解析方式、商品名：「マイクロトラックＵＰＡ」、LEEDS & NORTHRUP社製)を用いて測定した。酸化カーボンブラック水分散体およびインキの粘度は、Ｅ型粘度計(商品名：「ＥＬＤ」、東京計器社製)を用いて測定した。

【００５７】

次に、この顔料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)］にセットし印字したところ、ノズルの目詰まりを起さず行え、印字物は、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。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１.３８であり、十分に満足できる値であった。

【００５８】

実施例３

市販のカーボンブラック「＃４５」(ｐＨ８.０)［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％)６００ｇを滴下して１００～１０５℃で８時間撹拌した。更にこの反応液に次亜塩素酸ソーダを１５０ｇ追加した後、ビーズミルで３時間分散した。得られたスラリーを１０倍に稀釈し、電導度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体を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）、再度電導度０.５ｍＳまで逆浸透膜で脱塩した。その後、顔料濃度２０重量％に濃縮した。

【００５９】

得られた顔料分散体を、更に濃縮、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。得られた酸化カーボンブラックの酸素含有量（重量％）は１０％であった。

【００６０】
実施例４
実施例３で得られた顔料分散体２５ｇに、エタノール１０部を加え、さらに水を加えて全量を１００ｇとすることにより水性顔料インキを得た。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６０ｎｍであった。
【００６１】
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印字したところ、ノズルの目詰まりを起こさずに行え、印字物は、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。
【００６２】
実施例５
チャンネル法の酸性カーボンブラック「カラーブラックＦＷ２００」(ｐＨ２．５)［デグサ社製］２５０ｇ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。更にこの反応液に次亜塩素酸ソーダを１５０ｇ追加した後、ビーズミルで３時間分散した。得られたスラリーを１０倍に水で稀釈し、電導度５ｍＳまで逆浸透膜で脱塩した。さらに、ジメチルエタノールアミンで顔料分散体をｐＨ９．５～１０に調整して、撹拌下、１時間、加熱（８０～９５℃）して、十分にジメチルエタノールアミン塩として、再度電導度０．５ｍＳまで逆浸透膜で脱塩した。その後、顔料濃度２０重量％に濃縮した。
【００６３】
得られた顔料分散体を、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。得られた酸化カーボンブラックの酸素含有量（重量％）は２０％であった。
【００６４】
実施例６
実施例５で得られた顔料分散体２５ｇに、エタノール５ｇと２－メチルピロリドン５ｇを加え、さらに水を加えて全量を１００ｇに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１．８cps／２５℃以下であり、平均粒径は９０ｎｍであった。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印字したところ、ノズルの目詰まりを起こさずに行え、印字物は、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。
【００６５】
実施例７
直径１㎜のジルコニアビーズを充填した横型湿式分散機を使用し、カーボンブラック「＃９００」（ｐＨ８．０）［三菱化学社製］３００部及び水２７００部の混合物を３時間分散し、カーボンブラック水分散体を調製した。得られた分散体３０００ｇを４つ口フラスコに移し、これに次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素濃度１２％)１５００ｇを加え、１００～１０５℃で８時間酸化処理した。次いで、処理液を濾過し、得られたウェットケーキを水３０００mlに再分散し、電導度５ｍＳまで逆浸透膜で脱塩した。さらにアンモニア水で顔料分散体をｐＨ１０～１０．５に調整してアンモニウム塩化し、再度、電導度０．５ｍＳまで逆浸透膜で脱塩した。その後、顔料濃度１０重量％に濃縮し、インキ化した。この酸化カーボンブラック水分散体の粘度は４cps／２５℃であり、平均粒径は５０nmであった。
【００６６】
得られた顔料分散体を、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。得られた酸化カーボンブラックの酸素含有量（重量%）は１１．５%であった。

【００６７】

比較例１

酸性カーボンブラック「ＭＡ－１００」(ｐＨ３．５)［三菱化学社製］５ｇに水８５ｇとエタノール５ｇと２－メチルピロリドン５ｇ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。しかしこの酸性カーボンブラックは全く水に分散されず数分の静置により上澄みが出来て印字不可能であった。また、この酸性カーボンブラックの酸素含有量を測定したところ１．６%であった。

【００６８】

比較例２

酸性カーボンブラック 「カラーブラックＦＷ２００」(ｐＨ２．５)［デグサ社製］５ｇに水８５ｇとエタノール５ｇと２－メチルピロリドン５ｇ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。しかしこの酸性カーボンブラックは全く水に分散されず数分の静置により上澄みが出来て印字不可能であった。またこの酸性カーボンブラックの酸素含有量を測定したところ１５%であった。

【００６９】

比較例３

酸化処理されていないカーボンブラック「＃４５」(ｐＨ８．０)［三菱化学社製］１００ｇに「ジョンクリルＪ－６２」（ジョンソンポリマー社製のアクリル樹脂水溶液）１００ｇ、及び水３００ｇを加え、これをビーズミルで５時間分散し、平均粒径１２０ｎｍまで分散した。

【００７０】

この分散体２５ｇにエタノール５ｇと２－メチルピロリドン５ｇを加え、水で全量１００ｇとして水性顔料インキを得た。粘度４cps／２５℃で分散安定性は良好であった。このインキをインクジェット記録装置にセットし印字したところ、インキの吐出安定性が徐々に悪くなり、印字濃度も薄くなった。また、一般的な水性染料インキ用ノズルでは、インキが乾燥して数時間後の印字テストにおいて更に濃度が下がった。そして、これを繰り返すと不吐出が発生して、全く印字できなくなった。

【００７１】

比較例４

カーボンブラック「＃９００」(三菱化成社製、ｐＨ８．０)１０ｇを水３０ｍｌに分散し、有効塩素濃度１２%の次亜塩素酸ナトリウム５ｇを添加し、常温(２０～２５℃)に２４時間撹拌した。その後、上澄みを取り除き、沈降したカーボンブラックケーキをメタノールに分散し、濾過した。この操作を繰り返すことによって反応母液とメタノールを置換し、完全に反応液及び副生塩を除き、乾燥することによって酸化カーボンブラックの粉末を得た。

【００７２】

得られた酸化カーボンブラック(ｐＨ８)５ｇに水８５ｇとエタノール５ｇと２－メチルピロリドン５ｇを加え、全量を１００ｇとし、充分撹拌することによって水性顔料インキを得た。このインキは静置によって上澄みができ、印字不可能であった。

【００７３】

以下表２に別途総括して示すように、本発明の実施例１、３、５及び７で得られた酸化カーボンブラック、並びに市販のカーボンブラック「ＭＡ１００」、「＃４５」、「＃９００」(以上、三菱化学社製)、及び「カラーブラック ＦＷ２００」(デグサ社製）について酸素含有量と水分散性とを比較した。

【００７４】

また、水分散性として水親和性及び経時安定性を比較したところ、本発明で得られるカーボンブラックが速やかに微分散され、６０日間静置しても安定であったのに対し、前記市販のカーボンブラックは、分散初期でも水面に浮遊していたり、また、時間の経過と共に分散状態が不安定化し沈降する程度のものであった。

【００７５】
このように本発明の記録液におけるカーボンブラックの水分散性が驚くほど優れていることが理解できる。
【００７６】
【表２】

水分散性

ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ	ｐＨ酸性		ｐＨｱﾙｶﾘ性		酸素含有量
の種類	水親和性	経時安定性	水親和性	経時安定性	（重量％）
実施例１	◎	４０日以上	◎	６０日以上	約　８
実施例３	◎	４０日以上	◎	６０日以上	約１０
実施例５	◎	６０日以上	◎	９０日以上	約２０
実施例７	◎	５０日以上	◎	９０日以上	約１１
参考例	◎	３０日	◎	６０日以上	－
ＭＡ１００（比較例１）	×	１分以下	×	１分以下	約　１．５
ＦＷ２００（比較例２）	△	５分以下	△	８分以下	約１５
＃４５（比較例３）	×	１分以下	×	１分以下	約　０．５
＃９００（比較例４）	×	１分以下	×	１分以下	約　０．５

［評価基準］
◎：速やかに微分散し水親和性に優れる
△：水親和性が小さく、分散不良
×：全く水に分散しない

【００７７】
【発明の効果】
本発明の顔料分散インキは、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印字が行え、そして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。また、顔料分散剤を含まない状態で、保存時においてインク中のカーボンブラックの凝集が発生せず、分散安定性に優れ、および紙に記録した場合の耐水性に優れる。

フロントページの続き

審査官　井上　千弥子

(56)参考文献　特開平０８－００３４９８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１８９８７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D 11/00-11/20
C09C 1/00- 3/12