

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6002963号  
(P6002963)

(45) 発行日 平成28年10月5日(2016.10.5)

(24) 登録日 平成28年9月16日(2016.9.16)

|              |           |
|--------------|-----------|
| (51) Int.Cl. | F 1       |
| C09D 11/324  | (2014.01) |
| C09D 17/00   | (2006.01) |
| C09C 1/48    | (2006.01) |
| C09C 3/10    | (2006.01) |
| B41M 5/00    | (2006.01) |

C09D 11/324  
C09D 17/00  
C09C 1/48  
C09C 3/10  
B41M 5/00

E

請求項の数 3 (全 18 頁) 最終頁に続く

|           |                              |
|-----------|------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2011-138363 (P2011-138363) |
| (22) 出願日  | 平成23年6月22日(2011.6.22)        |
| (65) 公開番号 | 特開2013-6890 (P2013-6890A)    |
| (43) 公開日  | 平成25年1月10日(2013.1.10)        |
| 審査請求日     | 平成26年4月3日(2014.4.3)          |

|           |   |
|-----------|---|
| (73) 特許権者 | 000002886<br>D I C 株式会社<br>東京都板橋区坂下3丁目35番58号        |
| (74) 代理人  | 100124970<br>弁理士 河野 通洋                              |
| (72) 発明者  | 日比野良太<br>埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番<br>地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 |
| (72) 発明者  | 保坂 正喜<br>埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番<br>地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 |
| (72) 発明者  | 高橋 悠輔<br>埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番<br>地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水性顔料分散液及びインクジェット記録用水性インク並びにインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カーボンブラック、及びアニオン性基を有する共重合体を含有する混合物を混練し、顔料分散体を作製する混練工程と、前記顔料分散体を水性媒体中に混合、攪拌する混合工程を有し、前記カーボンブラックの灰分が1質量%以下、DBP吸油量Aが80～150ml/100g、かつDBP吸油量A(ml/100g)と比表面積B(m<sup>2</sup>/g)との比A/Bが0.75以下であり、前記アニオン性基を有する共重合体は酸価50～300、質量平均分子量7500～40000のスチレンアクリル系のランダム共重合体であることを特徴とするインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。

## 【請求項 2】

前記スチレンアクリル系共重合体は、全モノマー成分に対して60～90質量%のスチレン系モノマー単位を含有する請求項1に記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。

## 【請求項 3】

前記顔料分散体は塩基性化合物及び湿潤剤を含有し、固体分比率が40～80質量%である請求項1または2に記載のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、カーボンブラックを用いたインクジェット記録用水性顔料分散液、インクジ

エット記録用水性インク、及び該水性インクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録用水性インクは油性インクのような火災の危険性や変異原性などの毒性が皆無か、大幅に低減できるという優れた特徴を有していることから、産業用途以外のインクジェット記録用インクの主流となっている。

また従来、インクジェット記録用水性インクとしては、溶解安定性が高く、ノズル目詰まりが少なく、良好な発色性を有し高画質の印刷を可能とすることから、着色剤として染料が用いられてきた。しかし染料の使用に対しては、従来より画像の耐水性、耐光性に劣るという問題があった。さらに昨今優れた耐水性、耐光性、長期における画質安定性が家庭用にも求められるようになり、各用途において、染料から顔料への着色剤の転換が活発に図られている。顔料を用いたインクは優れた耐水性、耐光性を期待できるが、一方、顔料の粗大粒子の残存、凝集の発生から、沈降に伴うノズル目詰まりが発生しやすい。そこで、高分子系の分散剤を用いて顔料を水性媒体中に分散させる方法が種々検討され、例えば、顔料及び高分子分散剤、湿潤剤と、塩基性化合物を含有する固形分比の高い混合物の混練を行う混練工程を導入して顔料を分散させることが行われている（特許文献1参照）。該工程においては、顔料の解碎による微粒子化と、微粒子化された顔料表面の樹脂被覆による凝集防止を行って、分散安定性の向上及び粗大粒子数の低減が図られている。

【0003】

現在インクジェット記録法は、従来の印刷法が用いられてきた印刷分野を徐々に置き換えつつある途上であり、その過程でインクジェット記録による連続印刷特性（吐出安定性）、高速印刷特性の向上がますます重要になっている。特にインク中に存在する粗大粒子は、インク流路の閉塞等を引き起こす原因となるため、分散安定性の向上と共に、吐出安定性を向上させるための粗大粒子数の低減が極めて重要となってきた。中でもテキスト印刷に用いられるブラック色インクは、カラーインクと比べて使用される量が格段に多く、インク流路閉塞等の問題は製品の致命的な欠陥になる。ブラック色インクの色材には主にカーボンブラックが用いられているため、カーボンブラックを使用したインクジェット記録用水性インク、及び該水性インクの製造に使用されるインクジェット記録用水性顔料分散液について、粗大粒子を低減する試みが種々行われている。

例えば、粒径0.6μm以上のカーボンブラックの全カーボンブラックに対する比率が20%以下である記録液が検討されているが（特許文献2参照）、実施例ではカーボンブラック原料の粉碎処理のみで微細化をはかっており、カーボンブラックの粗大粒子数は充分に低減されていない。

また、粒子径0.5μm以上の粗大粒子数が100万個/5μL以下であることを特徴とするインクジェット記録用顔料分散液が検討されているが（特許文献3参照）、使用されている手法はビーズを使用した分散手法のみであり、カーボンブラック表面の樹脂による被覆が充分に行われていない可能性があり、また実際に分散安定性に課題がある。

メディアを用いた分散装置で長時間分散することにより、インクジェット記録用インクの顔料粒子は微細化され、分散粒径は小さくなる。このため粗大粒子数を低減させることができる。しかし、カーボンブラックを被覆するべき分散樹脂は上記長時間の分散で水性媒体中に遊離しやすくなる。このため、粘度上昇や顔料凝集が発生しやすくなり分散安定性が低下しやすい。

一方カーボンブラックについては、インクジェット記録用水性インクに要求される様々な特性に適合した、種々の化学的特性、物理的、形状的特性を有するカーボンブラックが使用されている。しかし粗大粒子数の低減を課題とした場合、その課題解決の観点から原料であるカーボンブラックの選択について、必ずしも充分な検討が行われているわけではない。特に常温で固形の顔料分散体を作製後、該顔料分散体を水性媒体に分散して作製されるインクジェット記録用水性顔料分散液や、該水性顔料分散液から作製されるインクジェット記録用水性インクに対しては、粗大粒子の抑制に効果のあるカーボンブラックの選

10

20

30

40

50

定について、従来充分な検討がなされて來ていなかった。

例えはカーボンブラックの灰分については、灰分が0.05重量%以下のカーボンブラックを記録液に使用して、加熱型インクジェットプリンターの加熱手段である電極板上の不純物の析出を低減することが検討されているが（特許文献4参照）、記録液中の粗大粒子数との関係については全く検討されていない。

あるいはD B P吸油量とB E T比表面積については、(B E T比表面積(m<sup>2</sup>/g))/D B P吸油量(ml/100g)の値が0.3~2.5のカーボンブラックを用いて、OD値に優れたブラックインク組成物を作製することが検討されているが（特許文献5参照）、該インク組成物中の粗大粒子数との関係については全く検討されていない。

しかも、引用文献4、5に記載されたインクは、いずれもビーズミルを用いた分散装置によって製造されており、本願発明におけるインクジェット記録用水性顔料分散液及びインクジェット記録用水性インクのように、カーボンブラックとアニオン性基を有する樹脂を含有する常温で固形の顔料分散体を使用し、これを経て製造されたものではない。

このようにカーボンブラックの物性値が、それらカーボンブラックを水性媒体中に分散させて製造するインクジェット記録用水性顔料分散液や、インクジェット記録用水性インク中の粗大粒子数と関連付けて検討されることはこれまでにほとんどないことであった。まして常温で固形の顔料分散体の製造を経て作製されるインクジェット記録用水性顔料分散液やインクについては、粗大粒子数の低減を目的とした検討がほとんど行われてきていません。

#### 【0004】

【特許文献1】特開2002-350377

【特許文献2】特開平8-151546

【特許文献3】特開2010-261028

【特許文献4】特開平10-081842

【特許文献5】特開2007-056168

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

水性顔料分散液中の粗大粒子数が多くなると、該粗大粒子は特定の濾過工程や遠心分離工程を経ない限り、最終製品であるインクジェット記録用水性インクに混入するため、該水性インクをインクジェットプリンターに適用した際に、著しい特性低下を引き起す。粗大粒子数が多くなると、インクジェット記録用水性インクを調整しインクジェット印刷機で印刷する際、インク流路の閉塞等を引き起こす可能性がある。特にサーマルジェット方式のインクジェット記録に適用すると、粗大粒子がヒーター上で凝集析出し、ヒーター機能を低下させる。あるいはこのように析出した析出物によりノズル部が閉塞する可能性もある。仮にインクジェット記録用水性インクのインク化工程において、濾過や遠心分離でこれら粗大粒子を除去することが可能であるにしても、粗大粒子のみを選択的に除去するには困難な上、それら粗大粒子の除去に費やされる工程には、含有される粗大粒子数が多くなればなるほど費やされる時間が多くなるため、著しい生産効率の低下、製造収率の低下をきたすことになる。

本発明が解決しようとする課題は、カーボンブラックを使用したインクジェット記録用水性インク、及び該水性インクを製造するためのインクジェット記録用水性顔料分散液であって、それら水性顔料分散液やインクジェット記録用水性インク中の粗大粒子数が大幅に低減され、インクジェット記録用水性インクの保存安定性及び吐出安定性が向上するとともに、該水性インクを製造するための生産効率、製造収率を顕著に向上させることができ可能なインクジェット記録用水性インク、及びインクジェット記録用水性顔料分散液、ならびに該インクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

10

20

30

40

50

発明者らはカーボンブラック及びアニオン性基を有する共重合体を含む混合物を混練して顔料分散体を作製し、該顔料分散体を水性媒体中に混合、攪拌してインクジェット記録用水性顔料分散液を製造するに際し、化学的特性と物理的、形状的特性の相違する種々のカーボンブラックを使用して検討を行った結果、本発明を見出した。

すなわち、本発明は、カーボンブラック、及びアニオン性基を有する共重合体を含有する常温で固体の顔料分散体を水性媒体中に混合、攪拌してなるインクジェット記録用水性顔料分散液であって、前記カーボンブラックの灰分が1.0質量%以下、かつDBP吸油量A( $m^3 / 100g$ )とBET比表面積B( $m^2 / g$ )との比A/Bが0.75以下であることを特徴とするインクジェット記録用水性顔料分散液、及び該インクジェット記録用水性顔料分散液を含有するインクジェット記録用インク組成物を提供する。10

本発明はまた、カーボンブラック、及びアニオン性基を有する共重合体を含有する混合物を混練し、常温で固体の顔料分散体を作製する混練工程と、前記顔料分散体を水性媒体中に混合、攪拌する混合工程を有し、前記カーボンブラックの灰分が1.0質量%以下、かつDBP吸油量A( $m^3 / 100g$ )とBET比表面積B( $m^2 / g$ )との比A/Bが0.75以下であることを特徴とするインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法を提供する。

#### 【0007】

本発明で述べた灰分と、DBP吸油量A( $m^3 / 100g$ )と比表面積B( $m^2 / g$ )との比A/Bを基準としてカーボンブラックを予め選定した後、本発明で述べた混練工程を有する製造製法にてインクジェット記録用水性顔料分散液の製造を行うことにより、粘度上昇などの品質低下を伴うことなく粗大粒子数の少ない水性顔料分散液、及びインクジェット記録用インク組成物を得ることが可能となり、生産効率、製造収率を格段に向上させることが可能である。20

#### 【発明の効果】

#### 【0008】

本発明のインクジェット記録用水性顔料分散液は、カーボンブラック、及びアニオン性基を有する共重合体を含有する常温で固体の顔料分散体を、水性媒体中に混合、攪拌して製造され、水性顔料分散液中の粒子径 $0.5\mu m$ 以上の粒子数を大幅に低減することが可能である。このためインクジェット記録用インク組成物を作製したときに、長期の保存後も粗大粒子の沈降が発生する可能性が極めて低く、かつ長時間の連続吐出を行ってもノズル目詰まりを発生する危険性が低い。さらに本発明のインクジェット記録用水性顔料分散液の製造方法は、カーボンブラック、及びアニオン性基を有する共重合体を含有する混合物を混練し、常温で固体の顔料分散体を作製する混練工程と、前記顔料分散体を水性媒体中に混合、攪拌する混合工程を有し、水性顔料分散液中の粒径 $0.5\mu m$ 以上の粗大粒子数を極めて短時間に効率よく低減出来る。このため、該水性顔料分散液からインクジェット記録用水性インク組成物を高い収率と生産効率で作製することが可能である。30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0009】

【図1】実施例、比較例で作製した水性顔料分散液におけるDBP吸油量A( $m^3 / 100g$ )とBET比表面積B( $m^2 / g$ )との比A/Bに対して、 $0.5\mu m$ 以上の粗大粒子数をプロットした図である。40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0010】

以下に本発明の製造方法に用いる各種原材料について詳細な説明を行い、さらにそれら原材料を用いた製造方法について詳細な説明を行う。

#### 【0011】

本発明のインクジェット記録用水性顔料分散液は、特定の性能を有するカーボンブラック、及びアニオン性基を有する共重合体を含有する常温で固体の顔料分散体を水性媒体中に混合、攪拌して製造されるインクジェット記録用水性顔料分散液である。

以下本発明で使用するカーボンブラックの特徴を記載する。

10

20

30

40

50

本発明で使用するカーボンブラックは灰分が1.0質量%以下、かつDBP吸油量A( $m l / 100 g$ )とBET比表面積B( $m^2 / g$ )との比A/Bが0.75以下であることを特徴とする。

#### 【0012】

本発明において使用するカーボンブラックの灰分は1.0質量%以下であり、0.2質量%以下であることがより好ましい。カーボンブラックの灰分が1.0質量%を超えた場合、カーボンブラック、及びアニオン性基を有する共重合体を含有する常温で固形の顔料分散体を、水性媒体中に混合、攪拌して作製した水性顔料分散液中には、粒径 $0.5 \mu m$ 以上のカーボンブラック粒子が多く含有される傾向にある。このようにカーボンブラック中の灰分の含有量が、インクジェット記録用水性顔料分散液中の粗大粒子数に影響を及ぼす理由は、必ずしも明らかではない。通常カーボンブラック及びアニオン性基を有する共重合体を含有する混合物を混練する工程においては、カーボンブラックの粗粒が解碎され、かつ微細粒子となったカーボンブラック表面の共重合体樹脂による被覆が進行するが、カーボンブラック表面の灰分が、表面の良好な樹脂被覆に影響を与え、被覆不十分となった顔料表面同士で凝集し合い、以後の製造工程において粗大粒子となることが考えられる。また顔料表面に顔料粒子とは別に存在する灰分が、顔料粒子を結着させる接着剤として機能して、粗大粒子を形成させやすくすることも考えられる。

なお、本発明における灰分の測定値としては、JIS K 6128-2に準拠した方法で測定した値を使用する。

#### 【0013】

本発明において使用するカーボンブラックにおいては、DBP吸油量A( $m l / 100 g$ )とBET比表面積B( $m^2 / g$ )との比A/Bが0.75以下であるが、0.5以下であることがより好ましい。カーボンブラックのDBP吸油量A( $m l / 100 g$ )と、BET比表面積B( $m^2 / g$ )とのそれぞれの値には特に制限はないが、DBP吸油量としては、通常 $40 m l / 100 g$ 以上が好ましく、 $60 \sim 200 m l / 100 g$ がより好ましく、 $80 \sim 150 m l / 100 g$ がさらに好ましい。またBET比表面積B( $m^2 / g$ )は通常 $30 m^2 / g$ 以上のものが好ましく使用されるが、 $50 \sim 700 m^2 / g$ のものを使用することがより好ましく、 $100 \sim 600 m^2 / g$ のものの使用がさらに好ましい。

上記A/Bの値がインクジェット記録用水性顔料分散液、またはインクジェット記録用水性インク中の粗大粒子数に影響を及ぼす理由は必ずしも明らかではない。しかし、DBP吸油量が主にストラクチャー構造に関係しているため、DBP吸油量をBET比表面積あたりの数値として算出したA/Bは、ストラクチャーの形成による網目状の構造の発達状態を、それを構成しているカーボンブラックの粒子径にあまり影響を受けることなく表現していると考えられる。カーボンブラックと共に重合樹脂を含有した混合物を混練して、常温で固形の顔料分散体を製造する混練工程においては、高い剪断力下でカーボンブラック同士が接近し加圧されるため、ストラクチャー構造を持つカーボンブラック同士の絡み合いが促進されるため、粒子同士がほぐれにくくなる。その結果、カーボンブラックの粗粒が解碎されにくい状況に陥り、カーボンブラック表面が共重合体樹脂によって充分に被覆されることなく、凝集して粗大粒子となることが考えられる。

なお本発明においてDBP吸油量はJIS K 6217-4に準拠した方法で測定した値を使用し、BET比表面積はJIS K 6217-2に準拠した方法で測定した値を使用する。

#### 【0014】

カーボンブラックの一次粒子径は、通常 $60 nm$ 以下が好ましく、より好ましくは $40 nm$ 以下、さらに好ましくは $20 nm$ 以下である。一次粒子径が $60 nm$ 未満のカーボンブラックを使用すると、分散液の保存安定性を良好に維持できる傾向がある。一方カーボンブラックの一次粒子径は $5 nm$ 以上であることが好ましい。一次粒子径が $5 nm$ 未満となると水性分散体中への分散が困難となる傾向がある。一次粒子径は電子顕微鏡写真から画像処理により粒子径を実測した値30個の算術平均径を用いて示される。

10

20

30

40

50

また、カーボンブラックのpHは、3～11が好ましく、6～9がより好ましい。揮発分及びpHが上記の範囲内のカーボンブラックを使用すると、分散液の保存安定性を良好に維持できる傾向がある。ここでpHは旧JIS規格 JIS K 6221に準拠した方法で測定した値を使用する。

#### 【0015】

本発明でインクジェット記録用水性顔料分散液及び、インクジェット記録用水性インクに使用される顔料分散体は、上記特性を有するカーボンブラックとアニオン性基を有する樹脂を含有する。

#### 【0016】

本発明で使用するアニオン性基を有する樹脂は、カーボンブラックを添加して行う混練工程において、カーボンブラック表面への良好な吸着と被覆を行うものが好ましく、混合工程後は水性媒体中で安定した顔料表面の被覆を維持し、かつ塩基性化合物で酸基が中和されて安定した分散性を有することが好ましい。このために酸価50～300mg KOH/gのものを使用することが好ましい。酸価が50mg KOH/gより小さいと、親水性が小さくなり、顔料の分散安定性が低下する傾向がある。一方、酸価が300mg KOH/gより大きいと、顔料の凝集が発生し易くなり、また本分散液を用いたインクジェット記録用水性インクの画像耐水性が低下する傾向がある。樹脂の酸価の値としては、60～250mg KOH/gがより好ましく、70～200mg KOH/gの範囲であることがさらに好ましい。

#### 【0017】

本発明で使用するアニオン性基を有する樹脂の重量平均分子量は7500から40000の範囲内にあることが好ましく、7500から30000の範囲内にあることがより好ましい。中でも、10000～25000の範囲内にあることが特に好ましい。重量平均分子量が7500未満であると、インクジェット記録用水性顔料分散液の保存安定性が悪くなる傾向にあり、顔料の凝集などによる沈降が発生する場合がある。一方、アニオン性基を有する樹脂の重量平均分子量が40000を超えると、これを用いたインクジェット記録用水性顔料分散液から調製したインク組成物の粘度が高くなつて、インクの吐出安定性が不安定になる傾向にある。なお、本発明で使用するスチレン系樹脂の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラム(GPC)法で測定される値であり、標準物質として使用するポリスチレンの分子量に換算した値である。

#### 【0018】

具体的なアニオン性基を有する樹脂の構成としては、スチレン-(メタ)アクリルエステル-(メタ)アクリル酸系樹脂、スチレン-(メタ)アクリル酸系樹脂、スチレン-スルホン酸系樹脂、ビニルナフタレン-(メタ)アクリルエステル-(メタ)アクリル酸系樹脂、ビニルナフタレン-(メタ)アクリル酸系樹脂、(メタ)アクリルエステル-(メタ)アクリル酸系樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂、アルケニルエーテル系樹脂、ピロリドン系樹脂、ウレタン系樹脂、ウレア系樹脂、アミド系樹脂、エステル系樹脂、カーボネート系樹脂、エーテル系樹脂、エポキシ系樹脂、アルコール系樹脂などが挙げられ、これら樹脂の中から適宜選択して使用することができる。

これら樹脂の中では二重結合を有する不飽和脂肪族カルボン酸によるアニオン性基を有し、スチレン系モノマーを疎水性部分の構成成分として含有するスチレン(メタ)アクリル酸系樹脂が好ましい。なお、本明細書中、(メタ)アクリルと表記されているものは、メタクリル及び/又はアクリルのことを指すものとする。スチレン(メタ)アクリル酸系樹脂の中では、さらに全モノマー成分に対して60質量%以上のスチレン系モノマーと、ラジカル重合性の二重結合を有する不飽和脂肪族カルボン酸を含有するモノマーを、共重合させたスチレンアクリル酸系樹脂であることが好ましい。さらに既述のように該スチレンアクリル酸系樹脂の酸価が50～300、重量平均分子量が7500～40000の範囲内の樹脂であることが好ましい。

#### 【0019】

スチレン系モノマーとしては公知の化合物を用いることができる。例えば、スチレン、

10

20

30

40

50

-メチルスチレン、-メチルスチレン、2、4-ジメチルスチレン、-エチルスチレン、-ブチルスチレン、-ヘキシルスチレンの如きアルキルスチレン、4-クロロスチレン、3-クロロスチレン、3-ブロモスチレンの如きハロゲン化スチレン、更に3-ニトロスチレン、4-メトキシスチレン、ビニルトルエン等がある。

#### 【0020】

スチレンアクリル酸系樹脂を構成する全構成モノマー単位中の、スチレン系モノマーの、の使用比率は、60～90質量%であることがより好ましく、中でも70～90質量%であることが特に好ましい。スチレン系モノマーの使用比率が60質量%未満であると、カーボンブラックへのスチレン系樹脂の親和性が不充分となり、混練工程におけるカーボンブラック表面へのスチレンアクリル酸系樹脂の吸着が不十分となり、良好な常温で固形の顔料分散体が作製されない。このためインクジェット記録用水性顔料分散液の分散安定性が低下する傾向がある。また、スチレン系モノマー単位の総和が、全モノマー単位の総和の90質量%以下であると、分散に寄与するアニオン性基を有するモノマー単位の含有量を確保できるため、水系での分散安定性、長期保存安定性が悪化する危険性を防ぐことができる。スチレン系モノマーの量が上記範囲であると、スチレンアクリル酸系樹脂の水性媒体に対する分散性を良好にすることができ、インクジェット記録用水性顔料分散液における顔料の分散性や分散安定性を向上させることができる。10

#### 【0021】

スチレン系モノマーと共に重合させるラジカル重合性の二重結合を有する不飽和脂肪族カルボン酸としては、公知の化合物を使用することができる。例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、-エチルアクリル酸、クロトン酸、-メチルクロトン酸、-エチルクロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、等が挙げられる。中でもアクリル酸、メタアクリル酸を使用するのが好ましく、両者を併用するのが特に好ましい。アクリル酸とメタアクリル酸を併用することによって、樹脂合成時の共重合性が向上して、樹脂の均一性が良くなる。この結果、保存安定性が良好なインクジェット記録用水性顔料分散液を得られる傾向がある。20

#### 【0022】

スチレンアクリル酸系樹脂には、スチレン系モノマー及びラジカル重合性の二重結合を有する不飽和脂肪族カルボン酸以外の公知のモノマーを使用できる。そのようなモノマーの例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、2-エチルブチルアクリレート、1、3-ジメチルブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、エチルメタアクリレート、n-ブチルメタアクリレート、2-メチルブチルメタアクリレート、ペンチルメタアクリレート、ヘプチルメタアクリレート、ノニルメタアクリレート等のアクリル酸エステル類及びメタアクリル酸エステル類；3-エトキシプロピルアクリレート、3-エトキシブチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、エチル-(ヒドロキシメチル)アクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレートのようなアクリル酸エステル誘導体及びメタアクリル酸エステル誘導体；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルエチルアクリレート、フェニルエチルメタアクリレートのようなアクリル酸アリールエステル類及びアクリル酸アラルキルエステル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ビスフェノールAのような多価アルコールのモノアクリル酸エステル類あるいはモノメタアクリル酸エステル類；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルのようなマレイン酸ジアルキルエステル、酢酸ビニル等を挙げることができる。これらのモノマーはその1種又は2種以上をモノマー成分として添加することができる。30

#### 【0023】

スチレンアクリル酸系樹脂の製造方法としては、通常の重合方法を探ることが可能で、50

溶液重合、懸濁重合、塊状重合等、重合触媒の存在下に重合反応を行う方法が挙げられる。重合触媒としては、例えば、2、2'-アゾビス(2、4-ジメチルバレノトリル)、2、2'-アゾビスイソブチロニトリル、1、1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ベンゾイルパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド、ブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられ、その使用量はビニルモノマー成分の0.1~10.0質量%が好ましい。

#### 【0024】

本発明で使用するスチレン系樹脂のガラス転移点は90以上あることが好ましい。100以上で150以下であることがさらに好ましい。ガラス転移点が90以上であると、インク組成物の熱安定性が向上する。このため前記水性顔料分散液から作製されたインクジェット記録用水性インク組成物をサーマルジェット方式のインクジェット記録用に用いても、繰り返し加熱によって吐出不良を起こすような特性変化を生じず、好ましい。なお本発明で使用するスチレン系樹脂のガラス転移点は、示差走査熱量計で測定される値である。

#### 【0025】

本発明で使用するスチレンアクリル酸系樹脂は、既述のようにランダム共重合体でもよいが、グラフト共重合体であっても良い。グラフト共重合体としてはポリスチレンあるいはスチレンと共重合可能な非イオン性モノマーとスチレンとの共重合体が幹又は枝となり、アクリル酸、メタクリル酸とスチレンを含む他のモノマーとの共重合体を枝又は幹とするグラフト共重合体をその一例として示すことができる。スチレン系樹脂は、このグラフト共重合体とランダム共重合体の混合物であってもよい。

#### 【0026】

本発明で使用する顔料分散体においては塩基性化合物を配合することが好ましい。塩基性化合物は、アニオン性基を有する共重合体中の該アニオン性基を中和するためのものであるが、公知慣用のものがいずれも使用でき、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアの様な無機塩基性物質や、トリエチルアミン、アルカノールアミンの様な有機塩基性物質を用いることができる。中でも、熱安定性に優れ、無臭である水酸化ナトリウム、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の使用が好ましい。特に水酸化カリウムが好ましい。また、塩基性化合物の添加量は、アニオン性基を有する共重合体が有するカルボキシル基等の全アニオン性基を中和するために必要な量の0.8~1.2倍に相当する量であることが好ましい。

#### 【0027】

塩基性化合物は水溶液、又は有機溶剤溶液として添加することが好ましい。この場合、塩基性化合物の水溶液又は有機溶剤溶液の濃度は、20質量%~50質量%であることが好ましい。また、塩基性化合物を溶解する溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、等のアルコール系溶剤を用いることが好ましい。中でも、本発明では、水溶液を用いることが好ましい。

#### 【0028】

本発明で使用するカーボンブラックの常温で固形の顔料分散媒体に対して、混合工程において使用される水性媒体中に湿潤剤としての水溶性有機溶剤を用いても良い。また、後述するように混練工程を行う時、被混練物である顔料分散体中に湿潤剤を含有させることが好ましい。用いられる湿潤剤としては公知慣用のものが使用でき、例えばグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1、3-プロパンジオール、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサンジオール、1、2、6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール等のポリオール類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、-カプロラクタム等のラクタム類、1、3-ジメチルイミダゾリジノン等が挙げられる。

#### 【0029】

10

20

30

40

50

本発明に用いることができる上記湿潤剤は、スチレンアクリル酸系樹脂等のアニオン性基を有する共重合体の溶解力が強くなく、該樹脂濃度を25質量%として前記湿潤剤と前記アニオン性基を有する共重合体を搅拌したときに、均一溶液とならないものが好ましい。さらにインクジェット記録用水性インク組成物中に前記湿潤剤が5質量%以上残存した場合、該水性インク組成物の特性を低下させないものであることが好ましい。湿潤剤の添加量は、カーボンブラック100質量部に対して、60~200質量部であることが好ましい。

#### 【0030】

本発明のインクジェット記録用水性顔料分散液においては、カーボンブラック100質量部に対する、アニオン性基を有する共重合体の含有量は10から50質量部であることが好ましく、10から40質量部であることがさらに好ましい。スチレン系樹脂の含有量が10質量部未満であると、インクジェット記録用顔料分散液の分散安定性が低下するとともに、本分散液を用いたインク組成物によって形成された画像の耐摩擦性が低下する傾向にあり、50質量部を超えた場合は、インクジェット記録用インクを作製した場合の液の粘度が高くなる傾向が認められる。

#### 【0031】

以上に記載された原材料を使用して常温で固形の顔料分散体を作製し、該顔料分散体を水性媒体中に混合搅拌して、本発明のインクジェット記録用水性顔料分散液またはインクジェット記録用水性インクを製造する方法を、以下に詳細に説明する。

#### 【0032】

本発明のインクジェット記録用水性顔料分散液を製造するには、既述したカーボンブラック、アニオン性基を有する共重合体と、必要に応じて塩基性化合物及び又は湿潤剤を含有する常温で固形の顔料分散体を作製し、該顔料分散体を水性媒体中に分散する。該顔料分散体を作製するためにはカーボンブラック、アニオン性基を有する樹脂、必要に応じて塩基性化合物、湿潤剤を含有する混合物を混練して、固形着色混練物である常温で固形の顔料分散体を作製する混練工程によって行うことができる。そして固形着色混練物である顔料分散体を水性媒体中に混合、搅拌する混合工程を経て該顔料分散体を水性媒体中に分散することができる。混練する際には、上記混合物を高剪断力下で混練することが好ましい。高剪断力下で混練することにより、顆粒カーボンブラックが粉碎され、更にその表面にスチレン系樹脂の吸着が進行し、均一な固形着色混練物としての顔料分散体を得ることができる。

#### 【0033】

水性媒体中に分散される混練工程終了後の前記顔料分散体の固形分濃度は40~80質量%であることが好ましい。また前記混練工程におけるインクジェットインク用着色混練物である顔料分散体中の固形分濃度も40~80質量%であることが好ましく、このような固形分濃度で進行する混練工程を有することが好ましい。混練工程終了後の水性媒体中に分散される顔料分散体の固形分濃度は60~80質量%であることがより好ましく、また混練工程における着色混練物も固形分濃度は60~80質量%であることがより好ましい。固形分濃度をこのような範囲にすることで、混練物に十分な剪断力を与えることができ、カーボンブラックの粉碎が不十分となることがなく、均一な顔料分散体である混練物を得ることができる。また混練時の温度は混練物に十分な剪断力が加わるように、前記スチレン系樹脂の温度特性を考慮して適宜調整を行うことができるが、前記スチレン系樹脂のガラス転移点より低く、かつ該ガラス転移点との温度差が50℃より小さい範囲で行うことが好ましい。このような温度範囲で混練を行うことにより、混練温度の上昇に伴う混練物の粘度低下によって剪断力が不足することがなく、また混練物中の液体成分の揮散によって固形分濃度が上昇しにくいため、混練終了後の顔料分散体である混練物が、固形分比の極めて高い混練物となることもない。このため顔料分散体の水性媒体中への分散が困難となることがない。

#### 【0034】

インクジェットインク用着色混練物を製造する際には、二本ロール等の搅拌槽を有しな

10

20

30

40

50

い開放型の混練機を用いるよりは、攪拌槽を有する密閉型の混練機を用いることが好ましい。このような混練機を使用すると、顔料分散体である混練物を水性媒体中に混合、攪拌する混合工程を経て、インクジェット記録用水性顔料分散液を作製することが容易であり、例えば顔料分散体を混練機中で直接希釈して、インクジェット記録用水性顔料分散液を製造することが可能である。攪拌槽を有する混練機の具体例としてはプラネタリーミキサーが好ましい。プラネタリーミキサーは二本ロール等と比較すると、広い範囲の粘度領域で混練処理が可能であり、更に水性媒体の添加及び減圧溜去も可能であるため、混練時の粘度及び負荷剪断力の調整が容易である。

#### 【0035】

インクジェットインク用着色混練物である顔料分散体を混合、攪拌する混合工程を経ることにより、該顔料分散体を水性媒体中に分散、希釈する際に使用する水性媒体は、インクジェット記録用水性顔料分散液の乾燥防止、および分散処理実施時の粘度調整の必要性から湿潤剤としての水溶性有機溶剤を含んでいても良く、その量はインクジェットインク用着色混練物中の湿潤剤と合わせて、インクジェット記録用水性顔料分散液中に3～50質量%であることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましい。この下限未満では、乾燥防止効果が不十分となる傾向にあり、上記上限を超えると分散液の分散安定性が低下する傾向にある。混練物の製造時と、これを希釈する際の水性媒体に使用される湿潤剤は、同一でも良く、異なっていても良い。

混合工程における顔料分散体への水性媒体の添加は、顔料分散体を攪拌しながら少量ずつ連続的、もしくは間歇的に行って徐々に顔料分散体の粘度を低下させ液体状態とすることが好ましい。このような水性媒体の添加を伴う混合工程は、混練工程で作製された顔料分散体に対して、混練工程に使用した装置と同一の装置で顔料分散体に徐々に水性媒体を添加しつつ、混練操作を継続することで行うこともでき、生産効率、製造収率の点で好ましい。

#### 【0036】

混練後のインクジェットインク用着色混練物である顔料分散体を、水性媒体中に混合、攪拌する工程を経て水性媒体中に希釈、分散して得たインクジェット記録用水性顔料分散液は、更に分散機により分散処理を行うことができる。分散処理を行うことによって、インクジェット記録用水性顔料分散液中の粗大分散粒子が更に粉碎され、インク流路の閉塞を抑えることができる。

#### 【0037】

分散処理を行う際の分散機としては、ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ボールミル、ロールミル、サンドミル、サンドグライナー、ダイノーミル、ディスパームット、ナノミル、S C ミル、ナノマイザー等を挙げることができ、これらのうちの1つを単独で用いてもよく、2種類以上装置を組み合わせて用いてもよい。

この様にして作製されたインクジェット記録用水性顔料分散液の顔料濃度は、インクジェット記録用水性インクを調整する際の自由度を考慮すると高顔料濃度が好ましく、分散安定性とのバランスから10～30質量%の顔料濃度であることが好ましい。

#### 【0038】

上述のように作製された水性顔料分散液からインクジェット記録用水性インクを製造するためには、上記水性顔料分散液を、さらに水性媒体にて希釈して、必要な添加剤成分添加し、成分を調整して行うことができる。インクジェット記録用インクとしては最終的には顔料濃度は2～10質量%程度が好ましく、この範囲の顔料濃度に調製される。

水性顔料分散液を希釈する水性媒体は水のみでもよいが、インクジェット記録用インク中で、乾燥防止、粘度調整、濃度調整等の諸機能を発揮することができる水溶性有機溶剤を配合することができる。水溶性有機溶剤としては、上述の水性顔料分散液用混練物を分散するために用いたと同様のものを添加し使用することもできる。また、記録媒体への浸透性を示す水溶性有機溶剤が配合されていると、顔料インクに浸透性を付与することができ好ましい。

最終的にインクを作製するためのインク化の工程において、濾過や遠心分離等の粗大粒

10

20

30

40

50

子除去工程によって水性顔料分散液中の粗大粒子数をさらに低減することができる。しかしこれら工程前の粗大粒子数の大小は、該工程にかかる負担の大小に直接影響し、生産効率の差となって現れると共に、工程前の粗大粒子数の大小関係が工程後もそのまま維持されて最終的なインクジェット記録用インクの特性に反映される。

顔料インクであるインクジェット記録用インクには、水性媒体と水性顔料分散液の他に、例え公知の添加剤などを配合することができる。配合可能なものとしては、例えアルカリ剤、pH調整剤、界面活性剤、防腐剤、キレート剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線硬化性樹脂などを例示することができる。

このようにして製造されたインクジェット記録用インクは、適用するインクジェットの方式によっては特に限定されず、連続噴射型（荷電制御型、スプレー型など）、オンデマンド型（ピエゾ方式、サーマル方式、静電吸引方式など）などの種々の方式のインクジェット記録装置に適用できる。特にサーマル方式のインクジェット記録装置に適用した場合に、分散安定性、保存安定性に加え、コゲーションの発生を長期にわたって抑制することができ、極めて安定したインク吐出が可能となる。また粗大粒子が大幅に低減されていることから、長期の連続安定吐出を必要とする適用分野において大きな効果を發揮する。さらに長期間の保存においても顔料の沈降が生じることがなく、インクジェットプリンターのメンテナンスを軽減することができる。

#### 【実施例】

##### 【0039】

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の例において「部」及び「%」は特に断りがない限り質量基準である。

##### 【0040】

#### <スチレンアクリル系樹脂>

本実施例で用いるスチレンアクリル系樹脂Aは、溶液重合で作製された粉体状（直径1mm以下）の樹脂であり、モノマー組成比において、スチレン／アクリル酸／メタクリル酸=77/10/13（質量比）であり、分子量11000、酸価152mgKOH/g、ガラス転移点107である。

なお、本発明における重量平均分子量は、GPC（ゲル・浸透・クロマトグラフィー）法で測定される値であり、標準物質として使用するポリスチレンの分子量に換算した値である。なお測定は以下の装置及び条件により実施した。

送液ポンプ：LC-9A

システムコントローラー：SLC-6B

オートインジェクター：S1L-6B

検出器：RID-6A

以上島津製作所社製

データ処理ソフト：Sic480IIデータステーション（システムインツルメンツ社製）。

カラム：GL-R400（ガードカラム）+GL-R440+GL-R450+GL-R400M（日立化成工業社製）

溶出溶媒：THF

溶出流量：2ml/min

カラム温度：35

##### 【0041】

#### （実施例1）

下記組成の混合物を、容量50LのプラネタリーミキサーPLM-50V（株式会社井上製作所製）に仕込み、ジャケットを60に加温し、自転回転数60回転/分、公転回転数20回転/分で攪拌してカーボンブラックとスチレンアクリル系樹脂の混練物を得た。

（a）カーボンブラックa

50部

10

20

30

40

50

|                     |     |
|---------------------|-----|
| ( b ) スチレンアクリル系樹脂 A | 15部 |
| ( c ) 8N-酸化カリウム水溶液  | 7部  |
| ( d ) ジエチレングリコール    | 30部 |

カーボンブラックaは灰分が0.05質量%、DBP吸油量Aが59ml/100g、BET比表面積Bが128m<sup>2</sup>/gで、A/Bが0.47であった。混練物の形成を確認後、3.5時間混練を継続した後混合工程を開始し、60℃に加温したイオン交換水を徐々に加えながらさらに混練を継続した。最終的にイオン交換水を150部加え、カーボンブラック濃度が約20%の分散液を得た。分散液を得るために原料の攪拌開始後約5時間を要した。プラネタリーミキサーから取り出したブラック色分散液をイオン交換水で更に希釈し、カーボンブラック濃度14.5%の水性顔料分散液を得た（混練製法）。

10

## 【0042】

## (実施例2)

実施例1において、カーボンブラックaに代えて、カーボンブラックbを使用したことと、ジエチレングリコールを50部使用したこと以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック濃度14.5%の水性顔料分散液を得た。カーボンブラックbは灰分が0.04質量%、DBP吸油量Aが101ml/100g、BET比表面積Bが258m<sup>2</sup>/gで、A/Bが0.39であった。

## 【0043】

## (実施例3)

実施例1において、カーボンブラックaに代えて、カーボンブラックcを使用したことと、ジエチレングリコールを47部使用したこと以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック濃度14.5%の水性顔料分散液を得た。カーボンブラックcは灰分が0.40%、DBP吸油量Aが94ml/100g、BET比表面積Bが371m<sup>2</sup>/gで、A/Bが0.25であった。

20

## 【0044】

## (実施例4)

実施例1において、カーボンブラックaに代えて、カーボンブラックdを使用したことと、ジエチレングリコールを35部使用したこと以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック濃度14.5%の水性顔料分散液を得た。カーボンブラックdは灰分が0.74質量%、DBP吸油量Aが70ml/100g、BET比表面積Bが292m<sup>2</sup>/gで、A/Bが0.24であった。

30

## 【0045】

## (実施例5)

実施例1において、カーボンブラックaに代えて、カーボンブラックeを使用したことと、ジエチレングリコールを35部使用したこと以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック濃度14.5%の水性顔料分散液を得た。カーボンブラックeは灰分が0.04質量%、DBP吸油量Aが69ml/100g、BET比表面積Bが108m<sup>2</sup>/gで、A/Bが0.64であった。

## 【0046】

## (比較例1)

実施例1において、カーボンブラックaに代えて、カーボンブラックfを使用したことと以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック濃度14.5%の水性顔料分散液を得た。カーボンブラックfは灰分が2.79質量%、DBP吸油量Aが61ml/100g、BET比表面積Bが302m<sup>2</sup>/gで、A/Bが0.20であった。

40

## 【0047】

## (比較例2)

実施例1において、カーボンブラックaに代えて、カーボンブラックgを使用したことと以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック濃度14.5%の水性顔料分散液を得た。カーボンブラックgは灰分が1.54質量%、DBP吸油量Aが65ml/100g、BET比表面積Bが320m<sup>2</sup>/gで、A/Bが0.20であった。

50

## 【0048】

(比較例3)

実施例1において、カーボンブラックaに代えて、カーボンブラックhを使用したことと、ジエチレングリコールを50部使用したこと以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック濃度14.5%の水性顔料分散液を得た。カーボンブラックhは灰分が0.01質量%、DBP吸油量Aが96ml/100g、BET比表面積Bが116m<sup>2</sup>/gで、A/Bが0.83であった。

## 【0049】

(比較例4)

実施例1において、カーボンブラックaに代えて、カーボンブラックiを使用したことと、ジエチレングリコールを65部使用したこと以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック濃度14.5%の水性顔料分散液を得た。カーボンブラックiは灰分が0.01質量%、DBP吸油量Aが130ml/100g、BET比表面積Bが146m<sup>2</sup>/gで、A/Bが0.89であった。

10

## 【0050】

(比較例5)

実施例1において、カーボンブラックaに代えて、カーボンブラックjを使用したことと、ジエチレングリコールを50部使用したこと以外は、実施例1と同様にして、カーボンブラック濃度14.5%の水性顔料分散液を得た。カーボンブラックgは灰分が0.01質量%、DBP吸油量Aが102ml/100g、BET比表面積Bが117m<sup>2</sup>/gで、A/Bが0.87であった。

20

## 【0051】

(比較例6)

下記組成の混合物を、250mlのポリ容器に仕込み、直径1.25mmのジルコニアビーズと共にペイントシェイカーで4時間攪拌し、カーボンブラック濃度が14.5%の水性顔料分散液を得た(ビーズミル製法)。

|                  |      |
|------------------|------|
| (a) カーボンブラックd    | 50部  |
| (b) スチレンアクリル系樹脂A | 15部  |
| (c) 8N-酸化カリウム水溶液 | 7部   |
| (d) ジエチレングリコール   | 35部  |
| (e) イオン交換水       | 238部 |

30

## 【0052】

(比較例7)

比較例6において、カーボンブラックdに代えて、カーボンブラックgを使用した以外は、比較例6と同様にして、カーボンブラックを分散した。しかしカーボンブラックの分散が不十分となり、水性顔料分散液を得ることができなかった。

## 【0053】

実施例1～5、比較例1～7で使用したカーボンブラックの特性測定方法と、前記実施例及び比較例で作製した水性顔料分散液について行った測定項目の測定方法を以下に示す。これら測定方法で測定した実施例及び比較例で使用のカーボンブラックの特性と、水性顔料分散液の測定結果とについては表1に示す。

40

(カーボンブラックの灰分測定方法)

JIS K 6218-2に準拠した方法でカーボンブラックの灰分を測定した。灰分の単位は質量%である。

## 【0054】

(カーボンブラックのDBP吸油量測定方法)

JIS K 6217-4に準拠した方法でカーボンブラックのDBP吸油量を測定した。DBP吸油量の単位は「ml/100g」である。本実施例では、カーボンブラックのDBP吸油量を「A」と表記する。

## 【0055】

50

( カーボンブラックの BET 比表面積測定方法 )

J I S K 6 2 1 7 - 2 に準拠した方法でカーボンブラックの BET 比表面積を測定した。 BET 比表面積の単位は「  $m^2/g$  」である。本実施例では、カーボンブラックの BET 比表面積を「 B 」と表記する。具体的な測定方法は以下の通りである。

( 1 ) ガラス製セルにカーボンブラックを充填した。この時、被測定物の総表面積が  $1 \sim 50 m^2$  になるようにカーボンブラックの充填量を調整した。

( 2 ) マウンテック製 BET 比表面積測定装置 ( M a c s o r b H M M o d e l - 1 2 0 1 ) を用いて、 BET 法にてカーボンブラックの比表面積を測定した。

( 3 ) 2 回の測定を行い測定値の平均値を BET 比表面積とした。この時、測定値の差が  $10\%$  を超えないことを必要とし、これを超えた場合はさらに測定を行って測定値の差が  $10\%$  を超えない測定値となるまで測定を繰り返した。  
10

【 0 0 5 6 】

( カーボンブラックの DBP 吸油量 A ( $m l / 100 g$ ) と比表面積 B ( $m^2/g$ ) との比 A / B の計算方法 )

前記測定方法で測定した DBP 吸油量の測定値を BET 比表面積の測定値で除し ( A / B ) を算出した。本実施例では、 DBP 吸油量 A ( $m l / 100 g$ ) と比表面積 B ( $m^2/g$ ) との比を「 A / B 」と表記する。

【 0 0 5 7 】

( 分散液中の粗大粒子数測定方法 )

P a r t i c l e S i z i n g S y s t e m s 社製粗大粒子数測定装置 ( A c c u s i z e r 7 8 0 A P S ) を用いて、イオン交換水で  $500 \sim 1000$  倍に希釈した顔料分散液に含まれる直径  $0.5 \mu m$  以上の粗大粒子数を測定した。該測定は、約  $4 m l$  の顔料分散液を装置に充填し、測定部を通過する粒子の数と粒径を光学的手段を用いて検出するものである。測定時に分散液の希釈倍率、装置への充填重量をパラメータとして入力する。得られた測定結果に希釈濃度の数値をかけ、実施例、比較例で作製される顔料濃度  $14.5$  質量 % の顔料分散液  $1 m l$  中に含まれる粒子の個数を算出し、これを粗大粒子数とする。2回測定を行い得られた結果の平均値を粗大粒子数とした。この時、測定値の差が  $10\%$  を超えないことを必要とし、これを超えた場合はさらに測定を行って測定値の差が  $10\%$  を超えない測定値となるまで測定を繰り返した。  
20

【 0 0 5 8 】

( 分散液の平均分散粒子径測定方法 )

日機装社製ナノトラック粒度分布測定装置 ( U P A 1 5 0 ) を用いて、イオン交換水で  $2000$  倍に希釈した顔料分散液の平均分散粒子径を測定した。該測定においては、約  $4 m l$  の顔料分散液を測定セルに入れて、レーザー光の散乱光を検出することにより、粒子径が測定される。測定時に入力するパラメータとしては、粘度 (イオン交換水希釈後の顔料分散液粘度)、分散粒子の密度 (カーボンブラックの真比重)、イオン交換水の密度がある。なお、測定温度は  $25^\circ C$  であった。測定結果として得られ表示される体積平均粒子径 ( M V ) を平均分散粒子径の値 ( 単位 :  $n m$  ) とした。測定時間  $30$  秒で  $3$  回測定を行い、得られた結果の平均値を求め、下記表 1 に記載の平均分散粒子径とした。  
30

【 0 0 5 9 】

( 分散液の保存安定性試験方法 )

分散液をポリプロピレン容器に密封し、  $60^\circ C$  で  $4$  週間保存した後の分散液の平均分散粒子径を上記と同様の方法で測定した。結果を以下の基準に従って評価した。

：平均分散粒子径の変化率が  $+2\%$  以内

：平均分散粒子径の変化率が  $+2\% \sim 5\%$

$\times$  : 平均分散粒子径の変化率が  $+5\%$  以上

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

(表1)

|      | カーボンブラック特性 |             |                          |                                     |      | 分散液特性   |   |                         |           |
|------|------------|-------------|--------------------------|-------------------------------------|------|---------|---|-------------------------|-----------|
|      | カーボン種      | 灰分<br>(質量%) | DBP吸油量<br>(ml/100g)<br>A | BET比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g)<br>B | A/B  | 製法      | 分散液中の<br>直径0.5μm<br>以上の粗粒数<br>(×10 <sup>6</sup> 個/ml) | 平均<br>分散<br>粒子径<br>(nm) | 保存<br>安定性 |
| 実施例1 | カーボン a     | 0.05        | 59                       | 128                                 | 0.47 | 混練製法    | 3720  | 106                     | ○         |
| 実施例2 | カーボン b     | 0.04        | 101                      | 258                                 | 0.39 | 混練製法    | 8410  | 104                     | ○         |
| 実施例3 | カーボン c     | 0.40        | 94                       | 371                                 | 0.25 | 混練製法    | 11030   | 118                     | ○         |
| 実施例4 | カーボン d     | 0.74        | 70                       | 292                                 | 0.24 | 混練製法    | 11920   | 77                      | ○         |
| 実施例5 | カーボン e     | 0.04        | 69                       | 108                                 | 0.64 | 混練製法    | 11020   | 128                     | ○         |
| 比較例1 | カーボン f     | 2.79        | 61                       | 302                                 | 0.20 | 混練製法    | 40530   | 57                      | △         |
| 比較例2 | カーボン g     | 1.54        | 65                       | 320                                 | 0.20 | 混練製法    | 24200   | 76                      | △         |
| 比較例3 | カーボン h     | 0.01        | 96                       | 116                                 | 0.83 | 混練製法    | 43020   | 173                     | △         |
| 比較例4 | カーボン i     | 0.01        | 130                      | 146                                 | 0.89 | 混練製法    | 23260   | 175                     | △         |
| 比較例5 | カーボン j     | 0.01        | 102                      | 117                                 | 0.87 | 混練製法    | 19260   | 185                     | ×         |
| 比較例6 | カーボン d     | 0.74        | 70                       | 292                                 | 0.24 | ビーズミル製法 | 30500   | 80                      | △         |
| 比較例7 | カーボン g     | 1.54        | 65                       | 320                                 | 0.20 | ビーズミル製法 | 分散せず  | -                       | -         |

## 【0061】

表1、図1より、灰分が1.0質量%よりも低く、DBP吸油量A(ml/100g)と比表面積B(m<sup>2</sup>/g)との比A/Bが0.75以下であるカーボンブラックを用い、混練工程を有する製造方法で得られるインクジェット記録用水性顔料分散液は、粗大粒子数が少ないことがわかる(実施例1~5)。一方、灰分が1.0質量%よりも高いカーボンブラックを用いたインクジェット記録用水性顔料分散液は、粗大粒子数が多く、保存安定性の劣化が観察されている(比較例1~2)。また灰分が1.0質量%よりも低くても、「A/B」が0.75を超えるカーボンブラックを用いたインクジェット記録用水性顔料分散液は、粗大粒子数が多く、保存安定性の劣化が観察されている(比較例3~5)。粗大粒子数の少ないインクジェット記録用水性顔料分散液を得るためにには、灰分と、DBP吸油量A(ml/100g)と比表面積B(m<sup>2</sup>/g)との比A/Bについて本発明で述べた条件を満たしたカーボンブラックを用いる必要がある。

図1においてA/Bが小さい領域で粗大粒子数が大きい値を示している3点は比較例1、2、6に対応し、これらは灰分が多いことが原因となって粗大粒子数が増加している。但し比較例6はビーズミル製法を用いているという製法上の差違も粗大粒子数增加の原因となっている。これら比較例においてA/Bが小さい値を示すのは、DBP吸油量が少ない、すなわちストラクチャーの成長が抑制されたカーボンブラックが使用されたからである。このようなカーボンブラックはストラクチャーの成長を抑制するために大量の調整剤(アルカリ金属塩)が使用されており、カーボンブラックの表面には調整剤が灰分として大量に残存している。

## 【0062】

さらに、上記条件を満たしたカーボンブラックを使用しても、ビーズミル製法で得られたインクジェット記録用水性顔料分散液は、粗大粒子数の低減効果が低い(実施例4、比較例6)。ビーズミル製法で粗大粒子数を少なくするために長時間の分散処理を行うと、顔料表面に吸着した樹脂が剥がれ、逆に粗大粒子数が増加すると共に分散液の粘度が上昇する。また上記範囲外のカーボンブラックは、混練製法では粗大粒子が覆いながらも分散でき、水性顔料分散液を作製することができるが、ビーズミル製法では分散させることさえできない(比較例7)。このことから、本発明で述べた常温で固形の顔料分散体を作製する混練工程を有する製造方法を使用したほうが、分散液の粘度上昇を伴わずにより大きな粗大粒子数の減少を効率的に実現でき、且つ分散液の保存安定性を確保できるということがわかる。

## 【0063】

さらに実施例2及び比較例2において作製した水性顔料分散液を用いて以下の試験を行った。

(インクジェット記録用水性顔料インクの吐出試験方法)

10

20

30

40

50

|  |          |
|--|----------|
| 下記の組成で顔料濃度が 3 % となるインクジェット記録用水性顔料インクを作製した。 |          |
| 水性顔料分散液                                    | 20 . 7 部 |
| 2 - ピロリジノン                                 | 8 部      |
| トリエチレングリコール モノ - n - ブチルエーテル               | 8 部      |
| 精製グリセリン                                    | 3 部      |
| サーフィノール 440 (エアープロダクツ社製)                   | 0 . 5 部  |
| 純水   | 59 . 8 部 |

作製したインクジェット記録用水性インクを黒色カートリッジに充填し、インクジェットプリンター (Epson 社製 EM-930C) にてノズルチェックパターンを印刷した。更にモノクロモードで A4 用紙 1 枚に黒色ベタパターンを印刷した後、再度ノズルチェックパターンを印刷した。黒色ベタパターン印刷試験前後のチェックパターンの欠損状態を以下の基準により評価を行った。  
10

- ：ノズル欠けが増加しない
- ：ノズル欠けが 1 ~ 5 ケ所以下増加する
- ×：ノズル欠けが 6 ケ所以上増加する

#### 【0064】

インクジェット記録用水性顔料インクの吐出試験方法にてインク吐出性を評価したところ、例えば実施例 2 の顔料分散液の評価結果は であるのに対し、比較例 2 の顔料分散液の評価結果は × となった。そこで遠心分離と濾過により比較例 2 の顔料分散液の粗大粒子数を実施例 2 と同等レベルまで低減させたところ、吐出試験の評価結果は になった。比較例での顔料分散液を用いると、特定の濾過や遠心分離等の粗大粒子除去工程を導入しない限り、粗大粒子によるノズル目詰まりなどが原因となってインク吐出性が低下することがわかる。  
20

#### 【0065】

本実施例で述べた水性顔料分散液は、特に遠心分離や濾過による粗大粒子低減のための処理を行わなくても、溶剤、界面活性剤などで構成される希釈液で希釈することにより、安定吐出可能なインクジェット記録用水性顔料インクにすることができるが、特定の濾過や遠心分離等の粗大粒子除去工程によって水性顔料分散液中の粗大粒子数を低減することで、より性能の高いインクジェット記録用水性顔料インクとすることができます。

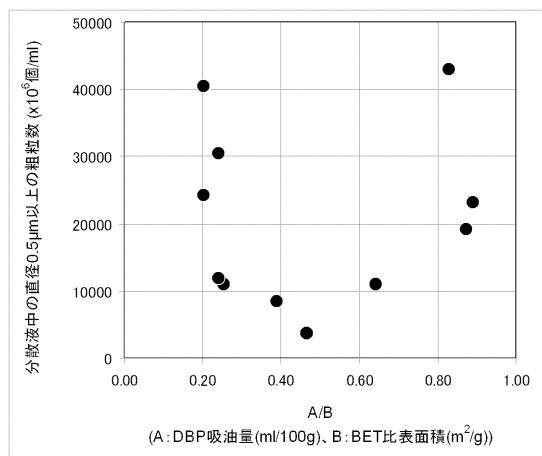
しかし、実施例と比較例に挙げたカーボンブラックでは、粗大粒子除去工程に要する時間及び収率に明確な違いが生じる。例えば実施例 2 と比較例 2 の分散液を、同一の遠心分離機を用いて処理した場合、約 2 時間で実施例 2 の分散液の粗大粒子数を  $500 \times 10^6$  個 / m<sup>1</sup> まで低減できたのに対し、比較例 2 の分散液では約 4 時間処理しても粗大粒子数を  $2000 \times 10^6$  個 / m<sup>1</sup> 以下にすることはできなかった。さらに遠心分離処理前後の分散液中の顔料重量の変化(収率)を比較すると、実施例 2 が 95 % であるのに対し、比較例 2 は 79 % となった。その後、両分散液を定格精度 0 . 5 μm のフィルターで濾過したところ、実施例 2 の分散液は差圧変化無しに全量通過したのに対し、比較例 2 の分散液は差圧変化が大きく全量は通過しなかった。このように実施例 2 に示すような本願発明で規定する特徴を有するカーボンブラックを用い、常温で固形の顔料分散体の形成を経て作製された水性顔料分散液は、生産効率及び収率に悪影響を及ぼすことなく粗大粒子数を低減でき、性能の高いインクジェット記録用水性顔料インクを得ることができる。  
30

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0066】

本発明の水性顔料分散液は、粗大粒子数が少なく、インクジェット記録用水性インクを作製したときに吐出安定性を顕著に向上させることのできるインクジェット記録用水性顔料分散液を提供することができる。さらに本発明の水性顔料分散液の製造方法によれば上記水性顔料分散液を高い生産効率と高い製造収率で製造することができる。このためその産業上の利用価値は極めて高い。  
40

【図1】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 4 1 J 2/01 (2006.01) B 4 1 J 2/01 5 0 1

審査官 桜田 政美

(56)参考文献 特開平10-298294 (JP, A)  
特開2009-235387 (JP, A)  
特開2004-083893 (JP, A)  
特開2003-213187 (JP, A)  
特開2001-214089 (JP, A)  
特開平10-114873 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

|         |             |
|---------|-------------|
| C 0 9 D | 1 1 / 3 2 4 |
| B 4 1 J | 2 / 0 1     |
| B 4 1 M | 5 / 0 0     |
| C 0 9 C | 1 / 4 8     |
| C 0 9 C | 3 / 1 0     |
| C 0 9 D | 1 7 / 0 0   |