(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3833307号

(P3833307)

(45)発行日　平成18年10月11日(2006.10.11)　(24)登録日　平成18年7月28日(2006.7.28)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 11/00	(2006.01)	C09D	11/00	
B41M 5/00	(2006.01)	B41M	5/00	A
C09C 1/56	(2006.01)	B41M	5/00	E
C09D 11/02	(2006.01)	C09C	1/56	
C09D 11/10	(2006.01)	C09D	11/02	

請求項の数 10　(全 15 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-190508
(22)出願日　平成8年7月19日(1996.7.19)
(65)公開番号　特開平10-36726
(43)公開日　平成10年2月10日(1998.2.10)
審査請求日　平成14年7月2日(2002.7.2)
審判番号　不服2004-22783(P2004-22783/J1)
審判請求日　平成16年11月4日(2004.11.4)

(73)特許権者　000103895
オリエ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　伊東　草子
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
(72)発明者　岡村　愛子
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

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】

水性液媒体中に、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、酸素含有量が５．０重量％以上である酸化カーボンブラックと、水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーとを、含む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湿式酸化したものである請求項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組成物。

【請求項５】

前記水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーの重量平均分子量が１０万以下である請求項１記載の水性顔料インキ組成物。

【請求項６】

前記水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーの数平均分子量が５万以下である請

求項１記載の水性顔料インキ組成物。
【請求項７】
前記水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーがポリアリルアミン、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン及びポリビニルピロリドンからなる群から選択される請求項１記載の水性顔料インキ組成物。
【請求項８】
前記水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーの含有量が酸化カーボンブラックの重量に対して１～１／１０倍である請求項１に記載の水性顔料インキ組成物。
【請求項９】
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用記録液。
【請求項１０】
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組成物に関し、特に着色剤として水分散性の改善された酸化カーボンブラックと水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーと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（カラー用）として市販されている種々の銘柄のカーボンブラックが用いられている。酸性カーボンブラックは、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。これらは一般にオゾン、硝酸、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気相又は液相酸化法、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】
このような従来の酸性カーボンブラック、或いはチャンネルブラックは、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、安定化させる必要がある。
【０００５】
例えば、特開昭６４－６０７４号、特開平４－１４９２８６号公報には、酸性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）と緩衝液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アニオン性ポリマー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および耐光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および耐光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、水性液媒体中に、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カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーとを含む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、本発明の水性液媒体と酸化カーボンブラックと水溶性のカチオン性ポリマーもしくはオリゴマーとを含有する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。或いは、前記工程(ａ)及び(ｂ)の後、カーボンブラックの表面に存在する酸性基の一部を揮発性塩基化合物で中和す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。

【００１３】

さらにまた、本発明の水性液媒体と酸化カーボンブラックと水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーとを含有する水性顔料インキにおいては、水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーが重量平均分子量１０万以下、又は数平均分子量が５万以下のカチオン性ポリマー又はオリゴマーであり、分子構造中にアミノ基、イミノ基、第三アミン基、或いは第四アンモニウム基等のカチオン性基を有するポリアリルアミン、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン及びポリビニルピロリドン等の群から選ばれるものであることが好ましい。

【００１４】

【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。

【００１５】
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。
【００１６】
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。
【００１７】
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。
【００１８】
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。
【００１９】
中性又は塩基性カーボンブラックは、具体的には、三菱化成社から＃３３、＃４５、＃４５Ｌ、＃１０Ｂ、＃４０００Ｂ、＃２３００、＃２４００、＃９００の商品名で、テグサ社から、プリンテックス ３５、プリンテックス ６０、プリンテックス ３００、プリンテックス Ａ等のカラーファーネスの商品名で、キャボット社からリーガル３３０Ｒ、リーガル３００Ｒ、リーガルＳＲ等のオイルファーネスの商品名で、コロンビアンカーボン社からラーベン４０、ＣＯＮＤＵＣＴＥＸ ＳＣ、ＭＯＬＡＣＣＯ ＬＳの商品名で市販されている。
【００２０】
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。
【００２１】
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。
【００２２】
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。

【００２３】

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、ビーズミル、サンドグライダー、スーパーミル、アジテーターミル、ダイノーミル（商品名）］等が挙げられる。

【００２４】

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ホモジナイザー（ホモミキサー）等用いて高速撹拌するだけで微分散される場合もある。

【００２５】

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。

【００２６】

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。

【００２７】

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。

【００２８】

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。

【００２９】

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。

【００３０】

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。

【００３１】

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、少なくとも約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。

【００３２】

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、あたかもカーボンブラックの表面は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。

【００３３】

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。

【００３４】

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。

【００３５】

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、及び水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーを吸着さすのに有利であるからである。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。

【００３６】

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、及び紙に記録した場合の耐水性が向上する。

【００３７】

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。寧ろ、インキ化する際に用いる水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーがカーボンブラックの表面に吸着し得る状態に一部酸性基にしておく必要がある。

【００３８】

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。

【００３９】

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、水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーを加えて、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。

【００４０】

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％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。

【００４１】

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。

【００４２】

本発明の水性顔料インキ組成物には、水溶性のカチオン性ポリマーもしくはオリゴマー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及び耐光性を改良するためである。

【００４３】

この水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーは、一般に使用される顔料分散剤と異なり、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。

【００４４】

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、本発明に用いる水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマー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い。

【００４５】

但し、水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマー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い水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーを用いる必要がある。

【００４６】

そのような水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーには、重量平均分子量が１０万以下、好ましくは約５万以下の範囲にあるカチオン性ポリマーが含まれる。また、数平均分子量では、５万以下、好ましくは２万～１０００の範囲にあるポリマー又はオリゴマーが含まれる。

【００４７】

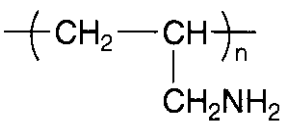
ポリマーの平均分子量が１０万以上であると、インキの粘性、分散体の粒径が大きくなり良好な吐出安定性が得られない。また、アミン価はカチオン性ポリマーの種類により異なり特に限定されないが、一般に約５～３０（mg eq／g-ポリマー固形分）程度であるものが好ましい。

【００４８】

本発明に用いる水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーとしては、式

【００４９】

【化１】

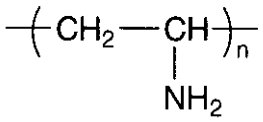


【００５０】

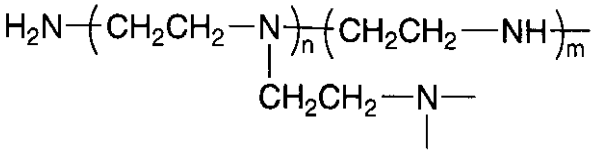
で示すポリアリルアミン、式

【００５１】

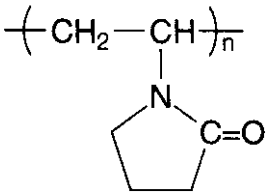
【化２】



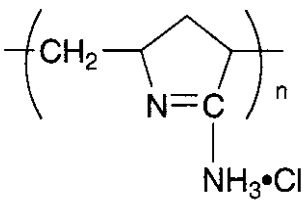
【００５２】
で示すポリビニルアミン、式
【００５３】
【化３】



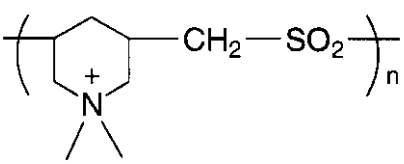
【００５４】
で示すポリエチレンイミン、式
【００５５】
【化４】



【００５６】
で示すポリビニルピロリドン、式
【００５７】
【化５】



【００５８】
で示すポリアミジン（塩酸塩）、式
【００５９】
【化６】

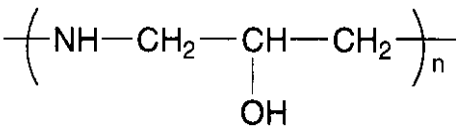


【００６０】

で示すポリアミンスルホン、及び式

【００６１】

【化７】



【００６２】

で示すポリイミン等が挙げられる（式中、ｍ及びｎは正の整数である）。

【００６３】

その他、ポリアクリルアミドのカチオン変性物、アクリルアミドとカチオン性モノマーの共重合体、ヒドロキシプロピル化ポリエチレンイミン、ポリアミド-エピクロルヒドリン樹脂、４級化ポリビニルピリジニウム、アルキル化ポリビニルピロリドン等；及び、ビニルピロリドン系モノマー、オキサゾリン系モノマー、ビニルオキサゾリドン系モノマー、ビニルイミダゾール系モノマーの単独共重合体、並びにこれらモノマーとアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリレート、メタクリレート、tertブチルアクリレート、ビニルエーテル、アクリルニトリル、酢酸ビニル、エチレン、スチレン等の一般的モノマーとの共重合体が挙げられる。

【００６４】

ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン及びポリビニルピロリドン等が好適に使用できる。

【００６５】

さらに、アミン付加エポキシ樹脂、アミン付加ポリブタジエン樹脂、アクリルアミン共重合樹脂、アミン付加アクリル樹脂、アミン付加メタクリル樹脂、アクリルアミド樹脂、アクリルアミドとカチオン性モノマーとの共重合体、オキサゾリン基を有する樹脂、カチオン基を有するメタクリルアミド樹脂、カチオン基を有するメタクリルアミン共重合体、カチオン変成したポリビニルアルコール、カチオン変成したセルロース、カチオン性基を有するビニル系モノマーとビニル系モノマーとの共重合体で水溶性を呈するもの、或いは、カチオン尿素樹脂、カチオンサイズ剤等も本発明の技術的範囲内で使用できる。また、必要に応じてノニオン系ポリマーを、本発明の効果を阻害しない範囲内で添加するこも可能である。

【００６６】

水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーの具体例としては、日東紡績社製のポリアリルアミン（ＰＡＡ）、ポリアリルアミン塩酸塩（ＰＡＡ－ＨＣｌ）、三菱化学社製のポリビニルアミン（ＰＶＡＭ ０５９５Ｂ）、日本触媒社製のポリエチレンイミン（エポミン ＰＳ-０１２、ＰＳ-２００、Ｐ-１０００）等が挙げられる。

【００６７】

これら水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーは、本発明の水性顔料インキ全量に対して、０.１～２０重量%、本発明のインキに含まれる酸化カーボンブラックの重量に対して、１～１／１０倍程度添加することが好ましい。

【００６８】

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。

【００６９】

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、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。

【００７０】

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。

【００７１】

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。

【００７２】

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、カルボキシル基及びカルボニル基)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。

【００７３】

また、本発明の水性顔料インキには、水溶性カチオン性ポリマーもしくはオリゴマーが加えられることによって、記録紙に対する定着性、印字濃度及び光沢性が向上する。また記録液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。

【００７４】

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。

【００７５】

さらに、普通紙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。

【００７６】

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。

【００７７】

【実施例】

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、この顔料分散液を顔料濃度１０重量％に濃縮した。

【００７８】

別途、得られた顔料分散液の一部を酸処理（塩酸水で酸性好ましくはｐＨ２とし、再度精製）、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。

【００７９】

（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。

【００８０】

【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)

【００８１】

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、２－メチルピロリドン５ｇ、水２５.０ｇ及びＰＡＡ－Ｌ［日東紡績社製のポリアリルアミン：重量平均分子量約１万の２０％水溶液］１５ｇを加えて溶解した液を加え水性顔料インキを得た。

【００８２】

このインキの粘度は３.４ｃｐｓ／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。

【００８３】

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。

【００８４】

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、印字物は光沢があり、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。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。

【００８５】

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。

【００８６】

実施例３

実施例１で得られた１０％顔料分散液５０ｇに、エタノール５ｇ、２－メチルピロリドン５ｇ、水２２ｇ及びＰＶＡＭ０５９５Ｂ［三菱化学社製のポリビニルアミン塩酸塩：アミン価１２～１３mg eq/g.Solid、重量平均分子量６万のポリマー濃度１７％水溶液］１８ｇを加えて溶解した液を加え水性顔料インキを得た。

【００８７】

得られた水性顔料インキを実施例２と同様にして評価したところ、実施例２と同様な結果が得られた。

【００８８】

実施例４

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、ビーズを充填した横型分散機を用いて、室温で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０．２ｍＳまで逆浸透膜で脱塩した。さらに、モノエタノールアミンを用いて顔料分散液をｐＨ７．０に調整して、１時間撹拌した。さらに、この顔料分散液を顔料濃度２０重量％に濃縮した。

【００８９】

別途、酸処理後の脱塩精製した顔料分散液の一部を、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。

【００９０】

実施例５

実施例４で得られた顔料分散液２５ｇに、水６２ｇ、エタノール１０ｇ、ＳＰ-０１２［日本触媒社製のポリエチレンイミン：アミン価１９㎎ eq/g.Solid、数平均平均分子量１２００］２．５ｇ及びトリエチルアミン０．５ｇを加え、充分撹拌して水性顔料インキを得た。このインキの粘度は３．２ｃｐｓ／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。

【００９１】

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普通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、印字物は光沢があり、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。

【００９２】

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。

【００９３】

実施例６

実施例４で得られた顔料分散液２５ｇに、水４９．５ｇ、エタノール５ｇ、２－メチルピロリドン５ｇ、ＰＡＡ－Ｌ［日東紡績社製のポリアリルアミン：重量平均分子量約１万の２０％水溶液］１５ｇ及びトリエチルアミン０．５ｇを加え、充分撹拌して水性顔料インキを得た。

【００９４】

得られた水性顔料インキを実施例５と同様に評価したところ、実施例５と同様な結果が得られた。

【００９５】

実施例７

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％)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を追加した後、ビーズを充填した横型分散機を用いて、室温で３時間分散してカーボンブラックの平均粒径を約１００ｎｍ以下とした。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０．２ｍＳまで逆浸透膜で脱塩した。さらに、アンモニア水を用いて顔料分散液をｐＨ７．０に調整して１時間撹拌した。さらに、この顔料分散液を顔料濃度２０重量％に濃縮した。

【００９６】

得られた顔料分散液の一部を濃縮、乾燥、及び微粉砕して、カーボンブラックの微粉末を得、カーボンブラックの酸素含有量（重量%）を測定したところ、約１０%であった。

【００９７】

実施例８

実施例７で得られた顔料分散液２５ｇに、水６２ｇ、エタノール５ｇ、２－メチルピロリドン５ｇ、ＳＰ-０１２［日本触媒社製のポリエチレンイミン：アミン価１９㎎ eq/g.Solid、数平均分子量１２００］１５ｇ及びジエチルエタノールアミン０.５ｇを加え、充分撹拌して水性顔料インキを得た。

【００９８】

得られた水性顔料インキを実施例５と同様に評価したところ、実施例５と同様な結果が得られた。

【００９９】

比較例１

酸性カーボンブラック「ＭＡ－１００」（ｐＨ３.５）［三菱化成社製］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、分散機を用いて分散処理した。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。また、カーボンブラックの平均粒径は１５０ｎｍであった。

【０１００】

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。

【０１０１】

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。

【０１０２】

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。

【０１０３】

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。

【０１０４】

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、印字物は光沢がなく、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。

【０１０５】

比較例３

実施例５で用いたポリエチレンイミン：ＳＰ-０１２を、ＳＡＭ１０００Ａ［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、数平均分子量１６００］に代えて、以下の表２に示す配合組成により顔料インキを調製した。

【０１０６】

【表２】

実施例４で得られた２０%顔料分散液	２５.０ｇ
ＳＡＭ１０００Ａ	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

【０１０７】
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。
【０１０８】
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、印字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。
【０１０９】
【発明の効果】
普通紙に記録した場合、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。非吸収性コート紙に印字された場合であっても、定着性、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

(51)Int.Cl.　　F I
　　C09D 11/10

(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

合議体
審判長　原　健司
審判官　岩瀬　眞紀子
審判官　天野　宏樹

(56)参考文献　特開平７－３１６４８０（ＪＰ，Ａ）
特開平８－３４９８（ＪＰ，Ａ）
特開平７－３１００３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２２１５９２（ＪＰ，Ａ）
特開平６－４１４９５（ＪＰ，Ａ）
特開平６－３２９９６４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２３５４７８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－７６０６６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１１９２８０（ＪＰ，Ａ）
特公昭５５－１８７５３（ＪＰ，Ｂ２）
特開昭５５－１２０６７６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
　　Ｃ０９Ｄ１１／００－１１／２０，Ｂ４１Ｍ５／００，Ｃ０９Ｃ１／４６－１／６０