

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4794738号  
(P4794738)

(45) 発行日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月5日(2011.8.5)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D 11/00	(2006.01)	C09D 11/00	
B41J 2/01	(2006.01)	B41J 3/04	101Y
B41J 2/05	(2006.01)	B41J 3/04	103B
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00	E

請求項の数 5 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2001-39612 (P2001-39612)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成13年2月16日(2001.2.16)	(74) 代理人	100098707 弁理士 近藤 利英子
(65) 公開番号	特開2002-12803 (P2002-12803A)	(72) 発明者	葛城 隆司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(43) 公開日	平成14年1月15日(2002.1.15)	(72) 発明者	塩谷 真 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	平成20年2月15日(2008.2.15)	審査官	高橋 直子
(31) 優先権主張番号	特願2000-45075 (P2000-45075)		
(32) 優先日	平成12年2月17日(2000.2.17)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-125481 (P2000-125481)		
(32) 優先日	平成12年4月26日(2000.4.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-125482 (P2000-125482)		
(32) 優先日	平成12年4月26日(2000.4.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒータへのコゲ付着低減方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

インクに熱エネルギーを印加してオリフィスから該インクを吐出させるためのヒータを有する記録ヘッドが設けられているインクジェット記録装置における上記ヒータ表面へのコゲ付着低減方法であって、

該ヒータが金属及び/又は金属酸化物を含む最表面保護層を備え、且つ、前記インクが (a) 色材、(b) 液媒体、及び (d) アルドン酸アンモニウム塩を含むインクジェット用インクであり、

インクを吐出するために実際にヒータに投入するエネルギー量を  $E_{op}$  とし、記録ヘッドからインクを吐出するために最低限必要なヒータへのエネルギー投入量を  $E_{th}$  としたとき、 $E_{op} / E_{th}$  が下記の関係を満たすことを特徴とするヒータへのコゲ付着低減方法。

$$1.10 \leq E_{op} / E_{th} \leq 1.39$$

【請求項2】

前記 (d) のアルドン酸アンモニウム塩の少なくとも一種が、グルコン酸アンモニウム塩である請求項1に記載のヒータへのコゲ付着低減方法。

【請求項3】

前記金属及び/又は前記金属の酸化物が、タンタル及び/又はタンタルの酸化物である請求項1又は2に記載のヒータへのコゲ付着低減方法。

【請求項4】

前記 (d) のアルドン酸アンモニウム塩の総含有量が、インク全量に対して 0.005

～ 20重量%である請求項1～3のいずれか1項に記載のヒータへのコゲ付着低減方法。

【請求項5】

前記(d)のアルドン酸アンモニウム塩の総含有量が、インク全量に対して0.05～1.2重量%である請求項1～4のいずれか1項に記載のヒータへのコゲ付着低減方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ヒータへのコゲ付着低減方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、インクジェット記録方法を用いた印刷には様々な方式が案出されているが、その中でも、例えば、特開昭54-51837号公報等に記載されているインクを熱エネルギーの作用によりインク滴として吐出させるインクジェット方法（所謂、バブルジェット法）は、高密度マルチノズルが非常に簡単であるため、高画質の画像が高速で且つ非常に安いコストで得られ、しかも特別なコート層等を有しない普通紙にも印刷できるという特長を有している。この方法では、記録ヘッドのヒータが急速に加熱されることにより、ヒータ上の液体が気泡を発生して急激な体積の増大を起し、この急激な体積の増大に基づく作用力によって記録ヘッド部先端のノズルより液滴が吐出、飛翔して被記録材に付着して印刷が行われる。

10

【0003】

しかしながら、この方法では、インクを吐出させる度に記録ヘッドのヒータが繰り返し加熱されるので、大量の印刷を行うと、ヒータ面にインクの分解物（所謂コゲ）が堆積することがある。コゲが堆積すると、ヒータからインクに熱エネルギーが有効に伝わらず、吐出する液滴量や吐出する液滴の速度が初期と比べて減少し、それが画像品質に影響を及ぼしてしまうといった問題を生じる。この場合、高い品質の印刷を続けて得ようとする記録ヘッドを交換する必要があり、このような状況は、ユーザにとってトータルでの印刷コストの上昇に繋がる。

20

【0004】

従って、このような状況をもたらす可能性のあるヒータ上へのコゲの付着をより一層減少させ、記録ヘッドのより一層の長寿命化を図ることは、バブルジェット記録方式においては、より一層の改善を目指す場合の常に重要な技術課題の一つとなっている。例えば、特開平3-160070号公報には、オキソ陰イオンを含むインクが提案されている。そして、オキソ陰イオンとして、リン酸塩、ポリリン酸塩、リン酸エステル、ヒ酸塩、モリブデン酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩及びシュウ酸塩が挙げられている。

30

【0005】

しかしながら、この様なインクでは、インクの吐出を繰り返す過程において、これらのリン酸塩、ポリリン酸塩、リン酸エステル、ヒ酸塩、モリブデン酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩及びシュウ酸塩が、発熱抵抗体上に形成され、インクと接するタンタル等の金属及び/又は金属の酸化物からなる最表面保護膜を溶解し、ヒータの断線が生じ、インクの吐出を困難にする場合がある。又、コゲの付着防止能力も不十分である。

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、記録ヘッド内のインクに対して熱エネルギーを印加して、該インクを記録ヘッドから吐出させるためのヒータ表面へのコゲの付着をより一層低減することのできるインクジェット用インクを用いたインクジェット記録ヘッドのヒータへのコゲ付着低減方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、インクに熱エネルギーを印加してオリフィスから該インクを吐出させるためのヒータを有する記録ヘッドが設けられているインクジェット記録装置における上

50

記ヒータ表面へのコゲ付着低減方法であって、該ヒータが金属及び/又は金属酸化物を含む最表面保護層を備え、且つ、前記インクが ( a ) 色材、( b ) 液媒体、及び ( d ) アルドン酸アンモニウム塩を含むインクジェット用インクであり、インクを吐出するために実際にヒータに投入するエネルギー量を  $E_{op}$  とし、記録ヘッドからインクを吐出するために最低限必要なヒータへのエネルギー投入量を  $E_{th}$  としたとき、 $E_{op} / E_{th}$  が下記の関係を満たすことを特徴とするヒータへのコゲ付着低減方法。

$$1.10 < E_{op} / E_{th} < 1.39$$

【 0 0 2 8 】

【 発明の実施の形態 】

次に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明をより詳細に説明する。

10

先ず、本発明の第一～第三の発明のインクジェット用インクの各構成成分について説明する。

[ 第一の発明 ]

本発明の第一の発明にかかるインクについて説明する。第一の発明のインクは、少なくとも ( a ) 色材、( b ) 液媒体、及び、( c ) メチル基又はメチレン基とカルボキシル基とを有する酸のアンモニウム塩から選択される少なくとも 1 種以上の化合物を構成成分として含む。

【 0 0 2 9 】

< ( c ) メチル基又はメチレン基とカルボキシル基とを有する酸のアンモニウム塩 >  
第一の発明にかかるインクの一つの特徴は、( c ) のメチル基又はメチレン基とカルボキシル基とを有する酸のアンモニウム塩を必須成分として含有することにある。

20

本発明者らは、インクを熱エネルギーの作用によりインク滴として吐出させるインクジェット記録方法において、該インクジェット記録ヘッドのヒータ上に付着するコゲを低減する方法について鋭意検討した結果、該インクに、メチル基又はメチレン基とカルボキシル基とを有する酸のアンモニウム塩から選択される少なくとも 1 種以上の化合物を含ませれば、非常に効果的にコゲの発生を低減できることを知見して本発明に至った。更に、かかるインクジェット用インクを使用することで、記録ヘッドのヒータが断線せず、吐出耐久性が大幅に向上することもわかった。

【 0 0 3 0 】

メチル基又はメチレン基とカルボキシル基とを有する酸のアンモニウム塩としては、インクの色調に視覚的に殆ど影響を与えないものであることが好ましい。即ち、この酸は、それ自身の水溶液が少なくとも視覚的には着色していないものであることが好ましい。そして、上記の酸としては、1 分子中の炭素数が 10 以下で、1 分子中の酸素数が 3 ~ 6 のものが好ましい。このような酸としては、具体的には、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、乳酸、リンゴ酸、アスパラギン酸、グルタミン酸等が挙げられ、本発明の第一の発明のインクではアンモニウム塩を用いる。

30

【 0 0 3 1 】

上記に挙げたようなメチル基又はメチレン基とカルボキシル基とを有する酸のアンモニウム塩は、単独で使用することは勿論、2 種類以上を併用することもできる。又、メチル基又はメチレン基とカルボキシル基とを有する酸のアンモニウム塩から選択される少なくとも 1 種の化合物の総含有量は、コゲの十分な低減効果やインクジェット適性 ( インクジェット記録ヘッドの目詰まりのし難さなど ) を考慮すると、インク全量に対して 0 . 0 0 5 ~ 2 0 重量 % であり、好ましくは、インク全量に対して 0 . 0 5 ~ 1 5 重量 % である。

40

【 0 0 3 2 】

[ 第二の発明 ]

次に、第二の発明にかかるインクについて説明する。第二の発明のインクは、( a ) 色材、( b ) 液媒体及び ( d ) アルドン酸アンモニウム塩の少なくとも一種を含むことを特徴とする。

【 0 0 3 3 】

< ( d ) アルドン酸アンモニウム塩 >

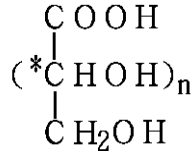
50

第二の発明にかかるインクの一つの特徴は、(d)の、アルドン酸アンモニウム塩を必須成分として含有することにある。本発明者らは、インクを熱エネルギー的作用によりインク滴として吐出させるインクジェット記録方法において、該インクジェット記録ヘッドのヒータ上に付着するコゲを低減する方法について鋭意検討した結果、該インクに、アルドン酸アンモニウム塩を含ませれば、非常に効果的にコゲの発生を低減できることを知見して本発明に至った。更に、かかるインクジェット用インクを使用することで、記録ヘッドのヒータが断線せず、吐出耐久性が大幅に向上することもわかった。

【0034】

アルドン酸は、アルドースのアルデヒド基を酸化してカルボキシル基としたものに相当するポリオキシカルボン酸であり、下記の一般式で表される。

【0035】



(但し、nは0以上の整数。\*Cは、不斉炭素原子を表わす。)

【0036】

上記のように、アルドン酸は不斉炭素原子を有するので、光学異性体が多く存在する。炭素数5個以上(前記一般式のn=3以上)のアルドン酸は単独で水溶液中に存在することはまれで、通常、アルドン酸の一部は 位或いは 位の水酸基との間にラク톤を形成し、夫々、 -アルドノラクトン及び -アルドノラクトンになり、アルドン酸、 -アルドノラクトン及び -アルドノラクトン3者の平衡混合物として存在すると言われている。又、炭素数4個(前記一般式のn=2)のアルドン酸も単独で水溶液中に存在することはまれで、通常、アルドン酸の一部は 位の水酸基との間にラク톤を形成し、夫々、 -アルドノラクトンになり、アルドン酸及び -アルドノラクトン2者の平衡混合物として存在すると言われている。

【0037】

アルドン酸は炭素数で分類され、炭素数4個(前記一般式のn=2)のものはテトロン酸；炭素数5個(前記一般式のn=3)のものはペントロン酸；炭素数6個(前記一般式のn=4)のものはヘキソン酸と総称されている。アルドン酸の具体例としては、例えば、炭素数2個(前記一般式のn=0)のグリコール酸(別名：ヒドロキシ酢酸)；炭素数3個(前記一般式のn=1)のグリセリン酸；炭素数4個(前記一般式のn=2)のエリトロン酸、トレオン酸；炭素数5個(前記一般式のn=3)のリボン酸、アラボン酸、キシロン酸、リキソン酸；炭素数6個(前記一般式のn=4)のグルコン酸、アロン酸、アルトロン酸、マンノン酸、グロン酸、イドン酸、ガラクトン酸、タロン酸；炭素数7個(前記一般式のn=4)のグルコヘプトン酸等が挙げられ、D体、L体及びDL体が存在する。

【0038】

以下、第二の発明のインクの構成成分であるアルドン酸のアンモニウム塩の中でも、特に好ましいグルコン酸(前記一般式のn=4)のアンモニウム塩について述べる。グルコン酸は、食品添加物として広く使用されており、人体に安全である。グルコン酸は単独で水溶液中に存在することはまれで、通常、グルコン酸の一部は 位或いは 位の水酸基との間に夫々ラク톤を形成し、夫々、 -グルコノラクトンや -グルコノラクトンになり、グルコン酸、 -グルコノラクトン及び -グルコノラクトン3者の平衡混合物として存在すると言われている。グルコン酸は、D体、L体、DL体が存在しており、いずれのアンモニウム塩を使用してもよいが、一般的には、D体のD-グルコン酸が容易に入手できる。又、グルコン酸の光学異性体として、アロン酸、アルトロン酸、マンノン酸、グロン酸、イドン酸、ガラクトン酸、タロン酸等が存在し、グルコン酸と似た性質を示すので、これらのアンモニウム塩を使用してもよい。

【0039】

第二の発明においては、上記に挙げたグルコン酸等のアルドン酸のアンモニウム塩を必須成分として用いるが、インク中におけるアルドン酸アンモニウム塩の含有量としては、十分なコゲの低減効果、及びインクジェット適性（インクジェット記録ヘッドの目詰まりのし難さ等）を考慮すると、インク全量に対して、0.005～20重量%とすることが好ましく、更には、0.05～12重量%とすることが好ましい。

【0040】

[第三の発明]

次に、第三の発明にかかるインクは、少なくとも(a)色材、(b)液媒体、及び、(e)クエン酸一アンモニウム、クエン酸二アンモニウム及びクエン酸三アンモニウムから選択される少なくとも1種以上の化合物を構成成分として含んでいる。

10

【0041】

<(e)クエン酸一アンモニウム、クエン酸二アンモニウム、クエン酸三アンモニウム>  
第三の発明にかかるインクの一つの特徴は、(e)の、クエン酸一アンモニウム、クエン酸二アンモニウム及びクエン酸三アンモニウムのいずれかを必須成分として含有することにある。

本発明者らは、インクを熱エネルギーの作用によりインク滴として吐出させるインクジェット記録方法において、該インクジェット記録ヘッドのヒータ上に付着するコゲを低減する方法について鋭意検討した結果、該インクに、クエン酸一アンモニウム、クエン酸二アンモニウム及びクエン酸三アンモニウムから選択される化合物を少なくとも1種を以上含ませれば、非常に効果的にヒータのコゲの発生を低減できることを知見して本発明に至った。更に、第三の発明のインクジェット用インクを使用することで、記録ヘッドのヒータが断線せず、吐出耐久性が大幅に向上することもわかった。

20

【0042】

第三の発明のインクジェット用インクに含有させるクエン酸一アンモニウム、クエン酸二アンモニウム及びクエン酸三アンモニウムは、これらの中から選択して単独で使用することは勿論、2種類以上を併用することもできる。第三の発明のインク中におけるクエン酸一アンモニウム、クエン酸二アンモニウム及びクエン酸三アンモニウムから選択される少なくとも1種の化合物の総含有量は、コゲの十分な低減効果やインクジェット適性（インクジェット記録ヘッドの目詰まりのし難さ等）を考慮した場合、インク全量に対して、0.005～20重量%とすることが好ましく、更には、インク全量に対して0.05～15重量%の範囲で含有させることが好ましい。

30

【0043】

次に、上記した夫々の特徴となる必須成分を含む第一～第三の発明にかかるインクの共通成分である、(a)色材並びに(b)液媒体について説明する。

<(a)色材>

本発明のインクの色材としては、染料又は顔料を用いることができる。

(染料)

染料としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料等、あらゆる染料を用いることができる。

【0044】

具体的には、例えば、下記に挙げるものの中から適宜に選択して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

40

C.I.ダイレクトブラック-4、同-9、同-11、同-17、同-19、同-22、同-32、同-80、同-151、同-154、同-168、同-171、同-194、同-195、

C.I.ダイレクトブルー-1、同-2、同-6、同-8、同-22、同-34、同-70、同-71、同-76、同-78、同-86、同-142、同-199、同-200、同-201、同-202、同-203、同-207、同-218、同-236、同-287、

【0045】

50

C . I . ダイレクトレッド - 1、同 - 2、同 - 4、同 - 8、同 - 9、同 - 11、同 - 13、同 - 15、同 - 20、同 - 28、同 - 31、同 - 33、同 - 37、同 - 39、同 - 51、同 - 59、同 - 62、同 - 63、同 - 73、同 - 75、同 - 80、同 - 81、同 - 83、同 - 87、同 - 90、同 - 94、同 - 95、同 - 99、同 - 101、同 - 110、同 - 189、同 - 225、同 - 227、

C . I . ダイレクトイエロー - 1、同 - 2、同 - 4、同 - 8、同 - 11、同 - 12、同 - 26、同 - 27、同 - 28、同 - 33、同 - 34、同 - 41、同 - 44、同 - 48、同 - 86、同 - 87、同 - 88、同 - 132、同 - 135、同 - 142、同 - 144、

【0046】

C . I . フードブラック - 1、同 - 2、

10

C . I . アシッドブラック - 1、同 - 2、同 - 7、同 - 16、同 - 24、同 - 26、同 - 28、同 - 31、同 - 48、同 - 52、同 - 63、同 - 107、同 - 112、同 - 118、同 - 119、同 - 121、同 - 172、同 - 194、同 - 208、

【0047】

C . I . アシッドブルー - 1、同 - 7、同 - 9、同 - 15、同 - 22、同 - 23、同 - 27、同 - 29、同 - 40、同 - 43、同 - 55、同 - 59、同 - 62、同 - 78、同 - 80、同 - 81、同 - 90、同 - 102、同 - 104、同 - 111、同 - 185、同 - 254、

【0048】

C . I . アシッドレッド - 1、同 - 4、同 - 8、同 - 13、同 - 14、同 - 15、同 - 18、同 - 21、同 - 26、同 - 35、同 - 37、同 - 52、同 - 249、同 - 257、同 - 289、

20

C . I . アシッドイエロー - 1、同 - 3、同 - 4、同 - 7、同 - 11、同 - 12、同 - 13、同 - 14、同 - 19、同 - 23、同 - 25、同 - 34、同 - 38、同 - 41、同 - 42、同 - 44、同 - 53、同 - 55、同 - 61、同 - 71、同 - 76、同 - 79、

【0049】

C . I . リアクティブブルー - 1、同 - 2、同 - 3、同 - 4、同 - 5、同 - 7、同 - 8、同 - 9、同 - 13、同 - 14、同 - 15、同 - 17、同 - 18、同 - 19、同 - 20、同 - 21、同 - 25、同 - 26、同 - 27、同 - 28、同 - 29、同 - 31、同 - 32、同 - 33、同 - 34、同 - 37、同 - 38、同 - 39、同 - 40、同 - 41、同 - 43、同 - 44、同 - 46、

30

【0050】

C . I . リアクティブレッド - 1、同 - 2、同 - 3、同 - 4、同 - 5、同 - 6、同 - 7、同 - 8、同 - 11、同 - 12、同 - 13、同 - 15、同 - 16、同 - 17、同 - 19、同 - 20、同 - 21、同 - 22、同 - 23、同 - 24、同 - 28、同 - 29、同 - 31、同 - 32、同 - 33、同 - 34、同 - 35、同 - 36、同 - 37、同 - 38、同 - 39、同 - 40、同 - 41、同 - 42、同 - 43、同 - 45、同 - 46、同 - 49、同 - 50、同 - 58、同 - 59、同 - 63、同 - 64、同 - 180、

【0051】

C . I . リアクティブイエロー - 1、同 - 2、同 - 3、同 - 4、同 - 6、同 - 7、同 - 11、同 - 12、同 - 13、同 - 14、同 - 15、同 - 16、同 - 17、同 - 18、同 - 22、同 - 23、同 - 24、同 - 25、同 - 26、同 - 27、同 - 37、同 - 42、

40

C . I . リアクティブブラック - 1、同 - 3、同 - 4、同 - 5、同 - 6、同 - 8、同 - 9、同 - 10、同 - 12、同 - 13、同 - 14、同 - 18、

プロジェクトファストシアン2 (Zeneca社)、プロジェクトファストマゼンタ2 (Zeneca社)、プロジェクトファストイエロー2 (Zeneca社)、プロジェクトファストブラック2 (Zeneca社)等。

【0052】

(顔料)

顔料としては、無機顔料や有機顔料等あらゆる顔料を用いることができる。具体的には、

50

下記に列挙したものの中から適宜に選択して使用できる。しかし、これに限定されるものではない。

カーボンブラック、

C . I . ピグメントイエロー - 1、同 - 2、同 - 3、同 - 12、同 - 13、同 - 14、同 - 16、同 - 17、同 - 73、同 - 74、同 - 75、同 - 83、同 - 93、同 - 95、同 - 97、同 - 98、同 - 114、同 - 128、同 - 129、同 - 151、同 - 154、同 - 195、

C . I . ピグメントレッド - 5、同 - 7、同 - 12、同 - 48 (Ca)、同 - 48 (Mn)、同 - 57 (Ca)、57 : 1、57 (Sr)、112、122、123、168、184、202、

C . I . ピグメントブルー - 1、同 - 2、同 - 3、同 - 15 : 3、同 - 15 : 34、同 - 16、同 - 22、同 - 60、

C . I . ヴァットブルー - 4、同 - 6等。

【0053】

(分散剤)

上記に挙げたような顔料をインクの色材として使用する場合には、通常の場合と同様に、顔料をインク中で安定に分散させるために分散剤を使用し、予め、顔料と分散剤とを混合して顔料分散液を調製し、得られた顔料分散液を色材として用いることが好ましい。この際に使用できる分散剤としては、下記に列挙したような高分子分散剤や界面活性剤系分散剤等が挙げられる。

【0054】

高分子分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸塩、スチレン - アクリル酸共重合体塩、スチレン - メタクリル酸共重合体塩、スチレン - アクリル酸 - アクリル酸エステル共重合体塩、スチレン - マレイン酸共重合体塩、アクリル酸エステル - マレイン酸共重合体塩、スチレン - メタクリルスルホン酸共重合体塩、ビニルナフタレン - マレイン酸共重合体塩、 - ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等を使用することができる。これらの中でも、重量平均分子量が1,000 ~ 30,000で、酸価が100 ~ 430の範囲のものが好ましい。界面活性剤系分散剤としては、例えば、ラウリルベンゼンスルホン酸塩、ラウリルスルホン酸塩、ラウリルベンゼンカルボン酸塩、ラウリルナフタレンスルホン酸塩、脂肪族アミン塩、ポリエチレンオキサイド縮合物等が挙げられる。これらの分散剤の使用量は、顔料の重量 : 分散剤の重量 = 10 : 5 ~ 10 : 0.5の範囲とすることが好ましい。

【0055】

(自己分散型カーボンブラック)

本発明のインクにおいては、色材として、例えば、特開平5 - 186704号公報や特開平8 - 3498号公報に記載されているような、カーボンブラックの表面に親水性基を導入することにより自己分散可能としたカーボンブラックも使用できる。このような自己分散が可能なカーボンブラックを使用すれば、上記に挙げたような分散剤を必ずしも使用する必要がなくなる。

【0056】

インクの色材として用いる上記に挙げたような染料及び顔料は、1種類で用いてもよいし、又は、2種以上を組合せて用いてもよい。又、これらの染料及び顔料の濃度は限定されないが、通常は、インク全量に対して0.1 ~ 20重量%の範囲から適宜に選択される。

【0057】

<(b)液媒体>

次に、本発明のインクジェット用インクを構成する液媒体について説明する。本発明においては、インクの液媒体として水を含むものを使用することが好ましく、特に、水と水性有機溶剤との混合溶媒を用いることが好ましい。本発明に使用する水は、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、脱イオン水を使用することが望ましい。又、水の含有量としては、水性インク全量に対して、35 ~ 96重量%の範囲とすることが好ましい。水と

10

20

30

40

50

共に用いる水溶性有機溶剤は、インクの粘度を使用上好ましい適当な粘度に調整するため、インクの乾燥速度を遅らせるため、或いは、色材の溶解性を高め記録ヘッドのノズルの目詰まりを防止するため等の種々の目的で用いられる。

【0058】

本発明において使用する水溶性有機溶剤としては、具体的には、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、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ペンタノール等の炭素数1~5のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル類；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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン共重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；スルホラン、*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。上記の如き水溶性有機溶剤は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。

【0059】

<添加剤>

更に、本発明のインクには、上記の成分の他に、必要に応じて、従来公知の一般的な各種の添加剤、例えば、粘度調整剤、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、酢酸、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸及びこれらの塩等のpH調整剤、防かび剤、防腐剤、酸化防止剤、消泡剤、界面活性剤、尿素等のノズル乾燥防止剤を適宜に併用することができる。

【0060】

<インクの物性>

又、上記のような組成を有する本発明のインクは、インクジェット記録に好適に用いられる。このため、インクの物性として好適な範囲は、25付近でpHが、好ましくは3~12、より好ましくは4~10、表面張力が好ましくは10~60mN/m(dyn/cm)、より好ましくは15~50mN/m(dyn/cm)、粘度が好ましくは1~30cps、より好ましくは1~10cpsの範囲である。

【0061】

<インクジェット記録方法>

本発明のインクを用いて記録を行った場合に良好な効果が得られる記録方法としては、記録ヘッドの室内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該エネルギーにより液滴を発生させるインクジェット記録方法であるが、この様な本発明のインクが好適に使用される記録装置について、図を用いて以下に説明する。

【0062】

(記録方法)

次に、前記した第一~第三の発明の各構成を有する本発明にかかるインクジェット用インクを用いる本発明のインクジェット記録方法について説明する。

先ず、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置の主要部であるヘッド構成の一例を図1及び図2に示す。図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は

10

20

30

40

50



、図1のA-B線での切断面図である。ヘッド13はインクを通す流路(ノズル)14を有するガラス、セラミック、シリコン、ポリサルホン又はプラスチック板等と発熱素子基板15とを接着して得られる。発熱素子基板15は、酸化シリコン、窒化シリコン及び炭化シリコン等で形成される保護層16-1、白金等の金属又は白金の酸化物等の金属の酸化物、好ましくは、タンタル又はタンタルの酸化物等で形成される最表面保護層16-2、アルミニウム、金及びアルミニウム-銅合金等で形成される電極17-1及び17-2、ハフニウムボライド、窒化タンタル及びタンタルアルミニウム等の高融点材料から形成される発熱抵抗体層18、酸化シリコン及び酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層19、シリコン、アルミニウム及び窒化アルミニウム等の放熱性のよい材料で形成される基板20よりなっている。

10

## 【0063】

上記ヘッド13の電極17-1及び17-2にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板15のnで示される領域(ヒータ)が急速に発熱し、この表面に接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21がヘッドのノズル14を通して吐出し、吐出オリフィス22よりインク小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3には、図1に示したヘッドを多数並べたマルチヘッドの一例の外観図を示す。このマルチヘッドは、マルチノズル26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同一ような発熱ヘッド28を接着して作られている。

## 【0064】

(ヒータへの印加エネルギー量)

20

次に、値について説明する。値とは、バブルジェットヘッドがぎりぎり吐出可能な臨界エネルギーに対する実際に投入するエネルギーの比を表わす因子である。即ち、バブルジェットヘッドに印加するパルスの幅をPとし(複数のパルスを分割して与える時はその合計幅)、印加する電圧をV、ヒータの抵抗をRとする時、投入エネルギーEは、下記式(A)で表される。

$$E = P \times V^2 / R \quad (A)$$

この時、バブルジェットヘッドがぎりぎり吐出できる最低限必要なヒータへのエネルギーを $E_{th}$ とし、実際に駆動を行う時の投入エネルギーを $E_{op}$ とすれば、値は、下記式(B)で与えられる。

$$= E_{op} / E_{th} \quad (B)$$

30

## 【0065】

そして、バブルジェットヘッドの駆動条件から値を求める方法としては、実用上、以下の(1)及び(2)の二つの方法で行われる。

(1)パルス幅が固定している場合

まず、与えられたパルス幅で、バブルジェットヘッドが吐出する適当な電圧を見つけて駆動する。次に、徐々に電圧を下げてゆき、吐出が止まる電圧を見つける。この電圧の直前の吐出可能な最小電圧を $V_{th}$ とする。実際に駆動で使用されている電圧を $V_{op}$ とすれば、値は、下記式(C)で求められる。

$$= (V_{op} / V_{th})^2 \quad (C)$$

## 【0066】

40

(2)電圧が固定している場合

まず、与えられた電圧で、バブルジェットヘッドが吐出する適当なパルス幅を見つけて駆動する。次に、徐々にパルス幅を短くしてゆき、吐出が止まるパルス幅を見つける。このパルス幅の直前の吐出可能な最小パルス幅を $P_{th}$ とする。実際に駆動で使用されているパルス幅を $P_{op}$ とすれば、値は、下記式(D)で求められる。

$$= P_{op} / P_{th} \quad (D)$$

## 【0067】

尚、ここでの電圧値はバブルジェットヒータを発熱させるためにヒータ部に実際にかかる電圧である。ヘッドの外部から投入した電圧は、接点や配線抵抗等で電圧降下することがあるので、値の厳密な意味での算出には用いることはできない。しかし、ヘッドの外部

50

から  $V_{th}$  と  $V_{op}$  の測定を行う場合、これらの電圧変動分が両方の値に含めて測定されるので、電圧変動分が大きくない限り、これらの値を直接用いて 値を計算しても誤差は少なく、よって、これによる値を便宜的に 値として用いることができる。

【0068】

又、実際のプリンターで記録を行っている際には、複数のヒータが駆動されるために1つのヒータに対する電圧がこの影響を受けて変動する可能性があることに注意する必要がある。

更に、式(A)と式(B)から、同一 値においては、 $V$ の2乗と $P$ は反比例するように見えるが、実際には、パルス波形が矩形にならない等の電気的問題、パルス波形が異なるとヒータ周辺の熱拡散が異なる等の熱的問題、電圧が異なるとヒータからインクへの熱流束が異なり発泡状態が変化する等のバブルジェット特有の問題等があって、 $V$ の2乗と $P$ は単純な関係にはない。従って、上記(1)及び(2)で述べた方法は、夫々独立して扱われなければならない。一方の値から計算で他方の値に変換することは誤差を生じる原因となることに注意しなければならない。本発明では、特に断らない限り、上記(1)の方法で求めた値を 値とした。

【0069】

インクの安定的な吐出のためには、上記のように定義される 値が1.12~1.96程度となるような条件で駆動するのが一般的である。しかし、本発明の第一の発明にかかるインクジェット用インクを用い、該インクに熱エネルギーを印加して記録ヘッドから吐き出させるインクジェット記録方法の場合には、 値を所定の範囲、具体的には、1.10~1.75の範囲で駆動させることが好ましく、かかる駆動条件によって、ヒータへのコゲの付着がより防止され、ひいては記録ヘッドのより一層の長寿命化を図ることができる。

【0070】

第一の発明のインクの必須成分である(c)メチル基又はメチレン基とカルボキシル基とを有する酸のアンモニウム塩は、 値が高い条件で画像を形成した場合に、ヒータの最表面保護層の金属及び金属の酸化物を侵食して、ヒータを破壊し、インクジェット記録ヘッドの寿命を短くしてしまう傾向がある。 値が高いとなぜヒータの最表面保護層が侵食されるかの詳細はよく分かってないが、 値が高いとヒータに過大にエネルギーが供給され、これによってヒータ温度が過大に高くなることが原因と考えられる。即ち、最表面保護層の温度が高温になるほど、メチル基又はメチレン基とカルボキシル基とを有する酸のアンモニウム塩により金属が侵食され易くなると考えられ、従って、第一の発明のインクを用いるインクジェット記録方法では、上記したように 値が1.10~1.75となる範囲で駆動させるようにすることが好ましい。

【0071】

この 値に関して、第二の発明にかかるインク中の必須成分である(d)アルドン酸アンモニウム塩は、 値が高いとヒータの最表面保護層の金属又は/及び金属の酸化物を侵食して、インクジェット記録ヘッドの寿命を短くしてしまう傾向がある。 値が高いと、なぜヒータの最表面保護層が侵食されるかの詳細はよく分かってないが、 値が高いとヒータに過大にエネルギーが供給され、これによってヒータ温度が過大に高くなることが原因と考えられる。即ち、最表面保護層の温度が高温になるほどアルドン酸アンモニウム塩によって金属が侵食され易くなると考えられる。従って、本発明の第二の発明にかかるインクを用いるインクジェット記録方法の場合においては、 値が1.10~1.90の範囲となるようにヒータを制御して駆動させるようにすることが好ましい。

【0072】

更に、第三の発明にかかるインクの必須成分である(e)クエン酸一アンモニウム、クエン酸二アンモニウム及びクエン酸三アンモニウムは、いずれも 値が高い条件で画像を形成した場合に、ヒータの最表面保護層の金属及び金属の酸化物を侵食して、ヒータを破壊し、インクジェット記録ヘッドの寿命を短くしてしまう傾向がある。 値が高いとなぜヒータの最表面保護層が侵食されるかの詳細はよく分かってないが、 値が高いとヒータに過大にエネルギーが供給され、これによってヒータ温度が過大に高くなることが原因と考

10

20

30

40

50

えられる。即ち、最表面保護層の温度が高温になるほど、クエン酸一アンモニウム、クエン酸二アンモニウム及びクエン酸三アンモニウムにより金属が侵食され易くなると考えられ、従って、本発明の第三の発明にかかるインクを用いる場合においては、値が1.10～1.70の範囲となるようにヒータを制御して駆動させるようにすることが好ましい。

#### 【0073】

<インクジェット記録装置>

図4は、本発明に用い得るインクジェット記録装置の一例を示した。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持固定されており、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は、記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、図4に示した装置例の場合は、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持されている。

10

#### 【0074】

62は記録ヘッド65の突出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。上記のブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によって、吐出口面の水分や塵埃等の除去が行われる。

20

#### 【0075】

65は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッドであり、66は、該記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部は、モーター68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

#### 【0076】

又、51は被記録材を挿入するための紙給部、52は不図示のモーターにより駆動される紙送りローラーである。これらの構成により記録ヘッドの65吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー53を配した排紙部へと排紙される。以上の構成において、記録ヘッド65が記録終了してホームポジションへ戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。その結果、記録ヘッド65の吐出口がワイピングされる。

30

#### 【0077】

尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は、記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上記したワイピングの時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

40

#### 【0078】

図5は、記録ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収納したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能にする。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としては

50

インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

【0079】

本発明のインクジェット記録装置としては、上述のようにヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図6に示すようなそれらが一体になったものでもよい。図6において、70は記録ユニットであり、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数オリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としてはポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。又、インク吸収体を用いず、インク収容部が内部にバネ等を仕込んだインク袋であるような構造でもよい。72はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット70は図4に示す記録ヘッド65に換えて用いられるものであって、キャリッジ66に対して着脱自在になっている。

10

【0080】

【実施例】

次に、実施例、参考例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、下記実施例により限定されるものではない。尚、文中「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

【0081】

[A：第一の発明にかかる参考例及び比較例]

20

<参考例A-1～A-3及び比較例A'-1>

下記に示す各成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ0.2 $\mu$ mのマイクロフィルター（富士写真フィルム（株）製）にて加圧濾過して参考例A-1のインク及び比較例A'-1のインクを調製した。

（参考例A-1のインク組成）

- ・プロジェクトファストブラック2（Zeneca社）  
2部
- ・ジエチレングリコール 10部
- ・乳酸アンモニウム50%水溶液 4部
- ・アンモニア水28% 0.3部
- ・水 83.7部

30

【0082】

（比較例A'-1のインク組成）

- ・プロジェクトファストブラック2（Zeneca社）2部
- ・ジエチレングリコール 10部
- ・アンモニア水28% 0.3部
- ・水 87.7部

【0083】

<評価1>

上記の参考例A-1のインクを用いて、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドBC-02（キヤノン（株）製：ヒータ上の最表面保護層はタンタル及びタンタルの酸化物より成る）を有するインクジェット記録装置で、下記の条件でインクを吐出させて評価した。上記インクジェット記録装置のインクの吐出条件は、参考例A-1では、パルス幅1.1 $\mu$ s（on）+3.0 $\mu$ s（off）+3.2 $\mu$ s（on）、駆動周波数6,250Hzで、 $V_{th}$ （吐出するぎりぎりの臨界電圧）を実測し、 $V_{th}$ 値=1.39に相当する $V_{op}$ （駆動電圧）をかけてインクを吐出させた。そして、この条件でインクジェット記録を行った場合のインクジェット記録ヘッドにおける吐出耐久性、及び、ヒータへのコゲ付着を下記の方法及び基準で夫々評価した。その結果を表1に示した。尚、 $V_{op}$ （駆動電圧）は次の式より算出した。

40

50

$$V_{op} = \quad \times V_{th}$$

【0084】

(1) 吐出耐久性

参考例 A - 1 のインクについて、前記装置と駆動条件で連続吐出を行い、 $1 \times 10^6$  発おきに記録ヘッドから吐出される液滴を容器に収集して、電子天秤で秤量した。容器の増加量より  $1 \times 10^6$  発における平均の吐出液滴量を算出した。尚、連続吐出は  $1 \times 10^8$  発まで行い、下記の基準で評価し、その結果を表 1 に示した。

【0085】

A :  $9.9 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$  発間の平均吐出液滴量が  $0 \sim 1 \times 10^6$  発後の平均吐出液滴量と比べて 90% 以上。

B :  $9.9 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$  発間の平均吐出液滴量が  $0 \sim 1 \times 10^6$  発後の平均吐出液滴量と比べて 90% 未満 70% 以上。

C :  $9.9 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$  発間の平均吐出液滴量が  $0 \sim 1 \times 10^6$  発後の平均吐出液滴量と比べて 70% 未満。

D : 途中で吐出不能に陥った。

【0086】

(2) コゲ付着量

上記したヘッドの吐出耐久性評価で使用した記録ヘッドを終了後に分解し、吐出耐久に使用したノズルのヒータ表面を光学顕微鏡 (倍率 400 倍) で目視して、コゲの付着量を下記の基準で評価した。

A : コゲの付着が殆ど見られない。

B : コゲの付着が僅かに見られる。

C : コゲの付着が多く見られる。

D : コゲの付着が非常に多く見られる。

【0087】

又、参考例 A - 1 のインクを用いて、値 = 1.10 に相当する  $V_{op}$  (駆動電圧) で同様の評価をしたものを 参考例 A - 2、値 = 1.71 に相当する  $V_{op}$  (駆動電圧) で同様の評価をしたものを 参考例 A - 3 とし、上記と同様にして評価し、その結果を表 1 に示した。

又、参考例 A - 1 のインクを用いて、値 = 1.80 に相当する  $V_{op}$  (駆動電圧) でインクを吐出させたものを 参考例 A' - 1 とした。

更に、参考例 A - 1 のインク組成において乳酸アンモニウム 50% 水溶液を含有しない比較例 A'' - 1 のインクを用い、値 = 1.39 に相当する  $V_{op}$  (駆動電圧) で上記と同様の評価を行ない、結果を表 1 に示した。

【0088】

【表 1】

10

20

30

表 1 : 評価結果 (参考例A-1~A-3、参考例A'-1及び比較例A''-1)

	成分 (C) の種類と含有量	$V_{th}$ (V)	$\gamma$ 値	$V_{op}$ (V)	吐出 耐久性	コゲ 付着量
参考例 A-1	乳酸アンモニウム50%水溶液 4部	21.0	1.39	24.8	A	A
参考例 A-2	乳酸アンモニウム50%水溶液 4部	20.9	1.10	21.9	A	A
参考例 A-3	乳酸アンモニウム50%水溶液 4部	21.0	1.71	27.5	A	A
参考例 A'-1	乳酸アンモニウム50%水溶液 4部	21.0	1.80	28.2	D	B
比較例 A''-1	なし	21.0	1.39	24.8	C	D

$V_{th}$  : 吐出ぎりぎりの臨界電圧

$V_{op}$  : 駆動電圧 (実際の駆動で使用されている電圧)

## 【 0 0 8 9 】

< 参考例 A - 4 ~ A - 1 5 >

更に、下記に示す各成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ  $0.2 \mu m$  のマイクロフィルター (富士写真フィルム (株) 製) にて加圧濾過して参考例 A - 4 ~ A - 1 0 のインクを調製した。更に、下記に示す各成分を用いて顔料分散液を作成した後、該分散液を色材として用いて参考例 A - 1 1 ~ A - 1 4 の顔料インクを調製した。

## 【 0 0 9 0 】

(参考例 A - 4 のインク組成)

- ・ プロジェクトファストブラック 2 (Zeneca社) 2部
- ・ ジエチレングリコール 10部
- ・ コハク酸ニアンモニウム 2部
- ・ 水酸化リチウム 0.1部
- ・ 水 85.9部

## 【 0 0 9 1 】

(参考例 A - 5 のインク組成)

- ・ プロジェクトファストブラック 2 (Zeneca社) 2部
- ・ ジエチレングリコール 10部
- ・ L - アスパラギン酸 - アンモニウム 2部
- ・ 水酸化ナトリウム 0.1部
- ・ 水 85.9部

## 【 0 0 9 2 】

(参考例 A - 6 のインク組成)

- ・ プロジェクトファストブラック 2 (Zeneca社) 2部
- ・ ジエチレングリコール 10部
- ・ リンゴ酸ニアンモニウム 2部

- ・水酸化ナトリウム 0 . 1 部
- ・水 8 5 . 9 部

## 【 0 0 9 3 】

(参考例 A - 7 のインク組成)

- ・プロジェクトファストイエロー 2 (Zeneca社) 3 部
- ・ジエチレングリコール 1 0 部
- ・乳酸アンモニウム 5 0 % 水溶液 2 部
- ・水 8 5 部

## 【 0 0 9 4 】

(参考例 A - 8 のインク組成)

- ・プロジェクトファストマゼンタ 2 (Zeneca社) 3 部
- ・ジエチレングリコール 1 0 部
- ・乳酸アンモニウム 5 0 % 水溶液 4 部
- ・水 8 3 部

## 【 0 0 9 5 】

(参考例 A - 9 のインク組成)

- ・プロジェクトファストシアン 2 (Zeneca社) 4 部
- ・ジエチレングリコール 1 0 部
- ・乳酸アンモニウム 5 0 % 水溶液 2 部
- ・水 8 4 部

## 【 0 0 9 6 】

(参考例 A - 1 0 のインク組成)

- ・プロジェクトファストブラック 2 (Zeneca社) 2 部
- ・グリセリン 5 部
- ・ジエチレングリコール 5 部
- ・尿素 4 部
- ・2 - プロパノール 3 . 5 部
- ・乳酸アンモニウム 5 0 % 水溶液 4 部
- ・水酸化ナトリウム 0 . 1 部
- ・硫酸アンモニウム 0 . 1 部
- ・水 7 6 . 3 部

## 【 0 0 9 7 】

(参考例 A - 1 1 のインクの調製)

(顔料分散液 1 の作成)

- ・スチレン-アクリル酸 - アクリル酸ブチル共重合体 (酸価 1 1 6、平均分子量 3 , 7 0 0) 5 部
- ・トリエタノールアミン 0 . 5 部
- ・ジエチレングリコール 5 部
- ・水 6 9 . 5 部

## 【 0 0 9 8 】

上記成分を混合し、ウォーターバスで 7 0 に加温し、樹脂成分を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック「MA - 1 0 0」(pH 3 . 5 ; 三菱化学(株)製) 1 5 部、2 - プロパノール 5 部を加え、3 0 分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

- ・分散機：サンドグライダー (五十嵐機械製)

10

20

30

40

50

- ・粉砕メディア：ジルコニウムビーズ 1 mm 径
- ・粉砕メディアの充填率：50%（体積）
- ・粉砕時間：3時間

更に、遠心分離処理（12,000 rpm、20分間）を行い、粗大粒子を除去して顔料分散液 1 とした。

#### 【0099】

（インクの調製）

上記で得られた顔料分散液を含む以下の各成分をビーカーにて混合し、25℃にて3時間攪拌したものを第一の発明に使用する参考例 A - 11 のインクとした。

- |                  |     |    |
|------------------|-----|----|
| ・顔料分散液 1         | 30部 | 10 |
| ・ジエチレングリコール      | 10部 |    |
| ・2-プロパノール        | 2部  |    |
| ・乳酸アンモニウム 50%水溶液 | 2部  |    |
| ・水               | 56部 |    |

#### 【0100】

（参考例 A - 12 のインクの調製）

（顔料分散液 2 の作成）

市販の酸性カーボンブラック「MA77」（pH 3；三菱化学（株）製）300 g を水 1,000 ml によく混合した後、これに次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度 12%）450 g 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ろ紙 No 2（アドバンティス社製）でろ過し、顔料粒子を十分に水洗した。この顔料ウェットケーキを水 3,000 ml に再分散し、電導度 0.2 μs まで逆浸透膜で脱塩した。更に、この顔料分散液（pH = 8～10）を顔料濃度 10 重量%に濃縮した。以上の方法によりカーボンブラックの表面に -COONa 基を導入した。

#### 【0101】

（インクの調製）

上記で得られた顔料分散液を含む以下の各成分をビーカーにて混合し、25℃にて3時間攪拌した。この混合物をポアサイズ 3.0 μm のメンブランフィルター（住友電工（株）製）で加圧ろ過したものを第一の発明に使用する参考例 A - 12 のインクとした。

- |                                                     |       |    |
|-----------------------------------------------------|-------|----|
| ・顔料分散液 2                                            | 30部   | 30 |
| ・グリセリン                                              | 5部    |    |
| ・トリメチロールプロパン                                        | 5部    |    |
| ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物（商品名：アセチレノール EH、川研ファインケミカル製） | 0.2部  |    |
| ・乳酸アンモニウム 50%水溶液                                    | 2部    |    |
| ・水                                                  | 57.8部 |    |

#### 【0102】

（参考例 A - 13 のインクの調製）

（顔料分散液 3 の調製）

- |                                     |       |    |
|-------------------------------------|-------|----|
| ・スチレン-アクリル酸共重合体（酸価 200、平均分子量 7,000） | 5.5部  | 40 |
| ・モノエタノールアミン                         | 1.0部  |    |
| ・イオン交換水                             | 67.5部 |    |
| ・ジエチレングリコール                         | 5.0部  |    |

#### 【0103】

上記成分を混合し、ウォーターバスで 70℃ に加温し、樹脂分を完全に溶解させた。この溶液に C. I. Pigment Yellow 93 を 20 部、イソプロピルアルコールを 1.0 部加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行なった。



## 【 0 1 0 4 】

- ・分散機：サンドグラインダー
- ・粉砕メディア：ガラスビーズ 1 mm 径
- ・粉砕メディアの充填率：5 0 % ( 体積 )
- ・粉砕時間：3 時間

更に遠心分離処理 ( 1 2 , 0 0 0 r p m、2 0 分間 ) を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

## 【 0 1 0 5 】

( インクの調製 )

上記で得られた顔料分散液を含む以下の各成分をビーカーにて混合し、2 5 にて3 時間 10  
間攪拌したものを第一の発明に使用する参考例 A - 1 3 のインクとした。

- ・顔料分散液 3 2 0 部
- ・グリセリン 1 5 部
- ・ジエチレングリコール 1 0 部
- ・アセチレノール E H ( 川研ファインケミカル製 )  
0 . 3 部
- ・乳酸アンモニウム 5 0 % 水溶液 2 部
- ・水 5 2 . 7 部

## 【 0 1 0 6 】

( 参考例 A - 1 4 のインクの調製 )

20

( 顔料分散液 4 の調製 )

- ・スチレン - アクリル酸共重合体 ( 酸価 2 0 0、  
平均分子量 7 , 0 0 0 ) 5 . 5 部
- ・モノエタノールアミン 1 . 0 部
- ・イオン交換水 6 7 . 5 部
- ・ジエチレングリコール 5 . 0 部

## 【 0 1 0 7 】

上記成分を混合し、ウォーターバスで 7 0 に加温し、樹脂分を完全に溶解させた。  
この溶液に C . I . P i g m e n t R e d 1 2 2 を 2 0 部、イソプロピルアルコール  
を 1 . 0 部加え、3 0 分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行なった 30

## 【 0 1 0 8 】

- ・分散機：サンドグラインダー
- ・粉砕メディア：ガラスビーズ 1 mm 径
- ・粉砕メディアの充填率：5 0 % ( 体積 )
- ・粉砕時間：3 時間

更に遠心分離処理 ( 1 2 , 0 0 0 r p m、2 0 分間 ) を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

## 【 0 1 0 9 】

( インクの調製 )

40

上記で得られた顔料分散液を含む以下の各成分をビーカーにて混合し、2 5 にて3 時間  
間攪拌したものを第一の発明に使用する参考例 A - 1 4 のインクとした。

- ・顔料分散液 4 2 0 部
- ・グリセリン 1 5 部
- ・ジエチレングリコール 1 0 部
- ・アセチレノール E H ( 川研ファインケミカル製 )  
0 . 3 部
- ・乳酸アンモニウム 5 0 % 水溶液 2 部
- ・水 5 2 . 7 部

## 【 0 1 1 0 】

50

(参考例 A - 15 のインクの調製)

(顔料分散液 5 の調製)

- ・スチレン - アクリル酸共重合体 (酸価 200、  
平均分子量 7,000) 5.5 部
- ・モノエタノールアミン 1.0 部
- ・イオン交換水 67.5 部
- ・ジエチレングリコール 5.0 部

【0111】

上記成分を混合し、ウォーターバスで 70 に加温し、樹脂分を完全に溶解させた。  
この溶液に C. I. Pigment Blue 15 : 3 を 20 部、イソプロピルアルコールを 1.0 部加え、30 分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行な

10

【0112】

- ・分散機：サンドグラインダー
- ・粉碎メディア：ガラスビーズ 1 mm 径
- ・粉碎メディアの充填率：50% (体積)
- ・粉碎時間：3 時間

更に遠心分離処理 (12,000 rpm、20 分間) を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

【0113】

20

(インクの調製)

上記で得られた顔料分散液を含む以下の各成分をビーカーにて混合し、25 にて 3 時間攪拌したものを第一の発明に使用する参考例 A - 15 のインクとした。

- ・顔料分散液 5 20 部
- ・グリセリン 15 部
- ・ジエチレングリコール 10 部
- ・アセチレノール EH (川研ファインケミカル製) 0.3 部
- ・乳酸アンモニウム 50% 水溶液 2 部
- ・水 52.7 部

30

【0114】

< 比較例 A' - 2 ~ A' - 11 >

下記に示す各成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ 0.2 μm のマイクロフィルター (富士写真フィルム (株) 製) にて加圧濾過して比較例 A' - 2 ~ A' - 6 のインクを夫々調製した。更に、参考例 A - 11 ~ A - 15 で調製した顔料分散液を用いて比較例 A' - 7 ~ A' - 11 の顔料インクを調製した。

【0115】

(比較例 A' - 2 のインク組成)

- ・プロジェクトファストブラック 2 (Zeneca 社) 2 部
- ・ジエチレングリコール 10 部
- ・水酸化ナトリウム 0.1 部
- ・水 87.9 部

40

【0116】

(比較例 A' - 3 のインク組成)

- ・プロジェクトファストイエロー 2 (Zeneca 社) 3 部
- ・ジエチレングリコール 10 部
- ・水 87 部

【0117】

(比較例 A' - 4 のインク組成)

- ・プロジェクトファストマゼンタ 2 (Zeneca 社) 3 部

50

- ・ジエチレングリコール 10部
- ・水 87部

## 【0118】

(比較例A''-5のインク組成)

- ・プロジェクトファストシアン2 (Zeneca社) 4部
- ・ジエチレングリコール 10部
- ・水 86部

## 【0119】

(比較例A''-6のインク組成)

- ・プロジェクトファストブラック2 (Zeneca社) 2部
- ・グリセリン 5部
- ・ジエチレングリコール 5部
- ・尿素 5部
- ・水酸化ナトリウム 0.1部
- ・硫酸アンモニウム 0.1部
- ・水 82.8部

10

## 【0120】

(比較例A''-7のインクの調製)

以下の各成分をビーカーにて混合し、25にて3時間攪拌したものを比較例A''-7のインクとした。

20

- ・参考例で使用した顔料分散液1 30部
- ・ジエチレングリコール 10部
- ・2-プロパノール 2部
- ・水 58部

## 【0121】

(比較例A''-8のインクの調製)

以下の各成分をビーカーにて混合し、25にて3時間攪拌した。この混合物をポアサイズ3.0μmのメンブランフィルター(住友電工(株)製)で加圧ろ過したものを比較例A''-8のインクとした。

- ・参考例で使用した顔料分散液2 30部
- ・グリセリン 5部
- ・トリメチロールプロパン 5部
- ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物(商品名:アセチレノールEH、川研ファインケミカル製) 0.2部
- ・水 59.8部

30

## 【0122】

(比較例A''-9のインクの調製)

以下の各成分をビーカーにて混合し、25にて3時間攪拌したものを比較例A''-9のインクとした。

40

- ・参考例で使用した顔料分散液3 20部
- ・グリセリン 15部
- ・ジエチレングリコール 10部
- ・アセチレノールEH(川研ファインケミカル製) 0.3部
- ・水 54.7部

## 【0123】

(比較例A''-10のインクの調製)

以下の各成分をビーカーにて混合し、25にて3時間攪拌したものを比較例A''-10のインクとした。

50

- ・参考例で使用した顔料分散液 4            20部
- ・グリセリン                                    15部
- ・ジエチレングリコール                    10部
- ・アセチレノールEH（川研ファインケミカル製）  
                                                  0.3部
- ・水                                                54.7部

## 【0124】

（比較例A''-11のインクの調製）

以下の各成分をビーカーにて混合し、25にて3時間攪拌したものを比較例A''-11のインクとした。

- ・参考例で使用した顔料分散液 5            20部
- ・グリセリン                                    15部
- ・ジエチレングリコール                    10部
- ・アセチレノールEH（川研ファインケミカル製）  
                                                  0.3部
- ・水                                                54.7部

## 【0125】

<評価2>

上記の参考例A-4～A-15及び比較例A''-2～A''-11のインクと、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドBC-02（キヤノン（株）製：ヒータ上の最表面保護層はタンタル及びタンタルの酸化物より成る）を有するインクジェット記録装置を用い、下記の条件でインクを吐出させて評価した。上記インクジェット記録装置のインクの吐出条件は、パルス幅 $1.1\mu s(\text{on}) + 3.0\mu s(\text{off}) + 3.2\mu s(\text{on})$ 、駆動周波数 $6,250\text{Hz}$ で、 $V_{th}$ （吐出するぎりぎりの臨界電圧）を実測し、 $V_{th} = 1.39$ に相当する $V_{op}$ （駆動電圧）をかけてインクを吐出させた。そして、この条件でインクジェット記録を行った場合のインクジェット記録ヘッドにおける吐出耐久性及びヒータへのコゲ付着を、前記<評価1>と同じ方法及び基準で評価した。その結果を表2及び表3に示した。

## 【0126】

【表2】

10

20

30

表 2 : 評価結果 (参考例 A - 4 ~ A - 15)

	(c) 成分の種類と含有量	色材	$V_{th}$ (V)	$\gamma$ 値	$V_{op}$ (V)	吐出 耐久性	コゲ 付着性
参考例 A-4	コハク酸二アモニウム 2部	プロジェクトファストブラック2 2部	20.8	1.39	24.5	A	A
参考例 A-5	アスパラギン酸一アモニウム 2部	プロジェクトファストブラック2 2部	20.9	1.39	24.6	A	A
参考例 A-6	リンゴ酸二アモニウム 2部	プロジェクトファストブラック2 2部	21.0	1.39	24.8	A	A
参考例 A-7	乳酸アモニウム50%水溶液 2部	プロジェクトファストイエロー2 3部	21.1	1.39	24.9	A	A
参考例 A-8	乳酸アモニウム50%水溶液 4部	プロジェクトファストマゼンタ2 3部	21.0	1.39	24.8	A	A
参考例 A-9	乳酸アモニウム50%水溶液 2部	プロジェクトファストシアノ2 4部	21.0	1.39	24.8	A	A
参考例 A-10	乳酸アモニウム50%水溶液 4部	プロジェクトファストブラック2 2部	21.1	1.39	24.9	A	A
参考例 A-11	乳酸アモニウム50%水溶液 2部	カーボンブラック 4.5部	21.0	1.39	24.8	A	A
参考例 A-12	乳酸アモニウム50%水溶液 2部	カーボンブラック (COONa基導入)	21.1	1.39	24.9	A	A
参考例 A-13	乳酸アモニウム50%水溶液 2部	C. I. ピグメントイエロー93 4部	21.1	1.39	24.9	A	A
参考例 A-14	乳酸アモニウム50%水溶液 2部	C. I. ピグメントレッド122 4部	20.9	1.39	24.6	A	A
参考例 A-15	乳酸アモニウム50%水溶液 2部	C. I. ピグメントブルー15:3 4部	21.0	1.39	24.8	A	A

$V_{th}$  : 吐出するぎりぎりの臨界電圧 (実測値)

$V_{op}$  : 駆動電圧 (実際の駆動で使用されている電圧)

$$\gamma \text{ 値} = E_{op} / E_{th}$$

【 0 1 2 7 】

【 表 3 】

10

20

30

40

表 3 : 評価結果 (比較例 A'' - 2 ~ A'' - 11)

	(c) 成分	色材	V <sub>th</sub> (V)	γ 値	V <sub>op</sub> (V)	吐出 耐久性	コゲ 付着性
比較例 A''-2	なし	プロジェクトファストブラック 2 2部	20.7	1.39	24.4	C	C
比較例 A''-3	なし	プロジェクトファストイエロー 2 3部	20.7	1.39	24.4	B	B
比較例 A''-4	なし	プロジェクトファストマゼンタ 2 3部	21.0	1.39	24.8	C	C
比較例 A''-5	なし	プロジェクトファストシアン 2 4部	20.9	1.39	24.6	B	B
比較例 A''-6	なし	プロジェクトファストブラック 2 2部	21.1	1.39	24.9	B	B
比較例 A''-7	なし	カーボンブラック 4.5部	21.2	1.39	25.0	B	B
比較例 A''-8	なし	カーボンブラック (COONa 基導入)	21.0	1.39	24.8	B	B
比較例 A''-9	なし	C.I.ピグメントイエロー 93 4部	21.2	1.39	25.0	B	B
比較例 A''-10	なし	C.I.ピグメントレッド 122 4部	21.0	1.39	24.8	C	C
比較例 A''-11	なし	C.I.ピグメントブルー 15 : 3 4部	21.1	1.39	24.9	C	C

V<sub>th</sub> : 吐出するぎりぎりの臨界電圧 (実測値)

V<sub>op</sub> : 駆動電圧 (実際の駆動で使用されている電圧)

$$\gamma \text{ 値} = E_{op} / E_{th}$$

## 【 0 1 2 8 】

[ B : 第二の発明にかかる実施例、参考例及び比較例 ]

< 実施例 B - 1、B - 2、参考例 B' - 1、B' - 2、B - 3、比較例 B'' - 1 >

下記に示す各成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ 0.2 μm のマイクロフィルター (富士写真フィルム (株) 製) にて加圧濾過して実施例 B - 1 と、実施例 B - 1 のインク組成よりグルコン酸アンモニウムを抜いた比較例 B'' - 1 のインクを調製した。

## 【 0 1 2 9 】

( 実施例 B - 1 のインク組成 )

- ・プロジェクトファストブラック 2 (Zeneca 社) 2 部
- ・ジエチレングリコール 10 部
- ・グルコン酸アンモニウム 2 部
- ・水酸化ナトリウム 0.1 部
- ・水 85.9 部

## 【 0 1 3 0 】

10

20

30

40

50

(比較例 B'' - 1 のインク組成)

- ・プロジェクトファストブラック 2 (Zeneca社) 2 部
- ・ジエチレングリコール 1 0 部
- ・水酸化ナトリウム 0 . 1 部
- ・水 8 7 . 9 部

【 0 1 3 1 】

< 評価 1 >

上記の実施例 B - 1 のインクを上記参考例 A - 1 の [ 評価 1 ] に記載したのと同様の装置を用いて、 $\gamma$  値が 1 . 3 9 に相当する  $V_{op}$  ( 駆動電圧 ) をかけてインクを吐出させた。この結果、実施例 B - 1 のインクは、通常のインクジェット用インクと比較して遜色がなく、十分にインクジェット用インクとして使用できることが確認出来た。

10

又、上記で得られた実施例 B - 1 のインクを用いて、 $\gamma$  値 = 1 . 1 0 に相当する  $V_{op}$  ( 駆動電圧 ) でインクを吐出させたものを実施例 B - 2 とし、同様に、 $\gamma$  値 = 1 . 9 0 に相当する  $V_{op}$  ( 駆動電圧 ) でインクを吐出させたものを参考例 B - 3 とした。

【 0 1 3 2 】

又、実施例 B - 1 のインクを用いて、 $\gamma$  値 = 1 . 9 2 に相当する  $V_{op}$  ( 駆動電圧 ) でインクを吐出させたものを参考例 B' - 1、 $\gamma$  値 = 1 . 9 6 に相当する  $V_{op}$  ( 駆動電圧 ) でインクを吐出させたものを参考例 B' - 2 とした。

更に、実施例 B - 1 のインクから、グルコン酸アンモニウムを除き、グルコン酸アンモニウム相当分を水で補った比較例 B'' - 1 のインクを調製し、そのインクを  $\gamma$  値 = 1 . 3 9 に相当する  $V_{op}$  ( 駆動電圧 ) で吐出させた ( 比較例 B'' - 1 )。そして、夫々について実施例 B - 1 と同様の方法及び基準で評価を行なった。その結果を表 4 に示した。

20

【 0 1 3 3 】

【表 4】

表 4 : 評価結果 ( 実施例 B - 1、2、参考例 B' - 1、2、B - 3、比較例 B'' - 1 )

	ヒータへのエネルギー量 $\gamma$ 値	インク組成	吐出耐久性	コゲ付着量
実施例 B - 1	1.39	実施例 B - 1 のインク	A	A
実施例 B - 2	1.10	実施例 B - 1 のインク	A	A
参考例 B - 3	1.90	実施例 B - 1 のインク	A	B
参考例 B' - 1	1.92	実施例 B - 1 のインク	C	B
参考例 B' - 2	1.96	実施例 B - 1 のインク	D	C
比較例 B'' - 1	1.39	実施例 B - 1 のインクから グルコン酸アンモニウム を除いたインク	C	C

30

40

【 0 1 3 4 】

< 実施例 B - 4 ~ B - 1 6 >

下記に示す各成分を用い、顔料インクについては、各顔料を含んで作製された分散液を各成分とを混合した後、ポアサイズが 3  $\mu$ m のマイクロフィルター ( 住友電工 ( 株 ) 製 ) を用いて加圧ろ過して作製した。又、各染料インクについては、下記に示す各成分を混合し、十分に攪拌して溶解させた後、ポアサイズが 0 . 2  $\mu$ m のマイクロフィルター ( 富士写真フイルム ( 株 ) 製 ) を用いて加圧ろ過して、夫々のカラーインクを調製した。表 5 に、実施

50

例 B - 4 ~ B - 16 のインクの主な組成を示した。

【 0 1 3 5 】

( 実施例 B - 4 のインク組成 )

- ・ プロジェクトファストブラック 2 ( Zeneca社 ) 2 部
- ・ ジエチレングリコール 1 0 部
- ・ グルコヘプトン酸アンモニウム 2 部
- ・ 水 8 6 部

【 0 1 3 6 】

( 実施例 B - 5 のインク組成 )

- ・ プロジェクトファストイエロー 2 ( Zeneca社 ) 3 部 10
- ・ ジエチレングリコール 1 0 部
- ・ グルコン酸アンモニウム 2 部
- ・ 水 8 5 部

【 0 1 3 7 】

( 実施例 B - 6 のインク組成 )

- ・ プロジェクトファストマゼンタ 2 ( Zeneca社 ) 3 部
- ・ ジエチレングリコール 1 0 部
- ・ グルコン酸アンモニウム 2 部
- ・ 水 8 5 部

【 0 1 3 8 】 20

( 実施例 B - 7 のインク組成 )

- ・ プロジェクトファストシアン 2 ( Zeneca社 ) 4 部
- ・ ジエチレングリコール 1 0 部
- ・ グルコン酸アンモニウム 2 部
- ・ 水 8 4 部

【 0 1 3 9 】

( 実施例 B - 8 のインク組成 )

- ・ C . I . フードブラック 2 3 部
- ・ グリセリン 5 部
- ・ エチレングリコール 1 0 部 30
- ・ 2 - プロパノール 3 部
- ・ グルコン酸アンモニウム 0 . 5 部
- ・ 水 7 8 . 5 部

【 0 1 4 0 】

( 実施例 B - 9 のインク組成 )

- ・ C . I . リアクティブレッド 1 8 0 2 . 5 部
- ・ グリセリン 5 部
- ・ エチレングリコール 1 0 部
- ・ 2 - プロパノール 3 部
- ・ グルコン酸アンモニウム 0 . 2 部 40
- ・ 水 7 9 . 3 部

【 0 1 4 1 】

( 実施例 B - 10 のインク組成 )

- ・ C . I . ダイレクトブルー 1 9 9 3 部
- ・ グリセリン 5 部
- ・ エチレングリコール 1 0 部
- ・ 2 - プロパノール 3 部
- ・ グルコン酸アンモニウム 0 . 5 部
- ・ 水 7 8 . 5 部

【 0 1 4 2 】 50



(実施例 B - 1 1 のインク組成)

・プロジェクトファストブラック 2 (Zeneca社)	2 部	
・グリセリン	5 部	
・ジエチレングリコール	5 部	
・尿素	4 部	
・2 - プロパノール	3 . 5 部	
・グルコン酸アンモニウム	1 0 部	
・水酸化ナトリウム	0 . 1 部	
・硫酸アンモニウム	0 . 1 部	
・水	7 0 . 3 部	10

【 0 1 4 3 】

(実施例 B - 1 2 のインク調製)

参考例 A - 1 1 と同様にして顔料分散液 1 を調製し、これを用いて実施例 B - 1 2 のインクを調製した。

以下の各成分をビーカーにて混合し、25 にて3時間攪拌したものを実施例 B - 1 2 のインクとした。

(実施例 B - 1 2 のインク組成)

・顔料分散液 1	3 0 部	
・ジエチレングリコール	1 0 部	
・2 - プロパノール	2 部	20
・グルコン酸アンモニウム	1 部	
・水	5 7 部	

【 0 1 4 4 】

(実施例 B - 1 3 のインク調製)

参考例 A - 1 2 と同様にして顔料分散液 2 を調製し、実施例 B - 1 3 のインクを調製した。

以下の各成分をビーカーにて混合し、25 にて3時間攪拌した。この混合物をポアサイズ 3 . 0 μm のマイクロフィルター (住友電工 (株) 製) で加圧ろ過したものを実施例 B - 1 3 のインクとした。

(実施例 B - 1 3 のインク組成)

・顔料分散液 2	3 0 部	30
・グリセリン	5 部	
・トリメチロールプロパン	5 部	
・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 (商品名: アセチレノール E H、川研ファインケミカル製)	0 . 2 部	
・グルコン酸アンモニウム	1 部	
・水	5 8 . 8 部	

【 0 1 4 5 】

(実施例 B - 1 4 のインク調製)

参考例 A - 1 3 と同様にして顔料分散液 3 を調製し、これを用いて実施例 B - 1 4 を調製した。

以下の各成分をビーカーにて混合し、25 にて3時間攪拌したものを実施例 B - 1 4 のインクとした。

(実施例 B - 1 4 のインク組成)

・顔料分散液 3	2 0 部	
・グリセリン	1 5 部	
・ジエチレングリコール	1 0 部	
・アセチレノール E H (川研ファインケミカル製)	0 . 3 部	50

- ・グルコン酸アンモニウム 1 部
- ・水 53.7 部

## 【0146】

(実施例 B - 15 のインク調製)

参考例 A - 14 と同様にして顔料分散液 4 を調製し、これを用いて実施例 B - 15 のインクを調製した。

以下の各成分をビーカーにて混合し、25 にて3時間攪拌したものを実施例 B - 15 のインクとした。

(実施例 B - 15 のインク組成)

- ・顔料分散液 4 20 部
- ・グリセリン 15 部
- ・ジエチレングリコール 10 部
- ・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製) 0.3 部
- ・グルコン酸アンモニウム 1 部
- ・水 53.7 部

10

## 【0147】

(実施例 B - 16 のインク調製)

参考例 A - 15 と同様にして顔料分散液 5 を調製し、これを用いて実施例 B - 16 のインクを調製した。

以下の各成分をビーカーにて混合し、25 にて3時間攪拌したものを実施例 B - 16 のインクとした。

(実施例 B - 16 のインク組成)

- ・顔料分散液 5 20 部
- ・グリセリン 15 部
- ・ジエチレングリコール 10 部
- ・アセチレノールEH (川研ファインケミカル製) 0.3 部
- ・グルコン酸アンモニウム 1 部
- ・水 53.7 部

20

30

## 【0148】

【表5】

表 5 : 実施例 B - 4 ~ B - 16 のインクの主な組成

	色材	アルドン酸アンモニウム塩 含有量
実施例 B - 4	プロジェクトファスト Bk - 2	グルコヘプトン酸アンモニウム 2部
実施例 B - 5	プロジェクトファスト Y - 2	グルコン酸アンモニウム 2部
実施例 B - 6	プロジェクトファスト M - 2	グルコン酸アンモニウム 2部
実施例 B - 7	プロジェクトファスト C - 2	グルコン酸アンモニウム 2部
実施例 B - 8	C.I.フード Bk - 2	グルコン酸アンモニウム 0.5部
実施例 B - 9	C.I.リアクティブレッド 180	グルコン酸アンモニウム 0.2部
実施例 B - 10	C.I.ダイレクトブルー 199	グルコン酸アンモニウム 0.5部
実施例 B - 11	プロジェクトファスト Bk - 2	グルコン酸アンモニウム 10部
実施例 B - 12	カーボンブラック 分散液 1	グルコン酸アンモニウム 1部
実施例 B - 13	自己分散型カーボンブラック 分散液 2	グルコン酸アンモニウム 1部
実施例 B - 14	C.I.ピグメントイエロー 93 分散液 3	グルコン酸アンモニウム 1部
実施例 B - 15	C.I.ピグメントレッド 122 分散液 4	グルコン酸アンモニウム 1部
実施例 B - 16	C.I.ピグメントブルー 15 : 3 分散液 5	グルコン酸アンモニウム 1部

10

20

30

## 【 0 1 4 9 】

&lt; 比較例 B'' - 2 ~ B'' - 6 &gt;

上記実施例 B - 4、及び B - 8 ~ B - 11 の各インクの組成からアルドン酸アンモニウム塩を除き、その分を水で置換した以外は実施例 B - 4 及び B - 8 ~ B - 11 と同様にして、比較例 B'' - 2 ~ B'' - 6 の各インクを作製した。

## 【 0 1 5 0 】

&lt; 評価 2 &gt;

上記の実施例 B - 4 ~ B - 16 及び比較例 B'' - 2 ~ B'' - 6 のインクについて、前記 < 評価 2 > と同じ方法及び基準で評価した。

40

## 【 0 1 5 1 】

&lt; 評価結果 &gt;

上記の評価の結果、実施例 B - 4 ~ B - 16 ではいずれも吐出耐久性、コゲ付着量ともに A ランクの評価であった。又、他のインクジェット記録特性も、通常のインクジェット用インクと比較して遜色がなく、十分にインクジェット用インクとして使用できることが確認出来た。一方、比較例 B'' - 2 ~ B'' - 6 の各インクは、吐出耐久性、コゲ付着量ともに B ランク以下の評価であった。

## 【 0 1 5 2 】

50

[ C : 第三の発明にかかる参考例及び比較例 ]

< 参考例 C - 1 ~ C - 3 及び比較例 C ' ' - 1 >

下記に示す各成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ  $0.2 \mu\text{m}$  のマイクロフィルター（富士写真フィルム（株）製）にて加圧濾過して参考例 C - 1 のインク及び比較例 C ' ' - 1 のインクを調製した。

（参考例 C - 1 のインク組成）

- ・ プロジェクトファストブラック 2（Zeneca社）  
2 部
- ・ ジエチレングリコール  
10 部
- ・ クエン酸三アンモニウム  
2 部
- ・ アンモニア水 28 %  
0.3 部
- ・ 水  
85.7 部

10

【 0 1 5 3 】

（比較例 C ' ' - 1 のインク組成）

- ・ プロジェクトファストブラック 2（Zeneca社）  
2 部
- ・ ジエチレングリコール  
10 部
- ・ アンモニア水 28 %  
0.3 部
- ・ 水  
87.7 部

【 0 1 5 4 】

[ 評価 1 ]

20

上記の参考例 C - 1 のインクを前記参考例 A - 1 の [ 評価 1 ] に記載したのと同様の装置を用いて 値 = 1.39 に相当する  $V_{op}$ （駆動電圧）をかけてインクを吐出させた。そして、この条件でインクジェット記録を行った場合のインクジェット記録ヘッドにおける吐出耐久性、及び、ヒータへのコゲ付着を前記参考例 A - 1 の [ 評価 1 ] と同じ方法及び基準で評価した。その結果を表 6 に示した。

【 0 1 5 5 】

又、参考例 C - 1 のインクを用いて、 値 = 1.10 に相当する  $V_{op}$ （駆動電圧）で同様の評価をしたものを参考例 C - 2、 値 = 1.61 に相当する  $V_{op}$ （駆動電圧）で同様の評価をしたものを参考例 C - 3 とし、上記と同様にして評価した結果を表 6 に示した。

又、参考例 C - 1 のインクを用いて、 値 = 1.80 に相当する  $V_{op}$ （駆動電圧）で同様の評価をしたものを参考例 C ' - 1 とした。

30

更に、参考例 C - 1 のインクから、クエン酸三アンモニウムを除き、クエン酸三アンモニウム分を水で補った比較例 C ' ' - 1 のインクを調製し、このインクを用いて、 値 = 1.39 に相当する  $V_{op}$ （駆動電圧）で上記と同様の評価を行なった。その結果を表 6 に示した。

【 0 1 5 6 】

【 表 6 】

表 6 : 評価結果 (参考例C-1~C-3、参考例C'-1及び比較例C''-1)

	(e) 成分の種類と含有量	$V_{th}$ (V)	$\gamma$ 値 $E_{op}/E_{th}$	$V_{op}$ (V)	吐出 耐久性	コゲ 付着量
参考例 C-1	クエン酸三アンモニウム 2部	20.9	1.39	24.6	A	A
参考例 C-2	クエン酸三アンモニウム 2部	20.9	1.10	21.9	A	A
参考例 C-3	クエン酸三アンモニウム 2部	20.8	1.61	26.4	A	A
参考例 C'-1	クエン酸三アンモニウム 2部	21.0	1.80	28.2	D	B
比較例 C''-1	なし	20.9	1.39	24.6	C	D

$V_{th}$  : 吐出するぎりぎりの臨界電圧 (実測値)

$V_{op}$  : 駆動電圧 (実際の駆動で使用されている電圧)

## 【 0 1 5 7 】

< 参考例 C - 4 ~ C - 1 4 >

更に、下記に示す各成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ 0 . 2  $\mu$ m のマイクロフィルター (富士写真フィルム (株) 製) にて加圧濾過して参考例 C - 4 ~ C - 9 のインクを調製した。更に、下記に示す各成分を用いて顔料分散液を作成した後、該分散液を用いて参考例 C - 1 0 ~ C - 1 4 の顔料インクを調製した。

## 【 0 1 5 8 】

(参考例 C - 4 のインク組成)

- ・ プロジェクトファストブラック 2 (Zeneca社) 2部
- ・ ジエチレングリコール 10部
- ・ クエン酸二アンモニウム 2部
- ・ 水酸化リチウム 0 . 1部
- ・ 水 85 . 9部

## 【 0 1 5 9 】

(参考例 C - 5 のインク組成)

- ・ プロジェクトファストブラック 2 (Zeneca社) 2部
- ・ ジエチレングリコール 10部
- ・ クエン酸一アンモニウム 2部
- ・ 水酸化ナトリウム 0 . 2部
- ・ 水 85 . 8部

## 【 0 1 6 0 】

(参考例 C - 6 のインク組成)

- ・ プロジェクトファストイエロー 2 (Zeneca社) 3部
- ・ ジエチレングリコール 10部
- ・ クエン酸三アンモニウム 1部

10

20

30

40

50

・水	86部	
【0161】		
(参考例C-7のインク組成)		
・プロジェクトファストマゼンタ2 (Zeneca社)	3部	
・ジエチレングリコール	10部	
・クエン酸三アンモニウム	2部	
・水	85部	
【0162】		10
(参考例C-8のインク組成)		
・プロジェクトファストシアン2 (Zeneca社)	4部	
・ジエチレングリコール	10部	
・クエン酸三アンモニウム	1部	
・水	85部	
【0163】		
(参考例C-9のインク組成)		
・プロジェクトファストブラック2 (Zeneca社)	2部	
・グリセリン	5部	20
・ジエチレングリコール	5部	
・尿素	4部	
・2-プロパノール	3.5部	
・クエン酸三アンモニウム	2部	
・水酸化ナトリウム	0.1部	
・硫酸アンモニウム	0.1部	
・水	78.3部	
【0164】		
(参考例C-10のインクの調製)		
参考例A-11と同様にして顔料分散液1を調製し、これを用いて参考例C-10のインクを調製した。		30
以下の各成分をビーカーにて混合し、25にて3時間攪拌したものを第三の発明に使用する参考例C-10のインクとした。		
(参考例C-10のインク組成)		
・顔料分散液1	30部	
・ジエチレングリコール	10部	
・2-プロパノール	2部	
・クエン酸三アンモニウム	1部	
・水	57部	
【0165】		40
(参考例C-11のインクの調製)		
参考例A-12と同様にして顔料分散液2を調製し、これを用いて参考例C-11のインクを調製した。		
以下の各成分をビーカーにて混合し、25にて3時間攪拌した。この混合物をポアサイズ3.0μmのメンブランフィルター(住友電気(株)製)で加圧ろ過したものを第三の発明に使用する参考例C-11のインクとした。		
(参考例C-11のインク組成)		
・顔料分散液2	30部	
・グリセリン	5部	
・トリメチロールプロパン	5部	50

- ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物（商品名：アセチレノールEH、川研ファインケミカル製） 0.2部
- ・クエン酸三アンモニウム 1部
- ・水 58.8部

## 【0166】

（参考例C-12のインクの調製）

参考例A-13と同様にして顔料分散液3を調製し、これを用いて参考例C-12のインクを調製した。

以下の各成分をビーカーにて混合し、25にて3時間攪拌したものを第三の発明に使用する参考例C-12のインクとした。 10

（参考例C-12のインク組成）

- ・顔料分散液3 20部
- ・グリセリン 15部
- ・ジエチレングリコール 10部
- ・アセチレノールEH（川研ファインケミカル製） 0.3部
- ・クエン酸三アンモニウム 1部
- ・水 53.7部

## 【0167】

20

（参考例C-13のインクの調製）

参考例A-14と同様にして顔料分散液4を調製し、これを用いて参考例C-13のインクを調製した。

以下の各成分をビーカーにて混合し、25にて3時間攪拌したものを第三の発明に使用する参考例C-13のインクとした。

（参考例C-13のインク組成）

- ・顔料分散液4 20部
- ・グリセリン 15部
- ・ジエチレングリコール 10部
- ・アセチレノールEH（川研ファインケミカル製） 0.3部
- ・クエン酸三アンモニウム 1部
- ・水 53.7部

30

## 【0168】

（参考例C-14のインクの調製）

参考例A-15と同様にして顔料分散液5を調製し、これを用いて参考例C-14のインクを調製した。

以下の各成分をビーカーにて混合し、25にて3時間攪拌したものを第三の発明に使用する参考例C-14のインクとした。

（参考例C-14のインク組成）

- ・顔料分散液5 20部
- ・グリセリン 15部
- ・ジエチレングリコール 10部
- ・アセチレノールEH（川研ファインケミカル製） 0.3部
- ・クエン酸三アンモニウム 1部
- ・水 53.7部

40

## 【0169】

<比較例C'-2>

下記に示す各成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ0.2μmのミクロ 50

フィルター（富士写真フィルム（株）製）にて加圧濾過して比較例 C' - 2 のインクを調製した。

【 0 1 7 0 】

（比較例 C' - 2 のインク組成）

- ・ プロジェクトファストブラック 2（Zeneca社） 2 部
- ・ ジエチレングリコール 1 0 部
- ・ 水酸化ナトリウム 0 . 2 部
- ・ 水 8 7 . 8 部

【 0 1 7 1 】

< 評価 2 >

上記の参考例 C - 4 ~ C - 1 4 及び比較例 C' - 2 のインクを前記 < 評価 2 > と同じ方法及び基準で評価した。その結果を表 7 に示した。

【 0 1 7 2 】

【表 7】

表 7：評価結果（参考例 C - 4 ~ C - 1 4、比較例 C' - 2）

	(e) 成分の種類と含有量	色材	$V_{th}$	$\gamma$ 値	$V_{op}$	吐出耐久性	コゲ付着性
参考例 C - 4	クエン酸二アソモニウム 2 部	プロジェクトファストブラック 2 2 部	20.8	1.39	24.5	A	A
参考例 C - 5	クエン酸一アソモニウム 2 部	プロジェクトファストブラック 2 2 部	20.9	1.39	24.6	A	A
参考例 C - 6	クエン酸三アソモニウム 2 部	プロジェクトファストイエロー 2 3 部	21.3	1.39	25.1	A	A
参考例 C - 7	クエン酸三アソモニウム 2 部	プロジェクトファストマゼンタ 2 3 部	20.8	1.39	24.5	A	A
参考例 C - 8	クエン酸三アソモニウム 1 部	プロジェクトファストシアン 2 4 部	21.0	1.39	24.8	A	A
参考例 C - 9	クエン酸三アソモニウム 2 部	プロジェクトファストブラック 2 2 部	20.9	1.39	24.6	A	A
参考例 C - 10	クエン酸三アソモニウム 1 部	カーボンブラック 4.5 部	21.0	1.39	24.8	A	A
参考例 C - 11	クエン酸三アソモニウム 1 部	カーボンブラック (COONa基導入)	21.0	1.39	24.8	A	A
参考例 C - 12	クエン酸三アソモニウム 1 部	C. I. ピグメントイエロー-93 4 部	21.1	1.39	24.9	A	A
参考例 C - 13	クエン酸三アソモニウム 1 部	C. I. ピグメントレッド 122 4 部	21.0	1.39	24.8	A	A
参考例 C - 14	クエン酸三アソモニウム 1 部	C. I. ピグメントブルー-15 : 3 4 部	21.0	1.39	24.8	A	A
比較例 C' - 2	なし	プロジェクトファストブラック 2 2 部	20.7	1.39	24.4	C	C

$V_{th}$ ：吐出するぎりぎりの臨界電圧

$V_{op}$ ：駆動電圧（実際の駆動で使用されている電圧）

$\gamma$  値： $E_{op}/E_{th}$

10

20

30

40

50



## 【 0 1 7 3 】

## 【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明によれば、熱エネルギーを利用したインクジェット記録において、記録ヘッドのヒータ上のコゲ付着が有効に低減され、更には、記録ヘッドの寿命を向上させることができるインクジェット用インクを用いたインクジェット記録ヘッドのヒータへのコゲ付着低減方法が提供される。

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明のインクジェット記録装置の記録ヘッドの一例を示す縦断面図である。

【 図 2 】 本発明のインクジェット記録装置の記録ヘッドの一例を示す横断面図である。

【 図 3 】 本発明の図 1 に示した記録ヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

10

【 図 4 】 本発明のインクジェット記録装置の一例を示す概略斜視図である

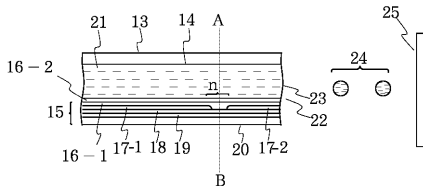
【 図 5 】 インクカートリッジの一例を示す内部構成斜視図である。

【 図 6 】 記録ユニットの一例を示す斜視図である。

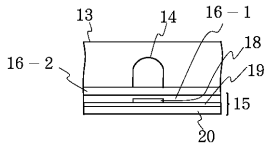
## 【 符号の説明 】

1 3	: 記録ヘッド	
1 4	: インク溝	
1 5	: 発熱ヘッド	
1 6 - 1	: 保護膜	
1 6 - 2	: 最表面保護膜	
1 7 - 1、1 7 - 2	: 電極	20
1 8	: 発熱抵抗体層	
1 9	: 蓄熱層	
2 0	: 基板	
2 1	: インク	
2 2	: 吐出オリフィス ( 微細孔 )	
2 3	: メニスカス	
2 4	: インク小滴	
2 5	: 被記録材	
2 6	: マルチ溝	
2 7	: ガラス板	30
2 8	: 発熱ヘッド	
4 0	: インク袋	
4 2	: 栓	
4 4	: インク吸収体	
4 5	: インクカートリッジ	
5 1	: 給紙部	
5 2	: 紙送りローラー	
5 3	: 排紙ローラー	
6 1	: ブレード	
6 2	: キャップ	40
6 3	: インク吸収体	
6 4	: 吐出回復部	
6 5	: 記録ヘッド	
6 6	: キャリッジ	
6 7	: ガイド軸	
6 8	: モーター	
6 9	: ベルト	
7 0	: 記録ユニット	
7 1	: ヘッド部	
7 2	: 大気連通口	50

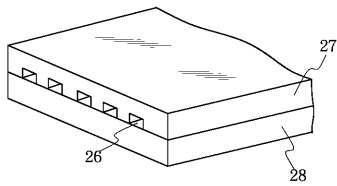
【図1】



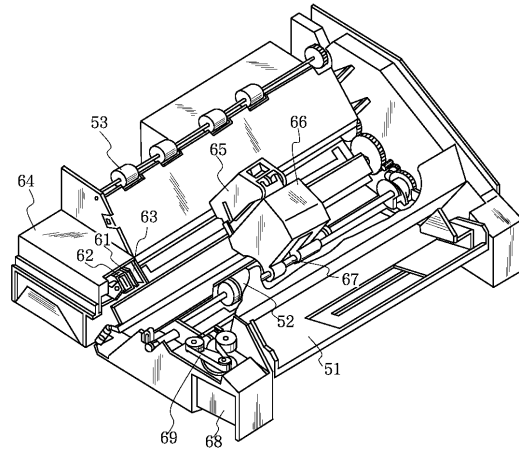
【図2】



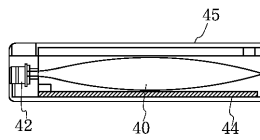
【図3】



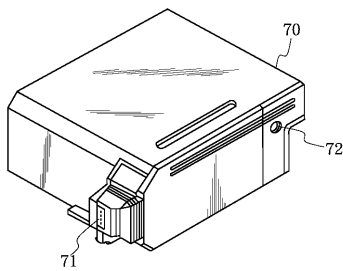
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 米国特許第05925176 (US, A)  
国際公開第98/044057 (WO, A1)  
特開平10-044425 (JP, A)  
特開平10-077428 (JP, A)  
特開平11-315238 (JP, A)  
特開平10-006493 (JP, A)  
特開2001-187852 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00  
B41J 2/01  
B41J 2/05  
B41M 5/00