明細書

インクジェット用インクおよびこれを用いた印刷方法

＜技術分野＞

本発明は、インクジェット用インクおよびこれを用いた印刷方法に関し、より詳しくはオン・ディマンド型のインクジェット記録方式であって、瞬間的な加熱によってインクの液滴をノズルから吐出させるサーマルジェット方式（バブルジェット方式）に用いられるインクジェット用インクおよびこれを用いた印刷方法に関する。

＜背景技術＞

近年、インクジェット記録方式は、従来のコンティニュアス型に代わって、オン・ディマンド型が広く用いられるようになっている。オン・ディマンド型は、ノズルから連続的に放出されるインクの液滴に電荷または磁場をかけて、この液滴を印字媒体の所定位置に飛ばして印字を行うコンティニュアス型と違って、印字記録時のみにノズルからインクを吐出させる形式のものである。

一般に、インクジェット用インクには、染料または顔料を水などの溶媒に溶解または分散させたものが用いられる。しかし、オン・ディマンド型のインクジェット用インクは、インクの吐出と停止が繰り返し頻繁に行われるため、コンティニュアス型よりもノズルの目詰まりが生じやすいという特質がある。そのため、インクジェット用インクは、粘度等の物性、各種不純物の許容量等において、コンティニュアス型よりも厳しい条件が要求される。

オン・ディマンド型のインクジェット記録方式は、ピエゾ素子を用いるいわゆるピエゾ方式（圧電素子方式）とサーマルジェット方式（バブルジェット方式）とに分類される。このうち、サーマルジェット方式は、プリンタの小型化が可能でかつインク吐出量が少なく、しかも滲みの少ない高密度な画像が得られ、さらに印字の高速化が可能などの種々の利点を有するため、オン・ディマンド型のなかでも特に注目されている。

サーマルジェット方式では、発熱ヘッド（ヒーター）による瞬間的な加熱でインク中に気泡を生じさせてインクを吐出させて印刷を行う。

第1図は、サーマルジェット方式でのインク吐出原理を示している。同図(a)に

示すようにノズル１内にはインク２が満たされており、この状態で発熱ヘッド３の急激な加熱が開始される。その結果、発熱ヘッド３の表面に気泡（バブル）４が発生し（同図(b)）、さらにこの気泡が成長して、その圧力でインクが吐出口５から外に押し出され（同図(c)）、ついにはインク２の液滴６が放出される（同図(d)～(g)）。インク２の放出と殆ど同時に、発熱ヘッド３への通電が停止されるので、気泡４は自然に収縮して（同図(e)～(f)）、消滅し、再加熱に備える（同図(g)）。

発熱ヘッド３の表面は瞬間的に１０００℃程度まで加熱される。加熱時間は、通常３～５μｓ（マイクロ秒）程度である。つまり、サーマルジェット方式では、インク液滴６の吐出により１ドットを印刷する時間は、数μｓ程度である。

第１図に示す方式では、ノズル１の軸方向に対して発熱ヘッド３が鉛直方向に設けられる。

一方、第２図に示す他の方式では、ノズル７の背後に発熱ヘッド８が設けられる。この方式では、第２図に示すように、基板９とオリフィスプレート１０との間およびノズル７内にインク２が満たされ、前記と同様にして、インク２がノズルから吐出される。各ノズル７，７間はバリアー１１により仕切られている。

第１図または第２図に示すようなサーマルジェット方式のプリンタに使用されるインク２は、不純物を多量に含有していると、発熱ヘッド３，８の表面に異物が付着してノズル１，７の目詰まりや印字不良等が生じやすい。そのため、サーマルジェット方式に使用するインクには、不純物が少ないことが要求される。上記不純物としては、インク内に含まれる多価金属イオン（アルミニウムイオン、カルシウムイオン、鉄イオン、マグネシウムイオン、マンガンイオン等）があげられる。そして、これらの不純物が不溶化して発熱ヘッドの表面に固着する現象は、コゲーション(kogation)と呼ばれる。このようなコゲーションが発生すると、インクの再吐出安定性が悪くなる。このような問題は、インクがノズル内に留まっている時間の長いオン・ディマンド型において特に顕著である。そのため、インク中の多価金属イオンの含有量を少なくすることが要望されている（特公平3-48950 ～48953 号公報）。

しかし、インク中の不純物、特に多価金属イオンの含有量を少なくすることは

非常に困難であり、インクの精製に多大の時間とコストがかかるため、インク自体も高価なものになるという欠点がある。また、着色剤の多くは多価金属イオンを含んでいるため、多価金属イオンの除去には、高度な技術が必要である。そのため、多価金属イオンの含有量の低い着色剤を使用しようとすると、使用できる着色剤が限定されるため、フルカラー用インクでは、所望の色調が得られない場合もある。

＜発明の開示＞

本発明の主たる目的は、金属イオンを多量に含んでいても、この金属イオンに由来して発熱ヘッドの表面に付着する不溶物の発生を防止することができ、従ってオンディマンド型のサーマルジェット方式に使用するのに好適なインクジェット用インクおよびこれを用いた印刷方法を提供することである。

本発明の他の目的は、使用する着色剤の種類や含有量が制限されることのないオンディマンド型のインクジェット用インクおよびこれを用いた印刷方法を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、保存性、再吐出安定性等の諸特性に優れたオンディマンド型のインクジェット用インクおよびこれを用いた印刷方法を提供することである。

本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、インク中に存在する金属イオンをキレート剤と結合させてマスキングするときは、該金属イオンが不溶化して発熱ヘッドの表面に付着するのを防止することができるため、保存性、再吐出安定性等の諸特性に優れ、オン・ディマンド型のインクジェット記録方式に特に最適なインクを提供できるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに到った。

すなわち、本発明のインクジェット用インクは、加熱によってインクの液滴をノズルから吐出させるオン・ディマンド型のインクジェット記録方式に使用されるものであって、(i) 着色剤と、(ii)金属イオンと結合して水溶性の錯体（キレート）を形成するキレート剤と、(iii) 水または水と水溶性有機溶剤との混合物とを含み、前記キレート剤がインク中の金属イオンを錯体に変換させるのに充分な量で含有され、かつｐＨが６～１０であることを特徴とする。

これによって、本発明では、金属イオン等に由来する不溶物が発熱ヘッドの表面に固着して、インクの再吐出安定性を損なわせるという問題を、煩雑な精製手段を用いることなく、簡単にかつ確実に解消することができる。

従って、本発明においては、多量の金属イオンを含有する着色剤であっても、その使用が制限されることがない。そのため、着色剤として種々の水溶性染料や顔料が使用可能になる。また、形成される錯体は、水溶性であり、かつ加熱時も安定である。

また、ノズルの目詰まりを防止するうえで、前記インクのｐＨ値は６～１０の範囲であるのが好ましい。ｐＨ値が６未満であると、キレート剤により形成された錯体が分解して金属イオンが発生させたり、またインクが酸性液となるため、インクジェットノズルに使用されている金属板（特に発熱板）を腐食させるたり、さらに着色剤（特にアルカリ性染料）を変色させる等の問題が生じるおそれがある。一方、ｐＨ値が１０を越えると、ｐＨ値が６未満のときと同様に、キレート剤により形成された錯体が分解して金属イオンが発生したり、ノズルに使用されている金属板（特に発熱板）を腐食させたり、さらに着色剤（特に酸性染料）を変色させる等の問題が生じるおそれがある。これらの問題が発生するのを確実に防止するうえで、前記インクのｐＨ値は、特に７～９であるのが好ましい。

さらに、本発明のインクは、記録時に加熱ヘッドによって加熱されるものであるため、前記錯体は熱安定性にすぐれたものであるのが好ましく、具体的には前記錯体の熱分解温度が３００℃以上であるのが好ましい。ここで、「熱分解温度」とは、本来高い溶解性を示す前記錯体が溶解性を失い、不溶性物質に変わることをいう。また、熱分解温度を３００℃以上としたのは、以下の理由による。すなわち、前述のように、発熱ヘッド３の表面は１０００℃程度まで加熱されるが、インクが水を溶媒とした水系インクである場合、水の加熱限界温度が約３００℃である。また、インクに含まれる着色剤や添加物、水以外の溶媒の加熱限界温度は３００℃以下である。従って、インクが３００℃以上に加熱されることはないからである。

＜図面の簡単な説明＞

第１図はサーマルジエット方式のインク吐出原理を説明するための説明図であ

り、第２図は第１図とは異なる他のサーマルジエット方式を示す概略断面図である。

＜発明を実施するための最良の形態＞

本発明における前記キレート剤としては、水溶性でかつ熱安定性にすぐれ、金属イオンと結合して金属イオンの反応性を抑えるものであれば、いずれも使用可能である。特に発熱ヘッドからの熱に対して安定な錯体を形成するものが好ましい。

すなわち、キレート剤が金属イオンと結合して形成される錯体は、ヒーター面最高温度が７００℃、周期２ｋＨｚ（これは１／２０００秒ごとに発熱を繰り返すことを意味する）、加熱時間１秒にてインクを加熱したときの錯体の熱分解率が２４％以下であるのが、発熱ヘッドの表面へ金属イオンに由来する不溶物が付着するのを防止するうえで好ましい。通常のサーマルインクジェットプリンタでは、発熱ヘッドの発熱面温度が１０００℃程度で、発熱周期が２０ｋＨｚ（これは１／２００００秒ごとに発熱を繰り返すことを意味する）で印刷が行われる。そのため、前記のように７００℃で周期２ｋＨｚという、実際のプリンタよりも過酷な条件での加熱に金属錯体が安定であれば、発熱ヘッドへの不溶物の付着が防止できることを意味する。

錯体の熱分解率の測定は、後述する評価試験に記載のような方法によって行われる。すなわち、所定量のインクをパルス型発熱面ヒーターを用いて発熱面最高温度７００℃、周期２ｋＨｚ、加熱時間１秒にてインクを加熱する。そして、加熱前のインク中の金属イオン濃度（ｐｐｍ）から加熱後のインク中の金属イオン濃度（ｐｐｍ）を差し引いて、加熱によって不溶分となった金属イオン量を求め、これを加熱前の金属イオン濃度で除すと、錯体の熱分解率が求められる。インク中の金属イオン量は原子吸光分析等によって測定することができる。

発熱ヘッドへの固着を生じさせうる金属イオンの代表例としては、カルシウム、鉄、マグネシウム、シリコンおよびマンガンがあげられる。

これらの各金属イオンが前記キレート剤と結合して形成される錯体の熱分解率は、いずれも発熱面最高温度７００℃、周期２ｋＨｚ、加熱時間１秒にてインクを加熱したとき、４．０％以下であるのが好ましく、４．０％以下であれば上記

のような発熱ヘッドへの固着は生じないと考えられる。すなわち、仮にカルシウムイオンを１００ｐｐｍの濃度で含有するインクに過剰量のキレート剤を添加してカルシウムイオンを全て錯体に変換させたとすると、たとえ印刷時の熱分解によって錯体のいくらかが熱分解を受けたとしても、熱分解率が４．０％以下であれば、発熱ヘッドへの不溶物の固着は生じない。

そして、インクが各種の金属イオンを含有する場合、発熱面最高温度７００℃、周期２ｋＨｚ、加熱時間１秒にてインクを加熱したとき、各金属イオンの熱分解率の合計が２４％以下、より好ましくは１０％以下であるのがよい。

前記キレート剤としては、例えばＥＤＴＡ（エチレンジアミン四酢酸）、ＮＴＡ（ニトリロ三酢酸）、ＵＤＡ（ウラシル二酢酸）、１，１０－フェナントロリン等のポリアミノカルボン酸類；グリコール酸、グリセリン酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、マンデル酸、サリチル酸などのオキシカルボン酸類；ポリリン酸等の縮合リン酸類またはそれらの塩などがあげられる。このうち特にＥＤＴＡまたはその塩（アルカリ塩等）を使用するのが、金属イオンと水溶性の安定な錯体を形成するうえで好ましい

キレート剤の添加量は、少なくとも、キレート剤がインク中の金属イオンを錯体に変換させるのに充分な量である。一般には、キレート剤は、インクに含まれている金属イオンの総量に対して必要な化学量論的な量よりも過剰量で含有させればよい。一般には、充分に精製されていないインクジェット用インクでは、金属イオンの含有量は数百ｐｐｍを超えるものがあるので、これと同モル数か、あるいはそれよりも過剰量のキレート剤を添加すればよい。すなわち、キレート剤は、インク中に含まれる金属イオンのモル量に対して１～４倍モル量、好ましくは１～２倍モル量であるのがよい。

また、インクに添加されるキレート剤の濃度は、インクの吐出性を考慮すると、１５０００ｐｐｍ以下であるのがよい。

前記着色剤としては、特に制限されるものではなく、従来公知の種々の顔料や染料のほか、従来より発熱ヘッドを用いるインクジェット方式では使用が困難とされてきた金属系の顔料も使用することができる。その際、着色剤は精密な精製操作を必要とせず、例えばある程度精製されたものをろ過して不溶性物質を除去

したものであればよく、本発明では、これによって新たに金属酸化物、金属水酸化物のコロイド等の不溶性物質が発生しないので、インクジェット用インクの製造を容易にかつ安価に行える。

本発明で使用可能な顔料としては、例えば、モノクロ（白黒）印刷用では、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック類、または銅、鉄、酸化チタン等の金属類あるいは金属酸化物、オルトニトロアニリンブラック等の有機顔料が挙げられる。さらに、カラー印刷用では、トルイジンレッド、パーマネントカーミンＦＢ、ファストイエロＡＡＡ、ジスアゾオレンジＰＭＰ、レーキレッドＣ、ブリリアントカーミン６Ｂ、フタロシアニンブルー、キナクリドンレッド、ジオキサンバイオレット、ビクトリアピュアブルー、アルカリブルートナー、ファーストイエロー１０Ｇ、ジスアゾイエローＡＡＭＸ、ジスアゾイエローＡＡＯＴ、ジスアゾイエローＡＡＯＡ、黄色酸化鉄、ジスアゾイエローＨＲ、オルトニトロアニリンオレンジ、ジニトロアニリンオレンジ、バルカンオレンジ、トルイジンレッド、塩素化パラレッド、ブリリアントファーストスカーレット、ナフトールレッド２３、ピラゾロンレッド、バリウムレッド２Ｂ、カルシウムレッド２Ｂ、ストロンチウムレッド２Ｂ、マンガンレッド２Ｂ、バリウムソームレッド、ピグメントスカーレッド３Ｂレーキ、レーキボルドー１０Ｂ、アンソシン３Ｂレーキ、アンソシン５Ｂレーキ、ローダミン６Ｇ，エオシンキレーキ、ベンガラ、ファフトールレッドＦＧＲ、ローダミンＢレーキ、メチルバイオレッドレーキ、ジオキサジンバイオレッド、ベーシックブルー５Ｂレーキ、ベーシックルー６Ｇレーキ、ファストスカイブルー、アルカリブルーＲトナー、ピーコックブルーレーキ、紺青、群青、レフレックスブルー２Ｇ、レフレックスブルーＲ、ブリリアントグリーンレーキ、ダイアモンドグリーンチオフラビンレーキ、フタロシアニンググリーンＧ、グリーンゴールド、フタロシアニングリーンＹ、酸化鉄粉、さびこ、亜鉛華、酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、硫酸バリウム、アルミナホワイト、アルミニウム粉、ブロンズ粉、昼光けい光顔料、パール顔料、ナフトールカーミンＦＢ、ナフトールレッドＭ、パーマネントカーミンＦＢ、ファストエローＧ、ジスアゾエローＡＡＡ、ジスアゾオレンジＰＭＰ、レーキレッドＣ、ジオキサンバイオレッド、アルカリ

ブルーGトナー等、その他顔料表面を樹脂で処理したグラフトカーボン等の加工顔料等が使用できる。使用する顔料は微粉砕して粒径が5μm以下、好ましくは0．1μm以下に調整したものが、ノズルの目詰まりを防止するうえで適当である。

本発明において使用可能な水溶性染料としては、例えばアクリジン染料、アニリンブラック染料、アントラキノン染料、アジン染料、アゾメチン染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、インジゴイド染料、インドフェノール染料、インドアニリン染料、インダミン染料、ロイコ染料、ナフタールイミド染料、ニグロシン染料、インジュリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、オキサジン染料、ジオキサジン染料、酸化染料、フタロシアニン染料、ポリメチン染料、キノフタロン染料、トリアクリルメタン染料、ジアクリルメタン染料、チアジン染料、チアゾール染料、キサンテン染料、シアン染料等があげられる。

着色剤の添加量は、インク総量に対して1～30重量%、好ましくは3～12重量%である。

本発明において、着色剤等を溶解させる溶剤としては、水、好ましくは超純水が使用されるが、多価金属イオンを含んだものであっても使用可能である。

また、水は単独で使用するほか、水溶性有機溶剤と混合して使用してもよい。このような水溶性有機溶剤としては、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、tert－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n－ペタ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ンアルコール類；ジオキサン等のエーテル類；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ポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1，2，6－ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリール、ジエチレングリコ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ルレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチ

ルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコール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エーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジ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；スルホラン、N－メチル－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。

本発明にかかるインクにおいて、該インク中における上記のような水溶性有機溶剤の含有量は、一般的にはインク総量の0～80重量%、好ましくは2～80重量%、より好ましくは3～70重量%、なかんづく4～60重量%である。本発明のインクにおいて、好適な液媒体として使用される水の含有量は、一般的にインク総量の10重量%以上、好ましくは10～97．5重量%，より好ましくは35～97．5重量%、なかんづく45～97．5重量%である。インク中における水溶性有機溶剤の量が80重量%を超えたり、あるいはインク中の水の量が10重量%未満になると、形成された記録画像中に低揮発性の有機溶剤が多く残り、画像の滲み等の問題が発生する。

本発明のインクは、前記した成分の他に、必要に応じて、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、結着剤、湿潤剤、防カビ剤等を適宜含有させることができる。pH調整剤としては、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種の有機アミンや、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等による無機アルカリ剤等が挙げられる。

本発明のインクは、pHが6．0～10．0、好ましくは7～9であるのが、発熱ヘッドの腐食を防止し、かつ着色剤等の安定性を高めそれらの沈澱を防止するうえで適当である。

本発明にかかるインクは、R型粘度計で測定される25℃における粘度が1～20mP・s、好ましくは1～15mP・s、より好ましくは1～5mP・sであり、表面張力が20dyn／cm以上、好ましくは20～65dyn／cm、より好ましくは30～65dyn／cmである。また、本発明にかかるインクは密度が約1g／cm^3 またはその付近にあるのがよい。

本発明のインクは、第1図および第2図に示すようなオン・ディマンド型のインクジェット記録方式、特にサーマルジェット方式（バブルジェット方式）の印刷方法に好適に使用することができる。すなわち、この印刷方法では、インクをノズル内に満たし、発熱ヘッドの表面を瞬間的に加熱してノズル内に気泡を形成させ、その圧力でインクの液滴をノズルから吐出させて、記録紙上に記録を行う。

この印刷方法に前記した本発明のインクを使用することにより、発熱ヘッドの表面に、金属イオンに由来する不溶物が付着するのを有効に防止できるので、インクの再吐出安定性に優れており、ノズルの目詰まりや印字不良等が生じるのを防止することができる。

＜産業上の利用可能性＞

以上のように、本発明によれば、キレート剤が多価金属イオンと反応して水溶性で安定な錯体を形成するので、金属イオンに由来する不溶物が発熱ヘッドの表面へ付着するのが著しく低減され、従ってノズルの目詰まりや印字不良等の発生を防止することができる。

また、前記キレート剤の添加によるｐＨ変化はわずかであり、色調変化もほとんどなく、再吐き出し安定性、保存安定性等が良好である。従って、本発明のインクは、加熱によってインクの液滴をノズルから吐出させるオン・ディマンド型のインクジェット記録方式に使用するのに好適である。

また、本発明では、インク成分である溶媒、着色剤、その他の添加物に含まれる金属量を精密に除去または制御する必要がなく、従ってインクジェット用インクの製造を容易にかつ安価に行える。

＜実施例＞

実施例1～6

表1に示す配合割合にて、インクジェット用インクをそれぞれ調製した。各実施例のインクは、着色剤（染料または顔料）、水溶性溶媒などのインク成分の種類と添加量は同じで、多価金属（Ｆｅ，Ｍｇ，Ｃａ，Ｍｎ，Ｓｉ）の１０００ｐｐｍ溶液の添加量を変えることによって、インク中の金属濃度を実施例ごとに変更し、さらにそれら金属と同モル数のキレート剤（ＥＤＴＡ・２Ｎａ）を添加したものである。

実施例１～５で使用した染料は黒色のアゾ系染料であり、固形分２３％の水性液の形態で使用した。実施例６で使用した顔料分散液はカーボンブラック系顔料（粒径０．０５μｍ）の水分散液（固形分２０％）である。また、表面張力調整剤には非イオン界面活性剤（アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物）を使用した。防カビ剤にはメチロール系混合物を使用した。

表１に示す各金属元素の１０００ｐｐｍ溶液およびｐＨ調製剤は以下のようにして調製した。

Ｆｅ：$FeCl_3 \cdot 6H_2O$を超純水に溶かし、Ｆｅの濃度が１０００ｐｐｍになるように溶液を調製した。

Ｍｇ：$MgCl_2 \cdot 6H_2O$を超純水に溶かし、Ｍｇの濃度が１０００ｐｐｍになるように溶液を調製した。

Ｃａ：$CaCl_2$を超純水に溶かし、Ｃａの濃度が１０００ｐｐｍになるように溶液を調製した。

Ｍｎ：$MnCl_2 \cdot 4H_2O$を超純水に溶かし、Ｍｎの濃度が１０００ｐｐｍになるように溶液を調製した。

Ｓｉ：Na_2SiO_3を超純水に溶かし、Ｓｉの濃度が１０００ｐｐｍになるように溶液を調製した。

ｐＨ調整剤：リン酸二水素カリウム０．１０２ｇ、０．１モル／１　ＮａＯＨ水溶液７．０２ｇおよび超純水７．８７８ｇを撹拌混合して調製した。

得られたインクについて、２５℃でのｐＨ値、抵抗値、表面張力および粘度を測定した。抵抗値はＣＭ－４０Ｓ電導度計（東亜電波社製）により測定した。表面張力はDigital Tensiometer K10ST （Kruss 社製）により測定した。粘度はＲ型粘度計（東機産業社製）により測定した。それらの物性値も表１に示す。

比較例１

ＥＤＴＡ・２Ｎａを添加しなかったほかは、実施例３と同様にして各金属添加濃度が２０ｐｐｍとなるように調製されたインクを作成した。配合組成および物性値を表１に示す。

比較例２

インクのｐＨ値を約１０に調整したほかは、実施例３と同様にして各金属添加

濃度が２０ｐｐｍでかつ所定量のＥＤＴＡ・２Ｎａを添加してインクを作成した。配合組成および物性値を表１に示す。なお、表１において、各成分の配合量の単位は重量部である。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
染料水性液	37.60	37.60	37.60	37.60	37.60	—	37.60	37.60
顔料分散液	—	—	—	—	—	43.20	—	—
グリセリン	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00
イソプロピルアルコール	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
表面張力調整剤	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
防カビ剤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
pH調整剤	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
Fe 1000ppm 溶液	1.80	3.00	6.00	12.00	24.00	6.00	6.00	6.00
Mg 1000ppm 溶液	1.80	3.00	6.00	12.00	24.00	6.00	6.00	6.00
Ca 1000ppm 溶液	1.80	3.00	6.00	12.00	24.00	6.00	6.00	6.00
Mn 1000ppm 溶液	1.80	3.00	6.00	12.00	24.00	6.00	6.00	6.00
Si 1000ppm 溶液	1.80	3.00	6.00	12.00	24.00	6.00	6.00	6.00
EDTA・2Na	0.09	0.15	0.30	0.60	1.20	0.30	—	0.30
1mol/l NaOH 水溶液	—	—	—	—	—	—	—	25.80
0.1mol/l NaOH 水溶液	—	—	—	—	—	—	—	21.20
超純水	216.89	195.83	180.68	150.38	89.78	175.08	180.98	133.68
pH (25℃)	7.98	7.95	7.91	7.85	7.66	6.81	7.94	10.30
抵抗値 (Ω・cm)	363.00	363.00	324.00	273.00	214.00	757.00	353.00	191.00
表面張力 (mN/m)	37.60	37.50	37.30	37.40	37.60	38.60	37.60	37.60
粘度 (mPa・s)	1.71	1.72	1.70	1.71	1.71	1.52	1.70	1.71
各金属添加濃度(ppm)	6.00	10.00	20.00	40.00	80.00	20.00	20.00	20.00
各金属合計濃度(ppm)	30.00	50.00	100.00	200.00	400.00	100.00	100.00	100.00

評価試験1

実施例1～6および比較例1，2で得られたインクジェット用インク各0．5ml を、パルス型電熱面ヒーター（加熱面積：0．1mm²）を用いて、発熱面最高温度700℃、周期2kHz、加熱時間1秒にて加熱した。加熱後、インク中の各金属イオンの濃度（ppm）を原子吸光測定装置（島津製作所製の「AA6400」）にて測定した。そして、次式により熱分解率H（%）を求めた。

$$H = [(I_1 - I_2) / I_1] \times 100$$

I_1 ：加熱前のインク中の金属イオン濃度

I_2 ：加熱後のインク中の金属イオン濃度

測定結果を表2に示す。

表2

金属イオン	実施例1			実施例2			実施例3			実施例4		
	加熱前(ppm)	加熱後(ppm)	熱分解率(%)	加熱前(ppm)	加熱後(ppm)	熱分解率(%)	加熱前(ppm)	加熱後(ppm)	熱分解率(%)	加熱前(ppm)	加熱後(ppm)	熱分解率(%)
Fe	6.00	6.00	0	10.00	10.00	0	20.00	20.00	0	40.00	39.99	0.02
Mg	6.00	6.00	0	10.00	10.00	0	20.00	20.00	0	40.00	40.00	0
Ca	6.00	6.00	0	10.00	10.00	0	20.00	19.99	0.05	40.00	39.99	0.02
Mn	6.00	6.00	0	10.00	10.00	0	20.00	19.99	0.05	40.00	40.00	0
Si	6.00	6.00	0	10.00	10.00	0	20.00	20.00	0	40.00	40.00	0
合計	30.00	30.00	0	50.00	50.00	0	100.00	99.98	0.02	200.00	199.98	0.01

金属イオン	実施例5			実施例6			比較例1			比較例2		
	加熱前(ppm)	加熱後(ppm)	熱分解率(%)	加熱前(ppm)	加熱後(ppm)	熱分解率(%)	加熱前(ppm)	加熱後(ppm)	熱分解率(%)	加熱前(ppm)	加熱後(ppm)	熱分解率(%)
Fe	80.00	79.99	0.01	20.00	20.00	0	20.00	14.29	28.55	20.00	17.32	13.40
Mg	80.00	79.98	0.02	20.00	20.00	0	20.00	14.25	28.75	20.00	17.63	11.85
Ca	80.00	79.99	0.01	20.00	20.00	0	20.00	10.66	46.70	20.00	14.39	28.05
Mn	80.00	80.00	0	20.00	20.00	0	20.00	14.52	27.40	20.00	18.36	8.20
Si	80.00	80.00	0	20.00	20.00	0	20.00	14.99	25.05	20.00	19.11	4.45
合計	400.00	399.96	0.01	100.00	100.00	0	100.00	68.70	31.30	100.00	86.81	13.19

表２から、実施例１～６では、いずれも各金属イオンの熱分解率が、使用した原子吸光測定装置の検出限界以下であったため、殆ど不溶物が発生しておらず、従ってインク中の錯体が安定であったことがわかる。これに対して、比較例１ではキレート剤を含有していないため、各金属イオンの熱分解率が高かった。

一方、表２の実施例３と比較例２とを比較すると、インクのｐＨを１０以上とすると、特にＦｅ，ＭｎおよびＣａが不溶化しやすいことがわかる。

評価試験２

実施例１～６および比較例１，２で得られた各インクを用いて、インクジェット方式による印刷を行った。使用プリンタは、バブルジェット方式を採用したＣａｎｏｎ　ＢＪ－２２０ＪＣＩＩ（キャノン社製）である。また、使用したインクカートリッジは、Ｃａｎｏｎ　ＢＣ－０２（キャノン社製）である。評価用紙は、ＸＥＲＯＸ　Ｐ紙（ゼロックス社製）を使用した。評価試験は室温で行った。

評価方法は、上記カートリッジにインクを約２０ｍｌ充填して、上記プリンタにて印刷を繰り返し、得られた記録画像の状況を肉眼で観察すると共に、ノズルチェックパターンを観察してノズルの状態を調べた。インクがなくなれば、再びインクを約２０ｍｌ充填し、同様の評価を繰り返した。この充填作業を５回まで行ない、１回目の充填をリフィール１回目、２回目以降をリフィール２回目、リフィール３回目・・・とした。

その結果、実施例１から実施例４および実施例６については、リフィール５回目まで印字の状況に問題なく、ノズルの目詰まりも起こらなかった。実施例５については、リフィール３回目までは問題なかったが、４回目と５回目で、時折、印字の抜けるインク抜けとノズルの目詰まりとがわずかに発生した。この時、プリンタ側のノズルのクリーニング操作を行えばこの不具合は解消した。

比較例１および比較例２については、リフィール１回目より印字のかすれが目立ち、ノズルの目詰まりも発生し、実用には至らないと判断した。これらの不具合は、プリンタ側のノズルのクリーニング操作を行っても回復しなかった。

これらの試験結果を表３に示す。

表3

項　目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
リフィール1回目	良好	良好	良好	良好	良好	良好	インク抜け多発ノズル目詰まり多発	インク抜け多発ノズル目詰まり多発
リフィール2回目	良好	良好	良好	良好	良好	良好	以後の評価中止	以後の評価中止
リフィール3回目	良好	良好	良好	良好	良好	良好	—	—
リフィール4回目	良好	良好	良好	良好	ノズル目詰り1回確認	良好	—	—
リフィール5回目	良好	良好	良好	良好	ノズル目詰り3回確認インク抜け発生	良好	—	—
各金属添加量	6ppm	10ppm	20ppm	40ppm	80ppm	20ppm	20ppm	20ppm
備考	染料インク	染料インク	染料インク	染料インク	染料インク	顔料インク	キレート剤未添加	pH10．3のインク

表3から、キレート試薬の添加により、特定の金属が含まれていても不溶物の発熱ヘッドへの固着がなく、従ってノズルが目詰まりするのが防止され、長期間にわたり良好な印刷を行うことができることがわかる。

請求の範囲

1．加熱によってインクの液滴をノズルから吐出させるオン・ディマンド型のインクジェット記録方式に使用されるインクであって、

（i）着色剤と、(ii)金属イオンに結合して水溶性の錯体を形成するキレート剤と、(iii）水または水と水溶性有機溶剤との混合物とを含み、前記キレート剤がインク中の金属イオンを錯体に変換させるのに充分な量で含有され、かつｐＨが6～１０であることを特徴とするインクジェット用インク。

2．前記着色剤が水溶性染料または顔料である請求項１記載のインク。

3．前記錯体の熱分解温度が３００℃以上である請求項１記載のインク。

4．前記キレート剤が金属イオンと結合して形成された錯体の熱分解率が、発熱面最高温度７００℃、周期２ｋＨｚ、加熱時間１秒での加熱で２４％以下である請求項１記載のインク。

5．前記キレート剤が金属イオンと結合して形成された錯体の熱分解率が、１０％以下である請求項４記載のインク。

6．前記キレート剤がカルシウムイオンと結合して形成された錯体の熱分解率が、発熱面最高温度７００℃、周期２ｋＨｚ、加熱時間１秒での加熱で４．０％以下である請求項１記載のインク。

7．前記キレート剤が鉄イオンと結合して形成された錯体の熱分解率が、発熱面最高温度７００℃、周期２ｋＨｚ、加熱時間１秒での加熱で４．０％以下である請求項１記載のインク。

8．前記キレート剤がマグネシウムイオンと結合して形成された錯体の熱分解率が、発熱面最高温度７００℃、周期２ｋＨｚ、加熱時間１秒での加熱で４．０％以下である請求項１記載のインク。

9．前記キレート剤がシリコンイオンと結合して形成された錯体の熱分解率が、発熱面最高温度７００℃、周期２ｋＨｚ、加熱時間１秒での加熱で４．０％以下である請求項１記載のインク。

１０．前記キレート剤がマンガンイオンと結合して形成された錯体の熱分解率が、発熱面最高温度７００℃、周期２ｋＨｚ、加熱時間１秒での加熱で４．０％以下である請求項１記載のインク。

11．前記キレート剤が、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ウラシル二酢酸、1，10－フェナントロリン、グリコール酸、グリセリン酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、マンデル酸、サリチル酸およびポリリン酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種またはその塩である請求項1記載のインク。

12．前記キレート剤がエチレンジアミン四酢酸またはその塩である請求項11記載のインク。

13．前記キレート剤がインク中の金属イオンと同モル量またはそれ以上の割合でインクに含有されている請求項1記載のインク。

14．(i) 着色剤と、(ii)金属イオンに結合して水溶性の錯体を形成するキレート剤と、(iii) 水または水と水溶性有機溶剤との混合物とを含み、前記キレート剤がインク中の金属イオンを錯体に変換させるのに充分な量で含有され、かつpHが6～10であるインクをノズル内に満たし、発熱ヘッドの表面を瞬間的に加熱してノズル内に気泡を形成させ、その圧力でインクの液滴をノズルから吐出させる、オン・ディマンド型のインクジェット方式に適用される印刷方法。