

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4667628号
(P4667628)

(45) 発行日 平成23年4月13日 (2011.4.13)

(24) 登録日 平成23年1月21日 (2011.1.21)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 11/00 (2006.01)

C O 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 3/04 I O 1 Y

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 E

請求項の数 28 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2001-84441 (P2001-84441)
 (22) 出願日 平成13年3月23日 (2001.3.23)
 (65) 公開番号 特開2001-323197 (P2001-323197A)
 (43) 公開日 平成13年11月20日 (2001.11.20)
 審査請求日 平成17年1月24日 (2005.1.24)
 (31) 優先権主張番号 09/543382
 (32) 優先日 平成12年4月5日 (2000.4.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 398038580
 ヒューレット・パカード・カンパニー
 HEWLETT-PACKARD COMPANY
 アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル
 ト ハノーバー・ストリート 3000
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100121061
 弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットペンのコゲーションを防止し且つ抵抗体寿命を延ばすインクジェットインク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの着色剤；及び

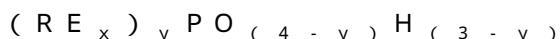
水性ビヒクル

を含んで成るコゲーションを防止し且つインクジェットペンの寿命を延ばすためのインク
ジェットインク組成物であって、前記ビヒクルが、前記インク組成物の0.1～1重量%の量で少なくとも一つのキレート化
剤；および

前記組成物がインクジェットペンに用いられる時、インクジェットペンの噴射抵抗体表面
の外側層に保護薄層を形成する十分な量で少なくとも一つの耐火性金属 - 又は貴金属 -
反応成分を含有し、前記外側層は耐火性金属又は貴金属を含み、前記耐火性金属又は貴金
属は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モ
リブデン、タングステン、金、銀及び白金から成る群から選択され、

ここで、前記少なくとも一つの耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分が、さらにリン酸エ
ステルを含有し、

前記リン酸エステルが次の構造：



〔式中、Rは少なくとも8個の炭素を有する分枝炭化水素基、非分枝炭化水素基、又は過
フルオロ炭化水素基であり；Eはエチオキシ基(-CH₂CH₂O-)であり；xは0か又は0
以上の整数であり；及びyは1から3の整数である〕を有する、インクジェットインク組

10

20

成物。

【請求項 2】

前記リン酸エステルが、前記インク組成物の0.1～3重量%である、請求項 1 に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 3】

前記リン酸エステルが、前記インク組成物の0.2～0.5重量%である、請求項 2 に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 4】

前記リン酸エステルが、前記インク組成物の0.5～3重量%である、請求項 2 に記載のインクジェットインク組成物。

10

【請求項 5】

前記噴射抵抗体表面の外側層を被覆する前記耐火性金属又は貴金属が、タンタルである、請求項 1 に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 6】

前記インクジェットペンが、1～10ピコリットルの最小液滴容積範囲を有する、請求項 1 に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 7】

前記インクジェットペンが、3～6ピコリットルの最小液滴容積範囲を有する、請求項 6 に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 8】

20

前記インクジェットペンが、交換することなく、少なくとも5千万回噴射させることができる、請求項 1 に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 9】

前記インクジェットペンが、交換することなく、少なくとも1億回噴射させることができる、請求項 8 に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 10】

前記インクジェットペンが交換可能である、請求項 8 に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 11】

前記少なくとも1つの着色剤が、染料及び顔料とから成る群から選択される、請求項 1 に記載のインクジェットインク組成物。

30

【請求項 12】

前記少なくとも1つのキレート化剤が、単純金属キレート化剤及び有機金属キレート化剤から成る群から選択される、請求項 1 に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 13】

前記単純金属キレート化剤が、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸(CDTA)、(エチレンジオキシ)ジエチレンジニトリロ四酢酸(EGTA)、マロン酸、及びサリチル酸から成る群から選択される、請求項 12 に記載のインクジェットインク組成物。

40

【請求項 14】

前記有機金属キレート化剤が、2,6-ピリジンジカルボン酸、1,2-ピリジルアゾ-2-ナフトール及びピロカテコールバイオレットから成る群から選択される、請求項 12 に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 15】

耐火性金属又は貴金属の外側層を持つ噴射抵抗体を含むインクジェットペンからインクを吐出するステップを包含するインクジェット印刷の方法であって、前記耐火性金属又は貴金属が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、金、銀及び白金から成る群から選択され、

前記インクが、

50

少なくとも1つの着色剤；及び
水性ビヒクル

を含んで成るインク組成物であり、

前記ビヒクルが、前記インク組成物の0.1～1重量%の量で少なくとも一つのキレート化剤；および

前記組成物が前記インクジェットペンに用いられる時、前記インクジェットペンの前記噴射抵抗体表面の前記外側層に保護薄層を形成する十分な量で少なくとも一つの前記耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分を含有し、

ここで、前記少なくとも一つの耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分が、リン酸エステルを含有し、

前記リン酸エステルが、次の構造：



〔式中、Rは少なくとも8個の炭素有する分枝炭化水素基、非分枝炭化水素基、又は過フルオロ炭化水素基であり；Eはエチオキシ基(-CH₂CH₂O-)であり；xは0か又は0より大きい整数であり；及びyは1から3の整数である〕を有する、インクジェット印刷の方法。

【請求項16】

前記リン酸エステルが、前記インク組成物の0.1～3重量%である、請求項15に記載のインクジェット印刷の方法。

【請求項17】

前記リン酸エステルが、前記インク組成物の0.2～0.5重量%である、請求項16に記載のインクジェット印刷の方法。

【請求項18】

前記リン酸エステルが、前記インク組成物の0.5～3重量%である、請求項16に記載のインクジェット印刷の方法。

【請求項19】

前記噴射抵抗体表面の外側層を被覆する前記耐火性金属又は貴金属が、タンタルである、請求項15に記載のインクジェット印刷の方法。

【請求項20】

前記インクジェットペンが、1～10ピコリットルの最小液滴容積範囲を有する、請求項15に記載のインクジェット印刷の方法。

【請求項21】

前記インクジェットペンが、3～6ピコリットルの最小液滴容積範囲を有する、請求項20に記載のインクジェット印刷の方法。

【請求項22】

前記インクジェットペンが、交換することなく、少なくとも5千万回噴射させることができる、請求項15に記載のインクジェット印刷の方法。

【請求項23】

前記インクジェットペンが、交換することなく、少なくとも1億回噴射させることができる、請求項22に記載のインクジェット印刷の方法。

【請求項24】

前記インクジェットペンが、交換可能である、請求項22に記載のインクジェット印刷の方法。

【請求項25】

前記少なくとも一つの着色剤が、染料及び顔料とから成る群から選択される、請求項15に記載のインクジェット印刷の方法。

【請求項26】

前記少なくとも一つのキレート化剤が、単純金属キレート化剤及び有機金属キレート化剤から成る群から選択される、請求項15に記載のインクジェット印刷の方法。

【請求項27】

10

20

30

40

50

前記単純金属キレート化剤が、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、ジエチレントリアミンペンタ酢酸（DTPA）、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸（CDTA）、（エチレンジオキシ）ジエチレンジニトリロ四酢酸（EGTA）、マロン酸、及びサリチル酸から成る群から選択される、請求項26に記載のインクジェット印刷の方法。

【請求項28】

前記有機金属キレート化剤が、2,6-ピリジンジカルボン酸、1,2-ピリジルアゾ-2-ナフトール及びピロカテコールバイオレットから成る群から選択される、請求項26に記載のインクジェット印刷の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【産業上の利用分野】

本発明は、サーマルインクジェット印刷に適したインク組成物に関し、より詳細には、インクジェットペンに於けるコゲーションを防止し且つ抵抗体寿命を延ばすインク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット印刷システムの使用は、近年劇的に発展した。その発展の要因は、かなりの程度のコスト低減と相まって、印刷解像度及び全体的な印刷品質の十分な改善によるものと考えてよい。今日のインクジェットプリンタは、市販用、企業用及び家庭用など多くの用途に関して、ほんの数年前に入手可能であった相当製品より完全に一桁低い費用で満足

20

のいく印刷品質を提供している。こういった最近の成功にも関わらず、消費者に対するコストをさらに低減する一方、インクジェット印刷品質の改善を計るべく、集中的な研究開発努力が続けられている。

【0003】

インクジェット画像は、"プリントヘッド"として知られている液滴発生装置から精確なドットパターンが印刷媒体上に吐出される時に生成される。典型的なインクジェットプリントヘッドは、精密に形成されたノズル列がノズル板上に配置され且つインクジェットプリントヘッド基板に取り付けられる。基板は、1つ又はより多くのインク溜めと流体的に連通して液体インク（溶媒に溶解又は分散された着色剤）を受容する噴射チャンバの配列を包含する。各チャンバは、"噴射抵抗体"として知られる薄膜抵抗体がノズルに対向して配置

30

されており、そのため、インクを噴射抵抗体とノズル間に集めることができる。特に、各抵抗体素子は、これは典型的には抵抗性材料のパッドであるが、約 $35\mu\text{m} \times 35\mu\text{m}$ の大きさである。プリントヘッドは、プリントカートリッジ、即ち、インクジェットペンと呼ばれる外側パッケージによって保持され且つ保護されている。

【0004】

特定の抵抗体素子が付勢されると、インク液滴がノズルを通して紙、透明フィルム等の印刷媒体に向かって吐出される。インク液滴の噴射は、典型的には、マイクロプロセッサの制御下にあり、その信号が電気的トレースによって抵抗体素子へ搬送され、それにより英数字及びその他の文字を印刷媒体上に形成することができる。

40

【0005】

ノズルの長さ寸法が小さいということは（典型的には、直径 $10 \sim 40\mu\text{m}$ ）、インクでノズルを詰まらせないことを必要とする。さらに、商用で実際に使用されるインクカートリッジの寿命にわたって数100万回の噴射に耐えねばならない抵抗素子の反復噴射が、結果的に抵抗素子のファウリングを招来してペン性能を落とすことがある。抵抗素子上に於ける残滓の堆積は、サーマルインクジェットプリンタのみに特有のもので、コゲーション(kogation)として知られおり、抵抗体表面上での残滓(koga)の堆積として定義される。

50

【0006】

コゲーション問題の他、サーマルインクジェットプリンタの抵抗体表面は、キャビテーション、汚染及びその他の多くによる不動態層損傷の影響を受けやすい。そのような不動態層の損傷は、厳密には抵抗体表面上で微視的な穴を招き、抵抗体の寿命を著しく短縮する

。

【 0 0 0 7 】

顧客及び利益上の需要から、より小さい液滴容積、カラーレーザ様のインク性能、及び「永久的」プリントヘッドが要求される。液滴容積が小さいほど、空間および彩度解像度が高くなる。しかし、コゲーションは、比較的小さい液滴容積のペンの場合に悪化するように思われる。より小さい液滴容積であるということは、同量のインクをページに転写するのに、各抵抗体がより多く噴射しなければならないことを意味する。抵抗体の所要噴射回数が多いほど、不動態層の損傷はますます大きくなる。

【 0 0 0 8 】

コゲーション及び不動態層の損傷に対する要求が高いにも係わらず、趨勢は、例えば（これらに限定するものではないが）ホースによってペンに接続されるオフアクシス(off-axis)インク溜め及びプリントヘッド上へスナップ止めするインク溜めなどの、交換可能なインク供給体を具備したペンを使用するプリントヘッドの寿命をより長くする方へと傾倒している。延長された寿命を有する抵抗体を備えたプリントヘッドは交換する必要性がめったにないため、コスト並びに顧客の要求するアフターサービスが軽減される。将来予想され得る高速、高処理能力の、写真複写機様の製品はインクの利用度を大いに高め、また最も考えられることは、プリントヘッドの寿命に対するさらなる要求をさらに拡大するであろう。ペン対用紙の相対速度が高まるにつれ、高処理能力製品は、コゲーションで誘発される滴下速度の変化に対してますます高感度なものになるであろう。

【 0 0 0 9 】

オキシアニオン、特にリン酸塩によって、コゲーションが低減されることは、これまでに開示されている。そのメカニズムは、抵抗体上への染料及び／又は分解生成物の付加物を脱離又は減少する吸着(additive eliminating or reducing adsorption)に帰するものと考えられた。さらに、コゲーション抑制に関して開示されたリン酸エステルは、短鎖リン酸エステルであって、本発明におけるような長鎖の、界面活性リン酸エステルではない。また、メタンスルホン酸ナトリウム、及び胆汁酸塩（例えば、コール酸ナトリウム）添加物などの、有機酸スルホン酸塩を、コゲーションの低減に使用することができる、ということも開示されている。コゲーションの抑制を達成するその他の開示された方法は、例えば、インクジェットインク組成物においてカチオン錯体を形成する大環式ポリエーテル；インク泡からリン酸塩帯電防止材料を除去するイソプロパノール／水洗浄；及びインク

【 0 0 1 0 】

インクジェットインクにおけるリン酸エステルの使用も開示されている。しかし、そのような開示は、耐水堅牢性の改善に使われるような、界面活性剤効果を生ずるリン酸エステルの一般的な利用性を示すにすぎず、コゲーション又は不動態層の損傷という問題に対する解法としてのリン酸エステルを提案してはいない。

【 0 0 1 1 】

インクジェットインクにおける外皮生成／デキャップ（即ち、インクが空気に曝されることに起因するペンノズルあるいはペンノズルのすぐ外側の何れかにおけるインク沈殿物の形成）という問題を改善するため、カルシウムを捕捉するのにエチレンジアミン四酢酸（EDTA）を利用する方法も開示されている。さらに、100 ppmを越えるEDTAは、抵抗体被覆を腐食し去ることが見出され、一方で、少量のEDTAが、多量のコガが抵抗体表面に付着するのを防止し、従って、抵抗体表面を滑らかな状態に維持するということが主張された。

【 0 0 1 2 】

【 発明が解決しようとする課題 】

コゲーションを防止するのに硝酸塩イオン及びリン酸塩イオンがインクジェットインク組

10

20

30

40

50

成物に利用されてきた。現在市場に出ているインクジェットペンに於いては、これら2つの解法は、益するところはほとんど無く、本質的な欠点があることが証明されている。硝酸塩イオン及びリン酸塩イオンは、両方とも、潜在的健康問題及び環境問題を有し、リン酸塩イオンは、インクジェットペンの抵抗体のタンタル表面をエッチングすることが明らかとされた。それ故、インクジェット抵抗体上のコゲーションを低減するのに、硝酸塩イオン及びリン酸塩イオンに付随するマイナス効果を有さない何かが必要とされる。

【0013】

インクジェットインクペンに於けるコゲーション及び/又は不動態層損傷のある制御方法は知られてはいるが、その全ては、有効性が制限されているか、経済的に実現可能でないか、又は抵抗体の長い寿命を要するペンにとって望ましくない副作用があるものであるかのいずれかである。それ故、インクジェット抵抗体に関するコゲーション及び不動態層損傷の問題を効果的に扱える方法を見出すさらなる必要性が存在する。

10

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも1つの着色剤；及び、水性ビヒクルを含むインクジェットインク組成物に関し、該ビヒクルは、インク組成物をインクジェットペンに用いる際、インクジェットペンの抵抗体表面の外側層に保護薄層を形成する十分量の、少なくとも1つの耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分を含有し、該外側層は耐火性金属又は貴金属を含み、耐火性金属又は貴金属は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、金、銀及び白金から成る群から選択される。

20

【0015】

本発明は、インクジェット印刷の方法に関し、この方法はインク組成物を吐出するステップを含み、インク組成物は、少なくとも1つの着色剤；及び、水性ビヒクルを含有し、該ビヒクルは、組成物をインクジェットペンに用いる際、インクジェットペンの抵抗体表面の外側層に保護薄層を形成する十分量の少なくとも1つの耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分を含有し、該外側層は耐火性金属又は貴金属を含み、該耐火性金属又は貴金属は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、金、銀及び白金から成る群から選択される。

【0016】

【発明の好ましい実施態様】

30

本明細書に記載の発明は、例えば、これらに限定するものではないが、ヒューレット・パッカー社（カリフォルニア州パロアルト）で製造された、HP Deskjet（登録商標）プリンタなどの市販のインクジェットプリンタを使ってインクジェット画像を印刷するためのインクジェットインクを扱うものである。インクは、一連の印刷媒体上に、例えば、これらに限定するものではないが、特に白色普通紙（8 1/2" x 11"、重量20ポンド）のオフィス及びホームコンピュータに慣用的に使用されるプリンタ用紙上に、合体(coalescence)が少ないか全くなく、優れた耐水堅牢性を示し、且つ乾燥時間が短縮された写真に近い画像の生成を可能にする。

【0017】

上述したように、インクジェット抵抗体上のコゲーションを低減するのに、硝酸塩イオン及びリン酸塩イオンに付随するマイナス効果を有さないあるものを必要とする。本発明者等は、インクジェットインク中のリン酸エステルがインクジェット抵抗体のタンタル表面上に有益なマイクロ表面を作り出すことを見出した。このマイクロ表面は、抵抗体表面上のピッチングとエッチングを減らすことによって抵抗体の不動態層損傷を防ぐと同時にコゲーションを防ぐ効果を有する。エッチングとピッチングからの抵抗体表面保護とコゲーション防止の組合せは、特にリン酸塩イオン、硝酸塩イオンを使用する場合と、イオンを全く使用しない場合の効果とを比較したとき、抵抗体の早い寿命欠陥に対する耐性を改善するという総合的效果を有する。リン酸エステルとキレート化剤との組合せは、ペン中において自由金属イオンによりリン酸エステル界面活性剤の沈殿物の形成を防ぐこと、及び自由金属により着色剤が沈殿するのを防ぐことにより、より顕著なコゲーション防止をも

40

50

たらず。

【0018】

キレート化剤と共にあるいはなしでリン酸エステルを使用することで、最良のコゲーション耐性、及び、通常のインク組成物に対する添加剤に関する全ての既知の解法について、これまで見られた抵抗体故障の比率の改善とが提供される。水溶性染料を選択することによりコゲーションを減らし得るが、これは、湿潤条件下ではより劣った画像耐久性をもたらすという欠点を有する。

【0019】

コゲーションは、サーマルインクジェットペンの抵抗体表面上におけるインク組成物の“焦げ付き(charring)”であると考えられ、光学顕微鏡下で見ることのできる抵抗体上での堆積物の積み重ねとなる。この堆積物、即ち、コガは、液滴速度と液滴重量の両方の低下という結果をもたらす。コガは、低エネルギー核形成点の提供による蒸気駆動バブル(vapor-drive bubble)の成長さえ崩壊させたり、もしくは熱絶縁体として作用して熱伝達を妨げたりする。ペンの寿命に渡る液滴重量の低下は、用紙上のインクの彩度又は光学密度を低減し、従って、印刷品質を低下させる。ペンの寿命に渡る液滴重量の低下は、用紙上の液滴配置の精度を低下させ、従って、印刷品質を下げる。

【0020】

サーマルインクジェットインクへ界面活性リン酸エステルを添加することで、コゲーション及び不動態層の損傷を防止もしくは低減させて、抵抗体の寿命を延長させることができる。しかし、界面活性リン酸エステルのコゲーション/不動態層損傷の防止能力は、EDTAなどの金属キレート化剤と組合せた場合により増大する。加えて、界面活性リン酸エステルは、金属イオン、特に、1 ppm程の低バルク濃度であっても、アルミニウムイオン及び三価イオンと、ゴム状沈殿物を生成する傾向がある。金属イオンをキレート化することにより、界面活性リン酸エステルのリン酸塩最先端基との塩の形成が妨げられ、インクは金属イオンの汚染を受けにくくなる。さらに、界面活性リン酸エステルは、有機スズ化合物と、特に、ジラウリン酸ジオクチルスズ及びジラウリン酸ジブチルスズ由来の化合物、と粘性沈殿物を生成する。有機スズ化合物を2,6-ピリジンジカルボン酸(ジピコリン酸)、アミノ二酢酸及び2-ピリジンカルボン酸(ピコリン酸)(図17に構造を図示)などのキレート化剤を使ってキレート化することにより、粘性沈殿物の生成を防止される。

【0021】

サーマルインクジェットペンの抵抗体は、先ず、インクから抵抗体を電氣的及び化学的に保護する不動態層で被覆される。これらの不動態層の最上層は、蒸気駆動バブル崩壊中に於ける抵抗体に対するキャピテーション損傷を最小にする、硬質の耐火性金属又は貴金属、例えば、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、金、銀及び白金、好ましくは、タンタルである。タンタルの表面を界面活性リン酸エステル含有インクに浸し、続いて水洗することにより、元の表面より高い水との接触角を有する(より疎水性の)表面が生ずる。これは、おそらくは、炭化水素の尾部がタンタルから外へ“スティッキングアウト”(sticking-out)状態のまま、リン酸塩先端基がタンタルに化学吸着(chemi-sorb)するためである。コゲーション防止の正確なメカニズムを確かめることは困難であるが、界面活性リン酸エステルがタンタル抵抗体被覆上への染料及び他のインク成分の吸着を減ずるものと考えられる。これが、不溶性堆積物、例えば、コガ、へと吸着されたインク成分を劣化させるであろうタンタル上の表面反応を妨げるのである。それはまた、不動態層に対する損傷となるタンタルの磨耗を防ぎ、よって、抵抗体の寿命を延長するのである。

【0022】

金属イオンは、染料又は他のインク成分と沈殿物を生成するか又は分解反応において触媒として作用することによりコゲーションを促進する。鉄(III)、アルミニウム及びクロム(III)などの三価金属イオンに対して強力な影響が見られる。鉄(III)及びアルミニウムのコゲーション効果は、界面活性リン酸エステルの存在下でより強い様に思われ、これはお

10

20

30

40

50

そらくは金属とリン酸塩先端基との強い相互作用に起因する。

【0023】

金属イオンの出所としては、原料中の不純物、染料合成に使用される触媒、ペン充填装置の腐食及びペン内部の金属部分の腐食が包含される。腐食は、界面活性リン酸エステルを沈殿させ得る、局部的に高い金属濃度となることがあり得る故、特に問題である。これらの沈殿物は、プリントヘッドのノズルを詰まらせる恐れがある。

【0024】

有機スズ化合物は、界面活性リン酸エステルと粘性沈殿物を生成してノズルの目詰まりを促進する。有機スズの出所には、高分子系ペン材料の合成に使用される触媒及び高分子接着剤がある。

【0025】

1つの態様において、本発明はコグーションを低減し且つインクジェットペンの寿命を延ばすためのインクジェットインク組成物に関し、少なくとも1つの着色剤；及び少なくとも1つの耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分の十分量を含有する水性ビヒクルを含み、該組成物がインクジェットペンに使用される時、インクジェットペンの抵抗体表面の外側層に保護薄膜層を形成するよう外側層は耐火性金属又は貴金属を含み、耐火性金属又は貴金属はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、金、銀及び白金から成る群から選択される。

【0026】

インクジェット組成物の好ましい実施態様に於いて、コグーションを防止し且つ抵抗体の寿命を延長するための耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分は、インク組成物の0.1～3重量%である。より好ましい態様に於いては、コグーション防止のため、耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分は、インク組成物の0.2～0.5重量%である。さらにより好ましい態様に於いては、抵抗体の寿命を延長するため、耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分は、インク組成物の0.5～3重量%である。

【0027】

インクジェットインク組成物の他の好ましい実施態様では、上述のインクジェットインク組成物の少なくとも1つの耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分がリン酸エステルを含有する。

【0028】

インクジェットインク組成物のより好ましい実施態様では、リン酸エステルが、以下に示される構造を有する：

【化1】



式中、Rは少なくとも8個の炭素を有する分枝炭化水素、非分枝炭化水素、又は過フルオロ化炭化水素であり；Eはエトキシ基(-CH₂CH₂O-)であり；xは0か又は0より大きい整数であり；及びyは1～3の整数である。

【0029】

インクジェットインク組成物のさらに他の好ましい実施態様では、抵抗体表面の外側層を被覆する耐火性金属又は貴金属がタンタルである。

【0030】

本発明者等は、低い液滴容積範囲がコグーションをより多く起こす傾向があることを見出した。従って、小液滴容積のペンの機能並びに寿命に関するリン酸エステル、金属キレート化剤及び/又は有機金属キレート化剤によるコグーション抑制の諸利点は、特に顕著である。それ故、インクジェットインク組成物の他の好ましい実施態様では、インクジェットペンは、1～10ピコリットルという最小の液滴容積の範囲を有する。インクジェットインク組成物の他の更に好ましい実施態様では、インクジェットペンは、3～6ピコリットルという最小の液滴容積の範囲を有する。

【0031】

インクジェットインク組成物のさらに他の好ましい実施態様に於いて、インクジェットペ

10

20

30

40

50

ンは、交換することなく、少なくとも5千万回噴射させることができ、より好ましい態様では、インクジェットペンは、交換せずに、少なくとも1億回噴射させることができる。別の好ましい実施態様では、インクジェットペンのインクは、再充填することができる。

【0032】

インクジェットインク組成物のさらに他の好ましい実施態様では、少なくとも1つの着色剤が、染料と顔料とから成る群から選択される。

【0033】

インクジェットインク組成物のまた別の実施態様に於いては、水性ビヒクルが、さらに少なくとも1つのキレート化剤を含み、より好ましい態様では、少なくとも1つのキレート化剤が、インク組成物の0.1~1重量%である。

10

【0034】

インクジェットインク組成物のさらに他の好ましい実施態様では、少なくとも1つのキレート化剤は、単純金属キレート化剤と有機金属キレート化剤とから成る群から選択される。

【0035】

最も好ましい実施態様では、単純金属キレート化剤は、EDTA、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸(CDTA)、(エチレンジオキシ)ジエチレンジニトリロ四酢酸(EGTA)、マロン酸、及びサリチル酸から成る群から選択される。別の最も好ましい態様では、有機金属キレート化剤は、2,6-ピリジンジカルボン酸、1,2-ピリジルアゾ-2-ナフトール及びピロカテコールバイオレットから成る群から選択される。

20

【0036】

別の実施態様に於いて、本発明は、インクを噴射するステップを含むインクジェット印刷方法に関し、インクは、少なくとも1つの着色剤；及び水性ビヒクルを含有し、該ビヒクルは、組成物がインクジェットペンに用いられる時、インクジェットペンの抵抗体表面の外側層に保護薄層を形成する十分量の少なくとも1つの耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分を含有し、前記外側層は耐火性金属又は貴金属を含み、前記耐火性金属又は貴金属は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、金、銀及び白金から成る群から選択される。

【0037】

方法の好ましい実施態様に於いて、耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分は、インク組成物の0.1~3重量%である。より好ましい態様では、コグーション防止のため、耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分は、インク組成物の0.2~0.5重量%である。他のより好ましい態様では、抵抗体の寿命を延長するため、耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分は、インク組成物の0.5~3重量%である。

30

【0038】

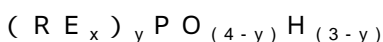
方法の他の好ましい実施態様に於いて、上述のインクジェットインク組成物の少なくとも1つの耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分は、リン酸エステルを含有する。

【0039】

方法のより好ましい実施態様では、リン酸エステルは次の構造を有する：

40

【化2】



式中、Rは少なくとも8個の炭素を有する分枝炭化水素、非分枝炭化水素、又は過フルオロ化炭化水素であり；Eはエトキシ基(-CH₂CH₂O-)であり；xは0か又は0より大きい整数であり；及びyは1~3の整数である。

【0040】

方法のさらに別の好ましい実施態様では、抵抗体表面の外側層を被覆する耐火性金属又は貴金属は、タンタルである。

【0041】

方法の他の好ましい実施態様に於いて、インクジェットペンは、1~10ピコリットルとい

50

う最小の液滴容積の範囲を有する。方法の別のより好ましい態様では、インクジェットペンは、3～6ピコリットルという最小の液滴容積の範囲を有する。

【0042】

方法のさらに他の好ましい実施態様では、インクジェットペンは、交換することなく、少なくとも5千万回噴射させることができ、より好ましい態様では、インクジェットペンは、交換することなく少なくとも1億回噴射させることができる。別の好ましい態様では、インクジェットペンのインクは、再充填することができる。

【0043】

方法のさらに別の好ましい実施態様では、少なくとも1つの着色剤は、染料と顔料とから成る群から選択される。

【0044】

方法のさらに他の実施態様では、水性ビヒクルは、さらに少なくとも1つのキレート化剤を含み、より好ましい態様では、少なくとも1つのキレート化剤は、インク組成物の0.1～1重量%である。

【0045】

方法の別のより好ましい実施態様では、少なくとも1つのキレート化剤は、単純金属キレート化剤と有機金属キレート化剤とから成る群から選択される。最も好ましい実施態様では、単純金属キレート化剤は、EDTA、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキササン四酢酸(CDTA)、(エチレンジオキシ)ジエチレンジニトリロ四酢酸(EGTA)、マロン酸、及びサリチル酸から成る群から選択される。別の最も好ましい実施態様では、有機金属キレート化剤は、2,6-ピリジンジカルボン酸、1,2-ピリジルアゾ-2-ナフトール及びピロカテコールバイオレットから成る群から選択される。

【0046】

本明細書における濃度は、全て、別途指定されない限り、全インク組成物の重量パーセントである。全ての成分の純度は、インクジェットインクとして通常の商用に供されるものである。

【0047】

界面活性剤

本発明の実施に適切に用いられる界面活性剤には、アニオン性及びノニオン性界面活性剤がある。アニオン性界面活性剤の例としては：スルホコハク酸塩(CYTECから入手可能なAerosol OT、A196；AY及びGP)及びスルホン酸塩(CYTECから入手可能なAerosol DPOS-45、OS；WITCOから入手可能なWitconate C-50H；DOWから入手可能なDowfax 8390)などのスルホン酸塩界面活性剤；及びフルオロ界面活性剤(3Mから入手可能なFluorad FC99C)がある。ノニオン性界面活性剤の例としては：フルオロ界面活性剤(3Mから入手可能なFluorad FC170C)；アルコキシラート界面活性剤(Union Carbideから入手可能なTergitolシリーズ15S-5、15S-7、及び15S-9)；及び有機シリコーン界面活性剤(WITCOから入手可能なSilwet L-77及びL-76-9)がある。これらの界面活性剤は、普通紙及び写真ベース光沢紙などの特種媒体上で優れた画像品質を得るのに必要なドット展開を提供する。

【0048】

着色剤

本発明によって作成されたインクは、少なくとも1つの着色剤、好ましくは、少なくとも1つの染料を含有する。従来の組成物及び本発明の組成物に於いて、ビヒクルへの染料の添加量は、選択される機能のひとつとなる傾向があり、染料のビヒクル中への溶解度、及び色の強度に大きく左右される。典型的な染料の量は、インク組成物の約0.1重量%と約10重量%の間であり、好ましくは、約0.1重量%と5重量%の間である。本発明の組成物に於いて、染料は、インクジェットプリンタ用のインクに使用される染料であればどれを用いてもよいが、ブラックよりむしろ着色染料が好ましい。適当な染料の実例としては、Direct Blue 199(Projet Cyan SpecialとしてAveciaから入手可能)、Acid Blue 9；Direct Red 9、Direct Red 277、Magenta 377(スイス国フリブールCH-1700リュ・ド・ランダ

10

20

30

40

50

ストリ所在のIlford Agから入手可能)、Acid Yellow 23、Direct Yellow 132、Direct Yellow 86、Yellow 104(Ilford AG)、Direct Yellow 4(BASF)、Yellow PJY H-3RNA(Avecia)、及びDirect Yellow 50(Avecia)がある。より好ましくは、Direct Blue 199、Magenta 377及びIlfor Yellow 104を、シアン、マゼンタ、及びイエローの着色剤として用いる。好ましい実施態様において、本発明は染料ベースのインクを扱っているが、顔料ベースのインクに対しても界面活性リン酸エステルの添加により利益がもたらされるであろう。

【0049】

その他の成分

本発明のインクは、インクジェットインクの調合においてよく知られているような、緩衝剤、金属キレート化剤、及び殺生物剤などの成分を任意に含有してもよい。

10

【0050】

緩衝剤

本発明の実施に際してpHを調整するために任意に使用される緩衝剤は、有機ベースの生物学的緩衝剤か又は無機緩衝剤であってよく、好ましくは、有機ベースのものである。さらに、使用される緩衝剤は、本発明を実施する際には、約3～約9、好ましくは約4～約6、最も好ましくは約4～約5の範囲のpHをもたらしすべきである。好ましく使用される緩衝剤の例としては、Aldrich Chemical(ウィスコンシン州ミルウォーキー)などの会社から入手可能な、コハク酸、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、4-モルホリンエタンスルホン酸(MES)、及び4-モルホリンプロパンスルホン酸(MOPS)がある。最も好ましくは、本発明の実施に際してコハク酸が使用される。

20

【0051】

本発明のインクは、任意に0～約1.5重量%の緩衝剤を含む。より好ましくは、インクは、0.1～約0.5重量%の緩衝剤を含有し、約0.1～約0.3重量%の濃度が最も好ましい。

【0052】

金属キレート化剤

本発明の実施に際して任意に用いられる金属キレート化剤は、インクに存在し得る遷移金属のカチオンを結合するのに使用される。好ましく用いられる金属キレート剤の例としては：EDTA、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸(CDTA)、(エチレンジオキシ)ジエチレンジニトリロ四酢酸(EGTA)、マロン酸、サリチル酸又は遷移金属のカチオンを結合することができるその他のキレート化剤がある。より好ましくは、EDTA、及びDTPA、そして最も好ましくは、本発明の実施に際してジナトリウム塩(disodium salt)の形のEDTAが使用される。

30

【0053】

本発明のインクは、任意に0～約1.5重量%の金属キレート化剤を含む。より好ましくは、インクは、0.1～約0.5重量%の金属キレート化剤を含有し、最も好ましいのは、約0.1～約0.3重量%の濃度である。

【0054】

有機スズキレート化剤

本発明の実施に際して任意に使用される有機スズキレート化剤は、インク中に滲出し得る有機スズ化合物を結合するのに使用する。好ましく使用される有機スズキレート化剤の例としては：2,6-ピリジンジカルボン酸、1,2-ピリジリアゾ-2-ナフトール及びピロカテコールバイオレット及び有機スズ化合物を結合できるその他のキレート化剤がある。最も好ましくは、2,6-ピリジンジカルボン酸を本発明の実施に際して用いる。

40

【0055】

殺生物剤

Huls America(ニュージャージー州ピスカタウェイ)から入手可能な、Nuosept 95; Zeneca(デラウェア州ウィルミントン)から入手可能な、Proxel GXL; 及びUnion Carbide Company(ニュージャージー州バウンドブロッック)からUcarcide 250という商品名を付して市販されている、グルタルアルデヒドがある。Proxel GXLは、好ましい殺生物剤である。

50

【 0 0 5 6 】

本発明のインクは、任意に 0 ~ 約1.5重量%の殺生物剤を含む。より好ましくは、インクは、0.1 ~ 約0.5重量%%の殺生物剤を含有し、最も好ましいのは、約0.1 ~ 約0.3重量%の濃度である。

【 0 0 5 7 】

本発明のインク調合物は、特に写真ベース光沢紙を使用する時に、優れたカラー対カラーブリードの軽減を維持しながらドット量を増大するために、サーマルインクジェット印刷における利用が見出されるものと期待される。

【 0 0 5 8 】

【実施例】

10

実施例 1

次の成分を含む対照用（コントロール）インクを準備した：1%のDowfax 8390；1.88%の2-エチル-2-ヒドロキシメチル 1,3-ジプロピレングリコール（EHPD）；6.13% M 008-AR52 Na Salt；8.33% 1,5-ペンタンジオール(96%)；8.84% 2-ピロリジノン；47.2% S175517 PTD 19/120；1.87%コハク酸；0.94% Tergitol 15-S-5 Nonionic；0.56% Tergitol 15-S-7 Nonionic；及び残余の水。

【 0 0 5 9 】

表1に従って一連のインクを準備した。全てのインク及びコントロールは、さらに、選択したインクカラーに特有の色相を有する約0.1重量% ~ 約5重量%の着色剤を含有した。

【 0 0 6 0 】

20

【表1】

表 1

インクID	水性ビヒクル添加剤	添加剤重量%
761 コントロール (C)	Dawfax(登録商標)8390 ; EHPD ; MOO8-AR52 Na Salt ; 1,5-ペンタゾール 96% ; 2-ピロリジン ; SI75517 PTD 19/120 ; ユニオン酸 ; Tergitol (登録商標) 15-S-5 Nonionic ; Tergitol (登録商標) 15-S-7 Nonionic	1.0% ; 1.9% ; 6.1% ; 8.3% ; 8.8% ; 47% ; 1.9% ; 0.94% ; 0.56%
762	C+EDTA	0.10%
763	C+リン酸エステル界面活性剤	3.0%
764	C+ポリリン酸塩	0.12%
765	C+EDTA+ポリリン酸塩	0.10% ; 0.12%
766	C+EDTA+リン酸エステル界面活性剤	0.10% ; 3.0%
767	C+リン酸エステル界面活性剤+ポリリン酸塩	3.0% ; 0.12%
768	C+リン酸エステル界面活性剤+ポリリン酸塩+EDTA	3.0% ; 0.12% ; 0.10%

【 0 0 6 1 】

実施例 2

Ink ID # 761 (コントロール) を使って 2.7 n g インクジェットペン (30% エネルギー過剰 (OE) に於いて 2.7 n g 液滴重量) でターンオンエネルギー (Turn-On Energy (TOE)) 曲線を測定した。図 1 は、初期 (ペンが新しい時)、ノズル当たり 1 億回の滴下後 (100 Million Drops Per Nozzle)、及び 200MDPN 後 (ノズル当たり 2 億回の滴下後) のペンの TOE 曲線を示す。ペンは、2 n g をちょうど超えた辺りの液滴重量を示す初期カーブから、液滴重量

10

20

30

40

50

がほぼ 1 n g を示す 100M (1 億回) カーブ及び 200M (2 億回) カーブまで、その寿命に渡る液滴重量損失を示している。

【 0 0 6 2 】

実施例 3

Ink ID # 762 (コントロール + E D T A) を使って 2.7 n g インクジェットペン (30 %OE に於いて 2.7 n g の液滴重量) でターンオンエネルギー (TOE)) 曲線を測定した。図 2 は、初期 (ペンが新しい時)、ノズル当たり 1 億回の滴下後 (100 Million Drops Per Nozzle)、及び 200MDPN 後 (ノズル当たり 2 億回の滴下後) のペンの TOE 曲線を示す。ペンは、2 n g をちょうど超えた辺りの液滴重量を示す初期カーブから、液滴重量がほぼ 1 n g 辺りである 100M (1 億回) カーブ及び 200M (2 億回) カーブまで、その寿命に渡る液滴重量損失を示している。

10

【 0 0 6 3 】

実施例 4

Ink ID # 763 (コントロール + リン酸エステル界面活性剤) を使って 2.7 n g インクジェットペン (30 %OE に於いて 2.7 n g の液滴重量) でターンオンエネルギー (TOE)) 曲線を測定した。図 2 は、初期 (ペンが新しい時)、ノズル当たり 1 億回の滴下後 (100 Million Drops Per Nozzle)、及び 200MDPN 後 (ノズル当たり 2 億回の滴下後) のペンの TOE 曲線を示す。ペンは、2 n g を下回る液滴重量を示す初期カーブ、液滴重量が 2 n g を超える 100M (1 億回) カーブ及び液滴重量が 2 n g を僅かに下回る 200M (2 億回) カーブを示している。

20

【 0 0 6 4 】

実施例 5

Ink ID # 764 (コントロール + ポリリン酸塩) を使って 2.7 n g インクジェットペン (30 %OE に於いて 2.7 n g の液滴重量) でターンオンエネルギー (TOE)) 曲線を測定した。図 2 は、初期 (ペンが新しい時)、ノズル当たり 1 億回の滴下後 (100 Million Drops Per Nozzle)、及び 200MDPN 後 (ノズル当たり 2 億回の滴下後) のペンの TOE 曲線を示す。ペンは、2 n g をちょうど超える液滴重量を示す初期カーブ、液滴重量がほぼ 1 n g 辺りである 100M (1 億回) カーブ及び 200M (2 億回) カーブを示している。

【 0 0 6 5 】

実施例 6

Ink ID # 765 (コントロール + E D T A + ポリリン酸塩) を使って 2.7 n g インクジェットペン (30 %OE に於いて 2.7 n g の液滴重量) でターンオンエネルギー (TOE)) 曲線を測定した。図 5 は、初期 (ペンが新しい時)、ノズル当たり 1 億回の滴下後 (100 Million Drops Per Nozzle)、及び 200MDPN 後 (ノズル当たり 2 億回の滴下後) のペンの TOE 曲線を示す。ペンは、2 n g 辺りの液滴重量を示す、初期カーブ、100M (1 億回) カーブ及び 200M (2 億回) カーブを示している。

30

【 0 0 6 6 】

実施例 7

Ink ID # 766 (コントロール + E D T A + リン酸エステル界面活性剤) を使って 2.7 n g インクジェットペン (30 %OE に於いて 2.7 n g の液滴重量) でターンオンエネルギー (TOE)) 曲線を測定した。図 6 は、初期 (ペンが新しい時)、ノズル当たり 1 億回の滴下後 (100 Million Drops Per Nozzle)、及び 200MDPN 後 (ノズル当たり 2 億回の滴下後) のペンの TOE 曲線を示す。ペンは、2 n g 辺りの液滴重量を示す、初期カーブ、100M カーブ及び 200M カーブを示している。

40

【 0 0 6 7 】

実施例 8

Ink ID # 767 (コントロール + リン酸エステル界面活性剤 + ポリリン酸塩) を使って 2.7 n g インクジェットペン (30 %OE に於いて 2.7 n g の液滴重量) でターンオンエネルギー (TOE)) 曲線を測定した。図 7 は、初期 (ペンが新しい時)、ノズル当たり 1 億回の滴下後 (100 Million Drops Per Nozzle)、及び 200MDPN 後 (ノズル当たり 2 億回の滴下後) のペン

50

のTOE曲線を示す。ペンは、2 n g 辺りの液滴重量を示す、初期カーブ、100Mカーブ及び200Mカーブを示している。

【0068】

実施例 9

Ink ID # 768 (コントロール + リン酸エステル界面活性剤 + ポリリン酸塩 + EDTA) を使って2.7 n g インクジェットペン (30%OEに於いて2.7 n g の液滴重量) でターンオンエネルギー (TOE) 曲線を測定した。図 8 は、初期 (ペンが新しい時)、ノズル当たり 1 億回の滴下後 (100 Million Drops Per Nozzle)、及び200MDPN後 (ノズル当たり 2 億回の滴下後) のペンのTOE曲線を示す。ペンは、2 n g 辺りの液滴重量を示す、初期カーブ、100Mカーブ及び200Mカーブを示している。

10

【0069】

実施例 10

0.10% EDTA の添加によって、2 ~ 3 ppm のオーダーで過剰クロムを含む不良ロット HR 4 C におけるコゲーション問題が事実上ほとんど取り除かれた。EDTA の添加は、一般に、数種の遷移金属に対するインクの耐性に役立つはずであろう。HR 4 C は、シアン染料に加えて (代表的な非限定的態様例において) 次の成分を含有するインクである: 4.00% コハク酸; 2.50% Mackam OCT50 (McIntyre Group Limited Corp. の登録商標); 0.50% リン酸エステル界面活性剤 N-3 Acid; 0.50% Tergitol 15-S-5 (Union Carbide Chemicals and Plastics Company の登録商標); 10.19% ペンタンジオール; 9.56% 2-ピロリドン; 4.25% テトラエチレングリコール; 及び残余の水。HR 4 C は、EDTA 等の、金属キレート化剤を含まない。あらかじめ、HR 4 C の特定ロットにおける異常なコゲーションは、染料濃縮物における過剰クロムが原因であることが突き止められていた。インク中のクロムの正味含量は 2 ~ 3 ppm であった。染料合成に使用された触媒がクロムの発生源であった。

20

【0070】

金属に対してコゲーションが感応性であるため、自由金属の濃度は、インク中で制限されなければならない。しかし、金属濃度を制限するためのインクの純度に対する厳しい仕様は、不注意な汚染を受けないよう、ペン充填装置 (例えば、金属取付具の腐食による) 及びペン内部の腐食から防護するのが困難であるという理由から、製造コストを増加させるであろう。

30

【0071】

インクの金属耐性を増大させる意図により、"不良"ロット HR 4 C に0.10% EDTA を添加する。インク中に意図的に汚染を加える (即ち "スパイキング" (spiking)) というよりはむしろ、"不良"ロットにおけるクロム汚染は、実際のインク製造上の品質の 1 つを意味する。実験の結果は、EDTA が、"不良"シアンロットについて、コゲーション抑制に劇的に役立つことを示している。EDTA 無しの場合、液滴速度は、少ない回数の噴射で急激に落ちた。EDTA 有りの場合、液滴速度は比較的一定であり、コゲーションによって減速されなかった。コガは、4 つの異なったペンを使って200million (2 億) 滴まで噴射された抵抗体において事実上ほとんど取り除かれる (図 9 参照)。対照的に、EDTA を含まない、コントロールペンには深刻なコガが形成された (図 10 参照)。図 11 は、EDTA 無しの場合の HR 4 C が200million (2 億) 滴噴射された抵抗体の写真である。図 12 は、0.10% EDTA 有りの場合の HR 4 C が200million (2 億) 滴噴射された抵抗体の写真である。

40

【0072】

実施例 11

スパイキング実験は、調合の際、あるいはインク製造により残された、又はペン及びインク供給品中の腐食生成物として生じた不純物として加えられ得る、様々な金属の感度を決定するのに有用である。ペンの寿命に渡る液滴重量の損失は、用紙上の液滴配置の精度を減少させ、従って印刷品質を低下させる。それ故、液滴速度の均一性は、潜在的な印刷品質の尺度として使用することができる。金属の感度を定量化するために、金属スパイクさ

50

れた(metal spiked) H R 4 M インクにより、50、100及び200MDPN (ノズル当たりそれぞれ 5 千万回、1 億回及び 2 億回) 噴射した抵抗体に関する平均液滴速度データに、線形回帰を適用した。H R 4 M は、マゼンタ染料に加えて次の成分を(代表的、非限定的態様例に於いて)含有するインクである：5.00%コハク酸；2.50%Mackam OCT50(登録商標)；0.50%リン酸エステル界面活性剤 N-3 Acid；0.50%Tergitol 15-S-5(登録商標)；9.6%ペンタンジオール；7.00%2-ピロリドン；2.50%テトラエチレングリコール；及び残余の水。H R 4 M は、E D T A などの金属キレート化剤を含んでいない。1 m / s の速度低下は、次の金属濃度において予測される：0.2 p p m C r、1.3 p p m A l、及び2.5 p p m F e。それ故、金属耐性は低く、インクへのキレート化剤の添加が重要となる。これらの実験において、0.10%でのNa₂E D T A も又、アルミニウムと鉄の両方を制御すること

10

【0073】

アルミニウム、クロム及び鉄(III)の硝酸塩を使ってH R 4 M をスパイクした。1つのインクについては、0.10%のジナトリウムE D T A の基準量をインクに添加して、アルミニウムイオン及び鉄イオンをキレート化した。液滴数を増やした別の組の抵抗体の噴射後に、液滴速度を測定してペン性能を定量化した。ペンは、30%オーバーのエネルギーで駆動させた。

【0074】

データの集計に役立つよう、ノズル当たり5千万回、1億回及び2億回(50、100及び200MDPN)での速度データについて平均速度を算出した。(図13参照)。“線量応答”(dose-response)の量は、コントロールペンの速度の平均値においてy切片を固定した線形回帰によって計算した。液滴速度に1 m / s の低下が存在する場合、およそ0.2 p p m C r、1.3 p p m A l 及び2.5 p p m F e は耐え得る。

20

【0075】

クロムは、明らかにより強力な効果を有しており、且つ液滴速度の可変性において著しい増加を生ずる。また、グラフに於いて、3.3 p p m A l 及び4 p p m F e を含む0.10% E D T A を使ったペンに関する速度データが示されている。あるペンは低い液滴速度を有するが、これは金属効果というよりペンの種類によるものであり得る。E D T A 又はその他のキレート化剤を含有するインクでは、コゲーション効果が見いだされる以前の金属耐性は、金属キレート化剤無しのインクと比較してよりずっと優れている。

30

【0076】

実施例 1 2

H R 5 Y は、主に0.10% E D T A の添加によってH R 4 Y から区別される。H R 4 Y は、イエロー染料に加えて次の成分を(代表的な非限定的態様例に於いて)含有するインクである：3.03%コハク酸；2.50%Mackam(登録商標)OCT50；0.50%リン酸エステル界面活性剤 N-3 Acid；0.73%Tergitol(登録商標)15-S-5；5.92%ペンタンジオール；9.56%2-ピロリドン；3.25%テトラエチレングリコール；及び残余の水。H R 4 Y は、E D T A などの金属キレート化剤を含まない。H R 4 Y インクによるペンノズルの目詰まりは、鉄-リン酸エステル界面活性剤の塩から成る“粘着質の沈殿物”に起因するものである。実験結果は、もし金属の消化に十分な時間があれば、E D T A が鉄の沈殿効果を比較的高いスパイキングレベルで顕著に低減させることを示す。粘着質の沈殿物がペン中で生成するのにある程度の時間を要すると仮定すれば、自由金属のE D T A キレート化は、自由金属と界面活性リン酸エステルとの沈殿反応に匹敵する可能性がある。

40

【0077】

【表 2】

表 2

サンプル	インク	Fe (ppm)
4062-6-2	HR 4 Y	10
4062-6-3	HR 4 Y	30
4062-6-4	HR 5 Y	10
4062-6-5	HR 5 Y	30

【 0 0 7 8 】

ガラス試験管中のインクサンプルに $\sim 1\% \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 塩溶液を加えて最初にサンプルを作成した。全てのサンプルに於いて、溶液をインクへと滴下するとすぐに沈殿物が形成され、混合後もそれは持続した。4時間後、4062-6-4サンプルは、ほとんど透明になった；比較的大きい粒子のみが残った状態でバックグラウンドの濁りは消滅した。4062-6-5はこの時点では未だ濁っていたが、4062-6-3サンプルよりは少なかった。

10

【 0 0 7 9 】

10日後、4062-6-4及び4062-6-5サンプルは、幾分透明であった。選択されたサンプルを、10ml シリンジに取り付けられた $0.2\mu\text{m}$ の細孔径シリンジフィルターを通してろ過した。4062-6-2サンプルのろ過に於いて、フィルターが塞がるまでに、 $\sim 2\text{ml}$ だけ、加圧によってフィルターを通過させることができた。このフィルターに水を通過させるには、フィルターの孔が粘着質の沈殿物によって不可逆的に塞がれたため、かなり抵抗があった。4062-6-4及び-5の両サンプルは、フィルターを通過させるのに幾分抵抗があり、より多量にスパイクされたサンプルの場合はより大きい抵抗があった。このフィルターに水を通過させるには、ほとんど抵抗はなく、孔が粘着質の沈殿物で塞がれなかったことを示している。ろ過の結果は、自由金属イオンが界面活性リン酸エステルと共に沈殿するというマイナス効果と、EDTAによる自由金属イオンのキレート化によりこの沈殿を排除することが可能であることを証明している。

20

【 0 0 8 0 】

実施例 1 3

HR 4 Y インク及び HR 5 Y インク中の界面活性リン酸エステル（特に、リン酸エステル界面活性剤 N-3 Acidである場合）は、自由金属イオン、特に、アルミニウム、鉄又は組合せたものと結合すると粘着質の沈殿物を形成する。HR 5 Y 中の EDTA 金属キレート化剤（HR 4 Y は EDTA を含有しない）は、金属イオンと結合して粘着質の沈殿物が形成するのを防ぐ。

30

【 0 0 8 1 】

水に溶解した鉄及びアルミニウムの硝酸塩溶液（それぞれ、1.0% 及び 1.4%）を調製し、ネジキャップ付き試験管中の秤量された2種類のインクに加えた。相対量を以下に示す。“A”サンプルはHR 4 Y であり、“B”サンプルはHR 5 Y である。金属の EDTA 及びリン酸エステル界面活性剤に対するモル比も又示す。何れの場合に於いても、金属のモル数は、EDTA のモル数を超えなかった。カルシウムでのスパイクは、高濃度（ $> 100\text{ppm}$ ）のものが使用されない限り沈殿物は生成されず、この場合の沈殿物は、界面活性リン酸塩というよりは、主として、染料のカルシウム塩である。9 A 及び B サンプルは、目視観察用のコントロールを得るためにスパイクしなかった。

40

【 0 0 8 2 】

【 表 3 】

表3

4033-174-XX	Fe ppm 当量	EDTA に対する Fe の比	リン酸エステル界面活性剤に対する Fe の比
3A	18		0.03
3B	18	0.09	0.03
4A	35		0.06
4B	36	0.19	0.06
5A	72		0.12
5B	75	0.39	0.13
	Al ppm 当量	EDTA に対する Al の比	リン酸エステル界面活性剤に対する Al の比
6A	8		0.03
6B	11	0.12	0.03
7A	19		0.06
7B	20	0.21	0.06
8A	40		0.13
8B	36	0.39	0.12
9A			
9B			

【0083】

ピペットを用いて金属溶液を試験管中のインクに加えた。混合前に於いてはの最上部が高濃度であるため、沈殿物は全てのサンプルで形成された。サンプルを平衡状態となるのを助け、金属イオンを沈殿物からEDTA錯体へと変換させるためにサンプルを一晩熟成させた。熟成後、HR4Yの全て("A"サンプル)は、添加された金属の量に比例して、様々な量の曇り又は沈殿物を有するようになった。調合に際して0.10%EDTAを含有するHR5Yの全ては、添加金属無しの9Bコントロールサンプルと区別できなかった。従っ

10

20

30

40

50

て、HR5Yは、Fe及びAl金属不純物に対してはるかに強い耐性がある。

【0084】

実施例14

ある一定の条件下に於いて、界面活性リン酸エステルは、インク中にEDTA金属キレート化剤が存在するにも関わらず、インクジェットペンのノズルを塞ぐ沈殿物を形成する。ノズルの目詰まりを引き起こす沈殿物を、フーリエ変換赤外(FTIR)顕微鏡によって特徴付け、リン酸エステル界面活性剤N-3 Acid、HR5Yインク中の界面活性リン酸エステル、の特徴を示す"指紋"であるスペクトルを得た。沈殿物は、粘性油の様相を呈し、且つリン酸塩とスズを含むことが判明した。沈殿物は、界面活性リン酸エステルと、重合触媒としてノズルテープの接着剤に配合されるジラウリン酸ジオクチルスズとの間の相互作用として見られた。

10

【0085】

ジラウリン酸ジブチルスズをHR5Yにスパイクすることで、粘性油様沈殿物のIRスペクトルの本質的な特徴が再生される。反応を促進するため、スパイクしたサンプル(0.16%ジラウリン酸ジブチルスズ)をねじキャップ付き試験管中で90℃で二日間加熱した。最初、油状の外観を有するジラウリン酸ジブチルスズがインクの最上面に浮かんた。加熱後、油状の物質が試験管の底部に見られた。"油"を管の底部に付着させた状態でインクを試験管から注ぎ出した。サンプルを数回水洗し、IR分析用のシリコンウェハへ移した。

【0086】

図14のスペクトルに示されるように、ヘテロ原子伸縮領域($\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 以下)では、底部"油"のスペクトルは、ペンで見られ、且つ界面活性リン酸エステル界面活性剤と、ノズル接着剤から溶脱したジラウリン酸ジオクチルスズ触媒との反応によって形成された、粘性油様の沈殿物と相応に合致することを示した。粘性油様の沈殿物に見られない 1710 cm^{-1} 及び 1600 cm^{-1} 近辺の追加のピークは、未反応スパイクング材料由来のジラウリン酸ジブチルスズ不純物のピークと形状及び位置ともに於いて十分な合致を示した。

20

【0087】

図14に示されたスペクトルではそれ程明瞭ではないが、 CH_2 の伸縮強度は、スパイクによって作られた(spike-created)サンプルのスペクトルと比較して、テープとインクの相互作用で生じた粘性油様の沈殿物におけるスペクトル中の方が比較的強力である。より長い炭化水素の置換は、ジラウリン酸ジブチルスズのものと比較して、ジラウリン酸ジオクチルスズの炭化水素伸縮強度の差異と一致している。

30

【0088】

実施例15

粘性油様の沈殿物は、テープ中のジラウリン酸ジオクチルスズ触媒と、コゲーション防止をもたらすためにインクへ添加された界面活性リン酸エステルとの間の沈殿反応に起因する。有機スズ用のキレート化剤は、沈殿及びノズルの閉塞を防ぐことができる。有機スズ用のキレート化剤を、ジラウリン酸ジブチルスズでスパイクされたインクを用いて試験管実験によりテストした。粘性油様の沈殿物の生成を防止するためには、キレート化剤は、有機スズ及び界面活性リン酸エステルと強力に結合しなければならない。2,6-ピリジンジカルボン酸は、有機スズに対する有効なキレート化剤であることが見出された。付加EDTA、即ち、HR5Yインク中のすでに形成されたキレート化合物は、有機スズに対して何ら有益な効果を示さなかった。

40

【0089】

HR5Y中に粘性油様沈殿物を生じる反応は、40℃程の低温度に於いて加速保存寿命条件下で生起する。粘性油様沈殿物の幾らかは、始動時のペンの最初の使用中にペンから噴出させることができる。しかし、幾つかのノズルは目詰まりしたままである。接着剤に有機スズ触媒を含まない交換用テープは、現行のノズルテープと同じ材料特性の均衡を有さないかも知れない。界面活性リン酸エステルの添加剤は、コゲーションを防ぎ且つ抵抗体の寿命を延長させるために必要である。

【0090】

50

リン酸エステル界面活性剤を除去せずに又はテープを交換せずに粘性油様沈殿物の欠点を除去するための1つの解法は、リン酸エステル界面活性剤より有機スズとより強力に結合するキレート化剤の添加である。EDTAは、HR5インクに既に添加されている。スズは、スズ塩ではない有機物の形態であるため、そのアルキル基がEDTAの多座配位結合と立体的に干渉するという理由から推定して、EDTAは有効なキレート化剤ではない。有機スズのための特別な補助的キレート化剤をインクに添加しなければならないであろう。候補としては、有機スズへの結合がエントロピーペナルティが少なく且つ共有的に付着されたアルキル鎖間のスズに対して固着し得る、剛性な環構造のものが含まれる。

【0091】

キレート化をテストするため、テープに配合されていると報告されているジラウリン酸ジ

10

オクチルスズの代わりにジラウリン酸ジブチルスズを使用した。ジブチルスズ型は、スパイク実験に適した合理的な置換物であり、且つ非常に類似した反応化学を示すことが予測される。

【0092】

HR5Yインク中で~0.2%のジラウリン酸ジブチルスズを準備した。スパイクインクを磁気攪拌器を用いて強く混合した。秤量した量の潜在的なキレート化剤(又は分散補助剤)を蓋付き試験管に加えた。次いで、インクを試験管毎に分けて、90°のオープン中に一晩置いた。翌日のサンプルを光源の前で管を観察することにより評価した。

【0093】

化学量論的濃度をかなり上回るジナトリウムEDTAの添加は、粘性油様の沈殿物生成に何ら効果が無く、EDTAが有機スズに対しては適切なキレート化剤ではないことが確認された。2,6-ピリジンジカルボン酸(ジピコリン酸)は、有機スズのキレート化に十分作用したが、2,6-ピリジンジカルボン酸-ジブチルスズ錯体は、室温に於いて制限された溶解度を有する。このキレート化剤を含む試験管をオープンから出した時、インクはわずかな粘性油様の沈殿物もなく完全に透明であった。しかし、室温まで冷やした後、ほぼ1時間でインクは曇り状態になり、微細な白色沈殿物が管の底部に沈殿した。同量の有機スズを含んでいるが様々な異なる量のキレート化剤を加えた一連の試験管において、沈殿物の量は概ね一定であったが、このことは、沈殿物が、非溶解のキレート化剤ではなく、有機スズ-2,6-ピリジンジカルボン酸錯体であることを示唆している。インクのろ液をIR分光法で特徴付け、開始点に於けるキレート化剤材料と比較した(図15及び16参照)。

20

ろ液のIRスペクトルは、2,6-ピリジンジカルボン酸の塩のように見える。また、ラウリン酸副生成物の沈殿も考えられたが、これは、沈殿物のIRスペクトルとは一致しない。

30

【0094】

有機スズとの錯体の沈殿は、問題となり得るか又はなり得ない。0.2%という低さのジラウリン酸ジブチルスズの添加は、90°に於いてさえその溶解度を十分に上回っている。テープ中のジラウリン酸ジオクチルスズに関しては、その溶解度はなお一層低いことが予想される。40ppm未満又は一層少ない量のキレート化剤の添加は、粘性油様の沈殿物問題を除去するのに十分である可能性がある。

【0095】

興味深いのは近い構造を有するキレート化剤は有効でなかったということである(図17参照)。アミノ二酢酸は、粘性油様の沈殿物を除去しなかった。恐らく、2,6-ピリジンジカルボン酸の場合、剛性な芳香族環に付着されたカルボン酸塩基を有することが、有機スズのキレート化のエントロピーペナルティのある程度を減ずるのであろう。カルボン酸塩基を1つだけ有するピコリン酸も作用しなかったが、これは、多座配位が、2,6-ピリジンジカルボン酸のより強いキレート化能力において重要であることを示唆している。

40

【0096】

芳香族環の一方の側に酸及びアミン基をもつキレート化剤は、タンタル表面上で潜在的に極めて表面反応性であり、キレート化剤が、タンタルを食刻し去ることによって抵抗体の活力状態に強力な効果を及ぼし得るものと考えられる。簡単なチェックとして、様々な量の2,6-ピリジンジカルボン酸を有するHR5Yインクは、液滴速度に関しては何ら効果が

50

無く；1070 p p mまでの濃度でさえ；液滴速度の挙動は、その大部分でコントロールと同じである。1070 p p mまでのキレート化剤を含むインクでペンをノズル当り2億回噴射後でさえ、タンタル抵抗体被覆が高濃度のキレート化剤によって侵食されている形跡はなかった。

【0097】

試薬、1,2-ピリジリアゾ-2-ナフトールは、有機スズとの反応後に薄い黄色から深紅に変わる"金属化する"(metallizing)染料である。この染料は、インク中では十分な溶解度を示さず、極く限られた量で 사용되는場合を除いて、その色が原因で適切なキレート化剤とならないであろう。別の金属化する染料、ピロカテコールバイオレットもまた、界面活性リン酸エステルが存在下で有機スズをキレート化し得る。

【0098】

実施例16

粘性油様の沈殿物は、ノズルテープ中のジラウリン酸ジオクチルスズとHR5Yインク中の界面活性リン酸エステルとの間の沈殿反応によるものである。2,6-ピリジンジカルボン酸などの有機スズに対するキレート化剤は、この沈殿とノズル閉塞を防止することができる。

【0099】

HR5Yインクに異なる量の有機スズキレート化剤を添加して、3ロットのインクを作製した。ロット1は、有機スズキレート化剤の添加のないコントロールインクであった。ロット2及びロット3は、それぞれ、20及び40 p p mの2,6-ピリジンジカルボン酸有機スズキレート化剤がインクに添加されたものであった。ペンにその異なるインクを充填し、接着剤にジラウリン酸ジオクチルスズを含むノズルテープを使ってテープを貼った。そのペンを空気不透過性のバッグの中に入れ、ノズルを60のオープンで2週間保管した。高温保管は、高速化された反応時間によりペンの長期間エージングをシミュレートするものである。オープンから取り出し、噴射されないノズルを有するペンを検出するために、ペンでプリントした。噴射されないノズルを有するペンは、ノズル当り190,000滴プリントさせ、プリント中に詰まりが除去されなかった、噴射されないノズルについて2回目の調査を行った。

【0100】

ロット1のインクを充填したコントロール用のペンセット(全部で34個のペン)は、光学顕微鏡下で粘性油様沈殿物の様相を呈する汚染に起因するノズルアウトのペンは2つであった。全部で5つのノズルが影響を受けた。それらペンのうちの1つから採取した沈殿物のFTIRスペクトルは、テープ中のジラウリン酸ジオクチルスズと、界面活性リン酸エステルとの間の沈殿反応から生成された粘性油様沈殿物のスペクトルと一致した。

【0101】

20 p p mの2,6-ピリジンジカルボン酸を含むロット2のインクを充填した2番目のペンセット(全部で35個のペン)は、いずれも粘性油様の沈殿物の影響がなかった。1つのペンのノズルの1つだけが目詰まりした。影響のあったノズルは、通常のプリンタ装置の通常の使用で詰まりを除去できるような気泡によってブロックされたことが確認された。

【0102】

40 p p mの2,6-ピリジンジカルボン酸から成るロット3のインクで充填した3番目のペンセット(全部で35個のペン)は、粘性油様の沈殿物によって影響されたペンは1つもなかった。1つのペンにおいて、固形物質で目詰まりしたノズルが1本あった。FTIR分析によって、この固形物質は、ジオクチルスズと2,6-ピリジンジカルボン酸有機スズキレート化剤との有機スズキレート化剤錯体の沈殿物であることが確認された。

【0103】

40及び30 p p mの2,6-ピリジンジカルボン酸有機スズキレート化剤の添加によって、粘性油様の沈殿物の生成を完全に排除することができる。ノズルをブロックし得る固形物質は、キレート化錯体の沈殿によって形成される。より溶解性を有する有機スズ-キレート化剤錯体を形成する有機スズキレート化剤の使用、あるいは、有機スズキレート化剤と有機

10

20

30

40

50

スズとの反応速度を低減して、溶解限度に達する前にノズルチャネルから離れた位置で全部のインク中へ拡散するための時間を与えるよう、少濃度の有機スズキレート化剤の使用により、有機スズキレート化剤錯体の沈殿は防止、又は最小限に留めることができる。

【 0 1 0 4 】

実施例 1 7

サーマルインクジェットペンの抵抗体の寿命に及ぼすリン酸エステル効果の効果をテストするために、100個のペンには、3%リン酸エステル界面活性剤含有のHR3Yインクを充填し、100個のペンには、僅か0.5%のリン酸エステル界面活性剤含有のHR3Yインクを充填した。HR3Yは、イエロー染料に加えて(代表的な非限定実施態様において)次の成分を含有するインクである: 1.94%コハク酸; 6.00%ペンタンジオール; 10.22%2-ピロリドン; EHPD4.25%; 及び残余の水。HR3Yは、EDTAなどの、金属キレート化剤を含んでいない。全てのペンは、200 million drops per nozzle (ノズル当たり2億液滴)について抵抗体寿命試験が行われた。0.5%リン酸エステル界面活性剤含有のペンの50%以上で、200MDPNで1つ以上の抵抗体故障があった。3%のリン酸エステル界面活性剤含有の100個のペンはいずれも200MDPNまで抵抗体故障しなかった。

【 0 1 0 5 】

実施例 1 8

8個の6.0ピコリットルのインクジェットペンと8個の2.7ピコリットルのインクジェットペンに、PR2Cインクを充填して、30%OEで耐性寿命試験を実施した。PR2Cは、シアン染料に加えて(代表的な非限定実施態様において)次の成分を含有するインクである: 3.9%ブタンジオール; 3.2%ネオペンチルグリコール; 2.0%Multranol 4012; 1.6%Dantocol DHE; 0.55%Dowfax 8390; 0.5%Silwett L77; 0.5%Tergitol 15-S-7; 0.2%MOPS-緩衝剤; 0.2%Proxel GXL-殺生物剤及び残余の水。ペンは、元の液滴重量の10%以下の液滴重量損失で、又は500MDPNを超えた時点でテストから取り出した。8個の2.7ピコリットルのペンのうち3本は、500MDPN以前に液滴重量損失で故障し、一方、8個の6.0ピコリットルのペンはいずれも500MDPN以前に故障しなかった。しかし、500MDPN噴射後の6.0ピコリットルのペンの実地検証では、抵抗体表面上において、2.7pLペンと同じコゲーション形成が明らかに認められた。2.7ピコリットル及び6.0ピコリットルの両ペンとも、液滴の噴射数と共に液滴重量が一定に低下することを示した。しかし、寿命という点では2.7ピコリットルのペンは、6.0ピコリットルのペンより早く故障し、このことは、6.0ピコリットルのペンは、コゲーションにもかかわらず2.7ピコリットルのペンより長く機能し続けることを示すものである。

【 0 1 0 6 】

前述の発明は、明確に理解する目的で幾分詳細に説明されているが、本発明の範囲を逸脱することなく形態並びに詳細において様々な変更をなし得ることは、本明細書を読む熟練した当業者には明らかであろう。

【 0 1 0 7 】

以下に本発明の実施の態様を要約して示す。

1. 少なくとも1つの着色剤; 及び

水性ビヒクル

を含んで成るインクジェットインク組成物であって、

前記ビヒクルは、前記組成物がインクジェットペンに用いられる時、インクジェットペンの抵抗体表面の外側層に保護薄層を形成する十分な量で少なくとも1つの耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分を含有し、前記外側層は耐火性金属又は貴金属を含み、前記耐火性金属又は貴金属は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、金、銀及び白金から成る群から選択される、コゲーションを防止し且つインクジェットペンの寿命を延ばすためのインクジェットインク組成物。

2. 前記少なくとも1つの耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分が、リン酸エステルを含有する、上記1に記載のインクジェットインク組成物。

3. 前記リン酸エステルが、次の構造：

【化3】



(式中、Rは少なくとも8個の炭素有する分枝炭化水素、非分枝炭化水素、又は過フルオロ化炭化水素であり；Eはエトキシ基(-CH₂CH₂O-)であり；xは0か又は0より大きい整数であり；及びyは1から3の整数である。)

を有する、上記2に記載のインクジェットインク組成物。

4. 前記リン酸エステルが、前記インク組成物の0.1から3重量%である、上記2に記載のインクジェットインク組成物。

5. 前記リン酸エステルが、前記インク組成物の0.2から0.5重量%である、上記4に記載のインクジェットインク組成物。 10

6. 前記リン酸エステルが、前記インク組成物の0.5から3重量%である、上記4に記載のインクジェットインク組成物。

7. 前記抵抗体表面の外側層を被覆する前記耐火性金属又は貴金属が、タンタルである、上記1に記載のインクジェットインク組成物。

8. 前記インクジェットペンが、1から10ピコリットルの最小液滴容積範囲を有する、上記1に記載のインクジェットインク組成物。

9. 前記インクジェットペンが、3から6ピコリットルの最小液滴容積範囲を有する、上記8に記載のインクジェットインク組成物。

10. 前記インクジェットペンが、交換することなく、少なくとも5千万回噴射させることができる、上記1に記載のインクジェットインク組成物。 20

11. 前記インクジェットペンが、交換することなく、少なくとも1億回噴射させることができる、上記10に記載のインクジェットインク組成物。

12. 前記インクジェットペンが交換可能である、上記10に記載のインクジェットインク組成物。

13. 前記少なくとも1つの着色剤が、染料と顔料とから成る群から選択される、上記1に記載のインクジェットインク組成物。

14. 前記水性ビヒクルが、少なくとも1つのキレート化剤をさらに含有する、上記1に記載のインクジェットインク組成物。

15. 前記少なくとも1つのキレート化剤が、単純金属キレート化剤及び有機金属キレート化剤から成る群から選択される、上記14に記載のインクジェットインク組成物。 30

16. 前記単純金属キレート化剤が、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサノ四酢酸(CDTA)、(エチレンジオキシ)ジエチレンジニトリロ四酢酸(EGTA)、マロン酸、及びサリチル酸から成る群から選択される、上記15に記載のインクジェットインク組成物。

17. 前記有機金属キレート化剤が、2,6-ピリジンジカルボン酸、1,2-ピリジルアゾ-2-ナフトール及びピロカテコールバイオレットから成る群から選択される、上記15に記載のインクジェットインク組成物。

18. 前記少なくとも1つのキレート化剤が、前記インク組成物の0.1から1重量%である、上記15に記載のインクジェットインク組成物。 40

19. インクを吐出するステップを包含するインクジェット印刷の方法であって、前記インクが、

少なくとも1つの着色剤；及び
水性ビヒクル

を含んで成るインク組成物であり、

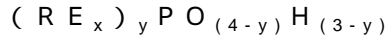
前記ビヒクルは、前記組成物がインクジェットペンに用いられる時、インクジェットペンの抵抗体表面の外側層に保護薄層を形成する十分な量で少なくとも1つの耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分を含有し、前記外側層は耐火性金属又は貴金属を含み、前記耐火性金属又は貴金属は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、 50

クロム、モリブデン、タングステン、金、銀及び白金から成る群から選択される、インクジェット印刷の方法。

20. 前記少なくとも1つの耐火性金属 - 又は貴金属 - 反応成分が、リン酸エステルを含有する、上記19に記載のインクジェット印刷の方法。

21. 前記リン酸エステルが、次の構造：

【化4】



(式中、Rは少なくとも8個の炭素を有する分枝炭化水素、非分枝炭化水素、又は過フルオロ炭化水素であり；Eはエトキシ基(-CH₂CH₂O-)であり；xは0か又は0より大きい整数であり；及びyは1から3の整数である。)

10

を有する、上記20に記載のインクジェット印刷の方法。

22. 前記リン酸エステルが、前記インク組成物の0.1から3重量%である、上記20に記載のインクジェット印刷の方法。

23. 前記リン酸エステルが、前記インク組成物の0.2から0.5重量%である、上記22に記載のインクジェット印刷の方法。

24. 前記リン酸エステルが、前記インク組成物の0.5から3重量%である、上記22に記載のインクジェット印刷の方法。

25. 前記抵抗体表面の外側層を被覆する前記耐火性金属又は貴金属が、タンタルである、上記19に記載のインクジェット印刷の方法。

26. 前記インクジェットペンが、1から10ピコリットルの最小液滴容積範囲を有する、上記19記載のインクジェット印刷の方法。

20

27. 前記インクジェットペンが、3から6ピコリットルの最小液滴容積範囲を有する、上記26に記載のインクジェット印刷の方法。

28. 前記インクジェットペンが、交換することなく、少なくとも5千万回噴射させることができる、上記19に記載のインクジェット印刷の方法。

29. 前記インクジェットペンが、交換することなく、少なくとも1億回噴射させることができる、上記28に記載のインクジェット印刷の方法。

30. 前記インクジェットペンが、交換可能である、上記28に記載のインクジェット印刷の方法。

31. 前記少なくとも1つの着色剤が、染料と顔料とから成る群から選択される、上記19に記載のインクジェット印刷の方法。

30

32. 前記水性ビヒクルが、少なくとも1つのキレート化剤をさらに含有する、上記19に記載のインクジェット印刷の方法。

33. 前記少なくとも1つのキレート化剤が、単純金属キレート化剤及び有機金属キレート化剤から成る群から選択される、上記32に記載のインクジェット印刷の方法。

34. 前記単純金属キレート化剤が、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸(CDTA)、(エチレンジオキシ)ジエチレンジニトリロ四酢酸(EGTA)、マロン酸、及びサリチル酸から成る群から選択される、上記33に記載のインクジェット印刷の方法。

40

35. 前記有機金属キレート化剤が、2,6-ピリジンジカルボン酸、1,2-ピリジルアゾ-2-ナフトール及びピロカテコールバイオレットから成る群から選択される、上記33に記載のインクジェット印刷の方法。

36. 前記少なくとも1つのキレート化剤が、前記インク組成物の0.1から1重量%である、上記32に記載のインクジェット印刷の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】インク761(表1に記載の組成物)のインク液滴重量(単位：ng)に及ぼす電気エネルギー(単位：μJ)の増加の効果、初期の生成物の液滴、1億滴の時点及び2億滴の時点でプロットした、ペンのターンオンエネルギー(TOE)グラフであり、Y軸はインク液滴重量(ng)をプロットし、X軸は電気エネルギー(μJ)をプロットする。

50

【図 2】インク 762 (表 1 に記載の組成物) のインク液滴重量 (単位: ng) に及ぼす電気エネルギー (単位: μJ) の増加の効果を、初期の生成物の液滴、1 億滴の時点及び 2 億滴の時点でプロットした、ペンのターンオンエネルギー (TOE) グラフであり、Y 軸はインク液滴重量 (ng) をプロットし、X 軸は電気エネルギー (μJ) をプロットする。

【図 3】インク 763 (表 1 に記載の組成物) のインク液滴重量 (単位: ng) に及ぼす電気エネルギー (単位: μJ) の増加の効果を、初期の生成物の液滴、1 億滴の時点及び 2 億滴の時点でプロットした、ペンのターンオンエネルギー (TOE) グラフであり、Y 軸はインク液滴重量 (ng) をプロットし、X 軸は電気エネルギー (μJ) をプロットする。

【図 4】インク 764 (表 1 に記載の組成物) のインク液滴重量 (単位: ng) に及ぼす電気エネルギー (単位: μJ) の増加の効果を、初期の生成物の液滴、1 億滴の時点及び 2 億滴の時点でプロットした、ペンのターンオンエネルギー (TOE) グラフであり、Y 軸はインク液滴重量 (ng) をプロットし、X 軸は電気エネルギー (μJ) をプロットする。

【図 5】インク 765 (表 1 に記載の組成物) のインク液滴重量 (単位: ng) に及ぼす電気エネルギー (単位: μJ) の増加の効果を、初期の生成物の液滴、1 億滴の時点及び 2 億滴の時点でプロットした、ペンのターンオンエネルギー (TOE) グラフであり、Y 軸はインク液滴重量 (ng) をプロットし、X 軸は電気エネルギー (μJ) をプロットする。

【図 6】インク 766 (表 1 に記載の組成物) のインク液滴重量 (単位: ng) に及ぼす電気エネルギー (単位: μJ) の増加の効果を、初期の生成物の液滴、1 億滴の時点及び 2 億滴の時点でプロットした、ペンのターンオンエネルギー (TOE) グラフであり、Y 軸はインク液滴重量 (ng) をプロットし、X 軸は電気エネルギー (μJ) をプロットする。

【図 7】インク 767 (表 1 に記載の組成物) のインク液滴重量 (単位: ng) に及ぼす電気エネルギー (単位: μJ) の増加の効果を、初期の生成物の液滴、1 億滴の時点及び 2 億滴の時点でプロットした、ペンのターンオンエネルギー (TOE) グラフであり、Y 軸はインク液滴重量 (ng) をプロットし、X 軸は電気エネルギー (μJ) をプロットする。

【図 8】インク 768 (表 1 に記載の組成物) のインク液滴重量 (単位: ng) に及ぼす電気エネルギー (単位: μJ) の増加の効果を、初期の生成物の液滴、1 億滴の時点及び 2 億滴の時点でプロットした、ペンのターンオンエネルギー (TOE) グラフであり、Y 軸はインク液滴重量 (ng) をプロットし、X 軸は電気エネルギー (μJ) をプロットする。

【図 9】0.10% EDTA を含有するインクジェットインクの "不良" (クロム過剰) ロットについて、平均ノズル速度データ (m/s) に対するノズル当たりの液滴数 (million drops per nozzle (MDPN)) をプロットしたグラフである。

【図 10】EDTA を含まないインクジェットインクの "不良" (クロム過剰) ロットについて平均ノズル速度データ (m/s) に対するノズル当たりの液滴数 (million drops per nozzle (MDPN)) をプロットしたグラフである。

【図 11】EDTA を含まない "不良" (クロム過剰) インクジェットインクを使って、2 億滴 (200 million drops) まで噴射したインクジェットペンの抵抗体の写真である。

【図 12】0.10% EDTA を含有する "不良" (クロム過剰) インクジェットインクを使って 2 億滴 (200 million drops) まで噴射したインクジェットペンの抵抗体の写真である。

【図 13】ノズル当たり 5 千万滴、1 億滴及び 2 億滴 (50、100 及び 200MDPN) 時の平均液滴速度 (m/s) に対する金属濃度 (ppm) をプロットしたグラフである。

【図 14】(i) HR5Y インクとジラウリン酸ジオクチルスズ含有のノズルテープとの相互作用で生成された粘性油様の沈殿物; (ii) HR5Y インク中のジラウリン酸ジブチルスズと界面活性リン酸エステルとの沈殿物、及び (iii) ジラウリン酸ジブチルスズ、の赤外 (IR) 分光法で得られたスペクトルを示す図である。

【図 15】HR5Y 中のろ液の IR 分光法で得られたスペクトルを示す図である。

【図 16】キレート化合物、2,6-ピリジンジカルボキシル酸の開始時の IR 分光法で得られたスペクトルを示す図である。

【図 17A】2,6-ピリジンジカルボン酸の構造式を示す図である。

【図 17B】アミノ酢酸の構造式を示す図である。

10

20

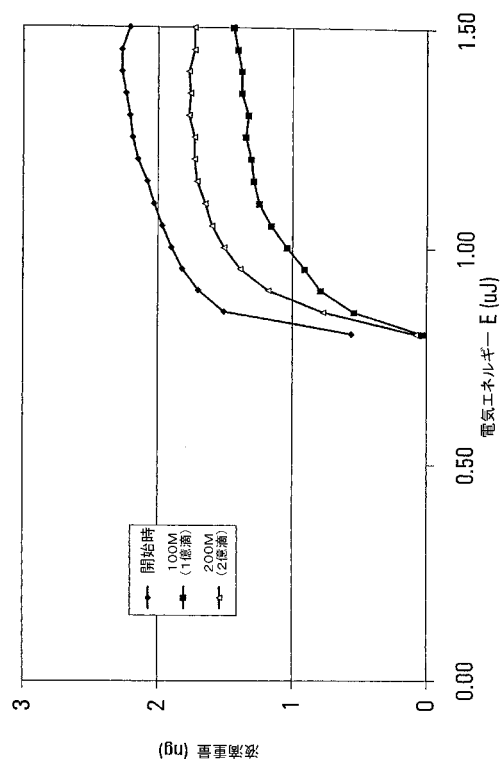
30

40

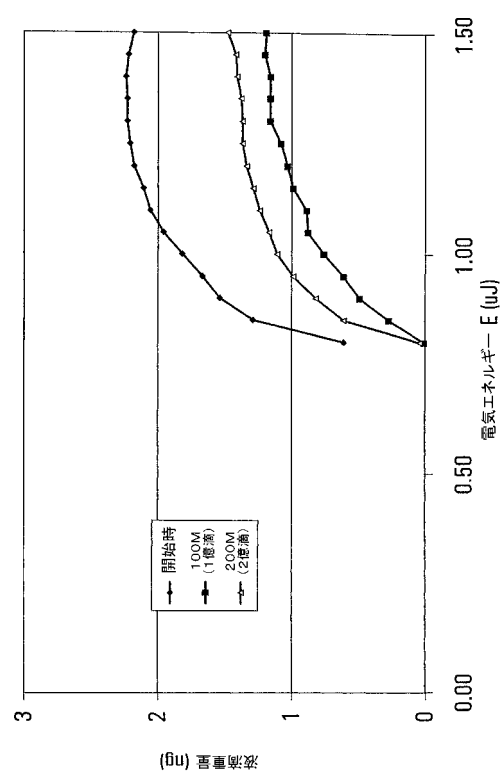
50

【図 17 C】 2-ピリジンジカルボン酸の構造式を示す図である。

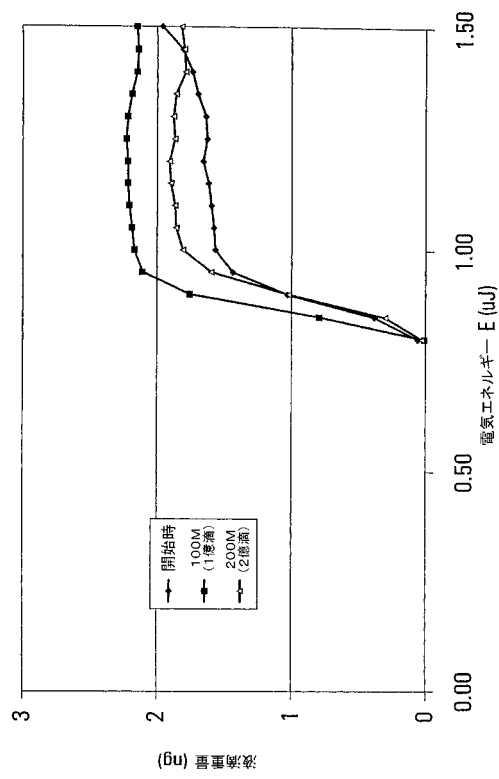
【図 1】



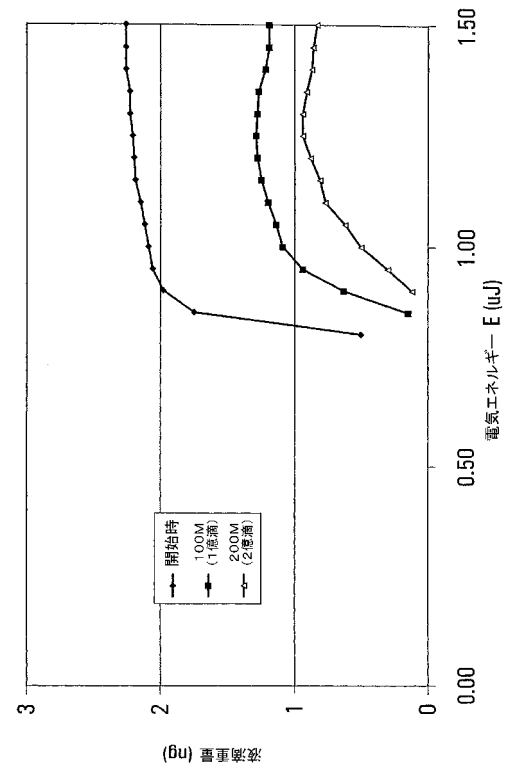
【図 2】



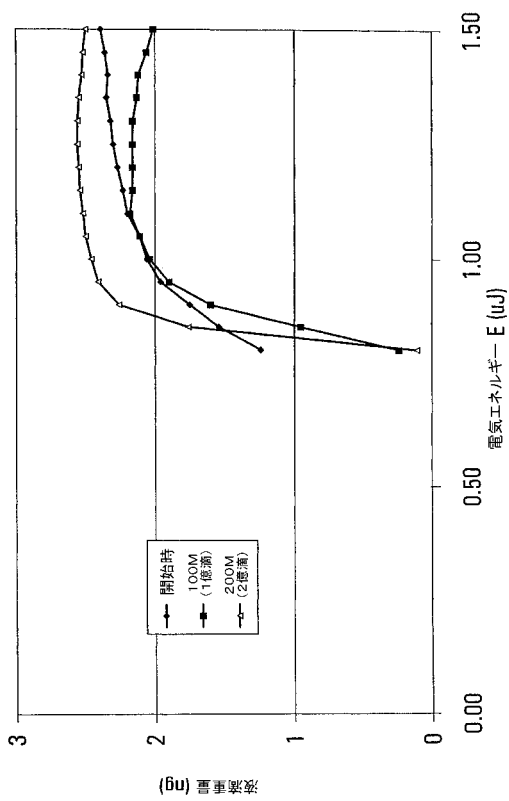
【図 3】



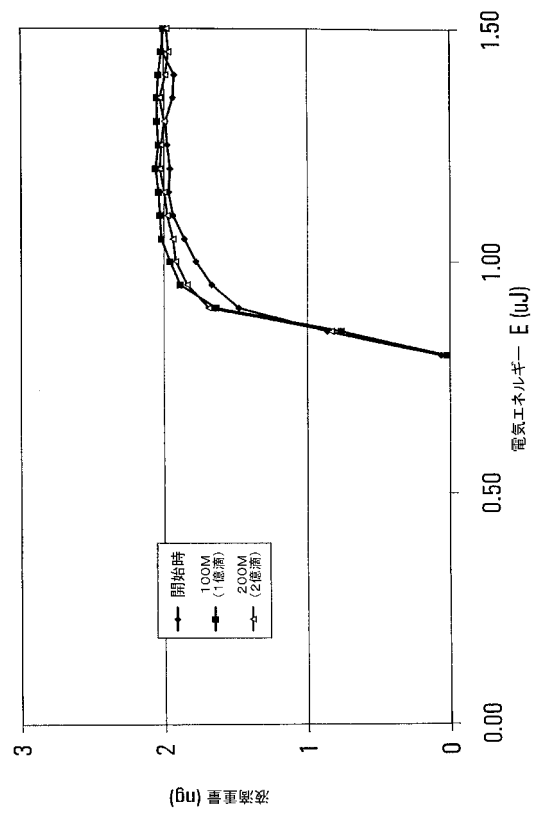
【図 4】



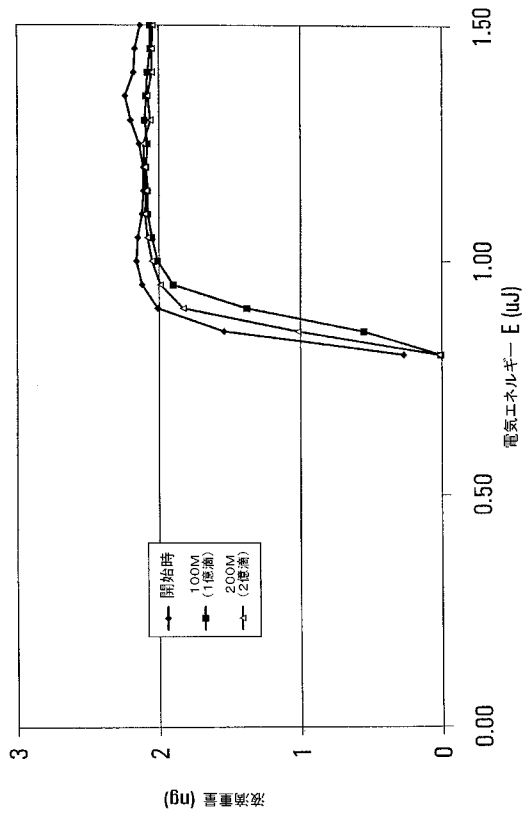
【図 5】



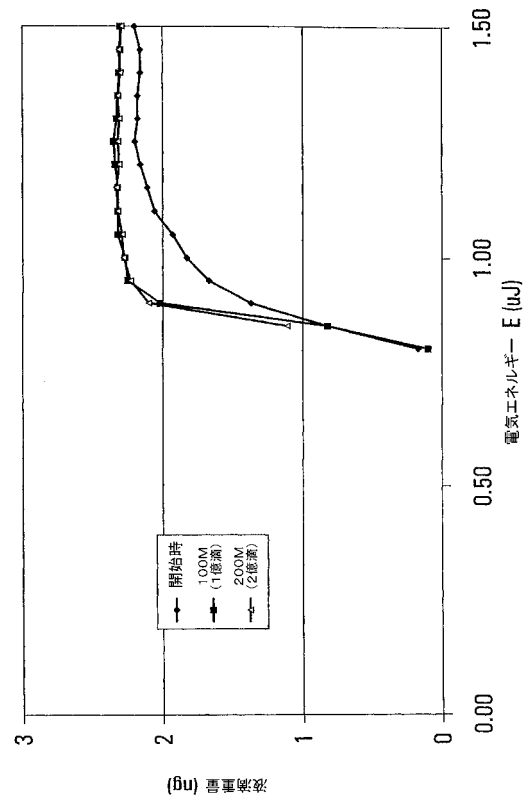
【図 6】



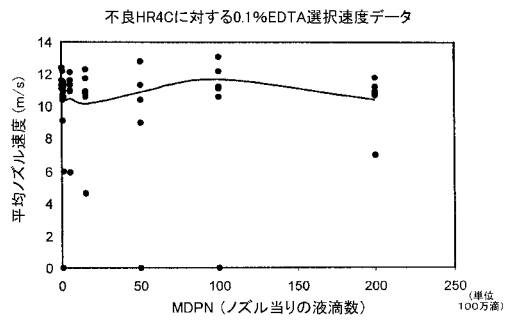
【図 7】



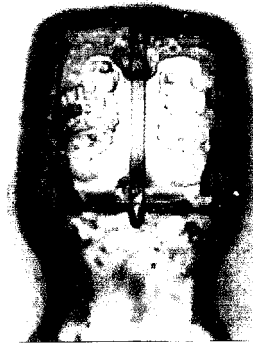
【図 8】



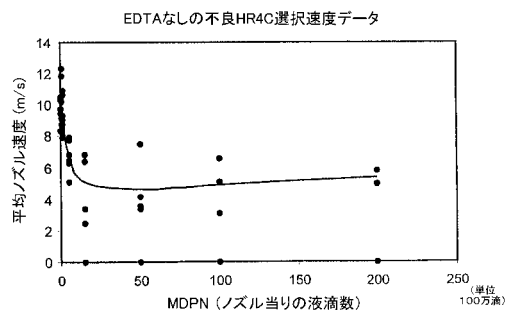
【図 9】



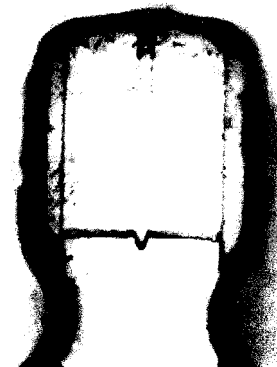
【図 11】



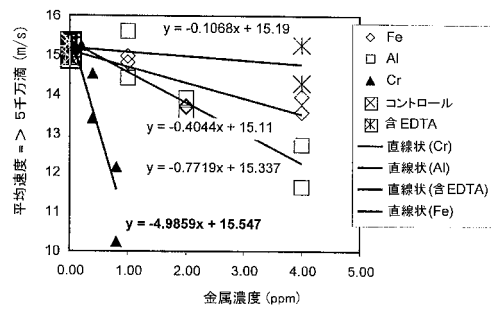
【図 10】



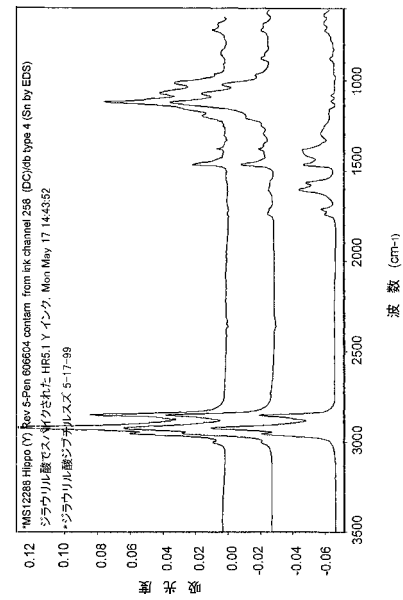
【図 12】



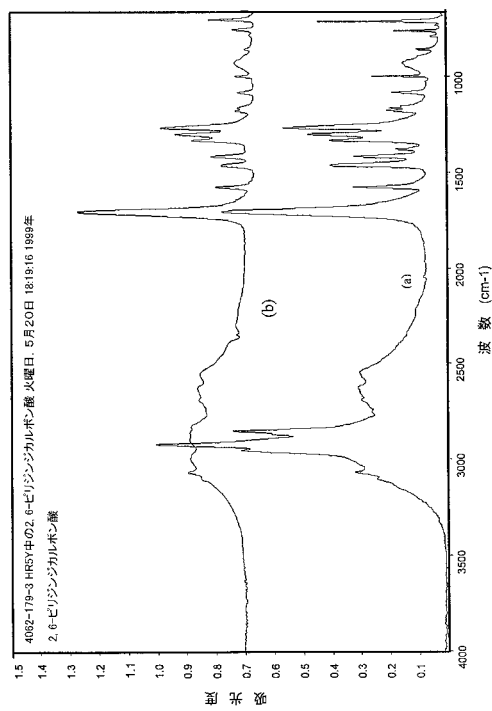
【図 13】



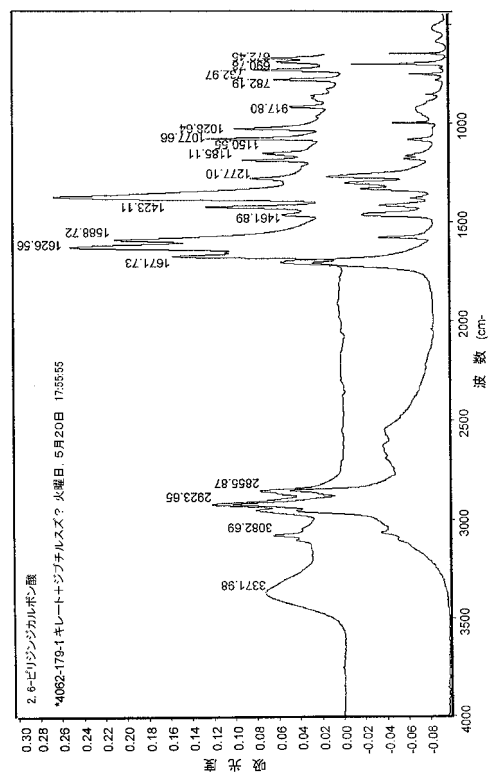
【図 14】



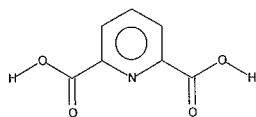
【図 15】



【図 16】

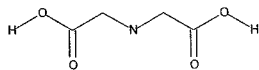


【図 17 A】



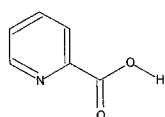
2,6-ピリジンジカルボン酸

【図 17 B】



アミノ酢酸

【図 17 C】



2-ピリジンジカルボン酸(ピコリン酸)

フロントページの続き

- (72)発明者 リチャード・エイ・セイダー
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 2 1 1 7 , サンディエゴ , スー・アベニュー・ 3 8 5 3
- (72)発明者 ポール・ジェイ・ブルインスマ
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 2 1 2 9 , サンディエゴ , パソス・レーン・ 1 2 5 6 5
- (72)発明者 アミヤ・ケイ・チャタージー
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 2 1 2 8 , サンディエゴ , オークビュー・ウェイ・ 1 2 2 4 1
- (72)発明者 ハワード・エイ・ドゥモー
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 2 1 2 7 , サンディエゴ , キャランザ・ドライブ・ 1 7 1 8 4
- (72)発明者 ノア・シー・ラサール
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 2 1 0 7 , サンディエゴ , サンタ・クルーズ・アベニュー・ 4
9 5 7
- (72)発明者 マシュー・ディー・ギアー
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 2 1 2 9 , サンディエゴ , セゴビア・コート・ 1 5 2 4 0

審査官 中野 孝一

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 1 0 7 9 9 1 (J P , A)
特開昭 5 7 - 0 3 6 1 7 0 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 7 6 1 3 1 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 5 9 3 1 4 (J P , A)
特開平 0 3 - 1 6 0 0 7 0 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 1 5 8 0 0 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 5 6 0 8 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D11/00-11/20、

B41J2/01