(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3544138号
(P3544138)
(45)発行日　平成16年7月21日(2004.7.21)　(24)登録日　平成16年4月16日(2004.4.16)

(51)Int.Cl.[7]		F I		
C09D	11/00	C09D	11/00	
// B41J	2/01	B41J	3/04	101Y
B41J	2/175	B41J	3/04	102Z
B41M	5/00	B41M	5/00	E

請求項の数 28　(全 30 頁)

(21)出願番号　特願平11-54011
(22)出願日　平成11年3月2日(1999.3.2)
(65)公開番号　特開平11-315238
(43)公開日　平成11年11月16日(1999.11.16)
審査請求日　平成13年10月18日(2001.10.18)
(31)優先権主張番号　特願平10-50511
(32)優先日　平成10年3月3日(1998.3.3)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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
(74)代理人　100090538
弁理士　西山　恵三
(74)代理人　100096965
弁理士　内尾　裕一
(72)発明者　城田　衣
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
(72)発明者　袴田　慎一
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】インク、インクセット、インクカートリッジ、記録ユニット、画像記録方法、画像記録装置及び発熱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】
ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、及び水溶性の色材を水性媒体中に含むことを特徴とするインク。
【請求項２】
該インク中の該ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の総量がインク全重量を基準として０．７％以下である請求項１記載のインク。
【請求項３】
該物質がクエン酸である請求項１または２に記載のインク。
【請求項４】
該水性媒体が水を含む請求項１～３の何れかに記載のインク。
【請求項５】
該水性媒体が水及び水溶性有機溶媒を含む請求項１～４の何れかに記載のインク。
【請求項６】
該インクが更に尿素を含む請求項１～５の何れかに記載のインク。
【請求項７】
該色材が、分子内に－ＣＯＯＭ（Ｍはアルカリ金属またはアンモニウムを示す）を１つ以上有する染料である請求項１～６の何れかに記載のインク。
【請求項８】

該インクのｐＨが９．５～１２である請求項７記載のインク。
【請求項９】
該色材が水溶性の含金染料である請求項１～６の何れかに記載のインク。
【請求項１０】
該インクのｐＨが３．５～７．５である請求項１１記載のインク。
【請求項１１】
該インクのｐＨが３．５～６．５である請求項１０記載のインク。
【請求項１２】
該インクがインクジェット用である請求項１～１１の何れかに記載のインク。
【請求項１３】
ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、及び水溶性の色材を水性媒体中に含むインクを収納しているインク収納部を備えていることを特徴とするインクカートリッジ。
【請求項１４】
該インク中の該ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の総量がインク全重量を基準として０．７％以下である請求項１３記載のインクカートリッジ。
【請求項１５】
ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、及び水溶性の色材を水性媒体中に含むインクを収納しているインク収納部、該記録インクを記録媒体に対して付与させる手段、及び該手段に該インクを供給する手段を備えていることを特徴とする記録ユニット。
【請求項１６】
該インク中の該ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の総量がインク全重量を基準として０．７％以下である請求項１５記載の記録ユニット。
【請求項１７】
請求項１２に記載のインクを収納しているインク収納部と、該インクをインクジェット法で吐出させる記録ヘッドと、を具備していることを特徴とする記録ユニット。
【請求項１８】
ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、及び水溶性の第１の色材を水性媒体中に含むインク、及び第２の色材を含むインクとを組合わせたインクセットであって、該第１及び第２の色材が各々イエロー用、マゼンタ用、シアン用、ブラック用、レッド用、ブルー用及びグリーン用から選ばれる１つの色材であることを特徴とするインクセット。
【請求項１９】
該インク中の該ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の総量がインク全重量を基準として０．７％以下である請求項２１記載のインクセット。
【請求項２０】
該インクセットを構成している各々のインクが、インクジェット用のインクである請求項１８または１９に記載のインクセット。
【請求項２１】
ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、及び水溶性の色材を水性媒体中に含むインクを被記録媒体の画像形成領域に付与する工程を有することを特徴とする画像記録方法。

【請求項２２】
請求項１２に記載のインクをインクジェット法で被記録媒体に付与する工程を有することを特徴とする画像記録方法。
【請求項２３】
ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、及び水溶性の色材とを水性媒体中に含み、該ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の総量が、インク全重量を基準として０．７％以下であるインクを収納しているインク収納部、該インクを被記録媒体に対して付与する手段、及び該手段に該インクを供給する手段を備えている記録ユニット、及び記録信号に応じて該記録インクを被記録媒体に対して付与する手段からを作動させる手段を備えていることを特徴とする画像記録装置。
【請求項２４】
請求項１２にかかるインクを収納しているインク収納部と該インクを吐出させる記録ヘッドとを具備していることを特徴とする画像記録装置。
【請求項２５】
ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、尿素及び水溶性の色材を水性媒体中に含み該ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の総量が、インク全重量を基準として０．７％以下であるインクを収納しているインク収納部、該記録インクをオリフィスから記録媒体に対して吐出させる為の手段を備えた記録ヘッド、該記録ヘッドに該インクを供給する手段を備え、該記録ヘッドが、１回の吐出動作でオリフィスから０．１～４０ピコリットルのインクを吐出可能に構成されている記録ユニット、及び記録信号に応じて該記録ユニットを作動させる手段とを備えている画像記録装置を用いて該インクを記録媒体の画像記録領域に付着させる工程を有することを特徴とする画像記録方法。
【請求項２６】
ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、尿素及び水溶性の色材を水性媒体中に含み、該ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の総量が、インク全重量を基準として０．７％以下であるインクを収納しているインク収納部、該記録インクをオリフィスから記録媒体に対して吐出させる為の手段を備えた記録ヘッド、該記録ヘッドに該インクを供給する手段を備え、該記録ヘッドが、１回の吐出動作でオリフィスから０．１～４０ピコリットルのインクを吐出可能に構成されている記録ユニット、及び記録信号に応じて該記録ユニットを作動させる手段とを備えていることを特徴とする画像記録装置。
【請求項２７】
ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、尿素及び水溶性の色材を水性媒体中に含み、該ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の総量が、インク全重量を基準として０．７％以下であるインクを収納しているインク収納部、該記録インクをオリフィスから記録媒体に対して吐出させる為の手段を備えた記録ヘッド、該記録ヘッドに該インクを供給する手段を備え、該記録ヘッドが、１回の吐出動作でオリフィスから０．１～４０ピコリットルのインクを吐出可能に構成されていることを特徴とする記録ユニット。
【請求項２８】
発熱ヒータを用いてインクにエネルギーを印加し、該エネルギーにより該インクをオリフィスから吐出させる方式のインクジェットプリンタの該発熱ヒータ上へのコゲの付着低減方法であって、該インクとして、請求項１３に記載のインクを用いることを特徴とするコゲ付着低減方法。
【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はインク、特にインクを記録信号に応じてオリフィスから吐出させて記録媒体に記録を行う、インクジェット記録に好適に使用できるインク、それを用いたインクセット、インクカートリッジ、記録ユニット、画像記録装置及び画像記録方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
インクジェット記録技術については、これまでに様々な方式が提案されており、例えば、帯電したインク滴を連続的に発生させ該インク滴の一部を記録に使用する方式、圧電素子を有する記録ヘッドに信号を与え、該信号に応じてインクを吐出させて記録を行う方式、あるいは記録ヘッドの室内のインクに対して、例えば発熱ヒータを用いて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インクを吐出させて記録を行う方式などがある。例えば特開昭５４－５９９３６号公報に記載されているような熱エネルギーによるインクの発泡現象を利用してインクを吐出させる方式のインクジェット記録方法はインクが吐出される開口部（以降「オリフィス」）の高集積化、高密度化が容易である点から、現在のインクジェット記録方法の主力のひとつとなっている方式である。
【０００３】
一方これらインクジェット記録技術に用いる為のインクについても、例えばより優れた品質の画像を得るこ　と等を目的として種々の組成のものが報告され、また提案されている。特に近年はコピー紙、レポート用紙、ノート、便せん等のオフィスで一般に使用されている普通紙、更には布に対しても良好な記録を行うために、インク組成及びインク物性等の多様な面から詳細な研究開発がなされている。
【０００４】
ところで、例えば発熱ヒータを用いて記録信号に対応した熱エネルギーをインクに与え、該エネルギーによりインクをオリフィスから吐出させて記録を行なう方式のインクジェット記録技術に用いるインクが備えていることが好ましい特性の一つとして、例えば記録を行っている間に発熱ヒータ上に異物（以降「コゲ」）の析出が無い、或いは少ないという特性が挙げられる。即ち熱エネルギーを用いてインクを吐出させる方式のインクジェット記録技術においては、発熱ヘッドの表面に異物が徐々に沈着し、その結果インクへの熱伝導性が低下し、吐出に必要な泡が十分に形成されず正常な記録に必要な量のインクが吐出されなくなったり、或いはインクが全く吐出されなくなったりする現象が生じることがある。即ちインクの吐出安定性が低下してしまうものである。
【０００５】
この様な技術課題に対して、従来例えば特開平３－１６００７０公報にはインク中にオキソ陰イオンを含有させることによりコゲ発生を改善するという試みがなされている。また特開平７－３３４３６１公報にはインク中にフィチン酸及びまたはその塩を含有させることによりコゲの発生を抑える技術が開示されている。また特開平８－８０６６４公報にはカチオン性物質を含む液組成物とビスヒドロキシエチルスルホン（ＢＨＥＳ）を併用することにより、発熱ヘッド上へのコゲを防止し、吐出耐久性を向上させる技術が開示されている。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明者らは特に色材として水溶性の色材を含む水性インクについてコゲの問題を詳細に検討した結果、ＢＨＥＳの添加によってコゲの大幅な改善が認められるものの、記録時間が長期に渡ると発熱ヒータ上に従来とは異なるコゲが発生する場合があるとの知見を得た。そしてそのコゲについて検討したところ、イオウや炭素、そしてカルシウムや鉄等の無機金属を含んでいることが分かった。イオウ原子は水溶性の色材中にもスルホン酸基として存在している場合は有るものの、ＢＨＥＳを使用しなかった場合には発熱ヒータ上にイオウ原子を含むコゲの発生は殆ど観察できなかったことから、このコゲの原因はＢＨＥＳ

由来の物であると推測した。このコゲはＢＨＥＳを添加しないインクによって発熱ヒータ上に生じるコゲと比較すれば軽微ではあるが、例えばインクジェット記録画像に対するより一層の高精細化の要求を満たす為に、インクジェット記録装置の記録ヘッドの構成を、一回の吐出動作によってオリフィスから吐出されるインク量が従来と比して少量となるような構成とした場合、発熱ヒータがインクに与えるエネルギー量は小さくなるため、ヒータ上に微細なコゲが付着しても高精細な画像の記録に影響を与えるようなインク吐出量の変化をもたらす可能性があり、高品質の画像を安定して得る為にはこれを解決するための技術開発が必要であるとの結論を得るに至った。

【０００７】

このような新たな技術課題に対して本発明者らは、更なる検討を重ねた結果、水溶性の色材とＢＨＥＳを含む水性インク中にジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質を添加することによって記録時間が長期に渡ってもコゲの発生を極めて有効に抑えられることを見出し本発明を為すに至った。

【０００８】

本発明の目的は、発熱ヒータを用いてインクを吐出させる方式によって長時間のインクジェット記録に用いた場合に、発熱ヒータにインク吐出性能を変化させるような影響を与えることの少ないインクを提供する点にある。

【０００９】

また本発明の他の目的は、長時間の記録によっても優れた品質の画像を安定して記録することのできる画像記録方法を提供することにある。

【００１０】

また本発明の他の目的は、長時間の記録によっても優れた品質の画像を安定して記録することのできる画像記録装置、それに用いることのできるインクカートリッジ、インクセット、及び記録ユニットを提供することにある。

【００１１】

更に本発明の目的は、発熱ヒータを用いてインクを吐出させる方式によって長時間のインクジェット記録に用いた場合に、発熱ヒータにインク吐出性能を変化させるような影響を与えることが少なく、且つ多様な使用環境下、或いはオリフィスがより一層微細化されたような場合にも記録一時休止後のオリフィスからの不吐出が起り難いインクを提供することにある。

【００１２】

更に本発明の目的は長時間の記録によっても優れた品質の画像を安定して記録することのでき、また多様な使用環境下でも安定して高品位な画像を形成し、或いは記録画像のより一層の高品質化の為にオリフィスを微細化したときにもその効果を安定して発揮させることのできるような画像記録方法を提供することにある。

【００１３】

更に本発明の目的は、長時間の記録によっても優れた品質の画像を安定して形成することのができ、また多様な使用環境下でも安定して高品位な画像を成形でき、更には記録画像の一層の高品質化の為にオリフィスを微細化したときにもその効果を安定して発揮させることのできる画像記録装置、それに用いることのできるインクカートリッジ、インクセット及び記録ユニットを提供することにある。

【００１４】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様としてのインクは、ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、及び水溶性の色材を水性媒体に含むことを特徴とする。

【００１６】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様としてのインクカートリッジ

は、ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、及び水溶性の色材を水性媒体中に含むインクを収納しているインク収納部を備えていることを特徴とする。

【００１８】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様としての記録ユニットは、ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、及び水溶性の色材を水性媒体中に含むインクを収納しているインク収納部、該記録インクを記録媒体に対して付与させる手段、及び該手段に該インクを供給する手段を備えていることを特徴とする。

【００２０】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様としてのインクセットは、ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、及び水溶性の第１の色材を水性媒体中に含むインク、及び第２の色材を含むインクとを組合わせたインクセットであって、該第１及び第２の色材が各々イエロー用、マゼンタ用、シアン用、ブラック用、レッド用、ブルー用及びグリーン用から選ばれる１つの色材であることを特徴とする。

【００２１】

上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様としての画像記録方法は、ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、及び水溶性の色材を水性媒体中に含むインクを被記録媒体の画像形成領域に付与する工程を有することを特徴とする。

【００２３】

上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様としての画像記録装置は、ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、及び水溶性の色材を水性媒体中に含むインクを収納しているインク収納部、該インクを被記録媒体に対して付与する手段、及び該手段に該インクを供給する手段を備えている記録ユニット、及び記録信号に応じて該記録インクを被記録媒体に対して付与する手段からを作動させる手段を備えていることを特徴とする。

【００２５】

そして上記各実施態様によれば、長時間のインク吐出によってもインク吐出性能の変化が少なく、長時間に亘って優れた品質の画像を安定して記録することができるものである。

【００２６】

上記の目的を達成することのできる本発明の１実施態様としての画像記録方法は、ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、尿素及び水溶性の色材を水性媒体中に含み該ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の総量が、インク全重量を基準として０．７％以下であるインクを収納しているインク収納部、該記録インクをオリフィスから記録媒体に対して吐出させる為の手段を備えた記録ヘッド、該記録ヘッドに該インクを供給する手段を備え、該記録ヘッドが、１回の吐出動作でオリフィスから０．１～４０ピコリットルのインクを吐出可能に構成されている記録ユニット、及び記録信号に応じて該記録ユニットを作動させる手段とを備えている画像記録装置を用いて該インクを記録媒体の画像記録領域に付着させる工程を有することを特徴とする。

【００２７】

上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様としての画像記録装置は、ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、尿素及び水溶性の色材を水性媒体中に含み、該ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の総量が、インク全重量を基準として０．７％以下であるインクを収納しているインク収納部

、該記録インクをオリフィスから記録媒体に対して吐出させる為の手段を備えた記録ヘッド、該記録ヘッドに該インクを供給する手段を備え、該記録ヘッドが、１回の吐出動作でオリフィスから０．１～４０ピコリットルのインクを吐出可能に構成されている記録ユニット、及び記録信号に応じて該記録ユニットを作動させる手段とを備えていることを特徴とする。

【００２８】

上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様としての記録ユニットは、ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ビスヒドロキシエチルスルホン、尿素及び水溶性の色材を水性媒体中に含み、該ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の総量が、インク全重量を基準として０．７％以下であるインクを収納しているインク収納部、該記録インクをオリフィスから記録媒体に対して吐出させる為の手段を備えた記録ヘッド、該記録ヘッドに該インクを供給する手段を備え、該記録ヘッドが、１回の吐出動作でオリフィスから０．１～４０ピコリットルのインクを吐出可能に構成されていることを特徴とする。

【００２９】

また上記した各々の実施態様によれば、そして上記各実施態様によれば、長時間のインク吐出によってもインク吐出性能の変化が少なく、更には多様な使用環境下、或いはオリフィスがより一層微細化されたような場合にも記録一時休止後のオリフィスの目詰まりが起り難く、より一層高品質な画像を極めて安定に記録することができるものである。

更に本発明の一態様にかかるコゲ付着低減方法は、発熱ヒータを用いてインクにエネルギーを印加し、該エネルギーにより該インクをオリフィスから吐出させる方式のインクジェットプリンタの該発熱ヒータ上へのコゲの付着低減方法であって、該インクとして、前記したインクジェット用インクを用いることを特徴とする。

【００３０】

（作用）

ところで上記した本発明の各々の実施態様に関して、水性インク中に水溶性の色材及びＢＨＥＳを含む水性インク中にジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質を含ませた場合に、インクの吐出安定性が増す理由は明らかでないが、これらの物質の添加によってヒーター上に生成するコゲの性質が変化し、仮に発熱ヒータ上に析出しても発熱ヒータへの付着性が弱いために発熱ヒータ上のコゲの発生が極めて少なく抑えられているものと考えられる。

【００３１】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【００３２】

（第１の実施態様）

本発明の第１の実施態様にかかるインクは、ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも一つの物質、ＢＨＥＳ、及び水溶性の色材を水性媒体中に含むものである。

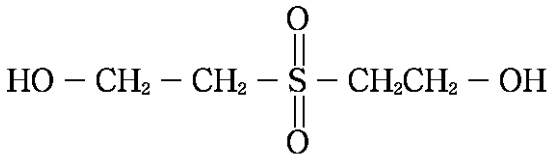
【００３３】

（ＢＨＥＳ／その量）

ＢＨＥＳは、下記構造式（Ｉ）で示される構造を有し、従来公知の方法で合成された市販のものを用いることができる。

【００３４】

【外１】



（Ｉ）

【００３５】
インク中のＢＨＥＳの含有量は、例えばインク全重量を基準として０．１～３０重量％、特には１～２０重量％であることが好ましい。このような範囲とすることで、発熱ヒータ上へのコゲ、例えばインク中の色材由来のコゲをより有効に抑制することができる。
【００３６】
（ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩）
ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の具体例を以下に説明する。ジカルボン酸の具体例としては例えばコハク酸、マレイン酸及びフタル酸等が挙げられる。またトリカルボン酸の具体例としては例えばクエン酸等が挙げられる。更にこれらジカルボン酸及びトリカルボン酸の塩としては、例えば金属、例えばナトリウムの塩等が挙げられる。そして特にクエン酸及びクエン酸ナトリウムの少なくとも一方をＢＨＥＳ及び水溶性の色材を含むインク中に含有させた場合、発熱ヒータ上へのコゲの発生を強力に抑制し、また通常の記録条件の下では発熱ヒータの断線を生じさせることも無く、吐出安定性のより一層の向上に極めて好適に用いることができる。
【００３７】
このような物質のインク中の含有量としては、インク全重量を基準として０．０００１～０．７重量％、特には０．００２～０．５重量％とすることが好ましい。この範囲内とすることでより優れた吐出安定性を得ることができる。
【００３８】
（色材／その含有量）
色材としては、水溶性であれば特に限定されるものではないが、例えば従来より公知の水溶性染料、例えば水溶性のアニオン性染料や、直接染料、酸性染料、反応染料等を用いることができる。上記染料のインクにおける含有量としては、記録画像の濃度やインクの吐出特性を考慮すると、インク全重量を基準として例えば　０．５～１５重量％、特には１～１２重量％とすることが好ましい。
【００３９】
（水性媒体について）
水性媒体は、上記したジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩から選ばれる物質、ＢＨＥＳ、及び水溶性の色材　を溶解状態で保持し、インクとして構成せしめる為のものである。そして水性媒体の構成成分として少なくとも水を含むことが好ましく、また各種のインクの構成成分の溶解性を増す為、或いはインクの各種特性の調整に為に水溶性有機溶剤を混合してもよい。インク全重量に占める水の割合としては、例えば２０～９５重量％、好ましくは４０～９５重量％、より好ましくは６０～９５重量％とすることが好ましい。
【００４０】
（水溶性染料の具体例）
ところで本実施態様にかかるインクの色材に用い得るアニオン性基を含有する水溶性染料としては、例えば、下記の様なものが挙げられる。
【００４１】
（ブラックインク）
ブラックインクに用いられる染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１７、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１９、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック２２、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック３１、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック３２、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック５１、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック６２、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック７１、Ｃ．Ｉ．ダイレク

トブラック７４、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１１２、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１１３、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１５４、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１６８、Ｃ．Ｉ．アシッドブラック２、Ｃ．Ｉ．アシッドブラック４８、Ｃ．Ｉ．アシッドブラック１１０、Ｃ．Ｉ．リアクティブブラック１、Ｃ．Ｉ．リアクティブブラック８、Ｃ．Ｉ．リアクティブブラック１２、Ｃ．Ｉ．リアクティブブラック１３、Ｃ．Ｉ．フードブラック１、Ｃ．Ｉ．フードブラック２等が挙げられる。

【００４２】

（イエローインク）

イエローインクに用いられる染料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー１１、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー１７、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー２３、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー２５、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー２９、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー４２、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー４９、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー６１、Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー７１、Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１２、Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー２４、Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー２６、Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー４４、Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー８６、Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー８７、Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー９８、Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１００、Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１３０、Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１４２等が挙げられる。

【００４３】

（マゼンタインク）

マゼンタインクに用いられる染料としては、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド１、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド６、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド８、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド３２、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド３５、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド３７、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド５１、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド５２、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド８０、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド８５、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド８７、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド９２、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド９４、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド１１５、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド２５４、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド２８９、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド１、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド４、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド１３、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド１７、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド２３、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド２８、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド３１、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド６２、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド７９、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド８１、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド８３、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド８９、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド２２７、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド２４０、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド２４２、Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド２４３等が挙げられる。

【００４４】

（シアンインク）

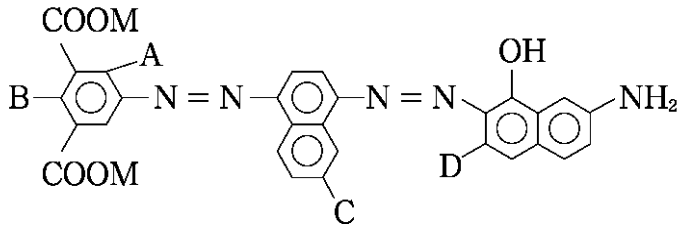
シアンインクに用いられる染料としては、Ｃ．Ｉ．アシッドブルー９、Ｃ．Ｉ．アシッドブルー２２、Ｃ．Ｉ．アシッドブルー４０、Ｃ．Ｉ．アシッドブルー５９、Ｃ．Ｉ．アシッドブルー９３、Ｃ．Ｉ．アシッドブルー１０２、Ｃ．Ｉ．アシッドブルー１０４、Ｃ．Ｉ．アシッドブルー１１３、Ｃ．Ｉ．アシッドブルー１１７、Ｃ．Ｉ．アシッドブルー１２０、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー６、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー２２、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー２５、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー７１、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー７８、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー８６、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー１０６、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９等が挙げられる。

【００４５】

又、本発明のインク中に含まれる染料としては、分子内に－ＣＯＯＭ基（Ｍはアルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表す。）を１個以上もつ染料が好適に使用される。具体的には、例えば、下記の一般式〔ＩＩ〕～〔Ｖ〕で表される様な染料が本発明において有効に使用される。

【００４６】

【外２】

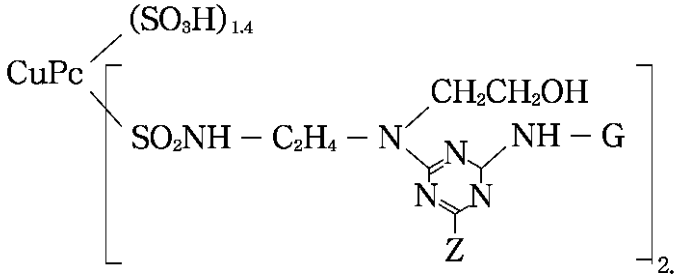


(Ⅱ)

〔式中、Ａ及びＢは水酸基若しくは水素原子を、Ｃは水素原子若しくはＳＯ$_3$Ｍを、ＤはＳＯ$_3$Ｍをそれぞれ表す。〕

【００４７】

【外３】

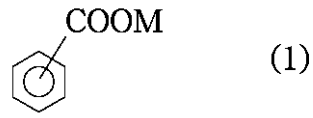


(Ⅲ)

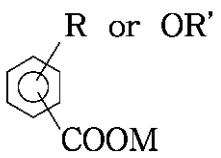
〔式中、ＣｕＰｃは銅フタロシアニン骨格を表す。Ｇは下記構造式（１）～（４）で示される何れかを表し、

【００４８】

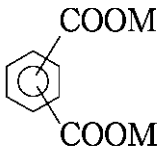
【外４】



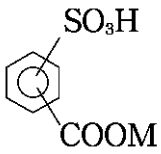
(1)



(3)



(2)

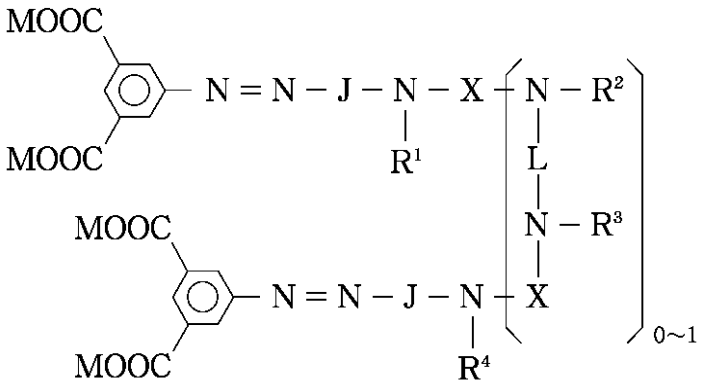


(4)

ＺはＮＨＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＨ、　Ｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＨ）$_2$等を表し、また上記構造式（３）においてＲ及びＲ’はＨ又は低級アルキル基等を表す。〕

【００４９】

【外５】

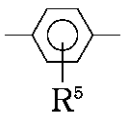


(Ⅳ)

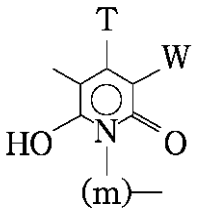
〔式中、Ｊは下記構造式（５）～（７）で示される何れかを表し、

【００５０】

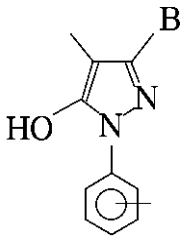
【外６】



(5)



(6)



(7)

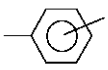
Ｌは下記構造式（８）または（９）を表し、

【００５１】

【外７】



(8)

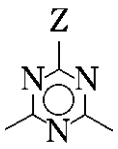


(9)

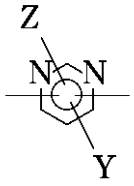
Ｘは下記構造式（１０）～（１２）の何れかを表し、

【００５２】

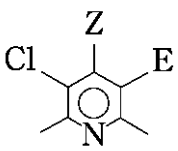
【外８】



(10)



(11)

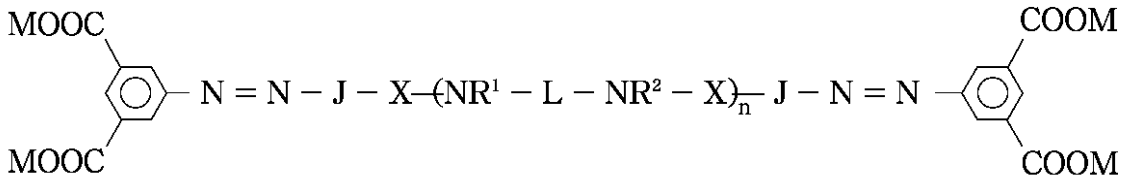


(12)

R^1～R^4は－Ｈ、低級アルキル基等を表し、上記構造式（５）～（１２）中、Ｂは－Ｈ又は－ＣＯＯＨを、Ｗは－Ｈ、－ＣＮ、アミド基、ピリジニウム基又は－ＣＯＯＨを、ｍは２～８の数を、Ｚはアルコキシ基、－ＯＨ、アルキルアミノ基又は$-NH_2$他を、Ｙは－Ｈ、－Ｃｌ又は－ＣＮを、Ｅは－Ｃｌ又は－ＣＮを、R^5は－Ｈ、低級アルキル基等を表す。］

【００５３】

【外９】

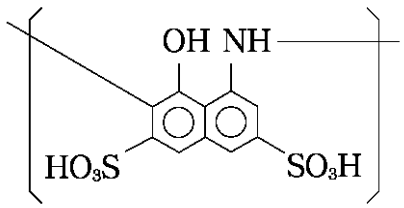


(V)

〔式中、Ｊは下記構造式（１３）を表し、

【００５４】

【外１０】

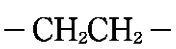


(13)

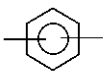
Ｌは下記構造式（１４）又は（１５）を表し、

【００５５】

【外１１】



(14)

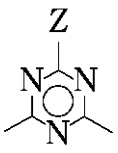


(15)

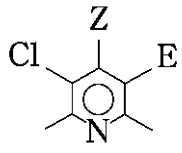
Ｘは下記構造式（１６）～（１８）で示される何れかを表し、

【００５６】

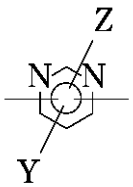
【外１２】



(16)



(18)



又は (17)

R_1及びR_2は－Ｈ又は低級アルキル基等を表し、上記構造式（１６）～（１８）中、Ｚはアルコキシ基、－ＯＨ、アルキルアミノ基又は－NH_2等を、Ｙは－Ｈ、－Ｃｌ又は－ＣＮを、Ｅは－Ｃｌ又は－ＣＮを表す。］

【００５７】

（上記色材とインクｐＨの関係）

上記した色材、特に分子内に－ＣＯＯＭを含む水溶性色材をインク中に含有させる場合には、インクのｐＨを８～１２、特には９～１１程度に調整することが好ましい。即ちインクｐＨをこの範囲とすることで色材の水性媒体の溶解性が一段と向上し、インクの保存時の特性変化を抑制することができる。またインクのｐＨを上記範囲内とすることで、発熱ヒータ上へのコゲの発生が極めて強力に抑制される。本発明者らは、水溶性の色材とＢＨＥＳとを含むインクのｐＨを上記範囲内とした場合、発熱ヒータ上へのコゲの発生が極めて有効に抑えられるとの知見を得ており、ジカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の少なくとも一つの化合物のインクへの添加とインクのｐＨの調整との相乗的な効果によって発熱ヒータ上へのコゲ発生の強力な抑制効果が達成されるものである。更にまたｐＨを上記範囲内とする調整を行なった場合には、インク中にでカルボン酸の解離が進む為、インク中のカルボン酸、ジカルボン酸の塩、トリカルボン酸及びトリカルボン酸の塩の含有量は上記した範囲内で少な目としても十分な効果を得ることができる。

【００５８】

（含金染料）

また近年、布帛の染色にインクジェット記録技術を適用する提案がなされている。そして本発明者らのこれまでの研究の結果として、布帛の染色に用いるインクに含有させる水溶性の色材としては、布帛への付着性や布帛に求められる強い耐光性を考慮した場合、クロムやコバルトなどを分子内にもった含金染料が好適に用い得るとの知見を得ている。また本発明者らはこれらの色材についての更なる検討の結果、分子内の金属イオンがインク中にて遊離し発熱ヒーター上にコゲを形成し易く、係るインクを用いて安定したインク吐出性能を確保する為には極めてデリケートなインクの調製が必要であるとの知見も得ている。しかし本実施態様にかかる発明によれば、かかる色材を採用したインクであっても発熱ヒータ上へのコゲの発生を有効に抑え、吐出安定性を向上させることができる。また従来インクジェット記録用のインクに用いる色材として、その使用が限定的になされている色材の適用範囲を大幅に広げることが可能となる。

【００５９】

ここで本実施態様にかかるインクの色材として用い得る含金染料の具体例としては、例えば下記の色材を挙げることができる。

【００６０】

ＣＩアシッドイエロー　５９，　１２１，　１５１，　１５８，　１９４，　２０４，　２０７，　２３２，　２３５，　２４１

【００６１】

ＣＩアシッドオレンジ　１４２，　１４４，　１６６，　１６８

【００６２】

ＣＩアシッドレッド　２１５，　２９６，　３１５，　３５７，　３５９，　３６２，　３９９

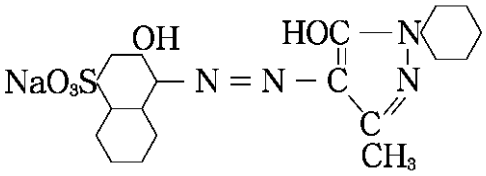
【００６３】

ＣＩアシッドバイオレット　９０（下記構造式（ＶＩ）参照），　９２（下記構造式（ＶＩＩ）参照），　１２１，

【００６４】

【外１３】

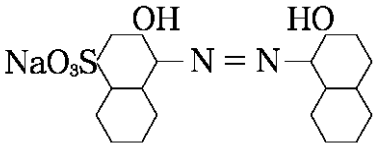
C.I. Acid Violet 90 (Reddish violet)
A 2 : 1 chromium complex of



(Ⅵ)

【００６５】
【外１４】

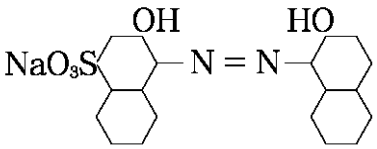
C.I. Acid Violet 92 (Bluish violet)
A 2 : 1 cobalt complex of



(Ⅶ)

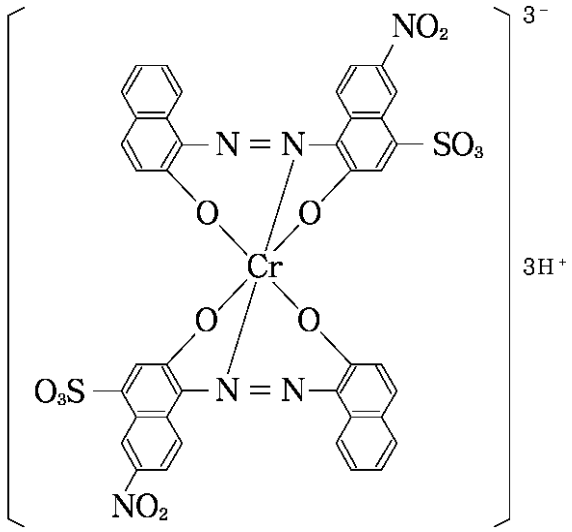
【００６６】
ＣＩアシッドブルー　１６７，　１９３（下記構造式参照），　２２９，　２８４，　２９６，　３００，　３３５，　３３８，　３４２
【００６７】
【外１５】

C.I. Acid Blue 193 (Reddish navy)
A 2 : 1 chromium complex of



(Ⅷ)

【００６８】
ＣＩアシッドブラウン　１９，　２８２，　２８３，　２８９，　２９８，　３５５，　３５７，　３６５，　４１３，　４１５
【００６９】
ＣＩアシッドブラック　５２，　５２：１（下記構造式ＩＸ参照），　６０，　９９，　１０７，　１５５，　１８８，　１９４，　２２２
【００７０】
【外１６】



(IX)

C.I. Acid Black 52 : 1

【００７１】
ＣＩアシッドグリーン　７３，　１０４，　１０８

【００７２】
（含金染料とインクｐＨについて）
本実施態様にかかるインク中の色材として上記した様な含金染料を用いた場合、インクのｐＨを３．５～７．５、特には３．５～６．５に調整することが好ましい。即ちインクのｐＨをこの範囲内とすることによってインク中における染料のイオン解離を抑えることができ、発熱ヒータ上へのコゲの発生をより抑制することが可能である。また本実施態様にかかるインクに用い得る色材の他の例として、例えば染料構造自体が耐熱性に劣り、コゲ等の発生のし易さの為に熱エネルギーを用いたインクジェット記録にはその使用が限定されていた様な染料もまた使用することができる。この様な色材の具体例としては例えばＣＩアシッドイエロー７９が挙げられる。

【００７３】
（水溶性有機溶媒の具体例）
次に本実施態様にかかるインクの水性媒体に含有させても良い水溶性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の１価アルコール類、アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；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付加重合体；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、ブチレングリコール、ヘキシ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レングリコール類；１，２，６－ヘキサントリオール等のトリオール類；チオジグリコール；グリセリン；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（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等が挙げられる。上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般的にはインクの全重量に対して重量％で０～４０％、好ましくは２～３０％の範囲である。上記のごとき媒体を併用する場合は単独でも混合物としても使用できるが、好ましい水溶性有機溶剤は、１価アルコール類、ケトン類、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレング

リコール、チオジグリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール及びその誘導体（中でもそのアルキルエーテル類）である。

【００７４】

（他の成分）

また本実施態様に係るインクには、このインクが奏する効果を損なわない範囲内でその他各種の消泡剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、ｐＨ調整剤等を必要に応じて添加しても良い。

【００７５】

（第２の実施態様／尿素の添加）

本発明の第２の実施態様にかかるインクとして、上記の実施態様に係るインクに対して更に尿素を含有させたインクを挙げられる。この第２の実施態様に係るインクによれば、第１の実施態様に係るインクによって奏される効果に加え、従来と比してより改善された再吐出性をインクに付与することができる。ここで再吐出性とは記録を一時停止した後に再度オリフィスからインクを吐出させる動作をいう。本発明者らはこれまでの検討から水溶性の色材を含む水溶性インクの中には、記録を一時中止している最中にオリフィスに臨むインクが固化してオリフィスを完全に、或いは部分的に塞いでしまい、インクの再吐出が不可能となったり、所定の量のインクを正確な方向に吐出させることが不可能となったりすることがあり、この傾向は特に記録画像の高精細化に伴うオリフィスの微細化した場合やインクジェット記録装置の普及に伴う使用条件の多様化、特に低温環境下でのインクジェット記録装置の使用した場合に多く見られるとの知見を得ている。しかし本実施態様に係るインクに更に尿素の含有させることで、第１の実施態様に係るインクによって奏される効果に加え、上記した様な条件下でも再吐出性を安定化させることができるという効果もまた得られるものである。

【００７６】

ところでこのような構成を採用することによって上記の効果を奏する理由は明らかでないが、インク中のＢＨＥＳは常温では固体であり、水性媒体に占める割合が２０ｗｔ％を越えるとワックス状に析出し易くなる性質を有するため、オリフィスに臨むインクにおいてもミクロ的にみるとオリフィスからの水の蒸発に伴ってこの現象が始まるものと考えられる。一方尿素は水と水溶性染料との親和性を非常に高めるため、ＢＨＥＳと尿素とを共存させることで、オリフィスに臨むインクではＢＨＥＳの析出によるオリフィスからのインク中の水分の蒸発抑制効果と、オリフィス近傍のインクの染料濃度の急激な上昇を抑える効果との相乗効果によっているものと考えられる。この態様に於いて尿素の量は、インク全重量に対して０．１～２０重量％、特には０．１～１５重量％とすることが好ましく、またインク全重量に対する尿素とＢＨＥＳの合計の量は、０．２～３０重量％、特には０．６～２５重量％とすることが好ましい。

【００７７】

（装置）

次に上記したインクを用いることのできるインクジェット記録装置及びそれを用いた画像記録方法について説明する。

【００７８】

（ヘッド構成）

図１は、熱エネルギーを利用してインクを吐出させる方式のインクジェット記録装置の主要部の一つを構成するヘッドの一実施態様の、インクが吐出されるオリフィス部分を縦に横切る方向の概略断面図である。また図２は図１のＡＡ線断面図である。図１及び図２において、ヘッド１３はインクを通す溝１４を有するガラス、セラミックスまたはプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド１５（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド１５は酸化シリコン等で形成される保護膜１６、アルミニウム電極１７－１、１７－２、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層１８、蓄熱層１９、アルミナ等の放熱性のよい基板２０よりなっている。インク２１は吐出オリフィス（微細孔）２２まで来ており、所定の圧力Ｐによりメニスカ

ス２３を形成している。そして電極１７－１、１７－２に電気信号が加わると、発熱ヘッド１５の　”ｎ”で示される領域が急激に発熱し、ここ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、オリフィス２２よりインク２１が吐出し、被記録媒体（例えば紙など）２５に向かって飛翔し、被記録媒体２５の画像記録領域に付着して画像が記録される。

【００７９】

図３には図１に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝２６を有するガラス板２７と、図１に説明したものと同様な発熱ヘッド２８を密着して製作されている。

【００８０】

上記したヘッドの構成において、オリフィスのサイズは特に限定されず、所望の画像品質に応じて適宜設定すれば良い。しかし近年の高画質化への要求に伴い、オリフィスのサイズを微細化することが検討されている。具体的には例えば１回の吐出動作によってオリフィスから吐出されるインクの量が０．１～４０ピコリットル（ｐｌ）、特には０．１～３０ｐｌとなるようなオリフィスの微細化が検討されており、このようなサイズのオリフィスにおいては、記録一時停止後にインクを安定して再吐出させることが高品質な画像を形成する上で特に好ましい技術目標の一つとなる。そして上記した　本発明の種々の実施態様にかかるインク、特に第２の実施態様にかかるインクはこの技術目標を克服することのできる極めて有効な技術の一つに挙げることができるものである。

【００８１】

またオリフィスが上記した様に微細化されていない場合であっても、インクジェット記録装置の普及に伴う使用環境の多様化、具体的には例えば周囲温度が５℃以下の環境（例えば寒冷地で暖房の効かない室内や屋外）下でのインクジェット記録装置の使用の際には前記した様にオリフィスの目詰まりによるインク不吐出が生じることがあり、インクジェット記録装置のより一層の普及という観点からこの点も克服すべき重要な技術目標の一つに挙げられる。そして上記の各実施態様にかかるインク、特には第２の実施態様にかかるインクはこの技術目標を克服することができる極めて有効な技術の一つに挙げることができる。

【００８２】

（インクジェット記録装置）

図４にかかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。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されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード６１は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。６２はキャップであり、ブレード６１に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、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吸収体であり、ブレード６１と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード６１、キャップ６２、吸収体６３によって吐出回復部６４が構成され、ブレード６１及び吸収体６３によってインク吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。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布帛にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、６６は記録ヘッド６５を搭載して記録ヘッド６５の移動を行う為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。５１は記録紙を挿入する為の給紙部、５２は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ記録紙が給紙され記録が進行するにつれて排布ローラ５３を配した排紙部へ排紙される。

【００８３】

上記構成において記録ヘッド６５が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部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。この結果、記録ヘッド６５の吐出口面がワイピングされる。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様に移動する。

【００８４】

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は上述したワイピング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為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。

【００８５】

（インクカートリッジ）

図５は、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容したインク収容部、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ならしめる。４４は廃インクを受容する吸収体である。インク収容部としては、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本発明にとって好ましい。本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体になったものに限らず、図６に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。

【００８６】

（記録ユニット）

図６において、７０は記録ユニットであって、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の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。７２は記録ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット７０は、図４で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ６６に対し着脱自在になっている。

【００８７】

（インクセット）

ところで上記した種々の実施態様にかかるインクは、色材の選択によって例えばイエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーン、ブルーまたはブラックのインクとすることができる。そして各々のインクは各々単独で画像記録に用いてもよい。または２つ以上の異なる色のインクとを組合わせて、カラー画像の形成に好適に用い得るインクセットを提供することができる。また同じ色の、異なる色材を含む２つもしくはそれ以上のインクを組合わせたり、同じ色の、濃度の異なる２つもしくはそれ以上のインクを組合わせることによって高階調の画像の形成に好適に用い得るインクセットを提供することができる。またこれらのインクセットを用いて画像を形成する場合には、例えば前記図３に示した記録ヘッドを４つキヤリッジ上に並べた記録装置を用いることができる。図８はその一実施例であり、８６、８７、８８及び８９は各々例えばイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのインクを吐出するための記録ヘッドである。該記録ヘッドは前記した記録装置に配置され、記録信号に応じて各色のインクを吐出する。また図８では記録ヘッドを４つ使用した例を示したが、これに限定されず例えば図７に示した様に上記４色のインクカートリッジを用いて１つのヘッドでインク流路を分けてカラー画像記録を行なう実施態様も挙げられる。

【００８８】

なおここまで記録信号に対応した熱エネルギーをインクに与え、該熱エネルギーよりにインクを吐出させる装置及びそれを用いた画像記録方法に本発明にかかるインクを用いた場合を説明してきた。しかし本発明のインクは機械エネルギーによってインクを吐出させる方式のインクジェット記録装置及びそれを用いた画像記録方法にも用いることができ、それによって同様の優れた効果を得ることができる。

【００８９】

【実施例】

（実施例１～１４）

下記表１に示した組成のインクを各々調製した。即ち各々の材料を混合し、２時間攪拌した後、４規定－水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）で所望のｐＨに調整し、次いで孔径０．２μｍのメンブレンフィルターで加圧濾過して各々の記録インクを得た。尚下記表中ＦＢ２は、Ｃ．Ｉ．フードブラック２、ＤＹ８６はＣ．Ｉ．ダイレクトイエロー８６の略である。

【００９０】

また化合物１は前記構造式（Ｖ）中、「Ｌ」が前記構造式（１５）、「Ｘ」が前記構造式（１６）、「Ｒ１」及び「Ｒ２」が水素原子、－ＮＨ２で示される構造の色素である。

【００９１】

【表１】

表　1

組成＼実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
FB 2	3.5	3.5	3.5	0	0	0	0	0	0	3.5	0	4.5	0	0
DY86	0	0	0	3.5	3.5	3.5	0	0	0	0	3.5	0	4.5	0
化合物1	0	0	0	0	0	0	3	3	3	0	0	0	0	4.5
グリセリン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
尿素	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5	5	0	0	0
イソプロピルアルコール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ビスヒドロキシエチルスルホン	6	20	20	6	10	10	6	10	10	20	10	10	10	10
クエン酸	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05	0.1	0.001	0.001	0.1	0.05	0.05	0	0	0
コハク酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5	0.3
純水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
pH	10.5	10	9.5	10.5	10	9.5	10.5	10	9.5	10	10	10	10	10

【００９２】

（参考例１～３）

下記表２に示す組成のインクを実施例にて調製したインクと同様の方法で調製した。

【００９３】

【表２】

表　2

組成＼参考例	1	2	3
FB 2	3.5	0	0
DY86	0	3.5	0
化合物1	0	0	3
グリセリン	5	5	5
イソプロピルアルコール	5	5	5
ビスヒドロキシエチルスルホン	0	0	0
クエン酸	0	0	0
純水	残部	残部	残部
pH	10	9.5	10

【００９４】
上記実施例１～１４及び参考例１～３のインクについて、一回の吐出動作によって１ノズルから吐出されるインク量が２０ｐｌとなるように構成されたインクジェット記録用ヘッドを用いて６×１０８発吐出させ、その後に下記の項目についての評価を行なった。その結果を下記表３に示す。
【００９５】
〔評価項目〕
（１）液滴サイズ（吐出量変化）
６×１０^{8}発吐出後の１ノズルあたりのインク吐出量を測定し、そのノズルの初期のインク吐出量と比較した。
○：初期と比較して、吐出試験後のインク吐出量が９５％以上。
△：初期と比較して、吐出試験後のインク吐出量が８０％以上９５％未満。
×：初期と比較して、吐出試験後のインク吐出量が８０％未満。
【００９６】
（２）ヒータ面観察
６×１０^{8}発吐出後のヘッドを分解し、そのヒータ面を光学顕微鏡で観察した。
◎：コゲは殆ど観察されない。
○：多少コゲが観察されるが、吐出に影響を与えないレベルである。
△：コゲが多く観察される。
【００９７】
（３）画像の劣化（着弾精度）
６×１０^{8}発吐出後、コート紙（商品名：ＨＲ１０１；キヤノン（株）社製）上に６００ｄｐｉの解像度の直線を記録し、各ドットの位置関係（着弾位置）をビデオ画像に取込んで、６００ｄｐｉの格子点からのずれ量（±μｍ）を測定した。
○：着弾精度が±１０μｍ未満である。
△：着弾精度が±１０μｍ以上１５μｍ未満である。
×：着弾精度が±１５μｍ以上である。

【００９８】
【表３】

表　３

	吐出量変化	ヒータ面のコゲ	着弾精度
実施例１	○	◎	○
実施例２	○	◎	○
実施例３	○	◎	○
実施例４	○	◎	○
実施例５	○	◎	○
実施例６	○	◎	○
実施例７	○	◎	○
実施例８	○	◎	○
実施例９	○	◎	○
実施例10	○	◎	○
実施例11	○	◎	○
実施例12	○	○	○
実施例13	○	○	○
実施例14	○	○	○
参考例１	×	△	×
参考例２	△	△	△
参考例３	△	△	△

【００９９】
上記表３の結果から、一回の吐出動作によって１ノズルから吐出されるインク量が少なく構成されているインクジェット記録用ヘッドを用いて、例えば６×１０８発吐出させるといった過酷な記録を行なった後にも発熱ヒータ面上へのコゲの発生が有効に抑制されたことが分かった。
【０１００】
また実施例１～３、１２と参考例１の結果、実施例４～５、１３と参考例２の結果から、ビスヒドロキシエチルスルホンとジカルボン酸、その塩、トリカルボン酸及びその塩から選ばれる少なくとも１つとの併用によって吐出量変化、コゲ性、及び着弾精度の３つをより一層改良できた。特にビスヒドロキシエチルスルホンとクエン酸の併用によってヒータ面へのコゲの発生の更なる抑制を図ることができた。
【０１０１】
（実施例１５～２０）
上記実施例６～１１の組成と同じ組成のインクを調製し、実施例１５～２０のインクとした。各々のインクを用いて、発熱ヒータによてインクに熱エネルギーを付与することでインクを吐出させる方式のインクジェットプリンタ（商品名：ＢＪ１３０；キヤノン（株）社製）を使用して市販のコピー用紙に駆動周波数２ｋＨｚで記録を行ない、記録一時停止

後に再度吐出動作を行なわせたときのインクの再吐出性について評価した。なおここで用いたプリンタのヘッドとしては、１回の吐出動作によって１ノズルから吐出されるインク量が約６０ｐｌとなるように構成されているものを用いた。また評価条件は、上記の各々のインクを上記プリンタを用いて、室温０℃、湿度２５±５％の環境下で１分間連続して英数文字を印字した後、３０秒間印字を停止し、再度英数文字を印字したときの文字のかすれ、欠け等の印字不良箇所を観察した。このときヘッド温度は３５±５℃であった。その結果を下記表４に示す。なお評価基準は以下の通りである。

○：再記録時の１文字目からかすれや欠けは認められない。

△：再記録時の１文字目の一部がかすれ、または欠けが認められる。

×：再記録時の１文字目が全く印字できない。

【０１０２】

【表４】

表　4

	記録一時停止後の再吐出性
実施例15	○
実施例16	○
実施例17	○
実施例18	○
実施例19	○
実施例20	○

【０１０３】

（実施例２１～２４）

下記表５に示した組成のインクを上記実施例１～１４のインクと同様の方法で調製した。

【０１０４】

【表５】

表　5

組成＼実施例	21	22	23	24
CIアシッドブラック52：1	5	5	0	0
CIアシッドブルー193	0	0	7	7
ビスヒドロキシエチルスルホン	10	7	5	5
キレート剤	クエン酸 0.1	クエン酸 0.2	フタル酸 0.5	フタル酸 0.3
ジエチレングリコール	10	5	0	0
チオジグリコール	0	5	10	0
スルホラン	0	0	0	0
トリエチレングリコール モノブチルエーテル	0	0	0	6
水	残部	残部	残部	残部
pH	5.2	6.5	4.5	3.7

【０１０５】
（参考例４～６）
下記表６に示した組成のインクを上記実施例１～１４のインクと同様の方法で調製した。
【０１０６】
【表６】

表　6

組成＼参考例	4	5	6
CIアシッドブラック52：1	5	5	0
CIアシッドブルー193	0	0	7
ビスヒドロキシエチルスルホン	0	10	0
キレート剤	クエン酸 0.2	0	クエン酸 0.2
ジエチレングリコール	10	0	10
チオジグリコール	0	0	0
スルホラン	10	0	0
トリエチレングリコール モノブチルエーテル	0	0	0
水	残部	残部	残部
pH	4.2	7.5	4.3

【０１０７】
上記実施例２１～２４及び参考例４～６のインクについてバブルジェットカードプリンタ（商品名：Ｐ－４００ＣＩＩ；キヤノン（株）社製）用のヘッドを用いてコゲ性、吐出安定性及びヒータ断線の有無を評価した。このときに用いた記録ヘッドは１ノズルあたり１回の吐出動作で約５０ｐｌのインクを吐出する。この結果を下記表７に示す。なお評価基準は以下の通りである。
【０１０８】
（１）コゲ性
１０本のノズルで２×１０８パルスの連続印字を行なった後、ヘッドを分解しヒータ面を光学顕微鏡にて観察したときに、ヒータ面のコゲを下記の基準で評価した。
○：ヒータ面のコゲが全く観察されない。
△：コゲがヒータの縁に多少観察される。
×：ヒータ全面にコゲが観察される。
【０１０９】
（２）吐出安定性
１０本のノズルで２×１０８パルスの連続印字を行なったときに、吐出液量や吐出速度の減少等を測定し、下記の基準で評価した。
○：吐出量低下が全く起きない。
△：初期の吐出量に対し、耐久後の吐出量が１０％以上５０％未満の低下した。
×：初期の吐出量に対し、耐久後の吐出量が５０％以上低下し、或いは吐出不能となった。
【０１１０】
（３）ヒータの断線
１６本のノズルで５×１０７パルスの連続印字を行なったときに、ヒータの断線の程度を下記の基準で評価した。

○：断線が観察されなかった。
×：１本以上のノズルで断線が観察された。
【０１１１】
【表７】

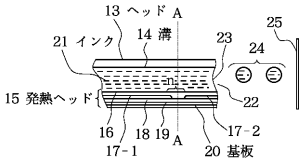
表　７

	コゲ性	吐出安定性	ヒータ断線
実施例21	○	○	○
実施例22	○	○	○
実施例23	○	○	○
実施例24	○	○	○
参考例４	×	×	○
参考例５	△	△	○
参考例６	×	△～○	○

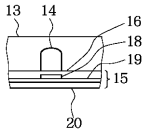
【０１１２】
【発明の効果】
以上説明したように本発明の実施態様によれば、
長時間の記録によっても発熱ヒータ上へのコゲの発生が有効に防止でき、吐出安定性を向上させることができる。また吐出安定性の向上によって、高品質な画像の記録を安定して行なうことができる。
【０１１３】
また発熱ヒータ上へのコゲの発生を有効に防止でき、吐出安定性を向上させられると共に、記録一時停止後のインクの再吐出性についても改善することができる。
【０１１４】
更に多様な被記録媒体に対して高い品質の画像を安定して記録することができ、多様な使用環境下でも安定して高品位な画像を形成することができる。また記録画像のより一層の高品質化の為にオリフィスを微細化によって高画質化を図った場合にも、発熱ヒータ上へのコゲが抑制され、またインクの再吐出性も改善され、高精細な画像を安定して記録することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】インクジェット記録装置のヘッドの一実施態様を示す縦断面図である。
【図２】図１のＡＡ線断面図である。
【図３】マルチヘッドの概略説明図である。
【図４】インクジェット記録装置の一実施態様を示す概略斜視図である。
【図５】インクカートリッジの一実施態様を示す縦断面図である。
【図６】インクジェット記録ヘッドの別の構例を示す概略斜視図である。
【図７】４つのインクカートリッジが取り付けられた記録ヘッドの概略説明図である。
【図８】４つの記録ヘッドがキャリッジ上に並べられている構成を示す概略説明図である。
【符号の説明】
１３　ヘッド
１４　インク溝
１５　発熱ヘッド
１６　保護膜
１７－１、１７－２　電極

１８　発熱抵抗体槽
１９　蓄熱層
２０　基板
２１　インク
２２　吐出オリフィス
２３　メニスカス
２４　インク滴
２５　被記録材
２６　マルチ溝
２７　ガラス板
４０　インク袋
４２　栓
４４　インク吸収体
４５　インクカートリッジ
５１　給紙部
５２　紙送りローラー
５３　排紙ローラー
６１　ブレード
６２　キヤップ
６３　インク吸収体
６４　吐出回復部
６５　記録ヘッド
６６　キヤリッジ
６７　ガイド軸
６８　モータ
６９　ベルト
７０　記録ユニット
７１　ヘッド部
７２　大気連通口
８０　インク流路
８１　オリフィスプレート
８２　振動板
８３　圧電素子
８４　基板
８５　吐出口
８６、８７、８８、８９　記録ヘッド

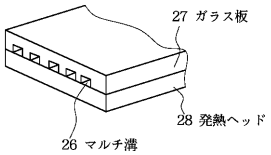
【図１】


13 ヘッド A
21 インク
14 溝
23
24
25
15 発熱ヘッド
22
16
18
19
A
17-2
17-1
20 基板

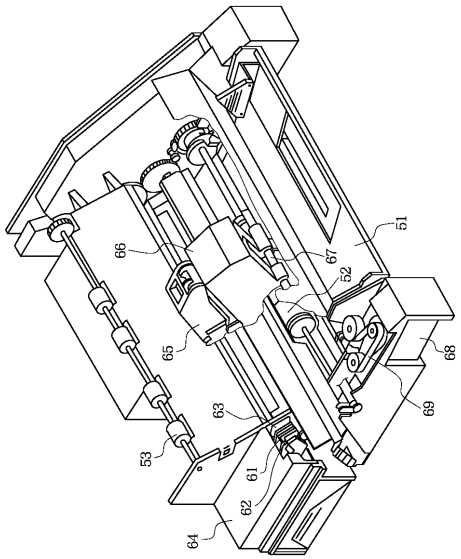
【図２】


13
14
16
18
19
15
20

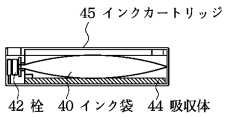
【図３】


27 ガラス板
28 発熱ヘッド
26 マルチ溝

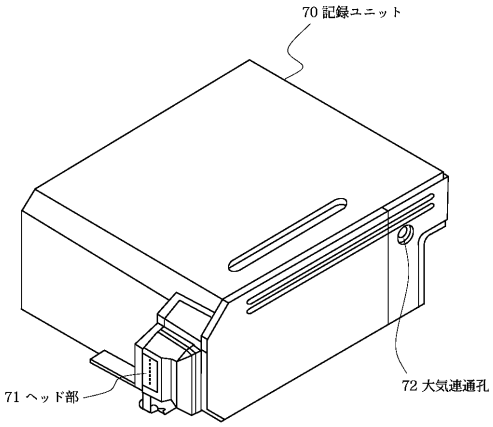
【図４】


51
66
67
52
65
68
63
69
53
61
62
64

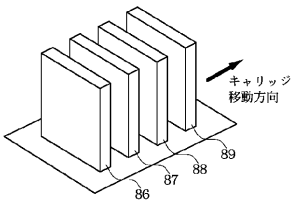
【図５】


45 インクカートリッジ
42 栓
40 インク袋
44 吸収体

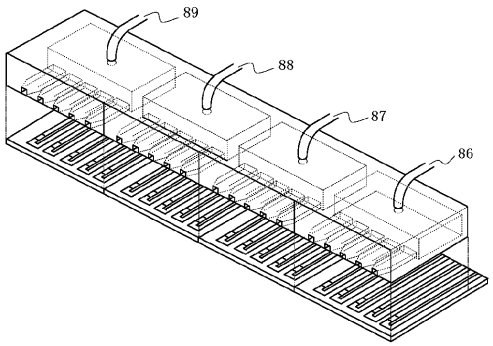
【図６】


70 記録ユニット
71 ヘッド部
72 大気連通孔

【図７】


キャリッジ
移動方向
89
88
87
86

【図８】


89
88
87
86

フロントページの続き

(72)発明者　小池　祥司
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
(72)発明者　倉林　豊
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
(72)発明者　小笠原　幹史
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

審査官　井上　千弥子

(56)参考文献　特開平０８－１２７９８１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09D 11/00-11/20