I298677
（此處由本局於收文時黏貼條碼）

762351

發明專利說明書

公告本

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：95124860

※申請日期：95年07月07日　　※IPC分類：B41J 2/335, 2/175
C09D 11/02

一、發明名稱：

(中) 熱型噴墨用墨水及使用其之墨水匣

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：(中) 佳能股份有限公司
(英) CANON KABUSHIKI KAISHA
代表人：(中) 1.內田恒二
(英) 1.UCHIDA, TSUNEJI
地　址：(中) 日本國東京都大田區下丸子三丁目三〇番二號
(英) 3-30-2, Shimomaruko, Ohta-ku, Tokyo, Japan
國籍：(中英) 日本　　JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1.姓　名：(中) 富岡洋
(英) TOMIOKA, HIROSHI
國　籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2.姓　名：(中) 山上英樹
(英) YAMAKAMI, HIDEKI
國　籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】
1.日本　　；2005/07/08；2005-200954 ☑有主張優先權

I298677
（此處由本局於收文時黏貼條碼）

762351

發明專利說明書

公告本

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：95124860

※申請日期：95年07月07日　　※IPC分類：B41J 2/335, 2/175
C09D 11/02

一、發明名稱：

(中) 熱型噴墨用墨水及使用其之墨水匣

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：(中) 佳能股份有限公司
(英) CANON KABUSHIKI KAISHA
代表人：(中) 1.內田恒二
(英) 1.UCHIDA, TSUNEJI
地　址：(中) 日本國東京都大田區下丸子三丁目三〇番二號
(英) 3-30-2, Shimomaruko, Ohta-ku, Tokyo, Japan
國籍：(中英) 日本　　JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1.姓　名：(中) 富岡洋
(英) TOMIOKA, HIROSHI
國　籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2.姓　名：(中) 山上英樹
(英) YAMAKAMI, HIDEKI
國　籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】
1.日本　　；2005/07/08；2005-200954 ☑有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有優異的保存穩定性之熱型噴墨用墨水及收納此墨水之墨水匣。

【先前技術】

噴墨記錄方法，係將墨水小液滴噴灑至普通紙及專用光面耗材上後，形成影像之記錄方法。隨著低價格化的發展、記錄速度的提高，而快速普及化。特別是因爲數位相機的普及，提高了對於照片畫質的需求，要求更高畫質化及高速印刷化。因此，墨水的小液滴化及噴嘴排列的高密度化、隨著噴嘴數的增多之噴頭長型化、墨水滴的噴出控制等，要求更高於現在的技術。

另一方面，熱型噴墨記錄方式，係利用熱能使墨水發泡後，噴出墨水至記錄媒介物上之方式。可以高速、高密度進行高精密度、高畫質的記錄，而且適合彩色化、小型化。使用於此記錄方式之一般的噴頭，具有將用於使墨水發泡之熱阻體、及與其進行電連接的配線製作在同一基板上之噴墨記錄噴頭用基板，而且在其上面更具有使用於噴出墨水之流路。

然後，此噴墨記錄噴頭用基板，爲了所投入電能的省力化、及防止於隨著墨水的發泡使發熱部的破壞而造成基板壽命的降低，進行各種鑽研。尤其是對於隔離墨水保護位於一對配線圖型之間的熱阻體之保護層，下了許多工夫

。

此保護層，從熱效率的觀點而言，導熱率高者或層厚薄者較有利，但是由隔離墨水保護連接於熱阻體的配線之觀點而言，層厚較厚者較有利。因此，保護層的厚度，由熱能效率及信賴性的觀點而言，必須設定在最適當的厚度，特別是與墨水接觸之層，因爲受到墨水發泡所產生的空蝕，亦即機械上的損壞，及因爲與高溫下的墨水成份的化學反應所產生的損壞，亦即化學上的損壞之兩者的影響，故需要充分考量此等的影響。

由此可見，噴墨用基板的保護層，通常，具有對於機械上及化學上的損壞而言爲穩定性高之層作爲上層（與墨水接觸之層），具有用於保護配線之絕緣性的層作爲下層。具體而言，一般在上層形成對於機械上、化學上穩定性極高的層之 Ta 層，在下層上形成既存的半導體製造裝置中可易形成穩定的層之 SiN 層與 SiO 層與 SiC 層。

詳細而言，在配線上形成約 0.2μm 以上 1μm 以下厚度之 SiN 層作爲保護層，然後形成上層的保護層，作爲上層，係形成因爲是保護空蝕之層而稱爲抗空蝕層之 0.2μm 以上 0.5μm 以下厚度的 Ta 層，試圖藉由此構成使噴墨用基板的熱阻體兼具壽命及信賴性。

使用熱型噴頭之噴墨技術，在日本特開平 5-330048 號公報中，已揭示依特定比率含有 Si 與 N 與 Ir 之材質作爲熱阻體，試圖提高持久性及熱變換效率之噴墨頭；此外，由改良熱型噴頭的噴出持久性及抑制因爲噴出而堆積於

(3)

發熱部的焦黑之觀點而言，揭示特定的含有螯合試劑之墨水（日本特開平 6-93218 號公報）；此外，揭示含有具有甲基或伸甲基及羧基之酸的銨鹽之墨水（日本特開 2002-12803 號公報）。此等先前技術，係關於配置 Ta 層作爲發熱部的保護層的表面層時，抑制噴出持久所伴隨之 Ta 層之侵蝕，或堆積在 Ta 層之上的焦黑，而且，試圖藉由墨水含有特定濃度的特定的化合物，而使因爲噴出持久所產生焦黑的堆積與 Ta 層的侵蝕之平衡適當化後長壽命化。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

將噴墨頭直接裝置於墨水槽，使噴頭與墨水槽成爲一體之墨水匣時，由成本面及製造面而言，必須將噴頭直接裝置在構成墨水匣之塑膠筐體上。因此採用如上述的熱型方式的噴墨頭，則會有隨著多噴嘴化及高密度化而易因爲發泡引起蓄熱，使熱效率受損之情況。此外，由所投入的電能的省力化之觀點而言，亦要求熱效率高的構成。

因此，本發明者等，檢討了從上述由上層及下層所成的保護層去除上層，僅由以下層的 SiN、SiO 及 SiC 等，矽的氮化物及氧化物及碳化物作爲主成份之絕緣性層構成保護層，使其成爲如此構成時，不僅有利於熱效率這一項，因爲層構成變簡單，故亦有利於對於因爲層的缺陷所造成的產率降低及成本上昇之項目。因爲熱效率變高，所投

入的電能亦可變小，故亦有利於對於空蝕的持久性。亦即，如上述僅由先前技術的下層之絕緣層構成保護層，係作爲具有熱型方式的噴墨頭之一體型墨水匣之較佳的形態。

但是，本發明者等進行更詳細檢討的結果，此構成的熱型方式的噴墨頭中，出現如下述之新課題。亦即，不帶有發泡，例如在假設爲物流之長時間的保存期間，將以矽的氮化物及氧化物及碳化物作爲主成份之絕緣性保護層溶解於墨水，而使保護層的厚度減少之新課題。然後，因爲此保護層的厚度減少，而增加墨水需要的發泡熱能，故對噴頭外加驅動脈衝時，易引起隨著因爲異常發泡而產生噴出不良所造成影像劣化，及因爲發熱部的異常昇溫所造成的印字持久性降低，此爲本發明的第一課題。

上述現象，認爲是與先前技術以來已知的因爲發泡現象所造成的高溫高壓下的熱衝擊、及因爲空蝕等所造成的發熱部的腐蝕不同的機制所引起。依據本發明者等的檢討，基於發泡之發熱部的持久性，與上述之不帶有發泡，而是因爲物流保存所引起的絕緣性保護層的溶解無相關性，即使是基於發泡之噴出持久性具有充分的功能之墨水及噴頭之組合，亦會有因爲上述的溶解現象而保存性惡化之情形。

另一方面，墨水中會有含有構成墨水的材料之雜質及從墨水所接觸的構件所溶離所產生的多價金屬之情形，本發明者等，確認此多價金屬在噴墨頭的噴嘴部析出，而成爲墨水噴出不良的原因，特別是朝向高畫質化發展的現在

，噴墨頭朝向更多噴嘴化及更高密度化發展，因此，如此的噴頭，特別是墨水噴出不良會對影像形造成較大的影響，故必須極力的防止墨水噴出不良，本發明者等將防止此墨水的噴出不良作爲本發明的第二課題。

所以，本發明的目的係解決上述所列的第一及第二課題，亦即，使用於具有含有矽的氧化物、氮化物及碳化物的任一種之絕緣性保護層之熱型方式的噴墨頭時，解決顯著產生的技術課題。具體而言，提供一種即使物流保存時及長時間保持於裝置於記錄裝置之狀態等，驅動脈衝變化少、輸出的影像變化亦少，充分的噴出特性與印字持久性，而且因爲印字而溫度上昇之情形亦少之墨噴用墨水，夕具備熱方式的噴墨頭，收納該相關的墨水之墨水匣。

上述中所列舉的目的，經由下述的本發明而達成，亦即，本發明係提供一種墨水匣，係具備設置了產生用於從噴出口噴出墨水之熱能的發熱部之熱型噴墨頭，而且爲收納墨水之墨水匣，其特徵係該發熱部與墨水接觸的面上，具有含有選自矽的氧化物、氮化物及碳化物所成的群之至少 1 種之保護層，該墨水含有多元羧酸及其鹽之至少一種，該多元羧酸及其鹽的含量的合計爲 0.001mmol/l 以上 0.5mmol/l 以下。

本發明係提供一種墨水，其特徵係設置了產生用於從噴出口噴出墨水之熱能的發熱部，該發熱部與墨水接觸的面上，具有含有選自矽的氧化物、氮化物及碳化物所成的群之至少 1 種之保護層之熱型噴墨頭用墨水，其特徵係該

墨水含有多元羧酸及其鹽之至少一種，該多元羧酸及其鹽的含量的合計爲 0.001mmol/l 以上 0.5mmol/l 以下。

依據本發明，提供熱型噴墨用墨水及墨水匣，其使用於被設置在與墨水接觸面上之保護層僅由含有矽的氧化物、氮化物及碳化物的任一者之絕緣性保護層所構成之熱型方式之噴墨頭時，即使在物流或長時間保持在裝置於記錄裝置上之狀態等，驅動脈衝的變化少、輸出的影像變化亦少、充分的噴出特性及印字持久性、而且隨著印字的溫度上昇亦少、可穩定的形成優良的影像。

[實施發明的最佳形態]

以下，列舉較佳的實施形態，更詳細的說明本發明。排除墨水中的多元金屬的影響之技術，可列舉使墨水中含有螯合劑，但，依與墨水接觸的噴頭的保護層的種類的不同，可能對噴頭的保護層發揮螯合效果，亦可能溶解保護層。僅用含有矽的氧化物、氮化物及碳化物之任一者之絕緣性保護層構成上述保護層時，推測因爲上述螯合效果而更使保護層溶解，因此，通常並無趨向於具有如本發明的構成的保護層之噴頭中，適合使用含有螯合劑之墨水。

但是，本發明者等經過精心研究的結果，發現只要是在特定條件下含有特定的化合物之墨水，亦可適合用於具有以矽的氮化物及氧化物及碳物爲主成份之保護層之熱型噴墨頭，而完成本發明。

以下，列舉較佳的實施形態，更詳細的說明本發明。

（墨水）

本發明的墨水，係即使與藉由含有矽的氮化物或氧化物、碳化物之物質所形成的保護層長期接觸時，可有效的抑制保護層的溶解。本發明者等爲了抑制保護層的溶解，著重墨水的構成進行精心的研究，此結果，發現與矽形成螯合化合物之物質，使含於保護層中的矽離子化後溶解於墨水，使保護層受到侵蝕後層厚降低。本發明者等進行檢討關於與矽易形成螯合化合物之化合物，結果，獲知多元羧酸及其鹽含於墨水時，在物流保存中顯著的溶解。

另一方面，多元羧酸及其鹽，係捕捉墨水收納於墨水匣後保存時，從與墨水接觸的構件溶離的少許的金屬離子等，具有使其穩定的溶解於墨水中之作用。藉由此作用，在印表機本體上裝置噴頭，經長時間放置而使噴嘴變成乾燥狀態時，及連續印字時不使用的噴嘴爲乾燥狀態重覆時等，有效的抑制噴嘴噴出口部上不溶化的金屬的氫氧化物及氧化物析出。

因此，爲了抑制因爲長期保存而造成的保護層的溶解，而且有效的溶解由墨水槽溶離的雜質，必須將多元羧酸及其鹽的濃度控制在某範圍。具體而言，相對於墨水總量，使多元羧酸及其鹽的含有濃度落在 0.001mmol/l 以上 0.5mmol/l 以下的範圍，可解決與上述相反的課題，而且在噴頭驅動時可穩定的噴出，在長期短基兩方面可帶來穩定的噴頭性能。

理由推測如下，亦即，認爲多元羧酸及其鹽，因爲在熱型噴頭的發熱部表面容許適當範圍的焦黑且抑制的過度焦黑發生，同時抑制保護層的溶解，故驅動時的噴出穩定性的平衡性佳。另一方面，認爲因爲對於長時間的保存，保護層的溶解輕微，故對於噴出無實質上的影響。

本發明中，含有矽的氧化物或氮化物、碳化物之保護層的層厚爲 50nm 以上 500nm 以下時，多元羧酸及其鹽的含有濃度，相對於墨水總量，較佳爲 0.01mmol/l 以上 0.2mmol/l 以下的範圍，此層厚因爲落在保護層溶解於墨水中而層厚的減少，容易靈敏的影響熱變換效率之範圍，因爲這樣的結果引起異常發泡，易引起噴出量及噴出速度的變化變大等之弊害，故本發明發揮非常有效的作用。

本發明中適合使用的多元羧酸及其鹽，並沒有特別的限制，但較佳者爲 2 價~4 價的羧酸及其鹽。特別佳的例子，可列舉枸櫞酸、草酸、丙二酸、馬來酸、琥珀酸、富馬酸、衣康酸、苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、己二酸、癸二酸、二聚物酸、均苯四甲酸、偏苯三酸、葡糖酸、EDTA 等、及此等之鹽，具體而言爲鹼金屬或鹼土類金屬、銨、第 1 級、2 級、3 級的胺的鹽等。此等中由可更顯著的得到本發明的效果之觀點而言，特別佳爲枸櫞酸及其鹽。此外，本發明中，色材、羧酸的一部份及鹽在墨水中以離子狀態存在，但爲了方便以「含有酸」、「含有鹽」表示。

以下詳細敍述關於本發明的墨水中所含有的其他的成

(9)

份。

（色材）

本發明中，前述墨水中所含有之色材，其較佳之例示例如下所示，但本發明並非僅限定於下述內容之中。

C.I.直接黃：8、11、12、27、28、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、100、110、132、173等

C.I.酸性黃：1、3、7、11、17、23、25、29、36、38、40、42、44、76、98、99等

C.I.食用黃：3等

C.I.顏料黃：1、2、3、12、13、14、15、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、114、128、138、180等

C.I.直接紅：2、4、9、11、20、23、24、31、39、46、62、75、79、80、83、89、95、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230等

C.I.酸性紅：6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、42、51、52、80、83、87、89、92、106、114、115、133、134、145、158、198、249、265、289等

C.I.食用紅：87、92、94等

C.I.直接紫：107等

C.I.顏料紅：2、5、7、12、48：2、48：4、57：1、112、122、123、168、184、202等

C.I.直接藍：1、15、22、25、41、76、77、80、86、90、98、106、108、120、158、163、168、199、226、

(10)

307 等

C.I.酸性藍：1、7、9、15、22、23、25、29、40、43、59、62、74、78、80、90、100、102、104、112、117、127、138、158、161、203、204、221、244 等

C.I.顏料藍：1、2、3、15、15：2、15：3、15：4、16、22、60 等

C.I.酸性橙：7、8、10、12、24、33、56、67、74、88、94、116、142 等

C.I.酸性紅：111、114、266、374 等

C.I.直接橙：26、29、34、39、57、102、118 等

C.I.食用橙：3 等

C.I.活性橙：1、4、5、7、12、13、14、15、16、20、29、30、84、107 等

C.I.分散橙：1、3、11、13、20、25、29、30、31、32、47、55、56 等

C.I.顏料橙：43 等

C.I.顏料紅：122、170、177、194、209、224 等

C.I.酸性綠：1、3、5、6、9、12、15、16、19、21、25、28、81、84 等

C.I.直接綠：26、59、67 等

C.I.食用綠：3 等

C.I.活性綠：5、6、12、19、21 等

C.I.分散綠：6、9 等

C.I.顏料綠：7、36 等

(11)

C.I.酸性藍：62、80、83、90、104、112、113、142、203、204、221、244等

C.I.活性藍：49等

C.I.酸性紫：17、19、48、49、54、129等

C.I.直接紫：9、35、47、51、66、93、95、99等

C.I.活性紫：1、2、4、5、6、8、9、22、34、36等

C.I.分散紫：1、4、8、23、26、28、31、33、35、38、48、56等

C.I.顏料藍：15：6等

C.I.顏料紫：19、23、37等

C.I.直接黑：17、19、22、31、32、51、62、71、74、112、113、154、168、195等

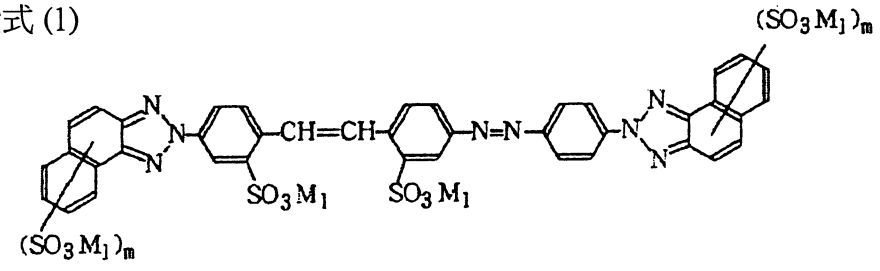
C.I.酸性黑：2、48、51、52、110、115、156等

C.I.食用黑：1、2等

碳黑

此外，本發明中較佳的可使用之其他的色材，可列舉下述一般式（1）~（7）所表示的色材。

一般式(1)

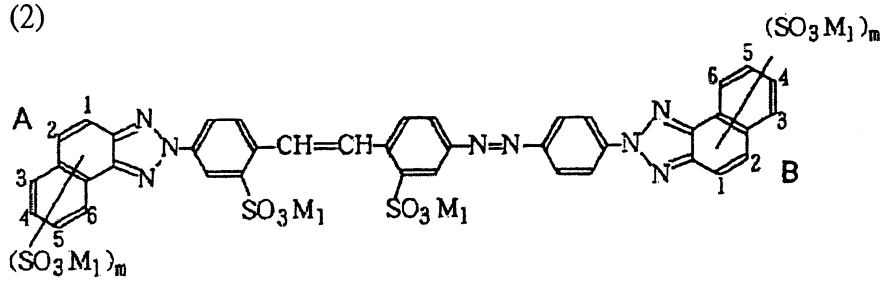


（上述一般式（1）中，m各自獨立的表示1或2，M_1各自獨立的表示氫原子、鹼金屬、鹼土類金屬、有機胺的陽

離子或銨離子。）

上述一般式（1）所表示的色材之較適合的例子，並沒有特別的限制，但具體而言可列舉如下述表 1 之結構。此外，基於方便，將位於上述一般式（1）的兩末端之環結構定爲 A 環及 B 環，將取代位置如下述一般式（2）進行定義，下述表 1 中所表示的號碼，係表示例示化合物 Y1~Y5 中之磺酸基所取代的位置。

一般式 (2)



（上述一般式（2）中，m 各自獨立的表示 1 或 2，M_1 各自獨立的表示氫原子、鹼金屬、鹼土類金屬、有機胺的陽離子或銨離子。）

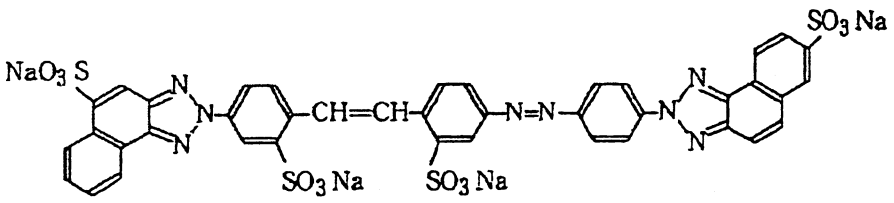
表　1：例示化合物 Y1～Y4

No.	A 環的取代基的位置	B 環的取代基的位置
Y1	2	4
Y2	4	4
Y3	2	4、6
Y4	4、6	4

上述一般式（2）所表示的色材之較適合的例子，並沒有特別的限制，但具體而言可列舉下式所表示之例示化合物 Y1。

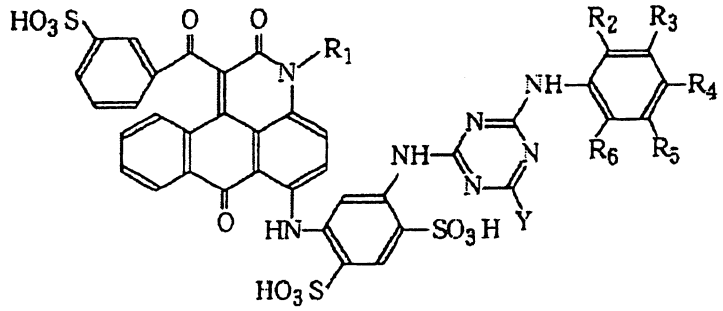
(13)

例示化合物 Y1



另外，黃色系色材可列舉國際公開第 99/43754 號文獻及國際公開第 02/081580 號文獻中所記載的構造的化合物等。

一般式 (3)



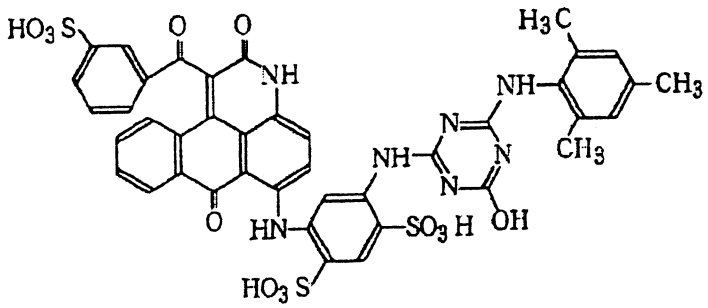
（上述一般式（3）中，R_1 表示氫原子、烷基、羥基低級烷基、環己基、單或二烷基胺基烷基及氰基低級烷基的任一者，Y 表示氯原子、羥基、胺基、單或二烷基胺基（該烷基的部份上，亦可具有選自由磺酸基、羧基及羥基所成之群之取代基）之任一者，R_2、R_3、R_4、R_5 及 R_6 各自獨立表示氫原子、碳數 1~8 的烷基及羧基（惟，R_2、R_3、R_4、R_5 及 R_6 皆爲氫原子之情況除外。）

上述一般式（3）所表示的色材的較佳的具體例子，可列舉以游離酸的形式成爲下述結構之例示化合物 M1~M7。本發明中，此等中又以使用例示化合物 M7 特別

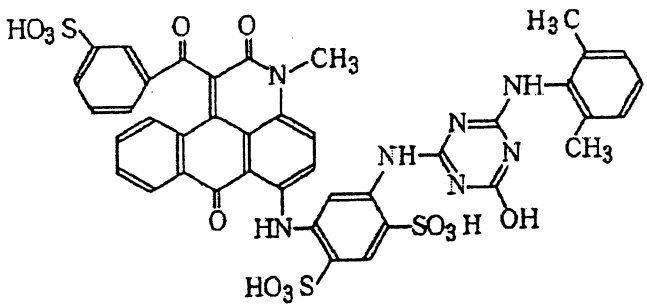
(14)

佳 。

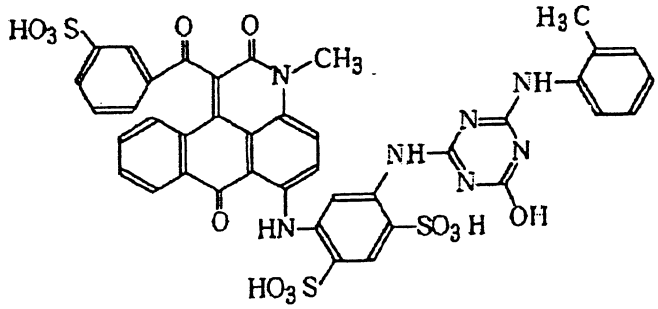
例示化合物 M1



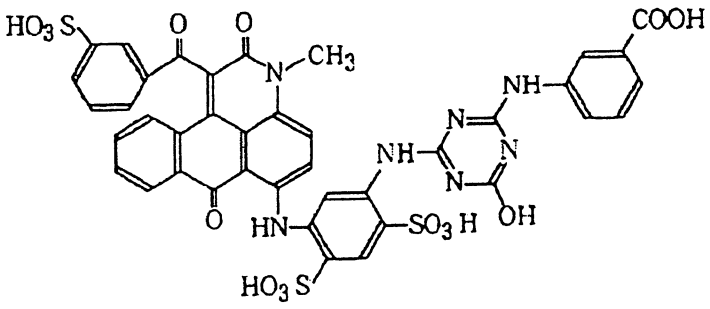
例示化合物 M2



例示化合物 M3

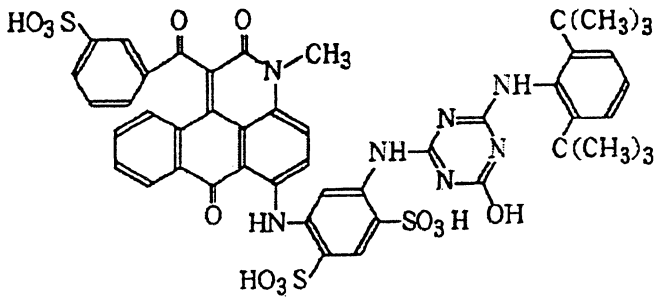


例示化合物 M4

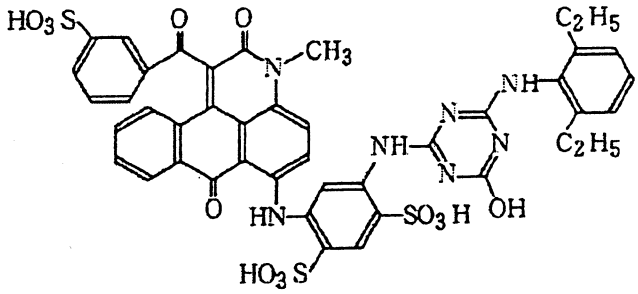


(15)

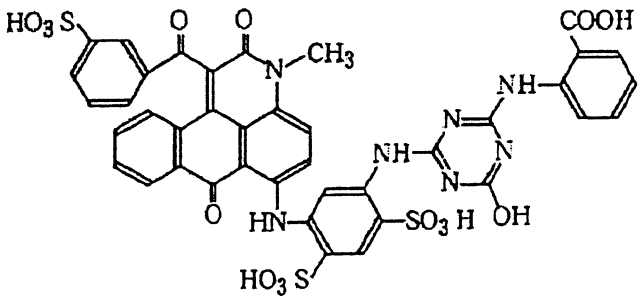
例示化合物 M5



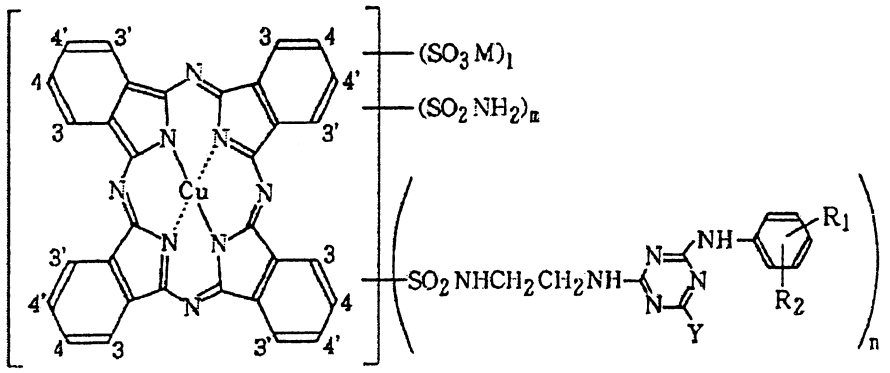
例示化合物 M6



例示化合物 M7



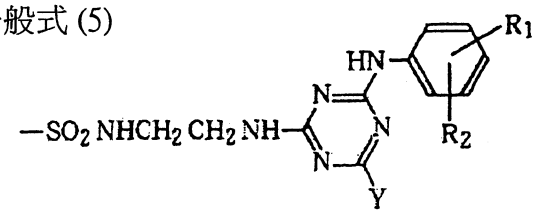
一般式 (4)



（上述一般式（4）中，l=0～2，m=1～3 及 n=1～3，惟，l+m+n=3～4，取代基的取代位置爲 4 或 4'，或 M 表示鹼金屬或銨，R_1 或 R_2 各自獨立的表示氫原子、磺酸基及羧基之任一者（惟，R_1 或 R_2 同時爲氫原子的情況除外），Y 表示氯原子、羥基、胺基、單或二烷基胺基之任一者。）

上述一般式（4）所表示的色材中，又以使用將 4-磺基苯二甲酸衍生物、或使 4-磺基苯二甲酸衍生物與（無水）苯二甲酸衍生物在金屬化合物的存在下反應所得到的酞菁化合物作爲原料，將磺酸基變換爲氯磺酸基後，在有機胺存在下使胺化劑反應所得之酞菁化合物較佳。亦即，發現將上述式（4）中之限定於 4 及 4'的位置導入無取代胺磺醯基（$-SO_2NH_2$）、及取代胺磺醯基[下述一般式（5）]之酞菁化合物，作爲色材使用之墨水，變成耐環境氣體性極優異者。

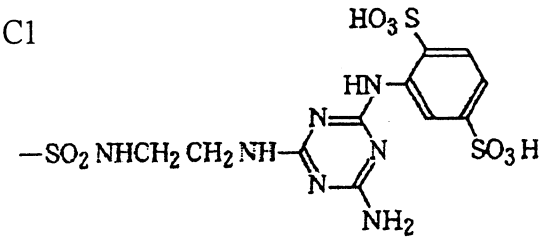
一般式 (5)



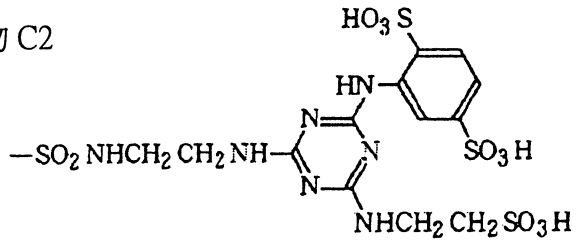
（上述一般式（5）中，R_1 或 R_2 各自獨立的表示氫原子、磺酸基及羧基之任一者（惟，R_1 或 R_2 同時爲氫原子的情況除外），Y 表示氯原子、羥基、胺基、單或二烷基胺基之任一者。）

上述一般式（5）所表示的色材的較佳的具體例子，可列舉以游離酸的形式具有下述結構之基，此等中又以使用例示化合物 C1 特別佳。

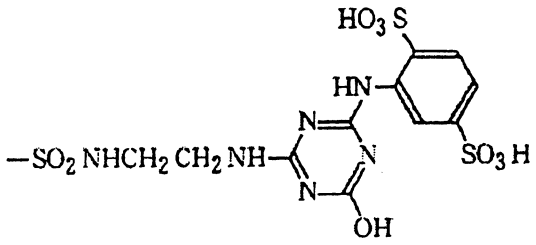
例示化合物 C1



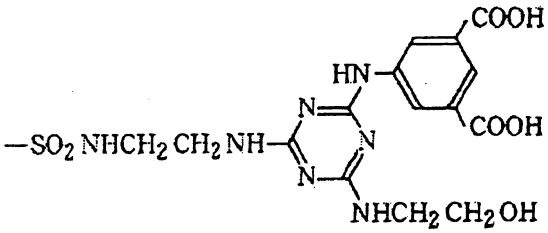
例示化合物 C2



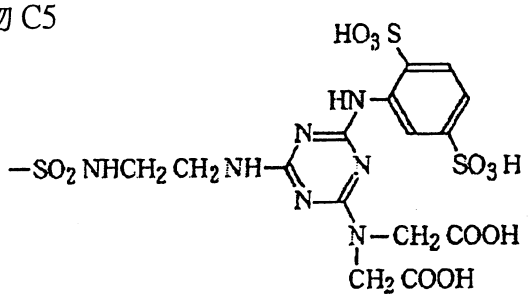
例示化合物 C3



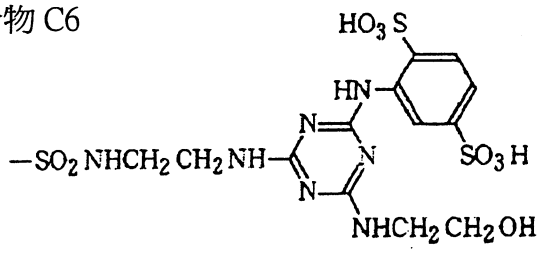
例示化合物 C4



例示化合物 C5

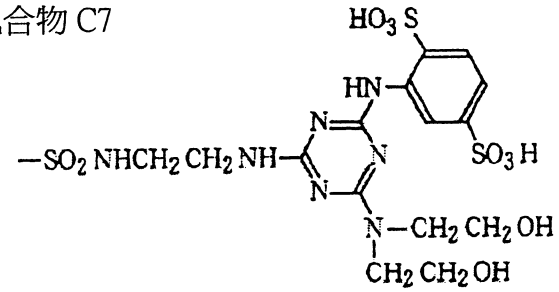


例示化合物 C6

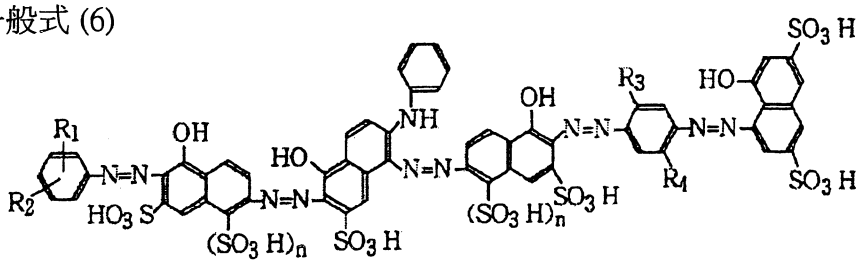


(19)

例示化合物 C7

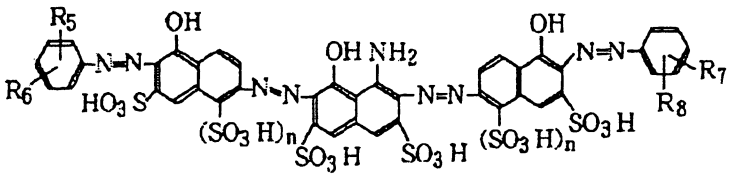


一般式 (6)



（上述一般式（6）中，R_1 及 R_2 各自獨立的表示氫，羥基，胺基，羧基，磺酸基，碳數 1~4 的烷基，碳數 1~4 的烷氧基；R_3 及 R_4 各自獨立的表示氫，碳數 1~4 的烷基，碳數 1~4 的烷氧基，羥基，可被羥基或碳數 1~4 的烷氧基取代之碳數 1~4 的烷基，可被羥基、碳數 1~4 的烷氧基、磺酸基或羧基取代之碳數 1~4 的烷氧基，被烷基或醯基取代胺基；n 表示 0 或 1。）

一般式 (7)

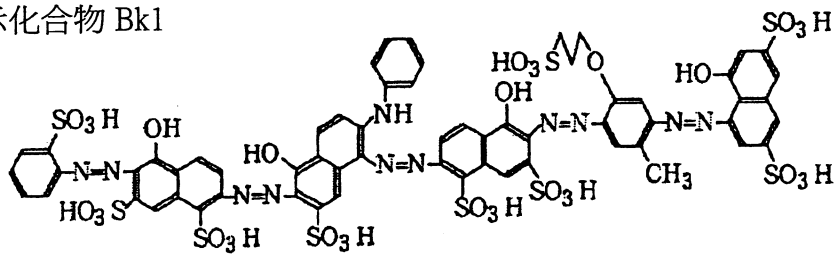


（上述一般式（7）中，R_5、R_6、R_7 及 R_8 各自獨立的表示氫，羥基，胺基，羧基，磺酸基，碳數 1~4 的烷基，碳數 1~4 的烷氧基，被羥基或碳數 1~4 的烷氧基、磺酸基或羧

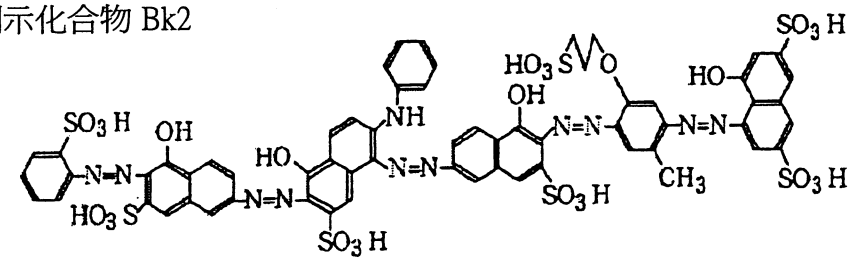
基取代之烷氧基，可再被羧基或磺酸基取代之碳數 1~4 的烷氧基，被苯基，烷基，或醯基取代之胺基；n 表示 0 或 1。）

以下，作爲上述式（6）所表示的色材之較佳的具體例子之例示化合物 Bk1~Bk3、作爲上述式（7）所表示的色材之較佳的具體例子之例示化合物 Bk4~Bk6。但是，本發明所使用的色材，並非拘限於此等者，此外，可同時使用 2 種以上之下述所列舉的色材，上述中，又以同時使用例示化合物 Bk3 及例示化合物 Bk4 者特別佳。

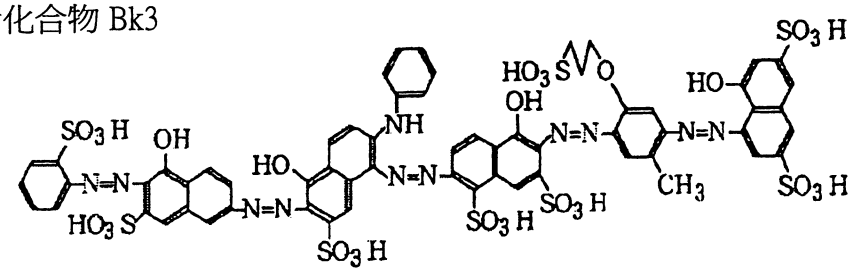
例示化合物 Bk1



例示化合物 Bk2

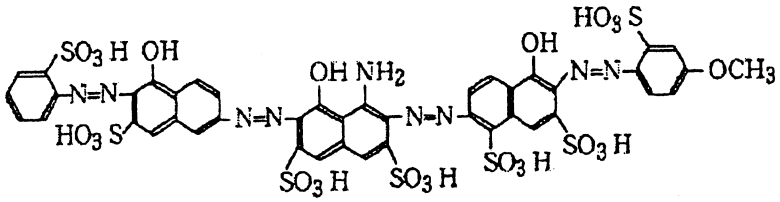


例示化合物 Bk3

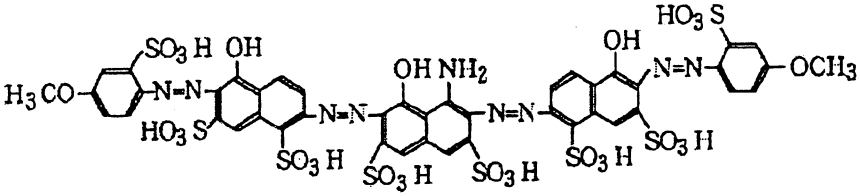


(21)

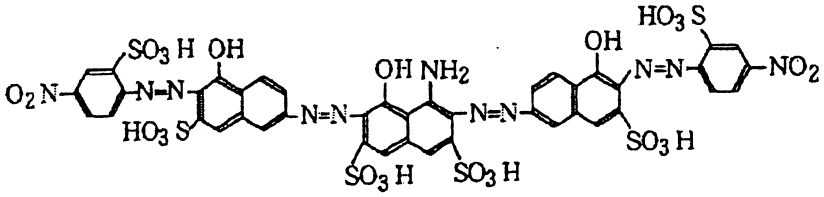
例示化合物 Bk4



例示化合物 Bk5



例示化合物 Bk6



<水溶性有機溶劑及添加劑>

本發明該相關的墨水，係上述的色材，溶解或分散於水系媒介物中所成者，但作爲水系媒介物，係使用水與水溶性有機溶劑之混合媒介物較佳。此時，對於含有怎樣的水溶性有機溶劑，並沒有特別的限制，可任意使用各種水溶性有機溶劑。水溶性有機溶劑，只要爲水溶性即可，並沒有特別的限制，可列舉醇、多元醇、聚乙二醇、二醇醚、含氮極性溶劑、含硫極性溶劑等。下述中例示關於本發明的墨水中可使用的水溶性有機溶劑，但並非拘限於此等的水溶性有機溶劑者。

具體而言，可列舉例如甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、sec-丁醇、tert-丁醇等之碳數 1~4 的烷醇類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等之醯胺類；丙酮、雙丙酮醇等之酮或酮醇類；四氫呋喃、二噁烷等之醚類；聚乙二醇、聚丙二醇等之聚烷二醇類；乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、1,2,6-己三醇、硫二甘醇、己二醇、二乙二醇等之伸烷基含有 2~6 個碳原子之烷二醇類；聚乙二醇單甲基醚乙酸酯等之低級烷醇乙酸酯；乙二醇單甲基（或乙基）醚、二乙二醇甲基（或乙基）醚、三乙醇單甲基（或乙基）醚等之多元醇的低級烷基醚類；三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷等之多元醇；丙三醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等。如上述之水溶性有機溶劑，可單獨使用或以混合物使用。

此外，墨水中必要時可含有界面活性劑、pH 調整劑、防鏽劑、防腐劑、防黴劑、抗氧化劑、抗還原劑、蒸發促進劑、螯合化劑、及水溶性聚合物等之各種添加劑。

（墨水組合）

本發明的墨水組合，同一墨水槽內組合複數的墨水者爲較佳形態，而關於墨水色的組合可組合同一顏色者，此外，亦可組合不相同色相的墨水，並沒有特別的限制。具體的墨水組合的其中一例，可列舉藍色（cyan）、洋紅、黃色的其本 3 色之墨水組合，及黑、濃度稀的藍色、濃度稀的洋紅（所謂淡藍色墨水及淡洋紅墨水）適用於照片影

像輸出的墨水組合。此外，可列舉紅、綠、藍的專色墨水組合，黑、濃度稀的黑、濃度更稀的黑（所謂灰色墨水、亮灰色墨水）等，惟，本發明並非特別拘限於此者。

本發明者等對於上述課題經過精心研究的結果，發現藉由使複數的墨水中之與矽形成螯合化合物之化合物的濃度定於特定的範圍，可抑制形成噴頭的發熱部的保護層之矽的氮化物及氧化物、碳化物的溶解，即使經過長時間的保存後，亦可確保優良的噴出性，且可穩定的形成影像。特別是，因爲同一墨水槽內中之所組合的墨水而保護層的溶解速度差異變大時，噴出各自墨水之噴嘴發熱部的阻抗值的變動產生偏差，外加於發熱部的電脈衝信號的控制變困難，此外，針對因爲保護層溶解而阻抗值的變動進行控制時，必須針對各色進行控制，因爲電脈衝的驅動複雜化，成爲噴頭及印刷本體的成本提高之主要原因，故不佳。另一方面，即使不依照保護層的溶解速度進行脈衝控制時，因爲外加於各墨水之發泡熱能產生差異，故初期階段所設定的墨水滴的噴出量及噴出速度不同，此結果，對於記錄媒介物的各墨水滴的賦予量及著彈位置偏離，會有比僅有 1 種墨水時變得更易顯著化、易產生影像劣化之問題。

所以，本發明中，將與各墨水接觸的保護層溶解速度集中在某範圍內較佳，具體而言，各墨水的多元羧酸及其鹽的含量，係相對於墨水總量，較佳爲 0.001mmol/l 以上 0.5mmol/l 以下的範圍，而且，各墨水的多元羧酸及其鹽的含量的最大值與最小值的差爲 0.3mmol/l 以內，特別佳

爲 0.15mmol/l 以內。

（墨水匣）

接著，參照圖面說明關於本發明的實施形態，再者，放進說明書中且成爲其中一部份之附圖，係圖示本發明中幾個形態，與敍述成爲一體供於說明本發明的原則原理者。圖 1~圖 6 係用於說明本發明實施或適合使用之較佳的記錄噴頭之說明圖，以下參考此等說明圖說明關於各構成要素。

本發明的記錄噴頭（墨水匣），如圖 1 及 2 所示，噴頭及墨水匣成一體的構成，圖 1 及圖 2 中的記錄噴頭（墨水匣）H1001，各自搭載藍色墨水、洋紅墨水、黃色墨水的 3 色的彩色墨水，記錄噴頭 H1001，係依照放置於噴墨記錄裝置本體之噴墨車的位置決定手段及電的接點而固定，同時對於噴墨車而言可裝卸，所搭載的墨水用完即可各自更換。

接著，關於記錄噴頭（墨水匣），更詳細地各別依序說明構成記錄噴頭之各個構成要素。

[記錄噴頭（墨水匣）]

本實施例中之記錄噴頭（墨水匣）H1001，係使用產生用於依電信號使墨水產生膜沸騰之熱能之電熱變換體之 BUBBLE JET（登記商標）方式的記錄噴頭。此記錄噴頭係使電熱變換體與墨水噴出口對向進行配置之所謂的側滑

道（side chute）型的記錄噴頭。本發明中，由對於普通紙的高畫質輸出及高速印刷的觀點而言，較佳係具有 150 個以上的噴嘴以 300dpi 以上的間距間隔進行配置，且各噴嘴的噴出量爲 30pl 以下噴嘴列之噴頭，而且由照片畫質及高速印刷兼具的觀點而言，較佳係噴出量 6pl 以下的噴嘴爲 100 個以上，且以 600dpi 以上的間距間隔進行配置的噴嘴列之噴頭。

（1-1）記錄噴頭（墨水匣）

記錄噴頭（墨水匣）H1001，係用於噴出藍色、洋紅、黃色的 3 色的墨水者，如圖 2 的分解斜面圖所示，具備記錄元件基板 H1101、電配線帶 H1301、墨水供給保持構件 H1501。而且，具備過濾器 H1701、H1702、H1703、墨水吸收體 H1601、H1602、H1603、蓋構件 H1901 及密封構件 H1801。

（1-1-1）記錄元件基板

圖 3 係爲了說明記錄元件基板 H1101 的構成而將部份截斷進行表示之斜面圖，藍色、洋紅、黃色用的 3 個墨水供給口 H1102 並列後形成，挾住各墨水供給口 H1102，在其兩側並列一列電熱變換元件 H1103 及噴出口 H1107 而配置成交錯狀（staggered）後形成。然後，在矽基板 H1110 上形成電配線、保險絲、電極部 H1104 等，於其上使用樹脂材料藉由光微影技術，形成墨水流路壁 H1106 及

噴出口 H1107，用於供給電力給電配線之電極部 H1104 上，形成 Au 等之泵 H1105。

（1-1-2）噴嘴構造

圖 4A 及圖 4B 係模型式的表示被設置於適用本發明相關的墨水之噴墨頭之噴嘴部份之圖。圖 4A 係表示從噴嘴的噴出口側觀看時的噴嘴形狀之圖，圖 4B 係表示沿著圖 4A 的虛線 4B-4B 切斷時之截面之圖，圖 4B 中，H2101 爲矽基板、H2102 表示由熱氧化層所成之蓄熱層，此外，H2103 爲由兼任蓄熱之矽的氧化物層或氮化物層等所成之層間層，H2104 爲熱阻層，H2105 爲由 Al、Al-Si 及 Al-Cu 等之金屬材料所成配線之金屬配線層，然後，H2106 表示亦具有作爲由矽的氧化物層、氮化物層及碳化物層等所成的絕緣層的功能之保護層。特別是此保護層 H2106，係因爲與墨水直接接觸，故要求對於鹼等具有化學上的穩定，而且，對物理的衝擊亦具有充分耐性，同時必需兼具有電的絕緣性之必要性高，因此，特別是作爲形成材料，適合使用矽的氮化層或碳化物層。此外，H2107 爲發熱部，熱阻層 H2104 的熱阻體所產生的熱，作用於墨水。

噴墨頭中之發熱部 H2107，係因爲熱阻體產生熱而曝露於高溫，同時隨著墨水的發泡、發泡後的泡收縮，受到空蝕衝擊及因爲墨水的化學作用之主要部份。因此，發熱部的 H2107 中，爲了保護電熱變換元件免於此空蝕衝擊及因爲墨水的化學作用，設置了保護層 H2106。此保護層

H2106 的層厚，由在有效率的變換施加於熱阻體的電脈衝而言爲重要的熱變換效率、及保護其免於隨著發泡現象產生的墨水物理衝擊、化學的腐蝕之觀點而言，50nm~500nm 爲較佳範圍。

亦即，層厚未達 50nm 則發熱部的噴出持久性這一點變不足，相對於因爲保存造成保護層的溶解而使層厚變化，會有對於所投入的熱能的變動的影響變得比較敏感之情形，另一方面，層厚超過 500nm 時，變成需要多量之用於發泡的熱能，高密度的配置噴嘴，使噴出頻率變高，則會有噴嘴的溫度容易上昇之傾向。而且，本發明中，爲了更上一層的多噴嘴化、高密度化高持久性，保護層的厚度特別佳爲 100nm 以上 450nm 以下。保護層 H2106 上，使用流路形成構件 H2108，形成具備用於噴出墨水之噴出口 H2109 之噴出元件。

圖 4A 及圖 4B 的斜線部份 H2110，係充滿墨水之噴嘴部的液室部份，墨水係藉由配置在噴嘴部的右側上之 H2111 的共通液室而供給，藉由發熱部 H2107 發泡、形成泡後，從噴出口 H2109 壓出墨水，以墨水滴噴出。

此外，本發明中，H2110 所表示的噴嘴的液室容積，與墨水所接觸的保護層 H2106 的面積之關係很重要，通常，噴墨頭與墨水槽成爲一體化之墨水匣經由物流等被長時間保存時，爲了抑制乾燥，藉由密封貼布及熱熔黏著劑等的封閉手段蓋住噴出口 H2109，因此，噴嘴液室 H2110 的墨水，成爲長時間滯留於噴嘴液室內部之狀態，此結果，

因爲持續液室內部的墨水與保護層 H2106 接觸之狀態，可想而知保護層慢慢的溶解於墨水中。

依據本發明者等的檢討，已知保持於如此的狀態期間，存在於墨水液室 H2110 之墨水幾乎不流動，矽的溶解濃度成爲飽和狀能時達到溶解平衡，超過此以上的溶解幾乎不再進行。因此，相對於噴嘴的液室 H2110 中的墨水所接觸的最表面的保護層 H2106 的表面積，發現藉由將噴嘴的液室 H2110 的容積控制在某範圍，可某程度的抑制保護層 H2106 的溶解。具體而言，相對於各噴嘴部份的保護層 H2106 的墨水所接解的表面積，只要使各噴嘴的墨水液室 H2110 的容積成爲 $50\mu m^3/\mu m^2$ 以下，於物流保存等，長時間持續與墨水接解的狀態時，因爲保護層的溶解可被抑制，故佳。

此外，由爲了用 10kHz 以上的高頻率進行驅動而對於噴嘴的構造產生必要條件、噴出特性而言，$5\mu m^3/\mu m^2$ 以上 $40\mu m^3/\mu m^2$ 以下的範圍更佳。再者，此處所定義的各噴嘴的墨水液室的容積（噴嘴液室的容積），相當於圖 4A 及圖 4B 的 H2110 之部份，由共通液室 H2111 分支至噴出口 H2109 爲止的墨水流路部份的容積，此外，本發明所說的各噴嘴部份的保護層的墨水所接觸的表面積，噴嘴部份的最表面之保護層 H2106 與墨水接觸的表面，更具體而言，相當於墨水流路部份 H2110 中之與墨水接觸的保護層的表面積。

此外，如圖所示，若爲使電熱變換體與墨水噴出口對

向進行配置，即所謂側滑道（side chute）型的記錄噴頭，則各噴嘴被配置爲對向於共通的液室的兩端，墨水的流路非直線而爲彎曲的構造，藉此，係在長期保存時不易引起各噴嘴與共通的墨水液室之間的墨水的對流，保護層的形成成份之矽化合物的溶解在噴嘴內易達到飽和，抑制保護層的層厚的降低之較佳形態。

（1-1-3）電配線帶

電配線帶 H1301，係形成對記錄元件基板 H1101 外加用於噴出墨水的電信號之電信號路徑者，形成用於組入記錄元件基板之開口部，此開口部的邊緣附近上，形成連接於記錄元件基板的電極部 H1104 之電極端子 H1304，此外，電配線帶 H1301 中，形成用於接收來自本體裝置的電信號之外部信號端子 H1302，電極端子 H1304 與外部端子 H1302 係利用經連接的銅箔的配線圖型進行連接。

電配線帶 H1301 與第 2 的記錄元件基板 1101 的電連接，係泵 H1105 與電極端子 H1304 藉由熱超音波壓黏法進行電連接，泵 H1105 係形成於第 2 記錄元件基板 H1101 的電極部 H1104，電極端子 H1304 係形成於對應第 2 記錄元件基板 H1101 的電極部 H1104 之電配線帶 H1301。

（1-1-4）墨水供給保持構件

墨水供給保持構件 H1501，係由樹脂成形而形成，構成材料可適合使用例如可藉由射出成形、壓縮成形、或熱

成形等之成型之熱塑性樹脂材料。適當的熱塑性樹脂，並沒有特別的限制，但聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚伸苯基醚、及此等的混合物及改質物爲佳，其中較佳爲聚伸苯基醚，特別佳係聚伸苯基醚與苯乙烯系材料之合金，樹脂材料由形狀的剛性的提昇及氣體穿透性抑制的觀點而言，較佳爲使用混入 5~40 質量%的填充材之熱塑性樹脂材料，較佳的填充劑，並不限定於無機質，可列舉玻璃、二氧化矽或石墨（graphite）。耐墨性及溶黏性、或如本實施形態，將墨水供給保持構件直接裝置於記錄噴頭所構成時，對於與黏著劑的黏著性及因爲熱之線膨脹性等亦要求高水準，由此等的要求性能的平衡之觀點而言，特別佳係於聚伸苯基醚與苯乙烯系材料的合金中混入填充劑之樹脂材料。

如圖 2 所示，墨水供給保持構件 H1501，係內部具有用於各自獨立放置用於產生爲了保有藍色、洋紅、黃色的墨水之負壓的吸收體 H1601、H1602、H1603 之空間，墨水供給保持構件 H1501，更具備於記錄元件基板 H1100 的各墨水供給口 H1102 上形成用於導入各墨水之獨立的墨水流路之墨水供給機能，墨水吸收體 H1601、H1602、H1603，較佳係壓縮 PP（聚丙烯）纖維所成者，但亦可爲壓縮尿烷纖維所成者。各油墨流路的上流部的墨水吸收體 H1601、H1602、H1603 之交接處上，用於防止垃圾的進入記錄元件基板 H1101 內部之過濾器 H1701、H1702、H1703，各自藉由熔黏進行黏合，各過濾器 H1701、H1702

、H1703，可爲 SUS 金屬網目型，但 SUS 金屬纖維燒結型較佳。

墨水流路的下流部上，形成用於對記錄元件基板 H1101 供給藍色、洋紅、黃色的各墨水之墨水供給口 H1201，使記錄元件基板 H1101 的各墨水供給口 H1102，與墨水供給保持構件 H1501 的各墨水供給口 H1201 連通之方式，使記錄元件基板 H1101 對應墨水供給保持構件 H1501 位置精確度極佳地被黏著固定。使用於此黏著的第 1 黏著劑，係低黏度且硬化溫度低、於短時間硬化、硬化後具有比較高的硬度、而且具有耐墨水性者較佳。例如，作爲第 1 黏著劑，使用環氧樹脂作爲主成份之熱硬化黏著劑，此時的黏著層的厚度爲 50μm 左右較佳。

此外，墨水供給口 H1201 附近周圍的平面上，電配線帶 H1301 的一部份的裏面，藉由第 2 黏著劑進行黏著固定，第 2 記錄元件基板 H1101 與電配線帶 H1301 之電連接部份，係藉由第 1 封閉劑 H1307 及第 2 封閉劑 H1308（參照圖 6）進行封閉，保護電連接部份免於因爲墨水造成的腐蝕及外部的衝擊，第 1 封閉劑 H1307，主要是封閉電配線帶 H1300 的電極端子 H1302 與記錄元件基板的泵 H1105 之連接部的裏面側及記錄元件基板的外周部份，第 2 封閉劑 H1308，係封閉上述的連接部的表側。然後，電配線帶 H1301 的未黏著部被折彎，與具有墨水供給保持構件 H1501 的墨水供給口 H1201 之面幾乎垂直之側面上，用熱填縫或黏著等進行固定。

（1-1-5）蓋構件

蓋構件 H1901，係熔融黏著於墨水供給保持構件 H1501 的上部開口部上，封閉各墨水供給保持構件 H1501 內部的獨立的空間者。但是，蓋構件 H1901，係具有用於排除墨水供給保持構件 H1501 內部的各空間的壓力變動之細開口 H1911、H1912、H1913、各於其連通的微細溝 H1921、H1922、H1923，微細溝 H1921 及 H1922 的其他端與微細溝 H1923 中途進行合流，而且，細開口 H1911、H1912、H1913 及微細溝 H1921、H1922、及微細溝 H1923 幾乎皆用密封構件 H1801 進行覆蓋，藉由使微細溝 H1923 的其他端部進行開口而形成大氣連通口。因爲藉由形成如此的迷路構造的大氣連通口，可有效的抑制墨水揮發成份從大氣連通口蒸發，故較佳，此外，蓋構件 H1901 係具有用於將記錄噴頭固定於噴墨記錄裝置之係合部（engaging section）H1930。

再者，蓋構件所使用的樹脂材料亦與墨水供給保持構件同樣，可適合使用混入填充劑之樹脂材料，又，墨水供給保持構件及蓋構件使用上述樹脂材料時，因爲亦無法避免來自樹脂材料本身的水分穿透，故即使設置上述的迷路構造的大氣連通口，亦產生某程度的墨水蒸發。

（1-2）記錄噴頭（墨水匣）於噴墨記錄裝置之裝置

如圖 1 所示，記錄噴頭 H1001，係具備用於指引噴墨

記錄裝置本體的噴墨車的裝置位置之裝置引導 H1560 及用於藉由噴頭組裝槓桿而裝置固定於噴墨車之係合部 H1930。而且，具備用於決定噴墨車的所定的裝置位置之 X 方向（噴墨車掃描方向）的鄰接部 H1570、Y 方向（記錄耗材的搬運方向）的鄰接部 H1580、Z 方向（墨水噴出方向）的鄰接部 H1590，藉由上述鄰接部決定位置，使設電配線帶 H1300 及 H1301 上的外部信號輸入端子 H1302，與設置於噴墨車內的電連接部的接觸針正確的進行電接觸。

（1-3）記錄噴頭的驅動方法

圖 4B 的噴頭的金屬配線層 H2105 上外加脈衝狀的電信號，則發熱元件基板 H2104 的發熱部 H2107 急速的發熱，與此表面接觸的墨水產生氣泡，因爲此氣泡的壓力而彎月形突出，墨水通過噴頭的噴出口 H2109 而噴出，變成墨水小滴而朝向記錄媒介物噴灑。

接著，說明關於 γ 值，γ 值係表示相對於氣泡式噴墨頭極接近可噴出臨界熱能之實際上投入的熱能之比的因數，亦即，將外加於氣泡式噴墨頭之脈衝的寬度定爲 P（複數的脈衝分開授與時爲其合計寬度），外加電壓爲 V，熱的阻抗定爲 R 時，所投入的熱能 E 係用下述式（A）表示。

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

此時，若將氣泡式噴墨頭極接近可噴出的所需要最低限之供給於加熱器之熱能定爲 Eth，實際上進行驅動時所投入的熱能定爲 Eop，γ 值可用上述式（B）得到。

$$\gamma = Eop/Eth \qquad (B)$$

然後，由氣泡式噴墨頭的驅動條件計算出 γ 值之方法，實用下有以下方法。

首先，用被授給的電壓，找出氣泡式噴墨頭噴出之適當的脈衝寬度後驅動，接著，慢慢的將脈衝寬縮短，找出噴出停止的脈衝寬度，若將最接近此脈衝寬度的前一個可噴出的最小脈衝寬度定爲 Pth，實際上驅動所使用的脈衝寬度定爲 Pop，γ 值用下述式（C）得到。

$$\gamma = Pop/Pth \qquad (C)$$

爲了墨水的穩定的噴出，用上述所定義的 γ 值成爲 1.10~1.50 的條件下進行驅動爲佳，藉由該相關的驅動條件，可試圖更防止焦黑附著於加熱器，而且記錄噴頭的更長壽命化。此外，測量各墨水槽的剛製造好的 Pth0 及長期保存後的 Pth1，藉由依照下述式（D）計算出變化率，可調查因爲保存前後的發熱部的發熱阻抗變化。

$$\alpha\ (\%) = 100 \times (Pth1 - Pth0) / Pth0 \qquad (D)$$

墨水的穩定的噴出，特別是關於發泡狀態的穩定性之噴出量的變動及墨水供給至噴嘴所需要的填充特性、及與發熱部所需的熱能的變動有關的連續噴出所產生的蓄熱特性、吐出持久性等之各種噴出特性得到滿足上，Pth 的變化率 α 未達 30%較佳，特別是照片影像輸出亦爲其目的時，每 1 噴嘴的穩定噴出量 6pl 以下爲較佳的範圍，因爲需要更精密的控制墨水的穩定噴出，故 α 未達 20%爲更佳。

[噴墨記錄裝置]

接著，說明關於如上述之可搭截卡匣型的記錄噴頭之液體噴出記錄裝置。圖 7 係例示可搭載本發明的液體噴出記錄噴頭之記錄裝置的其中一例之說明圖，圖 7 中所表示的記錄裝置中，圖 1 所表示的記錄噴頭 H1001 在噴墨車 102 上決定位置後裝置於上面且可更換，噴墨車 102 上，設置了用於介著記錄噴頭 H1001 上的外部信號輸入端子傳達驅動信號至各噴出部之電連接部。

噴墨車 102，係可受到延著主掃描方向設置在裝置本體之導軌 103 指引支持而來回移動，然後，噴墨車 102 係藉由主掃描馬達 104 介著馬達滑輪 105、隨動滑輪 106 及定時帶 107 等的驅動機構進行驅動的同時，控制其位置及移動。此外，初始位置檢測器（home position sensor）130 被設置於噴墨車 102，藉此將遮蔽板 136 的位置通過噴墨車 102 上的初始位置檢測器 130 時可知道位置。

(36)

印刷用紙及塑膠薄板等之記錄媒介物 108，係藉由從給紙馬達 135 介著齒輪使搓紙輪 131 回轉，而從自動給紙機構（ASF）132 一張一張的分開給紙。而且藉由搬運滾輪 109 的回轉，通過與記錄噴頭 H1000 及 H1001 的噴出口面對向的位置（印刷部）後被搬運（副掃描），搬運滾輪 109 係藉由 LF 馬達 134 的回轉介著齒輪進行，此時，是否給紙的判斷及給紙時的所突出來的開頭位置的確定，係記錄媒介物 108 通過缺紙感應器（paper end sensor）133 時進行，而且，爲了記錄媒介物 108 的後端實際上位於那裏，最後算出從實際的後端至現在的記錄位置，亦使用缺紙感應器 133。

再者，記錄媒介物 108，爲了在印刷部中形成平坦的印刷面，藉由臺板（不圖示）支持其裏面，此時，搭載於噴墨車 102 之記錄噴頭 H1001，係此等的噴出口面從噴墨車 102 往下方突出，上述的 2 組的一對搬運滾輪之間與記錄媒介物 108 保持平行。記錄噴頭 H1001，係各噴出部之噴出口的排列方向，相對於上述噴墨車 102 的掃描方向爲交差方向的搭載於噴墨車 102 上，由此等的噴出口列噴出液體後進行記錄。

【實施方式】

實施例

以下，使用實施例及比較例更具體說明，但本發明只要未超出實質，並非拘限於下述實施例者。再者，以下記

載中「份」、「%」，未特別的限定下爲質量基準。

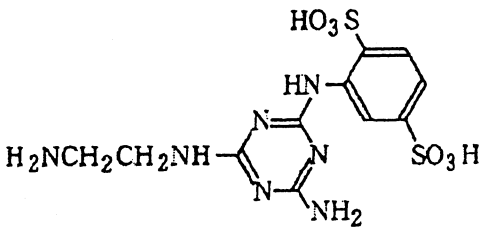
<色材的製作>

（藍色染料1）

攪拌環丁碸、4-磺基苯二甲酸單鈉鹽、氯化銨、脲、鉬酸銨及氯化銅（II），用甲醇洗淨後加水，而且，使用氫氧化鈉水溶液將液體的pH調整至11，接著，一邊攪拌液體一邊加入鹽酸水溶液，於其中慢慢添加氯化鈉，然後，過濾析出的結晶，用20%氯化鈉水溶液洗淨，接著加入甲醇過濾分離所析出的結晶，而且，用70%甲醇水溶液洗淨後、乾燥，得到藍色結晶之銅酞菁四磺酸四鈉鹽。

接著，在氯磺酸中，慢慢添加上述所得到的銅酞菁四磺酸四鈉鹽，再滴定氯化亞硫醯，冷卻反應液，過濾析出的結晶，得到所希望的銅酞菁四磺酸氯化物的濕濾餅，使其攪拌懸浮，加入氨水、下述式（α）的化合物，再加入水及氯化鈉後，析出結晶，過濾析出的結晶，用氯化鈉水溶液洗淨，再度過濾、洗淨後，得到實施例所使用的藍色染料1的色材。

式（α）

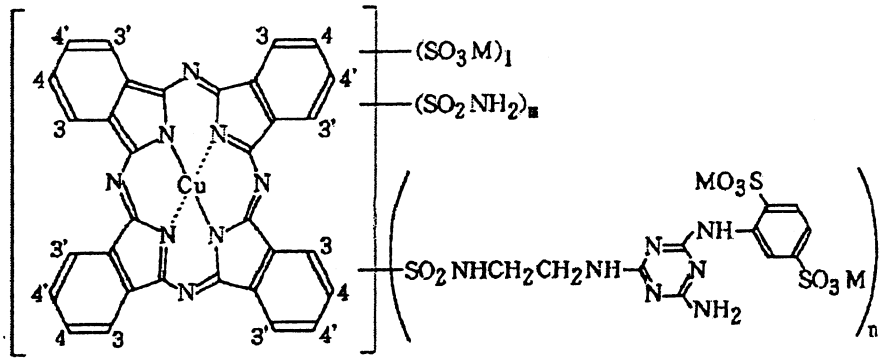


上述式（α）所表示的化合物，依下述作法所合成，在冰水中投入里凡魯OH、氰尿醯氯、苯胺-2,5-二磺酸單

(38)

鈉鹽，添加氫氧化鈉水溶液，接著在反應液中，添加氫氧化鈉水溶液，調整至 pH 10.0，此反應液中，加入 28%氨水、乙二胺，接著，滴定氯化鈉、濃鹽酸，使結晶析出，過濾分別取出所析出的結晶，用 20%氯化鈉水溶液洗淨，得到濕濾餅，將所得到的濕濾餅中加入甲醇、水後過濾，用甲醇洗淨、乾燥後，得到上述式（α）所表示的化合物。

藍色染料 1



（l=0～2，m=1～3，n=1～3，惟，l＋m＋n=3～4，m≧1，取代基的取代位置爲 4 或 4'位，M 爲 Na。）

（洋紅染料 1）

下述構造的洋紅染料 1，經由下述（A）～（C）步驟製造。

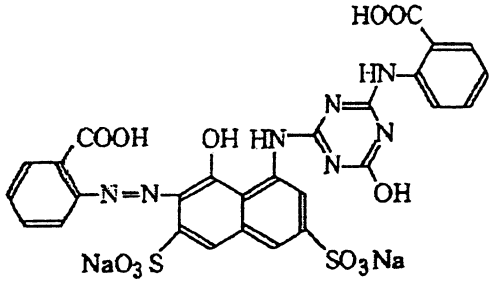
（A）：由 2-胺基苯甲酸（胺茴酸）、1-胺基-8-羥基-3,6-萘二磺酸（H 酸），依據一般方法[例如，參考細田豊著「新染料化學」（昭和 48 年（1973 年）12 月 21 日，技報堂發行）第 396 頁第 409 頁]，經過重氮化及偶合步驟後製造單偶氮基化合物。

(39)

（B）：將上述所得到的單偶氮基化合物，在氰尿醯氯懸浮液中保持在 pH4~6、溫度 0~5℃下添加，進行數小時的反應，接著，於室溫加入 2-胺基苯甲酸（胺茴酸）水溶液使其不成爲鹼性後進行數小時的反應，接著，將 25% 氫氧化鈉水溶液於 50~60℃加入，使其成爲強鹼性，進行水解，結束反應。

（C）：冷卻後，用氯化鈉進行鹽析。

洋紅染料 1



（墨水的調製）

使用上述所得到的藍色染料 1，依下述表 2-1 及 2-2 中所記載成份依表中的所定量添加，用水調整使其總量爲 100 份，混合此等成份，充分的攪拌後溶解，然後，用孔徑 0.2μm 的微過濾器（富士薄膜製）加壓過濾，調製藍色 C1~藍色 C9。

(40)

表 2-1：藍色 C1～C5 的組成 （單位：份）

	C1	C2	C3	C4	C5
丙三醇	5	5	5	5	5
乙二醇	7	7	7	7	7
二乙二醇	9	9	9	9	9
1,5-戊二醇	5	5	5	5	5
acetylenol E100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
藍色染料 1	6	6	6	6	6
枸櫞酸三納	0.001	0.0002	0.00025	0.0045	0.008
水	餘量	餘量	餘量	餘量	餘量

表 2-2：藍色 C6～C9 的組成 （單位：份）

	C6	C7	C8	C9
丙三醇	5	5	5	5
乙二醇	7	7	7	7
二乙二醇	9	9	9	9
1,5-戊二醇	5	5	5	5
acetylenol E100	0.8	0.8	0.8	0.8
藍色染料 1	6	6	6	6
枸櫞酸三納	0.000025	0.012	0	0.015
水	餘量	餘量	餘量	餘量

（實施例 1~7 及比較例 1~2）

將表 2-1 及表 2-2 中所記載的藍色墨水 C1~C9，各自收納於圖 1 所記載的墨水匣中，製作實施例 1~7 及比較例 1~2 的墨水匣。此等實施例及比較例所使用的墨水匣的噴頭，係每色具備每 1 點爲 5pl 的噴嘴 H2112 以 600dpi 的間隔 192 個配置成一直線之噴嘴列，更具備每 1 點爲 2pl 的噴嘴 H2112 以 600dpi 的間隔 192 個配置成一直線之噴嘴列，使用此等噴嘴列被配置於對向於共通液室 H2111 的

兩端，將 2 列一體的噴嘴列以 3 色分並列進行配置之噴頭。此時，相對於各噴嘴部份的保護層與墨水接觸的表面積，各噴嘴的墨水液室的容積爲 5pl、2pl 之任一的噴嘴，皆爲 $14\mu m^3/\mu m^2$，上述的噴頭的保護層，係使用由氮化矽爲主體的材質所構成，保護層的層厚爲 300nm 者。此外，墨水供給保持構件 H1501 的材質，係苯乙烯系材料與聚伸苯基醚的合金，墨水吸收體 H1601、H1602、H1603 的材質係聚丙烯。表 3 中記載著實施例及比較例的墨水匣中所收納的各墨水中所含有的多元羧酸鹽的濃度。

表　3：藍色 C1～C9 中的多元羧酸鹽濃度

	實施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
墨水	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
多元羧酸鹽含有濃度(mmol/l)	0.04	0.008	0.01	0.2	0.3	0.001	0.5	0	0.6

關於此等實施例 1~7 及比較例 1、2 的墨水匣，使用圖 7 的記錄裝置各自進行測量可噴出的驅動脈衝，將其定爲驅動脈衝 Pth0，將相對於 Pth0 具有 1.2 倍的脈衝寬度 Pop，驅動各噴嘴進行脈衝設定後進行初期的墨頭檢測圖案印刷，然後，配置噴出口之面上用密封貼布進行密封，以密閉方式收納於膜泡包裝（blister pack）的物流容器內，保管於溫度 60℃的恆溫槽內 30 天。保管後，進行測量同樣可噴出的驅動脈衝，定爲驅動脈衝 Pth1，然後，驅動脈衝 Pop 係設定於驅動各噴嘴之脈衝，印刷保存後的全墨

頭檢測圖案，調查相對於被期印字而言是否印字歪扭。而且用同樣驅動條件，進行 7.5%Duty 的影像的連續印字直到墨水槽內的墨水用盡爲止，每 100 張單位印刷全墨頭檢測圖案，在槽內的墨水用盡爲止之期間，調查是否發生印字模糊不清及印字歪扭。上述保存前後中之驅動脈衝的變化率 α 及保存前後的印字歪扭及印字持久性，依下述基準判定，此結果列示於表 4。

（驅動脈衝變化）

依照下述（D）得到驅動脈衝的變化率 α，由所得到的變化率 α 值依下述基準判斷。

$$\alpha\ (\%) = 100 \times (Pth1 - Pth0) / Pth0 \qquad (D)$$

A：保存前後的變化率 α 未達 20%

B：保存前後的變化率 α 爲 20%以上且未達 30%

C：保存前後的變化率 α 爲 30%以上

（保存後印字歪扭）

依下述基準進行判定

A：相對於初期印字幾乎無印字歪扭。

B：相對於初期印字僅少數印字歪扭。

C：相對於初期印字發生印字歪扭。

(43)

（印字持久性[印字模糊不清]）

依下述基準進行判定

A：墨水槽中的墨水用盡爲止無印字模糊不清。

C：墨水槽中的墨水用盡前發生印字模糊不清。

（印字持久性[印字歪扭]）

依下述基準進行判定

A：墨水槽中的墨水用盡爲止無印字歪扭。

B：墨水槽中的墨水用盡爲止僅少數印字歪扭。

C：墨水槽中的墨水用盡之前發生印字歪扭。

表　4：評價結果

		實施例							比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
驅動脈衝變化		A	A	A	A	B	A	B	A	C
保存後印字歪扭		A	B	A	A	A	B	A	C	A
印字持久性	印字模糊不清	A	A	A	A	A	A	A	A	C
	印字歪扭	A	B	A	A	A	B	A	C	A

由表4的結果，確認實施例1~7的墨水匣，在保存前後，具有驅動脈衝的變化亦少，輸出的影像的變化及充分的噴出性能與印字持久性。另一方面，得知比較例的墨水匣中，被輸出的驅動脈衝的變化大、印字持久性面不足、不具有充分的噴出性能及保存穩定性。

（實施例8~9、參考例1、比較例3）

(44)

下述表 5 中所記載成份依表中的所定量添加，混合水使其總量爲 100 份，混合此等成份，充分的攪拌後使其溶解，然後，用孔徑 0.2μm 的微過濾器（富士薄膜製）加壓過濾，調製洋紅墨水 M1 及黃色墨水 Y1 的各墨水。

表 5：洋紅及黃色墨水的組成 (單位：份)

	M1	Y1
丙三醇	4	8
乙二醇	8	8
二乙二醇	10	9
1,5-戊二醇	5	-
acetylenol E100	0.8	0.8
洋色染料 1	6	-
C.I.直接黃 132	-	3
枸櫞酸三鈉	0.001	0.001
水	餘量	餘量

表 2-1 及表 2-2 中記載的藍色墨水（C1、C5、C7、C9）、及表 5 中所記載的洋紅墨水 M1 與黃色墨水 Y1，各自依表 6 進行組合，製作實施例 8、9 及比較例 1、比較例 3 的墨水匣。此等實施例及比較例所使用的墨水匣的噴頭，係每色具備每 1 點爲 5pl 的噴嘴 H2112 以 600dpi 的間隔 192 個配置成一直線之噴嘴列，更具備每 1 點爲 2pl 的噴嘴 H2112 以 600dpi 的間隔 192 個配置成一直線之噴嘴列，使用此等噴嘴列被配置於對向於共通液室 H2111 的兩端，將 2 列一體的噴嘴列以 3 色分並列進行配置之噴頭。此時，相對於各噴嘴部份的保護層與墨水接觸的表面積，各

噴嘴的墨水液室的容積爲 5pl、2pl 之任一的噴嘴，皆爲 $14\mu m^3/\mu m^2$，上述的噴頭的保護層，係使用由氮化矽爲主體的材質所構成，保護層的層厚爲 300nm 者。此外，墨水供給保持構件 H1501 的材質，係苯乙烯系材料與聚伸苯基醚的合金，墨水吸收體 H1601、H1602、H1603 的材質係聚丙烯。

表 6 中，記載著實施例 8、9 及參考例 1、比較例 3 的墨水匣中所收納的 CMY 的墨水組合中，多元羧酸鹽的濃度最高者與最低者的濃度差距。此外，與上述實施例 1~7 及比較例 1、2 同樣，進行關於實施例 8、9 及參考例 1、比較例 1 的墨水槽，亦使用圖 7 的記錄裝置各自進行測量可噴出的驅動脈衝，將其定爲驅動脈衝 Pth0，將相對於 Pth0 具有 1.2 倍的脈衝寬度 Pop，驅動各噴嘴進行脈衝設定後進行初期的墨頭檢測圖案印刷。

然後，用同驅動條件（Pop）藉由 CMY 的製程 Bk 進行灰階的印字，定爲初期印字。然後，更在配置噴出口之面上用密封貼布進行密封，以密閉方式收納於膜泡包裝（blister pack）的物流容器內，保管於溫度 60℃ 的恆溫槽內 30 天。保管（保存）後，與初期同樣用驅動脈衝 Pop 印刷全墨頭檢測圖案後，調查相對於初期印字是否有印字歪扭，而且藉由 CMY 的製程 Bk 進行灰階印字後，定爲保存後的印字，進行測量同樣可噴出的驅動脈衝，定爲驅動脈衝 Pth1，然後，用驅動脈衝 Pop，進行各色 7.5%Duty 的影像的連續印字，直到墨水槽內的墨水用盡爲止，每

100 張單位印刷全墨頭檢測圖案，槽內的墨水用盡爲止之期間，調查是否發生印字模糊不清及印字歪扭。上述保存前後之灰階的發色性變化，依下述基準判斷，驅動脈衝的變化率 α 、保存後的印字歪扭及印字持久性，依據與上述實施例 1~7 同樣的基準進行判斷，結果整理歸納於表 6。

（發色性變化）

依下述基準進行判定

A：保管前後幾乎沒有灰階的變化。

B：保管前後僅有少許灰階的變化。

C：保管前後有灰階的變化。

表 6：關於墨水組合的評估結果

		實施例 8			實施例 9			參考例 1			參考例 2		
墨水		C1	M1	Y1	C5	M1	Y1	C7	M1	Y1	C9	M1	Y1
各色的多元羧酸鹽濃度的最大濃度差 (mmol/l)		0			0.3			0.46			0.56		
發色性變化		A			A			B			C		
驅動脈衝變化		A	A	A	B	A	A	B	A	A	C	A	A
保存後印字歪扭		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
印字持久性	印字模糊不清	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A
	印字歪扭	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

由表 6 結果，確認實施例 8、9 的墨水匣係保存前後之驅動脈衝的變化亦少、具有輸出影像的變化及充分的印字持久性。另一方面，發現參考例 1、比較例 3 的墨水匣中有各色的被輸出驅動脈衝的變化偏差大，輸出影像的色

調變化大的傾向。特別是得知組合多元羧酸的含量多的藍色 C9 的墨水之比較例 3，印字持久性方面不足，亦不具有充分的保存穩定性。

（實施例 10~15）

組合上述的藍色墨水 C1、洋紅墨水 M1 及黃色墨水 Y1，成爲墨水組合，將所得到的墨水組合的各墨水，各自收納於裝置了具有噴嘴構造之噴頭之與圖 1 同型的墨水匣中，該噴嘴之墨水液室容積與保護層的表面積的關係、及保護層的層厚如表 7 所示，製作實施例 10~15 的墨水匣。本實施例 10~15 所使用的墨水匣的噴頭，係每色具備 600dpi 的間隔 192 個配置成一直線之噴嘴列，被配置於對向於共通液室 H2111 的兩端，將 2 列一體的噴嘴列以 3 色分並列進行配置之噴頭。此外，噴墨頭的保護層使用以氮化矽爲主體的材質所構成者；此外，墨水供給保持構件 H1501 的材質，係苯乙烯系材料與聚伸苯基醚的合金；墨水吸收體 H1601、H1602、H1603 的材質係聚丙烯。

表 7

	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15
墨水	藍色 C1、洋紅 M1、黃色 Y1					
多元羧酸鹽含有濃度 (mmol/l)	C1-0.04・M1-0.04・Y1-0.04					
保護層的膜厚(mm)	40	50	480	500	300	300
液室容積/保護層的表面積($\mu m^3/\mu m^2$)	14	14	14	14	46	57

進行關於實施例 10~15 的墨水槽，亦使用圖 7 的記錄裝置各自進行測量可噴出的驅動脈衝，將其定爲驅動脈衝 Pth0，將相對於 Pth0 具有 1.2 倍的脈衝寬度 Pop，驅動各噴嘴進行脈衝設定後進行初期的墨頭檢測圖案印刷。然後，使用同驅動條件（Pop）藉由 CMY 的製程 Bk 進行灰階的印字，定爲初期印字。然後，更在配置噴出口之面上用密封貼布進行密封，以密閉方式收納於膜泡包裝（blister pack）的物流容器內，保管於溫度 60℃的恆溫槽內 30 天。保管後，與初期同樣用驅動脈衝 Pop 印刷全墨頭檢測圖案後，調查相對於初期印字是否有印字歪扭，而且藉由 CMY 的製程 Bk 進行灰階印字後，定爲保存後的印字，進行測量同樣可噴出的驅動脈衝，定爲驅動脈衝 Pth1，然後，用驅動脈衝 Pop，進行各色 7.5%Duty 的影像的連續印字，直到墨水槽內的墨水用盡爲止，每 100 張單位印刷全墨頭檢測圖案，槽內的墨水用盡爲止之期間，調查是否發生印字模糊不清及印字歪扭。此外，測量用盡爲止印字試驗時的剛印字後的噴頭的溫度，調查因爲印字所產生的溫

度上昇，上述保存前後之灰階的發色性變化、驅動脈衝的變化率 α 、保存後的印字歪扭及印字持久性，依據上述基準進行判斷，關於印字溫度上昇依下述基準判斷，結果整理歸納於表 8。

（印字溫度上昇）

依下述的基準進行判斷。

A：印字前後的溫度未達 60℃。

B：剛印字後的溫度爲 60℃以上且未達 70℃。

C：剛印字後的溫度爲 70℃以上。

表　8：評估結果

	發色性變化	驅動脈衝變化	保存後印字歪扭	印字持久性		印字溫度上昇
				印字模糊不清	印字歪扭	
實施例10	B	B	A	A	A	A
		B	A	A	A	
		B	A	A	A	
實施例11	A	A	A	A	A	A
		A	A	A	A	
		A	A	A	A	
實施例12	A	A	A	A	A	A
		A	A	A	A	
		A	A	A	A	
實施例13	A	A	A	A	A	B
		A	A	A	A	
		A	A	A	A	
實施例14	A	A	A	A	A	A
		A	A	A	A	
		A	A	A	A	
實施例15	B	A	A	A	A	A
		A	A	A	A	
		A	A	A	A	

(50)

由表 8 結果，確認實施例 10~15 的墨水匣，係保存前後之驅動脈衝的變化亦少、具有輸出影像的變化及充分的印字持久性，且具有因爲印字而溫度上昇亦優良的性能。

此申請案係依據 2005 年 7 月 8 日申請的日本國專利申請號第 2005-200594 主張優先權，引用此內容作爲本申請案的一部份。

【圖式簡單說明】

圖 1 係記錄噴頭（墨水匣）的斜面圖。

圖 2 係記錄噴頭（墨水匣）的分解圖。

圖 3 係記錄元件基板的部份截斷之斜面圖。

圖 4A 及圖 4B 係表示熱型噴墨頭的噴嘴構造概略之圖。

圖 5 係表示 Si 基板概略之圖。

圖 6 係記錄噴頭（墨水匣）的部份的截面圖。

圖 7 係表示噴墨記錄裝置之圖。

【主要元件符號說明】

H1001：記錄噴頭(墨水匣)　H1100：記錄元件基板

H 1101：記錄元件基板　H 1102：墨水供給口

H 1103：電熱變換元件　H 1104：電極部

H 1105：泵　H 1106：墨水流路壁

H 1107：噴出口　H 1110：矽基板

H 1201：墨水供給口　H 1300：電配線帶

(51)

H 1301：電配線帶　H 1302：外部信號輸入端子

H 1304：電極端子　H 1307：第 1 封密劑

H 1308：第 2 封密劑　H 1501：墨水供給保持構件

H 1560：裝置引導　H 1570：鄰接部

H 1590：鄰接部　H 1580：鄰接部

H 1601：墨水吸收體　H 1602：墨水吸收體

H 1603：墨水吸收體　H 1701：過濾器

H 1702：過濾器　H 1703：過濾器

H 1801：密封構件　H 1901：蓋構件

H 1911：細開口　H 1912：細開口

H 1913：細開口　H 1921：微細溝

H 1922：微細溝　H 1923：微細溝

H 1930：係合部　H 2101：矽基板

H 2102：蓄熱層　H 2103：層間層

H 2104：發熱元件基板　H 2105：金屬配線層

H 2106：保護層　H 2107：發熱部

H 2108：流路形成構件　H 2109：噴出口

H 2110：墨水液室　H 2111：共通液室

H 2112：噴嘴　102：噴墨車

103：導軌　104：主掃描馬達

105：馬達滑輪　106：隨動滑輪

107：定時帶　108：記錄媒介物

109：搬運滾輪　130：初始位置檢測器

131：搓紙輪　132：自動給紙機構

(52)

133：缺紙感應器　　134：LF 馬達

135：給紙馬達　　136：遮蔽板

五、中文發明摘要

發明之名稱：熱型噴墨用墨水及使用其之墨水匣

本發明係提供一種即使物流保存時及長時間保持於裝置於記錄裝置之狀態等，驅動脈衝變化少、輸出的影像變化亦少，充分的噴出特性與印字持久性，而且因爲印字而溫度上昇之情形亦少，可穩定的形成優良的影像之墨水匣。此墨水匣係具備設置了產生用於從噴出口噴出墨水之熱能的發熱部之熱型噴墨頭，而且爲收納墨水之墨水匣，其特徵係該發熱部與墨水接觸的面上，具有含有選自矽的氧化物、氮化物及碳化物所成的群之至少 1 種之保護層，該墨水含有多元羧酸及其鹽之至少一種，該多元羧酸及其鹽的含量的合計爲 0.001mmol/l 以上 0.5mmol/l 以下。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種墨水匣，係具備設置了產生用於從噴出口噴出墨水之熱能的發熱部之熱型噴墨頭，而且爲收納墨水之墨水匣，其特徵係該發熱部與墨水接觸的面上，具有含有選自矽的氧化物、氮化物及碳化物所成的群之至少 1 種之保護層，該墨水含有多元羧酸及其鹽之至少一種，該多元羧酸及其鹽的含量的合計爲 0.001mmol/l 以上 0.5mmol/l 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之墨水匣，其中該保護層的厚度爲 50nm 以上 500nm 以下，而且經收納的墨水之多元羧酸及其鹽含量爲 0.01mmol/l 以上 0.2mmol/l 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項之墨水匣，其中該熱型噴墨頭具有墨水液室，相對於該保護層與墨水接觸部份的表面積，該墨水液室的容積的比例爲 $50\mu m^3/\mu m^2$ 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 項之墨水匣，其中該墨水匣收納複數的墨水，各墨水的多元羧酸及其鹽的合計含量的最大值與最小值之差距爲 0.3mmol/l 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 項之墨水匣，其中該多元羧酸及其鹽係枸櫞酸及其鹽。

6. 一種墨水，係設置了產生用於從噴出口噴出墨水之熱能的發熱部，該發熱部與墨水接觸的面上，具有含有選自矽的氧化物、氮化物及碳化物所成的群之至少 1 種之保護層之熱型噴墨頭用的墨水，其特徵係該墨水含有多元羧酸及其鹽之至少一種，該多元羧酸及其鹽的含量的合計

(2)

爲 0.001mmol/l 以上 0.5mmol/l 以下。

圖1

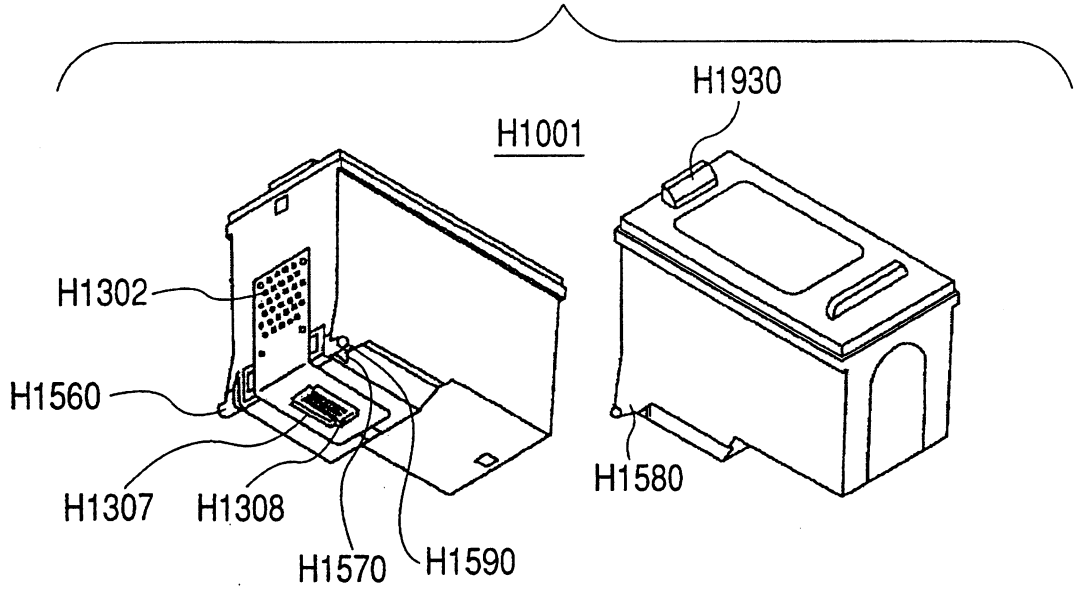

H1930
H1001
H1302
H1560
H1307
H1308
H1570
H1590
H1580

圖2

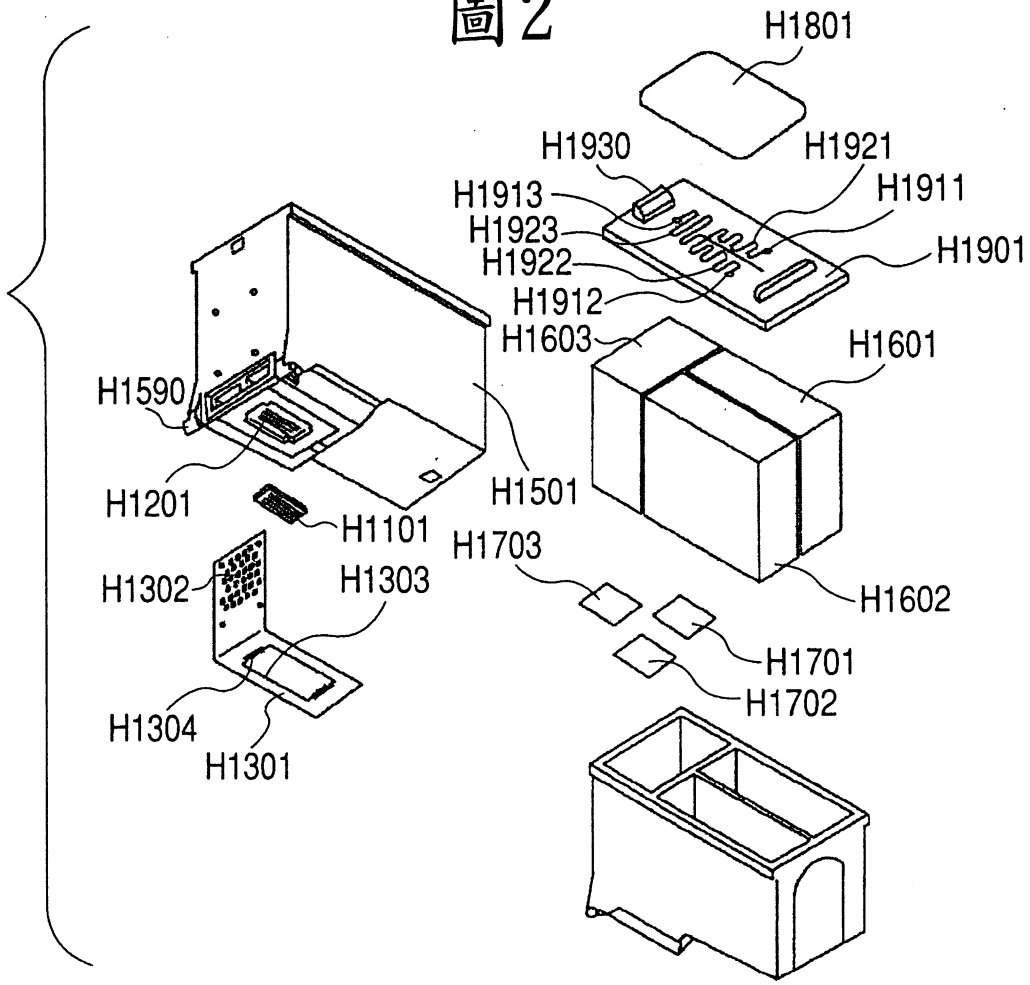

H1801
H1930
H1921
H1913
H1911
H1923
H1901
H1922
H1912
H1603
H1601
H1590
H1501
H1201
H1101
H1703
H1302
H1303
H1602
H1701
H1304
H1702
H1301

圖3

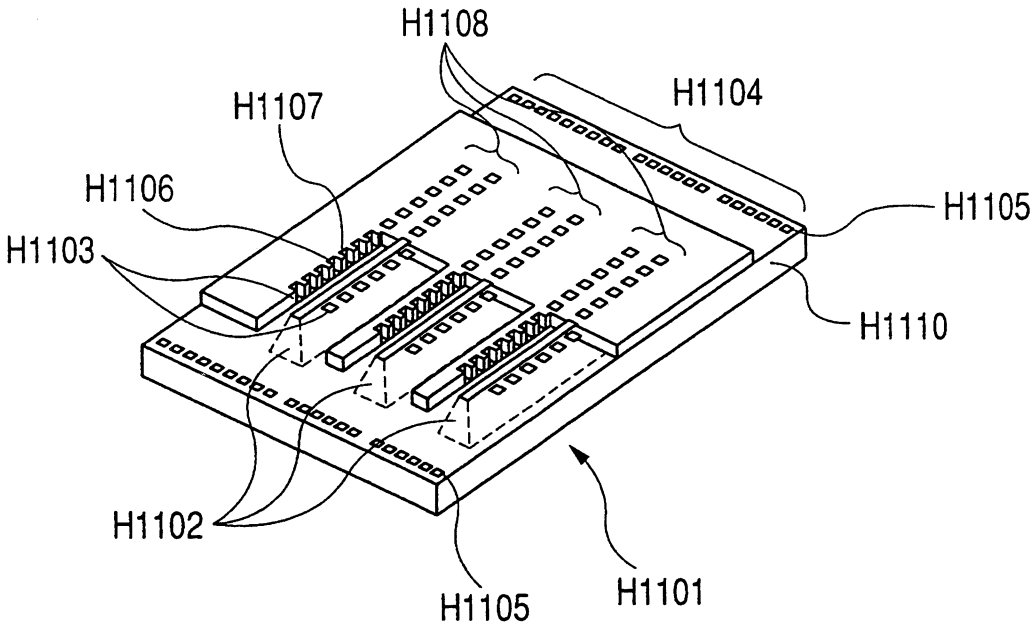

H1108
H1107
H1104
H1106
H1105
H1103
H1110
H1102
H1105
H1101

圖4A

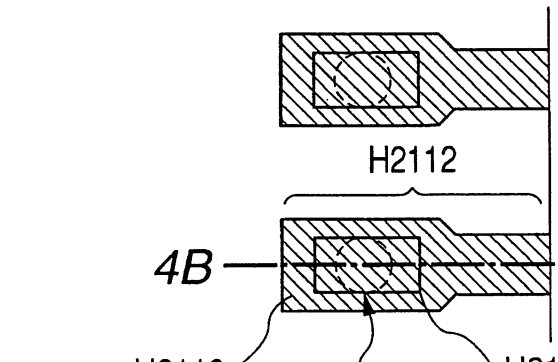

H2112
H2111
4B
4B
H2110
H2107
H2109

圖4B

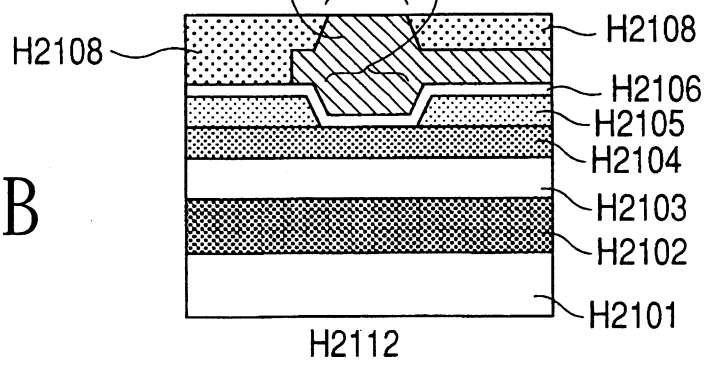

H2108
H2108
H2106
H2105
H2104
H2103
H2102
H2101
H2112

圖5

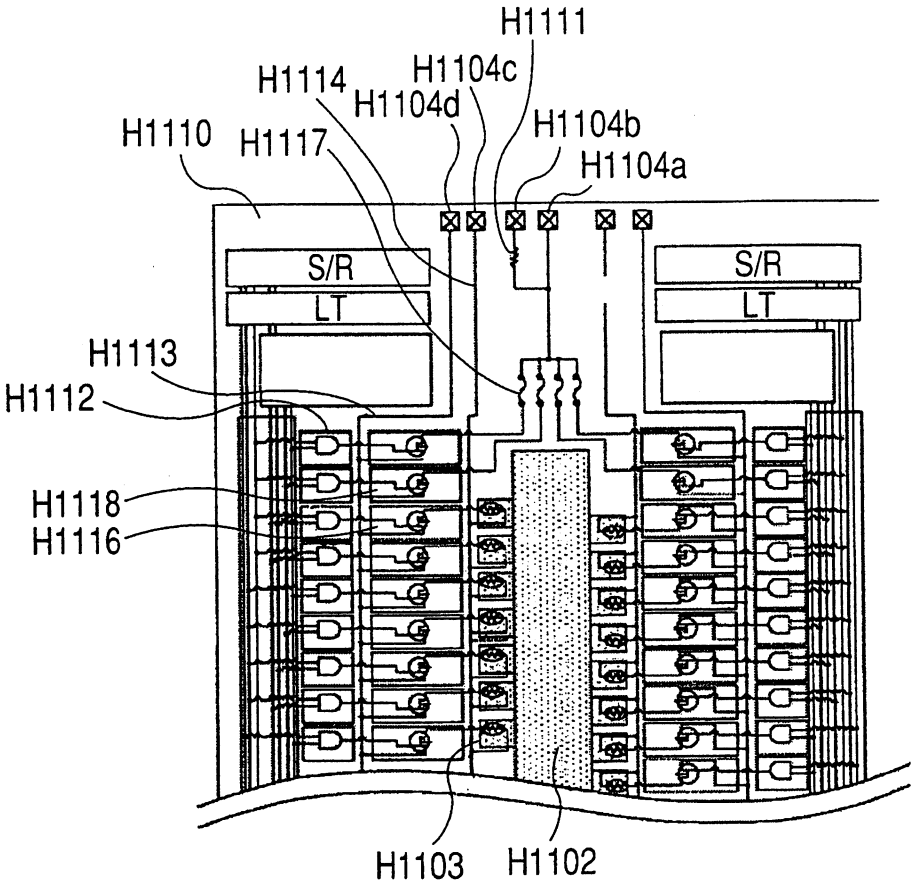

H1111
H1114
H1104c
H1104d
H1104b
H1110
H1117
H1104a
S/R
LT
S/R
LT
H1113
H1112
H1118
H1116
H1103
H1102

圖6

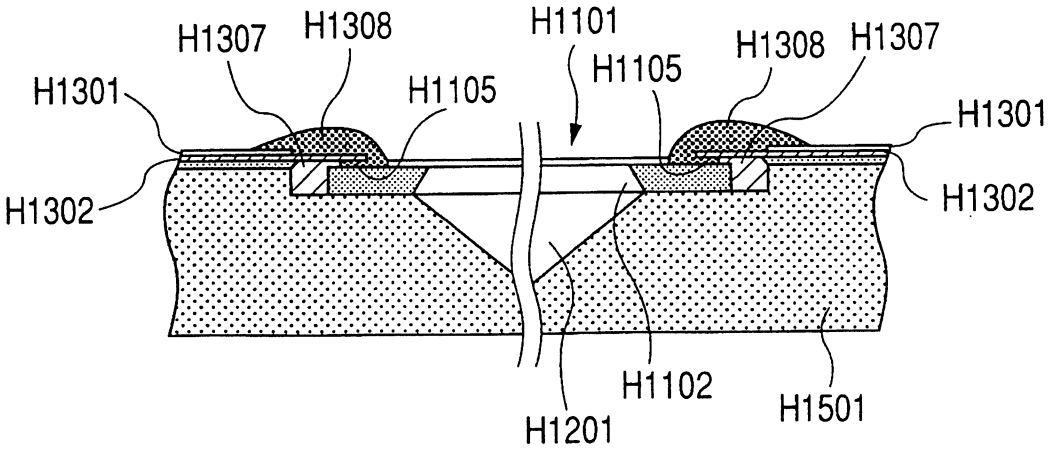
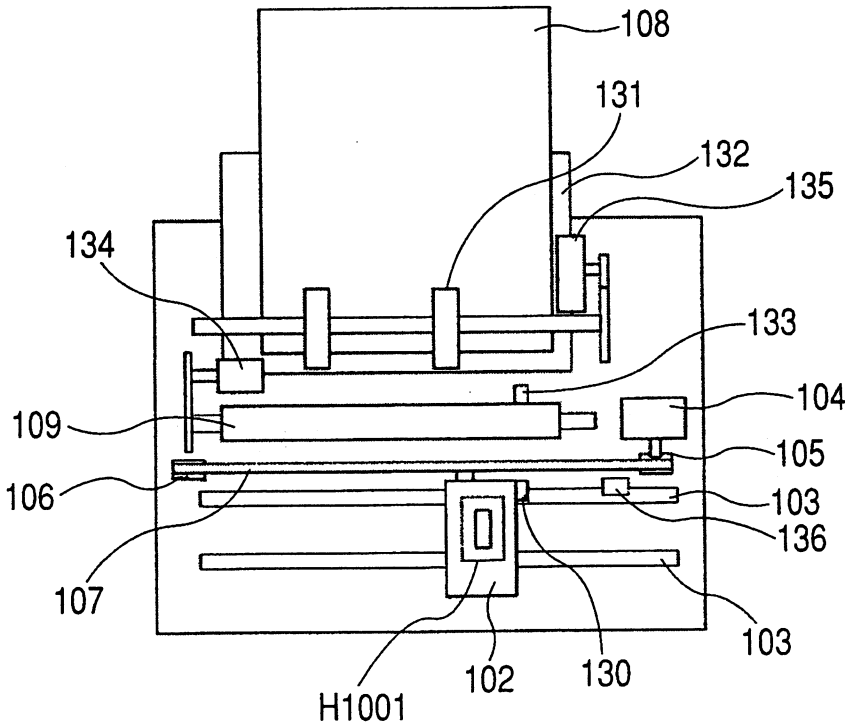

H1307
H1308
H1101
H1308
H1307
H1301
H1105
H1105
H1301
H1302
H1302
H1102
H1501
H1201

圖7


108
131
132
135
134
133
104
109
105
106
103
136
107
103
H1001
102
130

七、指定代表圖：

（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無