

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5614255号
(P5614255)

(45) 発行日 平成26年10月29日 (2014. 10. 29)

(24) 登録日 平成26年9月19日 (2014. 9. 19)

(51) Int. Cl.	F I
C O 9 D 11/00 (2014. 01)	C O 9 D 11/00
B 4 1 M 5/00 (2006. 01)	B 4 1 M 5/00 E
B 4 1 J 2/01 (2006. 01)	B 4 1 J 2/01 5 O 1

請求項の数 7 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2010-255925 (P2010-255925)	(73) 特許権者	000002369
(22) 出願日	平成22年11月16日 (2010. 11. 16)		セイコーエプソン株式会社
(65) 公開番号	特開2011-202143 (P2011-202143A)		東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(43) 公開日	平成23年10月13日 (2011. 10. 13)	(74) 代理人	100117787
審査請求日	平成25年8月2日 (2013. 8. 2)		弁理士 勝沼 宏仁
(31) 優先権主張番号	特願2010-45725 (P2010-45725)	(74) 代理人	100091487
(32) 優先日	平成22年3月2日 (2010. 3. 2)		弁理士 中村 行孝
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝
		(74) 代理人	100111730
			弁理士 伊藤 武泰
		(74) 代理人	100143971
			弁理士 藤井 宏行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属顔料と、炭素数 7 ～ 10 の難水溶性アルカンジオールと、アルキレングリコールモノアルキルエーテルとを含む、非水系インク組成物。

【請求項 2】

前記難水溶性アルカンジオールが炭素数 7 ～ 10 の難水溶性 1 , 2 - アルカンジオールである、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 3】

前記難水溶性アルカンジオールが 1 , 2 - オクタンジオールである、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 4】

前記アルキレングリコールモノアルキルエーテルがトリエチレングリコールモノメチルエーテルである、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 5】

少なくとも一種類以上のグリセリン、ポリアルキレングリコール、または糖類をさらに含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 6】

少なくとも一種類以上のアセチレングリコール系界面活性剤および/またはポリオルガノシロキサン系界面活性剤をさらに含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のインク組成物を含む、インクセット。

【発明の詳細な説明】

【発明の背景】

【0001】

技術分野

本発明は、インク組成物に関し、より詳細には、難水溶性のアルカンジオールと、アルキレングリコールモノアルキルエーテルとを含むインク組成物に関する。

【0002】

背景技術

インクジェット記録方式としては、静電誘引力を利用してインクを吐出させる方式（電界制御方式）、 piezo素子の駆動圧力を利用してインクを吐出させる方式（ドロップ・オン・デマンド方式または圧力パルス方式）、さらには高熱によって気泡を形成し、成長させることによって生じる圧力を利用してインクを吐出させる方式（バブルまたはサーマルジェット方式）等の各種インクジェット記録方式が知られており、これらの方式により極めて高精度な画像を得ることができる。また、インクジェット記録用インクにて、金属光沢を持つ、アルミニウム等の金属粉（以下、単に金属粉とも称する）と、その他の任意の色調を付与するための色材からなる顔料（以下、メタリック顔料とも称する）が用いられることもある。

【0003】

インクジェット用インクによって得られる画像に金属光沢光輝性装飾等を付与するため、金属蒸着層と樹脂層を有する積層体の破片を含有するインクジェットインクが開示されている（例えば、特開平 1 1 - 3 4 3 4 3 6 号公報（特許文献 1）参照）。また、メディアへの浸透性を向上させる目的として、アセチレングリコール系界面活性剤やポリエーテル変性オルガノシロキサン系界面活性剤をメタリック顔料インク中に添加している技術が報告されている（例えば、特開 2 0 0 5 - 6 8 2 5 2 号公報（特許文献 2）参照）。さらに、カールすることのない、また高アスペクト比を有した、鱗片状メタルフレークの製造方法及び鱗片状メタルフレークを提供する技術が報告されている（例えば、特開 2 0 0 5 - 2 9 8 9 0 6 号公報（特許文献 3）参照）。

【0004】

インクジェット用のインクは各種開発され、使用されている。例えば、 - ブチロラクトンを使用したインクジェットインク（例えば、特開 2 0 0 9 - 2 2 7 8 1 3 号公報（特許文献 4））がこれまでに知られている。このラクトン系溶剤や、ラクタム系の溶剤はヘッドのプラスチック部材を溶解または膨潤させる場合があり、ヘッド寿命の低下や印字品質の低下といった問題を引き起こす場合があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 3 4 3 4 3 6 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 6 8 2 5 2 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 5 - 2 9 8 9 0 6 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 9 - 2 2 7 8 1 3 号公報

【発明の概要】

【0006】

本発明者等は、今般、炭素数 7 ～ 1 0 の難水溶性のアルカンジオールと、アルキレングリコールモノアルキルエーテルとを含むインク組成物とすることにより、インクの凝集抑制、フィルム定着性、および / または目詰まり回復性に優れるとの知見を得た。本発明はこれらの知見に基づくものである。

【0007】

従って、本発明は、インクの凝集抑制、フィルム定着性、および / または目詰まり回復

10

20

30

40

50

性に優れるインク組成物の提供をその目的としている。

【0008】

そして、本発明によるインク組成物は、炭素数7～10の難水溶性のアルカンジオールと、アルキレングリコールモノアルキルエーテルとを含んでなるインク組成物である。

【0009】

本発明によれば、インクの凝集抑制、フィルム定着性、および/または目詰まり回復性に優れるインク組成物を提供することができる。

【発明の具体的説明】

【0010】

インク組成物

10

本発明によるインク組成物は、炭素数7～10の難水溶性のアルカンジオールと、アルキレングリコールモノアルキルエーテルとを含むインク組成物である。インク組成物に、炭素数7～10の難水溶性のアルカンジオールと、アルキレングリコールモノアルキルエーテルとを必須成分として含むことにより、インクの凝集抑制、フィルム定着性、および/または目詰まり回復性に優れる。以下、本発明のインク組成物に含まれる各成分について説明する。

【0011】

<難水溶性のアルカンジオール>

本発明によるインク組成物は、炭素数7～10の難水溶性のアルカンジオールを含んでなるものである。前記難水溶性のアルカンジオールとしては、例えば、1,2-ヘプタンジオール、1,2-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、5-メチル-1,2-ヘキサンジオール、4-メチル-1,2-ヘキサンジオール、4,4-ジメチル-1,2-ペンタンジオール等が挙げられる。これらの中でも、光沢性の観点から炭素数7～10の難水溶性の1,2-アルカンジオールがより好ましく、さらに好ましくは1,2-オクタンジオールである。

20

【0012】

難水溶性のアルカンジオールは、インク組成物全体に対し、0.1～10.0重量%含有されていることが好ましく、より好ましくは、1.0～6.0重量%である。難水溶性のアルカンジオールを、インク組成物全体に対し、2.0～4.0重量%含有することにより、インクの凝集抑制、フィルム定着性、および/または目詰まり回復性にさらに優れる。

30

【0013】

<アルキレングリコールモノアルキルエーテル>

本発明によるインク組成物は、アルキレングリコールモノアルキルエーテルを含んでなるものである。前記アルキレングリコールモノアルキルエーテルは、特に限定されないが、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、およびジエチレングリコールモノイソブチルエーテルが挙げられる。凝集性の観点では、アルキレングリコールのモノメチルエーテルがより好ましく、環境毒性と生態毒性の観点では、トリエチレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。また、本発明の好ましい態様によれば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルは、蒸発潜熱が80 cal/g以下であり、かつ分子量が170以下である。蒸発潜熱と分子量とが上記範囲であるアルキレングリコールモノアルキルエーテルを用いることにより、本発明のインク組成物は印刷直後の加熱蒸発気化乾燥や送風拡散気化乾燥の効率性に優れ、環境毒性や生態毒性が低くなる。

40

【0014】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルは、インク組成物全体に対し、30重量%以上含まれることが好ましく、50重量%以上含まれることがより好ましく、80重量%以上含まれることがさらに好ましい。また、本発明の好ましい態様である蒸発潜熱が80 cal/g以下であり、かつ分子量が170以下のアルキレングリコールモノアルキルエーテルも、インク組成物全体に対し、30重量%以上含まれることが好ましく、50重量

50

%以上含まれることがより好ましく、80重量%以上含まれることがさらに好ましい。インク中に含有される他の溶剤よりも多く含まれる主溶剤であることが好ましいためである。

【0015】

<金属箔片>

本発明の好ましい態様によれば、本発明のインク組成物には金属箔片が含まれることが好ましい。本発明のインク組成物に金属箔片が含まれる場合には、下記の着色顔料を本発明のインク組成物に含まないことがより好ましい。金属箔片は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、シート状の基材面に剥離用樹脂層と、金属または金属化合物層とが順次積層された構造からなる複合化顔料原体の前記シート状の基材と前記剥離用樹脂層との界面を境界として、前記シート状の基材より剥離し、粉碎したものが好ましい。

10

【0016】

本発明のインク組成物に含まれる金属箔片は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、平均厚みが30～100nmであり、50%体積平均粒子径が1.0～4.0μmであり、かつ粒度分布における最大粒子径が12μm以下であることが好ましく、記録安定性の向上の観点から、平均厚みが30～100nmであり、50%体積平均粒子径が1.0～2.0μmであり、かつ粒度分布における最大粒子径が10μm以下であることがより好ましい。ここで、前記粒子径は光散乱法により測定し、例えば、マイクロトラックUPA(Microtrac Inc.社)を使用して測定することができる。本発明のインク組成物に含まれる金属箔片の含有量は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、インク組成物に対して、1.0～10.0重量%が好ましく、2.0～8.0重量%がより好ましい。

20

【0017】

本発明のインク組成物に含まれる金属箔片を製造するための複合化顔料原体の金属または金属化合物層に用いられる金属または金属化合物は、金属光沢を有する等の機能を有するものであれば特に限定されるものではないが、アルミニウム、シリカ、チタン、亜鉛、銅、ニッケル、銀、金、プラチナ、クロム、錫、インジウム等が使用され、これらの単体金属、金属化合物、またはこれらの合金およびそれら混合物の少なくとも一種をその一例として挙げることができる。

【0018】

前記金属または金属化合物層は、真空蒸着法、イオンプレーティング法、またはスパッタリング法により形成でき、それらの中でも、真空蒸着法により形成することが好ましい。これらの金属または金属化合物層の厚さは、特に限定されないが、30～150nmの範囲が好ましい。金属または金属化合物層の厚さを30～150nmの範囲とすることにより、反射性、光輝性に優れ、金属顔料としての性能が向上し、金属箔片の分散安定性が向上する。

30

【0019】

本発明に用いられる金属箔片を製造するための複合化顔料原体における剥離用樹脂層は、前記金属または金属化合物層のアンダーコート層であるが、シート状基材面との剥離性を向上させるための剥離性層である。この剥離用樹脂層に用いる樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、セルロース誘導体、ポリビニルブチラール、アクリル酸共重合体、または変性ナイロン樹脂が好ましい。上記樹脂の一種または二種以上の混合物の溶液を塗布し、乾燥等を施して層が形成される。塗布液には粘度調節剤等の添加剤を含有させることができる。

40

【0020】

剥離用樹脂層の塗布は、一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布、ディップ塗布、スピンコート等により形成される。塗布・乾燥後、必要であれば、カレンダー処理により、表面の平滑化を行う。剥離用樹脂層の厚さは、特に限定されないが、0.5～50μmが好ましく、より好ましくは1～10μmで

50

ある。剥離用樹脂層の厚さを $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることにより、分散樹脂としての量は十分であり、ロール化した場合でも顔料層との界面で剥離し難い。

【0021】

本発明によるインク組成物に含まれる金属箔片を製造するための複合化顔料原体におけるシート状基材としては、特に限定されないが、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、66ナイロン、6ナイロン等のポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、トリアセテートフィルム、ポリイミドフィルム等の離型性フィルムが挙げられる。好ましいシート状基材としては、ポリエチレンテレフタレートまたはその共重合体が挙げられる。

10

【0022】

これらのシート状基材の厚さは、特に限定されないが、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ が好ましい。 $10 \mu\text{m}$ 以上であれば、工程等で取り扱い性に問題がなく、 $150 \mu\text{m}$ 以下であれば、柔軟性に富み、ロール化、剥離等に問題がない。

【0023】

また、前記金属または金属化合物層は、保護層で挟まれていてもよい。前記保護層としては、酸化ケイ素層、保護用樹脂層が挙げられる。酸化ケイ素層は、酸化ケイ素を含有する層であれば特に限定されるものではないが、ゾル-ゲル法によって、テトラアルコキシシラン等のシリコンアルコキシドまたはその重合体から形成されることが好ましい。上記シリコンアルコキシドまたはその重合体を溶解したアルコール溶液を塗布し、加熱焼成することにより、酸化ケイ素層の塗膜を形成する。

20

【0024】

保護用樹脂層としては、分散媒に溶解しない樹脂であれば特に限定されるものではないが、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、またはセルロース誘導体等から形成されるものが挙げられるが、それらの中でもポリビニルアルコールまたはセルロース誘導体から形成されるものであることが好ましい。上記樹脂一種または二種以上の混合物の水溶液を塗布し、乾燥等を施した層が形成される。塗布液には粘度調節剤等の添加剤を含有させることができる。上記酸化ケイ素および樹脂の塗布は、上記剥離用樹脂層の塗布と同様の手法により行われる。

【0025】

上記保護層の厚さは、特に限定されないが、 $50 \sim 150 \text{nm}$ の範囲が好ましい。保護層の厚さの $50 \sim 150 \text{nm}$ の範囲とすることにより、機械的強度が充分となるため粉砕・分散が容易となり、また金属または金属化合物層との界面で剥離しにくくなる。

30

【0026】

また、前記「保護層」と、「金属または金属化合物層」との間に色材層を有していてもよい。色材層は、任意の着色複合顔料を得るために導入するものであり、本発明によるインク組成物に含まれる金属箔片の金属光沢、光輝性に加え、任意の色調、色相を付与できる色材を含有できるものであれば特に限定されるものではない。この色材層に用いる色材としては、染料、顔料のいずれでも良い。また、染料、顔料としては、公知のものを適宜使用することができる。この場合、色材層に用いられる「顔料」とは一般的な顔料化学の分野で定義される、天然顔料、合成有機顔料、合成無機顔料等を意味し、本発明の「複合化顔料」等の、積層構造に加工されたものとは異なるものである。

40

【0027】

色材層に用いることのできる無機顔料としては、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C.I.ピグメントブラック7)類、酸化鉄、酸化チタン等を使用することができる。また、有機顔料として、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、アゾレーキ、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等の多環式顔料、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、染色

50

レーキ（塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等が挙げられる。上記顔料は一種単独でも、二種以上併用して用いることもできる。また、カラーインデックスに記載されていない顔料であってもインク組成物中にて不溶であればいずれも使用できる。

【0028】

ブラック顔料としては、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックの具体例としては、三菱化学製の#2300、#900、HCF88、#33、#40、#45、#52、MA7、MA8、MA100、#2200B等、コロンビア社製のRaven5750、同5250、同5000、同3500、同1255、同700等、キャボット社製のRegal 400R、同330R、同660R、Mogul L、同700、Monarch 800、同880、同900、同1000、同1100、同1300、同1400等、デグッサ社製のColor Black FW1、同FW2V、同FW18、同FW200、Color Black S150、同S160、同S170、Printex 35、同U、同V、同140U、Specisal Black 6、同5、同4A、同4等を挙げることができ、これらの一種または二種以上の混合物として用いてもよい。

10

【0029】

イエロー顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、12、13、4、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、128、129、138、150、151、154、155、180、185等が挙げられ、好ましくはC.I.ピグメントイエロー74、109、110、128、および138からなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。マゼンタ及びライトマゼンタ顔料としては、C.I.ピグメントレッド、5、7、12、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、15:1、112、122、123、168、184、202、209及びC.I.ピグメントヴァイオレット19等が挙げられ、好ましくはC.I.ピグメントレッド122、202、209、およびC.I.ピグメントヴァイオレット19からなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。

20

【0030】

シアンおよびライトシアン顔料としては、C.I.ピグメントブルー1、2、3、15:3、15:4、15:34、16、22、60、およびC.I.バットブルー4、60等が挙げられ、好ましくはC.I.ピグメントブルー15:3、15:4、および60からなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。ホワイトインクに使用される顔料として、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸バリウム、シリカ、アルミナ、カオリン、クレー、タルク、白土、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、白色中空樹脂エマルジョン等が挙げられ、好ましくはこれらからなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。また、各色の顔料はその色調を調整する為に、互いに混合して用いる事も可能である。例えば、赤みのブラックの色調を青みに変える目的で、ピグメントブラック7とピグメントブルー15:3を混合する事も可能である。

30

【0031】

色材層に用いることのできる顔料は、その平均粒径が10~500nmの範囲にあるものが好ましく、より好ましくは50~300nm程度のものである。ここで、平均粒径は、光散乱法により測定し、例えば、マイクロトラックUPA(Microtrac Inc.社)を使用して測定することができる。また、本発明のインク組成物に用いられる顔料の含有量は、濃淡インク組成物等のインク組成物の種類に応じて適宜決定されてよいが、インク組成物中、1.5~20重量%、好ましくは3~10重量%である。

40

【0032】

この色材層の形成方法としては、特に限定されないが、コーティングにより形成することが好ましい。また、色材層に用いられる色材が顔料の場合は、色材分散用樹脂をさらに含むことが好ましく、該色材分散用樹脂としては、ポリビニルブチラール、アクリル酸共

50

重合体等が好ましい。この場合、色材層は、顔料と色材分散用樹脂と必要に応じてその他の添加剤等を溶媒に分散または溶解させ、溶液としてスピンコートで均一な液膜を形成した後、乾燥させて樹脂薄膜として作成されることが好ましい。なお、本発明のインク組成物に含まれる金属箔片を製造するための複合化顔料原体の製造において、上記の色材層と保護層の形成がともにコーティングにより行われることが、作業効率上好ましい。

【0033】

本発明のインク組成物に含まれる金属箔片を製造するための複合化顔料原体としては、前記剥離用樹脂層と金属または金属化合物層との順次積層構造を複数有する層構成も可能である。その際、複数の金属または金属化合物層からなる積層構造の全体の厚み、即ち、シート状基材とその直上の剥離用樹脂層を除いた、金属または金属化合物層 - 剥離用樹脂層 - 金属または金属化合物層・・・(繰り返し)・・・剥離用樹脂層 - 金属または金属化合物層の厚みは5000nm以下であることが好ましい。5000nm以下であると、複合化顔料原体をロール状に丸めた場合でも、ひび割れ、剥離を生じ難く、保存性に優れる。また、顔料化した場合も、光輝性に優れており好ましいものである。また、シート状基材面の両面に、剥離用樹脂層と金属または金属化合物層とが順次積層された構造も挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】

本発明によるインク組成物に含まれる金属箔片は、前記複合化顔料原体の前記シート状基材と前記剥離用樹脂層との界面を境界として、前記シート状基材より剥離し、粉碎し、微細化して得ることができる。剥離処理法としては、特に限定されないが、前記複合化顔料原体を液中に浸漬することによる方法、また液中に浸漬すると同時に超音波処理を行い、剥離処理と、剥離した複合化顔料の粉碎処理とを行う方法が好ましい。上記のようにして得られる金属箔片は、剥離用樹脂層が保護コロイドの役割を有し、溶剤中での分散処理を行うだけで安定な分散液を得ることが可能である。また、該金属箔片を用いたインク組成物においては、前記剥離用樹脂層由来の樹脂は紙等の記録媒体に対する接着性を付与する機能も担う。

【0035】

<着色顔料>

本発明の好ましい態様によれば、上記金属箔片とともに着色顔料が含まれるインク組成物、または上記金属箔片を含まずに着色顔料のみが含まれるインク組成物が提供される。本発明のより好ましい態様によれば、上記金属箔片を含まずに着色顔料のみが含まれるインク組成物が提供される。着色顔料に含まれる顔料としては、上記色材層に用いることのできる顔料と同様のものが挙げられ、天然顔料、合成有機顔料、合成無機顔料等が挙げられる。

【0036】

着色顔料に用いることのできる無機顔料としては、ファーンズブラック、ランブブラック、アセチレンブラック、チャネルブラック等のカーボンブラック(C.I.ピグメントブラック7)類、酸化鉄、酸化チタン等を使用することができる。また、有機顔料として、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、アゾレーキ、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサニン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等の多環式顔料、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、染色レーキ(塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等が挙げられる。上記顔料は一種単独でも、二種以上併用して用いることもできる。また、カラーインデックスに記載されていない顔料であってもインク組成物中にて不溶であればいずれも使用できる。

【0037】

ブラック顔料としては、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックの具体例としては、三菱化学製の#2300、#900、HCF88、#33、#40、#45、#52、MA7、MA8、MA100、#2200B等、コロンビア社製のRaven575

10

20

30

40

50

0、同5250、同5000、同3500、同1255、同700等、キャボット社製の Regal 400R、同330R、同660R、Mogul L、同700、Monarch 800、同880、同900、同1000、同1100、同1300、同1400等、デグッサ社製の Color Black FW1、同FW2V、同FW18、同FW200、Color Black S150、同S160、同S170、Printex 35、同U、同V、同140U、Specisal Black 6、同5、同4A、同4等を挙げることができ、これらの一種または二種以上の混合物として用いてもよい。

【0038】

イエロー顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、12、13、4、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、128、129、138、150、151、154、155、180、185等が挙げられ、好ましくはC.I.ピグメントイエロー74、109、110、128、および138からなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。マゼンタ及びライトマゼンタ顔料としては、C.I.ピグメントレッド、5、7、12、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、15:1、112、122、123、168、184、202、209及びC.I.ピグメントヴァイオレット19等が挙げられ、好ましくはC.I.ピグメントレッド122、202、209、およびC.I.ピグメントヴァイオレット19からなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。

【0039】

シアンおよびライトシアン顔料としては、C.I.ピグメントブルー1、2、3、15:3、15:4、15:34、16、22、60、およびC.I.バットブルー4、60等が挙げられ、好ましくはC.I.ピグメントブルー15:3、15:4、および60からなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。ホワイトインクに使用される顔料として、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸バリウム、シリカ、アルミナ、カオリン、クレー、タルク、白土、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、白色中空樹脂エマルジョン等が挙げられ、好ましくはこれらからなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。また、各色の顔料はその色調を調整する為に、互いに混合して用いる事も可能である。例えば、赤みのブラックの色調を青みに変える目的で、ピグメントブラック7とピグメントブルー15:3を混合する事も可能である。

【0040】

着色顔料に用いることのできる顔料は、上記色材層に用いることのできる顔料と同様に、その平均粒径が10~500nmの範囲にあるものが好ましく、より好ましくは50~300nm程度のものである。ここで、平均粒径は、光散乱法により測定し、例えば、マイクロトラックUPA(Microtrac Inc.社)を使用して測定することができる。また、本発明のインク組成物に用いられる顔料の含有量は、濃淡インク組成物等のインク組成物の種類に応じて適宜決定されてよいが、インク組成物中、1.5~20重量%、好ましくは3~10重量%である。

【0041】

<その他の成分>

本発明のインク組成物は、実質的に水を含まないことが好ましい。ここで、「実質的に水を含まない」とは、水をまったく含んでいない場合のほか、金属箔片の分散を阻害しない範囲内において、コンタミレベルまたはこれに準ずるレベルで極微量の水分が含まれている場合も含むものとする。本発明のインク組成物に含まれる水の含有量は、例えば、0~0.1重量%であることが好ましい。

【0042】

本発明によるインク組成物は、上記成分に加えて、浸透剤を含んでも良い。

【0043】

浸透剤としては、蒸発潜熱が、80cal/g以下または分子量が170以下のグリコ

10

20

30

40

50

ールエーテル類を好適に使用できる。

【0044】

グリコールエーテル類の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*i s o*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*i s o*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*t e r t*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*i s o*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*t e r t*-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*i s o*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*t e r t*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコール-*i s o*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*t e r t*-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノールなどが挙げられ、これらの一種または二種以上の混合物として用いることができる。

【0045】

上記グリコールエーテル類の中でも、多価アルコールのアルキルエーテルが好ましく、特にエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、またはトリエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルが好ましい。

なお、上記アルキレングリコールモノアルキルエーテルの中にはインク組成物に添加することにより、浸透剤としての機能をも果たすものもあることは言うまでもない。

また、前記浸透剤としてのグリコールエーテル類は、インクの凝集抑制等の観点から用いる前記アルキレングリコールモノアルキルエーテルと重複するものもあるが、グリコールエーテル類の中には両方の効果を奏するものもある。

【0046】

前記浸透剤の本発明のインク組成物への添加量は、インク組成物に対して、30重量%未満含有されていることが好ましい。蒸発潜熱が80 cal/g以下または分子量が170以下のグリコールエーテル類等の浸透剤は、蒸発潜熱が80 cal/g以下であり、かつ分子量が170以下のアルキレングリコールモノアルキルエーテルよりも、溶剤自体の粘度が高い。よって、蒸発潜熱が80 cal/g以下または分子量が170以下のグリコールエーテル類等の浸透剤のインク組成物中への含有量を30重量%未満とすることにより、インクの粘度が抑えられ、好ましい。

【0047】

定着樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ロジン変性樹脂、テルペン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリウレタン等が挙げられる。また、非水系のエマルジョン型ポリマー微粒子(N A D = N o n A q u e o u s D i s p e r s i o n)も定着樹脂として用いることができる。これはポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、アクリルポリオール樹脂等の微粒子が有機溶剤中に安定に分散している分散液のことである。定着樹脂は、記録媒体への顔料の定着性を一層向上させるため、インク組成物中に、0.1~10重量%添加することが好ましい。

【0048】

また、上記定着樹脂として、本発明のインク組成物に繊維素系樹脂を含んでいても良い

。繊維素系樹脂は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、セルロースエステル樹脂が好ましい。セルロースエステル樹脂としては、セルロースアセテート（ＣＡ）、セルロースアセテートプロピオネート（ＣＡＰ）、セルロースアセテートブチレート（ＣＡＢ）、セルロースプロピオネート（ＣＰ）、セルローストリアセテート（ＣＡＴ）等の樹脂が挙げられるが、中でも、セルロースアセテートブチレート（ＣＡＢ）樹脂（以下、「ＣＡＢ樹脂」ということもある）が好ましい。これらの繊維素系樹脂は粘度調整剤として使用することができる。ＣＡＢ樹脂を使用することにより、クリアな光沢感を有する画像を形成することができる。

【００４９】

上記ＣＡＢ樹脂は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、１６．５～４８％のブチル化率を有することが好ましく、１６．５～３９％のブチル化率がより好ましい。ＣＡＢ樹脂のブチル化率がこの範囲にあることで、すなわち１６．５％以上であることにより、ＣＡＢ樹脂は上記有機溶剤中に溶解することができ、粘度調整剤としての機能を十分発揮することができる。また、ＣＡＢ樹脂のブチル化率がこの範囲にあることで、すなわち４８％以下であることにより、ＣＡＢ樹脂の上記有機溶剤に対する溶解度が大きくなりすぎないため所望の粘度を得ることができ、良好な光沢度を有する金属画像を得ることができる。

【００５０】

上記ＣＡＢ樹脂の重量平均分子量は、６０，０００～９０，０００であることが好ましく、７０，０００～８０，０００であることがより好ましい。この範囲内にあることにより、所望の粘度を得ることができる。

【００５１】

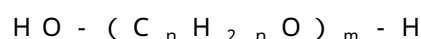
上記ＣＡＢ樹脂の添加量は、インク組成物中、０．０１重量％以上１０重量％以下であることが好ましく、０．１重量％以上５重量％以下であることがより好ましい。ＣＡＢ樹脂の添加量が上記範囲内にあると、記録媒体への顔料の定着性を向上させることができる。

【００５２】

本発明のインク組成物は、少なくとも一種以上グリセリン、ポリアルキレングリコール、または糖類を含むことが好ましい。これら一種以上グリセリン、ポリアルキレングリコール、または糖類の合計量は、インク組成物中に、０．１～１０重量％添加されることが好ましい。このような好ましい構成とすることにより、インクの乾燥を抑え、目詰まりを防止しつつ、インクの吐出を安定化し、記録物の画像品質を良好にすることができる。

【００５３】

ポリアルキレングリコールとしては、主鎖中にエーテル結合の繰り返し構造を有する線状高分子化合物であり、例えば環状エーテルの開環重合等によって製造される。ポリアルキレングリコールの具体例としては、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重合体、エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体およびその誘導体等が挙げられる。共重合体としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、交互共重合体等のいずれの共重合体も用いることができる。ポリアルキレングリコールの好ましい具体例として、下式で表されるものが挙げられる。



（上記式中、 n は１～５の整数を表し、 m は１～１００の整数を表す）

なお、上記式中、 $(\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{O})_m$ は、整数値 n の範囲内において、一の定数または二種以上の数の組み合わせであってよい。例えば、 n が３の場合は $(\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O})_m$ であり、 n が１と４との組み合わせの場合は $(\text{CH}_2 \text{O} - \text{C}_4 \text{H}_8 \text{O})_m$ である。また、整数値 m は、その範囲内において、一の定数または二種以上の数の組み合わせであってよい。例えば、上記の例において、 m が２０と４０との組み合わせの場合は $(\text{CH}_2 \text{O})_{20} - (\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O})_{40}$ であり、 m が１０と３０の組み合わせの場合は $(\text{CH}_2 \text{O})_{10} - (\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O})_{30}$ である。さらに、整数値 n と m とは上記の範囲内で任意に組み合わせても

10

20

30

40

50

よい。

【 0 0 5 4 】

糖類としては、ペントース、ヘキトース、ヘプトース、オクトース等の単糖類、あるいは二糖類、三糖類、四糖類といった多糖類、またはこれらの誘導体である糖アルコール、デオキシ酸といった還元誘導体、アルドン酸、ウロン酸といった酸化誘導体、グリコセエンといった脱水誘導体、アミノ酸、チオ糖等が挙げられる。糖アルコールとしては、常温で固体の結晶性糖アルコールが好適である。マルチトール、ソルビトール、キシリトール、エリスリトール、トレハロース、イソトレハロース、ネオトレハロース、およびスクロースからなる群から選択される一種または二種以上が好ましく、トレハロースまたはイソトレハロース、ネオトレハロース、およびスクロースからなる群から選択される一種または二種以上をさらに含むことが乾燥性の観点でより好ましい。多糖類とは広義の糖を指し、アルギン酸やデキストリン、セルロース等の自然界に広く存在する物質も含む。

【 0 0 5 5 】

本発明のインク組成物は、少なくとも一種以上のアセチレングリコール系界面活性剤および/またはポリオルガノシロキサン系界面活性剤を含むことが好ましい。該界面活性剤は、インク組成物中の顔料の含有量に対して、0.01～10重量%添加されることが好ましい。このような好適な構成とすることにより、インク組成物の記録媒体へのぬれ性が改善され、速やかな定着性を得ることがきる。アセチレングリコール系界面活性剤としては、サーフィノール465、サーフィノール104（いずれもAir Products and Chemicals, Inc. 社製）、オルフィンSTG、オルフィンE1010（日信化学社製）等が好適に挙げられる。ポリオルガノシロキサンには、側鎖や末端がメチル基であるまたは、側鎖の一部がフェニル基や水素基であるストレート系、側鎖や末端が有機基（アミノ基、エポキシ基、ポリエーテル基等）である変性系がある。例としては、ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、アミノ変性ポリジメチルシロキサン、カルボキシル変性ポリジメチルシロキサン、カルピノール変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

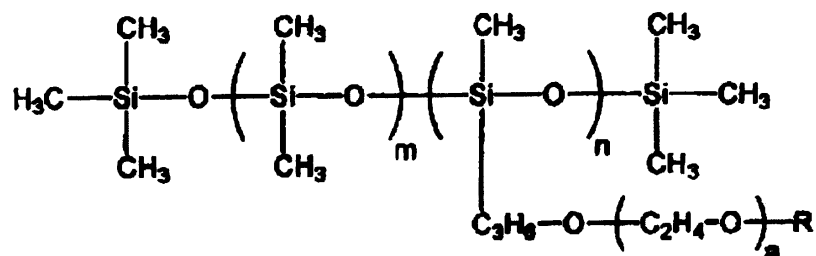
【 0 0 5 6 】

上記ポリオルガノシロキサン系界面活性剤は市販されているものを用いてもよく、例えば、オルフィンPD-501、オルフィンPD-502、オルフィンPD-570（いずれも、日信化学工業株式会社製）等を用いることができる。

【 0 0 5 7 】

また、ポリオルガノシロキサン系界面活性剤として、下記式（I）：

【化1】



(I)

（式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、aは2～11の整数を表し、mは2～50の整数を表し、nは1～5の整数を表す。）

で表される一種または二種以上の化合物を含んでなるか、または、上記式（I）の化合物において、Rが水素原子またはメチル基であり、aが2～13の整数であり、mは2～50の整数であり、nは1～5の整数である一種または二種以上の化合物を含んでなることがより好ましい。また、上記式（I）の化合物において、Rが水素原子またはメチル基で

あり、 a が2～13の整数であり、 m は2～50の整数であり、 n は1～8の整数である一種または二種以上の化合物を含んでなることがより好ましい。あるいは、上記式(I)の化合物において、 R がメチル基であり、 a が6～18の整数、であり、 m が0であり、 n が1である一種または二種以上の化合物を含んでなることがより好ましい。このような特定のポリオルガノシロキサン系界面活性剤を使用することにより、記録媒体として印刷本紙に印刷した場合であっても、インクの凝集むらがより改善される。

【0058】

上記式(I)の化合物においては、 a が2～5の整数であり、 m が20～40の整数であり、 n が2～4の整数である化合物、 a が7～11の整数であり、 m が30～50の整数であり、 n が3～5の整数である化合物、 a が9～13の整数であり、 m が2～4の整数であり、 n が1～2の整数である化合物、または、 a が6～10の整数であり、 m が10～20の整数であり、 n が4～8の整数である化合物を用いることがより好ましい。このような化合物を使用することによって、より一層インクの凝集むらが改善できる。

10

【0059】

また、上記式(I)の化合物においては、 R が水素原子であり、 a が2～5の整数であり、 m が20～40の整数であり、 n が2～4の整数である化合物、または、 a が7～11の整数であり、 m が30～50の整数であり、 n が3～5の整数である化合物を用いることがさらに好ましい。このような化合物を使用することにより、さらにインクの凝集むらと滲みを改善することができる。

【0060】

20

また、上記式(I)の化合物においては、 R がメチル基であり、 a が9～13の整数であり、 m が2～4の整数であり、 n が1～2の整数である化合物、または、 a が6～10の整数であり、 m が10～20の整数であり、 n が4～8の整数である化合物を用いることがさらに好ましい。このような化合物を使用することにより、さらにインクの凝集むらと滲みを改善することができる。

【0061】

さらに、上記式(I)の化合物においては、 R がメチル基であり、 a が6～12の整数、であり、 m が0であり、 n が1である化合物を用いることがさらに好ましい。このような化合物を使用することにより、さらにインクの凝集むらと滲みを改善することができる。

30

【0062】

また、上記式(I)の化合物においては、 R が水素原子であり、 a が7～11の整数であり、 m が30～50の整数であり、 n が3～5の整数である化合物と、 R がメチル基であり、 a が9～13の整数であり、 m が2～4の整数であり、 n が1～2の整数である化合物と、 R がメチル基であり、 a が6～10の整数であり、 m が10～20の整数であり、 n が4～8の整数である化合物とを混合したものをを用いることが最も好ましい。このような化合物を使用することにより、より一層、インクの凝集むらと滲みを改善することができる。

【0063】

本発明のインク組成物は、好ましくは、上記の金属箔片を、難水溶性のアルカンジオールと、アルキレングリコールモノアルキルエーテルとの液媒に分散・含有させたものである。本発明のインク組成物に、上記液媒に加えて、さらに以下の液媒を用いてもよい。本発明のインク組成物にさらに用いられる液媒は、水系のものであっても有機系のものであってもよいが、インクとしての信頼性を確保する点から、有機系のものであることが好ましい。有機系の液媒としては、好ましくは極性有機溶媒、例えば、アルコール類（例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、またはフッ化アルコール等）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、またはシクロヘキサノン等）、カルボン酸エステル類（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、またはプロピオン酸エチル等）、またはエーテル類（例えば、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、または

40

50

ジオキサン等)等を用いることができる。その他、好ましい有機溶媒として、国際公開第2002/055619号パンフレットに記載されているような、常温常圧下で液体のジエチレングリコール化合物と常温常圧下で液体のジプロピレングリコール化合物との混合物等を挙げることができる。

【0064】

有機系液媒を用いる場合は、他に、非イオン性のポリオキシエチレン誘導体を含むことができる。ポリオキシエチレン誘導体としては、常温常圧下で液体の化合物が好ましい。前記ポリオキシエチレン誘導体は、油性インク組成物に再溶解性を付与することができる。

【0065】

前記のポリオキシエチレン誘導体としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、例えば、ポリオキシエチレンセチルエーテル(例えば、ニッサンノニオンP-208、日本油脂株式会社製)、ポリオキシエチレンオレイルエーテル(例えば、ニッサンノニオンE-202S、E-205S、日本油脂株式会社製)、またはポリオキシエチレンラウリルエーテル(例えば、エマルゲン106、108、花王株式会社製)、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、例えば、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル(例えば、ニッサンノニオンHS-204.5、HS-206、HS-208、日本油脂株式会社製)、ソルビタンモノエステル、例えば、ソルビタンモノカプリレート(例えば、ニッサンノニオンCP-08R、日本油脂株式会社製)、またはソルビタンモノラウレート(例えば、ニッサンノニオンLP-20R、日本油脂株式会社製)、ポリオキシエチレンソルビタンモノエステル、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート(例えば、ニッサンノニオンOT-221、日本油脂株式会社製)、ポリカルボン酸系高分子活性剤(フローレンG-700、共栄社化学株式会社製)、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル(例えば、エマルゲン707、709、花王株式会社製)、テトラグリセリンオレート(例えば、ポエムJ-4581、理研ビタミン株式会社製)、ノニルフェノールエトキシレート(例えば、アデカトールNP-620、NP-650、NP-660、NP-675、NP-683、NP-686、旭電化工業株式会社製)、脂肪族リン酸エステル(例えば、アデカコールCS-141E、TS-230E、旭電化工業株式会社製)、ソルビタンセスキオレート(例えば、ソルゲン30、第一工業製薬株式会社製)、ソルビタンモノオレート(例えば、ソルゲン40、第一工業製薬株式会社製)、ポリエチレングリコールソルビタンモノラウレート(例えば、ソルゲンTW-20、第一工業製薬株式会社製)、ポリエチレングリコールソルビタンモノオレート(例えば、ソルゲンTW-80、第一工業製薬株式会社製)を挙げることができる。更には、前記のポリオキシエチレン誘導体としてアセチレングリコール系界面活性剤を用いることができる。その具体例としてはサーフイノール104、82、420、440、465、485、またはTG(いずれも、Air Products and Chemicals, Inc.社製)、オルフィンSTG、オルフィンE1010(いずれも、日信化学社製)を挙げることができる。

【0066】

また、前記のポリオキシエチレン誘導体として、その他の市販品を利用することも可能であり、その具体例としては、ニッサンノニオンA-10R、A-13R(日本油脂株式会社製)、フローレンTG-740W、D-90(共栄社化学株式会社製)、エマルゲンA-90、A-60(花王株式会社製)、またはノイゲンCX-100(第一工業製薬株式会社製)を挙げることができる。

【0067】

有機系液媒を用いる場合は、本発明のインク組成物において、前記ポリオキシエチレン誘導体の含有量は、付与すべき再溶解性によって適宜選択することができるが、インク組成物中の顔料の含有量に対して、好ましくは5~200重量%、より好ましくは30~120重量%である。

【0068】

有機系液媒を用いる場合は、本発明のインク組成物は、分散剤を含むことができる。分散剤としては、通常の油性インク組成物、特に、インクジェット記録用油性インク組成物において用いられている任意の分散剤を用いることができ、特に、有機溶剤の溶解度パラメーターが8～11の場合に、有効に作用する分散剤を用いるのが好ましい。こうした分散剤としては、市販品を利用することも可能であり、その具体例としては、ポリエステル系高分子化合物（ヒノアクトKF1-M、T-6000、T-7000、T-8000、T-8350P、T-8000E、武生ファインケミカル株式会社製）、solisperse20000、24000、32000、32500、33500、34000、35200（アビシア株式会社製）、disperbyk-161、162、163、164、166、180、190、191、192（ビック・ケミー社製）、フローレンDOPA-17、22、33、G-700（共栄社化学株式会社製）、アジスパーPB821、PB711（味の素株式会社製）、LP4010、LP4050、LP4055、POLYMER400、401、402、403、450、451、453（EFKAケミカルズ社製）を挙げることができる。本発明のインク組成物において、前記分散剤の含有量は、分散すべき顔料によって適宜選択することができるが、インク組成物中の顔料の含有量に対して、好ましくは5～200重量%、より好ましくは30～120重量%である。

【0069】

有機系液媒を用いる場合は、本発明のインク組成物は、その他に、通常の油性インク組成物に含まれているその他の添加剤を含むことができる。こうした添加剤としては、例えば、安定剤（例えば、酸化防止剤または紫外線吸収剤）、界面活性剤、および/またはバインダー樹脂を挙げることができる。酸化防止剤としては、例えば、BHA（2，3-ブチル-4-オキシアニソール）またはBHT（2，6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール）を用いることができ、紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物またはベンゾトリアゾール系化合物を用いることができる。また、界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、両性、または非イオン系のいずれの界面活性剤も用いることができる。更に、バインダー樹脂によって本発明の油性インク組成物の粘度を調整することができる。本発明の油性インク組成物の粘度（温度20における粘度）は、例えば、10mPa・s、より好ましくは5mPa・sである。

【0070】

本発明のインク組成物は、公知の慣用方法によって調製することができる。例えば、最初に、金属箔片、分散剤、および前記液媒を混合した後、ボールミル、ビーズミル、超音波、またはジェットミル等で顔料分散液を調製し、所望のインク特性を有するように調製する。続いて、バインダー樹脂、前記液媒、およびその他の添加剤（例えば、分散助剤や粘度調整剤）を攪拌下に加えて顔料インク組成物を得ることができる。その他、複合化顔料原体を、一旦液媒中で超音波処理して複合化顔料分散液とした後、必要なインク用液媒と混合しても良く、また、複合化顔料原体を直接インク用液媒中で超音波処理してそのままインク組成物とすることもできる。

【0071】

本発明のインク組成物の物性は特に限定されるものではないが、例えば、その表面張力は好ましくは20～50mN/mである。表面張力が20mN/m未満になると、インク組成物がインクジェット記録用プリンタヘッドの表面に濡れ広がるか、または滲み出してしまい、インク滴の吐出が困難になることがあり、表面張力が50mN/mを越えると、記録媒体の表面において濡れ広がらず、良好な印刷ができないことがある。

【0072】

記録方法

本発明によるインク組成物は、インクジェット記録用であることが好ましく、各種インクジェット記録方式に適用することができる。すなわち、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電界制御方式、 piezo素子の駆動圧力を利用してインクを吐出させるドロップ・オン・デマンド方式（または圧力パルス方式）、さらには高熱によって気泡を形成し、成長させることによって生じる圧力を利用してインクを吐出させるバブルまたはサーマル

ジェット方式等の各種インクジェット記録方式に適用することができる。

【0073】

また、本発明によるインク組成物を用いるインクジェット記録方法においては、ノズル径が $30\mu\text{m}$ 以下のインクジェットヘッドを用いて画像を形成することが好ましい。また、本発明に用いられる金属箔片の平均粒子径と、インクジェットヘッドのノズル径との比（平均粒子径／ノズル径）が 0.15 以下であることが好ましい。

【0074】

本発明で使用可能なインクジェット記録装置は、インクの液滴を吐出し、前記液滴を記録媒体上に付着させて記録を行うことができるものであれば特に限定されないが、印刷時に前記記録媒体を加熱できる機能を備えていることが好ましい。加熱できる機能としては、例えば、記録媒体に熱源を直接接触させて加熱するプリントヒーター機能、記録媒体と直接接触させずに赤外線やマイクロウェーブ（ $2,450\text{MHz}$ 程度に極大波長をもつ電磁波）などを照射し、または温風を吹き付けるドライヤー機能などが挙げられる。プリントヒーター機能およびドライヤー機能は、それぞれ単独で使用することもできるし、同時に使用することもできる。これにより、印刷時の乾燥温度を調節することができる。

【0075】

インクセット

本発明によるインクセットは、インクジェット記録用であることが好ましく、上記のインク組成物を含んでなるものである。本発明によるインク組成物を単独または複数種含むインクセットとしてもよく、さらに一または複数の他のインク組成物をも含むインクセットとしてもよい。本発明によるインクセットに含まれてもよい他のインク組成物としては、シアン、マゼンタ、イエロー、ライトシアン、ライトマゼンタ、ダークイエロー、レッド、グリーン、ブルー、オレンジ、バイオレット等のカラーインク組成物、ブラックインク組成物、ライトブラックインク組成物等が挙げられる。

【実施例】

【0076】

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、これら実施例により本発明が限定されるものではない。

【0077】

アルミニウム顔料分散液の製造

（１）膜厚 $100\mu\text{m}$ のPETフィルム上に、下記組成の樹脂層塗工液をスピンコート法によって均一な液膜を形成した後、乾燥させて樹脂薄膜層を作成した。

【0078】

（樹脂層塗工液）

エスレックBL-10

（積水化学工業（株）製 ブチラル樹脂）

3.0重量%

グリセリン

2.0重量%

I PA（イソプロピルアルコール）

残量

【0079】

（２）VE-1010形真空蒸着装置（（株）真空デバイス社製）を用いて、上記の樹脂層上に、膜厚 70nm のアルミニウム蒸着層を形成した。

（３）上記方法にて形成した樹脂層とアルミニウム蒸着層の積層体を有するPETフィルムをI PA中で超音波分散機を用いて、剥離・微細化・分散処理を同時に行い、アルミニウム顔料分散液を作製した。この方法により得られたアルミニウム顔料分散液の金属箔片（アルミニウム含有）の含有量は5.0重量%であった。イソプロピルアルコールからトリエチレングリコールモノメチルエーテルへの有機溶媒置換工程については、蒸留置換法や限外ろ過法等の公知技術のいずれの方法を用いても良いが、蒸留置換法を用いて行った。

【0080】

また、上記方法にて形成した樹脂層とアルミニウム蒸着層の積層体を有するPETフィ

ルムを直接、トリエチレングリコールモノメチルエーテル中に浸漬し、超音波分散機（アズワン社製、「V S - 1 5 0」）を用いて、剥離、微細化、および分散処理を同時に行い、積算の超音波分散処理時間を 1 2 時間行い、金属顔料分散液を作製してもよい。

【 0 0 8 1 】

金属箔片含有インク組成物の作製

上記方法にて作成したアルミニウム顔料分散液を用いて、下記表 1 ～ 6 の組成の金属箔片含有インク組成物を作製した。なお、下記表 1 ～ 6 中の数値はインク中の含有量（重量％）を表す。ここで用いられるポリオルガノシロキサン系界面活性剤は、上記の式（Ⅰ）において、R がメチル基であり、a が 6 ～ 1 8 の整数であり、m が 0 の整数であり、n が 1 の整数である化合物と、上記の式（Ⅰ）において、R が水素原子であり、a が 7 ～ 1 1 の整数であり、m が 3 0 ～ 5 0 の整数であり、n が 3 ～ 5 の整数である化合物と、上記の式（Ⅰ）において、R がメチル基であり、a が 9 ～ 1 3 の整数であり、m が 2 ～ 4 の整数であり、n が 1 ～ 2 の整数である化合物とからなる界面活性剤である。また、用いられるアセチレングリコール系界面活性剤は、サーフィノール 4 2 0（日信化学工業社製）である。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

	例 1	例 2	例 3	例 4
1,2-オクタジオール	2.0	2.0	4.0	4.0
ポリプロピレングリコール 700	0.0	0.0	0.0	0.0
ポリオルガノシロキサン系界面活性剤	0.5	0.0	0.5	0.0
アセチレングリコール系界面活性剤	0.0	0.5	0.0	0.5
アルミニウム顔料	4.0	4.0	4.0	4.0
エスレックBL-10	2.0	2.0	2.0	2.0
繊維素系樹脂	2.0	2.0	2.0	2.0
トリエチレングリコールモノメチルエーテル (メチルトリグリコール)	残量	残量	残量	残量

繊維素系樹脂として 1 6 . 5 ～ 4 8 % のブチル化率を有する C A B 樹脂を用いた。

【表 2】

	例 5	例 6	例 7	例 8
1,2-オクタジオール	2.0	2.0	4.0	4.0
ポリプロピレングリコール 700	4.0	4.0	4.0	4.0
ポリオルガノシロキサン系界面活性剤	0.5	0.0	0.5	0.0
アセチレングリコール系界面活性剤	0.0	0.5	0.0	0.5
アルミニウム顔料	4.0	4.0	4.0	4.0
エスレックBL-10	2.0	2.0	2.0	2.0
繊維素系樹脂	2.0	2.0	2.0	2.0
トリエチレングリコールモノメチルエーテル (メチルトリグリコール)	残量	残量	残量	残量

繊維素系樹脂として 1 6 . 5 ～ 4 8 % のブチル化率を有する C A B 樹脂を用いた。

【表 3】

	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16
1,8-オクタジオール	2	2	4	4	2	2	4	4
ポリプロピレングリコール 700	0	0	0	0	4	4	4	4
ポリオアルガノシロキサン系界面活性剤	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.5	0
アセチレングリコール系界面活性剤	0	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.5
アルミニウム顔料	4	4	4	4	4	4	4	4
エスレックBL-10	2	2	2	2	2	2	2	2
繊維素系樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2
トリエチレングリコールモノメチルエーテル (メチルトリグリコール)	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

繊維素系樹脂として16.5～48%のブチル化率を有するCAB樹脂を用いた。

10

20

30

40

【表 4】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
1,2-オクタジオール	2	2	4	4	2	2	4	4
ポリプロピレングリコール 700	0	0	0	0	4	4	4	4
ポリオルガノシロキサン系界面活性剤	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.5	0
アセチレングリコール系界面活性剤	0	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.5
アルミニウム顔料	4	4	4	4	4	4	4	4
エスレックBL-10	2	2	2	2	2	2	2	2
繊維素系樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2
ジエチレングリコールジエチルエーテル	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

繊維素系樹脂として16.5～48%のブチル化率を有するCAB樹脂を用いた。

10

20

30

40

【表 5】

	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
γ-ブチロラクトン	2	2	16	16	2	2	16	16
ポリプロピレングリコール 700	0	0	0	0	4	4	4	4
ポリオルガノシロキサン系界面活性剤	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.5	0
アセチレングリコール系界面活性剤	0	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.5
アルミニウム顔料	4	4	4	4	4	4	4	4
エスレックBL-10	2	2	2	2	2	2	2	2
繊維素系樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2
ジエチレングリコールジエチルエーテル	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

繊維素系樹脂として16.5～48%のブチル化率を有するCAB樹脂を用いた。

10

20

30

40

【表 6】

	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24
1, 2-ヘキサンジオール	2	2	4	4	2	2	4	4
ポリプロピレングリコール 700	0	0	0	0	4	4	4	4
ポリオアルガノシロキサン系界面活性剤	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.5	0
アセチレングリコール系界面活性剤	0	0.5	0	0.5	0	0.5	0	0.5
アルミニウム顔料	4	4	4	4	4	4	4	4
エスレックBL-10	2	2	2	2	2	2	2	2
繊維素系樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2
トリエチレングリコールモノメチルエーテル (メチルトリグリコール)	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

繊維素系樹脂として16.5～48%のブチル化率を有するCAB樹脂を用いた。

【0083】

例9～16

例9～16は、上記表1～2の例1～8の1, 2-オクタジオールを1, 8-オクタジオールに代えた以外は、同様にして作製した(表3参照)。

【0084】

比較例1～8

10

20

30

40

50

比較例 1 ~ 8 は、上記表 1 ~ 2 の例 1 ~ 8 のトリエチレングリコールモノメチルエーテルをジエチレングリコールジエチルエーテルに代えた以外は、同様にして作製した（表 4 参照）。

【 0 0 8 5 】

比較例 9 ~ 1 6

比較例 9 ~ 1 6 は、比較例 1 ~ 8 の 1 , 2 - オクタンジオールを - ブチロラクトンに代えた以外は、同様にして作製した（表 5 参照）。

【 0 0 8 6 】

比較例 1 7 ~ 2 4

比較例 1 7 ~ 2 4 は、上記方法にて作成したアルミニウム顔料分散液を用いて、上記表 6 に記載の組成に基づいて金属箔片含有インク組成物を作製した。

【 0 0 8 7 】

フィルム定着性評価

上記で得られた各金属箔片含有インク組成物を、インクジェットプリンタ（PX - G 9 0 0、セイコーエプソン社製）のインクカートリッジに装着し、約 128 g/m^2 のルミラー S 1 0（100 ミクロン厚）に、 $1440 \times 720 \text{ dpi}$ の解像度で印刷を行った。この際の印刷条件として、記録ヘッドの 1 駆動によって $720 \times 180 \text{ dpi}$ の解像度となるような単方向の記録方法において 3 ng のドット重量となるように、インクの吐出量の調整を行った。このときのインク付着量は概ね 3.1 mg/inch^2 であった。

A : 2 0 、湿度 3 0 % の環境で、得られた記録物を 3 分放置乾燥した後に、指擦りしても、指にインクが付着しない。

B : 4 0 、湿度 3 0 % の環境で、得られた記録物を 3 分放置乾燥した後に、指擦りしても、指にインクが付着しない。

C : 4 0 、湿度 3 0 % の環境で、得られた記録物を 1 0 分放置乾燥した後に、指擦りしても、指にインクが付着しない。

D : B の条件において、指にインクが付着する。

評価結果は、下記表 7 に記載の通りであった。表 7 からわかるように、1 , 2 - オクタンジオールを含むインク組成物とすることにより、1 , 8 - オクタンジオールを含むインク組成物と比較して、フィルムに対するインクの弾きを抑え、または凝集状態を引き起こすことを抑えるため、インクが玉状にならず、表面積が増加するため、乾燥効率が向上すると考えられる。

【 0 0 8 8 】

インク凝集むら

上記で得られた各金属箔片含有インク組成物を、インクジェットプリンタ（PX - G 9 0 0、セイコーエプソン社製）のインクカートリッジに装着し、約 128 g/m^2 のルミラー S 1 0（100 ミクロン厚）に、 $1440 \times 720 \text{ dpi}$ の解像度で印刷を行った。この際の印刷条件として、記録ヘッドの 1 駆動によって $720 \times 180 \text{ dpi}$ の解像度となるような記録方法において 3 ng のドット重量となるように、インクの吐出量の調整を行った。

得られた記録物のインク付着量は 3.1 mg/inch^2 であった。下記のような基準によりインクの凝集むらの評価を行った。

A : 双方向の記録方法でも、凝集むらが無い。

B : 双方向の記録方法では、凝集むらがする。しかし、単方向の記録方法では、凝集むらが発生しない。

C : 単方向の記録方法でも、凝集むらが発生する

評価結果は、下記表 7 に記載の通りであった。

【 0 0 8 9 】

目詰まり回復性の評価

上記プリンターから、インクカートリッジを外し、インク交換位置に移動させることで、ヘッドからキャップが外れた状態にした。この状態で、4 0 、湿度 3 0 % の環境に 1

10

20

30

40

50

日間放置した。その後、ボタנקリーニングで目詰まり回復性を評価した。

A：ボタנקリーニング10回以内で、目詰まりしているノズルがなくなった。

B：ボタנקリーニング10回で、目詰まりしているノズルが残っていた。

C：インクカートリッジを外す際に、ヘッドとインクカートリッジを接合しているプラスチック部材が破損した。このため、評価不可能であった。

評価結果は、下記表7に記載の通りであった。

【0090】

光沢度の評価

上記フィルム定着性評価において得られた各インク組成物の記録物の記録面について、光沢度計(MINOLTA MULTI GLOSS 268)を用い、煽り角度20°での光沢度を測定し、以下の基準に従い評価した。

10

A：光沢度が200以上

B：光沢度が200未満

評価結果は、下記表7に記載の通りであった。

【0091】

繊維素系樹脂は、CA：セルロース・アセテート樹脂、CAB：セルロース・アセテート・ブチレート樹脂、CP：セルロース・プロピオネート樹脂の種類に依存せず、同一の評価結果が得られた。

【0092】

【表 7】

	フィルム定着性	インク凝集むら	目詰まり回復性	光沢度
例1	A	A	B	A
例2	A	B	B	A
例3	A	A	B	A
例4	A	B	B	A
例5	C	A	A	A
例6	C	B	A	A
例7	C	A	A	A
例8	C	B	A	A
例9	B	C	B	B
例10	B	C	B	B
例11	B	C	B	B
例12	B	C	B	B
例13	D	C	A	B
例14	D	C	A	B
例15	D	C	A	B
例16	D	C	A	B
比較例1	B	B	B	B
比較例2	B	C	B	B
比較例3	B	B	B	B
比較例4	B	C	B	B
比較例5	D	B	B	B
比較例6	D	C	B	B
比較例7	D	B	B	B
比較例8	D	C	B	B
比較例9	C	C	C	B
比較例10	C	C	C	B
比較例11	C	C	C	B
比較例12	C	C	C	B
比較例13	D	C	C	B
比較例14	D	C	C	B
比較例15	D	C	C	B
比較例16	D	C	C	B
比較例17	A	B	B	B
比較例18	A	C	B	B
比較例19	A	B	B	B
比較例20	A	C	B	B
比較例21	C	B	A	B
比較例22	C	C	A	B
比較例23	C	B	A	B
比較例24	C	C	A	B

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 小金平 修 一

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 安藤 達也

(56)参考文献 特開2002-226746(JP,A)

特開2002-327141(JP,A)

特開2007-277342(JP,A)

特開2010-007054(JP,A)

特開2008-208332(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00～ 11/54

B41J 2/00～ 2/525

B41M 5/00～ 5/52