

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-174712

(P2008-174712A)

(43) 公開日 平成20年7月31日(2008.7.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 17/00 (2006.01)	C O 9 D 17/00	2 C O 5 6
C09D 11/00 (2006.01)	C O 9 D 11/00	2 H 1 8 6
B41J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y	4 J O 3 7
B41M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 A	4 J O 3 9
	B 4 1 M 5/00 E	
審査請求 未請求 請求項の数 26 O L (全 23 頁)		

(21) 出願番号	特願2007-210976 (P2007-210976)	(71) 出願人	000002369
(22) 出願日	平成19年8月13日 (2007. 8. 13)		セイコーエプソン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2006-340892 (P2006-340892)		東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(32) 優先日	平成18年12月19日 (2006. 12. 19)	(74) 代理人	100079108
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 稲葉 良幸
(31) 優先権主張番号	特願2006-340894 (P2006-340894)	(74) 代理人	100080953
(32) 優先日	平成18年12月19日 (2006. 12. 19)		弁理士 田中 克郎
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100093861
(31) 優先権主張番号	特願2006-340899 (P2006-340899)		弁理士 大賀 眞司
(32) 優先日	平成18年12月19日 (2006. 12. 19)	(72) 発明者	小柳 崇
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(72) 発明者	中野 最多▲郎▼
			長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 顔料分散液、インク組成物、インクジェット記録方法及び記録物

(57) 【要約】

【課題】比較的安価な金属材料として、アルミニウムに着目し、保存安定性に優れ、20度、60度、85度鏡面光沢度がそれぞれ200、200、100以上の数値を示す、高い金属鏡面光沢を有するインク組成物を用いたインクジェット記録方法及び記録物を提供する。

【解決手段】金属顔料を含む顔料分散液であって、前記金属顔料が、平板状粒子であり、該平板状粒子の平面上の長径をX、短径をY、厚みをZとした場合、該平板状粒子のX-Y平面の面積より求めた円相当径の50%平均粒子径R50が0.5~3μmであり、かつ、R50/Z>5の条件を満たす、顔料分散液とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属顔料を含む顔料分散液であって、

前記金属顔料が、平板状粒子であり、該平板状粒子の平面上の長径を X、短径を Y、厚みを Z とした場合、該平板状粒子の X - Y 平面の面積より求めた円相当径の 50 % 平均粒子径 R_{50} が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $R_{50} / Z > 5$ の条件を満たす、顔料分散液。

【請求項 2】

前記平板状粒子の X - Y 平面の面積より求めた円相当径の最大粒子径 R_{max} が $10 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 に記載の顔料分散液。

10

【請求項 3】

前記金属顔料が、アルミニウム又はアルミニウム合金である、請求項 1 又は 2 に記載の顔料分散液。

【請求項 4】

前記金属顔料が、金属蒸着膜を破砕して作成された請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の顔料分散液。

【請求項 5】

下記の式で求められる前記金属顔料の粒度分布 CV 値が 60 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の顔料分散液。

[式 1]

20

$CV \text{ 値} = \text{粒度分布の標準偏差} / \text{粒子径の平均値} \times 100$

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の顔料分散液と、有機溶剤と、樹脂と、を含有する、インク組成物。

【請求項 7】

前記金属顔料のインク組成物中の濃度が、 $0.1 \sim 3.0$ 重量 % である、請求項 6 に記載のインク組成物。

【請求項 8】

前記有機溶剤が、常温常圧下で液体であるアルキレングリコールエーテルを 1 種類以上含む、請求項 6 又は 7 に記載のインク組成物。

30

【請求項 9】

前記有機溶剤が、アルキレングリコールジエーテル、アルキレングリコールモノエーテル及びラク톤の混合物である、請求項 6 又は 7 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 10】

前記樹脂が、ポリビニルブチラル、セルロースアセートブチレート、ポリアクリルポリオールからなる群から選択された少なくとも 1 種以上である、請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 11】

少なくとも 1 種類以上のアセチレングリコール系及び / 又はシリコン系界面活性剤を含む、請求項 6 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

40

【請求項 12】

インクジェットヘッドのノズル径 $L \mu\text{m}$ と、インク流路内に設けられたメッシュフィルタの開き目 $W \mu\text{m}$ とが $L \leq 5W$ の条件を満たすインクジェット記録装置に適用するとき、前記平板状粒子の X - Y 平面の面積より求めた円相当径の平均粒子径 $R \mu\text{m}$ が $R > (L / 5)$ の条件を満たす平板状粒子数が、前記平板状粒子数の全体の 5 % 以下である、請求項 6 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を複数備え、前記各インク組成物は異なる金属顔料濃度である、インクセット。

【請求項 14】

50

前記インク組成物のうち、少なくとも１種類のインク組成物の金属顔料の濃度が０．１重量％以上１．５重量％未満であり、他の少なくとも１種類のインク組成物の金属顔料の濃度が１．５重量％以上３．０重量％以下である、請求項１３に記載のインクセット。

【請求項１５】

請求項１３又は１４に記載のインクセットを備えた、記録装置。

【請求項１６】

請求項１～１２のいずれか１項に記載のインク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法。

【請求項１７】

前記記録媒体上でのＪＩＳＺ８７４１にて規定された２０度、６０度、８５度鏡面光沢度の測定値がそれぞれ同時に２００、２００、１００以上の数値を示す金属光沢を有する画像を形成する、請求項１６に記載のインクジェット記録方法。

10

【請求項１８】

前記記録媒体上でのＪＩＳＺ８７４１にて規定された２０度、６０度、８５度鏡面光沢度の測定値がそれぞれ同時に４００、４００、１００以上の数値を示す金属光沢を有する画像を形成する、請求項１６に記載のインクジェット記録方法。

【請求項１９】

前記記録媒体上でのＪＩＳＺ８７４１にて規定された２０度、６０度、８５度鏡面光沢度の測定値がそれぞれ同時に６００、６００、１００以上の数値を示す金属光沢を有する画像を形成する、請求項１６に記載のインクジェット記録方法。

20

【請求項２０】

前記記録媒体上に吐出されるインク組成物の吐出量が、０．１～１００ｍｇ／ｃｍ^２である、請求項１６～１９のいずれか１項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項２１】

前記記録媒体上で画像を形成する前記金属顔料の乾燥重量が、０．０００１～３．０ｍｇ／ｃｍ^２である、請求項１６～２０のいずれか１項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項２２】

前記インク組成物を吐出する方式が、非加熱方式である、請求項１６～２１のいずれか１項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項２３】

前記記録媒体を加熱して印刷する、請求項１６～２２のいずれか１項に記載のインクジェット記録方法。

30

【請求項２４】

前記加熱温度が３０～８０である請求項２３に記載のインクジェット記録方法。

【請求項２５】

前記加熱は、印刷する前及び／又は印刷と同時に及び／又は印刷した後に行う、請求項２４に記載のインクジェット記録方法。

【請求項２６】

請求項１６～２５のいずれか１項に記載のインクジェット記録方法により記録された、記録物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、顔料分散液、インク組成物、インクセット、記録装置、インクジェット記録方法、及び記録物に関し、特に、金属光沢を有する画像の形成が可能な顔料分散液、インク組成物、インクセット、記録装置、インクジェット記録方法、及び記録物に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、印刷物上に金属光沢を有する塗膜を形成するためには、真鍮、アルミニウム微粒子等から作成された金粉、銀粉を顔料に用いた印刷インキや金属箔を用いた箔押し印刷、

50

金属箔を用いた熱転写方式等が用いられている。

【0003】

しかしながら、金粉、銀粉を用いた印刷インキによる塗膜は、使用される金属粉の平均粒子径が $10\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ と大きく、つや消し調の金属光沢は得られるが、鏡面光沢を得ることは難しいものであった。また、金属箔を使用する箔押し又は熱転写では、印刷媒体に接着剤を塗布し、その上に平滑な金属箔を押し付け、記録媒体と金属箔を密着させ加熱し、金属箔と記録媒体を熱融着させるといった方法をとる。そのため、比較的良好な光沢は得られるが、製造工程が多くなり製造工程中で圧力や熱が加わるため、記録媒体に関して、熱や変形に強い記録媒体などに限られるという制限があった。

【0004】

近年、印刷におけるインクジェットの応用例が数多く見受けられ、その中の一つの応用例として、メタリック印刷がある。例えば、特開2002-179960号公報には、プラスチックの球形粒子表面に金属皮膜を形成し、その顔料を含むインク組成物をインクジェット印刷にて印字処理するという技術が開示されている（特許文献1）。しかしながら、高い金属光沢を得るためには、その球体を変形させ扁平にして、表面を平滑にする必要があり、この技術ではローラーによるプレス処理と加熱処理を同時に行う必要があるとされている。従って、この点で装置や製造工程が複雑になることが避けられず、また記録媒体も制限を受けてしまう。

【0005】

また、特開2003-292836号公報には、金、銀等の貴金属コロイドを分散したインク組成物を用いる技術も開示されている（特許文献2及び3）。しかしながら、貴金属コロイドは分散安定性を優先して粒子径を数nm～数十nmまで小さくすると、プラズモン吸収に由来する発色が発現し、インク組成物として金属光沢は得られない。この場合には、塗膜を乾燥した後、 150°C 以上の温度にて加熱処理することでコロイド粒子を融着させることにより金属光沢が得られる。加えて、これら技術では金属光沢が得られても、 20° 、 60° 、 85° 鏡面光沢度がそれぞれ200、200、100を超えるような高い金属の鏡面光沢をムラのない均一な面で得ることは困難であった。また、金属光沢を優先し粒子径を大きくした場合には、分散安定性が低下し、凝集や沈降の問題が避けられなくなり、インク組成物の保存寿命が著しく低下する。また、自明のことながら、貴金属を材料とすることはインク組成物のコストを大きく押し上げるため、付加価値の高い用途にしか使用できず、コスト面で不利である。

【特許文献1】特開2002-179960号公報

【特許文献2】特開2003-292836号公報

【特許文献3】特開2003-306625号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、比較的安価な金属材料としてアルミニウムに着目し、高い金属鏡面光沢を有する顔料分散液、インク組成物、記録装置、該インク組成物を用いたインクジェット記録方法及び記録物を提供することを目的とする。

また、本発明は、金属顔料濃度の異なるインク組成物を含むインクセットを構成することにより、印刷物上に異なる金属光沢を有する塗膜を形成することが可能なインクセットを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討を行ったところ、特定の金属顔料を用いた金属顔料分散液、インク組成物、インクジェット記録方法及び記録物により、従来は不可能であった高い鏡面光沢度を有する印刷物が得られるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づきなされたものであり、以下の発明を提供するものである。

【0008】

(1) 金属顔料を含む顔料分散液であって、前記金属顔料が、平板状粒子であり、該平板状粒子の平面上の長径を X 、短径を Y 、厚みを Z とした場合、該平板状粒子の $X - Y$ 平面の面積より求めた円相当径の50%平均粒子径 R_{50} が $0.5 \sim 3 \mu m$ であり、かつ、 $R_{50} / Z > 5$ の条件を満たす、顔料分散液。

【0009】

(2) 前記平板状粒子の $X - Y$ 平面の面積より求めた円相当径の最大粒子径 R_{max} が $10 \mu m$ 以下である、(1)に記載の顔料分散液；

(3) 前記金属顔料が、アルミニウム又はアルミニウム合金である、(1)又は(2)に記載の顔料分散液；

(4) 前記金属顔料が、金属蒸着膜を破砕して作成された(1)～(3)のいずれか1項に記載の顔料分散液；

(5) 下記の式で求められる前記金属顔料の粒度分布 CV 値が60以下である、(1)～(4)のいずれか1項に記載の顔料分散液。

[式1]

$CV \text{ 値} = \text{粒度分布の標準偏差} / \text{粒子径の平均値} \times 100$ ；

(6) (1)～(5)のいずれか1項に記載の顔料分散液と、有機溶剤と、樹脂と、を含有する、インク組成物；

(7) 前記金属顔料のインク組成物中の濃度が、 $0.1 \sim 3.0$ 重量%である、(6)に記載のインク組成物；

(8) 前記有機溶剤が、常温常圧下で液体であるアルキレングリコールエーテルを1種類以上含む、(6)又は(7)に記載のインク組成物；

(9) 前記有機溶剤が、アルキレングリコールジエーテル、アルキレングリコールモノエーテル及びラク톤の混合物である、(6)又は(7)のいずれか1項に記載のインク組成物；

(10) 前記樹脂が、ポリビニルブチラール、セルロースアセテートブチレート、ポリアクリルポリオールからなる群から選択された少なくとも1種以上である、(6)～(9)のいずれか1項に記載のインク組成物；

(11) 少なくとも1種類以上のアセチレングリコール系及び/又はシリコン系界面活性剤を含む、(6)～(10)のいずれか1項に記載のインク組成物；

(12) インクジェットヘッドのノズル径 $L \mu m$ と、インク流路内に設けられたメッシュフィルタの開き目 $W \mu m$ とが $L \leq 5W$ の条件を満たすインクジェット記録装置に適用するときに、前記平板状粒子の $X - Y$ 平面の面積より求めた円相当径の平均粒子径 $R \mu m$ が $R > (L / 5)$ の条件を満たす平板状粒子数が、前記平板状粒子数の全体の5%以下である、(6)～(11)のいずれか1項に記載のインク組成物；

(13) (1)～(12)のいずれか1項に記載のインク組成物を複数備え、前記各インク組成物は異なる金属顔料濃度である、インクセット；

(14) 前記インク組成物のうち、少なくとも1種類のインク組成物の金属顔料の濃度が 0.1 重量%以上 1.5 重量%未満であり、他の少なくとも1種類のインク組成物の金属顔料の濃度が 1.5 重量%以上 3.0 重量%以下である、(13)に記載のインクセット；

(15) (13)又は(14)に記載のインクセットを備えた、記録装置；

(16) (1)～(12)のいずれか1項に記載のインク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法；

(17) 前記記録媒体上での $JIS - Z8741$ にて規定された20度、60度、85度鏡面光沢度の測定値がそれぞれ同時に200、200、100以上の数値を示す金属光沢を有する画像を形成する、(16)に記載のインクジェット記録方法；

(18) 前記記録媒体上での $JIS - Z8741$ にて規定された20度、60度、85度鏡面光沢度の測定値がそれぞれ同時に400、400、100以上の数値を示す金属光沢を有する画像を形成する、(16)に記載のインクジェット記録方法；

(19) 前記記録媒体上での $JIS - Z8741$ にて規定された20度、60度、85度

10

20

30

40

50

鏡面光沢度の測定値がそれぞれ同時に600、600、100以上の数値を示す金属光沢を有する画像を形成する、(16)に記載のインクジェット記録方法；

(20)前記記録媒体上に吐出されるインク組成物の吐出量が、 $0.1 \sim 100 \text{ mg/cm}^2$ である、(16)～(19)のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法；

(21)前記記録媒体上で画像を形成する前記金属顔料の乾燥重量が、 $0.0001 \sim 3.0 \text{ mg/cm}^2$ である、(16)～(20)のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法；

(22)前記インク組成物を吐出する方式が、非加熱方式である、(16)～(21)のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法；

(23)前記記録媒体を加熱して印刷する、(16)～(22)のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法；

(24)前記加熱温度が30～80である(23)に記載のインクジェット記録方法；

(25)前記加熱は、印刷する前及び／又は印刷と同時に及び／又は印刷した後に行う、(24)に記載のインクジェット記録方法；

(26)(16)～(25)のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法により記録された、記録物。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、特定の形状と制御された粒子径を有する金属顔料を用いることで、記録媒体上に、従来は不可能であった高い金属光沢（いわゆるメタリック光沢）を有する画像の形成が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

[顔料分散液]

本実施形態の顔料分散液は、金属顔料（以下、「メタリック顔料」という）を含む顔料分散液であって、前記メタリック顔料が、金属蒸着膜を破砕して作成された平板状粒子であり、該平板状粒子の平面上の長径をX、短径をY、厚みをZとした場合、該平板状粒子のX-Y平面の面積より求めた円相当径の50%平均粒子径R50が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、かつ、 $R50/Z > 5$ の条件を満たすものである。

【0012】

「平板状粒子」とは、略平坦な面（X-Y平面）を有し、かつ、厚み（Z）が略均一である粒子をいう。平板状粒子は金属蒸着膜を破砕して作成されたものであるため、略平坦な面と、略均一な厚みの金属粒子を得ることができる。従って、この平板状粒子の平面上の長径をX、短径をY、厚みをZと定義することができる。

【0013】

「円相当径」は、メタリック顔料の平板状粒子の略平坦な面（X-Y平面）を、当該メタリック顔料の粒子の投影面積と同じ投影面積を持つ円と想定したときの当該円の直径である。例えば、メタリック顔料の平板粒子の略平坦な面（X-Y平面）が多角形である場合、その多角形の投影面を円に変換して得られた当該円の直径を、そのメタリック顔料の平板粒子の円相当径という。

【0014】

前記平板状粒子のX-Y平面の面積より求めた円相当径の50%平均粒子径R50は、金属光沢、印字安定性の観点から $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.75 \sim 2 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。50%平均粒子径R50が $0.5 \mu\text{m}$ 未満の場合は、光沢不足となる。一方、50%平均粒子径R50が $3 \mu\text{m}$ を超える場合、印字安定性が低下する。

【0015】

また、前記円相当径の50%平均粒子径R50と厚みZとの関係においては高い金属光沢を確保する観点からは、 $R50/Z > 5$ である。R50/Zが5以下の場合、金属光

10

20

30

40

50

沢が不足するという問題がある。

【0016】

前記平板状粒子のX-Y平面の面積より求めた円相当径の最大粒子径 R_{max} は、インクジェット記録装置におけるインク組成物の目詰まり防止の観点から、 $10\mu m$ 以下であることが好ましい。 R_{max} を $10\mu m$ 以下にすることで、インクジェット記録装置のノズル、インク流路内に設けられたメッシュフィルタなどの目詰まりを防止することができる。

【0017】

前記メタリック顔料は、コストの観点及び金属光沢を確保する観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金であることが好ましい。アルミニウム合金を用いる場合、アルミニウムに添加されうる別の金属元素または非金属元素としては、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、銀、金、白金、ニッケル、クロム、錫、亜鉛、インジウム、チタン、銅等を挙げることができ、これらの単体又はこれらの合金及びこれらの混合物の少なくとも一種が好適に用いられる。

10

【0018】

前記メタリック顔料の製造方法は、例えば、シート状基材面に剥離用樹脂層と金属又は合金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金属又は合金層と前記剥離用樹脂層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平板状粒子を得る。そして、得られた平板状粒子の平面上の長径をX、短径をY、厚みをZとした場合、該平板状粒子のX-Y平面の面積より求めた円相当径の50%平均粒子径 R_{50} が $0.5\sim 3\mu m$ であり、かつ、 $R_{50}/Z > 5$ の条件を満たすものを分取する。

20

【0019】

前記メタリック顔料(平板状粒子)の平面上の長径X、短径Y及び円相当径は、粒子像分析装置を用いて測定することができる。粒子像分析装置としては、例えば、シスメックス株式会社製のフロー式粒子像分析装置FPIA-2100、FPIA-3000、FPIA-3000Sを利用することができる。

【0020】

前記メタリック顔料(平板状粒子)の粒度分布(CV値)は、下記の式で求められる。

[式1]

$CV\text{値} = \text{粒度分布の標準偏差} / \text{粒子径の平均値} \times 100$

30

【0021】

ここで、得られるCV値は60以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましく、40以下であることが更に好ましい。CV値が60以下のメタリック顔料を選択することで、印字安定性に優れるという効果が得られる。

【0022】

前記金属又は合金層は、真空蒸着、イオンプレーティング又はスパッタリング法によって形成されることが好ましい。

【0023】

前記金属又は合金層の厚さは、 $20nm$ 以上 $100nm$ 以下で形成される。これにより、平均厚みが $20nm$ 以上 $100nm$ 以下の顔料が得られる。 $20nm$ 以上にすることで、反射性、光輝性に優れ、メタリック顔料としての性能が高くなり、 $100nm$ 以下にすることで、見かけ比重の増加を抑え、メタリック顔料の分散安定性を確保することができる。

40

【0024】

前記複合化顔料原体における剥離用樹脂層は、前記金属又は合金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、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、アクリル酸重合体又は変性ナイロン樹脂が好ましい。

【0025】

50

上記の一種又は二種以上の混合物の溶液を記録媒体に塗布し、乾燥等を施して層が形成される。塗布後は粘度調節剤等の添加剤を含有させることができる。

【0026】

前記剥離用樹脂層の塗布は、一般的に用いられているグラビア塗布、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、スピンコート法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。

【0027】

剥離用樹脂層の厚さは、特に限定されないが、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。 $0.5 \mu\text{m}$ 未満では分散樹脂としての量が不足し、 $50 \mu\text{m}$ を超えるとロール化した場合、顔料層と界面で剥離しやすいものになってしまう。

【0028】

前記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である。

【0029】

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。

【0030】

また、前記金属又は合金層は、特開2005-68250に例示されるように、保護層で挟まれていてもよい。該保護層としては、酸化ケイ素層、保護用樹脂層が挙げられる。

【0031】

酸化ケイ素層は、酸化ケイ素を含有する層であれば特に制限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又はその重合体から形成されることが好ましい。

【0032】

上記シリコンアルコキシド又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。

【0033】

前記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が挙げられるが、ポリビニルアルコール又はセルロース誘導体から形成されることが好ましい。

【0034】

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。

【0035】

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。

【0036】

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。 50nm 未満では機械的強度が不足であり、 150nm を超えると強度が高くなりすぎるため粉碎・分散が困難となり、また金属又は合金層との界面で剥離してしまう場合がある。

【0037】

また、特開2005-68251に例示されるように、前記「保護層」と「金属又は合金層」との間に色材層を有していてもよい。

【0038】

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、本発明に使用するメ

10

20

30

40

50

タリック顔料の金属光沢、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、顔料のいずれでもよい。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。

【0039】

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。

【0040】

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。

【0041】

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、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又は溶解させ、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。

【0042】

なお、前記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。

【0043】

前記複合化顔料原体としては、前記剥離用樹脂層と金属又は合金層と保護層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、複数の金属又は合金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、金属又は合金 - 剥離用樹脂層 - 金属又は合金層、又は剥離用樹脂層 - 金属又は合金層の厚みは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。

【0044】

また、シート状基材面の両面に、剥離用樹脂層と金属又は合金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。

【0045】

前記シート状基材からの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体中に浸漬することによりなされる方法、また液体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を行う方法が好ましい。

【0046】

上記のようにして得られる顔料は、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、該顔料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。

【0047】

[インク組成物]

本実施形態のインク組成物は、上述したメタリック顔料と、有機溶剤と、樹脂と、を含有するものである。

【0048】

前記メタリック顔料のインク組成物中の濃度は、インクセットの中で1種類だけがメタリックインクである場合には、0.1～3.0重量%であることが好ましく、0.25～2.5重量%であることがより好ましく、0.5～2重量%であることがさらに好ましい。

前記メタリック顔料のインク組成物中の濃度は、インクセットの中に複数のメタリックインク組成物がある場合には、前記インク組成物のうち、少なくとも1種類のインク組成

10

20

30

40

50

物の金属顔料の濃度が 0.1 重量%以上 1.5 重量%未満であり、他の少なくとも 1 種類のインク組成物の金属顔料の濃度が 1.5 重量%以上 3.0 重量%以下であることが好ましい。

【0049】

前記メタリック顔料のインク組成物中の濃度が 0.1 重量%以上 1.5 重量%未満の場合、印刷面を十分にカバーしきれないインク量を吐出することでハーフミラー様の光沢面、即ち光沢感は感じられるが、背景も透けて見えるような風合いを印刷可能となり、印刷面をカバーするに十分なインク量を吐出することで高光沢の金属光沢面を形成することができる。そのため、例えば、透明記録媒体においてハーフミラー画を形成する場合や高光沢の金属光沢面を表現する場合に適している。また、前記メタリック顔料のインク組成物中の濃度が 1.5 重量%以上 3.0 重量%以下の場合、金属顔料が印刷面にランダムに配列する為、高光沢は得られず、マット調の金属光沢面を形成することができる。そのため、例えば、透明な記録媒体において遮蔽層を形成する場合に適している。

10

【0050】

前記有機溶剤としては、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、イソプロピルアルコール、又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、又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、又はプロピオン酸エチル等）、又はエーテル類（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

20

【0051】

特に、前記有機溶剤は、常温常圧下で液体であるアルキレングリコールエーテルを 1 種類以上含む、ことが好ましい。

【0052】

アルキレングリコールエーテルは、メチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、ヘキシル、そして 2-エチルヘキシルの脂肪族、二重結合を有するアリル並びにフェニルの各基をベースとするエチレングリコール系エーテルとプロピレングリコール系エーテルがあり、無色で臭いも少なく、分子内にエーテル基と水酸基を有しているので、アルコール類とエーテル類の両方の特性を備えた、常温で液体のものである。また、片方の水酸基だけを置換したモノエーテル型と両方の水酸基を置換したジエーテル型があり、これらを複数種組み合わせる用いることができる。

30

【0053】

特に、前記有機溶剤は、アルキレングリコールジエーテル、アルキレングリコールモノエーテル、及びラク톤の混合物であることが好ましい。

【0054】

アルキレングリコールモノエーテルとしては、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イソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、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、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラ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、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等が挙げられる。

40

【0055】

アルキレングリコールジエーテルとしては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレン

50

グリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。

【0056】

またラクトンとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。

【0057】

このような好適な構成とすることにより、本発明の目的をより一層達成することができる。

【0058】

前記インク組成物に用いられる樹脂としては、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、繊維素系樹脂（例えば、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシプロピルセルロース）、ポリビニルブチラル、ポリアクリルポリオール、ポリビニルアルコール、ポリウレタン等が挙げられる。

【0059】

また、非水系のエマルジョン型ポリマー微粒子（NAD=Non Aqueous Dispersion）も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。

例えば、ポリウレタン樹脂では三洋化成工業社製のサンブレインB-501、サンブレインB-F370、が挙げられ、アクリルポリオール樹脂ではハリマ化成社製のN-2043-60MEX、N-2043-AF-1が挙げられる。

【0060】

樹脂エマルジョンは、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、0.1重量%以上10重量%以下添加することが好ましい。添加量が過剰であると印字安定性が得られず、過少であれば、定着性が不十分となる。

【0061】

前記インク組成物は、少なくとも1種類以上のグリセリン、ポリアルキレングリコール、又は糖類を含むことが好ましい。これら1種類以上のグリセリン、ポリアルキレングリコール、又は糖類の合計量は、インク組成物中0.1重量%以上10重量%以下添加されることが好ましい。

【0062】

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。

【0063】

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。

【0064】

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。

【0065】

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。

【0066】

10

20

30

40

50

$\text{HO} - (\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m - \text{H}$

(上記式中、 n は、1～5の整数を表し、 m は、1～100の整数を表す)

【0067】

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 $(\text{C}_1\text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{H}_8\text{O})_m$ 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 $(\text{C}_1\text{H}_2\text{O})_{20} - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{40}$ であり、 m が10と30の組み合わせの場合は $(\text{C}_1\text{H}_2\text{O})_{10} - (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{30}$ 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よい。

10

【0068】

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。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。

【0069】

前記インク組成物は、少なくとも1種類以上のアセチレングリコール系界面活性剤及び/又はシリコーン系界面活性剤を含むことが好ましい。該界面活性剤は、インク組成物の顔料の含有量に対して、0.01重量%以上10重量%以下添加されることが好ましい。

20

【0070】

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。

【0071】

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(商標)、サーフィノール104(商標)(以上商品名、Air Products and Chemicals, Inc. 社製)、オルフィンSTG(商標)、オルフィンE1010(商標)(以上商品名、日信化学社製)等が好適に挙げられる。

【0072】

シリコーン系界面活性剤としては、ポリエステル変性シリコーンやポリエーテル変性シリコーンを用いることが好ましい。具体例としては、BYK-347、BYK-348、BYK-UV3500、BYK-UV3570、BYK-UV3510、BYK-UV3530(ビックケミージャパン株式会社)が挙げられる。

30

【0073】

前記インク組成物は、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、前述したメタリック顔料、分散剤、及び前記液媒を混合した後、ボールミル、ビーズミル、超音波、又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整する。続いて、バインダー樹脂、前記液媒、及びその他の添加剤(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。

40

【0074】

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。

【0075】

前記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、又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。

50

【 0 0 7 6 】

[インクセット]

本実施形態のインクセットは、上記インク組成物を複数備え、前記各インク組成物は異なる金属顔料濃度であるものである。

前記インク組成物のうち、少なくとも１種類のインク組成物の金属顔料の濃度が 0 . 1 重量 % 以上 1 . 5 重量 % 未満であり、他の少なくとも１種類のインク組成物の金属顔料の濃度が 1 . 5 重量 % 以上 3 . 0 重量 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 7 7 】

[記録装置]

本実施形態の記録装置は、上記インクセットを備えたインクジェット記録装置である。

次に、インクジェット記録装置の記録ヘッド 3 の構成について説明する。ここで、図 1 は、キャリッジ（図示せず）に収容される記録ヘッド 3 の概略斜視図である。また、図 2 は、インクカートリッジに挿入されるインク導入針 1 9 の断面図である。

【 0 0 7 8 】

例示した記録ヘッド 3 は、カートリッジ基台 1 5（以下、「基台」という）を有している。この基台 1 5 には、ヘッドケース 1 6 が取り付けられる。このヘッドケース 1 6 の先端部には流路ユニット 1 7 が取り付けられる（配設される）。この基台 1 5 は例えば合成樹脂によって成型されており、その上面には複数の区画 1 5'（液体貯留部材装着部）が設けられている。

【 0 0 7 9 】

各区画 1 5' には、メッシュフィルタ 1 8 を介在させてインク導入針 1 9 がそれぞれ取り付けられている。そして、これらの区画 1 5' にはインクカートリッジ（図示せず）が装着される。即ち、インクカートリッジはこの基台 1 5 上に配置される。インクカートリッジに挿入されるインク導入針 1 9 の詳細については後述する。

上記区画 1 5' とは反対側となる基台 1 5 の他面には、回路基板 2 0 が取り付けられる。そして、この回路基板 2 0 は、パッキンとして機能するシート部材 2 1 を介して基台 1 5 に取り付けられている。

【 0 0 8 0 】

ヘッドケース 1 6 は、基台 1 5 に固定されるものであり、圧電振動子を有する振動子ユニット 2 2 を収容するためのケーシングである。そして、ヘッドケース 1 6 の基台 1 5 の取付面とは反対側の先端面には、流路ユニット 1 7 が接着剤等により固定されている。この流路ユニット 1 7 は、弾性板 2 3、流路形成基板 2 4、及びノズルプレート 2 5 を順次積層し、接着剤等で固定して一体化することにより作製されている。

【 0 0 8 1 】

ここで、ノズルプレート 2 5 は例えばステンレス製の薄板から作製された板状部材であり、プリンタのドット形成密度に対応したピッチで微細なノズル開口 2 6 が列状に形成されている。また、ヘッドカバー 2 7 は、例えば金属製の薄板部材によって構成されている。

【 0 0 8 2 】

インクカートリッジに挿入されるインク導入針 1 9 は、図 2 に示すように、上流側の先端が円錐状に形成されると共に、内部にインク導入路 4 1 が形成された中空針であり、下半部分が上流側から下流側に向けて拡開するテーパ形状に形成されている。また、このインク導入針 1 9 の先端側には、外部空間とインク導入路 4 1 とを連通するインク導入孔 4 2 が開設されている。

【 0 0 8 3 】

このインク導入針 1 9 は、メッシュフィルタ 1 8 を介在させた状態で、例えば超音波溶着によって基台 1 5 に取り付けられる。これにより、インク導入針 1 9 のインク導入路 4 1 とヘッドケース 1 6 のインク連通路 3 7 とが連通する。

【 0 0 8 4 】

そして、インクカートリッジ（図示せず）を基台 1 5 の区画 1 5' に装着すると、イン

10

20

30

40

50

ク導入針 19 がインクカートリッジの針挿入口内に挿入され、インクカートリッジの内部空間とインク導入針 19 内のインク導入路 41 とがインク導入孔 42 を介して連通する。その後、インクカートリッジに貯留されたインクは、インク導入孔 42 を通じてインク導入路 41 内に導入され、インク連通路 37 を通じてノズル開口 26 から吐出される。

【0085】

ここで、インクジェット記録装置の記録ヘッド 3 のノズル開口 26 の径を $L \mu m$ 、インク導入路 41 内に設けられたメッシュフィルタ 18 の開き目を $W \mu m$ とした場合、該ノズル径 $L \mu m$ と該メッシュフィルタの開き目 $W \mu m$ とが $L = 5W$ の関係を満たすことが好ましい。このような関係を満たすインクジェット記録装置に本実施形態の顔料分散液を含むインク組成物を使用する場合は、ノズル開口 26 におけるメタリック顔料の目詰まりを防止し、インク組成物の吐出安定性を確保する観点から、前記平板状粒子の X - Y 平面の面積より求めた円相当径の平均粒子径を $R \mu m$ とした場合、 $R > (L / 5)$ の条件を満たす平板状粒子数が平板状粒子数全体の 5 % 以下であることが好ましい。

10

【0086】

[インクジェット記録方法]

本実施形態のインクジェット記録方法は、上記インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うものである。

角度依存性の観点から、記録媒体上での J I S Z 8 7 4 1 にて規定された 20 度、60 度、85 度鏡面光沢度の測定値がそれぞれ同時に 200、200、100 以上の数値を示す金属光沢を有する画像を形成することが好ましく、J I S Z 8 7 4 1 にて規定された 20 度、60 度、85 度鏡面光沢度の測定値がそれぞれ同時に 400、400、100 以上であることがより好ましく、J I S Z 8 7 4 1 にて規定された 20 度、60 度、85 度鏡面光沢度の測定値がそれぞれ同時に 600、600、100 以上であることがさらに好ましい。

20

【0087】

J I S Z 8 7 4 1 にて規定された 20 度、60 度、85 度鏡面光沢度の測定値がそれぞれ同時に 200 以上 400 未満、200 以上 400 未満、100 以上の数値を示す画像は、つや消し調（マット調）の金属光沢を有している。

【0088】

J I S Z 8 7 4 1 にて規定された 20 度、60 度、85 度鏡面光沢度の測定値がそれぞれ同時に 400 以上 600 未満、400 以上 600 未満、100 以上の数値を示す画像は、形成した画像に映りこんだ物体が若干判別できるほどの、つやのある金属光沢を有している。

30

【0089】

J I S Z 8 7 4 1 にて規定された 20 度、60 度、85 度鏡面光沢度の測定値がそれぞれ同時に 600 以上、600 以上、100 以上の数値を示す金属光沢を有する画像は、鮮鋭性を有し、形成した画像に映りこんだ物体が明確に判別できるほどの光沢、いわゆる「鏡面光沢」を有する金属光沢を有している。

【0090】

従って、本実施形態のインクジェット記録方法によれば、記録媒体上での J I S Z 8 7 4 1 にて規定された 20 度、60 度、85 度鏡面光沢度の測定値がそれぞれ同時に 200、200、100 以上の数値を示す金属光沢を有する画像を適宜組み合わせることによって、マット調の画像からグロス調の画像まで、所望の金属光沢を有する画像を形成することができる。

40

【0091】

一方、20 度、60 度、85 度鏡面光沢度の測定値がそれぞれ 200、200、100 以上の数値を示さない場合、そのような画像は目視観察をしたときに金属光沢は感じられず、灰色として観察される。また、20 度、60 度、85 度鏡面光沢度の測定値のいずれかの値が上記の数値以上の数値を示さない場合も本発明の効果を得ることはできない。

【0092】

50

前記記録媒体上に吐出されるインク組成物の吐出量は、金属光沢を確保する観点、印刷プロセスの観点及びコストの観点から、 $0.1 \sim 100 \text{ mg/cm}^2$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 50 \text{ mg/cm}^2$ であることがより好ましい。

【0093】

前記記録媒体上で画像を形成する前記メタリック顔料の乾燥重量は、金属光沢、印刷プロセス、コストの観点から、 $0.0001 \sim 3.0 \text{ mg/cm}^2$ であることが好ましい。前記メタリック顔料の乾燥重量が低いほど、高光沢の金属光沢面を形成することができる。そのため、例えば、透明記録媒体においてハーフミラー画を形成する場合に適している。また、前記メタリック顔料の乾燥重量が高いほど、マット調の金属光沢面を形成することができる。そのため、例えば、透明な記録媒体において遮蔽層を形成する場合に適している。

10

【0094】

インク組成物を吐出する方法としては、以下に説明する方法が挙げられる。

【0095】

第一の方法としては、静電吸引方式があり、この方式はノズルとノズルの前方に置いた加速電極の間に強電界を印加し、ノズルからインクを液滴状で連続的に噴射させ、インク滴が偏向電極間を飛翔する間に印刷情報信号を偏向電極に与えて記録する方式、またはインク滴を偏向することなく印刷情報信号に対応して噴射させる方式である。

【0096】

第二の方法としては、小型ポンプでインク液に圧力を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより、強制的にインク滴を噴射させる方式である。噴射したインク滴は噴射と同時に帯電させ、インク滴が偏向電極間を飛翔する間に印刷情報信号を偏向電極に与えて記録する。

20

【0097】

第三の方法は圧電素子（ピエゾ素子）を用いる方式であり、インク液に圧電素子で圧力と印刷情報信号を同時に加え、インク滴を噴射・記録させる方式である。

【0098】

第四の方式は熱エネルギーの作用によりインク液を急激に体積膨張させる方式であり、インク液を印刷情報信号に従って微小電極で加熱起泡させ、インク滴を噴射・記録させる方式である。

30

【0099】

以上のいずれの方式も本実施形態のインクジェット記録方法に使用することができるが、高速印刷対応の観点からは、インク組成物を吐出する方式が、非加熱方式であることが好ましい。即ち、上記第一の方法、第二の方法又は第三の方法を採用することが好ましい。

【0100】

記録媒体としては、特に制限はなく、例えば、普通紙、インクジェット専用紙（マット紙、光沢紙）、ガラス、塩ビ等のプラスチックフィルム、基材にプラスチックや受容層をコーティングしたフィルム、金属、プリント配線基板等の種々の記録媒体を用いることができる。

40

【0101】

前記記録媒体がインク受容層を有している場合は、熱ダメージを与えないという観点から、前記記録媒体を非加熱で印刷することが好ましい。

【0102】

一方、前記記録媒体がインク受容層を有していない場合は、乾燥速度を高め、高光沢が得られるという観点から、前記記録媒体を加熱して印刷することが好ましい。

【0103】

加熱は、記録媒体に熱源を接触させて加熱する方法、赤外線やマイクロウェーブ（ $2, 450 \text{ MHz}$ 程度に極大波長を持つ電磁波）などを照射し、または熱風を吹き付けるなど記録媒体に接触させずに加熱する方法などが挙げられる。

50

【0104】

前記加熱は、印刷する前及び／又は印刷と同時に及び／又は印刷した後に行うことが好ましい。換言すれば、前記記録媒体の加熱は、印刷の前に行っても、同時に行っても、後に行ってもよく、印刷を行っている間を通して加熱してもよい。加熱温度は記録媒体の種類によるが、30から80が好ましく、40～60がより好ましい。

【0105】

〔記録物〕

本実施形態の記録物は、上記インクジェット記録方法により記録が行われたものである。この記録物は、先述のインクセットを用いて上記インクジェット記録方法により得られたものであるため、20度、60度、85度鏡面光沢度がそれぞれ200、200、100以上の数値を示す、高い金属鏡面光沢を有する記録物を得ることができる。また、インクセットに備えているインク組成物のメタリック顔料濃度が各インク組成物によって異なるため、鏡面光沢からマット調まで、任意の金属光沢を同時に形成することができる。

【実施例】

【0106】

〔実施例A〕

1. メタリック顔料分散液の調製

膜厚100 μ mのPETフィルム上に、セルロースアセテートブチレート（ブチル化率35～39%、関東化学社製）3.0重量%及びジエチレングリコールジエチルエーテル（日本乳化剤社製）97重量%からなる樹脂層塗工液をバーコート法によって均一に塗布し、60、10分間乾燥する事で、PETフィルム上に樹脂層薄膜を形成した。

【0107】

次に、真空蒸着装置（真空デバイス社製VE-1010型真空蒸着装置）を用いて、上記の樹脂層上に平均膜厚20nmのアルミニウム蒸着層を形成した。

【0108】

次に、上記方法にて形成した積層体を、ジエチレングリコールジエチルエーテル中、VS-150超音波分散機（アズワン社製）を用いて剥離・微細化・分散処理を同時に行い、積算の超音波分散処理時間が12時間であるメタリック顔料分散液を作成した。

【0109】

得られたメタリック顔料分散液を、開き目5 μ mのSUSメッシュフィルターにてろ過処理を行い、粗大粒子を除去した。次いで、ろ液を丸底フラスコに入れ、ロータリーエバポレーターを用いてジエチレングリコールジエチルエーテルを留去した。これにより、メタリック顔料分散液を濃縮し、その後、そのメタリック顔料分散液の濃度調整を行い、5重量%濃度のメタリック顔料分散液1を得た。

【0110】

また、蒸着条件及び／又は超音波分散時間を変化させたメタリック顔料を有するメタリック顔料分散液2～11を得た。

【0111】

そして、粒子径・粒度分布測定装置（シスメックス社製FPIA-3000S）を用いて、各メタリック顔料の長径（X方向）-短径（Y方向）平面の円相当径の50%平均粒子径R50、平均膜厚Zを測定し、さらに、得られたR50とZの測定値に基づき、R50/Zを算出した。なお、粒度分布値（CV値）は、CV値＝粒度分布の標準偏差／粒子径の平均値 \times 100の計算式により求めた。結果を表1に示す。

【0112】

【表 1】

メタリック顔料分散液	50%平均粒子径 R50(μm)	粒度分布値 (CV値)	平均粒子径 Rmax(μm)	平均膜厚Z (μm)	R50/Z
1	1.03	44.0	4.9	0.02	51.5
2	1.43	48.9	6.9	0.02	71.5
3	2.54	47.2	7.2	0.02	127.0
4	1.13	44.8	5.9	0.02	56.5
5	1.02	48.4	5.7	0.03	34.0
6	0.91	45.1	4.2	0.02	45.5
7	0.86	46.6	4.3	0.02	43.0
8	0.89	38.2	3.2	0.02	44.5
9	5.52	81.2	30	0.10	55.2
10	1.42	65.0	12	0.30	4.7
11	1.40	60.2	7.1	0.30	4.7

10

【0113】

2. メタリック顔料インク組成物の調製

上記方法にて調製したメタリック顔料分散液を用いて、表2及び表3に示す組成にてメタリック顔料インク組成物を調製した。溶媒及び添加剤を混合・溶解し、インク溶媒とした後に、メタリック顔料分散液をそのインク溶媒中へ添加して、更に常温・常圧下30分間マグネティックスターラーにて混合・撹拌して、メタリック顔料インク組成物とした。

20

【0114】

表2及び表3中、ジエチレングリコールジエチルエーテル(DEGDE)、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル(DPGMB)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDM)は日本乳化剤社製のものをを用いた。また、 γ -ブチロラクトンは関東化学社製のものをを用いた。また、N-2043-60MEX、N-2043-AF-1(樹脂エマルジョン)はハリマ化成社製のものをを用い、BYK-3500(界面活性剤)はビックケミー・ジャパン社製のものをを用いた。なお、単位は重量%である。

30

【0115】

【表 2】

インク組成	実施例								比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
DEGDE	47.8	47.8	47.8	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8	47.8	47.8	47.8
DPGMB	45	45	45						45	45	45
γ -ブチロラクトン				15	15	15	15	15			
TEGDM				18	18	18	18	18			
N-2043-AF-1	6.0	6.0	6.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	6.0	6.0	6.0
BYK-3500	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
顔料固形分	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(メタリック顔料分散液)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)

40

【0116】

【表 3】

インク組成	実施例			
	11	12	13	14
DEGDE	47.8	61.8	61.3	63.8
DPGMB	45.0	—	—	—
γ-ブチロラクトン	—	15.0	15.0	15.0
TEGDM	—	18.0	18.0	18.0
N-2043-60M				
EX	6.0	4.0	4.0	2.0
BYK-UV3500	0.2	0.2	0.2	0.2
顔料固形分	1.0	1.0	1.5	1.0
(メタリック顔料分散液)	(8)	(8)	(8)	(8)

10

【0117】

3. 評価試験

(1) 吐出安定性

インクジェットプリンタEM-930C(セイコーエプソン社製)を用いて、インク組成物をブラック列に充填し、同社製写真用紙<光沢>(型番:KA450PSK)上に常温でベタ印刷を行った。

20

このとき、インクジェットプリンタのノズル径(L)は25μm、インク流路内に設けられたメッシュフィルタの開き目(W)は5μmであった。従って、使用したインクジェットプリンタはL=5Wの関係を有するものであった。また、インク組成物中に含まれている平板状粒子のX-Y平面の面積より求めた円相当径の平均粒子径(R)が、上記インクジェットプリンタのノズル径(L)との関係において、 $R > (L/5)$ の条件を満たす平板状粒子数の割合(%)を算出した。

【0118】

得られたベタ画像について、吐出欠陥(ノズル抜け)の有無を目視観察し、下記の評価基準に従って吐出安定性を評価した。なお、「ノズル抜け」とは、通常プリントヘッドについているノズルから吐出されるはずのインクがノズルの詰まりによって吐出されず、印刷結果に影響を与えることをいう。評価結果を、 $R > (L/5)$ の条件を満たす平板状粒子数の割合(%)と併せて、評価結果を表3に示す。

30

AA: A4サイズのベタ画像を30枚連続で印刷しても吐出欠陥(ノズル抜け)を生じない。

A: A4サイズのベタ画像を10枚連続で印刷しても吐出欠陥(ノズル抜け)を生じない。

B: A4サイズのベタ画像を連続印刷した場合、2枚目から10枚未満で吐出欠陥(ノズル抜け)が発生する。

C: A4サイズのベタ画像を連続印刷した場合、1枚目で吐出欠陥(ノズル抜け)が発生する。

40

【0119】

(2) 光沢度の測定

インクジェットプリンタEM-930C(セイコーエプソン社製)を用いて、インク組成物をブラック列に充填し、インク受容層を有する同社製写真用紙<光沢>(型番:KA450PSK)上に常温でベタ印刷を行った。このときのインク組成物の吐出量は、1.2mg/cm²、金属顔料の乾燥重量は、12μg/cm²であった。得られた画像の光沢度は光沢度計(コニカミノルタ社製MULTI GLOSS 268)を用いて行った。結果を表4及び表5に示す。

【0120】

50

【表 4】

	記録・印刷 安定性	R > L / 5 (%)	光沢度		
			20° 光沢度	60° 光沢度	85° 光沢度
実施例 1	A	1.2	283	363	107
実施例 2	A	1.1	401	411	110
実施例 3	A	4.4	225	372	103
実施例 4	A	<0.1	895	604	125
実施例 5	A	<0.1	733	553	121
実施例 6	A	<0.1	560	547	124
実施例 7	A	<0.1	626	483	120
実施例 8	AA	<0.1	663	506	123
比較例 1	C	50	--	--	--
比較例 2	B	3.1	171	311	104
比較例 3	B	4.3	333	409	116

--: Not Detected

【0121】

【表 5】

	記録・印刷 安定性	R > L / 5 (%)	光沢度		
			20° 光沢度	60° 光沢度	85° 光沢度
実施例 1 1	AA	<0.1	350	434	116
実施例 1 2	AA	<0.1	895	604	125
実施例 1 3	AA	<0.1	782	592	125
実施例 1 4	AA	<0.1	940	604	128

【0122】

(3) 加熱印字評価

インクジェットプリンタ S J - 5 4 0 (ローランド D G 社製) を用いて、実施例 1 のインク組成物をイエロー列に充填し、インク受容層を有しない光沢塩ビ (グレー糊付き) (型番: S P - S G - 1 2 7 0 G) 上にベタ印刷及び加熱乾燥を行った。次いで、得られた画像の光沢度を光度計 (コニカミノルタ社製 M U L T I G l o s s 2 6 8) を用いて行った。表 6 に結果と加熱条件を示す。なお、加熱条件は、印字中に 40 で加熱した場合 (実施例 9)、常温で印刷した後に 60 の乾燥機で加熱した場合 (実施例 10) で行った。また、対照として、常温印字のみ行い、加熱を行わなかった場合 (参考例) についても検討した。

同様にして、実施例 1 3 のインク組成物を用いた以外は実施例 9 と同様のもの (実施例 1 5) についても検討した。

【0123】

【表 6】

	(3) 加熱印字評価			
	20° 光沢	60° 光沢	85° 光沢	加熱条件
実施例 9	260	405	120	印字中 40°C
実施例 10	218	406	117	印字後 60°C
参考例	99	214	68	加熱無し

10

20

30

40

50

【 0 1 2 4 】

【 表 7 】

	(3) 加熱印字評価			
	20° 光沢度	60° 光沢度	85° 光沢度	加熱条件
実施例15	275	408	116	印字中 40℃

【 0 1 2 5 】

〔 実施例 B 〕

1. メタリック顔料分散液の調製

10

実施例 A と同様にしてメタリック含量分散液を調製した。

【 0 1 2 6 】

2. メタリック顔料インク組成物の調製

実施例 A にて調製したメタリック顔料分散液を用いて、表 8 ～ 9 に示す組成にてメタリック顔料インク組成物を調製した。溶媒及び添加剤を混合・溶解し、インク溶媒とした後に、メタリック顔料分散液をそのインク溶媒中へ添加して、更に常温・常圧下 30 分間マグネティックスターラーにて混合・攪拌して、メタリック顔料インク組成物とした。

【 0 1 2 7 】

表 8 ～ 9 中、ジエチレングリコールジエチルエーテル (DEGDE)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEGDM) は日本乳化剤社製のものを用いた。また、
- ブチロラクトンは関東化学社製のものを用いた。また、N-2043-60MEX、N-2043-AF-1 (樹脂エマルジョン) はハリマ化成社製のものを用い、BYK-3500 (界面活性剤) はビックケミー・ジャパン社製のものを用いた。なお、単位は重量 % である。

20

【 0 1 2 8 】

【 表 8 】

インク組成	実施例					比較例		
	16	17	18	19	20	4	5	6
DEGDE	64.30	64.05	63.80	63.30	62.80	64.05	63.80	62.80
γ-ブチロラクトン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
TEGDM	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
N-2043-AF-1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
BYK-3500	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
顔料固形分	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00	0.75	1.00	2.00
(メタリック顔料分散液)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(10)	(10)	(10)

30

【 0 1 2 9 】

【 表 9 】

インク組成	実施例		
	21	22	23
DEGDE	64.05	63.80	63.30
γ-ブチロラクトン	15.0	15.0	15.0
TEGDM	18.0	18.0	18.0
N-2043-60MEX	2.0	2.0	2.0
BYK-3500	0.2	0.2	0.2
顔料固形分	0.75	1.00	1.50
(メタリック顔料分散液)	(8)	(8)	(8)

40

【 0 1 3 0 】

3. 評価試験

50

(1) 光沢度の測定

インクジェットプリンタ E M - 9 3 0 C (セイコーエプソン社製) を用いて、インク組成物をブラック列に充填し、インク受容層を有する同社製写真用紙 < 光沢 > (型番 : K A 4 5 0 P S K) 上に常温でベタ印刷を行った。このときのインク組成物の吐出量は、 $1.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、金属顔料の乾燥重量は、 $12 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ であった。得られた画像の光沢度は光沢度計 (コニカミノルタ社製 M U L T I G l o s s 2 6 8) を用いて行った。さらに、下記の評価基準に基づき、印字物の官能評価を行った。結果を表 1 0 及び 1 1 に示す。

A A : 鏡面光沢 (映りこんだ物体が良好に判別できる。鮮鋭性あり)

A : 光沢 (金属光沢は感じられるが、鮮鋭性は無い)

B : マット調 (つや消しの金属光沢)

C : 灰色調 (金属光沢は感じられず、灰色として観察される)

10

【 0 1 3 1 】

【 表 1 0 】

	光沢度			印字物官能 評価
	2 0 ° 光沢度	6 0 ° 光沢度	8 5 ° 光沢度	
実施例 1 6	331	345	118	B
実施例 1 7	698	510	123	A A
実施例 1 8	895	604	125	A A
実施例 1 9	782	592	125	A A
実施例 2 0	531	512	120	A
比較例 4	158	286	102	C
比較例 5	171	311	104	C
比較例 6	117	301	106	C

20

【 0 1 3 2 】

【 表 1 1 】

	光沢度			印字物官能 評価
	2 0 ° 光沢度	6 0 ° 光沢度	8 5 ° 光沢度	
実施例 2 1	910	571	124	A A
実施例 2 2	940	604	128	A A
実施例 2 3	826	595	126	A A

30

【 0 1 3 3 】

以上の結果から、本発明のインクセットに使用されるインク組成物 (実施例 1 6 ~ 2 0) はメタリック顔料の濃度に応じて異なる金属光沢を有する画像を形成することができることが判明した。従って、メタリック顔料の濃度の異なるインク組成物を備えたインクセットは、2 0 度、6 0 度、8 5 度鏡面光沢度がそれぞれ 2 0 0、2 0 0、1 0 0 以上の数値を示す高い金属鏡面光沢を有し、かつ、鏡面光沢からマット調の印刷物を同時に印刷できることが明らかとなった。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 3 4 】

【 図 1 】 記録ヘッドの構成を説明する分解斜視図である。

【 図 2 】 インク導入針の構成を説明する断面図である。

【 符号の説明 】

【 0 1 3 5 】

3 ... 記録ヘッド, 1 5 ... 基台, 1 6 ... ヘッドケース, 1 7 ... 流路ユニット, 1 8 ... メッシュフィルタ, 1 9 ... インク導入針, 2 0 ... 回路基板, 2 1 ... シート部材, 2 2 ... 振動子ユニット, 2 3 ... 弾性板, 2 4 ... 流路形成基板, 2 5 ... ノズルプレート, 2 6 ... ノズル開口

50

