

(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2009-269397

(P2009-269397A)

(43) 公開日 平成21年11月19日(2009.11.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 A	2 C 0 5 6
C 0 9 D 11/00 (2006.01)	C 0 9 D 11/00	2 H 1 8 6
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 E	4 J 0 3 9
	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2008-295474 (P2008-295474)	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 出願日	平成20年11月19日(2008.11.19)	(74) 代理人	100090387 弁理士 布施 行夫
(31) 優先権主張番号	特願2008-103262 (P2008-103262)	(74) 代理人	100090398 弁理士 大淵 美千栄
(32) 優先日	平成20年4月11日(2008.4.11)	(74) 代理人	100113066 弁理士 永田 美佐
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	小柳 崇 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
(31) 優先権主張番号	特願2008-49156 (P2008-49156)	(72) 発明者	佐野 強 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
(32) 優先日	平成20年2月29日(2008.2.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-49155 (P2008-49155)		
(32) 優先日	平成20年2月29日(2008.2.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不透明層の形成方法、記録方法、インクセット、インクカートリッジ、記録装置

(57) 【要約】

【課題】記録媒体上に裏面が透けにくい不透明層の形成方法を提供すること。

【解決手段】本発明にかかる不透明層の形成方法は、記録媒体に、インクジェット記録方法によって金属顔料を含有するインク組成物の液滴を吐出して第1層を形成する工程と、前記記録媒体に、インクジェット記録方法によって白色顔料を含有するインク組成物の液滴を吐出して第2層を形成する工程と、を含み、前記記録媒体の前記第1層および前記第2層が形成された側から見て、前記第1層と前記第2層とが重なり合う領域に不透明層が形成される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

記録媒体に、インクジェット記録方法によって金属顔料を含有するインク組成物の液滴を吐出して第 1 層を形成する工程と、

前記記録媒体に、インクジェット記録方法によって白色顔料を含有するインク組成物の液滴を吐出して第 2 層を形成する工程と、

を含み、

前記記録媒体の前記第 1 層および前記第 2 層が形成された側から見て、前記第 1 層と前記第 2 層とが重なり合う領域に不透明層が形成される、不透明層の形成方法。

【請求項 2】

10

請求項 1 において、

前記第 1 層は、少なくとも前記第 2 層よりも前記記録媒体側に形成される、不透明層の形成方法。

【請求項 3】

請求項 1 において、

前記第 2 層は、少なくとも前記第 1 層よりも前記記録媒体側に形成される、不透明層の形成方法。

【請求項 4】

請求項 2 において、

前記第 2 層の前記記録媒体と反対側に、さらに、金属顔料を含有するインク組成物を用いて第 3 層を形成する、不透明層の形成方法。

20

【請求項 5】

請求項 3 において、

前記第 1 層の前記記録媒体と反対側に、さらに、白色顔料を含有するインク組成物を用いて第 4 層を形成する、不透明層の形成方法。

【請求項 6】

金属顔料を含有するインク組成物および白色顔料を含有するインク組成物を混合して不透明インク組成物とする混合工程と、

前記混合工程の後に、記録媒体にインクジェット記録方法によって前記不透明インク組成物の液滴を吐出して不透明層を形成する工程と、

を含む、不透明層の形成方法。

30

【請求項 7】

請求項 6 において、

前記不透明インク組成物は、前記金属顔料を含むインク組成物および前記白色顔料を含むインク組成物の質量比が 1 : 3 ~ 3 : 1 の範囲で混合されている、不透明層の形成方法。

【請求項 8】

請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか一項において、

前記金属顔料は、アルミニウムまたはアルミニウム合金である、不透明層の形成方法。

【請求項 9】

40

請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか一項において、

前記金属顔料は、平板状粒子であって、前記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において、50% 平均粒子径 R50 は、0.5 ~ 3 μm である、不透明層の形成方法。

【請求項 10】

請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか一項において、

前記白色顔料として、中空樹脂粒子を含む、不透明層の形成方法。

【請求項 11】

請求項 10 において、

前記中空樹脂粒子の平均粒子径は、0.2 ~ 1.0 μm である、不透明層の形成方法。

50

【請求項 1 2】

請求項 1 ないし請求項 1 1 のいずれか一項において、
前記記録媒体は、無色透明、半透明、着色透明、着色半透明、有彩色不透明、および無彩色不透明から選択される 1 種である、不透明層の形成方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ないし請求項 1 2 のいずれか一項において、
前記記録媒体として、画像が形成されている記録媒体を用いる、不透明層の形成方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 ないし請求項 1 3 のいずれか一項において、
前記不透明層の L * 値は、5 5 以上である、不透明層の形成方法。

10

【請求項 1 5】

請求項 1 ないし請求項 1 4 に記載された前記不透明層に対し、画像を形成する工程を有する、記録方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 ないし請求項 1 4 のいずれか一項に記載の不透明層の形成方法に使用される前記金属顔料を含有するインク組成物、および前記白色顔料を含有するインク組成物を備えた、インクセット。

【請求項 1 7】

請求項 1 6 に記載されたインクセットを備えたインクカートリッジ。

【請求項 1 8】

請求項 1 7 に記載されたインクカートリッジを備えた、記録装置。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、不透明層の形成方法、記録方法、インクセット、インクカートリッジ、記録装置に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

従来から、有彩色、黒色、金属、透明、半透明といった非白色の記録媒体上へ印刷を行う場合、画像を記録しても背景が透けて見えてしまい良好な画質を得られないという不具合が知られている。この不具合は、用いる色材の濃度が低いことにより背景を遮蔽する性能、すなわち隠蔽性が低くなる場合に顕著である。この不具合は、色材の濃度を上げることで若干緩和することができるが、それでも色材濃度の薄い部分は裏面が透けて見えてしまうので、この方法では本質的な解決にはなっていない。

30

【0 0 0 3】

一方、スクリーン印刷やグラビア印刷において、上記のような記録媒体に印刷を行う場合は、あらかじめ不透明な下塗り層として白色の印刷を行って、裏面が透けることを防止する方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。しかしながら、この方法では、目的の画像を形成する前に白色印刷を行い、乾燥または硬化させる必要があり、工程が増えってしまうため、所要時間やコスト面で不利な面があった。また、このような背景の隠蔽方法は、下塗り層に良好な白色度を与えるために、高顔料濃度かつ高粘度のインキ組成物を用いる必要がある。そのため、このような背景の隠蔽方法を、インクジェット記録方式によって行うことは必ずしも容易ではなかった。たとえば、インクジェット記録方式で使用可能な程度の粘度を有する白色インクでは、隠蔽性が不十分となっていた。

40

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 0 0 7 5 7 7 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0 0 0 4】**

本発明のいくつかの態様にかかる目的の 1 つは、記録媒体上に裏面が透けにくい不透明層の形成方法を提供することにある。

50

【 0 0 0 5 】

本発明のいくつかの態様にかかる目的の1つは、記録媒体上に裏面が透けにくい不透明層が形成された記録物を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

本発明のいくつかの態様にかかる目的の1つは、記録媒体上の裏面が透けにくい不透明層の上に画像が記録された記録物を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

本発明のいくつかの態様にかかる目的の1つは、記録媒体上に裏面が透けにくく、白色度が良好な不透明層を形成することのできる非水系不透明インク組成物を提供することにある。

10

【 0 0 0 8 】

本発明のいくつかの態様にかかる目的の1つは、記録媒体上に裏面が透けにくい不透明層の形成方法に好適なインクセット、インクカートリッジ、および記録装置を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明にかかる不透明層の形成方法は、
記録媒体に、インクジェット記録方法によって金属顔料を含有するインク組成物の液滴を吐出して第1層を形成する工程と、
前記記録媒体に、インクジェット記録方法によって白色顔料を含有するインク組成物の液滴を吐出して第2層を形成する工程と、
を含み、
前記記録媒体の前記第1層および前記第2層が形成された側から見て、前記第1層と前記第2層とが重なり合う領域に不透明層が形成される。

20

【 0 0 1 0 】

このようにすれば、記録媒体上に裏面が透けにくい不透明層を形成することができる。

【 0 0 1 1 】

本発明の不透明層の形成方法において、
前記第1層は、少なくとも前記第2層よりも前記記録媒体側に形成されることができる。

30

【 0 0 1 2 】

本発明の不透明層の形成方法において、
前記第2層は、少なくとも前記第1層よりも前記記録媒体側に形成されることができる。

【 0 0 1 3 】

本発明の不透明層の形成方法において、
前記第2層の前記記録媒体と反対側に、さらに、金属顔料を含有するインク組成物を用いて第3層を形成することができる。

【 0 0 1 4 】

本発明の不透明層の形成方法において、
前記第1層の前記記録媒体と反対側に、さらに、白色顔料を含有するインク組成物を用いて第4層を形成することができる。

40

【 0 0 1 5 】

本発明にかかる不透明層の形成方法は、
金属顔料を含有するインク組成物および白色顔料を含有するインク組成物を混合して不透明インク組成物とする混合工程と、
前記混合工程の後に、記録媒体にインクジェット記録方法によって前記不透明インク組成物の液滴を吐出して不透明層を形成する工程と、
を含む。

【 0 0 1 6 】

50

このようにすれば、記録媒体上に裏面が透けにくく、白色度が良好な不透明層を形成することができる。

【0017】

本発明の不透明層の形成方法において、

前記不透明インク組成物は、前記金属顔料を含むインク組成物および前記白色顔料を含むインク組成物の質量比が1：3～3：1の範囲で混合されていることができる。

【0018】

本発明の不透明層の形成方法において、

前記金属顔料は、アルミニウムまたはアルミニウム合金であることができる。

【0019】

本発明の不透明層の形成方法において、

前記金属顔料は、平板状粒子であって、前記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において、50%平均粒子径R50は、0.5～3μmであることができる。

【0020】

本発明の不透明層の形成方法において、

前記白色顔料として、中空樹脂粒子を含むことができる。

【0021】

本発明の不透明層の形成方法において、

前記中空樹脂粒子の平均粒子径は、0.2～1.0μmであることができる。

【0022】

本発明の不透明層の形成方法において、

前記記録媒体は、無色透明、半透明、着色透明、着色半透明、有彩色不透明、および無彩色不透明から選択される1種であることができる。

【0023】

本発明の不透明層の形成方法において、

前記記録媒体として、画像が形成されている記録媒体を用いることができる。

【0024】

本発明の不透明層の形成方法において、

前記不透明層のL*値は、55以上であることができる。

【0025】

本発明にかかる記録方法は、

上述の不透明層の形成方法により、前記不透明層に対し、画像を形成する工程を有する。

【0026】

このようにすれば、記録媒体上の裏面が透けにくい不透明層の上に画像が記録された記録物を得ることができる。

【0027】

本発明にかかるインクセットは、

上述の不透明層の形成方法に使用される前記金属顔料を含有するインク組成物、および前記白色顔料を含有するインク組成物を備える。

【0028】

本発明にかかるインクカートリッジは、

上述のインクセットを備える。

【0029】

本発明にかかる記録装置は、

上述のインクカートリッジを備える。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明の好適ないくつかの実施形態について詳細に説明する。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

1 . 第 1 実施形態

1 . 1 . 不透明層

本実施形態にかかる不透明層の形成方法によって形成される不透明層は、多くの態様を採ることができる。すなわち、本実施形態にかかる不透明層は、金属顔料を含有する金属層、および白色顔料を含有する白色層が形成された記録媒体において、各層が形成された側から見て、各層が重なり合う領域に形成されるものである。

【 0 0 3 2 】

そして、金属層および白色層は、任意の順序で重なり合うことができる。すなわち、第 1 層を金属層とし、第 2 層を白色層とした場合は、第 1 層は、第 2 層よりも記録媒体側に形成されてもよいし、第 2 層は、第 1 層よりも記録媒体側に形成されてもよい。さらに、この場合、第 1 層および第 2 層は、それぞれ複数であってもよい。たとえば、記録媒体側から第 1 層、第 2 層の順に重なった不透明層の上に、さらに、第 1 層が形成されてもよい。この場合の不透明層の記録媒体から見て反対側の第 1 層は、便宜上、第 3 層と称してもよい。また、たとえば、記録媒体側から第 2 層、第 1 層の順に重なった不透明層の上に、さらに、第 2 層が形成されてもよい。この場合の不透明層の記録媒体から見て反対側の第 2 層は、適宜、第 4 層などと称してもよい。

【 0 0 3 3 】

本実施形態の不透明層は、具体的には、以下の構造を有することができる。本実施形態の不透明層の構造としては、(1) 記録媒体側から金属層、白色層が順に重なった構造、(2) 記録媒体側から白色層、金属層が順に重なった構造、(3) 記録媒体側から白色層、金属層、白色層が順に重なった構造、(4) 記録媒体側から金属層、白色層、金属層、白色層が順に重なった構造、(5) (1) ~ (4) の構造において、金属層または白色層が連続して複数重なった構造、などを挙げることができる。

【 0 0 3 4 】

さらに、本実施形態の不透明層は、上記 (1) ~ (5) に例示した構造に限定されるものではなく、さらに多数の層が積層したものであってもよく、また、金属層および白色層以外の層、たとえば有彩色インクの層などが積層されていてもよい。

【 0 0 3 5 】

本実施形態の不透明層は、記録媒体の上方に、記録媒体の上方から見て、金属層と白色層とが重なり合う領域に形成される。上記例示した構造においても、記録媒体の上方から平面的に見て、少なくとも 1 つの金属層が形成された領域と、少なくとも 1 つの白色層が形成された領域とが重複した領域が、本実施形態の不透明層である。

【 0 0 3 6 】

本実施形態の不透明層の形成方法によって形成される不透明層が上記 (1) の構造を有する場合、当該不透明層は、記録媒体の上方からみて、白色かつ背景の隠蔽性の高いものとなる。したがって、この場合、記録媒体の種類に依らず、背景が透けて見える不具合が抑制される。しかも、これにより、当該不透明層の上面は、白色度が高い。したがって、このような不透明層の上には、印刷等により、高画質の画像を記録することができる。なお、このような不透明層の金属層側 (たとえば、無色透明や着色透明の記録媒体と、不透明層との間、または、該記録媒体の下面) に画像が形成されてもよく、この画像は、背景の隠蔽性の高い金属光沢面に形成されることとなる。

【 0 0 3 7 】

本実施形態の不透明層の形成方法によって形成される不透明層が上記 (2) の構造を有する場合、当該不透明層は、記録媒体の下方からみて、白色かつ背景の隠蔽性の高いものとなる。すなわち、記録媒体の下方から見て、不透明層の背景が透けて見える不具合が抑制される。しかも、これにより、当該不透明層の下面は、白色度が高い。したがって、この場合、記録媒体の種類が、たとえば無色透明、着色透明であれば、該記録媒体と不透明層との間、または、該記録媒体の下面に、印刷等により高画質の画像を記録することができる。なお、このような不透明層の金属層側 (すなわち上面) に画像が形成されてもよく

10

20

30

40

50

、この画像は、背景の隠蔽性の高い金属光沢面に形成されることとなる。

【0038】

本実施形態の不透明層の形成方法によって形成される不透明層が上記(3)の構造を有する場合、当該不透明層は、記録媒体の上方および下方からみて、白色かつ背景の隠蔽性の高いものとなる。すなわち、記録媒体の上方および下方から見て、不透明層の背景が透けて見える不具合が抑制される。しかも、これにより、当該不透明層の上面および下面は、白色度が高い。このような不透明層の上には、印刷等により、高画質の画像を記録することができる。さらに、この場合、記録媒体の種類が、たとえば無色透明、着色透明であれば、該記録媒体と不透明層との間、または、該記録媒体の下面にも、印刷等により高画質の画像を記録することができる。

10

【0039】

本実施形態の不透明層の形成方法によって形成される不透明層は、上記例示した(4)の構造のように、上記(1)の構造を繰り返したものであることができ、さらに、例示した(2)、(3)の構造を繰り返したものであってもよい。本実施形態の不透明層の形成方法によって形成される不透明層は、上記例示した(5)のように、金属層または白色層が連続して複数重なった構造であってもよい。このような不透明層は、たとえば背景の隠蔽性や白色度がさらに高いものとなることができる。

【0040】

本実施形態の不透明層の白色層側から測定されるL*値は、好ましくは55以上であり、より好ましくは65以上であり、特に好ましくは75以上である。L*値が55未満であると白色度が不足して好ましくない。なお、L*値は、白色度の指標として用いられるものであり、数値が大きいほど測定部位の白色度が優れていることを指す。

20

【0041】

なお、本明細書において、特定のA部材の「上方」に特定のB部材を設けるといとき、A部材の上に直接B部材が設けられる場合と、A部材の上に他の部材を介してB部材が設けられる場合とを含む。

【0042】

1.2. 記録媒体

本実施形態にかかる不透明層が形成される記録媒体としては、特に限定されず、記録物の用途に即して選択することができる。記録媒体の種類としては、たとえば、無色透明、半透明、着色透明、着色半透明、有彩色不透明、および無彩色不透明から選択される1種の記録媒体が挙げられる。

30

【0043】

本実施形態にかかる不透明層が、たとえば上述した(1)の構造を有する場合などは、背景を隠蔽する白色面を提供することができる。そのため、記録媒体としては、インクジェット記録方法に供することができるものである限り任意である。そしてそのような場合には、記録媒体の上方から見て、不透明層によって記録媒体が隠蔽され、良好な白色面を該不透明層の上に得ることができる。また、記録媒体は、画像等が記録されたものであってもよい。なお、記録媒体が不透明であって、かつ、記録媒体上に画像等が形成されていても、この画像を不透明層によって隠蔽するなどの目的を有する場合は、たとえば白色不透明の記録媒体などを選択してもよい。

40

【0044】

一方、本実施形態にかかる不透明層が、たとえば上述した(2)の構造を有する場合などは、記録媒体の下方から見て、背景を隠蔽する白色面を提供することができる。そのため、インクジェット記録方法に供することができるものであって、無色透明、半透明、着色透明、着色半透明の記録媒体を選択すれば、記録媒体の下方から見て、不透明層によって背景が隠蔽され、記録媒体の下方から見て、良好な白色背景を得ることができる。また、このような場合も、記録媒体は、画像等が記録されたものであってもよい。なお、画像等が記録されている透明または半透明な記録媒体としては、いわゆるバックリットフィルムを選択することがさらに好ましい。本実施形態において、バックリットフィルムを用い

50

ると、得られる記録物は、画像の記録面の裏面から（バックリットフィルム越しに）画像を観察するものとなる。これにより、より高品質な画像に対して、隠蔽性の高い良好な白色背景を提供することができる。バックリットフィルムとしては、たとえば、透明樹脂層の材質がポリエステルまたはポリ塩化ビニルのインクジェット記録用バックリットフィルムが挙げられる。

【0045】

1.3. 不透明層の形成方法

本実施形態にかかる不透明層の形成方法は、記録媒体に、金属層を形成する工程と、白色層を形成する工程と、を含む。これらの工程によって、記録媒体に、たとえば、上記例示した第1層ないし第4層がそれぞれ形成される。以下各工程について詳細に説明する。

10

【0046】

1.3.1. 金属層を形成する工程

本実施形態にかかる不透明層の形成方法における金属層を形成する工程は、記録媒体に、インクジェット記録方法によって金属顔料を含有するインク組成物の液滴を吐出して行われる。金属層の膜厚は、好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ である。金属層の膜厚が $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると、不透明層の隠蔽効果が損なわれることがある。一方、金属層の膜厚が $10 \mu\text{m}$ を超えると、記録媒体の柔軟性が損なわれることがある。金属層を形成する工程は、「1.1. 不透明層」の項で挙げた例に従えば、第1層または第3層を形成することができる。

【0047】

(1) インクジェット記録方法

本工程は、インクジェット記録方法を用いて行われる。本工程のインクジェット記録方法で使用可能なインクジェット記録装置は、金属顔料を含有するインク組成物の液滴を吐出し、前記液滴を記録媒体に付着させて画像等を形成できるものであれば、特に限定されない。

20

【0048】

インクジェット記録装置の記録方式としては、例えば、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光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（静電吸引方式）；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；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（ピエゾ方式）；インク液を印刷情報信号にしたがって微小電極で加熱発泡させ、インク滴を噴射・記録させる方式（サーマルジェット方式）等が挙げられる。

30

【0049】

インクジェット記録方法を用いると、一定量のインク組成物を記録媒体上に吐出することができるため、均一な膜厚の金属層を得ることができる。なお、目的とする金属層の膜厚を得るために、複数回繰り返し記録してもよい。

【0050】

本工程は、上述のインクジェット記録方法を用いて行われる。そのため、金属層をスパッタリング等の金属蒸着法、金属箔を貼り付ける箔押し印刷、金属箔を溶着して転写する熱転写方式を用いて形成する場合に比較して、工程数が減少し、所要時間やコストの面で有利となり、環境に対する負荷も少ない。

40

【0051】

(2) 金属顔料を含有するインク組成物

本実施形態の不透明層の形成方法において用いる金属顔料を含有するインク組成物（以下、「金属インク組成物」ということがある。）は、少なくとも金属顔料を含有する。

【0052】

(2-1) 金属顔料

50

本工程の金属インク組成物に含有される金属顔料としては、インクジェット記録方法によって当該インク組成物の液滴を吐出できる範囲内で、任意のものを用いることができる。金属顔料は、金属インク組成物が記録媒体の上方に付着されたときに、背景隠蔽性を付与する機能を有し、また、付着物に金属光沢を付与することもできる。このような金属顔料としては、たとえば、銀、金、白金、ニッケル、クロム、錫、亜鉛、インジウム、チタン、銅などの粒子を挙げることができ、これらの単体またはこれらの合金およびこれらの混合物から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

【0053】

本実施形態で使用される金属顔料は、背景隠蔽性の高さおよびコストの観点から、アルミニウムまた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する他の金属元素または非金属元素としては、背景隠蔽性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、銅などを挙げることができ、これらから選ばれる少なくとも1種を好ましく用いることができる。

10

【0054】

一方、金属顔料の粒度分布（CV値）は下記式（1）から求められる。

$$CV \text{ 値} = \text{粒度分布の標準偏差} / \text{粒子径の平均値} \times 100 \quad \dots (1)$$

金属顔料の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以下であることが特に好ましい。CV値が60以下の金属顔料を選択することにより、金属インク組成物のインクジェット記録方法における印刷安定性に優れるという効果が得られる。

20

【0055】

例示した金属顔料を用いる際は、金属インク組成物がインクジェット記録装置によって液滴を吐出できる程度の大きさの金属顔料であること、金属インク組成物の粘度が高すぎないこと等の制約を受けることがある。このような理由から、金属顔料は、いわゆる平板状粒子であることがさらに好ましい。このような金属顔料を用いると、記録媒体に形成される金属層の背景隠蔽性をさらに高めることができる。また、このような金属顔料を用いると、金属インク組成物を、よりインクジェット記録方法に適用しやすくなる。そのため、たとえば、金属インク組成物中の金属顔料の濃度を高めることができ、金属層の背景隠蔽性をさらに高めることができる。

30

【0056】

「平板状粒子」とは、略平坦な面（X-Y平面）を有し、かつ、厚みが略均一である粒子をいう。金属顔料が、金属蒸着膜を破碎して作製されたものである場合、略平坦な面と、略均一な厚みの粒子を得ることができる。したがって、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。

【0057】

金属顔料を平板状粒子とする場合、該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は、0.5~3μmであり、かつ、R50/Z>5の条件を満たすことが好ましい。50%平均粒子径R50は、0.75~2μmであることがより好ましい。50%平均粒子径R50が0.5μm未満であると、背景隠蔽性の不足した画像が形成されてしまうことがある。一方、50%平均粒子径R50が3μmを超えると、印字安定性が低下することがある。また、前記円相当径の50%平均粒子径R50と厚みZとの関係は、R50/Z>5の条件を満たすことが好ましい。R50/Z>5の条件を満たすと、高い背景隠蔽性を有する金属層を形成することができる。R50/Zが5以下の場合には、背景隠蔽性が不足した金属層が形成されてしまうことがある。

40

【0058】

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Rmax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、10μm以下であることが好ましい。Rmaxを10μm以下にすることで、インクジェット記録装置のノズル

50

、およびインク流路内に設けられた異物除去用フィルターなどの目詰まりを防止することができる。

【0059】

ここで「円相当径」とは、平板状粒子の略平坦な面（X - Y平面）を、該平板状粒子の投影面積と同じ投影面積をもつ円と想定したときの当該円の直径である。たとえば、平板状粒子の略平坦な面（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円相当径という。

【0060】

また、平板状粒子の円相当径の50%平均粒子径R50とは、円相当径に対する粒子の個数（頻度）分布を描いたときに、測定した粒子の総個数の50%部分に相当する円相当径のことを指す。

10

【0061】

平板状粒子の平面上の長径X、短径Yおよび円相当径は、たとえば、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、たとえば、シスメックス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。

【0062】

上記平板状粒子からなる金属顔料は、たとえば、以下のように製造することができる。シート状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金属または金属化合物層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平板状粒子を得る。

20

【0063】

上記金属または金属化合物層は、真空蒸着、イオンプレーティングまたはスパッタリング法により形成されることが好ましい。

【0064】

上記金属または金属化合物層の厚さは、20nm以上100nm以下で形成されることが好ましい。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、光沢性に優れ、メタリック顔料としての性能が高くなる。一方、100nm以下にすることで、見かけ比重の増加を抑え、金属顔料のインク組成物中における分散安定性を確保することができる。

30

【0065】

上記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、たとえば、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、アクリル酸重合体または変性ナイロン樹脂が好ましい。

【0066】

上記の1種または2種以上の混合物の溶液をシート基材に塗布し乾燥させると、剥離用樹脂層を形成することができる。塗布後は粘度調整剤などの添加剤を添加することができる。

40

【0067】

上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、スピンコート法など公知の技術を用いることができる。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ことができる。

【0068】

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

50

【0069】

上記シート基材としては、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などのポリエステルフィルム、ナイロン66、ナイロン6など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などの離型性フィルムを挙げることができる。これらのうち、ポリエチレンテレフタレートまたはその共重合体が好ましい。

【0070】

シート基材の厚さは、特に限定されないが、好ましくは10～150 μm である。10 μm 以上であれば、工程等で取扱い性に問題がなく、150 μm 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。

10

【0071】

また、上記金属または金属化合物層は、特開2005-68250号公報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。

【0072】

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など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。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

【0073】

上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、たとえば、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、セルロース誘導体等を挙げることができる。これらのうち、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ことが好ましい。

【0074】

上記樹脂1種または2種以上の混合物の水溶液を塗布し乾燥させると、上記保護用樹脂層を形成することができる。塗布液には、粘度調整剤などの添加剤を添加することができる。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。

30

【0075】

上記保護層の厚さは、特に限定されないが、50～150 μm 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、また金属または金属化合物層との界面で剥離してしまう場合がある。

【0076】

また、特開2005-68251号公報に例示されるように、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。

【0077】

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、本実施形態に使用する金属顔料の金属光沢、光輝性、背景隠蔽性に加え、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制限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。

40

【0078】

この場合、色材層に用いられる「顔料」とは、一般的な工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する。

【0079】

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、顔料と色材分散用樹脂と必要に応じて

50

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製されることが好ましい。なお、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。

【0080】

上記複合化顔料原体としては、上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、すなわち、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、または剥離用樹脂層 - 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沢性、背景隠蔽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。

10

【0081】

上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、上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。

【0082】

上記のようにして得られた平板状粒子からなる金属顔料は、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、該金属顔料を本実施形態の金属インク組成物に用いる場合は、上記剥離用樹脂層由来の樹脂が記録媒体に対する接着性を付与する機能も担うことができる。

20

【0083】

上記金属顔料の濃度は、金属インク組成物全質量に対して好ましくは0.1~3.0質量%であり、より好ましくは0.25~2.5質量%であり、特に好ましくは0.5~2.0質量%である。

【0084】

(2-2) その他の成分

(2-2-1) 有機溶媒

本工程で用いる金属インク組成物は、有機溶剤を含有することができる。本実施形態で使用できる有機溶剤としては、好ましくは極性有機溶媒、たとえば、アルコール類（たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、またはフッ化アルコールなど）、ケトン類（たとえば、アセトン、メチルエチルケトン、またはシクロヘキサノンなど）、カルボン酸エステル類（たとえば、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など）、またはエーテル類（たとえば、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、またはジオキサンなど）を用いることができる。これらのうち、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種以上含むことが好ましい。

30

【0085】

アルキレングリコールとしては、メチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシルの脂肪族、二重結合を有するアリルまたは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る。これらのアルキレングリコールは、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兼ね備えており、しかも常温常圧下で液体であるから好ましく用いられる。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、これらを複数組み合わせ用いることができる。

40

【0086】

本工程で用いる金属インク組成物は、有機溶剤として、アルキレングリコールモノエー

50

テル、アルキレングリコールジエーテル、およびラクトンの混合物から選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましい。

【0087】

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、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等を挙げることができる。

10

【0088】

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を挙げることができる。

20

【0089】

また、ラクトンとしては、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等を挙げることができる。

【0090】

本工程で用いる金属インク組成物は、有機溶剤として、ジエチレングリコールジエチルエーテル、および ϵ -ブチロラクトンから選ばれる少なくとも1種を含むことが特に好ましい。

30

【0091】

(2-2-2) 樹脂

本工程で用いる金属インク組成物は、樹脂を含有することができる。本実施形態で使用できる樹脂としては、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)、ポリビニルブチラール、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。

40

【0092】

また、非水系のエマルジョン型ポリマー微粒子(NAD=Non Aqueous Dispersion)を樹脂として用いることもできる。NADとは、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をいう。

【0093】

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IB-501、サンブレインIB-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が挙げられる。

【0094】

50

樹脂エマルジョンを用いる場合は、記録媒体への金属顔料の定着性を一層向上させるため、金属インク組成物の全質量に対して0.1～10質量%添加することが好ましい。添加量が過剰であると印刷安定性が得られず、過少であれば、定着性が不十分となる。

【0095】**(2-2-3) 添加剤**

本工程で用いる金属インク組成物は、アセチレングリコール系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤から選択される少なくとも1種を含有することができる。この場合、界面活性剤は、金属インク組成物中の金属顔料の含有量に対して、0.01～10質量%添加されることが好ましい。

【0096】

このような構成とすることにより、金属インク組成物の被付着面へのぬれ性が改善され、速やかな定着性を得ることができる。

【0097】

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

【0098】

シリコン系界面活性剤としては、ポリエーテル変性シリコンやポリエステル変性シリコ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（ピック・ケミー社製）が挙げられる。

【0099】

本工程で用いる金属インク組成物には、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加してもよい。

【0100】

酸化防止剤としては、2,3-ブチル-4-オキシアニソール（BHA）、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール（BHT）等を挙げることができる。酸化防止剤の添加量は、金属インク組成物中0.01～0.5質量%であることが好ましい。

【0101】

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等を挙げることができる。紫外線吸収剤の添加量は、インク組成物中0.01～0.5質量%であることが好ましい。

【0102】**(2-2-4) 金属顔料を含有するインク組成物の調製方法**

本工程で用いる金属インク組成物は、たとえば以下の方法によって調製することができる。たとえば、最初に上記金属顔料、分散剤、および上記有機溶媒の一部を混合した後、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する。得られた顔料分散液に、必要に応じて、有機溶媒、バインダー樹脂、およびその他の添加剤（たとえば、粘度調整剤や界面活性剤など）を攪拌下に加えて金属インク組成物を得ることができる。

【0103】**(2-2-5) 金属顔料を含有するインク組成物の物性**

本工程で用いる金属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、金属インク組成物がインクジェット記録装置のノズル周辺に濡れ広がるか、またはノズル等から滲み出してしまい、液滴の吐出が困難になることがあり、表面張力が50mN/mを超えると、記録媒体の上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。

【0104】

本工程に用いる金属インク組成物の20における粘度は、好ましくは2～10mPa

10

20

30

40

50

・sであり、より好ましくは3～5 mPa・sである。金属インク組成物の20における粘度が上記範囲内にあると、インクジェット記録装置にさらに好適となり、ノズルから組成物が適量吐出され、組成物の飛行曲がりや飛散を一層低減することができる。

【0105】

1.3.2. 白色層を形成する工程

本実施形態にかかる不透明層の形成方法における白色層を形成する工程は、記録媒体に、インクジェット記録方法によって白色顔料を含有するインク組成物（以下、白色インク組成物ということがある。）の液滴を吐出して行われる。形成される白色層の膜厚は、好ましくは0.1～10 μmであり、より好ましくは1～5 μmである。白色層の膜厚が0.1 μm未満であると、不透明層の白色度が低下することがある。一方、白色層の膜厚が10 μmを超えると、記録媒体の柔軟性が損なわれ、クラックの発生が起こることがある。白色層を形成する工程は、「1.1. 不透明層」の項で挙げた例に従えば、第2層または第4層を形成することができる。

10

【0106】

(1) インクジェット記録方法

本工程は、インクジェット記録方法を用いて行われる。本工程で使用可能なインクジェット記録装置は、「1.3.1. 金属層を形成する工程」で述べたものと同様であるため、詳細な説明を省略する。

【0107】

インクジェット記録方法を用いると、一定量の白色インク組成物を記録媒体上に吐出することができるため、均一な膜厚の白色層を得ることができる。なお、目的とする白色層の膜厚を得るために、複数回繰り返し記録してもよい。

20

【0108】

(2) 白色顔料を含有するインク組成物

本実施形態の不透明層の形成方法において用いる白色インク組成物は、少なくとも白色顔料を含有する。

【0109】

(2-1) 白色顔料

本工程で用いられる白色インク組成物は、白色顔料として、中空樹脂粒子および金属酸化物粒子から選択される少なくとも1種を含有する。本工程で用いられる白色インク組成物は、白色顔料として中空樹脂粒子または金属酸化物粒子を単独で用いることもできるし、2種以上を併用することもできる。

30

【0110】

(2-1-1) 中空樹脂粒子

本工程で用いる白色インク組成物に含有される白色顔料として好適な中空樹脂粒子は、油性分散液に分散され、エマルジョンの形態を有するものであってもよい。中空樹脂粒子は、特に限定されるものではなく、公知のものを用いることができる。例えば、米国特許第4,880,465号や特許第3,562,754号などの明細書に記載されている中空樹脂粒子を好ましく用いることができる。

40

【0111】

中空樹脂粒子の平均粒子径（外径）は、好ましくは0.2～1.0 μmであり、より好ましくは0.4～0.8 μmである。外径が1.0 μmを超えると、粒子が沈降するなどして分散安定性を損なうことがある。一方、外径が0.2 μm未満であると、白色度が不足する傾向にある。また、内径は、0.1～0.8 μm程度が適当である。

【0112】

中空樹脂粒子の平均粒子径は、レーザー回折散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置により測定することができる。レーザー回折式粒度分布測定装置として、例えば、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布計（例えば、「マイクロトラックUPA」日機装株式会社製）を用いることができる。

【0113】

50

本工程で用いる白色インク組成物において、白色顔料として中空樹脂粒子を用いた場合には、上記中空樹脂粒子の含有量（固形分）は、白色インク組成物の全質量に対して、好ましくは0.5～25質量%であり、より好ましくは5～20質量%である。中空樹脂粒子の含有量（固形分）が25質量%を超えると、インクジェット式記録ヘッドの目詰まりなど信頼性を損なうことがある。一方、含有量（固形分）が0.5質量%未満であると、白色度が不足する場合がある。

【0114】

上記中空樹脂粒子の調製方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法を適用することができる。例えば、米国特許第4880465号明細書、特開2003-313481号公報、さらには、米国特許第5229209号明細書、同第4594363号、同第4427836号、または同第4089800号の各明細書に記載されている。また、種々の中空粒子が市販されている。さらに、前記中空樹脂粒子の調製方法や空洞サイズもしくは外径の設計方法も公知であり、例えば、前記の各文献に記載されている。中空樹脂粒子の調製方法として、例えば、ビニルモノマー、界面活性剤、重合開始剤、および水系分散媒を窒素雰囲気下で加熱しながら攪拌することにより中空樹脂粒子エマルジョンを形成する、いわゆる乳化重合法を適用することができる。

10

【0115】

ビニルモノマーとしては、非イオン性モノエチレン不飽和モノマーが挙げられ、例えば、スチレン、ビニルトルエン、エチレン、ビニルアセテート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オレイル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

20

【0116】

また、ビニルモノマーとして、二官能性ビニルモノマーを用いることもできる。二官能性ビニルモノマーとして、例えば、ジビニルベンゼン、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタン-ジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが挙げられる。上記単官能性ビニルモノマーと上記二官能性ビニルモノマーとを共重合させて高度に架橋することにより、光散乱特性だけでなく、耐熱性、耐溶剤性、溶剤分散性などの特性を備えた中空樹脂粒子を得ることができる。

30

【0117】

界面活性剤としては、水中でミセルなどの分子集合体を形成するものであればよく、例えば、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。

【0118】

重合開始剤としては、水に可溶性公知の化合物を用いることができ、例えば、過酸化水素、過硫酸カリウムなどが挙げられる。

40

【0119】

水系分散媒としては、例えば、水、親水性有機溶媒を含有する水などが挙げられる。

【0120】

本実施形態で用いることのできる中空樹脂エマルジョンは、上記中空樹脂粒子を有機系の液媒に分散させた分散系として調製することができる。有機系の溶媒としては、好ましくは極性有機溶媒、例えば、アルコール類（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、フッ化アルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、カルボン酸エステル類（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、プロピオン酸エチル等）、エーテル類（ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロ

50

フラン、ジオキサン等)を用いることができる。

【0121】

より好ましい有機系の溶媒として、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、同じく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などが挙げられる。具体的には、ジエチレングリコールジエチルエーテルとジプロピレングリコールモノエチルエーテルとを併用することができ、また、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ジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレンジメチルエーテル、テトラエチレンモノブチルエーテルなどが挙げられる。

【0122】

(2-1-2) 金属酸化物粒子

本工程で用いる白色インク組成物に含有される白色顔料として好適な金属酸化物粒子としては、二酸化チタン、酸化亜鉛(亜鉛華)などが挙げられる。金属酸化物粒子は、上記中空樹脂粒子に比べ、着色力、透明性、鮮明さに欠けるが、耐光性に優れているという特徴を有する。

【0123】

上記金属酸化物粒子の平均粒子径は、好ましくは0.02~1 μ mであり、より好ましくは0.05~0.8 μ mである。金属酸化物粒子の平均粒子径が1 μ mを超えると、比重の大きな金属酸化物粒子は沈降するなどして分散安定性を損なうことがある。一方、金属酸化物粒子の平均粒子径が0.02 μ m未満であると、白色度が不足する傾向にある。

【0124】

白色インク組成物において、白色顔料として金属酸化物粒子を用いた場合には、上記金属酸化物粒子の含有量は、白色インク組成物の全質量に対して、好ましくは5~20質量%であり、より好ましくは5~15質量%である。金属酸化物粒子の含有量が20質量%を超えると、インクジェット式記録ヘッドの目詰まりなど信頼性を損なうことがある。一方、金属酸化物粒子の含有量が5質量%未満であると、光散乱性が低下し十分な隠蔽性が得られない場合がある。

【0125】

(2-1-3) その他の成分

本工程で用いる白色インク組成物は、有機溶剤として、常温常圧下で液体のアルキレングリコールエーテルおよびラクトンから選択される少なくとも1種を含有することができ、アルキレングリコールエーテルを含有することが好ましい。アルキレングリコールエーテルおよびラクトンとしては、前述の金属インク組成物に使用可能なものと同様の化合物および製品が挙げられる。

【0126】

本工程で用いる白色インク組成物は、樹脂または非水系樹脂エマルジョンを含有することができる。樹脂または非水系樹脂エマルジョンとしては、上記金属インク組成物に使用可能なものと同様の化合物および製品が挙げられる。

【0127】

本実施形態にかかる白色インク組成物は、上記の白色顔料、有機溶剤および樹脂の他に、シリコーン系界面活性剤およびアセチレングリコール系界面活性剤から選択される少なくとも1種を含有することができる。シリコーン系界面活性剤およびアセチレングリコール系界面活性剤としては、上記金属インク組成物に使用可能なものと同様の化合物および製品が挙げられる。

【0128】

本工程で用いる白色インク組成物は、分散剤を含有することができる。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る。分散剤としては、有機溶剤の溶解度パラメーターが8~11のときに、有効に作用する分散剤を用いることが好ましい。このような分散剤としては、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

10

20

30

40

50

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社製）、solisperse20000、24000、32000、32500、33500、34000、35200（アビシア社製）、disperbyk-161、162、163、164、166、180、190、191、192（ピック・ケミー社製）、フローレンDOPA-17、22、33、G-700（共栄社化学社製）、アジスパーPB821、PB711（味の素社製）LP4010、LP4050、LP4055、POLYMER400、401、402、403、450、451、453（EFKAケミカルズ社製）が挙げられる。

【0129】

上記分散剤を用いる場合の含有量は、分散するための白色顔料によって適宜選択することができるが、白色インク組成物中の白色顔料100質量部に対して、好ましくは5～200質量部であり、より好ましくは30～120質量部である。

【0130】

本工程で用いる白色インク組成物は、上記の添加剤の他に、通常の油性インク組成物に含有されているその他の添加剤を含有することができる。その他の添加剤として、例えば、安定剤（例えば、酸化防止剤または紫外線吸収剤）が挙げられる。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）が挙げられる。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が挙げられる。

【0131】

本工程で用いる白色インク組成物は、さらに、バインダー樹脂を含有することができ、該バインダー樹脂によって、白色インク組成物の粘度を調整することができる。本実施形態にかかる白色インク組成物の粘度（温度20における粘度）は、例えば、好ましくは10mPa・sであり、より好ましくは5mPa・sである。バインダー樹脂としては、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、フェノール樹脂、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）、またはビニルトルエン-メチルスチレン共重合体が挙げられる。なお、バインダー樹脂は、その添加量により、記録媒体への色材の定着性を良好にすることができる。

【0132】

（2-1-4）白色顔料を含有するインク組成物の製造方法

本工程で用いられる白色インク組成物は、従来公知の装置、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、バスケットミル、ロールミルなどを使用して、従来の顔料インクと同様に調製することができる。調製に際しては、メンブランフィルターやメッシュフィルターなどを用いて粗大粒子を除去することが好ましい。

【0133】

1.3.3. 金属層と白色層の相対関係

本実施形態において、上述の工程を行うことによって、不透明層が形成される。当該不透明層の態様は、「1.1.不透明層」の項で述べたとおりであり、上述の金属層を形成する工程および白色層を形成する工程では、金属層および白色層が少なくとも一部が重なり合うように行われる。これにより、記録媒体を金属層および白色層が形成された側から見たときに、両者が互い重なり合う領域に不透明層が形成される。

【0134】

また、本実施形態の不透明層に含まれる金属インク組成物由来の金属顔料、および白色インク組成物由来の白色顔料の質量比は、1：3～3：1であることがより好ましい。この範囲を外れると、不透明層の背景隠蔽性や、白色度が不十分となる場合がある。なお、このような不透明層内の顔料の質量比を変化させる方法としては、各インクに含まれる顔料の濃度を変化させる方法や、金属層および白色層の層厚み、および/または、層数を変化させる方法を適用することができる。

10

20

30

40

50

【0135】

なお、不透明層として単に白色層を一層のみ用いることは、印刷分野では一般的である。しかしながら、インクジェット方式により金属インク組成物と白色インク組成物とを組み合わせ、不透明層を形成する手法は知られていない。本実施形態にかかる不透明層の形成方法によれば、画像の背景を遮蔽するのみならず、白色層を透過した光が金属顔料層で再反射され、さらに白色層を通過し散乱されるため白色層の白色度を大幅に向上させることができる。

【0136】

金属層を形成する工程および白色層を形成する工程を行うことにより、「1.1.不透明層」の項で例示した各構造の不透明層が得られる。また、金属層を形成する工程および白色層を形成する工程は、下地にいずれかの層が形成されている場合、下地となる層が乾燥した後に行うこともできる。すなわちこれらの工程は、乾燥工程を含んでいてもよい。

10

【0137】

以上説明したように、本実施形態にかかる不透明層の形成方法によれば、記録媒体上に裏面が透けにくく、白色度の良好な不透明層を形成することができる。

【0138】

1.4.記録方法

本実施形態にかかる記録方法は、上記の方法により形成された不透明層上に、印刷等により、画像の記録を行うものである。本実施形態の記録方法は、上記の方法により不透明層が形成された記録媒体を、新たな記録媒体として扱い、少なくとも当該不透明層の上に画像の記録を行う工程を有している。画像の記録の方法は、特に限定されないが、不透明層が、上記のようにインクジェット記録方法によって形成されるため、工程上インクジェット記録方法によって行うことが効率的である。インクジェット記録方法としては、「1.3.1.金属層を形成する工程」で述べたものと同様であるため、詳細な説明を省略する。

20

【0139】

1.5.記録物

本実施形態の不透明層の形成方法によって不透明層が形成された記録媒体は、記録媒体上に不透明層が形成された記録物である。このような記録物は、たとえば、背景を隠蔽する不透明層によって画像を形成することができる。このとき、当該不透明層が、優れた背景隠蔽性を有するため、より鮮明な画像が記録されることができる。

30

【0140】

また、本実施形態の記録方法（「1.4.記録方法」を参照）によって画像が記録された記録物は、当該画像が背景を隠蔽する白色の不透明層上に記録されるため、背景が透けて見えず、かつ、高画質の画像が記録されることができる。

【0141】

1.6.インクセット

本実施形態にかかるインクセットは、少なくとも1種類の上記金属インク組成物と、少なくとも1種類の上記白色インク組成物を備えたインク組成物の組である。

40

【0142】

上記の金属インク組成物および白色インク組成物をそれぞれ単独または複数備えたインクセットとしてもよいし、さらに一または複数の他のインク組成物を備えたインクセットとしてもよい。本実施形態のインクセットに備えることができる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、無色または淡色のクリアインク組成物、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。

【0143】

1.7.インクカートリッジおよび記録装置

本実施形態にかかるインクカートリッジは、「1.6.インクセット」の項で述べたイ

50

ンクセットを備える。このようなインクカートリッジによれば、上述のインクセットを容易に運搬することができる。また、本実施形態のインクカートリッジは、インクジェット記録装置用、一般の筆記具用、記録計用、ペンプロッター用等に使用することができる。本実施形態にかかるインクカートリッジは、インクジェット記録装置に特に好適に用いることができる。本実施形態にかかるインクジェット記録装置は、上述のインクカートリッジを備える。

【0144】

2. 第2実施形態

2.1. 不透明層および記録媒体

本実施形態にかかる不透明層の形成方法によって形成される不透明層は、金属顔料を含有するインク組成物（金属インク組成物）および白色顔料を含有するインク組成物（白色インク組成物）を混合した不透明インク組成物によって形成されたものであって、背景を隠蔽する白色面を提供することができる。

10

【0145】

本実施形態にかかる不透明層が形成される記録媒体としては、特に限定されず、記録物の用途に即して選択することができる。記録媒体としては、「1. 第1実施形態」で述べたと同様のものを目的に応じて適用することができる。

【0146】

2.2. 不透明層の形成方法

本実施形態にかかる不透明層の形成方法は、混合工程と、不透明層を形成する工程と、を含む。

20

【0147】

2.2.1. 混合工程

混合工程は、金属顔料を含有するインク組成物および白色顔料を含有するインク組成物を混合して不透明インク組成物を得る工程である。混合工程における混合方法としては、たとえば、あらかじめ金属インク組成物および白色インク組成物を調製して、次にこれらを混合して不透明インク組成物を得る方法、および、あらかじめ金属インク組成物および白色インク組成物を調製し、これらをインクジェット記録装置に導入し、該インクジェット記録装置に備えられた二液混合ユニットにより混合する方法、などが挙げられる。

【0148】

本実施形態で用いられる金属インク組成物、および白色インク組成物は、「1. 第1実施形態」で述べたものと同様であるため、詳細な説明を省略する。

30

【0149】

混合工程によって得られる不透明インク組成物における、金属顔料（固形分）の濃度は、不透明インク組成物全質量に対して、好ましくは0.1～3.0質量%であり、より好ましくは0.25～2.5質量%であり、特に好ましくは0.5～2.0質量%である。金属顔料の含有量が3質量%を超えると、不透明層の白色度が損なわれることがある。一方、金属顔料の含有量が0.1質量%未満であると、遮蔽性が低下し十分な隠蔽性が得られない場合がある。

【0150】

混合工程によって得られる不透明インク組成物において、白色顔料として中空樹脂粒子を用いた場合には、中空樹脂粒子の含有量（固形分）は、不透明インク組成物の全質量に対して、好ましくは0.5～2.5質量%であり、より好ましくは5～20質量%である。中空樹脂粒子の含有量（固形分）が2.5質量%を超えると、インクジェット式記録ヘッドの目詰まりなど信頼性を損なうことがある。一方、含有量（固形分）が0.5質量%未満であると、不透明層の白色度が不足する場合がある。

40

【0151】

混合工程によって得られる不透明インク組成物において、白色顔料として金属酸化物粒子を用いた場合には、上記金属酸化物粒子の含有量は、不透明インク組成物の全質量に対して、好ましくは5～20質量%であり、より好ましくは5～15質量%である。金属酸

50

化物粒子の含有量が20質量%を超えると、インクジェット式記録ヘッドの目詰まりなど信頼性を損なうことがある。一方、金属酸化物粒子の含有量が5質量%未満であると、光散乱性が低下し十分な隠蔽性が得られない場合がある。

【0152】

金属インク組成物と白色インク組成物との混合比率は、金属顔料および白色顔料が上記の濃度範囲内に含まれるように任意に調整することができる。

【0153】

例示した、混合工程における金属インク組成物と白色インク組成物を混合する方法のうち、二液混合ユニットにより混合する方法は、以下のようなインクジェット記録装置によって行うことができる。このようなインクジェット記録装置は、二種類のインクを混合可能な二液混合ユニットを備えている。二液混合ユニットは、二種類のインクを完全に混合することができれば特に限定されないが、例えば、第1液体を送り出す第1アクチュエータおよび第2液体を送り出す第2アクチュエータからなるポンプ部と、前記ポンプ部によってそれぞれ送り出された第1液体および第2液体が合流して混合される第1混合室、前記第1混合室によって混合された混合液体がそれぞれ複数に分岐されて前記ポンプ部によって送り出される各液体の圧力を分けて通過する各分岐室、前記各分岐室を通過した混合液体が合流してさらに混合される第2混合室とを備えたミキサー部と、から構成される二液混合ユニットが挙げられる。前記ポンプ部を構成する前記第1アクチュエータおよび前記第2アクチュエータに加える駆動信号の周波数をそれぞれ異ならせることにより、それぞれのポンプの送り出し効率を変更することができる。これにより、ユニットに送り込まれる二液の混合比を任意に調整することができる。

10

20

【0154】

2.2.2. 不透明層を形成する工程

不透明層を形成する工程は、上記混合工程の後に、記録媒体の上方にインクジェット記録方法によって該不透明インク組成物の液滴を吐出して行われる。

【0155】

本工程は、「1. 第1実施形態」で述べたと同様のインクジェット記録装置を用いて行うことができる。また、本工程は、上述の二液混合ユニットを備えたインクジェット記録装置を用いて行うこともできる。

【0156】

本工程は、このようなインクジェット記録装置を用いて混合工程で得られる不透明インク組成物を記録媒体上に吐出し付着させて、不透明層を形成する。

30

【0157】

本工程は、インクジェット記録装置を用いて行われるため、一定量の不透明インク組成物を記録媒体上に吐出することができる。そのため、均一な膜厚の不透明層を得ることができる。なお、目的とする不透明層の膜厚を得るために、複数回繰り返して本工程を行ってもよい。

【0158】

本実施形態の不透明層の膜厚は、好ましくは0.5~20 μm であり、より好ましくは2.0~10 μm である。不透明層の膜厚が0.5 μm 未満であると、背景の隠蔽効果が損なわれることがある。一方、不透明層の膜厚が20 μm を超えると、記録媒体の柔軟性が損なわれ、クラックの発生が起こることがある。また、本実施形態の不透明層に含まれる金属インク組成物由来の金属顔料、および白色インク組成物由来の白色顔料の質量比は、1:3~3:1であることがより好ましい。この範囲を外れると、不透明層の背景隠蔽性や、白色度が不十分となる場合がある。なお、このような不透明層内の顔料の質量比を変化させる方法としては、各インクに含まれる顔料の濃度を変化させる方法を適用することができる。

40

【0159】

以上の工程により、得られる不透明層のL*値は、好ましくは55以上であり、より好ましくは57以上であり、特に好ましくは60以上である。L*値が55未満であると、

50

不透明層の白色度が不十分となり好ましくない。

【0160】

以上説明したように、本実施形態にかかる不透明層の形成方法によれば、記録媒体上に裏面が透けにくく、白色度の良好な不透明層を形成することができる。

【0161】

2.3. 非水系不透明インク組成物

本実施形態で用いる不透明インク組成物は、水を含まない非水系とすることができる。非水系不透明インク組成物は、水を含有しない金属インク組成物および水を含有しない白色インク組成物をそれぞれ選んで、これらを用いて混合工程を行うことにより得られる。また、非水系不透明インク組成物は、有機溶媒、界面活性剤その他の添加剤を十分に攪拌混合し、そこへあらかじめ調製しておいた金属顔料分散体および白色顔料分散体を添加し、さらに混合攪拌することによっても得ることができる。

10

【0162】

非水系不透明インク組成物は、少なくとも金属顔料と、白色顔料と、有機溶剤と、を含有する。金属顔料、白色顔料、および有機溶剤は、「1. 第1実施形態」で述べたと同様であるので説明を省略する。

【0163】

2.4. 記録方法

本実施形態にかかる記録方法は、本実施形態の不透明層の形成方法により形成された不透明層上に、印刷等により、画像の記録を行うものである。本実施形態の記録方法は、上記の方法により不透明層が形成された記録媒体を、新たな記録媒体として扱い、少なくとも当該不透明層の上に画像の記録を行う工程を有している。

20

【0164】

2.5. 記録物

本実施形態の不透明層の形成方法によって不透明層が形成された記録媒体は、記録媒体上に不透明層が形成された記録物である。このような記録物は、たとえば、背景を隠蔽する不透明層によって画像を形成することができる。このとき、当該不透明層が、優れた背景隠蔽性を有するため、より鮮明な画像が記録されることができる。

【0165】

また、本実施形態の記録方法（「2.4. 記録方法」を参照）によって画像が記録された記録物は、当該画像が背景を隠蔽する白色の不透明層上に記録されるため、背景が透けて見えず、かつ、高画質の画像が記録されることができる。

30

【0166】

2.6. インクセット

本実施形態にかかるインクセットは、少なくとも上記不透明インク組成物を備えたインク組成物の組である。

【0167】

上記の金属インク組成物および白色インク組成物をそれぞれ単独または複数備えたインクセットとしてもよいし、さらに一または複数の他のインク組成物を備えたインクセットとしてもよい。本実施形態のインクセットに備えることができる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、無色または淡色のクリアインク組成物、ブラックインク組成物、ライトブラックインク組成物、金属インク組成物、白色インク組成物等が挙げられる。

40

【0168】

2.7. インクカートリッジおよび記録装置

本実施形態にかかるインクカートリッジは、「2.6. インクセット」の項で述べたインクセットを備える。このようなインクカートリッジによれば、上述のインクセットを容易に運搬することができる。また、本実施形態のインクカートリッジは、インクジェット記録装置用、一般の筆記具用、記録計用、ペンプロッター用等に使用することができる。

50

本実施形態にかかるインクカートリッジは、インクジェット記録装置に特に好適に用いることができる。本実施形態にかかるインクジェット記録装置は、上述のインクカートリッジを備える。

【0169】

3. 実施例および比較例

以下、本発明を実施例および比較例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0170】

3.1. 金属インク組成物の調製

3.1.1. 金属顔料分散液の調製

まず、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（関東化学社製）3.0質量%およ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質量%からなる樹脂層塗工液をパーコート法によって均一に塗布し、60 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥させることで、PETフィルム上に樹脂層薄膜を形成した。

【0171】

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、上記樹脂層の上に平均膜厚20nmのアルミニウム蒸着層を形成した。

【0172】

次に、上記方法により形成した積層体を、ジエチレングリコールジエチルエーテル中、超音波分散機（アズワン社製、VS-150）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が12時間である金属顔料分散液を作製した。

【0173】

得られた金属顔料分散液を、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、金属顔料分散液を濃縮し、その後、その金属顔料分散液の濃度調整を行い、5質量%濃度の金属顔料分散液を得た。

【0174】

金属顔料の粒度分布および50%体積平均粒子径を、レーザー式粒度分布測定機（セイシン企業社製、「LMS-30」）を用いて測定したところ、50%平均粒子径；1.03 μ m、最大粒子径；4.9 μ mであった。

【0175】

また、粒子径・粒度分布測定装置（シスメックス社製、FPIA-3000S）を用いて金属顔料の長径（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との測定値に基づき、R50/Zを算出したところ、平均粒子径Rmax：3.2 μ m、50%平均粒子径R50：0.89 μ m、平均膜厚Z：0.02 μ m、R50/Z：44.5であった。なお、粒度分布値（CV値）を、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ところ、粒度分布値（CV値）：38.2であった。

【0176】

また、金属顔料の平均膜厚を、電子顕微鏡により無作為に選んだ10個の平均膜厚を測定したところ、その平均値は20nmであった。

【0177】

3.1.2. 金属インク組成物の調製

上記方法にて調製した金属顔料分散液を用いて、表1に記載の組成となるように金属インク組成物を調製した。まず、溶媒および添加剤を混合かつ溶解させインク溶媒とした後に、金属顔料分散液を該インク溶媒中へ添加し、さらに常温・常圧下30分間マグネチックスターラーにて混合攪拌した。混合攪拌した各インク組成物を、10 μ mのステンレスメッシュフィルターを用いてろ過し、金属インク組成物1および2を得た。

【0178】

10

20

30

40

50

【表 1】

成 分	金属インク組成物	
	1	2
DEGDM	47.8	61.3
DPGMB	45.0	—
GBL	—	15.0
TEGDM	—	18.0
N-2043-60-MEX	6.0	4.0
BYK-UV3500	0.2	0.2
金属顔料固形分	1.0	1.5

10

【0179】

表 1 において、ジエチレングリコールジエチルエーテル (DEGDE)、ジブ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用いた。また、 ϵ -ブチロラクトン (GBL) は、関東化学社製のものを用いた。また、N-2043-60-MEX (樹脂エマルジョン) は、ハリマ化成社製のものを用い、BYK-UV3500 (界面活性剤) は、ビックエミー・ジャパン社製のものを用いた。なお、単位は質量%である。

【0180】

3.2. 白色インク組成物の調製

3.2.1. 重合体粒子の調製

2 L の反応容器に、スチレン 100 質量部、 ϵ -メチルスチレンダイマー 1 質量部、 t -ドデシルメルカプタン 14 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.8 質量部、過硫酸カリウム 1.0 質量部および水 200 質量部を入れ、窒素ガス中で攪拌し、80℃まで加温して 6 時間乳化重合を行った。これにより、得られた重合体粒子は、平均粒径 250 nm であった。

20

【0181】

3.2.2. 中空樹脂エマルジョンの調製

上記方法にて得られた重合体粒子の 10 質量部 (固形分換算) とともにラウリル硫酸ナトリウム 0.3 質量部、過硫酸カリウム 0.5 質量部、および水 400 質量部を反応容器に入れ、そこにジビニルベンゼン 11.6 質量部 (純度 55 質量%; 残余が 1 官能ビニルモノマーのもの)、エチルビニルベンゼン 8.4 質量部、メタクリル酸 5 質量部、およびメタクリル酸メチル 7.5 質量部の混合物による架橋重合性モノマー組成物を添加し、30℃で 1 時間攪拌し、さらに 70℃で 5 時間攪拌しながら乳化重合処理を行い、水系分散液を得た。得られたものを粒度分析計 (日機装社製、マイクロトラック UPA) で測定したところ、粒径は 520 nm であり、別途、透過型電子顕微鏡で観察したところ中空樹脂微粒子であった。こうして得られたエマルジョンを中空樹脂エマルジョンとした。

30

【0182】

3.2.3. 中空樹脂エマルジョンの DEGDE 分散液の調製

得られた中空樹脂エマルジョンを遠心分離法によって水分と分離し、40℃にて 3 日間、減圧乾燥を行うことによりさらに水分を除去した。得られた中空樹脂エマルジョンを丸底フラスコへ秤量し、固形分濃度が 20 質量%となるように DEGDE を添加し、マグネチックスターラーを用いて 24 時間攪拌を行った。引き続き、超音波洗浄槽に中空樹脂エマルジョンの DEGDE 分散液の入った丸底フラスコを設置し、超音波分散を行いながらアスピレーターにて 8 時間減圧脱気処理を行うことによって、中空樹脂エマルジョン中の空気を DEGDE で完全に置換した。得られた分散液を中空樹脂エマルジョンの DEGDE 分散液とした。

40

【0183】

3.2.4. 二酸化チタン微粒子の調製

チタン含有鉱石を硫酸で溶かして硫酸チタン溶液を得た。この硫酸チタン溶液を加水分解して得た含水酸化チタンに、TiO₂ 換算での 100 質量部に対してリン酸アンモニウ

50

ムを0.50質量部、硫酸カリウムを0.30質量部、硫酸アルミニウムを0.30質量部添加し、含水酸化チタンを生成物温度が1020 になるまで実験室用回転マuffle炉内で加熱した。生成した二酸化チタン微粒子を室温に冷却し、透過型電子顕微鏡写真で観測したところ、平均一次粒子径が0.13 μmであるアナターゼ型であることがわかった。

【0184】

3.2.5. 二酸化チタン微粒子のモノマー分散液の調製

表面処理された白色顔料としての二酸化チタン微粒子15質量部、分散剤としてのポリオキシアルキレン付加ポリアルキレンアミン（第一工業製薬社製、ディスコール N-518）5質量部、ジエチレングリコールジエチルエーテル80質量部を混合し、サンドミル（安川製作所製）で、ジルコニアビーズ（1.0mm径）をスラリーの1.5倍量充填し、2時間分散させた後、ビーズを取り除き、二酸化チタン微粒子の60質量%のモノマー分散液を得た。

10

【0185】

3.2.6. 白色インク組成物の調製

上記のようにして得られた中空樹脂エマルジョンのDEGDE分散液を用いて、表2に記載の組成となるように白色インク組成物1および3を調製した。すなわち、DPGMB、界面活性剤を容器に分取し、マグネチックスターラーで30分間攪拌して十分に混合した後、樹脂エマルジョンN-2043-60MEXを添加し、さらに30分間攪拌して十分に混合した。その後、中空樹脂エマルジョンのDEGDE分散液を添加してさらに1時間混合攪拌した。得られた生成物を10 μmのPTFE製メンブランフィルターを用いてろ過を行い、白色インク組成物1および3を得た。

20

【0186】

また、上記のようにして得られた二酸化チタン微粒子の60質量%のモノマー分散液を用いて表2に記載した組成となるように白色インク組成物2を調製した。すなわち、ジエチレングリコールジエチルエーテル、γ-ブチロラクトン、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシアルキレン付加ポリアルキレンアミン（第一工業製薬株式会社製 ディスコール N-518；界面活性剤）を容器に分取し、マグネチックスターラーで30分間攪拌混合して十分に混合した後、分散液を添加してさらに1時間攪拌混合した。得られた生成物を10 μmのPTFE製メンブランフィルターを用いてろ過を行い、白色インク組成物2を得た。なお、表2において、単位は質量%である。

30

【0187】

【表2】

成分	白色インク組成物		
	1	2	3
DEGDM	52.8	60.0	60.0
GBL	15.0	12.0	11.0
TEGDM	18.0	11.8	10.8
N-2043-60-MEX	4.0	—	3.0
BYK-UV3500	0.2	0.2	0.2
N-518	—	4.0	—
白色顔料固形分	10.0	12.0	15.0

40

【0188】

3.2.7. 不透明インク組成物

上記の金属インク組成物2と白色インク組成物3とを等量（質量比1：1）混合して不透明インク組成物を作成した。なお、この不透明インク組成物は、非水系である。

【0189】

3.3. 白色度および隠蔽性の評価

実施例および比較例の試料は、以下のように作成した。

【0190】

50

3.3.1. 記録媒体

記録媒体は、A4サイズにカットした透明媒体「SP2（株式会社きもと製、透明PETフィルム）」、「SOLN-100（糊付き）（ビックテクノス社製、透明PETフィルム）」、および黒色不透明媒体「ViewCal VC901（株式会社桜井製、黒色塩化ビニルシート）」のいずれかを用いた。表3～6には、各実施例および各比較例に用いた記録媒体の種類を記載した。

【0191】

3.3.2. 評価用試料の作成

各試料は、インクジェット記録装置として、インクジェットプリンターSP-300V（ローランドDG社製）を用いて作成した。実施例7、16、26を除く実施例1～6、8～15、17～25の試料および比較例1～7の試料については、該プリンターのシアインクの代わりに表3～6に記載の金属インク組成物を、イエローインクの代わりに表3～6に記載の白色インク組成物を充填して使用した。なお、マゼンタインク、ブラックインクはそのままとした。

【0192】

いずれの試料においても、金属層は、加熱温度40にて、金属インク組成物を用いて、メディア「塩ビ一般1」、印刷品質「きれい」の印字モードにて形成し、均一なベタ画像とした。また、いずれの試料においても、白色層は、金属層の場合と同様の条件で形成し、均一なベタ画像とした。これらの試料の金属層および白色層に用いたインク量は、印刷1回当たり1.6mg/cm²であった。

【0193】

実施例7、16、26を除く実施例1～6、13～15、17～25の試料および比較例1、2、4～7の試料においては、まず、各表に記載の記録媒体に、各表に記載の数量の金属層を形成した。これらの試料では、記録媒体の記録面に直接金属層が形成された。そして引き続き、形成された金属層の上に、表に記載の数量の白色層を形成した。

【0194】

実施例8～11および比較例3の試料は、記録媒体の記録面に、まずマゼンタインクを用いてベタ画像を一回印刷した後に、表に記載の数量の金属層を形成した。そして引き続き、形成された金属層の上に、1層の白色層を形成した。

【0195】

実施例12は、記録媒体の記録面に、まずマゼンタインクを用いてベタ画像を一回印刷した後に、白色層を2層形成した後、1層の金属層を形成し、引き続き形成された金属層の上に、1層の白色層を形成したものである。

【0196】

実施例7、16、26の試料は、上述のインクジェット記録装置を用い、該プリンターのマゼンダインクの代わりに不透明インク組成物を充填し、他のインクはそのままとして用いた以外は、同様の条件とし、各表に記載の記録媒体上に1層の不透明層を形成し、均一なベタ画像とした。

【0197】

比較例8～13の試料は、以下のように金属インク組成物2および白色インク組成物3を同時に、表7に示す各記録媒体に対して吐出させ、印刷を行った物である。

【0198】

比較例8では、白色顔料インク組成物および金属顔料インク組成物の質量比が1：1となるように設定し、各記録媒体に両者を同時に付着させ、1回印刷を行った。

【0199】

比較例9では、白色顔料インク組成物および金属顔料インク組成物の質量比が1：1となるように設定し、各記録媒体に両者を同時に付着させ、2回印刷を行った。

【0200】

比較例10では、白色顔料インク組成物および金属顔料インク組成物の質量比が1：2となるように設定し、各記録媒体に両者を同時に付着させ、1回印刷を行った。

10

20

30

40

50

【0201】

比較例11では、白色顔料インク組成物および金属顔料インク組成物の質量比が1:2となるように設定し、各記録媒体に両者を同時に付着させ、2回印刷を行った。

【0202】

比較例12では、白色顔料インク組成物および金属顔料インク組成物の質量比が2:1となるように設定し、各記録媒体に両者を同時に付着させ、1回印刷を行った。

【0203】

比較例13では、白色顔料インク組成物および金属顔料インク組成物の質量比が2:1となるように設定し、各記録媒体に両者を同時に付着させ、2回印刷を行った。

【0204】

すべての試料は、作成後、常温にて8時間乾燥させて、評価に供した。

【0205】

3.3.3. 白色度の測定

白色度は、L*値を測定することにより行った。L*値の測定は、分光光度計(GRETAG-Macbeth社製、SPM-50)を用いて行った。

【0206】

3.3.4. 隠蔽性の測定

透明な記録媒体(SP2およびSOLN-100)に印刷した試料は、L*値の測定をおこなう際に、後方の環境を変えて測定することができる。したがって、測定する試料を、L*値が93.6の白色メディア(スーパーファイン専用紙;セイコーエプソン社製)、またはOD値が2.29の黒色メディア(ViewCal VC901;株式会社桜井製)上に設置した状態でそれぞれの状態におけるL*値を測定することができる。

【0207】

ここで黒色メディア上と白色メディア上でのL*値を比較することで、隠蔽性を評価することが可能となる。すなわち、黒色メディア上での測定値と白色メディア上での測定値との差(L*)は、不透明層を通した背景の影響の程度を示す指標となる。L*は、小さいほど背景の影響が小さいことを示し、不透明層の背景隠蔽性が優れているといえる。L*は、下式により導かれる。

$L^* = (\text{白色メディア上に設置した試料の } L^* \text{ 値}) - (\text{黒色メディア上に設置した試料の } L^* \text{ 値})$

なお、実施例8~12および比較例3の試料については、背景にマゼンダベタ印刷を有しているため、マゼンダ色のOD値も合わせて測定した。OD値の測定は、分光光度計(GRETAG-Macbeth社製、SPM-50)を用いて行った。

【0208】

3.4. 評価結果

表3に、記録媒体として透明メディア「SP2(株式会社きもと製)」を用いた場合の結果を示す。

【0209】

10

20

30

【表 3】

記録媒体: SP2	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
金属インク組成物種	1	1	1	2	2	2	2	-	-
金属層形成数	1	2	3	1	2	3	-	0	0
白色インク組成物種	1	1	1	2	2	2	3	1	1
白色層形成数	1	1	1	1	1	1	-	1	1
L*値 下地:白(L*=93.6)	72.7	81.6	81.0	66.7	75.6	75.2	-	91.3	85.2
L*値 下地:黒(L*=4.6)	71.2	81.1	81.0	65.5	75.5	75.1	57.3	49.8	43.5
ΔL^*	1.5	0.5	0.0	1.2	0.1	0.1	-	41.5	41.7

10

20

30

40

50

【0210】

表3を見ると、実施例1~7は、いずれも背景に黒色メディア(L*=4.6)を配置して測定したL*値が57.3以上であり、優れた白色度を有していることが判明した。この評価において、白色度は、背景に黒色メディアを配置して測定したものであるため、

実施例 1 ~ 7 は、背景隠蔽性にも優れていることが判明した。また、実施例 1 ~ 6 については、 L^* が 0 . 0 ~ 1 . 5 の範囲であり、極めて良好な背景隠蔽性を有していることが判明した。

【 0 2 1 1 】

これに対して、比較例 1、2 は、金属層を有しておらず、 L^* 値が 4 9 . 8 以下であり、白色度が不足していた。さらに、比較例 1、2 では、 L^* が 4 1 . 5 以上となっており、背景隠蔽性も不十分であることが判明した。

【 0 2 1 2 】

表 4 に、記録媒体として透明メディア「SP2（株式会社きもと製）」を用いた場合の結果を示す。

【 0 2 1 3 】

【表 4】

記録媒体: SP2	実施例										比較例	
	8	9	10	11	12	3						
金属インク組成物種	2	2	2	2	2	-						
金属層形成数	1	2	1	2	1	0						
白色インク組成物種	1	1	1	1	1	1						
白色層形成数	1	1	1	1	2+1	1						
評価項目	OD(M)	L*	OD(M)	L*	OD(M)	L*	OD(M)	L*	OD(M)	L*		
L*値	1.76	67.1	1.86	63.3	1.53	69.6	1.60	68.6	1.49	72.4	1.66	90.4
下地:白(L*=93.6)	1.99	65.1	2.01	63.0	1.62	67.9	1.70	68.4	1.54	71.0	2.09	49.6
下地:黒(L*=4.6)	0.23	2.0	0.15	0.3	0.09	1.7	0.10	0.2	0.05	1.4	0.43	40.8
Δ												

10

20

30

40

【0214】

表 4 を見ると、実施例 8 ~ 12 は、いずれも背景に黒色メディア (L* = 4.6) を配置して測定した L* 値が 63.0 以上であり、優れた白色度を有していることが判明した。この評価において、白色度は、背景に黒色メディアを配置して測定したものであるため、実施例 8 ~ 12 は、背景隠蔽性にも優れていることが判明した。また、実施例 8 ~ 12

50

については、 L^* （表中、 L^* 値の欄に記入した。）が0.2～2.0の範囲であり、極めて良好な背景隠蔽性を有していることが判明した。さらに、実施例8～12については、 OD （表中、 $OD(M)$ 値の欄に記入した。）が0.05～0.23の範囲であり、マゼンダの色が表面に現れにくく、極めて良好な背景隠蔽性を有していることが判明した。

【0215】

これに対して、比較例3は、金属層を有しておらず、 L^* 値が49.6であり、白色度が不足していた。さらに、比較例3では、 L^* が40.8、 OD が0.43となっており、背景隠蔽性も不十分であることが判明した。

【0216】

なお、マゼンダのベタ印刷の代わりに、インクジェット記録装置を用いて標準のイエロー、マゼンダ、シアン、ブラックインクによってフルカラー画像を印刷してから、上記の方法にしたがって、実施例8～13と同様の印刷処理を実施した。その結果、いずれの場合でも背景の透けない不透明層を形成することができた。

【0217】

表5に、記録媒体として透明メディア「SOLN-100（糊付き）（ビクテクノス社製、透明PETフィルム）」を用いた場合の結果を示す。

【0218】

【表5】

記録媒体: SOLN-100	実施例				比較例
	13	14	15	16	4
金属インク組成物種	1	1	1	2	-
金属層形成数	1	2	3	-	0
白色インク組成物種	1	1	1	3	1
白色層形成数	1	1	1	-	1
L^* 値 下地:白($L^*=93.6$)	74.7	79.5	79.3	-	88.7
L^* 値 下地:黒($L^*=4.6$)	73.7	79.5	79.1	57.9	44.7
ΔL^*	1.0	0.0	0.2	-	44.0

【0219】

表5を見ると、実施例13～16は、いずれも背景に黒色メディア（ $L^*=4.6$ ）を配置して測定した L^* 値が57.9以上であり、優れた白色度を有していることが判明した。この評価においては、いずれも白色度は、背景に黒色メディアを配置して測定したものであるため、実施例13～16は、背景隠蔽性にも優れていることが判明した。また、実施例13～15については、 L^* が0.0～1.0の範囲であり、極めて良好な背景隠蔽性を有していることが判明した。

【0220】

これに対して、金属層を有さない比較例4は、 L^* 値が44.7であり、白色度が不足していた。さらに、比較例4では、 L^* が44.0となっており、背景隠蔽性も不十分であることが判明した。

【0221】

表6に、記録媒体として黒色メディア「ViewCal VC901（株式会社桜井製、黒色塩化ビニルシート）」を用いた場合の結果を示す。ここでは記録媒体が不透明であるため、記録物単独で L^* 値を測定した。

【0222】

10

20

30

40

【表 6】

記録媒体: VC-901	実施例										比較例		
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	5	6	7
金属インク組成物種	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	-	-	-
金属層形成数	1	2	3	1	2	3	1	2	3	-	0	0	0
白色インク組成物種	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1
白色層形成数	1	1	1	2	2	2	3	3	3	-	1	2	3
L* 値	80.8	81.2	79.5	81.6	82.8	82.6	82.4	83.4	83.4	63.0	58.6	73.9	79.9

10

20

30

【0223】

40

表 6 を見ると、実施例 17 ~ 26 は、いずれも背景に黒色メディア ($L^* = 4.6$) を配置して測定した L^* 値が 63.0 以上であり、極めて優れた白色度を有していることが判明した。この評価においては、いずれも白色度は、背景に黒色メディアを配置して測定したものであるため、実施例 18 ~ 26 は、背景隠蔽性にも優れていることが判明した。

【0224】

これに対して、金属層を有さない比較例 5 は、 L^* 値が 58.6 であり、金属層が 1 層形成された実施例 18 ~ 20 および不透明層が 1 層形成された実施例 27 に比較して白色度および背景隠蔽性が不足していた。また、金属層を有さず、白色層が 2 層形成された比較例 6 では、 L^* 値が 73.9 となっており、この値は、金属層および白色層が 1 層ずつ形成された実施例 17 および金属層が 1 層、白色層が 2 層形成された実施例 20 に比較し

50

て白色度および背景隠蔽性が不足していた。また、金属層を有さず、白色層が3層形成された比較例7では、L*値が79.9となっており、金属層が2層、白色層が1層形成された実施例18、金属層が1層、白色層が2層形成された実施例20、金属層が1層、白色層が3層形成された実施例23に比較して白色度および背景隠蔽性が不足していた。

【0225】

また、上記のすべての実施例の試料を、新たな記録媒体とし、各不透明層の上に、標準のイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックインクを装填したインクジェットプリンターSP-300V（ローランドDG社製）を用いてフルカラー画像を印刷したところ、背景が透けることもなく高精細で良好な画像を印刷することができた。

【0226】

表7に、各記録媒体に、比較例8～13の結果を示す。各試料の白色度の評価は、上記に準じて行った。

【0227】

【表7】

		比較例					
		8	9	10	11	12	13
記録媒体	L*値						
	SP2	40.3	49.2	43.2	50	42.9	50.9
	SOLN-100	41.1	50.1	41.6	50.2	45.4	52.2
	VC901	44	56.2	42.3	55.4	50.6	59.5

【0228】

表7を見ると、白色インク組成物3および金属インク組成物2を同時に記録媒体上に吐出した比較例8～13の試料のL*値は、各インク組成物を等量混合した不透明インク組成物を用いた実施例7、16、および26のL*値よりも小さかった。このことより、白色インク組成物および金属インク組成物の混合比率を変化させたとしても、また、印刷回数を複数回に増したとしても、印刷前に金属インク組成物および白色インク組成物を混合した不透明インク組成物を使用した方が、白色度に優れていることが判明した。

【0229】

以上の結果より、各実施例の試料は、記録媒体上に裏面が透けにくく、白色度の良好な不透明層を有していることが判明した。

【0230】

本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、さらに種々の変形が可能である。たとえば、本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（たとえば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

【手続補正書】

【提出日】平成21年1月22日(2009.1.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0223

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0223】

表6を見ると、実施例17～26は、いずれも背景に黒色メディア(L* = 4.6)を配置して測定したL*値が63.0以上であり、極めて優れた白色度を有していることが判明した。この評価においては、いずれも白色度は、背景に黒色メディアを配置して測定

10

20

30

40

したものであるため、実施例 1 7 ~ 2 6 は、背景隠蔽性にも優れていることが判明した。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 2 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 2 4】

これに対して、金属層を有さない比較例 5 は、 L^* 値が 58.6 であり、金属層が少なくとも 1 層形成された実施例 1 7 ~ 2 5 および不透明層が 1 層形成された実施例 2 6 に比較して白色度および背景隠蔽性が不足していた。また、金属層を有さず、白色層が 2 層形成された比較例 6 では、 L^* 値が 73.9 となっており、この値は、金属層および白色層が 1 層ずつ形成された実施例 1 7 および金属層が 1 層、白色層が 2 層形成された実施例 2 0 に比較して白色度および背景隠蔽性が不足していた。また、金属層を有さず、白色層が 3 層形成された比較例 7 では、 L^* 値が 79.9 となっており、金属層が 2 層、白色層が 1 層形成された実施例 1 8、金属層が 1 層、白色層が 2 層形成された実施例 2 0、金属層が 1 層、白色層が 3 層形成された実施例 2 3 に比較して白色度および背景隠蔽性が不足していた。

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 中根 博紀
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 中澤 千代茂
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 竹本 清彦
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

Fターム(参考) 2C056 EA04 EE18 FC01 FC06
2H186 AA04 AA05 AA15 BA08 DA09 DA10 FA07 FA13 FA18 FB11
FB15 FB18 FB22 FB24 FB29 FB30 FB48 FB56
4J039 AB02 AB08 AD03 AD05 AD06 AD07 AD08 AD09 AD10 AE04
AE05 AE06 AE08 BA06 BA13 BC07 BC08 BC12 BC13 BC14
BC15 BC16 BC18 BC20 BC21 BC22 BC23 BC29 BC31 BC57
BD03 BE01 BE12 BE22 BE24 EA33 FA02 GA24