

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7048616号

(P7048616)

(45)発行日 令和4年4月5日(2022.4.5)

(24)登録日 令和4年3月28日(2022.3.28)

(51)国際特許分類

C 0 9 D 11/101 (2014.01)

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

F I

C 0 9 D 11/101

B 4 1 M 5/00 1 2 0

B 4 1 M 5/00 1 0 0

請求項の数 11 (全66頁)

(21)出願番号	特願2019-532418(P2019-532418)	(73)特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86)(22)出願日	平成30年6月5日(2018.6.5)	(74)代理人	110001519 特許業務法人太陽国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/021547	(72)発明者	小山 一郎 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(87)国際公開番号	WO2019/021639	(72)発明者	鈴木 昭太 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(87)国際公開日	平成31年1月31日(2019.1.31)	審査官	井上 恵理
審査請求日	令和2年1月7日(2020.1.7)		
(31)優先権主張番号	特願2017-144936(P2017-144936)		
(32)優先日	平成29年7月26日(2017.7.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インク組成物及びその製造方法、並びに画像形成方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

水と、

ウレタン基及びウレア基の少なくとも一方を有するポリマーを含む粒子と、

を含有し、かつ、

水素結合性基を有するゲル化剤を含有し、

前記ゲル化剤が、前記粒子に含まれており、

前記ゲル化剤が、ヒドロゲル化剤及び両親媒性ゲル化剤の少なくとも一方であり、

前記ヒドロゲル化剤が、多糖類、タンパク質、前記水素結合性基を有するアクリル樹脂、

前記水素結合性基を有するビニル樹脂、及びポリオキシアルキレン樹脂からなる群から

選択される少なくとも1種であり、ヘリックス形成又は水素結合によってヒドロゲルを形成し、

前記両親媒性ゲル化剤が、アミド基、ウレア基、及びウレタン基からなる群から選択さ

れる少なくとも1種である前記水素結合性基と、炭素数10以上の直鎖のアルキル基及び

炭素数10以上の直鎖のアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1種である疎

水性基と、を有する

インク組成物。

## 【請求項2】

前記ヒドロゲル化剤における前記水素結合性基が、ヒドロキシ基、エーテル基、ポリオキ

シアルキレン基、エステル基、アミド基、ウレア基、及びウレタン基からなる群から選択

される少なくとも1種である請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】

前記ゲル化剤が、前記ヒドロゲル化剤を含み、  
前記ヒドロゲル化剤が、アガロース、アガロペクチン、アミロース、アミロペクチン、アラビアゴム、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カードラン、カラギーナン、寒天、キサントガム、クインシード、ケラタン硫酸、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ローカストビーンガム、デキストリン、シクロデキストリン、ゼラチン、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリビニルアルコール、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロック共重合体、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールブロック共重合体、及び、ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロック共重合体からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1又は請求項2に記載のインク組成物。

10

【請求項4】

前記ゲル化剤が、前記ヒドロゲル化剤を含み、  
前記ヒドロゲル化剤が、アガロース、アガロペクチン、アミロース、アミロペクチン、カードラン、カラギーナン、寒天、及びゼラチンからなる群から選択される少なくとも1種である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のインク組成物。

【請求項5】

前記ゲル化剤が、前記ヒドロゲル化剤を含み、  
前記ヒドロゲル化剤のゲル化点が100以下である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のインク組成物。

20

【請求項6】

前記ゲル化剤が、前記両親媒性ゲル化剤を含み、  
前記両親媒性ゲル化剤が有する前記水素結合性基が、ウレア基及びウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載のインク組成物。

【請求項7】

前記ゲル化剤が、前記両親媒性ゲル化剤を含み、  
前記両親媒性ゲル化剤の分子量が、2000未満である請求項1又は請求項6のいずれか1項に記載のインク組成物。

30

【請求項8】

前記ゲル化剤の含有量が、前記粒子の全固形分量に対し、0.1質量%～2.5質量%である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のインク組成物。

【請求項9】

前記粒子が、重合性基を有する請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のインク組成物。

【請求項10】

請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のインク組成物を製造する方法であって、有機溶媒、前記ゲル化剤、及び前記ポリマーを含む油相成分、又は、有機溶媒、前記ゲル化剤、及び3官能以上のイソシアネート化合物を含む油相成分と、水を含む水相成分と、を混合し、乳化させることにより、前記粒子を形成する工程を有するインク組成物の製造方法。

40

【請求項11】

基材上に、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のインク組成物を付与することによりインク膜を形成する工程と、  
前記インク膜を加熱する工程と、  
を含む画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本開示は、インク組成物及びその製造方法、並びに画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタン、ポリウレア等のポリマーと、水と、を含むインク組成物が知られている。例えば、少なくとも1種の光重合開始剤と、コアを取り囲む架橋ポリマーからなるシェルから構成されるカプセルと、を含み、コアがUV硬化性化合物を含む水性UVインクジェットインクが開示されている（例えば、国際公開第2015/158748号参照）。この国際公開第2015/158748号の段落0081には、シェルは、ポリウレタン、ポリウレア、又はこれらの組み合わせからなることが好ましいことが記載されている。

【0003】

一方、水を含むインク組成物以外のインク組成物に関し、ゲル化剤を用いる技術が検討されている。

例えば、インク液滴をインクダクトから噴射する印刷装置で使用可能であり、液状インクと可逆的に架橋する物質を含有する可融性インク用インク組成物であって、上記物質がゲル化剤を含む可融性インク用インク組成物が知られている（例えば、特開2013-7039号公報参照）。この特開2013-7039号公報の要約書には、「被印刷体に転写されたインク液滴が冷却プロセス中にゲルに転移すると、溶融したインク液滴の粘度は著しく増加し、液滴は比較的固定する。こうして、インク液滴は無制御に紙に流入できなくなる。その結果、この種のインクは多孔質被印刷体と平滑被印刷体の両者に利用できる。更に、これらのインクは印刷後に被印刷体を熱後処理する印刷装置でも利用できることが判明した。」と記載されている。

また、筆記に際して滑らかに筆記でき、かつ、下向きでの耐インキ漏れ性能にも優れたボールペン用油性顔料インキとして、顔料15~40質量%と、有機溶剤35~80質量%と、樹脂2~30質量%とから少なくともなり、インキ粘度が1,500~4,000 mPa・sの範囲で、更にはインキ中にゲル状粒子を含有し、このゲル状粒子が、30µm以下であると共に、5µm以上の粒子を含むボールペン用油性インキ組成物が知られている（例えば、特開2005-336411号公報参照）。この特開2005-336411号公報には、このボールペン用油性顔料インキの製造方法として、予めゲル化剤を単一溶剤と混合しゲル溶液を作成してから、別に予め混合しておいた他の成分と混合して均一に分散する製造方法が記載されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、水と、ウレタン基及びウレア基の少なくとも一方を有するポリマーを含む粒子と、を含有するインク組成物（例えば、国際公開第2015/158748号に記載のインク組成物）を用いて形成された画像に対し、引っ掻き耐性をより向上させることが求められる場合がある。

【0005】

本開示の課題は、引っ掻き耐性に優れた画像を形成できるインク組成物及びその製造方法、並びに、このインク組成物を用いた画像形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するための具体的手段は以下の態様を含む。

<1> 水と、

ウレタン基及びウレア基の少なくとも一方を有するポリマーを含む粒子と、

を含有し、かつ、

水素結合性基を有するゲル化剤を含有するインク組成物。

<2> 水素結合性基が、ヒドロキシ基、エーテル基、ポリオキシアルキレン基、エステル基、アミド基、ウレア基、及びウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種である<1>に記載のインク組成物。

10

20

30

40

50

< 3 > ゲル化剤が、ヒドロゲル化剤及び両親媒性ゲル化剤の少なくとも一方であり、ヒドロゲル化剤が、多糖類、タンパク質、水素結合性基を有するアクリル樹脂、水素結合性基を有するビニル樹脂、及びポリオキシアルキレン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であり、

両親媒性ゲル化剤が、エステル基、アミド基、ウレア基、及びウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種である水素結合性基と、直鎖のアルキル基及び直鎖のアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1種である疎水性基と、を有する< 2 >に記載のインク組成物。

< 4 > ゲル化剤が、ヒドロゲル化剤を含み、

ヒドロゲル化剤が、アガロース、アガロペクチン、アミロース、アミロペクチン、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カードラン、カラギーナン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルデンプン、寒天、キサンタンガム、グアーガム、クインシード、グルコマンナン、ケラタン硫酸、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ペクチン、メチルデンプン、ローカストビーンガム、デキストリン、シクロデキストリン、ゼラチン、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリビニルアルコール、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロック共重合体、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールブロック共重合体、及び、ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロック共重合体からなる群から選択される少なくとも1種である< 3 >に記載のインク組成物。

< 5 > ゲル化剤が、ヒドロゲル化剤を含み、

ヒドロゲル化剤が、ヘリックス形成又は水素結合によってヒドロゲルを形成する< 3 >又は< 4 >に記載のインク組成物。

< 6 > ゲル化剤が、ヒドロゲル化剤を含み、

ヒドロゲル化剤が、アガロース、アガロペクチン、アミロース、アミロペクチン、カードラン、カラギーナン、寒天、及びゼラチンからなる群から選択される少なくとも1種である< 3 > ~ < 5 >のいずれか1つに記載のインク組成物。

< 7 > ゲル化剤が、ヒドロゲル化剤を含み、

ヒドロゲル化剤のゲル化点が100以下である< 3 > ~ < 6 >のいずれか1つに記載のインク組成物。

< 8 > ゲル化剤が、両親媒性ゲル化剤を含み、

両親媒性ゲル化剤が有する水素結合性基が、アミド基、ウレア基、及びウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種であり、

両親媒性ゲル化剤が有する疎水性基が、炭素数10以上の直鎖のアルキル基及び炭素数10以上の直鎖のアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1種である< 3 >に記載のインク組成物。

< 9 > ゲル化剤が、両親媒性ゲル化剤を含み、

両親媒性ゲル化剤が有する水素結合性基が、ウレア基及びウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種である< 3 >又は< 8 >に記載のインク組成物。

< 10 > ゲル化剤が、両親媒性ゲル化剤を含み、

両親媒性ゲル化剤の分子量が、2000未満である< 3 >、< 8 >、及び< 9 >のいずれか1つに記載のインク組成物。

< 11 > ゲル化剤が、粒子に含まれている< 1 > ~ < 10 >のいずれか1つに記載のインク組成物。

< 12 > ゲル化剤の含有量が、粒子の全固形分量に対し、0.1質量% ~ 2.5質量%である< 1 > ~ < 11 >のいずれか1つに記載のインク組成物。

< 13 > 粒子が、重合性基を有する< 1 > ~ < 12 >のいずれか1つに記載のインク組成物。

10

20

30

40

50

< 1 4 > < 1 > ~ < 1 3 > のいずれか 1 つに記載のインク組成物を製造する方法であつて、

有機溶媒、ゲル化剤、及びポリマーを含む油相成分、又は、有機溶媒、ゲル化剤、及び 3 官能以上のイソシアネート化合物を含む油相成分と、水を含む水相成分と、を混合し、乳化させることにより、粒子を形成する工程を有するインク組成物の製造方法。

< 1 5 > 基材上に、< 1 > ~ < 1 3 > のいずれか 1 つに記載のインク組成物を付与することによりインク膜を形成する工程と、

インク膜を加熱する工程と、

を含む画像形成方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本開示によれば、引っ掻き耐性に優れた画像を形成できるインク組成物及びその製造方法、並びに、このインク組成物を用いた画像形成方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 8 】

【図 1】実施例における画像の精細さの評価に用いた文字画像を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

本明細書において、「~」を用いて示された数値範囲は、「~」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本明細書において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよく、また、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本明細書において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書において、化学式中の「\*」は、結合位置を表す。

【 0 0 1 0 】

本明細書において、「画像」とは、インクによって形成されたインク膜全般を意味する。「画像」の概念には、パターン画像（例えば、文字、記号、又は図形）だけでなく、ベタ画像も包含される。

本明細書において、「光」は、線、線、電子線、紫外線、可視光線等の活性エネルギー線を包含する概念である。

本明細書では、紫外線を、「UV (Ultra Violet) 光」ということがある。

本明細書では、LED (Light Emitting Diode) 光源から生じた光を、「LED 光」ということがある。

本明細書において、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸及びメタクリル酸の両方を包含する概念であり、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの両方を包含する概念であり、「(メタ)アクリロイル基」は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の両方を包含する概念である。

本明細書において、エーテル基、ポリオキシアルキレン基、エステル基、アミド基、ウレア基、及びウレタン基は、それぞれ、エーテル結合、ポリオキシアルキレン結合、エステル結合、アミド結合、ウレア結合、及びウレタン結合を意味する。

【 0 0 1 1 】

〔インク組成物〕

本開示のインク組成物（以下、単に「インク」ともいう）は、水と、ウレタン基及びウレア基の少なくとも一方を有するポリマー（以下、「特定ポリマー」ともいう）を含む粒子（以下、「特定粒子」ともいう）と、を含有し、かつ、水素結合性基を有するゲル化剤（

10

20

30

40

50

以下、「特定ゲル化剤」ともいう)を含有する。

本開示のインクにおいて、水素結合性基を有するゲル化剤は、特定粒子に含まれていてもよいし、含まれていなくてもよい。

本開示のインクは、言い換えれば、水と、特定粒子と、特定粒子に含まれている特定ゲル化剤及び特定粒子に含まれていない特定ゲル化剤の少なくとも一方と、を含有する。

ここで、特定ゲル化剤が特定粒子に含まれているとの概念には、特定ゲル化剤が特定粒子の内部に存在している態様、及び、特定ゲル化剤が特定粒子の表面部分に存在している態様の両方が包含される。

また、特定ゲル化剤が特定粒子に含まれていないとは、特定ゲル化剤が特定粒子の外部に存在していることを意味する。

特定ゲル化剤が特定粒子に含まれている場合には、特定ゲル化剤は、特定粒子の構成要素のうちの一つとなる。当然のことながら、特定ゲル化剤が特定粒子に含まれていない場合には、特定ゲル化剤は、特定粒子の構成要素ではない。

#### 【0012】

本明細書では、特定ゲル化剤が特定粒子に含まれている態様を「内添」と称することがあり、特定ゲル化剤が特定粒子に含まれていない態様を「外添」と称することがある。

#### 【0013】

本開示のインクによれば、引っ掻き耐性に優れた画像を形成できる。

かかる効果が奏される理由については、以下のように推測されるが、本開示のインクは以下の理由によって限定されることはない。

本開示のインクを基材上に付与して形成されたインク膜中では、特定ゲル化剤が有する水素結合性基と、特定ポリマーが有するウレタン基及びウレア基の少なくとも一方と、が相互作用(即ち、水素結合)することにより、擬似架橋構造が形成されると考えられる。擬似架橋構造は、インク膜を加熱する前、インク膜の加熱中、及びインク膜を加熱した後の少なくとも1つの時において、形成され得る。

一方、インク膜を加熱した場合、特定ゲル化剤が持つゲル化機能により、インク膜がゲル化(即ち、増粘)すると考えられる。

従って、基材上に本開示のインクを付与してインク膜を形成し、このインク膜を加熱した場合(加熱された基材に本開示のインクを付与してインク膜を形成する場合を含む。以下同じ。)には、上述した擬似架橋構造の形成と上述したインク膜のゲル化とが相まって、インク膜の強度が効果的に高められると考えられる。その結果、インク膜(即ち、画像)の引っ掻き耐性が向上すると考えられる。

#### 【0014】

また、本開示のインクによれば、精細さに優れた画像を形成できる。

この理由は、基材上に本開示のインクによる複数のインク滴を形成し、これら複数のインク滴を加熱することにより精細な画像を形成した場合(加熱された基材に本開示のインクによる複数のインク滴を形成して画像を形成する場合を含む)、上述した擬似架橋構造と上述したインク膜のゲル化とが相まって、基材上におけるインク滴同士の合一が抑制され、その結果、画像の精細さを維持できるためと考えられる。

なお、ここでいうインク滴は、インク膜の一態様である。

#### 【0015】

ところで、一般に、液体成分として水を含有するインクを用いて形成された画像は、液体成分として重合性モノマー及び/又は有機溶媒を含有するインクを用いて形成された画像と比較して、画像から液体成分を除去しにくい傾向があるため、画像の強度(即ち、画像の引っ掻き耐性)及び画像の精細さに対して不利である傾向がある。

しかし、上述のとおり、本開示のインクは、液体成分として水を含有するインクでありながら、引っ掻き耐性及び精細さに優れた画像を形成できる。

#### 【0016】

以下、本開示のインクに含まれ得る各成分について説明する。

#### 【0017】

10

20

30

40

50

< 特定ゲル化剤 >

本開示のインクは、特定ゲル化剤（即ち、水素結合性基を有するゲル化剤）を含有する。本開示のインクに含有される特定ゲル化剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0018】

特定ゲル化剤が有する水素結合性基は、特定ポリマーが有するウレタン基及びウレア基の少なくとも一方に対して水素結合によって相互作用する基であればよく、特に制限されない。

水素結合性基としては、例えば、ヒドロキシ基、エーテル基、ポリオキシアルキレン基、エステル基、アミド基、ウレア基、ウレタン基等が挙げられる。

特定ゲル化剤が有する水素結合性基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0019】

特定ゲル化剤は、インクによって形成される画像の引っ掻き耐性をより向上させる観点から、ヒドロゲル化剤及び両親媒性ゲル化剤の少なくとも一方であることが好ましい。

ヒドロゲル化剤は、多糖類、タンパク質、水素結合性基を有するアクリル樹脂、水素結合性基を有するビニル樹脂、及びポリオキシアルキレン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

両親媒性ゲル化剤は、エステル基、アミド基、ウレア基、及びウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種である水素結合性基と、直鎖のアルキル基及び直鎖のアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1種である疎水性基と、を有することが好ましい。

【0020】

ヒドロゲル化剤は、インク膜を加熱した場合に、水を取り込んだゲル（即ち、ヒドロゲル）を形成する機能を発揮する。

一方、両親媒性ゲル化剤も、インク膜を加熱した場合に、ゲルを形成する機能を発揮する。両親媒性ゲル化剤によるゲルは、インク膜を加熱することによってインク膜中から水分の少なくとも一部が蒸発した場合に、両親媒性ゲル化剤同士の水溶性基が接近し、親媒性ゲル化剤同士が凝集することによって形成されると考えられる。

特定ゲル化剤としてのヒドロゲル化剤によるゲル化（即ち、ヒドロゲル化）、及び、特定ゲル化剤としての両親媒性ゲル化剤によるゲル化のいずれの場合においても、これらのゲル化と、前述の擬似架橋構造と、が相まってインク膜の強度が効果的に高められ、その結果、インク膜の引っ掻き耐性が向上する。

【0021】

（ヒドロゲル化剤）

特定ゲル化剤のうち、ヒドロゲル化剤としては、インクによって形成される画像の引っ掻き耐性をより向上させる観点から、

多糖類、タンパク質、水素結合性基を有するアクリル樹脂、水素結合性基を有するビニル樹脂、及びポリオキシアルキレン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、

アガロース、アガロペクチン、アミロース、アミロペクチン、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カードラン、カラギーナン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルデンプン、寒天、キサントガム、グアーガム、クインシード、グルコマンナン、ケラタン硫酸、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ペクチン、メチルデンプン、ローカストビーンガム、デキストリン、シクロデキストリン、ゼラチン、ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）、ポリビニルアルコール、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロック共重合体、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコ

10

20

30

40

50

ールブロック共重合体、及び、ポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコールブロック共重合体からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましい。

【0022】

ヒドロゲル化剤のゲル化点としては、水を含むインクである本開示のインクにおいて、ゲル化の機能が効果的に発揮される観点から、100以下が好ましく、80以下がより好ましい。

ヒドロゲル化剤のゲル化点としては、0以上が好ましく、10以上がより好ましく、20以上がより好ましい。

【0023】

本明細書において、ゲル化点は、以下の方法によって求められた温度を意味する。

ヒドロゲル化剤を水に溶解又は懸濁させて水溶液又は水懸濁液とした場合の比粘度を、種々の温度条件下で測定し、温度と比粘度との関係を示すグラフを作成する。得られたグラフにおいて、比粘度が急激に増加する温度を、ゲル化点とする。

ここで、比粘度は、下記式(1)によって求められた値である。

$$s_p = (s - s_w) / s_w \quad \dots \text{式(1)}$$

式(1)において、 $s$ は、ヒドロゲル化剤を水に溶解又は懸濁させた水溶液又は水懸濁液の粘度を示し、 $s_w$ は、水の粘度を示す。

【0024】

ヒドロゲル化剤の重量平均分子量(Mw)には特に制限はない。

ヒドロゲル化剤の重量平均分子量(Mw)は、例えば、1,000~100,000,000,000、好ましくは5,000~10,000,000,000、更に好ましくは10,000~100,000,000である。

【0025】

本明細書において、重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、それぞれ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定された値を意味する。但し、分子量が小さいためにGPCでは正確なMwを測定できない化合物については、化合物の化学構造から求められる分子量を、その化合物のMwとして採用する。Mnについても同様とする。

本明細書において、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による測定は、測定装置として、HLC(登録商標)-8020GPC(東ソー(株))を用い、カラムとして、TSKgel(登録商標)Super Multipore HZ-H(4.6mm ID x 15cm, 東ソー(株))を3本用い、溶離液として、THF(テトラヒドロフラン)を用いることができる。また、測定条件としては、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10µl、及び測定温度を40とし、示差屈折率(RI)検出器を用いて行う。

検量線は、東ソー(株)の「標準試料TSK standard, polystyrene」:「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、及び「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

【0026】

ヒドロゲル化剤としての多糖類は、水素結合性基として、ヒドロキシ基及びエーテル基の少なくとも一方を有する。多糖類は、その他の水素結合性基を有していてもよい。多糖類における水素結合性基は、1種のみであっても2種以上であってもよい。

多糖類としては、アガロース、アガロペクチン、アミロース、アミロペクチン、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カードラン、カラギーナン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルデンプン、寒天、キサンタンガム、グアーガム、クインシード、グルコマンナン、ケラタン硫酸、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ペクチン、メチルデンプン、ローカストビーンガ

10

20

30

40

50



ム、デキストリン、シクロデキストリン等が挙げられる。

【0027】

多糖類の重量平均分子量 (Mw) には特に制限はない。

多糖類の重量平均分子量 (Mw) は、例えば、1,000 ~ 100,000,000、好ましくは5,000 ~ 10,000,000、更に好ましくは10,000 ~ 100,000である。

【0028】

ヒドロゲル化剤としてのタンパク質は、水素結合性基として、アミド基を有する。タンパク質は、その他の水素結合性基を有していてもよい。タンパク質における水素結合性基は、1種のみであっても2種以上であってもよい。

10

タンパク質としては、ゼラチンが挙げられる。

【0029】

タンパク質の重量平均分子量 (Mw) には特に制限はない。

タンパク質の重量平均分子量 (Mw) は、例えば、1,000 ~ 100,000,000、好ましくは5,000 ~ 10,000,000、更に好ましくは10,000 ~ 100,000である。

【0030】

ヒドロゲル化剤としての水素結合性基を有するアクリル樹脂において、水素結合性基としては、例えば、ヒドロキシ基、エーテル基、ポリオキシアルキレン基、エステル基、アミド基、ウレア基、ウレタン基等が挙げられ、アミド基が好ましい。

20

水素結合性基を有するアクリル樹脂における水素結合性基は、1種のみであっても2種以上であってもよい。

水素結合性基を有するアクリル樹脂としては、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)が挙げられる。

【0031】

水素結合性基を有するアクリル樹脂の重量平均分子量 (Mw) には特に制限はない。

水素結合性基を有するアクリル樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、例えば、1,000 ~ 500,000、好ましくは5,000 ~ 100,000、更に好ましくは10,000 ~ 50,000である。

【0032】

30

ヒドロゲル化剤としての水素結合性基を有するビニル樹脂において、水素結合性基としては、例えば、ヒドロキシ基、エーテル基、ポリオキシアルキレン基、エステル基、アミド基、ウレア基、ウレタン基等が挙げられ、ヒドロキシ基が好ましい。

水素結合性基を有するビニル樹脂における水素結合性基は、1種のみであっても2種以上であってもよい。

水素結合性基を有するビニル樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリメチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0033】

水素結合性基を有するビニル樹脂の重量平均分子量 (Mw) には特に制限はない。

水素結合性基を有するビニル樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、例えば、1,000 ~ 500,000、好ましくは5,000 ~ 100,000、更に好ましくは10,000 ~ 50,000である。

40

【0034】

ヒドロゲル化剤としてのポリオキシアルキレン樹脂は、水素結合性基として、ポリオキシアルキレン基を有する。ポリオキシアルキレン樹脂は、その他の水素結合性基を有していてもよい。ポリオキシアルキレン樹脂における水素結合性基は、1種のみであっても2種以上であってもよい。

ポリオキシアルキレン樹脂としては、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロック共重合体、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールブ

50

ロック共重合体、ポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコールブロック共重合体、等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

ポリオキシアルキレン樹脂の重量平均分子量 ( M w ) には特に制限はない。

ポリオキシアルキレン樹脂の重量平均分子量 ( M w ) は、例えば、5 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0、好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0、更に好ましくは 2 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 である。

【 0 0 3 6 】

ヒドロゲル化剤は、前述のとおり、インク膜を加熱した場合に、水を取り込んだゲル ( 即ち、ヒドロゲル ) を形成する機能を発揮する。

ヒドロゲル化剤によるヒドロゲル化の詳細な機構は、ヒドロゲル化剤の種類によって異なる。

ヒドロゲル化の機構によってヒドロゲル化剤を分類すると、ヘリックス形成によってヒドロゲルを形成するヒドロゲル化剤、水素結合によってヒドロゲルを形成するヒドロゲル化剤、疎水性相互作用によってヒドロゲルを形成するヒドロゲル化剤、イオン結合又は配位結合等によってヒドロゲルを形成するヒドロゲル化剤、等に分類される。

【 0 0 3 7 】

ヘリックス形成によってヒドロゲルを形成するヒドロゲル化剤としては、アガロース、アガロペクチン、アミロース、アミロペクチン、カードラン、カラギーナン、寒天、ゼラチン、等が挙げられる。

水素結合によってヒドロゲルを形成するヒドロゲル化剤としては、アラビアゴム、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、キサンタンガム、クインシード、ケラタン硫酸、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリ ( N - イソプロピルアクリルアミド )、ポリビニルアルコール、ポリメチルビニルエーテル、ローカストビーンガム、等が挙げられる。

疎水性相互作用によってヒドロゲルを形成するヒドロゲル化剤としては、メチルセルロース、メチルデンブ、等が挙げられる。

イオン結合又は配位結合等によってヒドロゲルを形成するヒドロゲル化剤としては、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルデンブ、グアーガム、グルコマンナン、ペクチン、等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

ヒドロゲル化剤としては、インクによって形成される画像の引っ掻き耐性をより向上させる観点から、ヘリックス形成又は水素結合によってヒドロゲルを形成するヒドロゲル化剤が好ましく、ヘリックス形成によってヒドロゲルを形成するヒドロゲル化剤がより好ましい。

【 0 0 3 9 】

ヒドロゲル化剤としては、インクによって形成される画像の引っ掻き耐性をより向上させる観点から、アガロース、アガロペクチン、アミロース、アミロペクチン、カードラン、カラギーナン、寒天、及びゼラチンからなる群から選択される少なくとも 1 種が特に好ましい。

【 0 0 4 0 】

( 両親媒性ゲル化剤 )

特定ゲル化剤のうち、両親媒性ゲル化剤としては、インクによって形成される画像の引っ掻き耐性をより向上させる観点から、エステル基、アミド基、ウレア基、及びウレタン基からなる群から選択される少なくとも 1 種である水素結合性基と、直鎖のアルキル基及び直鎖のアルキレン基からなる群から選択される少なくとも 1 種である疎水性基と、を有する両親媒性ゲル化剤が好ましい。

【 0 0 4 1 】

両親媒性ゲル化剤における水素結合性基は、インクによって形成される画像の引っ掻き耐

10

20

30

40

50

性をより向上させる観点から、アミド基、ウレア基、及びウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、ウレア基及びウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種であることが特に好ましい。

#### 【0042】

両親媒性ゲル化剤が有する疎水性基は、インクによって形成される画像の引っ掻き耐性をより向上させる観点から、炭素数10以上の直鎖のアルキル基及び炭素数10以上の直鎖のアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

ここで、「両親媒性ゲル化剤が有する疎水性基が炭素数10以上の直鎖のアルキル基及び炭素数10以上の直鎖のアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1種である」とは、言うまでもないが、両親媒性ゲル化剤が、炭素数10以上の直鎖のアルキル基及び炭素数10以上の直鎖のアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1種と、炭素数9未満の直鎖のアルキル基及び炭素数9未満の直鎖のアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1種と、を有する場合も包含する。

直鎖のアルキル基の炭素数は、より好ましくは15以上であり、特に好ましくは18以上である。

直鎖のアルキル基の炭素数の上限には特に制限はない。直鎖のアルキル基の炭素数の上限は、例えば30であり、好ましくは25である。

直鎖のアルキレン基の炭素数は、より好ましくは15以上であり、特に好ましくは18以上である。

直鎖のアルキレン基の炭素数の上限には特に制限はない。直鎖のアルキレン基の炭素数の上限は、例えば30であり、好ましくは25である。

#### 【0043】

両親媒性ゲル化剤の分子量には特に制限はない。

両親媒性ゲル化剤の分子量は、好ましくは2000未満であり、より好ましくは1500以下であり、特に好ましくは1100以下である。

両親媒性ゲル化剤の分子量は、好ましくは300以上であり、より好ましくは400以上であり、特に好ましくは500以上である。

#### 【0044】

また、両親媒性ゲル化剤は、インク膜中においてゲル化機能がより効果的に発揮される観点から、室温(25℃)で固体であることが好ましい。

かかる観点から、両親媒性ゲル化剤の融点は、好ましくは40℃以上であり、より好ましくは60℃以上であり、更に好ましくは80℃以上であり、特に好ましくは100℃以上である。

また、両親媒性ゲル化剤の融点の上限は、両親媒性ゲル化剤の製造適性の観点から、200℃以下であることが好ましい。

#### 【0045】

両親媒性ゲル化剤の具体例については、後述の実施例におけるgel-01~gel-09が挙げられる。

後述の実施例におけるgel-01~gel-09以外にも、以下の化合物も挙げられる。各化合物には、分子量(MW)及び融点(mp)を併記する。

#### 【0046】

10

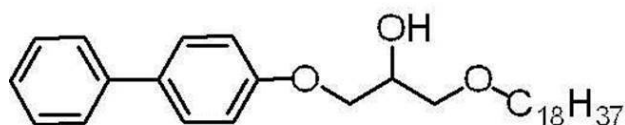
20

30

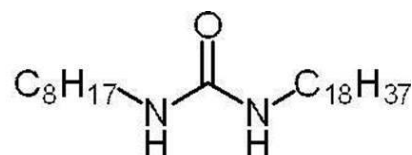
40

50

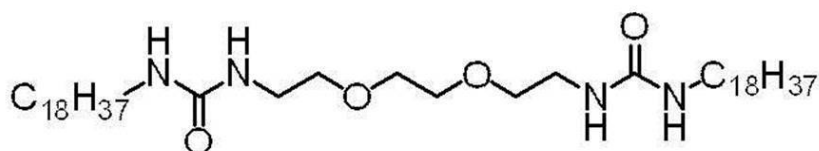
## 【化1】



MW=497, mp=101°C



MW=425, mp=100°C



MW=739, mp=134°C

## 【0047】

両親媒性ゲル化剤は、

長鎖アルキルイソシアネートと、ポリアルキレンジオール又はポリアルキレンジアミンと、を反応させて合成する方法；

アルキレンジイソシアネートと、長鎖アルキルアルコール又は長鎖アルキルアミンと、を反応させて合成する方法；

長鎖アルキレンジカルボン酸クロライドと、アルコール又はアミンと、を反応させて合成する方法；

等、一般的な合成方法によって合成できる。

## 【0048】

また、両親媒性ゲル化剤としては、特開2013-7039号公報に記載のゲル化剤の中から、エステル基、アミド基、ウレア基、及びウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種である水素結合性基と、直鎖のアルキル基及び直鎖のアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1種である疎水性基と、を有する両親媒性ゲル化剤を選択して用いてもよい。

## 【0049】

特定ゲル化剤は、前述のとおり、特定粒子に含まれていてもよいし（即ち、内添の態様でインクに含有されていてもよいし）、特定粒子に含まれていなくてもよい（即ち、外添の態様でインクに含有されていてもよい）。

特定ゲル化剤は、インクをインクジェットノズルから吐出する場合の吐出安定性（以下、「インクの吐出安定性」ともいう）をより向上させる観点から、特定粒子に含まれていること（即ち、内添の態様でインクに含有されていること）が好ましい。

## 【0050】

本開示において、インク中の特定ゲル化剤の全量に対する、特定粒子に含まれている特定ゲル化剤の量を特定ゲル化剤の内包率（質量％）とした場合、特定ゲル化剤の内包率（質量％）は、インクの吐出安定性の観点から、10質量％以上であることが好ましく、50質量％以上であることがより好ましく、70質量％以上が更に好ましく、80質量％以上が更に好ましく、90質量％以上が更に好ましく、95質量％以上が更に好ましく、97質量％以上が更に好ましく、99質量％以上が特に好ましい。

インクが2種以上の特定ゲル化剤を含む場合、少なくとも1種の特定ゲル化剤の内包率が、上述の好ましい範囲であることが好ましい。

特定ゲル化剤の内包率（質量％）は、以下のようにして求める。

## 【0051】

10

20

30

40

50

- 特定ゲル化剤の内包率（質量％）の測定方法 -

以下の操作を、液温 25 の条件で行う。

以下の操作は、インクが顔料を含有していない場合にはこのインクをそのまま用いて行い、インクが顔料を含有している場合には、まず、遠心分離によってインクから顔料を除去し、顔料が除去されたインクに対して行う。

【 0 0 5 2 】

まず、インクから、同質量の試料を 2 つ（以下、「試料 1 」及び「試料 2 」とする。）採取する。

試料 1 に対し、この試料 1 中の全固形分に対して 1 0 0 質量倍のテトラヒドロフラン（T H F）を加えて混合し、希釈液を調製する。得られた希釈液に対し、8 0 0 0 0 r p m（r o u n d p e r m i n u t e）、4 0 分の条件の遠心分離を施す。遠心分離によって生じた上澄み液（以下、「上澄み液 1」とする。）を採取する。この操作により、試料 1 に含まれていた全ての特定ゲル化剤が、上澄み液 1 中に抽出されると考えられる。採取された上澄み液 1 中に含まれる特定ゲル化剤の質量を、液体クロマトグラフィー（例えば、W a t e r s 社の液体クロマトグラフィー装置）によって測定する。得られた特定ゲル化剤の質量を、「特定ゲル化剤の全量」とする。

また、試料 2 に対し、上記希釈液に施した遠心分離と同じ条件の遠心分離を施す。遠心分離によって生じた上澄み液（以下、「上澄み液 2」とする。）を採取する。この操作により、試料 2 において、マイクロカプセルに内包されていなかった（即ち、遊離していた）特定ゲル化剤が、上澄み液 2 中に抽出されると考えられる。採取された上澄み液 2 中に含まれる特定ゲル化剤の質量を、液体クロマトグラフィー（例えば、W a t e r s 社の液体クロマトグラフィー装置）によって測定する。得られた特定ゲル化剤の質量を、「特定ゲル化剤の遊離量」とする。

上記「特定ゲル化剤の全量」及び上記「特定ゲル化剤の遊離量」に基づき、下記の式に従って、特定ゲル化剤の内包率（質量％）を求める。

特定ゲル化剤の内包率（質量％） =  $\left( \frac{\text{特定ゲル化剤の全量} - \text{特定ゲル化剤の遊離量}}{\text{特定ゲル化剤の全量}} \right) \times 1 0 0$

【 0 0 5 3 】

インクが 2 種以上の特定ゲル化剤を含む場合には、2 種以上の特定ゲル化剤の合計量を「特定ゲル化剤の全量」とし、2 種以上の特定ゲル化剤の遊離量の合計を「特定ゲル化剤の遊離量」として 2 種以上の特定ゲル化剤全体の内包率を求めてもよく、いずれか 1 種の特定ゲル化剤の量を「特定ゲル化剤の全量」とし、上記いずれか 1 種の特定ゲル化剤の遊離量を「特定ゲル化剤の遊離量」として上記いずれか 1 種の特定ゲル化剤の内包率を求めてもよい。

【 0 0 5 4 】

なお、特定ゲル化剤以外の成分（例えば、後述の重合性化合物）の内包率についても、特定ゲル化剤の内包率と同様の方法によって求めることができる。

但し、分子量 1 0 0 0 以上の化合物については、上記の上澄み液 1 及び上澄み液 2 に含まれる化合物の質量を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）によって測定し、それぞれ「化合物の全量」及び「化合物の遊離量」とし、化合物の内包率（質量％）を求める。

G P C の条件については前述のとおりである。

【 0 0 5 5 】

特定ゲル化剤の含有量は、好ましくは、特定粒子の全固形分量に対し、0 . 1 質量％～ 1 0 質量％である。

特定ゲル化剤の含有量が特定粒子の全固形分量に対して 0 . 1 質量％以上であると、画像の引っ掻き耐性がより向上する。画像の引っ掻き耐性を更に向上させる観点から、特定ゲル化剤の含有量は、特定粒子の全固形分量に対し、より好ましくは 0 . 3 質量％以上であり、更に好ましくは 0 . 5 質量％以上であり、特に好ましくは 0 . 7 質量％以上である。特定ゲル化剤の含有量が特定粒子の全固形分量に対して 1 0 質量％以下であると、インク

10

20

30

40

50

の吐出安定性がより向上する。インクの吐出安定性を更に向上させる観点から、特定ゲル化剤の含有量は、特定粒子の全固形分量に対し、より好ましくは5.0質量%以下であり、更に好ましくは2.5質量%以下であり、特に好ましくは2.0質量%以下である。

【0056】

上述したとおり、インクの吐出安定性をより向上させる観点からみた好ましい態様の一つは、特定ゲル化剤の含有量が、特定粒子の全固形分量に対し、0.1質量%～2.5質量%であることである。

【0057】

本明細書において、特定粒子の全固形分量とは、特定粒子が溶媒を含まない場合には、特定粒子の全量を意味し、特定粒子が溶媒を含む場合には、特定粒子から溶媒を除いた全量を意味する。

10

本明細書において、特定粒子に特定ゲル化剤が含まれている場合には、特定粒子の全固形分量には、特定粒子に含まれている特定ゲル化剤の量も含まれる。

【0058】

特定ゲル化剤の含有量は、好ましくは、インクの全量に対し、0.01質量%～1.5質量%である。

特定ゲル化剤の含有量がインクの全量に対して0.01質量%以上であると、画像の引っ掻き耐性がより向上する。画像の引っ掻き耐性を更に向上させる観点から、特定ゲル化剤の含有量は、インクの全量に対し、より好ましくは0.05質量%以上であり、更に好ましくは0.1質量%以上である。

20

特定ゲル化剤の含有量がインクの全量に対して1.5質量%以下であると、インクの吐出安定性がより向上する。インクの吐出安定性を更に向上させる観点から、特定ゲル化剤の含有量は、インクの全量に対し、より好ましくは0.8質量%以下であり、更に好ましくは0.5質量%以下であり、特に好ましくは0.3質量%以下である。

【0059】

<特定粒子>

特定粒子は、特定ポリマー（即ち、ウレタン基及びウレア基の少なくとも一方を有するポリマー）を含む。

【0060】

（特定ポリマー）

特定粒子は、特定ポリマーを少なくとも1種含む。

特定ポリマーは、ウレタン基及びウレア基の少なくとも一方を有する。

特定ポリマーとしては、架橋構造を有しない線状のポリマー（以下、「特定鎖状ポリマー」ともいう）であってもよいし、架橋構造（例えば、三次元架橋構造）を有するポリマー（以下、「特定架橋ポリマー」ともいう）であってもよい。

鎖状ポリマーは、主鎖中に、脂肪族環、芳香族環、複素環等の環状構造を含んでいてもよい。

特定架橋ポリマーが有し得る三次元架橋構造については、国際公開第2016/052053号に記載の三次元架橋構造を参照してもよい。

【0061】

（特定鎖状ポリマー）

特定鎖状ポリマーとしては、

2官能のイソシアネート化合物からなる群から選択される少なくとも1種と、分子中に2つの活性水素基を有する化合物及び水からなる群から選択される少なくとも1種と、の反応生成物、又は、

2官能のイソシアネート化合物からなる群から選択される少なくとも1種と、分子中に2つの活性水素基を有する化合物及び水からなる群から選択される少なくとも1種と、その他の化合物と、の反応生成物

が好ましい。

【0062】

40

50

本明細書において、活性水素基とは、ヒドロキシ基、1級アミノ基、2級アミノ基、又はチオール基を意味する。

【0063】

分子中に2つの活性水素基を有する化合物としては、ジオール化合物、ジアミン化合物、及びジチオール化合物が挙げられる。

例えば、2官能のイソシアネート化合物とジオール化合物との反応により、ウレタン基が形成される。

また、2官能のイソシアネート化合物とジアミン化合物との反応により、ウレア基が形成される。

また、2官能のイソシアネート化合物と水との反応により、ウレア基が形成される。

10

【0064】

また、上記その他の化合物としては、

後述する重合性基導入用化合物のうち、活性水素基を1つのみ含む化合物、

後述する重合性基を導入したイソシアネート化合物のうち、イソシアネート基を1つのみ含む化合物、

後述する親水性基導入用化合物のうち、活性水素基を1つのみ含む化合物、

後述する親水性基を導入したイソシアネート化合物のうち、イソシアネート基を1つのみ含む化合物、

等が挙げられる。

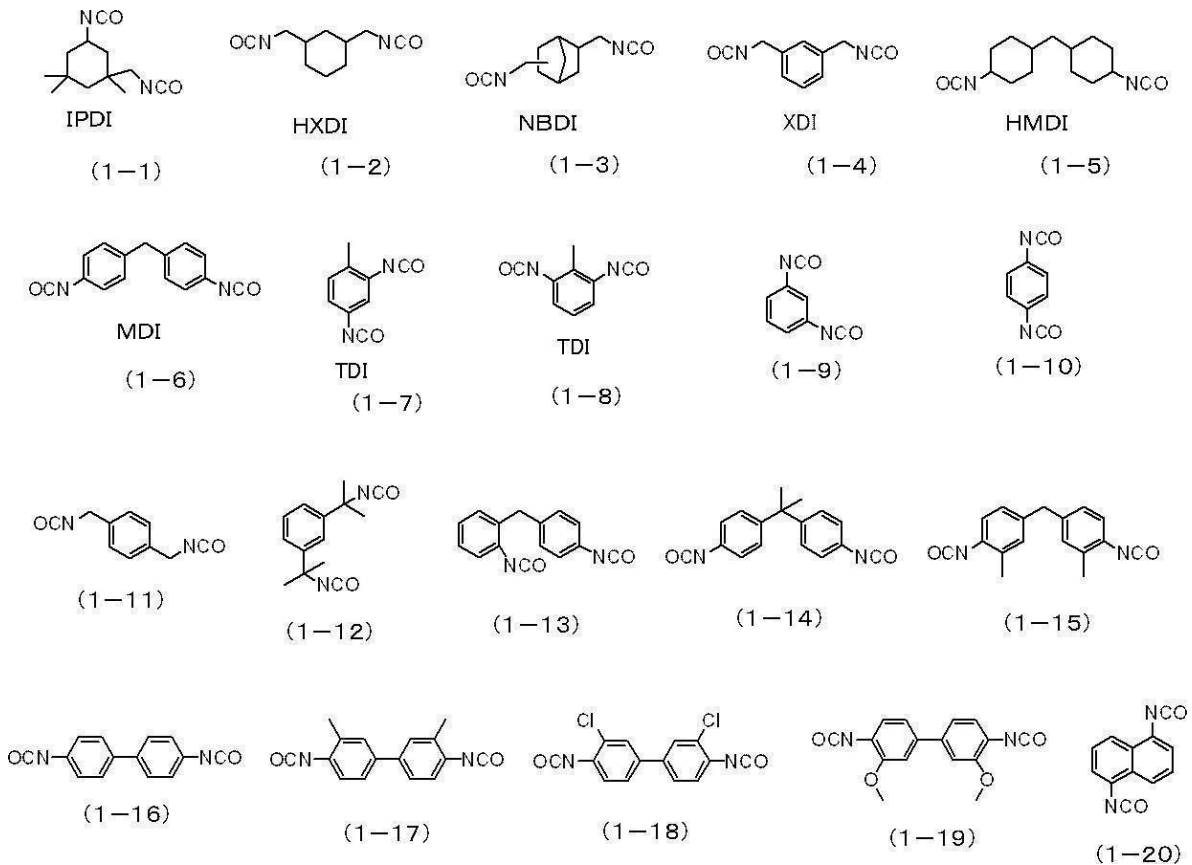
【0065】

20

特定鎖状ポリマーを形成するための2官能のイソシアネート化合物としては、以下の化合物(1-1)~(1-20)が挙げられる。

【0066】

【化2】



30

40

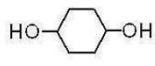
【0067】

特定鎖状ポリマーを形成するための、分子中に2つの活性水素基を有する化合物としては、以下の化合物(2-1)~(2-24)が挙げられる。

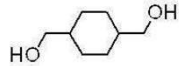
50

【 0 0 6 8 】

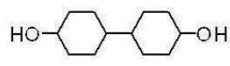
【 化 3 】



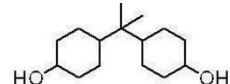
(2-1)



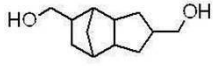
(2-2)



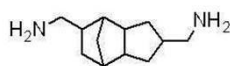
(2-3)



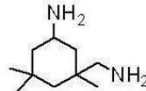
(2-4)



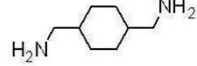
(2-5)



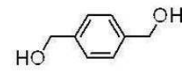
(2-6)



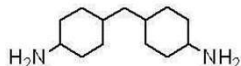
(2-7)



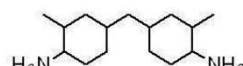
(2-8)



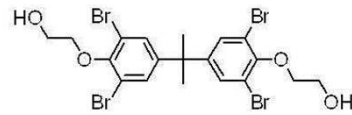
(2-9)



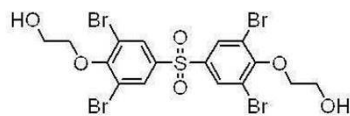
(2-10)



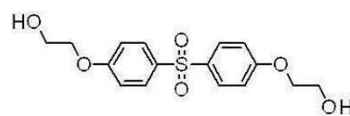
(2-11)



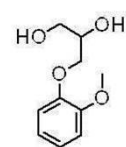
(2-12)



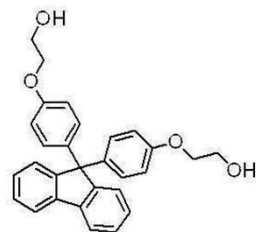
(2-13)



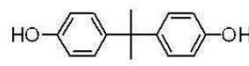
(2-14)



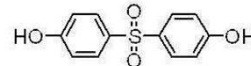
(2-15)



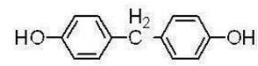
(2-16)



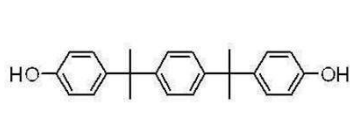
(2-17)



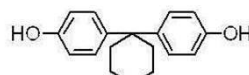
(2-18)



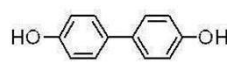
(2-19)



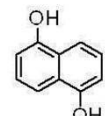
(2-20)



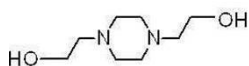
(2-21)



(2-22)



(2-23)



(2-24)

【 0 0 6 9 】

また、特定鎖状ポリマーを形成するための、分子中に2つの活性水素基を有する化合物としては、後述する重合性基導入用化合物のうち、活性水素基を2つ含む化合物、後述する親水性基導入用化合物のうち、活性水素基を2つ含む化合物、等も挙げられる。

【 0 0 7 0 】

( 特定架橋ポリマー )

特定架橋ポリマーとしては、

3官能以上のイソシアネート化合物からなる群から選択される少なくとも1種と、分子中

10

20

30

40

50



に2つ以上の活性水素基を有する化合物及び水からなる群から選択される少なくとも1種と、の反応生成物、又は、

3官能以上のイソシアネート化合物からなる群から選択される少なくとも1種と、分子中に2つ以上の活性水素基を有する化合物及び水からなる群から選択される少なくとも1種と、その他の化合物と、の反応生成物

が好ましい。

【0071】

上記その他の化合物としては、

後述する重合性基導入用化合物のうち、活性水素基を1つのみ含む化合物、

後述する重合性基を導入したイソシアネート化合物のうち、イソシアネート基を1つのみ含む化合物、

10

後述する親水性基導入用化合物のうち、活性水素基を1つのみ含む化合物、

後述する親水性基を導入したイソシアネート化合物のうち、イソシアネート基を1つのみ含む化合物、

等が挙げられる。

【0072】

特定粒子が特定架橋ポリマーを含む場合、特定粒子は、特定架橋ポリマーからなるシェルと、コアと、を含むマイクロカプセル(以下、「MC」)を含むことが好ましい。

【0073】

特定架橋ポリマーを形成するための、分子中に2つ以上の活性水素基を有する化合物としては、上述した特定鎖状ポリマーを形成するための、分子中に2つの活性水素基を有する化合物と同様に、ジオール化合物、ジアミン化合物、及びジチオール化合物が挙げられる。また、特定架橋ポリマーを形成するための、分子中に2つ以上の活性水素基を有する化合物としては、3官能以上のポリオール化合物、3官能以上のポリアミン化合物、及び3官能以上のポリチオール化合物も挙げられる。

20

【0074】

特定架橋ポリマーを形成するための3官能以上のイソシアネート化合物は、2官能のイソシアネート化合物からなる群から選択される少なくとも1種と、分子中に3つ以上の活性水素基を有する化合物(例えば、3官能以上のポリオール化合物、3官能以上のポリアミン化合物、及び3官能以上のポリチオール化合物)からなる群から選択される少なくとも1種と、の反応生成物であることが好ましい。

30

分子中に3つ以上の活性水素基を有する化合物と反応させる2官能のイソシアネート化合物のモル数(分子数)は、分子中に3つ以上の活性水素基を有する化合物における活性水素基のモル数(活性水素基の当量数)に対し、0.6倍以上が好ましく、0.6倍~5倍がより好ましく、0.6倍~3倍が更に好ましく、0.8倍~2倍が更に好ましい。

【0075】

3官能以上のイソシアネート化合物を形成するための2官能のイソシアネート化合物としては、上述した特定鎖状ポリマーを形成するための2官能のイソシアネート化合物と同様のものが挙げられる。

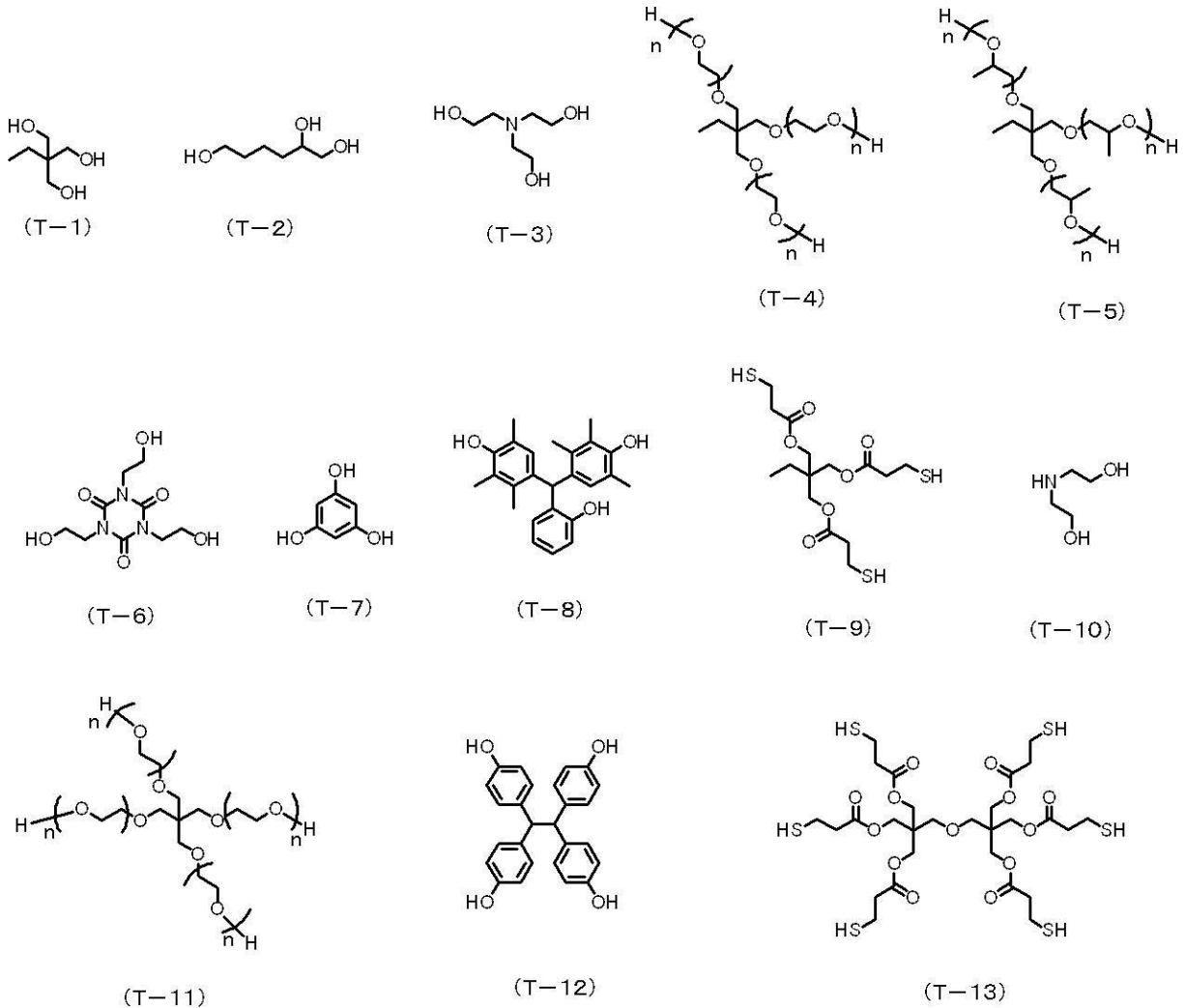
【0076】

3官能以上のイソシアネート化合物を形成するための、分子中に3つ以上の活性水素基を有する化合物としては、下記(H-1)~(H-13)で表される構造の化合物が挙げられる。なお、下記の構造において、nは、1~100から選択される整数を表す。

40

【0077】

## 【化4】



10

20

## 【0078】

特定架橋ポリマーの形成に用いられる3官能以上のイソシアネート化合物としては、アダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物、イソシアヌレート型の3官能以上のイソシアネート化合物、ピウレット型の3官能以上のイソシアネート化合物、等が挙げられる。アダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物の市販品としては、タケネート（登録商標）D-102、D-103、D-103H、D-103M2、P49-75S、D-110N、D-120N、D-140N、D-160N（以上、三井化学（株））、デスモジュール（登録商標）L75、UL57SP（住化バイエルウレタン（株））、コロネート（登録商標）HL、HX、L（日本ポリウレタン（株））、P301-75E（旭化成（株））等が挙げられる。

30

イソシアヌレート型の3官能以上のイソシアネート化合物の市販品としては、タケネート（登録商標）D-127N、D-170N、D-170HN、D-172N、D-177N（以上、三井化学（株））、スミジュールN3300、デスモジュール（登録商標）N3600、N3900、Z4470BA（以上、住化バイエルウレタン（株））、コロネート（登録商標）HX、HK（以上、日本ポリウレタン（株））、デュラネート（登録商標）TPA-100、TKA-100、TSA-100、TSS-100、TLA-100、TSE-100（以上、旭化成（株））等が挙げられる。

40

ピウレット型の3官能以上のイソシアネート化合物の市販品としては、タケネート（登録商標）D-165N、NP1100（以上、三井化学（株））、デスモジュール（登録商標）N3200（住化バイエルウレタン（株））、デュラネート（登録商標）24A-100（旭化成（株））等が挙げられる。

50

## 【0079】

また、特定粒子が、特定架橋ポリマーからなるシェルと、コアと、を含むMC（即ち、マイクロカプセル）を含む場合、特定粒子は、MCに対する分散剤として、前述した特定鎖状ポリマーのうち親水性基を有する態様の特定鎖状ポリマーを含有していてもよい。この態様におけるインクでは、MCのシェルの周囲の少なくとも一部を、分散剤としての特定鎖状ポリマーが被覆している状態となり得る。この態様では、MCのシェルが有するウレタン基及び/又はウレア基と、分散剤（特定鎖状ポリマー）が有するウレタン基及び/又はウレア基と、の相互作用、並びに、分散剤の親水性基による分散作用が相まって、特定粒子の分散安定性がより向上する。

この態様において、MCの全固形分量に対する分散剤の量の比（以下、質量比〔分散剤/MC固形分〕ともいう）としては、0.005～1.000であることが好ましく、0.05～0.7であることがより好ましい。

質量比〔分散剤/MC固形分〕が0.005以上であると、特定粒子の分散安定性がより向上する。

質量比〔分散剤/MC固形分〕が1.000以下であると、画像の硬度がより向上する。

## 【0080】

（特定ポリマーの好ましい重量平均分子量（Mw））

特定ポリマーの重量平均分子量（Mw）としては、インクの分散安定性（即ち、特定粒子の分散安定性）の観点から、5000以上であることが好ましく、7000以上であることがより好ましく、8000以上であることが更に好ましく、10000以上であることが特に好ましい。

特定ポリマーのMwの上限には特に制限はない。特定ポリマーのMwの上限としては、例えば、150000、100000、70000、50000が挙げられる。

## 【0081】

特定ポリマーの含有量は、特定粒子の固形分量に対し、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。

特定ポリマーの含有量が、特定粒子の固形分量に対して10質量%以上であると、インクの分散安定性（即ち、特定粒子の分散安定性）がより向上する。

特定ポリマーの含有量は、特定粒子の固形分量に対し、100質量%となることもあり得るが、80質量%以下が好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることが特に好ましい。

## 【0082】

（重合性基）

特定粒子は、重合性基を少なくとも1種有することが好ましい。

特定粒子が有し得る重合性基は、光、熱、赤外線などによる、画像の硬化に寄与する。

特定粒子が有し得る重合性基は、特定ポリマーと共有結合していてもよいし、特定ポリマーと共有結合していなくてもよい。言い換えれば、特定ポリマーが重合性基を有していてもよいし、特定ポリマーが重合性基を有していなくてもよい。

特定粒子が、特定ポリマーに共有結合していない重合性基を有することは、特定粒子が、重合性基を有する化合物（即ち、重合性化合物）を含むことを意味する。

特定粒子が、特定ポリマーに共有結合している重合性基を含むことは、特定ポリマー自体が重合性基を有することを意味する。

## 【0083】

重合性基としては、光重合性基又は熱重合性基が好ましい。

光重合性基としては、ラジカル重合性基が好ましく、エチレン性二重結合を含む基がより好ましく、（メタ）アクリロイル基、アリル基、スチリル基、又はビニル基が更に好ましい。ラジカル重合性基としては、ラジカル重合反応性及び形成される膜の硬度の観点から、（メタ）アクリロイル基が特に好ましい。

熱重合性基としては、エポキシ基、オキセタン基、アジリジニル基、アゼチジニル基、ケトン基、アルデヒド基、又はブロックイソシアネート基が好ましい。

10

20

30

40

50

特定粒子は、重合性基を1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。特定粒子が重合性基を有することは、例えば、フーリエ変換赤外線分光測定（FT-IR）分析によって確認することができる。

【0084】

本開示のインクにおいて、画像の硬度をより向上させる観点から、特定粒子が重合性化合物（詳細には、光重合性化合物又は熱重合性化合物）を含むことが好ましい。

特定粒子に含まれる重合性化合物の好ましい態様については後述する。

【0085】

本明細書では、光重合性基を有する態様の特定粒子を含有するインクを、「光硬化性のインク」と称することがあり、熱重合性基を有する態様の特定粒子を含有するインクを、「熱硬化性のインク」と称することがある。

10

【0086】

（重合性基導入用化合物）

特定ポリマーが重合性基を有する場合、特定ポリマーへの重合性基の導入は、重合性基導入用化合物を用いて行うことができる。

重合性基導入用化合物としては、重合性基及び活性水素基を有する化合物を用いることができる。

重合性基導入用化合物としては、1つ以上の重合性基及び2つ以上の活性水素基を有する化合物を用いることが好ましい。

【0087】

特定ポリマーへの重合性基の導入方法には特に制限はないが、特定ポリマーを合成する際に、2官能のイソシアネート化合物からなる群から選択される少なくとも1種と、水、ジオール化合物、ジアミン化合物及びジチオール化合物からなる群から選択される少なくとも1種と、重合性基導入用化合物の少なくとも1種と、（必要に応じ親水性基導入用化合物の少なくとも1種と、）を反応させる方法が特に好ましい。

20

重合性基導入用モノマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

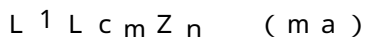
【0088】

重合性基導入用化合物としては、例えば、国際公開第2016/052053号の段落0075～0089に記載の化合物を用いることもできる。

30

【0089】

重合性基導入用化合物としては、下記式（ma）で表される化合物が好ましい。



【0090】

式（ma）において、 $L^1$ は、 $m+n$ 個の連結基を表し、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ独立に、1～100から選ばれる整数であり、 $L_c$ は1個のエチレン性不飽和基を表し、 $Z$ は活性水素基を表す。

$L^1$ は、2個以上の脂肪族基、2個以上の芳香族基、2個以上の複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N<$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 又はそれらの組合せであることが好ましい。

40

$m$ 及び $n$ は、それぞれ独立に、1～50であることが好ましく、2～20であることがより好ましく、3～10であることがさらに好ましく、3～5であることがとくに好ましい。 $L_c$ で表される1個のエチレン性不飽和基としては、アリル基、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等を挙げることができる。

$Z$ で表される活性水素基は、ヒドロキシ基又は1級アミノ基であることがより好ましく、ヒドロキシ基であることがさらに好ましい。

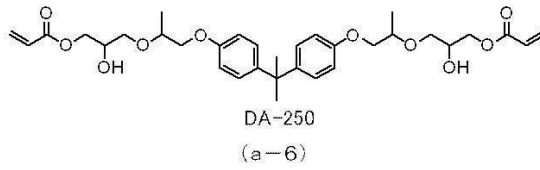
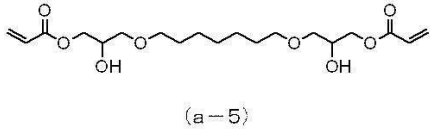
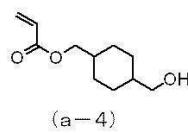
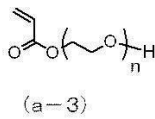
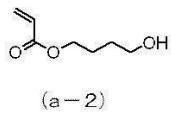
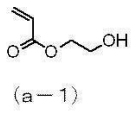
【0091】

以下、重合性基導入用化合物の例を示すが、重合性基導入用化合物は以下の例には限定されない。なお、化合物（a-3）及び（a-14）における $n$ は、例えば、1～90から選ばれる整数を表す。

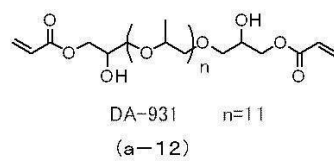
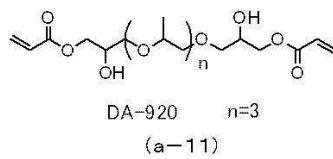
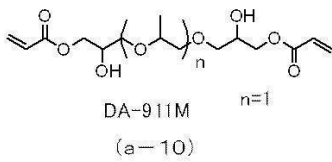
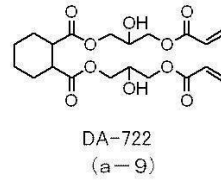
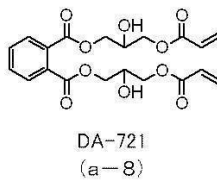
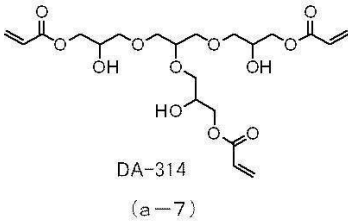
50

【 0 0 9 2 】

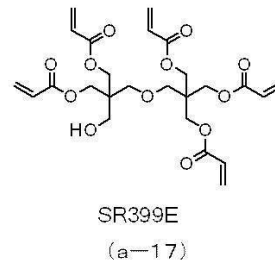
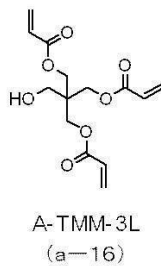
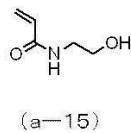
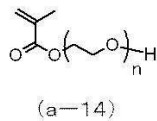
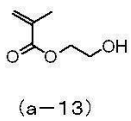
【 化 5 】



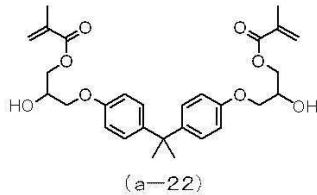
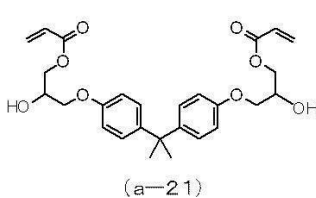
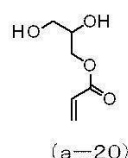
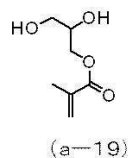
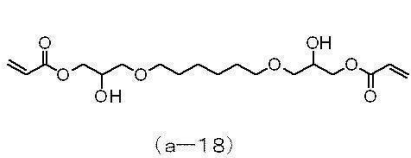
10



20



30



40

【 0 0 9 3 】

( 重合性基を導入したイソシアネート化合物 )

特定ポリマーが重合性基を有する場合、特定ポリマーへの重合性基の導入は、重合性基を導入したイソシアネート化合物を用いて行うこともできる。

重合性基を導入したイソシアネート化合物としては、

上述した重合性基導入用化合物の少なくとも1種と、2官能のイソシアネート化合物の少なくとも1種と、の反応生成物；

上述した重合性基導入用化合物の少なくとも1種と、3官能以上のイソシアネート化合物

50

の少なくとも1種と、の反応生成物；

上述した重合性基導入用化合物の少なくとも1種と、2官能のイソシアネート化合物の少なくとも1種と、3官能以上のポリオール化合物、3官能以上のポリアミン化合物、及び3官能以上のポリチオール化合物からなる群から選択される少なくとも1種と、の反応生成物；

等が挙げられる。

【0094】

(親水性基)

特定粒子は、親水性基を少なくとも1種有していてもよい。

特定粒子が親水性基を有する場合は、インクの分散安定性(例えば、保存安定性、吐出安定性、等)が向上する。

親水性基としては、アニオン性基又はノニオン性基が好ましく、分散安定性向上の効果に優れる点から、アニオン性基が好ましい。

例えば、同じ分子量のアニオン性基とノニオン性基とを比較した場合、アニオン性基の方が、分散安定性向上の効果に優れる。即ち、アニオン性基(特に好ましくは、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも1種)は、その分子量が小さい場合においても、分散安定性向上の効果をも十分に発揮し得る。

【0095】

ノニオン性基としては、ポリエーテル構造を有する基が挙げられ、ポリアルキレンオキシ基を含む1価の基が好ましい。

【0096】

アニオン性基としては、中和されていないアニオン性基であってもよいし、中和されたアニオン性基であってもよい。

中和されていないアニオン性基としては、カルボキシ基、スルホ基、硫酸基、ホスホン酸基、リン酸基、等が挙げられる。

中和されたアニオン性基としては、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩、硫酸基の塩、ホスホン酸基の塩、リン酸基の塩、等が挙げられる。

【0097】

本明細書中において、「カルボキシ基が中和されている」とは、アニオン性基としてのカルボキシ基が、「塩」の形態(例えば、「 $-COONa$ 」)となっていることを指す。アニオン性基としての、スルホ基、硫酸基、ホスホン酸基、及びリン酸基についても同様である。

中和は、例えば、アルカリ金属水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)、有機アミン(例えば、トリエチルアミン等)を用いて行うことができる。

【0098】

特定粒子が有し得るアニオン性基としては、分散安定性の観点から、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、スルホ基、スルホ基の塩、硫酸基、硫酸基の塩、ホスホン酸基、ホスホン酸基の塩、リン酸基、及びリン酸基の塩からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

上述した、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩、硫酸基の塩、ホスホン酸基の塩、及びリン酸基の塩における「塩」としては、アルカリ金属塩又は有機アミン塩が好ましく、アルカリ金属塩がより好ましい。

アルカリ金属塩におけるアルカリ金属としては、K又はNaが好ましい。

【0099】

特定粒子が中和されたアニオン性基を有する場合における、特定粒子が有するアニオン性基(例えばカルボキシ基)の中和度は、50%~100%であることが好ましい。

本明細書において、「アニオン性基の中和度」とは、特定粒子が有するアニオン性基全体における、中和されたアニオン性基のモル数と中和されていないアニオン性基のモル数との合計に対する中和されたアニオン性基のモル数の割合〔中和されたアニオン性基のモル

10

20

30

40

50

数 / (中和されたアニオン性基のモル数 + 中和されていないアニオン性基のモル数) ) を意味する。

アニオン性基の中和度が50%以上であると、特定粒子の分散安定性がより向上する。

アニオン性基の中和度は、50%~95%であることが好ましく、80%~95%であることがより好ましく、90%~95%であることが更に好ましい。

中和されたアニオン性基(即ち、塩の形態であるアニオン性基)は、塩基性を示す。アニオン性基の中和度が95%以下であると、特定ポリマーが有するウレタン基及び/又はウレア基の加水分解をより抑制できる。

中和度は、中和滴定によって求めることができる。

【0100】

(親水性基導入用化合物)

特定粒子中の特定ポリマーが親水性基を有する場合、特定ポリマーへの親水性基の導入は、親水性基導入用化合物を用いて行うことができる。

親水性基導入用化合物としては、親水性基及び活性水素基を有する化合物を用いることができる。

親水性基導入用化合物としては、1つ以上の親水性基及び2つ以上の活性水素基を有する化合物を用いることが好ましい。

【0101】

親水性基導入用化合物のうち、アニオン性基導入用化合物としては、 $\alpha$ -アミノ酸(具体的には、リシン、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン)等のアミノ酸が挙げられる。

アニオン性基導入用化合物としては、上記の $\alpha$ -アミノ酸以外にも、以下の具体例も挙げられる。

【0102】

10

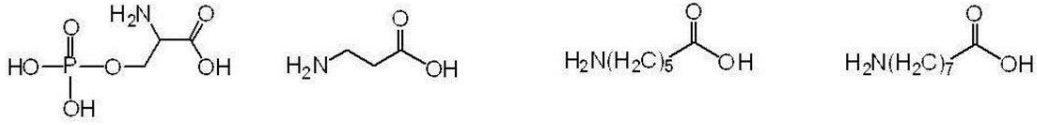
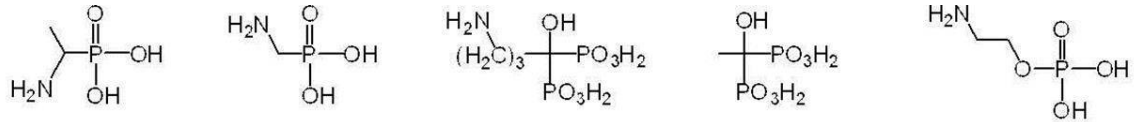
20

30

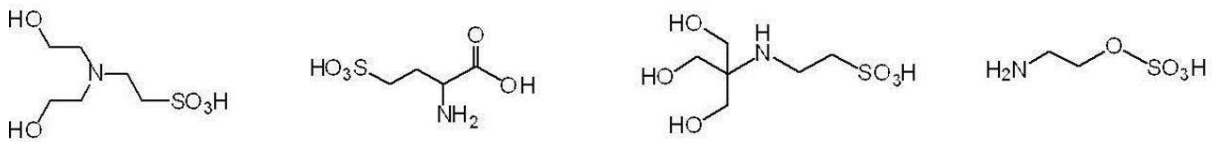
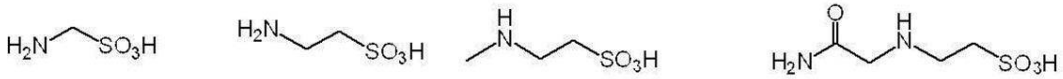
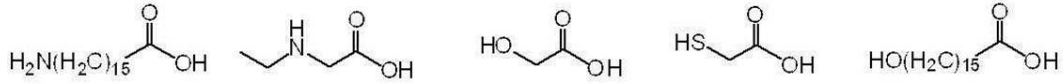
40

50

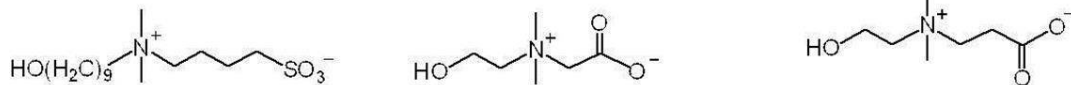
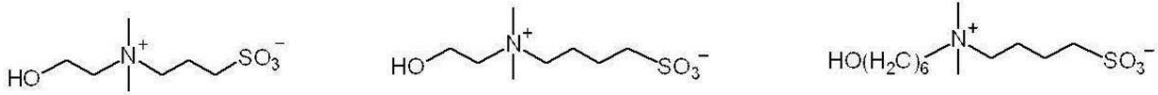
## 【化 6】



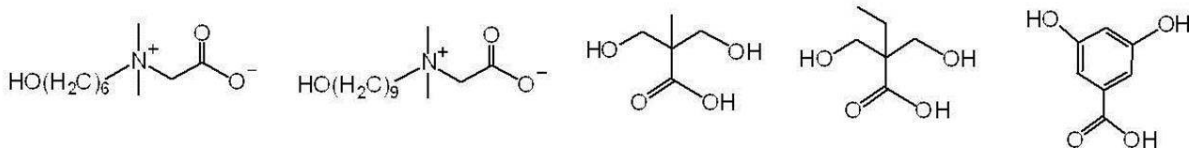
10



20



30



## 【0103】

アニオン性基導入用化合物は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機塩基；トリエチルアミンなどの有機塩基；等を用い、アニオン性基の少なくとも一部を中和して用いてもよい。

## 【0104】

親水性基導入用化合物のうち、ノニオン性基導入用化合物としては、ポリエーテル構造を有する化合物が好ましく、ポリオキシアлкレン基を有する化合物がより好ましい。

## 【0105】

(親水性基を導入したイソシアネート化合物)

特定粒子中の特定ポリマーが親水性基を有する場合、特定ポリマーへの親水性基の導入は、親水性基を導入したイソシアネート化合物を用いて行うこともできる。

40

50



親水性基を導入したイソシアネート化合物としては、  
 上述した親水性基導入用化合物の少なくとも1種と、2官能のイソシアネート化合物の少なくとも1種と、の反応生成物；  
 上述した親水性基導入用化合物の少なくとも1種と、3官能以上のイソシアネート化合物の少なくとも1種と、の反応生成物；  
 上述した親水性基導入用化合物の少なくとも1種と、2官能のイソシアネート化合物の少なくとも1種と、3官能以上のポリオール化合物、3官能以上のポリアミン化合物、及び3官能以上のポリチオール化合物からなる群から選択される少なくとも1種と、の反応生成物；  
 等が挙げられる。

10

## 【0106】

親水性基を導入したイソシアネート化合物の具体例としては、トリメチロールプロパン（TMP）とm-キシリレンジイソシアネート（XDI）とポリエチレングリコールモノメチルエーテル（EO）との付加物（例えば、三井化学株式会社製のタケネート（登録商標）D-116N）が挙げられる。

## 【0107】

（重合性化合物）

特定粒子は、重合性基（例えば、光重合性基又は熱重合性基）を有する化合物として、重合性化合物（例えば、光重合性化合物又は熱重合性化合物）を含むことが好ましい。この態様によれば、画像の硬度がより向上する。

20

特定粒子が重合性化合物を含む場合、特定粒子に含まれる重合性化合物は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。特定粒子が重合性化合物を含む場合、重合性化合物の重合性基は、特定粒子の重合性基として機能する。

なお、特定粒子が重合性化合物を含む態様において、特定ポリマーが重合性基を有していてもよい。

## 【0108】

特定粒子に含まれ得る重合性化合物としては、国際公開第2016/052053号の段落0097～0105に記載された化合物を用いてもよい。

## 【0109】

特定粒子に含まれ得る重合性化合物としては、光の照射によって重合する光重合性化合物、又は、加熱もしくは赤外線照射によって重合する熱重合性化合物が好ましい。光重合性化合物としては、ラジカル重合可能なエチレン性二重結合を有するラジカル重合性化合物が好ましい。

30

特定粒子に含まれ得る重合性化合物は、重合性モノマー、重合性オリゴマー、及び重合性ポリマーのいずれであってもよいが、膜の硬化感度及び膜の硬度を向上させる観点からは、重合性モノマーが好ましい。中でも、より好ましい重合性化合物は、光重合性化合物の概念に包含される光重合性モノマー及び熱重合性化合物の概念に包含される熱重合性モノマーである。

## 【0110】

特定粒子が、重合性化合物として光重合性化合物を含む場合、特定粒子は、更に、後述の光重合開始剤を含むことが好ましい。

40

また、特定粒子が、重合性化合物として熱重合性化合物を含む場合、特定粒子は、更に、後述の光熱変換剤、熱硬化促進剤、又は光熱変換剤及び熱硬化促進剤を含むことが好ましい。

## 【0111】

特定粒子に含まれ得る重合性化合物（好ましくは重合性モノマー。以下同じ。）の含有量（2種以上含む場合には合計量）は、膜の硬化感度及び膜の硬度を向上させる観点から、特定粒子の固形分量に対して、10質量%～90質量%が好ましく、20質量%～80質量%がより好ましく、30質量%～70質量%が更に好ましい。

## 【0112】

50

画像の基材との密着性をより向上させる観点から、特定粒子に含まれ得る重合性化合物（例えば光重合性化合物）の少なくとも１種は、環状構造を有する重合性化合物（以下、「環状重合性化合物」ともいう）であることが好ましい。

【 0 1 1 3 】

画像の基材との密着性を更に向上させる観点から、特定粒子に含まれ得る重合性化合物（例えば光重合性化合物）の少なくとも１種は、一分子中に、１つ以上の環状構造と、２つ以上の（メタ）アクリロイル基と、を含む重合性化合物（以下、「２官能以上の環状重合性化合物」ともいう）であることが好ましい。

２官能以上の環状重合性化合物としては、

トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、  
 ビスフェノールＡエチレンオキシド（ＥＯ）付加物ジ（メタ）アクリレート、  
 ビスフェノールＡプロピレンオキシド（ＰＯ）付加物ジ（メタ）アクリレート、  
 エトキシ化ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、  
 アルコキシ化ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、  
 アルコキシ化シクロヘキサノンジメタノールジ（メタ）アクリレート、  
 シクロヘキサノンジメタノールジ（メタ）アクリレート、等が挙げられる。

10

【 0 1 1 4 】

特定粒子が重合性化合物を含む場合、この重合性化合物全体に占める２官能以上の環状重合性化合物の割合は、１０質量％～１００質量％が好ましく、３０質量％～１００質量％がより好ましく、４０質量％～１００質量％が特に好ましい。

20

【 0 1 1 5 】

また、特定粒子は、２官能以下の重合性化合物（好ましくは２官能以下の重合性モノマー。以下同じ。）と、３官能以上の重合性化合物（好ましくは３官能以上の重合性モノマー。以下同じ。）と、を含んでもよい。

特定粒子が、２官能以下の重合性化合物と３官能以上の重合性化合物とを含む場合には、２官能以下の重合性化合物が、膜の基材との密着性に寄与し、３官能以上の重合性化合物が、膜の硬度向上に寄与すると考えられる。

【 0 1 1 6 】

重合性化合物の分子量としては、重量平均分子量（ $M_w$ ）として、好ましくは１００～１０００であり、より好ましくは１００～３００であり、更に好ましくは１００～１０００であり、更に好ましくは１００～４００であり、更に好ましくは１００～２００であり、更に好ましくは１００～１０００であり、更に好ましくは１００～９００であり、更に好ましくは１００～８００であり、特に好ましくは１５０～７５０である。

30

【 0 1 1 7 】

- 重合性モノマー -

特定粒子に含まれ得る重合性モノマーとしては、光の照射によって重合硬化する光重合性モノマー、及び加熱又は赤外線照射によって重合硬化する熱重合性モノマーを挙げることができる。

重合性化合物として光重合性モノマーを含む場合、後述の光重合開始剤を含む態様が好ましい。また、重合性化合物として熱重合性モノマーを含む場合、後述の光熱変換剤、熱硬化促進剤、又は光熱変換剤及び熱硬化促進剤を含む態様が好ましい。

40

【 0 1 1 8 】

- 光重合性モノマー -

光重合性モノマーとしては、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性モノマー（即ち、ラジカル重合性モノマー）及びカチオン重合可能なカチオン重合性基を有する重合性モノマー（即ち、カチオン重合性モノマー）から選択できる。

【 0 1 1 9 】

ラジカル重合性モノマーの例としては、アクリレート化合物、メタクリレート化合物、スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物、 $N$ -ビニル複素環化合物、不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、及び不飽和ウレタンが挙げられる。

50

ラジカル重合性モノマーは、エチレン性不飽和基を有する化合物が好ましい。  
 特定粒子がラジカル重合性モノマーを含む場合、特定粒子は、ラジカル重合性モノマーを  
 1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

【0120】

アクリレート化合物としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、トリデシルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート(PEA)、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、オリゴエステルアクリレート、エポキシアクリレート、イソボルニルアクリレート(IBOA)、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、4-t-ブチルシクロヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソアミルスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルヒドロフタル酸、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ビニルエーテルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシフタル酸、2-アクリロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、ラクトン変性アクリレート、アクリロイルモルホリン、アクリルアミド、置換アクリルアミド(例えば、N-メチロールアクリルアミド、及びジアセトンアクリルアミド)等の単官能のアクリレート化合物；

【0121】

ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)、1,9-ノナンジオールジアクリレート(NDDA)、1,10-デカンジオールジアクリレート(DDDA)、3-メチルペンタジオールジアクリレート(3MPDDA)、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド(EO)付加物ジアクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキシド(PO)付加物ジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシピネオペンチルグリコールジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、アルコキシ化ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、アルコキシ化シクロヘキサノンジメタノールジアクリレート、アルコキシ化ヘキサンジオールジアクリレート、ジオキサングリコールジアクリレート、シクロヘキサノンジメタノールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート(TPGDA)、ネオペンチルグリコールプロピレンオキシド付加物ジアクリレート等の2官能のアクリレート化合物；

【0122】

トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、-カプロラクトン変性トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクトン

10

20

30

40

50

変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、プロポキシ化グリセリントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート等の3官能以上のアクリレート化合物などが挙げられる。

【0123】

メタクリレート化合物としては、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の単官能のメタクリレート化合物；

10

【0124】

ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、テトラエチレングリコールジメタクリレート等の2官能のメタクリレート化合物などが挙げられる。

【0125】

スチレン化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、-メチルスチレン、p-メチル- -メチルスチレン、 -メチルスチレン、p-メトキシ- -メチルスチレン等が挙げられる。

20

【0126】

ビニルナフタレン化合物としては、1-ビニルナフタレン、メチル-1-ビニルナフタレン、 -メチル-1-ビニルナフタレン、4-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メトキシ-1-ビニルナフタレン等が挙げられる。

【0127】

N-ビニル複素環化合物としては、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルエチルアセトアミド、N-ビニルピロール、N-ビニフェノチアジン、N-ビニルアセトアニリド、N-ビニルエチルアセトアミド、N-ビニルコハク酸イミド、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール等が挙げられる。

30

【0128】

その他のラジカル重合性のモノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、N-ビニルホルムアミド等のN-ビニルアミドが挙げられる。

【0129】

これらのラジカル重合性モノマーの中でも、2官能以下のラジカル重合性モノマーとしては、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(HDDA)、1,9-ノナンジオールジアクリレート(NDDA)、1,10-デカンジオールジアクリレート(DDDA)、3-メチルペンタジオールジアクリレート(3MPDDA)、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート(TPGDA)、シクロヘキサノンジメタノールジアクリレート、アルコキシ化ヘキサジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、及びポリプロピレングリコールジアクリレートから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

40

また、3官能以上のラジカル重合性モノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、

50

カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、プロポキシ化グリセリントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、及びプロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0130】

2官能以下のラジカル重合性モノマーと3官能以上のラジカル重合性のモノマーとの組合せとしては、2官能のアクリレート化合物と3官能のアクリレート化合物との組合せ、2官能のアクリレート化合物と5官能のアクリレート化合物との組み合わせ、単官能のアクリレート化合物と4官能のアクリレート化合物との組み合わせなどが挙げられる。

10

【0131】

ラジカル重合性モノマーとしては、

環状構造を有するモノマーが好ましく；

前述した2官能以上の環状重合性化合物の好ましい化合物群、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、又は、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレートがより好ましく；

20

前述した2官能以上の環状重合性化合物の好ましい化合物群、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、又は、ジシクロペンタニルアクリレートが更に好ましく；

前述した2官能以上の環状重合性化合物の好ましい化合物群が特に好ましい。

【0132】

上記に挙げたラジカル重合性モノマーの他にも、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年大成社)；加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー)；滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)等に記載の市販品、並びに業界で公知のラジカル重合性及び架橋性のモノマーを用いることができる。

30

【0133】

カチオン重合性モノマーの例としては、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、及びオキセタン化合物が挙げられる。

カチオン重合性モノマーとしては、少なくとも1つのオレフィン、チオエーテル、アセタール、チオキサン、チエタン、アジリジン、N複素環、O複素環、S複素環、P複素環、アルデヒド、ラクタム、又は環状エステル基を有する化合物が好ましい。

【0134】

カチオン重合性モノマーとしては、J. V. Crivelloらの「Advances in Polymer Science」, 62, pages 1 to 47 (1984)、Leeらの「Handbook of Epoxy Resins」, McGraw Hill Book Company, New York (1967)、及びP. F. Bruinsらの「Epoxy Resin Technology」,(1968)に記載の化合物を用いてもよい。

40

【0135】

また、光重合性モノマーとしては、特開平7-159983号公報、特公平7-31399号公報、特開平8-224982号公報、特開平10-863号公報、特開平9-134011号公報、特表2004-514014号公報等の各公報に記載の光重合性組成物に用いられる光硬化性の重合性モノマーが知られており、これらも特定粒子に含まれ得る重合性モノマーとして適用することができる。

【0136】

光重合性モノマーとしては、上市されている市販品を用いてもよい。

50

光重合性モノマーの市販品の例としては、AH-600(2官能)、AT-600(2官能)、UA-306H(6官能)、UA-306T(6官能)、UA-306I(6官能)、UA-510H(10官能)、UF-8001G(2官能)、DAUA-167(2官能)、ライトアクリレートNPA(2官能)、ライトアクリレート3EG-A(2官能)(以上、共栄社化学(株))、SR339A(PEA、単官能)、SR506(IBOA、単官能)、CD262(2官能)、SR238(HDDA、2官能)、SR341(3MPDDA、2官能)、SR508(2官能)、SR306H(2官能)、CD560(2官能)、SR833S(2官能)、SR444(3官能)、SR454(3官能)、SR492(3官能)、SR499(3官能)、CD501(3官能)、SR502(3官能)、SR9020(3官能)、CD9021(3官能)、SR9035(3官能)、SR494(4官能)、SR399E(5官能)(以上、サートマー社)、A-NOD-N(NDDA、2官能)、A-DOD-N(DDDA、2官能)、A-200(2官能)、APG-400(2官能)、A-BPE-10(2官能)、A-BPE-20(2官能)、A-9300(3官能)、A-9300-1CL(3官能)、A-TMPT(3官能)、A-TMM-3L(3官能)、A-TMMT(4官能)、AD-TMP(4官能)(以上、新中村化学工業(株))、UV-7510B(3官能)(日本合成化学(株))、KAYARAD DPCA-30(6官能)、KAYARAD DPEA-12(6官能)(以上、日本化薬(株))等が挙げられる。

10

その他、重合性モノマーとしては、NPGPODA(ネオペンチルグリコールプロピレンオキシド付加物ジアクリレート)、SR531、SR285、SR256(以上、サートマー社)、A-DHP(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、新中村化学工業(株))、アロニックス(登録商標)M-156(東亜合成(株))、V-CAP(BASF社)、ビスコート#192(大阪有機化学工業(株))等の市販品を好適に用いることができる。

20

これらの市販品の中でも、特に環状構造を有する光重合性モノマーである、SR506、SR833S、A-9300、又はA-9300-CLが好ましく、SR833Sが特に好ましい。

#### 【0137】

- 熱重合性モノマー -

熱重合性モノマーは、加熱もしくは赤外線照射によって重合可能な重合性モノマーの群から選択できる。熱重合性モノマーとしては、例えば、エポキシ、オキセタン、アジリジン、アゼチジン、ケトン、アルデヒド、又はブロックイソシアネート等の化合物が挙げられる。

30

#### 【0138】

上記のうち、エポキシ化合物としては、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、3-(ビス(グリシジルオキシメチル)メトキシ)-1,2-プロパンジオール、リモネンオキシド、2-ビフェニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エピクロロヒドリン-ビスフェノールS由来のエポキシド、エポキシ化スチレン、エピクロロヒドリン-ビスフェノールF由来のエポキシド、エピクロロヒドリン-ビスフェノールA由来のエポキシド、エポキシ化ノボラック、脂環式ジエポキシド等の2官能以下のエポキシ化合物；

40

多塩基酸のポリグリシジルエステル、ポリオール由来のポリグリシジルエーテル、ポリオキシアルキレングリコール由来のポリグリシジルエーテル、芳香族ポリオールのポリグリシジルエステル、ウレタンポリエポキシ化合物、ポリエポキシポリブタジエン等の3官能以上のエポキシ化合物などが挙げられる。

#### 【0139】

オキセタン化合物としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチル-1-オキセタン、1,4-ビス[3-エチル-3-オキセタニルメトキシ]メチル]ベンゼン、3-エチル-3-フェノキシメチル-オキセタン、ビス([1-エチル(3-オキセタニル)]メチル)エーテル、3-エチル-3-[ (2-エチルヘキシルオキシ)メチル]オキセタン、3-エ

50

チル - [ (トリエトキシシリルプロポキシ)メチル]オキセタン、3,3-ジメチル-2-(p-メトキシフェニル)-オキセタン等が挙げられる。

【0140】

ブロックイソシアネート化合物としては、イソシアネート化合物をブロック化剤(活性水素含有化合物)で不活性化した化合物が挙げられる。

イソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルイルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート三量体、トリメチルヘキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、タケネート(登録商標;三井化学社)、デュラネート(登録商標;旭化成社)、Bayhydur(登録商標;バイエルAG社)などの市販のイソシアネート、又はこれらを組み合わせた二官能以上のイソシアネートが好ましい。

10

【0141】

ブロック化剤としては、ラクタム[例えば -カプロラクタム、 -バレロラクタム、 -ブチロラクタム等]、オキシム[例えばアセトオキシム、メチルエチルケトオキシム(MEKオキシム)、メチルイソブチルケトオキシム(MIBKオキシム)、シクロヘキサノンオキシム等]、アミン[例えば脂肪族アミン(ジメチルアミン、ジイソピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソブチルアミン等)、脂環式アミン(メチルヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等)、芳香族アミン(アニリン、ジフェニルアミン等)]、脂肪族アルコール[例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール等]、フェノール及びアルキルフェノール[例えばフェノール、クレゾール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール、ジイソプロピルフェノール、ジ-t-ブチルフェノール等]、イミダゾール[例えばイミダゾール、2-メチルイミダゾール等]、ピラゾール[例えばピラゾール、3-メチルピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール等]、イミン[例えばエチレンイミン、ポリエチレンイミン等]、活性メチレン[例えばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソプロピル、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等]、特開2002-309217号公報及び特開2008-239890号公報に記載のブロック化剤、並びにこれらの2種以上の混合物が挙げられる。中でも、ブロック化剤としては、オキシム、ラクタム、ピラゾール、活性メチレン、又はアミンが好ましい。

20

30

【0142】

ブロックイソシアネート化合物としては、上市されている市販品を用いてもよく、例えば、Trixene(登録商標)BI7982、BI7641、BI7642、BI7950、BI7960、BI7991等(Baxenden Chemicals LTD)、Bayhydur(登録商標;Bayer AG社)が好適に用いられる。また、国際公開第2015/158654号の段落0064に記載の化合物群も好適に用いられる。

【0143】

重合性モノマーを含む特定粒子は、例えば、特定鎖状ポリマー及び重合性モノマーを含む油相成分と、水相成分と、を混合した混合物を乳化させることによって製造できる。

40

【0144】

重合性モノマーの分子量としては、重量平均分子量(Mw)として、好ましくは100~4000であり、より好ましくは100~2000であり、更に好ましくは100~1000であり、更に好ましくは100~900であり、更に好ましくは100~800であり、特に好ましくは150~750である。

【0145】

(光重合開始剤)

特定粒子は、光重合開始剤の少なくとも1種を含んでいてもよい。

特定粒子の重合性基が光重合性基(好ましくはラジカル重合性基)である場合(特に、特定粒子が光重合性化合物(更に好ましくはラジカル重合性化合物)を含む場合)には、特

50

定粒子は、光重合開始剤の少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0146】

特定粒子が光重合開始剤を含む場合には、活性エネルギー線に対する感度が高くなり、硬度により優れ、かつ、基材との密着性にもより優れた画像が得られる。

詳細には、特定粒子が光重合開始剤を含む場合、1つの特定粒子が、重合性基と光重合開始剤との両方を有する。このため、重合性基と光重合開始剤との距離が近くなるので、従来の光硬化性組成物を用いた場合と比較して、膜の硬化感度（以下、単に「感度」ともいう。）が向上する。その結果、硬度により優れ、かつ、基材との密着性にもより優れた膜が形成される。

【0147】

また、特定粒子が光重合開始剤を含む場合、従来、高感度ではあるが水への分散性が低い又は溶解性が低いために用いることが難しかった光重合開始剤（例えば、水への溶解度が25において1.0質量%以下である光重合開始剤）を用いることができる。これにより、使用する光重合開始剤の選択の幅が広がり、ひいては、用いられる光源の選択の幅も広がる。このため、従来よりも硬化感度が向上し得る。

上述の、高感度ではあるが水への分散性が低い又は溶解性が低いために用いることが難しかった光重合開始剤として、具体的には、後述のカルボニル化合物及びアシルホスフィンオキシド化合物が挙げられ、アシルホスフィンオキシド化合物が好ましい。

このように、本開示のインクは、水に対する溶解性が低い物質を特定粒子に含ませることにより、水系の組成物である本開示のインク中に含有させることができる。このことも本開示のインクの利点の一つである。

【0148】

また、特定粒子が光重合開始剤を含む態様のインクは、従来の光硬化性組成物と比較して、保存安定性にも優れる。この理由は、光重合開始剤が特定粒子に含まれていることにより、光重合開始剤の凝集又は沈降が抑制されるためと考えられる。

【0149】

特定粒子に含まれ得る光重合開始剤としては、公知の光重合開始剤を適宜選択して使用することができる。

光重合開始剤は、光（即ち、活性エネルギー線）を吸収して重合開始種であるラジカルを生成する化合物である。

【0150】

光重合開始剤としては公知の化合物を使用できるが、好ましい光重合開始剤として、(a)芳香族ケトン類等のカルボニル化合物、(b)アシルホスフィンオキシド化合物、(c)芳香族オニウム塩化合物、(d)有機過酸化物、(e)チオ化合物、(f)ヘキサリールビイミダゾール化合物、(g)ケトオキシムエステル化合物、(h)ポレート化合物、(i)アジニウム化合物、(j)メタロセン化合物、(k)活性エステル化合物、(l)炭素ハロゲン結合を有する化合物、(m)アルキルアミン化合物等が挙げられる。

【0151】

これらの光重合開始剤は、上記(a)～(m)の化合物を1種単独もしくは2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0152】

(a)カルボニル化合物、(b)アシルホスフィンオキシド化合物、及び、(e)チオ化合物の好ましい例としては、"RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY", J. P. FOUASSIER, J. F. RABEK (1993)、pp. 77~117に記載のベンゾフェノン骨格又はチオキサントン骨格を有する化合物等が挙げられる。

より好ましい例としては、特公昭47-6416号公報記載の - チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981号公報記載のベンゾインエーテル化合物、特公昭47-22326号公報記載の - 置換ベンゾイン化合物、特公昭47-23664号公報記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704号公報記載のアロイルホスホン酸エステル、特

10

20

30

40

50



公昭60-26483号公報記載のジアルコキシベンゾフェノン、特公昭60-26403号公報、特開昭62-81345号公報記載のベンゾインエーテル類、特公平1-34242号公報、米国特許第4,318,791号パンフレット、ヨーロッパ特許0284561A1号公報に記載の - アミノベンゾフェノン類、特開平2-211452号公報記載のp-ジ(ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、特開昭61-194062号公報記載のチオ置換芳香族ケトン、特公平2-9597号公報記載のアシルホスフィンスルフィド、特公平2-9596号公報記載のアシルホスフィン、特公昭63-61950号公報記載のチオキサントン類、特公昭59-42864号公報記載のクマリン類等を挙げる  
ことができる。

また、特開2008-105379号公報又は特開2009-114290号公報に記載の重合開始剤も好ましい。

10

#### 【0153】

光重合開始剤の市販品の例としては、IRGACURE(登録商標)184、369、500、651、819、907、1000、1300、1700、1870、DAROCUR(登録商標)1173、2959、4265、ITX、LUCIRIN(登録商標)TPO〔以上、全てBASF社製〕、ESACURE(登録商標)KTO37、KTO46、KIP150、EDB〔以上、全てLamberti社製〕、H-Nu(登録商標)470、470X〔以上、全てSpectra Group Limited社製〕、OmniPol TX、9210〔以上、全てIGM Resins B.V.社〕、SPEEDCURE7005、7010、7040〔以上、LAMBSON社製〕等が挙げられる。

20

#### 【0154】

これらの光重合開始剤の中でも、(a)カルボニル化合物又は(b)アシルホスフィンオキシド化合物がより好ましく、具体的には、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド(例えば、BASF社製のIRGACURE(登録商標)819)、2-(ジメチルアミン)-1-(4-ホルホルノフェニル)-2-ベンジル-1-ブタノン(例えば、BASF社製のIRGACURE(登録商標)369)、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン(例えば、BASF社製のIRGACURE(登録商標)907)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(例えば、BASF社製のIRGACURE(登録商標)184)、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシド(例えば、DAROCUR(登録商標)TPO、LUCIRIN(登録商標)TPO(いずれもBASF社製))などが挙げられる。

30

これらの中でも、感度向上の観点及びLED光への適合性の観点等から、内包光重合開始剤としては、(b)アシルホスフィンオキシド化合物が好ましく、モノアシルホスフィンオキシド化合物(特に好ましくは、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシド)、又は、ビスアシルホスフィンオキシド化合物(特に好ましくは、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド)がより好ましい。

LED光の波長としては、355nm、365nm、385nm、395nm、又は405nmが好ましい。

40

#### 【0155】

また、マイグレーション抑制の観点からみると、光重合開始剤としては、高分子型光重合開始剤も好ましい。

高分子型光重合開始剤としては、前述の、OmniPol TX、9210; SPEEDCURE7005、7010、7040; が挙げられる。

#### 【0156】

光重合開始剤を含む特定粒子は、例えば、特定鎖状ポリマー及び光重合開始剤を含む油相成分と、水相成分と、を混合した混合物を乳化させることによって製造することができる。

#### 【0157】

光重合開始剤の含有量は、特定粒子の固形分量に対して、0.1質量%~25質量%が好

50

ましく、より好ましくは0.5質量%～20質量%、さらに好ましくは1質量%～15質量%である。

【0158】

(増感剤)

特定粒子は、増感剤の少なくとも1種を含んでいてもよい。

特定粒子が光重合開始剤の少なくとも1種を含む場合には、特定粒子は、増感剤の少なくとも1種を含むことが好ましい。

特定粒子が増感剤を含有すると、活性エネルギー線照射による光重合開始剤の分解がより促進され得る。

増感剤は、特定の活性エネルギー線を吸収して電子励起状態となる物質である。電子励起状態となった増感剤は、光重合開始剤と接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱等の作用を生じる。これにより、光重合開始剤の化学変化、即ち、分解、ラジカル、酸又は塩基の生成等が促進される。

10

【0159】

増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、アントラキノン、3-アシルクマリン誘導体、ターフェニル、スチリルケトン、3-(アロイルメチレン)チアゾリン、ショウノウキノ、エオシン、ローダミン、エリスロシン等が挙げられる。

また、増感剤としては、特開2010-24276号公報に記載の一般式(i)で表される化合物や、特開平6-107718号公報に記載の一般式(I)で表される化合物も、好適に使用できる。

20

上記の中でも、増感剤としては、LED光への適合性及び光重合開始剤との反応性の観点から、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、及びベンゾフェノンから選ばれる少なくとも1種が好ましく、チオキサントン及びイソプロピルチオキサントンから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、イソプロピルチオキサントンが更に好ましい。

特定粒子が増感剤を含む場合、増感剤を1種単独で含んでもよいし、2種以上を含んでいてもよい。

【0160】

特定粒子が増感剤を含む場合、増感剤の含有量は、特定粒子の固形分量に対し、0.1質量%～20質量%であることが好ましく、0.2質量%～15質量%であることがより好ましく、0.3質量%～10質量%であることが更に好ましい。

30

【0161】

光重合開始剤及び増感剤を含む特定粒子は、例えば、特定鎖状ポリマー、光重合開始剤及び増感剤を含む油相成分と、水相成分と、を混合した混合物を乳化させることによって製造することができる。

【0162】

(光熱変換剤)

特定粒子が重合性化合物として熱重合性化合物(好ましくは熱重合性モノマー)を含む場合、特定粒子は、光熱変換剤の少なくとも1種を含んでいてもよい。

光熱変換剤は、赤外線等を吸収して発熱し、熱重合性化合物を重合硬化させる化合物である。光熱変換剤としては、公知の化合物を用いることができる。

40

【0163】

光熱変換剤としては、赤外線吸収剤が好ましい。赤外線吸収剤としては、例えば、ポリメチルインドリウム、インドシアニングリーン、ポリメチン色素、クロコニウム色素、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素、カルコゲノピリロアリリデン色素、金属チオレート錯体色素、ビス(カルコゲノピリロ)ポリメチン色素、オキシインドリジン色素、ビスアミノアリルポリメチン色素、インドリジン色素、ピリリウム色素、キノイド色素、キノン色素、フタロシアニン色素、ナフトロシアニン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、カーボンブラック等が挙げられる。

【0164】

50

光熱変換剤を含む特定粒子は、例えば、特定鎖状ポリマー及び光熱変換剤を含む油相成分と、水相成分と、を混合した混合物を乳化させることによって製造することができる。

【0165】

光熱変換剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

光熱変換剤の含有量は、特定粒子の固形分量に対して、0.1質量%～25質量%であることが好ましく、0.5質量%～20質量%であることがより好ましく、1質量%～15質量%であることが更に好ましい。

【0166】

(熱硬化促進剤)

特定粒子が重合性化合物として熱重合性化合物(好ましくは熱重合性モノマー)を含む場合、特定粒子は、熱硬化促進剤の少なくとも1種を含んでいてもよい。

熱硬化促進剤は、熱重合性化合物(好ましくは熱重合性モノマー)の熱硬化反応を触媒的に促進する化合物である。

【0167】

熱硬化促進剤としては、公知の化合物を使用することができる。熱硬化促進剤としては、酸もしくは塩基、又は加熱により酸もしくは塩基を発生させる化合物が好ましく、例えば、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、脂肪族アルコール、フェノール、脂肪族アミン、芳香族アミン、イミダゾール(例えば、フェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾール)、ピラゾール等が挙げられる。

【0168】

熱硬化促進剤を含む特定粒子は、例えば、特定鎖状ポリマー及び熱硬化促進剤を含む油相成分と、水相成分と、を混合した混合物を乳化させることによって製造することができる。

【0169】

熱硬化促進剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

熱硬化促進剤の含有量は、特定粒子の固形分量に対して、0.1質量%～25質量%であることが好ましく、0.5質量%～20質量%であることがより好ましく、1質量%～15質量%であることが更に好ましい。

【0170】

本開示のインクにおいて、特定粒子の固形分量は、インクの固形分量に対して50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更に好ましく、80質量%以上であることが更に好ましく、85質量%以上であることが更に好ましい。

これにより、分散安定性がより向上し、かつ、画像と基材との密着性がより向上する。

【0171】

本開示のインクにおいて、特定粒子の固形分量は、インクの全量に対して、1質量%～50質量%であることが好ましく、3質量%～40質量%であることがより好ましく、5質量%～30質量%であることが更に好ましい。

特定粒子の固形分量がインクの全量に対して1質量%以上であると、画像と基材との密着性がより向上する。

また、特定粒子の固形分量がインクの全量に対して50質量%以下であると、インクの分散安定性がより向上する。

【0172】

特定粒子の体積平均分散粒子径は特に制限はないが、分散安定性の観点から、0.01 $\mu$ m～10.0 $\mu$ mであることが好ましく、0.01 $\mu$ m～5 $\mu$ mであることがより好ましく、0.05 $\mu$ m～1 $\mu$ mであることが更に好ましく、0.05 $\mu$ m～0.5 $\mu$ mが更に好ましく、0.05 $\mu$ m～0.3 $\mu$ mが更に好ましい。

本明細書中において、「体積平均分散粒子径」は、光散乱法によって測定された値を指す。光散乱法による特定粒子の体積平均分散粒子径の測定は、例えば、LA-960((株)堀場製作所)を用いて行う。

【0173】

10

20

30

40

50

## &lt; 水 &gt;

本開示のインクは、水を含有する。

水は、特定粒子（分散質）に対する分散媒である。

本開示のインク中の水の含有量には特に制限はないが、水の含有量は、インクの全量に対し、好ましくは10質量%～99質量%であり、より好ましくは20質量%～95質量%であり、さらに好ましくは30質量%～90質量%であり、特に好ましくは50質量%～90質量%である。

## 【0174】

## &lt; 色材 &gt;

本開示のインクは、色材を少なくとも1種含有するインク（いわゆる「着色インク」）であってよいし、色材を含有しないインク（いわゆる「クリアインク」）であってよい。インクが色材を含有する場合、色材は、特定粒子の外部に含有されること（即ち、特定粒子が色材を含まないこと）が好ましい。

色材としては、特に制限はなく、顔料、水溶性染料、分散染料等の公知の色材から任意に選択して使用することができる。この中でも、耐候性に優れ、色再現性に富む点から、顔料を含むことがより好ましい。

## 【0175】

顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知の有機顔料及び無機顔料などが挙げられ、また、染料で染色した樹脂粒子、市販の顔料分散体や表面処理された顔料（例えば、顔料を分散媒として水、液状化合物や不溶性の樹脂等に分散させたもの、及び、樹脂や顔料誘導体等で顔料表面を処理したもの等）も挙げられる。

有機顔料及び無機顔料としては、例えば、黄色顔料、赤色顔料、マゼンタ顔料、青色顔料、シアン顔料、緑色顔料、橙色顔料、紫色顔料、褐色顔料、黒色顔料、白色顔料等が挙げられる。

## 【0176】

色材として顔料を用いる場合には、必要に応じて顔料分散剤を用いてもよい。

また、色材として顔料を用いる場合には、顔料として、顔料粒子表面に親水性基を有する自己分散顔料を用いてもよい。

色材及び顔料分散剤については、特開2014-040529号公報の段落0180～0200、国際公開第2016/052053号の段落0122～0129を適宜参照することができる。

## 【0177】

本開示のインクが色材を含有する場合、色材の含有量は、インク全量に対し、0.1質量%～20質量%が好ましく、0.5質量%～10質量%がより好ましく、0.5質量%～5質量%が特に好ましい。

## 【0178】

## &lt; その他の成分 &gt;

本開示のインクは、必要に応じて、上記で説明した以外のその他の成分を含有していてもよい。

その他の成分は、特定粒子に含まれていてもよいし、特定粒子に含まれていなくてもよい。

## 【0179】

## (有機溶剤)

本開示のインクは、有機溶剤を含有していてもよい。

本開示のインクが有機溶剤を含有すると、画像と基材との密着性がより向上し得る。

本開示のインクが有機溶剤を含有する場合、有機溶剤の含有量は、インクの全量に対して、0.1質量%～10質量%であることが好ましく、0.1質量%～5質量%であることがより好ましい。

有機溶剤の具体例は、以下のとおりである。

・アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、

10

20

30

40

50

ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等)

・多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール、2-メチルプロパンジオール等)

・多価アルコールエーテル類(例えば、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ブチルエーテル、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、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ブチルエーテル、トリ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メチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等)

・アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)

・アミド類(例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等)

・複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、-ブチロラクトン等)

・スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)

・スルホン類(例えば、スルホラン等)

・その他(尿素、アセトニトリル、アセトン等)

#### 【0180】

(界面活性剤)

本開示のインクは、界面活性剤を少なくとも1種含有していてもよい。

本開示のインクが界面活性剤を含有すると、インクの基材への濡れ性が向上する。

界面活性剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミンオキシド等が挙げられる。

これらの中でも、界面活性剤としては、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、及びアルキルベンゼンスルホン酸塩から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤が好ましく、アルキル硫酸塩が特に好ましい。

界面活性剤としては、特定粒子の分散性の観点から、アルキル鎖長が8~18のアルキル硫酸塩であることが好ましく、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS、アルキル鎖長:12)及びセチル硫酸ナトリウム(SCS、アルキル鎖長:16)から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

#### 【0181】

また、上述の界面活性剤以外のその他の界面活性剤として、特開昭62-173463号及び同62-183457号の各公報に記載されたものも挙げられる。例えば、その他の

10

20

30

40

50

界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、シロキサン類等のノニオン性界面活性剤が挙げられる。

また、界面活性剤として、有機フルオロ化合物も挙げられる。

有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物としては、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）、及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれ、特公昭57-9053号（第8欄～第17欄）、及び特開昭62-135826号の各公報に記載されたものが挙げられる。

#### 【0182】

なお、本開示のインクは、界面活性剤（例えばアニオン性界面活性剤）を実質的に含有しないこともできる。

10

ここで、「実質的に含有しない」とは、インクの全量に対し、含有量が1質量%未満（好ましくは0.1質量%未満）であることを指す。

インクがアニオン性界面活性剤を実質的に含有しない態様は、インクの起泡を抑制できるという利点、画像の耐水性を向上できるという利点、画像形成後にブリードアウトによる白化を抑制できるという利点、等を有する。また、特に、インクの調製に、アニオン性分散性基を有する顔料分散物を用いる場合には、アニオン性界面活性剤により系中のイオン濃度が上昇し、アニオン性顔料分散剤の電離度が低下して、顔料の分散性が低下することを抑制できるという利点も有する。

#### 【0183】

20

（重合禁止剤）

本開示のインクは、重合禁止剤を含有していてもよい。

本開示のインクが重合禁止剤を含有すると、インクの保存安定性がより向上し得る。

重合禁止剤としては、p-メトキシフェノール、キノン類（例えば、ヒドロキノン、ベンゾキノン、メトキシベンゾキノン等）、フェノチアジン、カテコール類、アルキルフェノール類（例えば、ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）等）、アルキルビスフェノール類、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、サリチル酸銅、チオジプロピオン酸エステル類、メルカプトベンズイミダゾール、ホスファイト類、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル（TEMPO）、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル（TEMPO-L）、クペロンA1、トリス（N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミン）アルミニウム塩などが挙げられる。

30

これらの中でも、p-メトキシフェノール、カテコール類、キノン類、アルキルフェノール類、TEMPO、TEMPO-L、クペロンA1、及びトリス（N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミン）アルミニウム塩から選ばれる少なくとも1種が好ましく、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ベンゾキノン、BHT、TEMPO、TEMPO-L、クペロンA1、及びトリス（N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミン）アルミニウム塩から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

#### 【0184】

（紫外線吸収剤）

40

本開示のインクは、紫外線吸収剤を含有していてもよい。

本開示のインクが紫外線吸収剤を含有すると、画像の耐候性等がより向上し得る。

紫外線吸収剤としては、公知の紫外線吸収剤、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、ベンズオキサゾール系化合物等が挙げられる。

#### 【0185】

また、本開示のインクは、画像の硬度、画像と基材との密着性、及びインクの吐出安定性制御の観点から、必要に応じ、特定粒子の外部に、重合性化合物、光重合開始剤、樹脂等を含有していてもよい。

これらの成分は、水溶性又は水分散性を有することが好ましい。

50

ここで、「水溶性」とは、105 で2時間乾燥させた場合に、25 の蒸留水100 g に対する溶解量が1 gを超える性質を指す。

また、「水分散性」とは、水不溶性であって、かつ、水中に分散される性質を指す。ここで、「水不溶性」とは、105 で2時間乾燥させた場合に、25 の蒸留水100 g に対する溶解量が1 g以下である性質を指す。

また、「インクが特定粒子の外部に重合性化合物を含有している」とは、インクが、特定粒子に含まれない重合性化合物を含有していることを意味する。光重合開始剤、水溶性樹脂、水分散性樹脂等を特定粒子の外部に含有している場合も同様である。

【0186】

特定粒子の外部に含有され得る重合性化合物としては、国際公開第2016/05205 3号の段落0148~0156に記載された重合性化合物が挙げられる。

10

特定粒子の外部に含有され得る重合性化合物としては、エチレン性不飽和基を有する化合物、アクリロニトリル、スチレン、不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン等のラジカル重合性化合物が挙げられる。

これらの中でも、特定粒子の外部に含有され得る重合性化合物としては、エチレン性不飽和基を有する化合物が好ましく、(メタ)アクリロイル基を有する化合物が特に好ましい。

【0187】

水溶性又は水分散性の観点から、特定粒子の外部に含有され得る重合性化合物としては、アミド構造、ポリエチレングリコール構造、ポリプロピレングリコール構造、カルボキシ基、及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも1種を有する化合物が好ましい。

20

【0188】

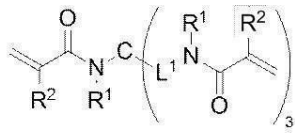
水溶性又は水分散性の観点から、特定粒子の外部に含有され得る重合性化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸カリウム、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、モルホリンアクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノメタクリレート、N-[トリス(3-アクリロイルアミノプロピルオキシメチレン)メチル]アクリルアミド、ジエチレングリコールビス(3-アクリロイルアミノプロピル)エーテル、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、下記一般式(a)~一般式(d)で表される化合物、及びエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート(例えば、サートマー社製のSR9035)から選ばれる少なくとも1種が好ましく、(メタ)アクリル酸、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリセリンモノメタクリレート、N-[トリス(3-アクリロイルアミノプロピルオキシメチレン)メチル]アクリルアミド、ジエチレングリコールビス(3-アクリロイルアミノプロピル)エーテル、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、及びポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、下記一般式(a)~一般式(d)で表される化合物、及びエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート(例えば、サートマー社製のSR9035)から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

30

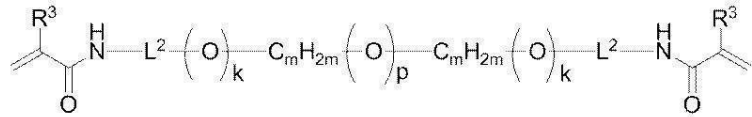
40

【0189】

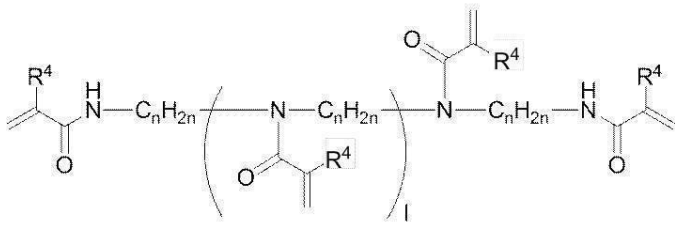
## 【化7】



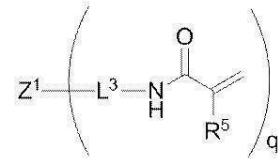
一般式(a)



一般式(b)



一般式(c)



一般式(d)

10

## 【0190】

一般式(a)中、複数のR<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、複数のR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、複数のL<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、単結合又は2個の連結基を表す。

一般式(b)中、複数のR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、複数のL<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、炭素原子数1~8のアルキレン基を表し、複数のk及びpはそれぞれ独立に、0又は1を表し、複数のmはそれぞれ独立に、0~8の整数を表し、但し、k及びpの少なくとも1つは1である。

20

一般式(c)中、複数のR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、複数のnはそれぞれ独立に、1~8の整数を表し、1は0又は1の整数を表す。

一般式(d)中、Z<sup>1</sup>はポリオールの水素原子を除いた残基を表し、qは3~6の整数を表し、複数のR<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、複数のL<sup>3</sup>はそれぞれ独立に炭素原子数1~8のアルキレン基を表す。

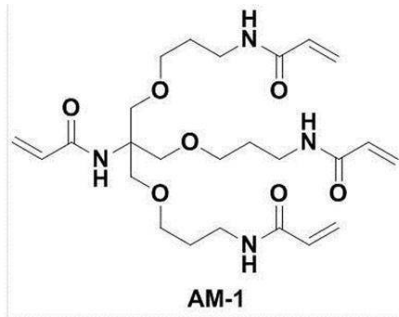
## 【0191】

一般式(a)~一般式(d)で表される化合物の具体例としては、下記AM-1~AM-4で表される化合物が挙げられる。

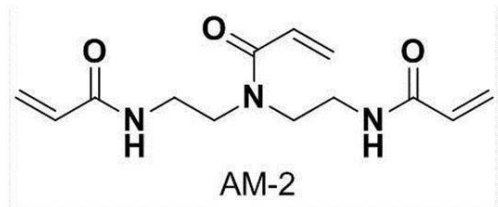
30

## 【0192】

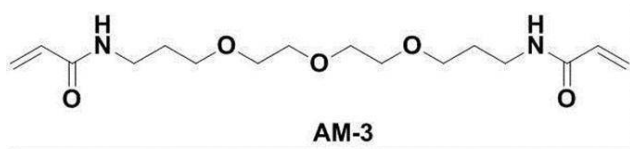
## 【化8】



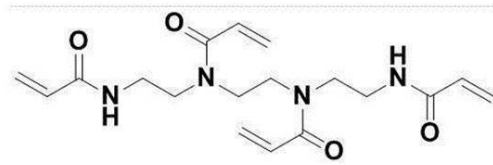
AM-1



AM-2



AM-3



AM-4

40

## 【0193】

上記のAM-1~AM-4は、特許第5591858号に記載の方法により合成することができる。

50



## 【0194】

特定樹脂の外部に含有され得る、光重合開始剤及び樹脂については、国際公開第2016/052053号の段落0139～0147及び0157を適宜参照することができる。

## 【0195】

<インクの好ましい物性>

本開示のインクは、インクを25～50とした場合に、粘度が、3mPa・s～15mPa・sであることが好ましく、3mPa・s～13mPa・sであることがより好ましい。特に、本開示のインクは、インクを25とした場合における粘度が、50mPa・s以下であることが好ましい。インクの粘度が上記の範囲であると、より高い吐出安定性を実現できる。

なお、インクの粘度は、粘度計(VISCOMETER TV-22、東機産業(株))を用いて測定される値である。

## 【0196】

[インクの製造方法の具体例1(製法A)]

本開示のインクを製造する方法には特に制限はないが、以下に示す、製法Aが好適である。製法Aは、有機溶媒、特定ゲル化剤、及び特定ポリマーを含む油相成分、又は、有機溶媒、特定ゲル化剤、及び3官能以上のイソシアネート化合物を含む油相成分と、水を含む水相成分と、を混合し、乳化させることにより、特定粒子を形成する工程を有する。

この製法Aによれば、引っ掻き耐性に優れた画像を形成できるインクを製造することができる。

この製法Aによれば、特定ゲル化剤が特定ポリマーに含まれる態様のインクを製造し易い。

## 【0197】

特定粒子を形成する工程では、上述した油相成分と水相成分とを混合し、得られた混合物を乳化させることにより、特定粒子が形成される。形成された特定粒子は、製造されるインクにおいて分散質として機能する。

水相成分中の水は、製造されるインクにおける分散媒として機能する。

## 【0198】

油相成分に含まれる有機溶媒としては、例えば、酢酸エチル、メチルエチルケトン等が挙げられる。

有機溶媒は、特定粒子の形成過程において、また、特定粒子の形成後において、その少なくとも一部が除去されることが好ましい。

## 【0199】

油相成分は、上記各成分以外にも、例えば、重合性化合物、光重合開始剤、増感剤、重合性基導入用化合物(好ましくは、重合性基及び活性水素基を有する化合物)、重合性基を導入したイソシアネート化合物、親水性基を導入したイソシアネート化合物、等を含むことができる。

## 【0200】

水相成分は、水を含むこと以外には特に制限はなく、水のみであってもよい。

水相成分は、水以外の成分を含んでもよい。

例えば、水相成分は、親水性基導入用化合物(好ましくは、親水性基及び活性水素基を有する化合物)を含んでもよい。

また、水相成分は、中和されていないアニオン性基(カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、硫酸基、等)に対する中和剤として、塩基性化合物を含有してもよい。

これにより、特定粒子の形成過程において、中和されたアニオン性基(即ち、塩の形態であるアニオン性基;例えば、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩、リン酸基の塩、ホスホン酸基の塩、硫酸基の塩、等)を形成できる。

上記塩基性化合物(中和剤)を用いる場合、上記塩基性化合物(中和剤)は、少なくとも水相成分に含有させることが好ましい。

塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、トリエチルアミン等の有機塩基などが挙げられる。これらの中でも、塩基性化合物としては、水酸化ナ

10

20

30

40

50

トリウム、水酸化カリウム等の無機塩基が好ましい。

また、塩の形態であるアニオン性基における塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；トリエチルアミン塩等の有機アミン塩；等が挙げられる。これらの中でも、塩の形態であるアニオン性基における塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。

【0201】

製法Aにおける、油相成分及び水相成分から有機溶媒及び水を除いた全量が、製造されるインクにおける、特定粒子の固形分量に対応する。

製法Aに用いられ得る各成分の使用量の好ましい範囲については、既述の「インク」の項を参照できる。この参照の際、既述の「インク」の項における、「含有量」及び「特定粒子の固形分量」は、それぞれ、「使用量」及び「油相成分及び水相成分から有機溶媒及び水を除いた全量」と読み替える。

10

【0202】

特定粒子を形成する工程において、油相成分と水相成分との混合の方法には特に限定はないが、例えば、攪拌による混合が挙げられる。

【0203】

特定粒子を形成する工程において、乳化の方法には特に限定はないが、例えば、ホモジナイザー等の乳化装置（例えば、分散機等）による乳化が挙げられる。

乳化における分散機の回転数は、例えば、5000rpm～20000rpmであり、好ましくは10000rpm～15000rpmである。

20

乳化における回転時間は、例えば、1分間～120分間であり、好ましくは3分間～60分間であり、より好ましくは3分間～30分間であり、更に好ましくは5分間～15分間である。

【0204】

特定粒子を形成する工程における乳化は、加熱下で行ってもよい。

乳化を加熱下で行うことにより、特定粒子をより効率よく形成できる。

また、乳化を加熱下で行うことにより、油相成分中の有機溶媒の少なくとも一部を、混合物中から除去し易い。

乳化を加熱下で行う場合の加熱温度としては、35～70が好ましく、40～60がより好ましい。

30

【0205】

また、特定粒子を形成する工程は、混合物を（例えば35未満の温度で）乳化させる乳化段階と、乳化段階によって得られた乳化物を（例えば35以上の温度で）加熱する加熱段階と、を含んでいてもよい。

乳化段階と加熱段階とを含む態様では、特に加熱段階において、特定粒子をより効率よく形成できる。

また、乳化段階と加熱段階とを含む態様では、特に加熱段階において、油相成分中の有機溶媒の少なくとも一部を、混合物中から除去し易い。

加熱段階における加熱温度としては、35～70が好ましく、40～60がより好ましい。

40

加熱段階における加熱時間は、6時間～50時間が好ましく、12時間～40時間がより好ましく、15時間～35時間が更に好ましい。

【0206】

また、製法Aは、必要に応じて、特定粒子を形成する工程以外のその他の工程を有していてもよい。

その他の工程としては、特定粒子を形成する工程後において、その他の成分（顔料等）を添加する工程が挙げられる。

添加されるその他の成分（顔料等）については、インクに含有され得るその他の成分として既に説明したとおりである。

【0207】

50

## 〔インクの製造方法の具体例 2 (製法 B)〕

本開示のインクを製造する方法としては、以下に示す、製法 B も挙げられる。

製法 B は、

有機溶媒及び特定ポリマーを含む油相成分、又は、有機溶媒及び 3 官能以上のイソシアネート化合物を含む油相成分と、水を含む水相成分と、を混合し、乳化させることにより、特定粒子を含む水分散物を得る工程と、

得られた水分散物に対し、特定ゲル化剤を添加する工程と、

を有する。

製法 B における上記添加する工程は、水分散物に対し、特定ゲル化剤だけでなく、その他の成分 (顔料等) を添加してもよい。

この製法 B によっても、引っ掻き耐性に優れた画像を形成できるインクを製造することができる。

この製法 B によれば、特定ゲル化剤が特定ポリマーに含まれない態様のインクを製造し易い。

製法 B において、油相成分及び水相成分に含まれていてもよい成分は、それぞれ、製法 A において、油相成分及び水相成分に含まれていてもよい成分と同様である。

製法 B の好ましい条件も、製法 A の好ましい条件と同様である。

## 【0208】

## 〔画像形成方法〕

本開示の画像形成方法は、基材上に、上述した本開示のインクを付与することによりインク膜を形成する工程 (以下、「付与工程」ともいう) と、上記インク膜を加熱する工程 (以下、「加熱工程」ともいう) と、を有する。

本開示の画像形成方法は、必要に応じその他の工程を有していてもよい。

本開示の画像形成方法によれば、基材上に、引っ掻き耐性に優れた画像が形成される。

## 【0209】

## (付与工程)

付与工程は、基材上に、本開示のインクを付与することによりインク膜を形成する工程である。

基材上にインクを付与する態様としては、塗布法、浸漬法、インクジェット法などの公知の方法を利用した態様のいずれを採用してもよい。中でも、種々の基材 (記録媒体を含む) に対して膜 (例えば画像) の形成が行える点で、インクジェット法が好適である。

## 【0210】

基材としては、特に制限はなく、例えば、支持体及び記録媒体として提供されている公知の基材を適宜選択して使用することができる。

基材としては、例えば、紙、プラスチック (例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等) がラミネートされた紙、金属板 (例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属の板)、プラスチックフィルム (例えば、ポリ塩化ビニル (PVC: Polyvinyl Chloride) 樹脂、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート (PET: Polyethylene Terephthalate)、ポリエチレン (PE: Polyethylene)、ポリスチレン (PS: Polystyrene)、ポリプロピレン (PP: Polypropylene)、ポリカーボネート (PC: Polycarbonate)、ポリビニルアセタール、アクリル樹脂等のフィルム)、上述した金属がラミネートされ又は蒸着された紙、上述した金属がラミネートされ又は蒸着されたプラスチックフィルムなどが挙げられる。

## 【0211】

また、基材としては、テキスタイル基材も挙げられる。

テキスタイル基材の素材としては、例えば、綿、絹、麻、羊毛等の天然繊維; ビスコースレーヨン、レオセル等の化学繊維; ポリエステル、ポリアミド、アクリル等の合成繊維; 天然繊維、化学繊維、及び合成繊維からなる群から選択される少なくとも 2 種である混合物; 等が挙げられる。テキスタイル基材としては、国際公開第 2015/158592 号

10

20

30

40

50

の段落 0039 ~ 0042 に記載されたテキスタイル基材を用いてもよい。

【0212】

基材としては、ポリ塩化ビニル（PVC）基材、ポリスチレン（PS）基材、ポリカーボネート（PC）基材、ポリエチレンテレフタレート（PET）基材、ポリプロピレン（PP）基材、アクリル樹脂基材等のプラスチック基材が好ましい。

【0213】

インクジェット法によるインクの付与は、公知のインクジェット記録装置を用いて行うことができる。

インクジェット記録装置としては特に制限はなく、目的とする解像度を達成し得る公知のインクジェット記録装置を任意に選択して使用することができる。

インクジェット記録装置としては、例えば、インク供給系、温度センサー、加熱手段を含む装置が挙げられる。

インク供給系は、例えば、本開示のインクを含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、ピエゾ型のインクジェットヘッドからなる。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、好ましくは 1 pl ~ 100 pl、より好ましくは 8 pl ~ 30 pl のマルチサイズドットを、好ましくは 320 dpi (dot per inch) × 320 dpi ~ 4000 dpi × 4000 dpi (dot per inch)、より好ましくは 400 dpi × 400 dpi ~ 1600 dpi × 1600 dpi、さらに好ましくは 720 dpi × 720 dpi の解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、dpi とは、2.54 cm (1 inch) 当たりのドット数を表す。

【0214】

また、付与工程では、予め加熱された基材に対してインクを付与してもよい。

付与工程において、予め加熱された基材に対してインクを付与した場合には、加熱された基材によって、以下の加熱工程を実施することができる（即ち、加熱された基材によってインク膜を加熱することができる）。

インクを付与する前の基材の加熱は、例えば、後述する加熱工程において例示する加熱手段によって行うことができる。

【0215】

（加熱工程）

加熱工程は、基材上に形成されたインク膜を加熱する工程である。

加熱工程においてインク膜を加熱することにより、前述したとおり、インク膜中において特定ゲル化剤のゲル化機能が発揮され、その結果、引っ掻き耐性に優れた画像が得られる。本開示の画像形成方法において、本開示のインクとして、前述の熱硬化性のインク（即ち、熱重合性基を有する態様の特定粒子を含有する態様の本開示のインク）を用いる場合には、加熱工程における加熱により、インク膜の硬化（即ち、熱重合性基による熱重合）を行ってもよい。

【0216】

加熱工程における加熱の態様としては、基材上に付与されたインクを加熱手段によって加熱する態様が挙げられる。

また、上述のとおり、付与工程において、予め加熱された基材に対してインクを付与した場合、加熱工程における加熱の態様としては、加熱された基材によってインクを加熱する態様も挙げられる。

【0217】

加熱手段としては、特に限定されるものではなく、例えば、ヒートドラム、温風、赤外線ランプ、赤外線 LED、赤外線ヒーター、熱オープン、ヒート版、赤外線レーザー、赤外線ドライヤー等が挙げられる。中でも、インクを効率的に加熱硬化可能な点で、波長 0.8 μm ~ 1.5 μm 又は 2.0 μm ~ 3.5 μm に極大吸収波長を有する、近赤外線 ~ 遠赤外線に発光波長を有する発光ダイオード（LED）、近赤外線 ~ 遠赤外線を放射するヒーター、近赤外線 ~ 遠赤外線に発振波長を有するレーザー、又は近赤外線 ~ 遠赤外線を放射するドライヤーが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0218】

加熱時における加熱温度は、特定ゲル化剤のゲル化機能を効果的に発揮させる観点から、40以上が好ましく、40～200がより好ましく、45～100が更に好ましく、50～80が更に好ましく、55～70が更に好ましい。

加熱温度は、基材上のインクの温度を指し、赤外線サーモグラフィ装置H2640（日本アビオニクス株式会社製）を用いたサーモグラフで測定することができる。

加熱時間は、加熱温度、インクの組成、及び印刷速度等を加味し、適宜設定することができる。加熱時間は、5秒以上が好ましく、5秒～5分がより好ましく、10秒～1分がより好ましく、20秒～1分が更に好ましい。

## 【0219】

## （硬化工程）

本開示の画像形成方法において、重合性基（即ち、光重合性基又は熱重合性基）を有する態様の特定粒子を含有する本開示のインクを用いる場合、本開示の画像形成方法は、加熱工程によって加熱されたインク膜を硬化させる硬化工程を有することができる。

この硬化工程により、インク膜中において、重合性基を有する態様の特定粒子の架橋反応（即ち、重合反応）が進行する。従って、本開示の画像形成方法が硬化工程を有する場合には、画像の硬度をより向上させることができ、ひいては画像の引っ掻き耐性をより向上させることができる。

## 【0220】

本開示の画像形成方法において、光硬化性のインク（即ち、光重合性基を有する態様の特定粒子を含有する態様の本開示のインク）を用いる場合、硬化工程として、加熱工程によって加熱されたインク膜に対して活性エネルギー線（光）を照射することにより、インク膜を光硬化させる硬化工程（以下、「硬化工程A」）を設けることができる。

## 【0221】

本開示の画像形成方法において、熱硬化性のインク（即ち、熱重合性基を有する態様の特定粒子を含有する態様の本開示のインク）を用いる場合、硬化工程として、加熱工程によって加熱されたインク膜に対し、加熱又は赤外線の照射を施すことによりインク膜を熱硬化させる硬化工程（以下、「硬化工程B」）を設けることができる。

但し、熱硬化性のインクを用いる場合、この硬化工程B（即ち、前述の加熱工程とは別の硬化工程B）を設けず、前述の加熱工程により、インク膜のゲル化及び熱硬化を行ってもよい。

即ち、本開示の画像形成方法において、熱硬化性のインクを用いる場合は、インク膜のゲル化を行う加熱工程と、インク膜の熱硬化を行う硬化工程Bと、を別個に設けてもよいし、インク膜のゲル化及び熱硬化を両方行う1回の加熱工程を設けてもよい。

## 【0222】

## - 硬化工程A -

硬化工程Aは、加熱工程によって加熱されたインク膜に対して活性エネルギー線を照射することによりインク膜を硬化させる工程である。

硬化工程Aでは、加熱工程によって加熱されたインク膜に対して活性エネルギー線を照射することにより、インク膜中の特定粒子の光架橋反応（即ち、光重合反応）が進行し、これによりインク膜の強度が高められる。

## 【0223】

硬化工程Aで用いることができる活性エネルギー線としては、紫外線（UV光）、可視光線、電子線等を挙げられ、これらの中でも、UV光が好ましい。

## 【0224】

活性エネルギー線（光）のピーク波長は、200nm～405nmであることが好ましく、220nm～390nmであることがより好ましく、220nm～385nmであることが更に好ましい。

また、200nm～310nmであることも好ましく、200nm～280nmであることも好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0225】

活性エネルギー線（光）が照射される際の露光面照度は、例えば  $10 \text{ mW} / \text{cm}^2 \sim 2000 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、好ましくは  $20 \text{ mW} / \text{cm}^2 \sim 1000 \text{ mW} / \text{cm}^2$  である。

活性エネルギー線（光）が照射される際の露光エネルギーは、例えば  $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、好ましくは  $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  である。

## 【0226】

活性エネルギー線（光）を発生させるための源としては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、UV蛍光灯、ガスレーザー、固体レーザー等が広く知られている。

また、上記で例示された光源の、半導体紫外発光デバイスへの置き換えは、産業的にも環境的にも非常に有用である。

半導体紫外発光デバイスの中でも、LED (Light Emitting Diode) 及びLD (Laser Diode) は、小型、高寿命、高効率、及び低コストであり、光源として期待されている。光源としては、メタルハライドランプ、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、LED、又は青紫レーザーが好ましい。

これらの中でも、増感剤と光重合開始剤とを併用する場合は、波長  $365 \text{ nm}$ 、 $405 \text{ nm}$ 、若しくは  $436 \text{ nm}$  の光照射が可能な超高圧水銀ランプ、波長  $365 \text{ nm}$ 、 $405 \text{ nm}$ 、若しくは  $436 \text{ nm}$  の光照射が可能な高圧水銀ランプ、又は、波長  $355 \text{ nm}$ 、 $365 \text{ nm}$ 、 $385 \text{ nm}$ 、 $395 \text{ nm}$ 、若しくは  $405 \text{ nm}$  の光照射が可能なLEDがより好ましく、波長  $355 \text{ nm}$ 、 $365 \text{ nm}$ 、 $385 \text{ nm}$ 、 $395 \text{ nm}$ 、若しくは  $405 \text{ nm}$  の光照射が可能なLEDが最も好ましい。

## 【0227】

硬化工程Aにおいて、基材上に付与されたインクに対する活性エネルギー線の照射時間は、例えば  $0.01 \text{ 秒間} \sim 120 \text{ 秒間}$  であり、好ましくは  $0.1 \text{ 秒間} \sim 90 \text{ 秒間}$  である。

照射条件並びに基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている照射条件及び照射方法を同様に適用することができる。

活性エネルギー線の照射方式として、具体的には、インクの吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニット及び光源を走査する方式、又は、駆動を伴わない別光源によって活性エネルギー線の照射を行う方式が好ましい。

活性エネルギー線の照射は、インクを着弾して加熱乾燥を行った後、一定時間（例えば  $0.01 \text{ 秒間} \sim 120 \text{ 秒間}$ 、好ましくは  $0.01 \text{ 秒間} \sim 60 \text{ 秒間}$ ）をおいて行うことが好ましい。

## 【0228】

## - 硬化工程B -

硬化工程Bは、加熱工程によって加熱されたインク膜に対し、加熱又は赤外線照射を施すことによりインク膜を熱硬化させる工程である。

硬化工程Bでは、加熱工程によって加熱されたインク膜に対し、加熱又は赤外線照射を施すことにより、インク中の特定粒子の熱架橋反応（即ち、熱重合反応）が進行し、これによりインク膜の強度が高められる。

硬化工程Bの好ましい態様は、加熱工程の好ましい態様と同様である。

## 【実施例】

## 【0229】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

以下において、「部」は、特に断りが無い限り、質量部を表す。

また、化学式中の「\*」は、結合位置を表す。

## 【0230】

〔実施例1〕（光硬化性のインク；ヒドロゲル化剤（内添））

< 特定ポリマーの合成 >

下記反応スキームに従い、特定ポリマーとして下記ポリマー1を合成した。

下記ポリマー1は、IPDI（イソホロンジイソシアネート）由来の構造単位と他の構造

10

20

30

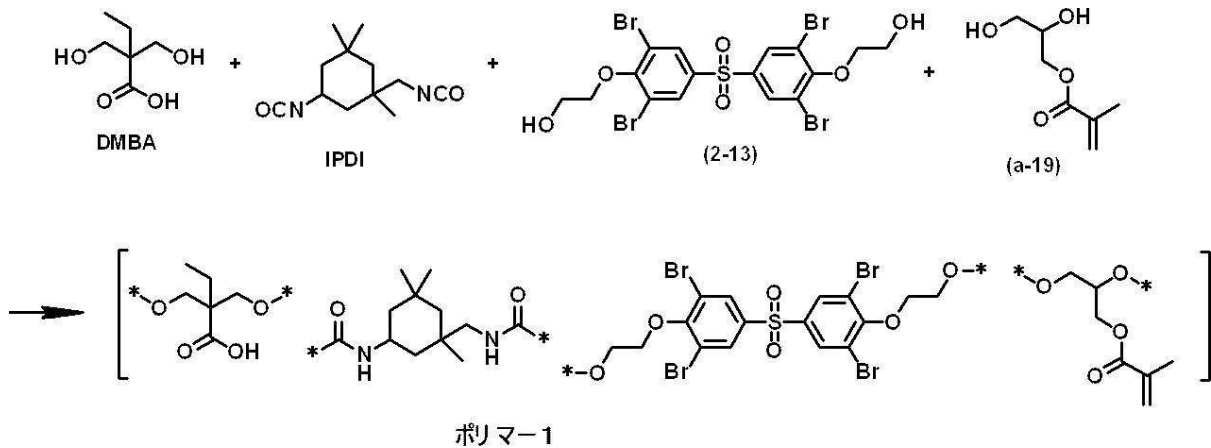
40

50

単位とが結合してウレタン基が形成された構造を有している。

【 0 2 3 1 】

【 化 9 】



10

【 0 2 3 2 】

三口フラスコに、IPDI (47.8 g)、DMBA (2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸) (9.1 g)、化合物(2-13) (26.7 g)、化合物(a-19) (16.4 g)、及び酢酸エチル(100 g)を仕込み、70 に加熱した。そこに、ネオスタンU-600 (日東化成(株)製、無機ビスマス触媒；以下、「U-600」ともいう)を0.2 g 添加し、70 で15時間攪拌した。

20

次に、そこにイソプロピルアルコール(70.0 g)及び酢酸エチル(63.3 g)を添加し、70 で3時間攪拌した。3時間の攪拌後、反応液を室温まで放冷し、次いで酢酸エチルで濃度調整を行うことにより、ポリマー1の30質量%溶液(溶媒は、酢酸エチル/イソプロピルアルコールの混合溶液)を得た。

ポリマー1の重量平均分子量(Mw)は20000であった。

【 0 2 3 3 】

<水分散物の調製>

- 油相成分の調製 -

酢酸エチルと、

30

ポリマー1の30質量%溶液(ポリマー1の量として53質量部)と、

サートマー社製の光重合性化合物SR833S(20.5質量部；以下、「S833」ともいう)と、

サートマー社製の光重合性化合物SR399E(22質量部；以下、「S399」ともいう)と、

BASF社製の光重合開始剤IRGACURE(登録商標)819(2.5質量部；以下、「IRG819」ともいう)と、

増感剤として東京化成工業社製の2-イソプロピルチオキサントン(0.5質量部；以下、「ITX」ともいう)と、

ゲル化剤(詳細にはヒドロゲル化剤)としてのアガロース(1.5質量部；シグマアルドリッチ社製)と、

40

を混合し、15分間攪拌することにより、固形分30質量%の油相成分45.7 gを得た。

【 0 2 3 4 】

アガロースの詳細(分類、水素結合性基の種類、ゲル化機構、及びゲル化点)については表1に示すとおりである。

S833は、環状構造を有する2官能の光重合性化合物(重合性モノマー)であり、具体的にはトリシクロデカンジメタノールジアクリレートである。

S399は、環状構造を有しない5官能の光重合性化合物(重合性モノマー)であり、具体的にはジペンタエリスリトールペンタアクリレートである。

IRG819は、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤であり、具体的には、ビス(

50

2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシドである。

【0235】

- 水相成分の調製 -

蒸留水 (43.1g) と、中和剤としての水酸化ナトリウムと、を混合し、15分間攪拌することにより、水相成分を調製した。

中和剤としての水酸化ナトリウムの使用量は、製造される粒子において、中和度が90%となるように調整した。

水酸化ナトリウムの具体的な量は、以下の算出式によって求めた。

水酸化ナトリウムの量 (g) = 油相成分の全量 (g) × (油相成分の固形分濃度 (質量%) / 100) × (油相成分の全固形分量に対するポリマー1の含有量 (質量%) / 100) × ポリマー1の酸価 (mmol/g) × 0.9 × 水酸化ナトリウムの分子量 (g/mol) / 1000

10

【0236】

ここで、ポリマー1の酸価 (mmol/g) とは、質量1gのポリマー1に含まれるカルボキシ基のミリモル数である。ポリマー1の酸価 (mmol/g) は、0.61mmol/gである。

【0237】

上記油相成分と上記水相成分とを混合し、得られた混合物を室温でホモジナイザーを用いて12000rpmで10分間乳化させ、乳化物を得た。得られた乳化物を蒸留水 (15.3g) に添加し、得られた液体を50℃に加熱し、50rpmで5時間攪拌することにより、上記液体から酢酸エチルを留去した。

20

酢酸エチルが留去された液体を、固形分含有量が20質量%となるように蒸留水で希釈することにより、特定粒子の水分散物を得た。

【0238】

< 光硬化性のインクの調製 >

下記組成の各成分を混合し、光硬化性のインクを作製した。

- 光硬化性のインクの組成 -

・ 上記水分散物 ... 82部

・ 顔料分散液 (Pro-jet Cyan APD1000 (FUJIFILM Imaging Colorants社製)、顔料濃度14質量%) ... 13部

30

・ フッ素系界面活性剤 (DuPont社製、Capstone FS-31、固形分25質量%) ... 0.3部

・ 2-メチルプロパンジオール ... 4.7部

【0239】

< 評価 >

上記で得られた光硬化性のインクを用い、以下の評価を行った。

結果を表1に示す。

【0240】

(硬化膜の引っ掻き耐性)

調製後室温で1日以内保管した上記光硬化性のインクを基材上に塗布することにより、上記基材上に厚さ12μmの塗膜を形成した。

40

基材としては、DUROPLASTIC社製のポリプロピレン基板CORREXを用いた。また、上記塗布は、RK PRINT COAT INSTRUMENTS社製のKハンドコーターのNo.2バーを用いて行った。

【0241】

次に、上記塗膜を60℃で3分間加熱し、乾燥させた。

乾燥後の塗膜に対し、紫外線(UV)を照射することにより、塗膜を硬化させ、硬化膜を得た。

紫外線(UV)の照射は、露光光源としてオゾンレスメタルハライドランプMAN250Lを搭載し、コンベアスピード35m/分、露光強度1.0W/cm<sup>2</sup>に設定した実験用

50



UVミニコンベア装置CSOT（（株）ジーエス・ユアサパワーサプライ製）を用いた。  
このUVの照射は、露光エネルギー1000mJ/cm<sup>2</sup>にて行った。

【0242】

上記で形成された硬化膜に対し、以下の条件の引っ掻き試験を実施した。

【0243】

- 引っ掻き試験の条件 -

- ・装置 ... ハイドン社製の往復摩耗試験機「TYPE30S」
- ・引っ掻き針 ... 先端の曲率半径が1.0mmであるSUS（ステンレス）製の引っ掻き針
- ・加重 ... 100g及び200gの2条件
- ・引っ掻き速度 ... 3000mm/min.
- ・引っ掻き回数 ... 5往復

10

【0244】

引っ掻き試験の実施後、硬化膜の表面を目視で観察し、下記評価基準に従って、硬化膜の引っ掻き耐性を評価した。

下記評価基準において、硬化膜の引っ掻き耐性が最も優れるものは、Aである。

【0245】

- 硬化膜の引っ掻き耐性の評価基準 -

A：荷重100g及び荷重200gのいずれの条件においても、硬化膜に引っ掻き跡は見られなかった。

B：荷重100gの条件では硬化膜に引っ掻き跡は見られなかったが、荷重200gの条件では、硬化膜にわずかに引っ掻き跡が見られた。

20

C：荷重100gの条件で、硬化膜にわずかに引っ掻き跡が見られた。

D：荷重100gの条件で、硬化膜にはっきりと引っ掻き跡が見られた。

【0246】

（インクの吐出安定性）

調製後室温で1日以内保管した上記光硬化性のインクをインクジェットプリンタ（ローランド ディー・ジー・社製、SP-300V）のヘッドから30分間吐出し、次いで吐出を停止した。

吐出の停止から所定の時間（詳細には、5分間、8分間、及び10分間のそれぞれの時間）経過した後、上述の基材上に、再び上記ヘッドから上記インクを吐出させ、5cm×5cmのベタ画像を形成した。

30

これらの画像を目視で観察し、不吐出ノズルの発生等によるドット欠けの有無を確認し、下記評価基準に従ってインクの吐出性を評価した。

下記評価基準において、インクの吐出性が最も優れるものは、Aである。

【0247】

- 吐出性の評価基準 -

A：吐出の停止から10分経過後の吐出評価時にも不吐出ノズルの発生等によるドット欠けの発生が認められず、良好な画像が得られた。

B：吐出の停止から8分経過後の吐出評価時には不吐出ノズルの発生等によるドット欠けの発生が認められず、良好な画像が得られたが、10分経過後の吐出評価時には不吐出ノズルが発生し、ドット欠けの発生が認められた。

40

C：吐出の停止から5分経過後の吐出評価時には不吐出ノズルの発生等によるドット欠けの発生が認められず、良好な画像が得られたが、8分経過後の吐出評価時には不吐出ノズルが発生し、ドット欠けの発生が認められた。

D：吐出の停止から5分経過後の吐出評価時に不吐出ノズルが発生し、ドット欠けの発生が認められた。

【0248】

（画像の精細さ）

上記基材をプリントヒーターによって60℃に加熱し、加熱された基材に対し、上記光硬化性のインクを上記インクジェットプリンタのヘッドから吐出し、図1に示す文字画像を

50

、5ポイント、7ポイント、及び10ポイントの各サイズにて形成した。

【0249】

形成された各サイズの図1に示す文字画像を、倍率10倍のクラフトルーペ（エツミ社製）によって観察した。観察した結果に基づき、下記評価基準にて、画像の精細さを評価した。下記評価基準において、画像の精細さが最も優れるものは、Aである。

【0250】

- 画像の精細さの評価基準 -

A：5ポイントのサイズの図1に示す文字画像が、潰れ及びにじみ無く形成された。

B：7ポイントのサイズの図1に示す文字画像が、潰れ及びにじみ無く形成された（但し、Aに該当する場合を除く）。

C：10ポイントのサイズの図1に示す文字画像が、潰れ及びにじみ無く形成された（但し、A及びBに該当する場合を除く）。

D：10ポイントのサイズの図1に示す文字画像が、潰れて、又は、にじんで形成された。

【0251】

〔実施例2～11〕（光硬化性のインク；ヒドロゲル化剤（内添））

ゲル化剤の種類、ゲル化剤の量、及び光重合性化合物の量の組み合わせを、表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。

結果を表1に示す。

【0252】

〔実施例12及び13〕（光硬化性のインク；ヒドロゲル化剤（外添））

以下の点を変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。

結果を表1に示す。

- 実施例1からの変更点 -

・水分散物の調製においてゲル化剤を用いなかった。

・光硬化性のインクの調製における光硬化性のインクの組成に、表1に示す種類のゲル化剤を、特定粒子の全固形分量に対するゲル化剤の量（質量%）が表1に示す値となるように加えた。

・光硬化性のインクの組成の合計が100部となるように水分散物の量を調製した。

【0253】

〔比較例1〕（光硬化性のインク；ゲル化剤無し）

水分散物の調製においてゲル化剤を用いず、光重合性化合物（S833）の量を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。

結果を表1に示す。

【0254】

10

20

30

40

50

【表 1】

光硬化性のインク													評価結果									
粒子の全固形分 (量は質量部を表す)													インク の全量 に対する ゲル化剤 の量 (質量%)	引っ つき 耐 性	画 像 の 精 細 さ	吐 出 安 定 性						
ポリマー	光重合性 化合物		光重合性 化合物		増感剤		ゲル化剤 (内添、ヒドロゲル化剤)					ゲル化剤 (外添、ヒドロゲル化剤)										
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	水素 結合性基	ゲル化 機構	ゲル化点 (°C)	量	種類	粒子の 全固形分 に対する 量 (質量%)							
実施例 1	ポリマ-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	アガロース	多糖類	ヒドロキシ基	ヘリックス 形成	40°C	1.5	無し	A	A	A		
実施例 2	ポリマ-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	ゼラチン	タンパク質	アミド基	ヘリックス 形成	25°C	1.5	無し	A	A	A		
実施例 3	ポリマ-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	カラギーナン	多糖類	ヒドロキシ基	ヘリックス 形成	40°C	1.5	無し	A	A	A		
実施例 4	ポリマ-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	寒天	多糖類	ヒドロキシ基	ヘリックス 形成	40°C	1.5	無し	A	A	A		
実施例 5	ポリマ-1	53	S833	20.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	カードラン	多糖類	ヒドロキシ基	ヘリックス 形成	60°C	2.0	無し	A	A	A		
実施例 6	ポリマ-1	53	S833	20.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	poly-NIPAM	アクリル樹脂	アミド基	水素結合	32°C	2.0	無し	B	B	A		
実施例 7	ポリマ-1	53	S833	20.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	ポリメチル ビニルエーテル	ビニル樹脂	エーテル基	水素結合	36°C	2.0	無し	B	B	A		
実施例 8	ポリマ-1	53	S833	20.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	ビニルキニプロ セルロース	多糖類	ヒドロキシ基	水素結合	40°C	2.0	無し	B	B	A		
実施例 9	ポリマ-1	53	S833	20.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	ポリビニル アルコール	ビニル樹脂	ヒドロキシ基	水素結合	65°C	2.0	無し	B	B	A		
実施例 10	ポリマ-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	メチルセルロース	多糖類	エーテル基	疎水性 相互作用	60°C	1.5	無し	C	C	A		
実施例 11	ポリマ-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	PLURONIC P103	ポリオキシアル キレン樹脂	ポリオキシアル キレン基	水素結合	48°C	1.5	無し	B	B	A		
実施例 12	ポリマ-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	無し	-	-	-	-	-	アガロース	1.5	0.2	A	C	
実施例 13	ポリマ-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	無し	-	-	-	-	-	カードラン	2.0	0.3	A	C	
比較例 1	ポリマ-1	53	S833	22.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	無し	-	-	-	-	-	無し	-	0	D	D	A

10

20

30

40

【0255】

表 1 中のゲル化剤は、いずれもヒドロゲル化剤であり、これらの詳細は表 1 に示すとおりである。表 1 中の各成分の量は、固形分量である。表 1 中のゲル化剤としては、以下のものを用いた。

アガロース ... シグマアルドリッチ社製、製品名「Agarose BioReagent, for molecular biology, low EEO」。

ゼラチン ... 新田ゼラチン社製、製品名「ゼラチン RR」。

カラギーナン ... 三晶社製、製品名「GENUGEL (登録商標) WG-108」。

寒天 ... シグマアルドリッチ社製、製品名「アガー (寒天)」、アガロースとアガ

50

ロペクチンとの混合物。

カードラン ... 武田薬品工業社製、製品名「カードラン」、重合度400 - 500。

poly - NIPAM ... シグマアルドリッチ社製、製品名「poly - NIPAM」、ポリ(N - イソプロピルアクリルアミド)、数平均分子量(Mn) = 30,000。

ポリメチルビニルエーテル ... シグマアルドリッチ社製、製品名「ポリ(メチルビニルエーテル)溶液(50wt% in H<sub>2</sub>O)」。

ヒドロキシプロピルセルロース ... 和光純薬工業社製、製品名「ヒドロキシプロピルセルロース150 ~ 400 cP」。

ポリビニルアルコール ... 日本合成化学社製、製品名「ゴーセノール(登録商標)NH - 18」。

メチルセルロース ... 巴工業社製、製品名「メセロース40H」。

PLURONIC P103 ... BASF社製、製品名「PLURONIC(登録商標)P103」、ポリエチレングリコール(PEG) - ポリプロピレングリコール(PPG) - ポリエチレングリコール(PEG)ブロック共重合体、PEG/PPG(質量比) = 30/70、Mn = 4950。

#### 【0256】

表1に示すように、水と、ウレタン基及びウレア基の少なくとも一方を有するポリマーを含む粒子と、を含有し、かつ、水素結合性基を有するゲル化剤(ヒドロゲル化剤)を含有するインクを用いた実施例1 ~ 13は、ゲル化剤を含有しないインクを用いた比較例1と比較して、画像の引っ掻き耐性に優れていた。これら実施例1 ~ 13は、画像の精細さ及びインクの吐出安定性にも優れていた。

#### 【0257】

また、実施例1 ~ 13の結果より、ヒドロゲル化剤が、ヘリックス形成又は水素結合によってヒドロゲルを形成するヒドロゲル化剤である場合(実施例1 ~ 9及び11 ~ 13)、画像の引っ掻き耐性により優れることがわかる。

実施例1 ~ 9及び11 ~ 13の中でも、ヒドロゲル化剤が、ヘリックス形成によってヒドロゲルを形成するヒドロゲル化剤である場合(実施例1 ~ 5、12及び13)、画像の引っ掻き耐性に特に優れることがわかる。

#### 【0258】

また、実施例1、5、12及び13の結果より、ヒドロゲル化剤が、特定粒子に含まれている場合(実施例1及び5)、インクの吐出安定性により優れることがわかる。

#### 【0259】

上述した実施例1 ~ 13及び比較例1の各々における特定粒子の水分散物を用い、特定粒子の体積平均分散粒子径を測定した。

その結果、いずれの例においても、特定粒子の体積平均分散粒子径は、0.15 μm ~ 0.25 μmの範囲であった。

#### 【0260】

また、上述した実施例1 ~ 13の各々における特定粒子の水分散物を用い、特定粒子におけるゲル化剤の内包率を測定した。

その結果、実施例1 ~ 11の各々では、ゲル化剤の内包率が99質量%以上であり、特定粒子にゲル化剤が含まれていること(即ち、内添の態様であること)が確認された。

また、実施例12及び13の各々では、ゲル化剤の内包率が0質量%であり、特定粒子にゲル化剤が含まれていないこと(即ち、外添の態様であること)が確認された。

#### 【0261】

[実施例101 ~ 109及び112 ~ 116](光硬化性のインク;両親媒性ゲル化剤(内添))

ゲル化剤の種類、ゲル化剤の量、及び光重合性化合物の量の組み合わせを、表2に示すように変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。

結果を表2に示す。

#### 【0262】

10

20

30

40

50

〔実施例 1 1 0 及び 1 1 1 〕（光硬化性のインク；両親媒性ゲル化剤（外添））  
ゲル化剤の種類を、表 2 に示すように変更したこと以外は実施例 1 2 と同様の操作を行った。

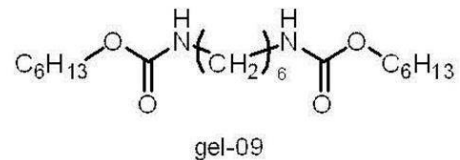
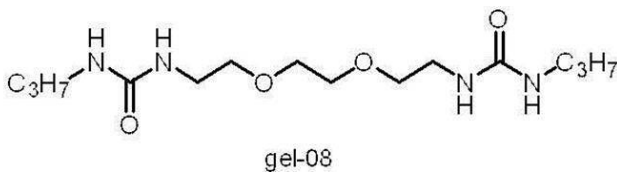
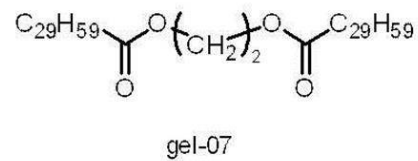
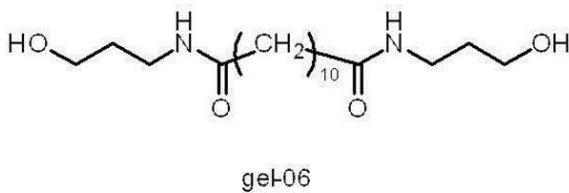
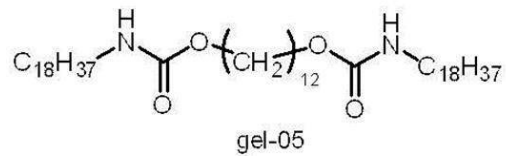
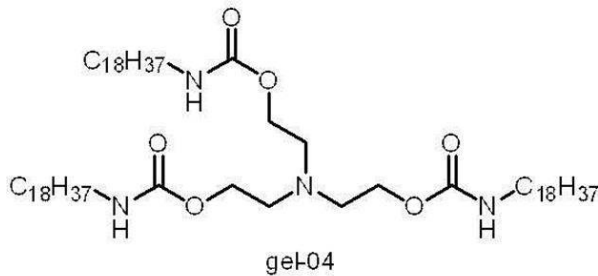
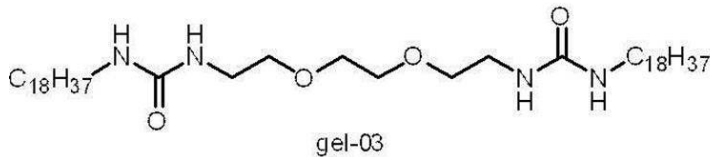
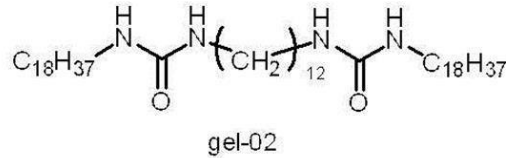
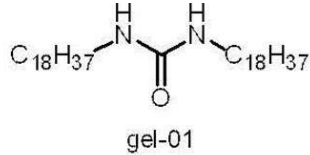
結果を表 2 に示す。

【 0 2 6 3 〕

実施例 1 0 1 ~ 1 1 6 では、ゲル化剤として、以下の両親媒性ゲル化剤（gel - 0 1 ~ gel - 0 9）を用いた。gel - 0 1 ~ gel - 0 9 の詳細は表 2 に示すとおりである。

【 0 2 6 4 〕

【 化 1 0 〕



【 0 2 6 5 〕

gel - 0 1 ~ gel - 0 9 は、それぞれ、以下のようにして合成した。

・ gel - 0 1 の合成： THF（テトラヒドロフラン）中でイソシアン酸ステアリル 1 当量とオクタデシルアミン 1 当量とを反応させた後、アセトンを加えて得られた固体をろ取した。以上により、目的物である gel - 0 1 を得た。

・ gel - 0 2 の合成： THF 中でイソシアン酸ステアリル 2 当量と 1, 1 2 - ジアミノドデカン 1 当量とを反応させた後、アセトンを加えて得られた固体をろ取した。以上により、目的物である gel - 0 2 を得た。

・ gel - 0 3 の合成： 1, 1 2 - ジアミノドデカン 1 当量を 1, 2 - ビス（2 - アミノエトキシ）エタン 1 当量に変更したこと以外は gel - 0 2 の合成と同様にして、目的

10

20

30

40

50

物である g e l - 0 3 を得た。

・ g e l - 0 4 の合成： イソシアン酸ステアリル 1 当量及びオクタデシルアミン 1 当量を、それぞれ、イソシアン酸ステアリル 3 当量及びトリエタノールアミン 1 当量に変更したこと以外は g e l - 0 1 の合成と同様にして、目的物である g e l - 0 4 を得た。

・ g e l - 0 5 の合成： 1 , 1 2 - ジアミノドデカン 1 当量を 1 , 1 2 - ドデカンジオール 1 当量に変更したこと以外は g e l - 0 2 の合成と同様にして、目的物である g e l - 0 5 を得た。

・ g e l - 0 6 の合成： イソシアン酸ステアリル 1 当量及びオクタデシルアミン 1 当量を、それぞれ、3 - アミノ - 1 - プロパノール 5 当量（過剰量）及びドデカンジオイルジクロリド 1 当量に変更したこと以外は g e l - 0 1 の合成と同様にして、目的物である g e l - 0 6 を得た。

10

・ g e l - 0 7 の合成： トルエン中でメリシン酸 2 当量とエチレングリコール 1 当量とを、硫酸触媒下、脱水条件のもとで反応させた。得られた反応液から溶媒を留去し、ついでアセトン/メタノール溶液を用いて再結晶させることにより、目的物として g e l - 0 7 を得た。

・ g e l - 0 8 の合成： イソシアン酸ステアリル 1 当量及びオクタデシルアミン 1 当量を、それぞれ、イソシアン酸プロピル 2 当量及び 1 , 2 - ビス ( 2 - アミノエトキシ ) エタン 1 当量に変更したこと以外は g e l - 0 1 の合成と同様にして、目的物である g e l - 0 8 を得た。

・ g e l - 0 9 の合成： イソシアン酸ステアリル 1 当量及びオクタデシルアミン 1 当量を、それぞれ、ヘキシルアルコール 2 当量及びヘキサメチレンジイソシアネート 1 当量に変更したこと以外は g e l - 0 1 の合成と同様にして、目的物である g e l - 0 9 を得た。

20

【 0 2 6 6 】

30

40

50

【表 2】

実施例 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116	光硬化性のインク （量は質量部を表す）												評価結果								
	粒子の全固形分				増感剤				ゲル化剤 （内添、両親媒性ゲル化剤）				ゲル化剤 （外添、 両親媒性ゲル化剤）		吐出安定性	画像の精細さ					
	光重合性化合物		光重合性化合物		種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量			インク的全量に対するゲル化剤の量（質量%）				
	種類	量	種類	量											種類	量		種類	量	種類	量
実施例 101	ポリマー-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-01	18	ウレア基	565	118	1.5	無し	-	0.2	A	A
実施例 102	ポリマー-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-02	18	ウレア基	791	163	1.5	無し	-	0.2	A	A
実施例 103	ポリマー-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-03	18	ウレタン基	739	134	1.5	無し	-	0.2	A	A
実施例 104	ポリマー-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-04	18	ウレタン基	1036	93	1.5	無し	-	0.2	A	A
実施例 105	ポリマー-1	53	S833	20.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-05	18	ウレタン基	793	112	2.0	無し	-	0.3	A	A
実施例 106	ポリマー-1	53	S833	20.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-06	10	アミド基	345	137	2.0	無し	-	0.3	B	A
実施例 107	ポリマー-1	53	S833	20.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-07	29	エステル基	932	83	2.0	無し	-	0.3	C	C
実施例 108	ポリマー-1	53	S833	20.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-08	3	ウレア基	318	132	2.0	無し	-	0.3	C	C
実施例 109	ポリマー-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-09	6	ウレタン基	373	99	1.5	無し	-	0.2	C	C
実施例 110	ポリマー-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	無し	-	-	-	-	-	gel-03	1.5	0.2	A	C
実施例 111	ポリマー-1	53	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	無し	-	-	-	-	-	gel-06	1.5	0.2	B	C
実施例 112	ポリマー-1	53	S833	21.7	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-01	18	ウレア基	565	118	0.3	無し	-	0.05	B	A
実施例 113	ポリマー-1	53	S833	21.3	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-01	18	ウレア基	565	118	0.7	無し	-	0.1	A	A
実施例 114	ポリマー-1	53	S833	21.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-01	18	ウレア基	565	118	1.0	無し	-	0.2	A	A
実施例 115	ポリマー-1	53	S833	20.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-01	18	ウレア基	565	118	2.0	無し	-	0.3	A	A
実施例 116	ポリマー-1	53	S833	17.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-01	18	ウレア基	565	118	5.0	無し	-	0.8	A	B

10

20

30

40

【0267】

表 2 中、「アルキル基又はアルキレン基の炭素数」とは、各ゲル化剤が有する全てのアルキル基及びアルキレン基のうち、炭素数が最大である基の炭素数を意味する。

【0268】

表 2 に示すように、水と、ウレタン基及びウレア基の少なくとも一方を有するポリマーを含む粒子と、を含有し、かつ、水素結合性基を有するゲル化剤（両親媒性ゲル化剤）を含有する光硬化性のインクを用いた実施例 101 ~ 116 は、前述の実施例 1 ~ 13 と同様に、画像の引っ掻き耐性に優れていた。また、これら実施例 101 ~ 116 は、前述の実施例 1 ~ 13 と同様に、画像の精細さ及びインクの吐出安定性にも優れていた。

50

## 【0269】

実施例101～107の結果より、両親媒性ゲル化剤が有する水素結合性基が、アミド基、ウレア基、及びウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種である場合（実施例101～106）、画像の引っ掻き耐性により優れることがわかる。

更に、両親媒性ゲル化剤が有する水素結合性基が、ウレア基及びウレタン基からなる群から選択される少なくとも1種である場合（実施例101～105）、画像の引っ掻き耐性が更に優れることがわかる。

## 【0270】

実施例101～106、108及び109の結果より、両親媒性ゲル化剤が有する疎水性基が、炭素数10以上の直鎖のアルキル基及び炭素数10以上の直鎖のアルキレン基からなる群から選択される少なくとも1種である場合（実施例101～106）、画像の引っ掻き耐性により優れることがわかる。

10

## 【0271】

実施例103、106、110及び111の結果から、両親媒性ゲル化剤が、特定粒子に含まれている場合（実施例103及び106）、インクの吐出安定性により優れることがわかる。

## 【0272】

実施例112～116の結果から、ゲル化剤の含有量が、特定粒子の全固形分量に対して0.1質量%～2.5質量%である場合（実施例112～115）、インクの吐出安定性により優れることがわかる。

20

更に、実施例112～116の結果から、ゲル化剤の含有量が、特定粒子の全固形分量に対して0.5質量%～2.5質量%である場合（実施例113～115）、インクの吐出安定性及び画像の引っ掻き耐性により優れることがわかる。

## 【0273】

上述した実施例101～116の各々における特定粒子の水分散物を用い、特定粒子の体積平均分散粒子径を測定した。

その結果、いずれの例においても、特定粒子の体積平均分散粒子径は、0.15 μm～0.25 μmの範囲であった。

## 【0274】

また、上述した実施例101～116の各々における特定粒子の水分散物を用い、特定粒子におけるゲル化剤の内包率を測定した。

30

その結果、実施例101～109及び112～116の各々では、ゲル化剤の内包率が99質量%以上であり、特定粒子にゲル化剤が含まれていることが確認された。

また、実施例110及び111では、ゲル化剤の内包率が0質量%であり、特定粒子にゲル化剤が含まれていないことが確認された。

## 【0275】

〔実施例201〕（熱硬化性のインク；ヒドロゲル化剤）

<特定ポリマーの合成>

下記反応スキームに従い、特定ポリマーとして下記ポリマー2を合成した。

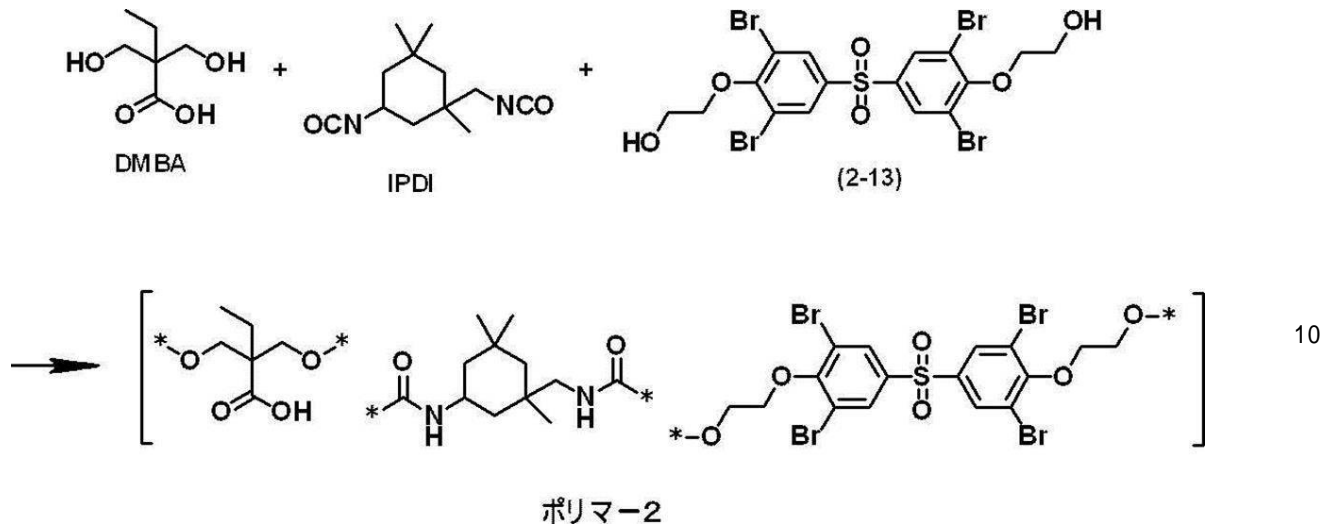
下記ポリマー2は、IPDI由来の構造単位と他の構造単位とが結合してウレタン基が形成された構造を有している。

40

## 【0276】



## 【化 1 1】



## 【0277】

三口フラスコに、IPDI (34.5 g)、DMBA (9.1 g)、化合物(2-13) (56.4 g)、及び酢酸エチル(100 g)を仕込み、70 に加熱した。そこに、ネオスタンU-600(日東化成(株)製、無機ピスマス触媒；以下、「U-600」ともいう)を0.2 g添加し、70 で15時間撹拌した。

次に、そこにイソプロピルアルコール(70.0 g)及び酢酸エチル(63.3 g)を添加し、70 で3時間撹拌した。3時間の撹拌後、反応液を室温まで放冷し、次いで酢酸エチルで濃度調整を行うことにより、ポリマー2の30質量%溶液(溶媒は、酢酸エチル/イソプロピルアルコールの混合溶液)を得た。

ポリマー2の重量平均分子量(Mw)は20000であった。

## 【0278】

<インクの調製>

インクの調製において、S833、S399、IRG819、及びITXを、60、2.67 kPa(20 torr)の条件でプロピレングリコールモノメチルエーテルを減圧留去したTrixene™BI7982(熱重合性化合物；ブロックイソシアネート；Baxenden Chemicals社)(以下、「BI7982」ともいう；量は表3に示すとおり)に変更し、かつ、ポリマー1を同じ量のポリマー2に変更したこと以外は実施例1と同様にして、熱硬化性のインクを調製した。

## 【0279】

<評価>

上記で得られた熱硬化性のインクを用い、以下の評価を行った。

結果を表3に示す。

## 【0280】

(硬化膜の引っ掻き耐性)

硬化膜の引っ掻き耐性の評価について、塗膜を60 で3分間加熱して乾燥させ、乾燥後の塗膜に対し紫外線(UV)を照射する操作を、塗膜を120 のオーブンで5分加熱する操作に変更したこと以外は実施例1における硬化膜の引っ掻き耐性の評価と同様にして実施した。

## 【0281】

(インクの吐出安定性及び画像の精細さ)

インクの吐出安定性及び画像の精細さについて、それぞれ、実施例1におけるインクの吐出安定性及び画像の精細さの評価と同様にして実施した。

## 【0282】

[実施例202](熱硬化性のインク；両親媒性ゲル化剤)

BI7982を、エポキシ基を有する熱重合性化合物であるEPICLON™840(

10

20

30

40

50

D I C 社；以下、「E P 8 4 0」ともいう；量は表 3 に示すとおり）及び熱硬化促進剤である 2 - メチルイミダゾール（以下、「2 M I」ともいう；量は表 3 に示すとおり）に変更したこと以外は実施例 2 0 1 と同様の操作を行った。

結果を表 3 に示す。

【 0 2 8 3 】

〔実施例 2 0 3 ~ 2 0 5、2 0 7 及び 2 0 8 〕（熱硬化性のインク；ヒドロゲル化剤又は両親媒性ゲル化剤）

ゲル化剤の種類、ゲル化剤の量、熱重合性化合物の種類、及び熱重合性化合物の量の組み合わせを、表 3 に示すように変更したこと以外は実施例 2 0 1 と同様の操作を行った。

結果を表 3 に示す。

【 0 2 8 4 】

〔実施例 2 0 6 〕（熱硬化性のインク；両親媒性ゲル化剤）

ゲル化剤の種類を、表 3 に示すように変更したこと以外は実施例 2 0 2 と同様の操作を行った。

結果を表 3 に示す。

【 0 2 8 5 】

実施例 2 0 1 ~ 2 0 8 で用いた各ゲル化剤（アガロース、poly - N I P A M、メチルセルロース、gel - 0 1、gel - 0 4、gel - 0 6、及び gel - 0 7）の詳細は、実施例 1 ~ 1 3 及び 1 0 1 ~ 1 1 6 で説明したとおりである。

【 0 2 8 6 】

〔比較例 2 0 1 〕（熱硬化性のインク；ゲル化剤無し）

ゲル化剤を用いず、B I 7 9 8 2 の量を表 3 に示すように変更したこと以外は実施例 2 0 1 と同様の操作を行った。

結果を表 3 に示す。

【 0 2 8 7 】

【表 3 〕

	熱硬化性のインク									評価結果			
	粒子の全固形分（量は質量部を表す）									インクの全量に対するゲル化剤の量（質量%）	引つ掻き耐性	画像の精細さ	吐出安定性
	ポリマー		熱重合性化合物		熱硬化促進剤		ゲル化剤（内添）						
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量					
実施例 201	ポリマー 2	53	BI7982	45.5	-	-	アガロース	1.5	0.2	A	A	A	
実施例 202	ポリマー 2	53	EP840	41.5	2MI	4	アガロース	1.5	0.2	A	A	A	
実施例 203	ポリマー 2	53	BI7982	45.0	-	-	poly-NIPAM	2.0	0.3	B	B	A	
実施例 204	ポリマー 2	53	BI7982	45.5	-	-	メチルセルロース	1.5	0.2	C	C	A	
実施例 205	ポリマー 2	53	BI7982	45.5	-	-	gel-01	1.5	0.2	A	A	A	
実施例 206	ポリマー 2	53	EP840	41.5	2MI	4	gel-04	1.5	0.2	A	A	A	
実施例 207	ポリマー 2	53	BI7982	45.0	-	-	gel-06	2.0	0.3	B	B	A	
実施例 208	ポリマー 2	53	BI7982	45.5	-	-	gel-07	1.5	0.2	C	C	A	
比較例 201	ポリマー 2	53	BI7982	47.0	-	-	無し	-	0	D	D	A	

【 0 2 8 8 】

表3に示すように、熱硬化性のインクに関する実施例201～208においても、光硬化性のインクに関する実施例1～13及び101～116と同様の結果が得られた。

【0289】

上述した実施例201～208の各々における特定粒子の水分散物を用い、特定粒子の体積平均分散粒子径を測定した。

その結果、いずれの例においても、特定粒子の体積平均分散粒子径は、 $0.15\ \mu\text{m} \sim 0.25\ \mu\text{m}$ の範囲であった。

【0290】

また、上述した実施例201～208の各々における特定粒子の水分散物を用い、特定粒子におけるゲル化剤の内包率を測定した。

その結果、実施例201～208の各々では、ゲル化剤の内包率が99質量%以上であり、特定粒子にゲル化剤が含まれていることが確認された。

【0291】

〔実施例301〕（MCを含む光硬化性のインク；ヒドロゲル化剤又は両親媒性ゲル化剤）  
<マイクロカプセル（MC）の水分散物の調製>

以下のようにして、ウレタン基及びウレア基を有するポリマーからなるシェルと、光重合性化合物、光重合開始剤、増感剤、及び特定ゲル化剤を含むコアと、を含むマイクロカプセル（MC）の水分散物を調製した。

この例では、マイクロカプセル（MC）が特定粒子に該当する。

【0292】

- 油相成分の調製 -

酢酸エチルと、

三井化学社製のタケネート（登録商標）D-110N（固形分である3官能イソシアネート化合物の量として43質量部；以下、この固形分を「D110」ともいう）と、

下記NCO1の溶液（固形分であるNCO1の量として10質量部）と、

光重合性化合物である前述のS833（20.5質量部）と、

光重合性化合物である前述のS399（22.0質量部）と、

光重合開始剤である前述のIRG819（2.5質量部）と、

増感剤である前述のITX（0.5質量部）と、

ゲル化剤である前述のアガロース（1.5質量部）と、

を混合し、15分間攪拌することにより、固形分30質量%の油相成分45.7gを得た。

【0293】

タケネートD-110Nは、トリメチロールプロパン（TMP）とm-キシリレンジイソシアネート（XDI）との付加物（3官能イソシアネート化合物である「D110」）の75質量%酢酸エチル溶液である。

【0294】

NCO1は、カルボキシ基を導入したイソシアネート化合物であり、具体的には、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸（DMBA）とIPDIとの付加物（DMPA/IPDI = 1/3（モル比））である。NCO1の酸価は、 $1.2\ \text{mmol/g}$ である。

上述のNCO1の溶液は、NCO1の35質量%酢酸エチル溶液である。

NCO1の溶液は、三口フラスコに、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸（DMBA）18g、イソホロンジイソシアネート（IPDI）82g、及び酢酸エチル（AcOEt）186gを加え、50℃に加熱し、そこにネオスタンU-600を0.3g添加し、3時間反応させることによって調製した。

【0295】

- 水相成分の調製 -

蒸留水（43.1g）と、中和剤としての水酸化ナトリウムと、を混合し、15分間攪拌することにより、水相成分を調製した。

中和剤としての水酸化ナトリウムの使用量は、製造されるMCにおいて、中和度が90%となるように調整した。

10

20

30

40

50

水酸化ナトリウムの具体的な量は、以下の算出式によって求めた。

$$\text{水酸化ナトリウムの量 (g)} = \text{油相成分の全量 (g)} \times (\text{油相成分の固形分濃度 (質量\%)} / 100) \times (\text{油相成分の全固形分量に対する NCO1 の含有量 (質量\%)} / 100) \times \text{NCO1 の酸価 (mmol/g)} \times 0.9 \times \text{水酸化ナトリウムの分子量 (g/mol)} / 1000$$

【0296】

上記油相成分と上記水相成分とを混合し、得られた混合物を室温でホモジナイザーを用いて12000rpmで10分間乳化させ、乳化物を得た。得られた乳化物を蒸留水(15.3g)に添加し、得られた液体を50に加熱し、50で5時間攪拌することにより、上記液体から酢酸エチルを留去した。

酢酸エチルが留去された液体を、固形分含有量が20質量%となるように蒸留水で希釈することにより、マイクロカプセルの水分散物を得た。

【0297】

このマイクロカプセルのシェルであるポリマーは、3官能イソシアネート化合物であるD110と、カルボキシ基を導入したイソシアネート化合物であるNCO1と、の反応によって形成されており、三次元架橋構造を有している。

このマイクロカプセルのシェルであるポリマーは、

NCO1にもともと含まれていたウレタン基、

D110にもともと含まれていたウレタン基、及び、

D110中又はNCO1中のイソシアネート基と、D110中又はNCO1中のイソシアネート基と、水と、の反応によって形成されたウレア基を有している。

【0298】

<光硬化性のインクの調製>

下記組成の各成分を混合し、光硬化性のインクを作製した。

- 光硬化性のインクの組成 -

・上記水分散物 ... 82部

・顔料分散液(Pro-jet Cyan APD1000(FUJIFILM Imaging Colorants社製)、顔料濃度14質量%) ... 13部

・フッ素系界面活性剤(DuPont社製、Capstone FS-31、固形分25質量%) ... 0.3部

・2-メチルプロパンジオール ... 4.7部

【0299】

<評価>

得られた光硬化性のインクを用い、実施例1で実施した評価と同様の評価を行った。

結果を表4に示す。

【0300】

[実施例302~304及び306~309]

ゲル化剤の種類、ゲル化剤の量、及び光重合性化合物の量の組み合わせを、表4に示すように変更したこと以外は実施例301と同様の操作を行った。

結果を表4に示す。

【0301】

[実施例305]

実施例305は、実施例1で用いたポリマー1を、マイクロカプセルの分散剤として用いた例である。

この例では、マイクロカプセルと分散剤との複合体が、特定粒子に該当する。

油相成分の調製において、NCO1の溶液(固形分であるNCO1の量として10質量部)を、実施例1で調製したポリマー1の30質量%溶液(固形分であるポリマー1の量として10質量部)に変更したこと以外は実施例301と同様の操作を行った。

但し、この実施例305における水酸化ナトリウムの使用量は、実施例1における水酸化

10

20

30

40

50

ナトリウムの使用量と同様にして求めた。

結果を表 4 に示す。

【 0 3 0 2 】

〔 実施例 3 1 0 〕

ゲル化剤の種類を、表 4 に示すように変更したこと以外は実施例 3 0 5 と同様の操作を行った。

結果を表 4 に示す。

【 0 3 0 3 】

実施例 3 0 5 及び 3 1 0 におけるマイクロカプセルのシェルであるポリマーは、D 1 1 0 のイソシアネート基と水との反応によって形成されたウレア基を有している。

10

【 0 3 0 4 】

〔 比較例 3 0 1 〕

水分散物の調製においてゲル化剤を用いず、光重合性化合物 ( S 8 3 3 ) の量を表 4 に示すように変更したこと以外は実施例 3 0 1 と同様の操作を行った。

結果を表 4 に示す。

【 0 3 0 5 】

20

30

40

50

【表 4】

MCを含有する光硬化性のインク														評価結果						
MCの原料 (量は質量部を表す)														分散剤						
MCのコア														種類	量	種類	量			
MCのシェル (原料)		光重合性化合物		増感剤		ゲル化剤 (内添)		光重合開始剤		光重合性化合物		ゲル化剤 (内添)								
種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量							
実施例 301	D110	43	NCO1	10	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	アガロース	1.5	無し	-	0.2	A	A	A
実施例 302	D110	43	NCO1	10	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	アガロース	1.5	無し	-	0.2	A	A	A
実施例 303	D110	43	NCO1	10	S833	20.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	poly-NIPAM	2.0	無し	-	0.3	B	A	A
実施例 304	D110	43	NCO1	10	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	メチルセルロース	1.5	無し	-	0.2	C	A	A
実施例 305	D110	43	-	-	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	アガロース	1.5	ポリマー 1	10	0.2	A	A	A
実施例 306	D110	43	NCO1	10	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-01	1.5	無し	-	0.2	A	A	A
実施例 307	D110	43	NCO1	10	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-04	1.5	無し	-	0.2	A	A	A
実施例 308	D110	43	NCO1	10	S833	20.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-06	2.0	無し	-	0.3	B	A	A
実施例 309	D110	43	NCO1	10	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-07	1.5	無し	-	0.2	C	A	A
実施例 310	D110	43	-	-	S833	20.5	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	gel-01	1.5	ポリマー 1	10	0.2	A	A	A
比較例 301	D110	43	NCO1	10	S833	22.0	S399	22.0	IRG819	2.5	ITX	0.5	無し	-	無し	-	0	D	D	A

10

20

30

40

【0306】

表 4 に示すように、特定粒子としてMCを含有する光硬化性のインクに関する実施例 301 ~ 310 においても、特定粒子を含有する光硬化性のインクに関する実施例 1 ~ 13 及び 101 ~ 116 と同様の結果が得られた。

【0307】

上述した実施例 301 ~ 310 の各々におけるMCの水分散物を用い、MCの体積平均分散粒子径 (但し、実施例 305 及び 310 ではMCと分散剤との複合体の体積平均分散粒子径。以下同じ。) を測定したところ、いずれの例においても、MCの体積平均分散粒子径は、0.15 μm ~ 0.25 μm の範囲であった。

50

## 【0308】

また、上述した実施例301～310の各々におけるMCの水分散物を用い、MCにおけるゲル化剤の内包率を測定した。

その結果、実施例301～310の各々では、ゲル化剤の内包率が99質量%以上であり、MCにゲル化剤が含まれていることが確認された。

## 【0309】

〔実施例401〕（MCを含有する熱硬化性のインク）

<インクの調製>

インクの調製において、S833、S399、IRG819、及びITXを、BI7982（量は表5に示すとおり）に変更したこと以外は実施例301と同様にして、熱硬化性のインクを調製した。

10

## 【0310】

<評価>

上記で得られた熱硬化性のインクを用い、熱硬化性のインクに関する実施例201と同様の評価を行った。

結果を表5に示す。

## 【0311】

〔実施例403～405、407及び408〕（MCを含有する熱硬化性のインク）

ゲル化剤の種類、ゲル化剤の量、及び熱重合性化合物の量の組み合わせを、表5に示すように変更したこと以外は実施例401と同様の操作を行った。

20

結果を表5に示す。

## 【0312】

〔実施例402〕（MCを含有する熱硬化性のインク）

BI7982を、EP840（量は表5に示すとおり）及び2MI（量は表5に示すとおり）に変更したこと以外は実施例401と同様の操作を行った。

結果を表5に示す。

## 【0313】

〔実施例406〕（MCを含有する熱硬化性のインク）

ゲル化剤の種類を、表5に示すように変更したこと以外は実施例402と同様の操作を行った。

30

結果を表5に示す。

## 【0314】

〔比較例401〕（MCを含有する熱硬化性のインク）

水分散物の調製においてゲル化剤を用いず、熱重合性化合物（BI7982）の量を表5に示すように変更したこと以外は実施例401と同様の操作を行った。

結果を表5に示す。

## 【0315】

40

50

【表 5】

	MCを含有する熱硬化性のインク											評価結果			
	MCの原料（量は質量部を表す）											インクの全量に対するゲル化剤の量（質量%）	引っ掻き耐性	画像の精細さ	吐出安定性
	MCのシェル（原料）				MCのコア										
	種類	量	種類	量	熱重合性化合物		熱硬化促進剤		ゲル化剤（内添）						
種類					量	種類	量	種類	量	種類					
実施例 401	D110	43	NCO1	10	BI7982	45.5	-	-	アガロース	1.5	0.2	A	A	A	
実施例 402	D110	43	NCO1	10	EP840	41.5	2MI	4	アガロース	1.5	0.2	A	A	A	
実施例 403	D110	43	NCO1	10	BI7982	45.0	-	-	poly-NIPAM	2.0	0.3	B	B	A	
実施例 404	D110	43	NCO1	10	BI7982	45.5	-	-	メチルセルロース	1.5	0.2	C	C	A	
実施例 405	D110	43	NCO1	10	BI7982	45.5	-	-	gel-01	1.5	0.2	A	A	A	
実施例 406	D110	43	NCO1	10	EP840	41.5	2MI	4	gel-04	1.5	0.2	A	A	A	
実施例 407	D110	43	NCO1	10	BI7982	45.0	-	-	gel-06	2.0	0.3	B	B	A	
実施例 408	D110	43	NCO1	10	BI7982	45.5	-	-	gel-07	1.5	0.2	C	C	A	
比較例 401	D110	43	NCO1	10	BI7982	47.0	-	-	無し	-	0	D	D	A	

## 【0316】

表5に示すように、MCを含有する熱硬化性のインクに関する実施例401～408においても、MCを含有する光硬化性のインクに関する実施例301～310と同様の結果が得られた。

## 【0317】

上述した実施例401～408の各々におけるMCの水分散物を用い、MCの体積平均分散粒子径を測定したところ、いずれの例においても、MCの体積平均分散粒子径は、0.15μm～0.25μmの範囲であった。

## 【0318】

また、上述した実施例401～408の各々におけるMCの水分散物を用い、MCにおけるゲル化剤の内包率を測定した。

その結果、実施例401～408の各々では、ゲル化剤の内包率が99質量%以上であり、MCにゲル化剤が含まれていることが確認された。

## 【0319】

2017年7月26日に出願された日本国特許出願2017-144936号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

10

20

30

40

50



【図面】

【図 1】

鷹

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2013-007039(JP,A)  
国際公開第2016/152254(WO,A1)  
特開2015-101103(JP,A)  
特開2017-019934(JP,A)  
特開平05-255624(JP,A)  
久司 美登,分散剤, J. Jpn. Soc. Colour Mater. , (2005), 78(3), 141-148
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C09D 11/00 - 13/00  
C09B 1/00 - 69/10  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)  
Caplus/REGISTRY(STN)