

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6636054号
(P6636054)

(45) 発行日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(24) 登録日 令和1年12月27日(2019.12.27)

(51) Int.Cl.		F I
C O 9 D 11/30	(2014.01)	C O 9 D 11/30
C O 8 L 75/00	(2006.01)	C O 8 L 75/00
C O 8 F 2/50	(2006.01)	C O 8 F 2/50

請求項の数 16 (全 71 頁)

(21) 出願番号	特願2017-565486 (P2017-565486)	(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29年1月23日(2017.1.23)	(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/JP2017/002173	(72) 発明者	佐藤 憲晃 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	W02017/135086	(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) 国際公開日	平成29年8月10日(2017.8.10)	(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
審査請求日	平成30年7月23日(2018.7.23)		
(31) 優先権主張番号	特願2016-21361 (P2016-21361)		
(32) 優先日	平成28年2月5日(2016.2.5)		
(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】 マイクロカプセル、水分散物、水分散物の製造方法、及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水、及び、

ウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を含む三次元架橋構造を有するシェルと、前記シェルに内包され、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、及び光重合開始剤を含むコアと、を有し、前記2官能以下の重合性化合物及び前記3官能以上の重合性化合物の合計質量に対する前記2官能以下の重合性化合物の割合が20質量%以上90質量%以下であるマイクロカプセル、を含有し、

前記2官能以下の重合性化合物は、(メタ)アクリロイル基を有し、かつ重量平均分子量が150~1500の重合性化合物であり、

前記3官能以上の重合性化合物は、(メタ)アクリロイル基を有し、かつ重量平均分子量が200~4000の重合性化合物ある、

インク組成物。

【請求項2】

前記シェルは、親水性基を有する請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】

前記シェルは、共有結合で結合された重合性基を有する請求項1又は請求項2に記載のインク組成物。

【請求項4】

前記2官能以下の重合性化合物の重量平均分子量が200~1000であり、前記3官

能以上の重合性化合物の重量平均分子量が 250 ~ 1500 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 2 官能以下の重合性化合物の重量平均分子量が 250 ~ 500 であり、前記 3 官能以上の重合性化合物の重量平均分子量が 350 ~ 1200 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。

【請求項 6】

前記 2 官能以下の重合性化合物の C = C 価が 4 mmol / g ~ 8 mmol / g であり、前記 3 官能以上の重合性化合物の C = C 価が 5 mmol / g ~ 10 mmol / g である請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

10

【請求項 7】

前記 2 官能以下の重合性化合物が、2 官能の重合性化合物である請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 8】

前記 2 官能以下の重合性化合物の溶解度パラメータと前記 3 官能以上の重合性化合物の溶解度パラメータとの差の絶対値が $1.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下である請求項 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 2 官能以下の重合性化合物と前記 3 官能以上の重合性化合物との合計質量が、マイクロカプセルの全固形分量に対して 30 質量% ~ 70 質量% であり、前記 2 官能以下の重合性化合物の割合が、前記合計質量に対して 50 質量% ~ 90 質量% である請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

20

【請求項 10】

前記光重合開始剤が、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の少なくとも一方を含む請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 11】

前記コアは、更に増感剤を含む請求項 1 ~ 請求項 10 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 12】

更に着色剤を含有する請求項 1 ~ 請求項 11 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

30

【請求項 13】

インク組成物の全質量に対するアニオン性界面活性剤の含有量が 1 質量% 以下である請求項 12 に記載のインク組成物。

【請求項 14】

前記マイクロカプセルの全固形分量が、インク組成物の全固形分量に対して 50 質量% 以上である請求項 1 ~ 請求項 13 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 15】

インクジェットインクとして用いられる請求項 1 ~ 請求項 14 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 請求項 15 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を、基材上に付与する付与工程と、

40

前記基材上に付与されたインク組成物に、活性エネルギー線を照射する照射工程と、を含む画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、マイクロカプセル、水分散物、水分散物の製造方法、及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

50

【0002】

基材に画像を形成する画像形成方法の方式としては、電子写真方式、昇華型熱転写方式、溶融型熱転写方式、インクジェット方式等がある。

インクジェット方式の画像形成方法は、安価な装置で実施可能である、インクを効率良く使用できるのでランニングコストが安い、といった利点を有する。

【0003】

インクジェット方式の画像形成方法の一つとして、紫外線等の活性エネルギー線の照射によって硬化可能なインクジェット用インクを用いた画像形成方法がある。

インクジェット用インクとしては、例えば、水とコアの周りがポリマーシェルで覆われているカプセルとを含むインクジェットインクであって、カプセルがポリマーシェルに共有結合された分散性基により水中に分散されており、コアが熱及び/又は赤外線

10

【0004】

の照射により反応生成物を形成する化学反応性化合物の少なくとも1種及び光重合開始剤を含み、カプセルの平均粒子径が4 μm未満であるインクジェットインクが提案されている(例えば、国際公開第2015/158654号参照)。

20

【0005】

また、マイクロカプセルとしては、ビニル化合物および光重合開始剤を芯物質として含有するマイクロカプセルが提案されている(例えば、特公昭64-7376号公報参照)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

マイクロカプセルのコアに重合性化合物を含む場合、光が照射されることで、隣接するマイクロカプセル同士が重合して膜を形成する。この際、形成される膜は、コアに含まれる重合性化合物の種類によって、ある態様では基材への密着性には優れるが膜の強度に劣り、他の態様では膜の強度には優れるが基材への密着性が劣ることがある。そのため、基材への密着性と膜の強度という互いに背反する性能を両立した膜を形成することが難しい傾向にある。

30

国際公開第2015/158654号及び国際公開第2015/158652号に記載のインクジェットインクに含まれるマイクロカプセルの場合、基材への密着性には優れるが膜の強度に劣る傾向にある。また、特公昭64-7376号公報に記載のマイクロカプセルの場合、膜の強度には優れるが基材への密着性に劣る傾向にある。

【0007】

本開示は、上記のような事情に鑑みなされたものであり、基材への密着性及び強度に優れた膜が得られるマイクロカプセル、水分散物、及び水分散物の製造方法、並びに基材への密着性及び強度に優れた画像が得られる画像形成方法を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

<1> ウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を含む三次元架橋構造を有するシェルと、シェルに内包され、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、及び光重合開始剤を含むコアと、を有し、2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の合計質量に対する2官能以下の重合性化合物の割合が20質量%以上であるマイクロカプセル。

50

【0009】

< 2 > シェルは、親水性基を有する< 1 >に記載のマイクロカプセル。

< 3 > シェルは、共有結合で結合された重合性基を有する< 1 >又は< 2 >に記載のマイクロカプセル。

< 4 > 2官能以下の重合性化合物の重量平均分子量が200~1000であり、3官能以上の重合性化合物の重量平均分子量が250~1500である< 1 >~< 3 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

< 5 > 2官能以下の重合性化合物の重量平均分子量が250~500であり、3官能以上の重合性化合物の重量平均分子量が350~1200である< 1 >~< 4 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

10

【0010】

< 6 > 2官能以下の重合性化合物のC=C価が4mmol/g~8mmol/gであり、3官能以上の重合性化合物のC=C価が5mmol/g~10mmol/gである< 1 >~< 5 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

< 7 > 2官能以下の重合性化合物が、2官能の重合性化合物である< 1 >~< 6 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

< 8 > 2官能以下の重合性化合物の溶解度パラメータと3官能以上の重合性化合物の溶解度パラメータとの差の絶対値が $1.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下である< 1 >~< 7 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

【0011】

20

< 9 > 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の合計質量が、マイクロカプセルの全固形分量に対して30質量%~70質量%であり、2官能以下の重合性化合物の割合が、合計質量に対して50質量%~90質量%である< 1 >~< 8 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

< 10 > 光重合開始剤が、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の少なくとも一方を含む< 1 >~< 9 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

< 11 > コアは、更に増感剤を含む< 1 >~< 10 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセル。

【0012】

< 12 > < 1 >~< 11 >のいずれか1つに記載のマイクロカプセルと、水と、を含有する水分散物。

30

< 13 > 更に着色剤を含有する< 12 >に記載の水分散物。

< 14 > 水分散物の全質量に対するアニオン性界面活性剤の含有量が1質量%以下である< 13 >に記載の水分散物。

< 15 > マイクロカプセルの全固形分量が、水分散物の全固形分量に対して50質量%以上である< 12 >~< 14 >のいずれか1つに記載の水分散物。

< 16 > インクジェットインクとして用いられる< 12 >~< 15 >のいずれか1つに記載の水分散物。

【0013】

< 17 > 3官能以上のイソシアネート化合物、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、及び光重合開始剤を含む油相成分と、水を含む水相成分と、を混合して乳化分散し、水分散物を調製する調製工程であって、2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の合計質量に対する2官能以下の重合性化合物の割合が20質量%以上である調製工程を有する水分散物の製造方法。

40

【0014】

< 18 > 油相成分及び水相成分の少なくとも一方に親水性基を有する化合物を含む< 17 >に記載の水分散物の製造方法。

< 19 > 3官能以上のイソシアネート化合物が、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、m-キシリレンジイソシアネート、及びジシ

50

クロヘキシルメタン 4, 4' - ジイソシアネートから選択される少なくとも 1 種から誘導されたイソシアネート化合物である < 17 > 又は < 18 > に記載の水分散物の製造方法。

【 0 0 1 5 】

< 20 > < 12 > ~ < 16 > のいずれか 1 つに記載の水分散物を、基材上に付与する付与工程と、基材上に付与された水分散物に、活性エネルギー線を照射する照射工程と、を含む画像形成方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本開示によれば、基材への密着性及び強度に優れた膜が得られるマイクロカプセル、水分散物、及び水分散物の製造方法、並びに基材への密着性及び強度に優れた画像が得られる画像形成方法が提供される。

10

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではない。

【 0 0 1 8 】

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示す。

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い。また、本明細書中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、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

20

本明細書において、分散物中の各成分の量は、分散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、分散物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

【 0 0 1 9 】

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。

【 0 0 2 0 】

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

30

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。

【 0 0 2 1 】

40

< マイクロカプセル >

本開示のマクロカプセルは、ウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも 1 種の結合を含む三次元架橋構造を有するシェルと、シェルに内包され、2 官能以下の重合性化合物、3 官能以上の重合性化合物、及び光重合開始剤を含むコアと、を有し、2 官能以下の重合性化合物及び 3 官能以上の重合性化合物の合計質量に対する 2 官能以下の重合性化合物の割合が 20 質量% 以上である。

本開示のマイクロカプセルは、ウレタン結合及びウレア結合の少なくとも一方を含む三次元架橋構造を有する最外殻のシェルと、シェルに内包された領域であるコアからなる。

本開示の水分散物は、1 種のみマイクロカプセルを含んでいてもよく、2 種以上のマイクロカプセルを含んでいてもよい。

50

マイクロカプセルであることは、マイクロカプセルの水分散液を基材上に塗布及び乾燥させ、形態観察用サンプルを得た後、このサンプルを切断し切断面を電子顕微鏡等で観察することにより確認できる。

【0022】

本発明の一実施形態における作用機構の詳細は不明であるが、以下のように推測される。

上記の国際公開第2015/158654号及び国際公開第2015/158652号に記載のインクに含まれるマイクロカプセルは、基材への密着性には優れるが膜の強度に劣る傾向にある。また、上記の特公昭64-7376号公報に記載のマイクロカプセルは、膜の強度には優れるが基材への密着性に劣る傾向にある。このように従来のマイクロカプセルにおいて、基材への密着性と膜の強度とを両立した膜を形成することは難しい傾向にある。

本開示のマイクロカプセルは、シェルに内包されるコアが、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、及び光重合開始剤を含み、2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の合計質量に対する2官能以下の重合性化合物の割合が20質量%以上である。2官能以下の重合性化合物は、基材に付与された後にマイクロカプセルから染み出しやすく、膜の基材に対する密着性向上に寄与する。他方、3官能以上の重合性化合物は、膜における重合箇所の数を増加させることから膜の強度の向上に寄与する。そして、マイクロカプセルのコアが、2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物を含み、2官能以下の重合性化合物を所定割合以上の範囲で含めて3官能以上の重合性化合物との間で機能分担させることで、基材への密着性及び強度に優れた膜を形成できると考えられる。

本明細書において、「マイクロカプセルから染み出す」とは、マイクロカプセルのコアに含まれる成分がマイクロカプセルのシェルの外に移動することを意味する。

【0023】

[マイクロカプセルのコア]

マイクロカプセルは、後述のシェルに内包され、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、及び光重合開始剤を含むコアを有し、2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の合計質量に対する2官能以下の重合性化合物の割合が20質量%以上である。

なお、本明細書において、2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物を総称して「重合性化合物」ということがある。

コアは、上記の成分以外にも、例えば、増感剤等の成分を含んでいてもよい。

【0024】

(重合性化合物)

マイクロカプセルのコアは、2官能以下の重合性化合物の少なくとも1種、及び3官能以上の重合性化合物の少なくとも1種を含み、2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の合計質量に対する2官能以下の重合性化合物の割合が20質量%以上である。

コアが2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物を含むことで、これらの重合性化合物が有する重合性基が、マイクロカプセルが有する重合性基として機能する。

マイクロカプセルが重合性基を有することで、活性エネルギー線の照射により、互いに隣接するマイクロカプセル同士が結合し膜を形成することができる。

重合性基としては、重合反応を起こし得る基であれば特に制限されない。重合性基としては、エチレン性二重結合を含む基が好ましく、ビニル基及び1-メチルビニル基の少なくとも一方を含む基が更に好ましい。重合性基としては、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。

重合性基はマイクロカプセルの表面部分(例えば、マイクロカプセルが分散媒により分散されている場合は、分散媒との接触部分)に存在していることが好ましい。

重合性基は、例えば、フーリエ変換赤外線分光測定 (F T - I R) 分析によって確認することができる。

【 0 0 2 5 】

マイクロカプセルのコアが、上記の割合で 2 官能以下の重合性化合物及び 3 官能以下の重合性化合物を含むことで、基材への密着性及び強度に優れた膜を形成することができる。

特に、2 官能以下の重合性化合物は、マイクロカプセルを基材に付与した後、マイクロカプセルから染み出しやすく、膜の密着性向上に寄与する傾向にある。また、3 官能以上の重合性化合物は、膜における重合箇所数を増加させることから膜の強度の向上に寄与する傾向にある。

10

そして、コアにおける 2 官能以下の重合性化合物及び 3 官能以上の重合性化合物の合計質量に対する 2 官能以下の重合性化合物の割合が 2 0 質量 % 以上であることで、基材への密着性と膜の強度との両方を向上させることができる。

【 0 0 2 6 】

以下に、2 官能以下の重合性化合物及び 3 官能以上の重合性化合物の物性について詳細に説明する。

【 0 0 2 7 】

- 重量平均分子量 -

2 官能以下の重合性化合物の重量平均分子量は特に制限されないが、例えば、1 5 0 ~ 1 5 0 0 が好ましく、2 0 0 ~ 1 0 0 0 がより好ましく、2 5 0 ~ 5 0 0 が更に好ましい。

20

2 官能以下の重合性化合物の重量平均分子量が 1 5 0 0 以下であると、より優れた基材への密着性向上効果が得られる。

【 0 0 2 8 】

本明細書において重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により測定できる。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) による測定は、測定装置として、H L C (登録商標) - 8 0 2 0 G P C (東ソー (株)) を用い、カラムとして、T S K g e l (登録商標) S u p e r M u l t i p o r e H Z - H (4 . 6 m m I D x 1 5 c m 、東ソー (株)) を 3 本用い、溶離液として、T H F (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 . 4 5 質量 % 、流速を 0 . 3 5 m l / m i n 、サンプル注入量を 1 0 μ l 、及び測定温度を 4 0 とし、示差屈折率 (R I) 検出器を用いて行うことができる。

30

検量線は、東ソー (株) の「標準試料 T S K s t a n d a r d , p o l y s t y r e n e 」 : 「 F - 4 0 」 , 「 F - 2 0 」 , 「 F - 4 」 , 「 F - 1 」 , 「 A - 5 0 0 0 」 , 「 A - 2 5 0 0 」 , 「 A - 1 0 0 0 」 , 及び「 n - プロピルベンゼン」の 8 サンプルから作製できる。

【 0 0 2 9 】

3 官能以上の重合性化合物の重量平均分子量は特に制限されないが、例えば、2 0 0 ~ 4 0 0 0 が好ましく、2 5 0 ~ 1 5 0 0 がより好ましく、3 5 0 ~ 1 2 0 0 が更に好ましい。

40

3 官能以上の重合性化合物の重量平均分子量が 4 0 0 0 以下であると膜の強度により優れる。

【 0 0 3 0 】

コアに含まれる重合性化合物は、2 官能以下の重合性化合物の重量平均分子量が 2 0 0 ~ 1 0 0 0 であり、3 官能以上の重合性化合物の重量平均分子量が 2 5 0 ~ 1 5 0 0 である態様が好ましい。2 官能以下の重合性化合物の重量平均分子量が上記の範囲であり、かつ、3 官能以上の重合性化合物の分子量が上記の範囲であると、基材への密着性及び膜の強度がより向上する。

更に、2 官能以下の重合性化合物の重量平均分子量が 2 5 0 ~ 5 0 0 であり、3 官能以

50

上の重合性化合物の重量平均分子量が350～1200であることがより好ましい。

【0031】

- C = C 価 -

本明細書において「C = C 価」とは、重合性化合物1g中に含まれるエチレン性二重結合のミリモル数を意味する。

2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物は、いずれも「C = C 価」が、0.5 mmol/g～15 mmol/gであることが好ましい。

C = C 価が0.5 mmol/g以上であると、膜の密着性がより向上する。一方、C = C 価が15 mmol/g以下であると、膜の形成後の硬化収縮がより抑制される。

C = C 価は、¹H-NMR（プロトン核磁気共鳴分光法）による定量分析で測定することができる。例えば、（メタ）アクリロイル基を有する重合性化合物を測定対象化合物とする場合であれば、C = C 価は、測定対象化合物と、純度が既知の基準物質（内標準物質）と、をそれぞれ精密に混合した混合物を調製し、得られた混合物を重水素溶媒に溶解した溶液について¹H-NMRを測定し、得られたスペクトルにおいて観測される測定対象化合物の（メタ）アクリロイル基及び内標準物質に由来するピーク面積、プロトン数、調製質量、並びに分子量の関係から下記式（C）により算出することができる。

【0032】

【数1】

$$C = C \text{ 価 (mmol/g)} = \frac{S_{\text{sample}}}{S_{\text{std}}} \times \frac{N_{\text{std}}}{N_{\text{sample}}} \times \frac{m_{\text{std}}}{m_{\text{sample}}} \times \frac{1}{M_{\text{std}}} \times 1000 \quad \text{式 (C)} \quad 20$$

【0033】

式（C）中、 S_{sample} は、測定対象化合物の（メタ）アクリロイル基のピーク面積（積分値）を表し、 S_{std} は、内標準物質のピーク面積（積分値）を表し、 N_{sample} は、測定対象化合物の（メタ）アクリロイル基のプロトン数（官能基の水素の数）を表し、 N_{std} は、内標準物質のプロトン数（官能基の水素の数）を表し、 m_{sample} は、測定対象化合物の調製試料質量（g）を表し、 m_{std} は、内標準物質の調製試料質量（g）を表し、 M_{std} は、内標準物質の分子量を表す。

【0034】

2官能以下の重合性化合物のC = C 価は、1.5 mmol/g～10 mmol/gが好ましく、2.5 mmol/g～9 mmol/gがより好ましく、4 mmol/g～8 mmol/gが更に好ましい。

2官能以下の重合性化合物のC = C 価が1.5 mmol/g以上であることで、架橋により膜強度が優れる。一方、2官能以下の重合性化合物のC = C 価が10 mmol/g以下であることで、硬化収縮が抑制され、密着性に優れる。

【0035】

3官能以上の重合性化合物のC = C 価は、0.5 mmol/g～15 mmol/gであることが好ましく、4 mmol/g～11 mmol/gであることがより好ましく、5 mmol/g～10 mmol/gであることが更に好ましい。

3官能以上の重合性化合物のC = C 価が0.5 mmol/g以上であると、架橋により膜強度が優れる。一方、3官能以上の重合性化合物のC = C 価が15 mmol/g以下であると、膜形成後の硬化収縮がより抑制される。

【0036】

2官能以下の重合性化合物は、C = C 価が4 mmol/g～8 mmol/gであり、3官能以上の重合性化合物のC = C 価が、5 mmol/g～10 mmol/gであることが好ましい。

2官能以下の重合性化合物のC = C 価及び3官能以上の重合性化合物のC = C 価が上記の範囲であると、膜の密着性及び膜の強度がより向上する。

10

20

30

40

50

更に、2官能以下の重合性化合物は、 $C=C$ 価が $4\text{ mmol/g} \sim 8\text{ mmol/g}$ であり、3官能以上の重合性化合物の $C=C$ 価が、 $5\text{ mmol/g} \sim 10\text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。

【0037】

- 溶解度パラメータ -

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は、互いに相溶性が高いことが好ましい。具体的には、2官能以下の重合性化合物の溶解度パラメータ（SP値）と3官能以上の重合性化合物のSP値との差の絶対値が $2.0\text{ MPa}^{1/2}$ 以下であることが好ましく、 $1.5\text{ MPa}^{1/2}$ 以下であることがより好ましい。

2官能以下の重合性化合物のSP値と3官能以上の重合性化合物のSP値との差の絶対値が、 $2.0\text{ MPa}^{1/2}$ 以下であると密着性が向上する。

10

【0038】

本明細書において、SP値（溶解度パラメータ）は、ハンセンの方法によって求めることができる。ハンセンの方法は当業界で周知のSP値を算出する方法の一つであり、分散項、極性項、水素結合項からなる多次元ベクトルでSP値を表記する。ハンセンのSP値は、Int. J. Thermophys., 2008, 29, 568-585頁に記載の方法で予測でき、本明細書中に記載のSP値はこの文献の方法により予測した値である。

【0039】

- 粘度 -

2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の粘度は、特に制限されない。

20

2官能以下の重合性化合物の粘度は、 $0.001\text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 8\text{ Pa}\cdot\text{s}$ が好ましく、 $0.001\text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ がより好ましく、 $0.003\text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ が更に好ましく、 $0.003\text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 0.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ が特に好ましい。

3官能以上の重合性化合物の粘度は、 $0.05\text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 20\text{ Pa}\cdot\text{s}$ が好ましく、 $0.1\text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 20\text{ Pa}\cdot\text{s}$ がより好ましく、 $0.1\text{ Pa}\cdot\text{s} \sim 15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ が更に好ましい。

粘度は、25、英弘精機社製のHAAKE RS6000により測定できる。

【0040】

- Cl o g P -

2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の Cl o g P は、特に制限されない。

30

本明細書における「 Cl o g P 」とは、重合性化合物の疎水性を表すパラメータである。 Cl o g P の値が低いほど、重合性化合物は疎水性を示す。

2官能以下の重合性化合物の Cl o g P は、1~8が好ましく、2~6がより好ましく、3~5が更に好ましい。

3官能以上の重合性化合物の Cl o g P は、0.5~6が好ましく、1~4がより好ましい。

Cl o g P は、1-オクタノールと水への分配係数Pの常用対数 l o g P を計算によって求めた値である。 Cl o g P 値の計算に用いる方法やソフトウェアについては公知の物を用いることができるが、特に断らない限り、本明細書ではDaylight Chemical Information Systems社のシステム：PC Modelsに組み込まれた Cl o g P プログラムを用いることとする。

40

【0041】

- コアにおける重合性化合物の含有量 -

マイクロカプセルのコアに含まれる2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の合計質量は、密着性及び膜の強度の両立の観点から、マイクロカプセルの全固分量に対して、30質量%~75質量%が好ましく、35質量%~65質量%がより好ましく、35質量%~60質量%が更に好ましい。

50

【 0 0 4 2 】

2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の合計質量に対する2官能以下の重合性化合物の割合は、20質量%以上であり、50質量%～90質量%であることが好ましく、50質量%～80質量%であることがより好ましく、55質量%～65質量%であることが更に好ましい。

重合性化合物の合計質量に対する2官能以下の重合性化合物の割合が50質量%以上であるとより密着性に優れる。一方、重合性化合物の合計質量に対する2官能以下の重合性化合物の割合が90質量%以下であるとより膜の強度に優れる。

【 0 0 4 3 】

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の合計質量が、マイクロカプセルの全固形分量に対して30質量%～70質量%であり、2官能以下の重合性化合物の割合が、合計質量に対して50質量%～90質量%であることが好ましい。

全固形分量が上記範囲内であり、かつ、2官能以下の重合性化合物の割合が上記範囲内であると、膜の密着性及び膜の強度がより向上する。

【 0 0 4 4 】

- 重合性化合物の種類 -

コアに含まれる2官能以下の重合性化合物は、膜の強度の観点から2官能の重合性化合物であることが好ましい。

コアに含まれる3官能以上の重合性化合物は、膜硬化後の硬化収縮を抑制する観点から3官能～8官能の重合性化合物が好ましく、3官能～6官能の重合性化合物がより好ましい。

コアに含まれる2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物は、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もよいが、低粘度化による染み出しの観点から重合性モノマーであることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

以下に重合性モノマー、重合性オリゴマー及び重合性ポリマーの具体例について説明する。

【 0 0 4 6 】

- - 重合性モノマー - -

重合性化合物が重合性モノマーである場合、重合性モノマーは、膜の硬化感度及び膜の硬度を向上させる観点からみて有利である。

マイクロカプセルのコアに含まれ得る重合性モノマー（以下、内包重合性モノマーともいう）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 0 4 7 】

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。

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。

ラジカル重合性モノマーは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 8 】

アクリレート化合物としては、例えば、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

10

20

30

40

50

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、イソアミルステアリルアクリレート、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、並びに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などの置換アクリルアミドなどの単官能のアクリレート化合物；

【0049】

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、及び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、及び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などの2官能のアクリレート化合物；

【0050】

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などの3官能以上のアクリレート化合物が挙げられる。

【0051】

メタクリレート化合物としては、例えば、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、などの単官能のメタ

10

20

30

40

50

クリレート化合物；

【0052】

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などの2官能にメタクリレート化合物が挙げられる。

【0053】

スチレン化合物としては、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、m-メチルスチレン、p-メチル-m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、及びp-メトキシ-m-メチルスチレンが挙げられる。

【0054】

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

【0055】

N-ビニル複素環化合物としては、例えば、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-ビニルフェノチアジン、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、及びN-ビニルイミダゾールが挙げられる。

【0056】

その他のラジカル重合性のモノマーとしては、例えば、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などのN-ビニルアミドが挙げられる。

【0057】

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。

また、3官能以上の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、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。

【0058】

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の組合せは、2官能以下のアクリレート化合物と3官能以上のアクリレート化合物の組合せが好ましく、2官能のアクリレート化合物と3官能以上のアクリレート化合物の組合せが更に好ましく、2官能のアクリレート化合物と3~8官能のアクリレート化合物の組合せが更

10

20

30

40

50

に好ましく、2官能のアクリレート化合物と3～6官能のアクリレート化合物の組合せが更に好ましい。

更に、2官能のアクリレート化合物として、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、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から選ばれる少なくとも1種と、3～6官能のアクリレート化合物として、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、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種と、を組み合わせることが最も好ましい。

【0059】

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、O、SまたはP複素環、アルデヒド、ラクタムまたは環状エステル基を有する化合物が好ましい。

カチオン重合性モノマーは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0060】

エポキシ化合物としては、例えば、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、及び脂環式ポリエポキシドなどの2官能以下のエポキシ化合物が挙げられる。

【0061】

脂環式ジエポキシドとしては、例えば、エポキシドと、グリコール、ポリオール、及びビニルエーテルのようなヒドロキシ基を含む化合物と、の共重合体が挙げられる。具体的には、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロエチルカルボレート、ビス(3,4-エポキシヘキシルメチル)アジペート、リモネンジエポキシド、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステルが挙げられる。

【0062】

また、他のエポキシ化合物としては、多塩基酸のポリグリシジルエステル、ポリオール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、及びポリエポキシポリブタジエンなどの3官能以上のエポキシ化合物が挙げられる。

【0063】

ビニルエーテル化合物としては、例えば、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエ

10

20

30

40

50

ーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、p-メチルフェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、
 -メチルビニルエーテル、
 -クロロイソビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、4-(ビニルオキシ)ブチルベンゾエート、ビス[4-(ビニルオキシ)ブチル]アジペート、ビス[4-(ビニルオキシ)ブチル]スクシネート、4-(ビニルオキシメチル)シクロヘキシルメチルベンゾエート、ビス[4-(ビニルオキシ)ブチル]イソフタレート、ビス[4-(ビニルオキシメチル)シクロヘキシルメチル]グルタレート、4-(ビニルオキシ)ブチルステアタイト、ビス[4-(ビニルオキシ)ブチル]ヘキサジイルジカルバメート、ビス[4-(ビニルオキシ)メチル]シクロヘキシル]メチル]テレフタレート、ビス[4-(ビニルオキシ)メチル]シクロヘキシル]メチル]イソフタレート、ビス[4-(ビニルオキシ)ブチル](4-メチル-1,3-フェニレン)-ビスカルバメート、ビス[4-ビニルオキシ)ブチル](メチレンジ-4,1-フェニレン)ビスカルバメート、及び3-アミノ-1-プロパノールビニルエーテル等の2官能以下のビニルエーテル化合物；

トリス[4-(ビニルオキシ)ブチル]トリメリテート等の3官能以上のビニルエーテル化合物が挙げられる。

【0064】

オキセタン化合物としては、例えば、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-エチル-[(トリエトキシシリルプロポキシ)メチル]オキセタン、及び3,3-ジメチル-2-(p-メトキシフェニル)-オキセタンが挙げられる。

【0065】

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)等に記載の市販品若しくは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。

また、上記に挙げた以外のカチオン重合性モノマーの他にも、J. V. Crivelloらの「Advances in Polymer Science」, 62, pages 1~47 (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ることができる。

【0066】

また、重合性モノマーとしては、例えば、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されている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、これらもマイクロカプセルに適用することができる。

【0067】

また、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く、例えば、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)(共栄社化学株式会社)、SR339A(PEA、単官能)、SR506(IBOA、単官能)、CD262(2官能)、SR2

10

20

30

40

50

38 (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) (SARTOMER社)、A-NOD-N (2官能 NDDA)、A-DOD-N (2官能、DDDA)、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-TMPT (4官能)、AD-TMP (4官能) (新中村化学工業株式会社)、UV-7510B (3官能) (日本合成化学株式会社)、KAYARAD DCPA-30 (6官能)、KAYARAD DPEA-12 (6官能) (日本化薬株式会社)、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) (共栄社化学株式会社)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 (SARTOMER社製)、A-DHP (ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、新中村化学工業株式会社)、アロニックス (登録商標) M-156 (東亜合成株式会社)、V-CAP (BASF社)、ビスコート#192 (大阪有機化学工業株式会社)等の市販品を好適に用いることができる。

20

【0068】

重合性モノマーは、マイクロカプセルを製造する際に、マイクロカプセルを構成する成分とともに重合性モノマーを油相成分として溶解し、油相成分と水相成分とを混合し、乳化分散することで、マイクロカプセルのコアに含ませることができる。

【0069】

- - 重合性オリゴマー及び重合性ポリマー - -

重合性化合物が重合性オリゴマー又は重合性ポリマーである場合、膜の硬化収縮を低減させることで、膜と基材との密着性の低下を抑制する観点からみて有利である。

【0070】

重合性オリゴマー及び重合性ポリマーとしては、例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリブタジエンなどのオリゴマー及びポリマーが挙げられる。

30

また、例えば、エポキシアクリレート、脂肪族ウレタンアクリレート、芳香族ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート等の樹脂を用いてもよい。

これらの中でも、硬化収縮低減の観点から、ハードセグメントとソフトセグメントとを合わせ持ち、硬化の際の応力緩和が可能な樹脂が好ましく、特にウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、及びエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種のオリゴマー又はポリマーであることがより好ましい。

【0071】

重合性基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基、スチリル基等のエチレン性不飽和基、エポキシ基などが好ましく、重合反応性の観点から、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、及びスチリル基から選ばれる少なくとも1種の基がより好ましく、(メタ)アクリロイル基が特に好ましい。

40

重合性オリゴマー及び重合性ポリマーは、重合性基を1種のみ有していてもよく、2種以上有していてもよい。

【0072】

これらの重合性基は、高分子反応や共重合によって、ポリマー又はオリゴマーに導入することができる。

例えば、カルボキシ基を側鎖に有するポリマー又はオリゴマーとグリシジルメタクリレートとの反応、又はエポキシ基を有するポリマー又はオリゴマーとメタクリル酸等のエチ

50

レン性不飽和基含有カルボン酸との反応を利用することにより、ポリマー又はオリゴマーに重合性基を導入することができる。これらの基は併用してもよい。

【0073】

(光重合開始剤)

マイクロカプセルのコアは、光重合開始剤の少なくとも1種を含む。即ち、マイクロカプセルは、光重合開始剤の少なくとも1種を内包している。

コアが光重合開始剤を含むことで、活性エネルギー線に対する感度が高くなり、膜強度に優れた画像が得られる。

また、マイクロカプセルが光重合開始剤を内包していることで、従来、高感度であるが水への分散性が低い又は溶解性が低いため用いることが難しかった光重合開始剤を用いることができる。このため、マイクロカプセルを水分散物に適用した場合、従来の水分散物に比べ、高感度な水分散物を実現できる。また、マイクロカプセルが光重合開始剤を内包していることで、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。そのため、従来よりも硬化感度を向上し得る。

10

【0074】

マイクロカプセルのコアに含まれ得る光重合開始剤(以下、内包光重合開始剤ともいう)としては、公知の光重合開始剤を適宜選択することができる。

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又はカチオンを生成する化合物である。

【0075】

光重合開始剤としては、公知の化合物を使用することができる。光重合開始剤の好ましい例としては、(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)ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、(g)ケトオキシムエステル化合物、(h)ボレート化合物、(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。

20

【0076】

コアは、光重合開始剤として、上記(a)~(m)の化合物を1種単独又は2種以上を組み合わせて含んでもよい。

30

【0077】

(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 sulfid、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、国際公開第2015/158745号記載の化合物等が挙げられる。

40

また、特開2008-105379号公報又は特開2009-114290号公報に記

50

載の光重合開始剤も好ましい。

【0078】

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〕、OmniPol9210〔IGM社製〕、SpeedCure7040〔LAMBSON社製〕等が挙げられる。

10

【0079】

これらの光重合開始剤の中でも、光重合開始剤としては、UV光に対する感度の観点から、(a)カルボニル化合物、及び(b)アシルホスフィンオキシド化合物から選ばれる少なくとも1種の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-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(例えば、BASF社製のIRGACURE(登録商標)1173)、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド(例えば、DAROCUR(登録商標)TPO、LUCIRIN(登録商標)TPO(いずれもBASF社製)等が挙げられる。

20

これらの中でも、LED光への適合性の観点からは、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-ホスフィンオキシド)、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。

【0080】

光重合開始剤は、マイクロカプセルを製造する際に、マイクロカプセルを構成する成分とともに光重合開始剤を油相成分として溶解し、油相成分に水相成分を添加、混合し、乳化することで、マイクロカプセルのコアに含めることができる。

30

【0081】

光重合開始剤の含有量は、マイクロカプセルの全固形分量に対して、0.1質量%~25質量%が好ましく、より好ましくは0.5質量%~20質量%、更に好ましくは1質量%~15質量%である。

【0082】

(増感剤)

マイクロカプセルのコアは、増感剤の少なくとも1種を含んでいてもよい。

40

マイクロカプセルのコア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。

【0083】

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

50

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、及び特開平 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。

更に、国際公開第 2015/158745 号記載の化合物、具体的には、第三級脂肪族アミン (例えば、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、及び N-メチルモルホリン) ; 芳香族アミン (例えば、パラジメチルアミノ安息香酸アミル、4-(ジメチルアミノ)安息香酸 2-ブトキシエチル、安息香酸 2-(ジメチルアミノ)エチル、4-(ジメチルアミノ)安息香酸エチル、及び 4-(ジメチルアミノ)2-エチルヘキシル) ; (メタ)アクリレート化されたアミン [例えば、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート(ジエチルアミノエチルアクリレート等)、及び N-アルキルモルホリン(メタ)アクリレート(N-アルキルモルホリンアクリレート等)] なども、好適に使用できる。

10

【0084】

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。

【0085】

マイクロカプセルのコアが増感剤を含有する場合、増感剤の含有量は、マイクロカプセルの全固形分量に対して、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。

20

【0086】

[マイクロカプセルのシェル]

マイクロカプセルは、ウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも 1 種の結合を含む三次元架橋構造を有するシェル(以下、単に「シェル」ともいう。)を有する。シェルはウレタン結合及びウレア結合の双方を含む三次元架橋構造を有することが好ましい。

本明細書において、「三次元架橋構造」とは、架橋によって形成された立体的な網目構造を指す。

30

【0087】

マイクロカプセルのシェルが三次元架橋構造を有することで、マイクロカプセルを水分散物に適用した際の分散安定性及び再分散性の向上に寄与する。

なお、再分散性とは、水分散物中の水が蒸発して形成された固化物に対して、水系液体(例えば、水、水溶液、水分散物等)を供給することにより、固化物中の粒子(ここではマイクロカプセル)が水系液体中に再び分散する性質を意味する。上記の固化物の例としては、塗布ヘッド又はインクジェットヘッドに形成された水分散物の固化物が挙げられる。

【0088】

マイクロカプセルのシェルが三次元架橋構造を有するか否かは、以下のようにして確認する。以下の操作を、液温 25 の条件で行う。

40

また、以下の操作は、マイクロカプセルを水に分散させた水分散物に対して行う。なお、水分散物が顔料を含有していない場合にはその水分散物をそのまま用いて行い、水分散物が顔料を含有している場合には、まず、遠心分離によって水分散物から顔料を除去し、顔料が除去された水分散物に対して以下の操作を行う。

水分散物から試料を採取する。採取した試料に対し、この試料中の全固形分量に対して 100 質量倍のテトラヒドロフラン (THF) 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、80000 rpm (round per minute; 以下同じ。)、40 分の条件の遠心分離を施す。遠心分離後に、残渣があるかどうかを目視で確認する。残渣がある場

50

合、残渣を水で再分散させて再分散物を調製し、得られた再分散物について、湿式粒度分布測定装置（LA-960、（株）堀場製作所製）を用い、光散乱法によって粒度分布を測定する。

以上の操作によって粒度分布が確認できた場合をもって、マイクロカプセルのシェルが三次元架橋構造を有すると判断する。

【0089】

マイクロカプセルのシェルの三次元架橋構造は、例えば、3官能以上のイソシアネート化合物又は2官能のイソシアネート化合物と、水又は2つ以上の活性水素基を有する化合物と、の反応により形成できる。

特に、マイクロカプセルを製造する際の原料が、3つ以上の反応性基（イソシアネート基又は活性水素基）を有する化合物を少なくとも1種を含む場合には、架橋反応が三次元でより効果的に進行し、立体的な網目構造がより効果的に形成される。

マイクロカプセルにおける三次元架橋構造は、3官能以上のイソシアネート化合物と水との反応により形成された生成物であることが好ましい。

【0090】

三次元架橋構造を有するシェル1gあたりに含まれるウレタン結合及びウレア結合の総量は、1mmol/g～10mmol/gが好ましく、1.5mmol/g～9mmol/gがより好ましく、2mmol/g～8mmol/gがさらに好ましい。

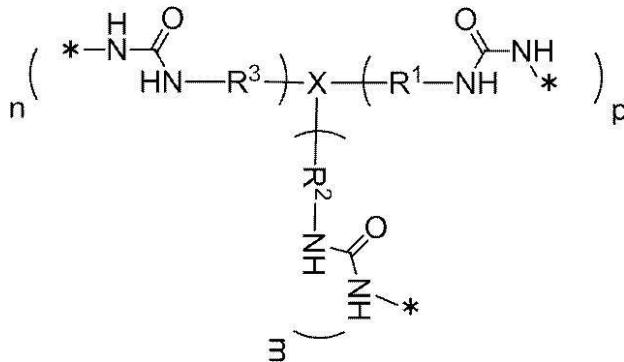
【0091】

シェルの三次元架橋構造は、下記構造（1）を含むことが好ましい。

三次元架橋構造は、下記構造（1）を複数含んでいてもよく、複数の構造（1）は、同じ構造であってもよく、異なる構造であってもよい。

【0092】

【化1】



構造(1)

【0093】

構造（1）中、Xは、環構造を有していてもよい炭化水素基、-NH-、>N-、-C(=O)-、-O-、及び-S-からなる群から選ばれる少なくとも2つを連結して形成される(p+m+n)価の有機基を表す。

構造（1）中、R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立に、環構造を有していてもよい炭素数5～15の炭化水素基を表す。

構造（1）中、*は、結合位置を表し、p、m、及びnは、それぞれ0以上であり、p+m+nは3以上である。

【0094】

X、R¹、R²、及びR³の分子量の合計としては、2000未満が好ましく、1500未満が好ましく、1000未満がより好ましい。X、R¹、R²、及びR³の分子量の合計が2000未満であると、コアに内包される化合物の内包率を高くすることができる。

【0095】

Xで表される有機基における炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～15の炭化水素基が好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～10の炭化水素基がより好

10

20

30

40

50

ましい。

【0096】

Xで表される有機基における炭化水素基、並びに、R¹、R²、及びR³で表される炭化水素基が有していてもよい環構造としては、脂環構造、芳香環構造等が挙げられる。

脂環構造としては、シクロヘキサン環構造、ビスシクロヘキサン環構造、ビスシクロデカン環構造、イソボルネン環構造、ジシクロペンタン環構造、アダマンタン環構造、トリシクロデカン環構造等が挙げられる。

芳香環構造としては、ベンゼン環構造、ナフタレン環構造、ビフェニル環構造等が挙げられる。

【0097】

10

構造(1)中、pは、0以上であり、1~10が好ましく、1~8がより好ましく、1~6が更に好ましく、1~3が特に好ましい。

構造(1)中、mは、0以上であり、1~10が好ましく、1~8がより好ましく、1~6が更に好ましく、1~3が特に好ましい。

構造(1)中、nは、0以上であり、1~10が好ましく、1~8がより好ましく、1~6が更に好ましく、1~3が特に好ましい。

構造(1)中、p+m+nは、3~10の整数が好ましく、3~8の整数がより好ましく、3~6の整数が更に好ましい。

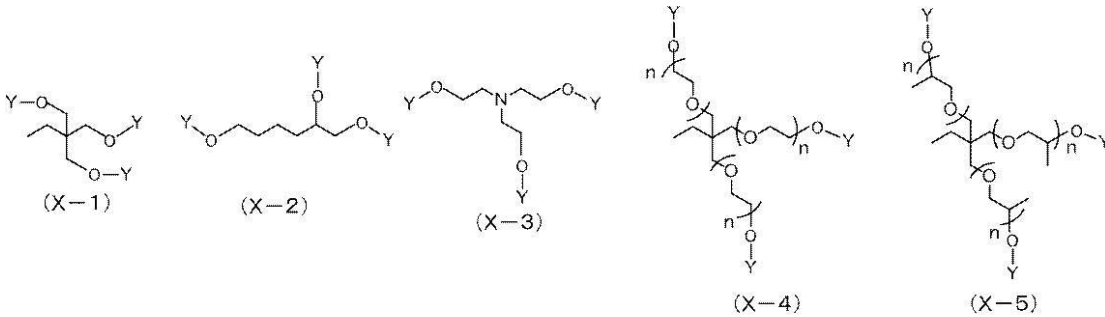
【0098】

Xで表される(p+m+n)価の有機基は、下記(X-1)~(X-12)のいずれか1つで表される基であることが好ましい。

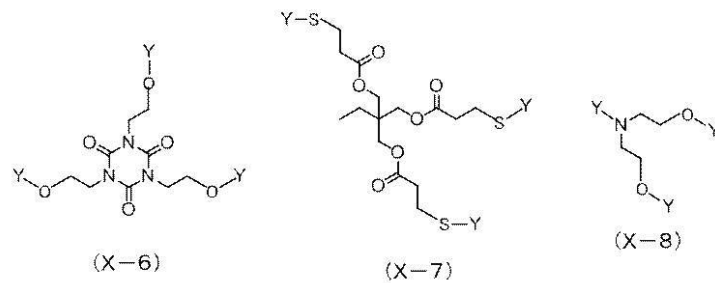
20

【0099】

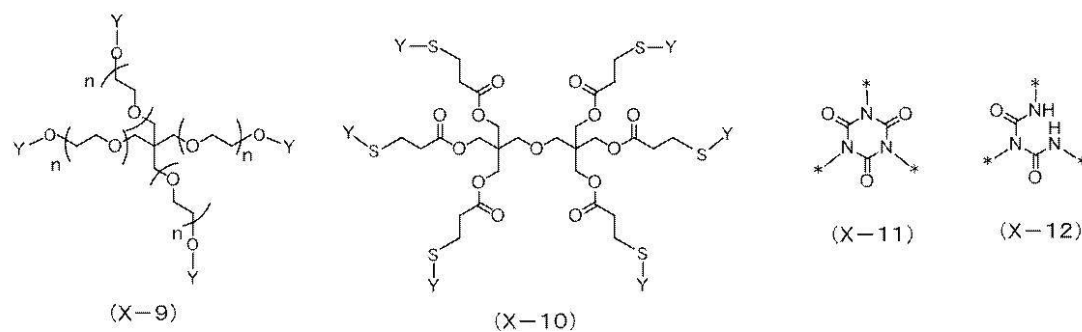
【化2】



30



40



50

【0100】

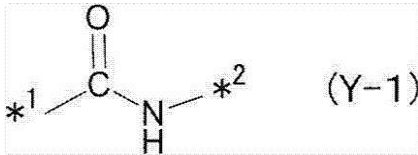
式(X-1)～式(X-12)中、nは、1～200の整数を示し、好ましくは1～50の整数、より好ましくは1～15の整数、特に好ましくは1～8の整数を表す。

式(X-11)～式(X-12)中、*は、結合位置を表す。

式(X-1)～式(X-10)中、Yは、下記の(Y-1)を示す。

【0101】

【化3】



10

【0102】

(Y-1)中、*¹は、(X-1)～(X-10)におけるS又はOとの結合位置を表し、*²は、構造(1)におけるR¹、R²、又はR³との結合位置を表す。

【0103】

構造(1)中、R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立に、環構造を有していてもよい炭素数5～15の炭化水素基を表す。

20

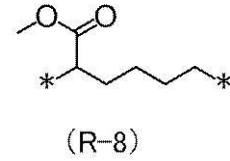
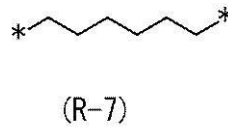
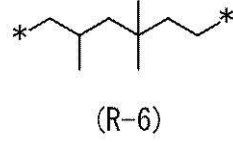
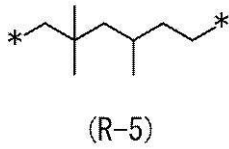
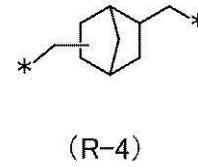
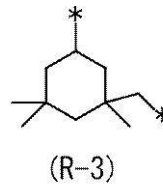
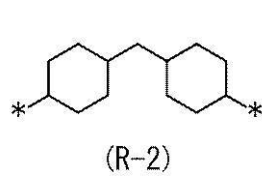
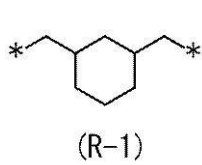
R¹、R²、及びR³における炭化水素基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、後述する、シェルが有し得る親水性基が挙げられる。

【0104】

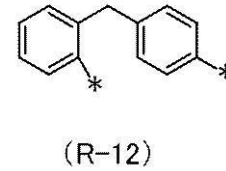
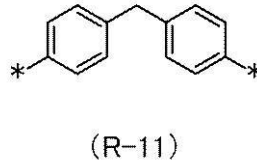
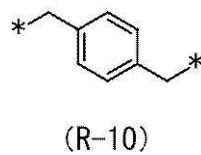
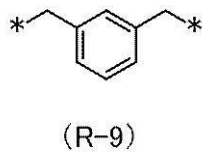
R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立に、下記(R-1)～(R-20)のいずれか1つで表される基であることが好ましい。(R-1)～(R-20)中、*は、結合位置を示す。

【0105】

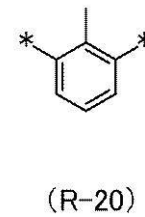
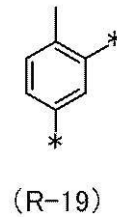
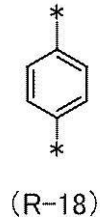
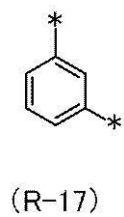
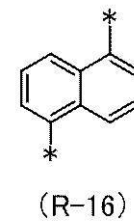
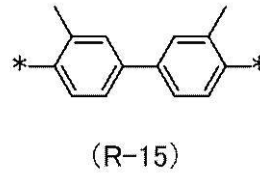
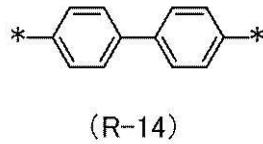
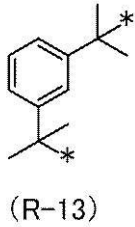
【化4】



10



20



30

【0106】

シェル中の構造(1)の含有率は、シェルの全質量に対して8質量%~100質量%であることが好ましく、25質量%~100質量%がより好ましく、50質量%~100質量%が更に好ましい。

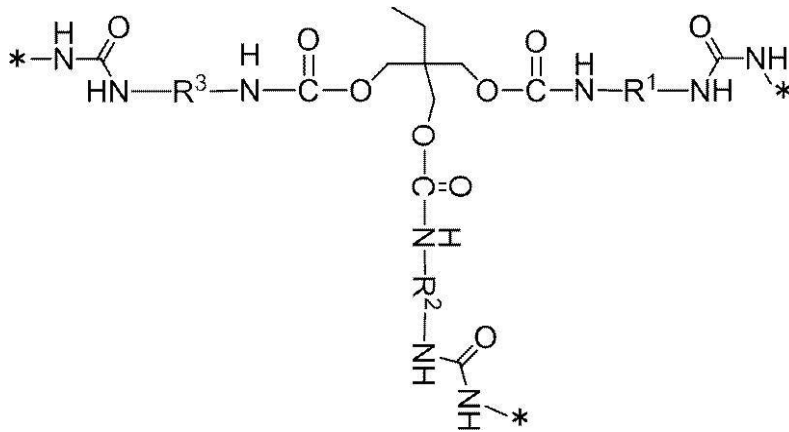
40

【0107】

シェルは、構造(1)として、下記構造(2)、構造(3)、及び構造(4)の少なくとも1つの構造を含むことが好ましい。

【0108】

【化5】



構造(2)

10

【0109】

構造(2)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、環構造を有していてもよい炭素数5～15の炭化水素基を表す。

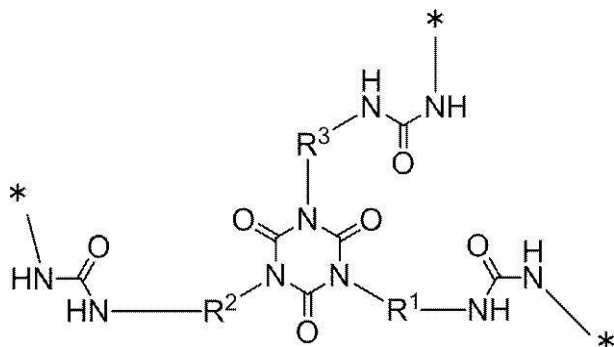
構造(2)の、 R^1 、 R^2 及び R^3 で表される炭化水素基は、それぞれ、構造(1)の、 R^1 、 R^2 、及び R^3 で表される炭化水素基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

20

構造(2)中、*は、結合位置を表す。

【0110】

【化6】



構造(3)

30

【0111】

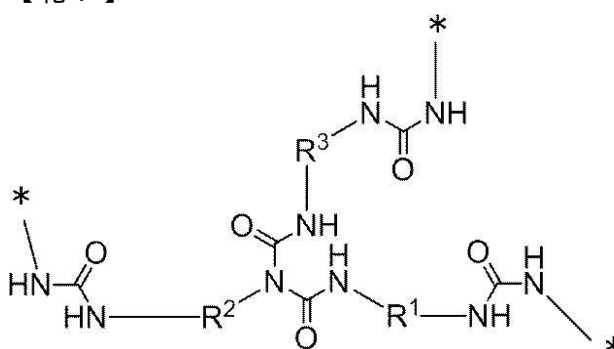
構造(3)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、環構造を有していてもよい炭素数5～15の炭化水素基を表す。

構造(3)の、 R^1 、 R^2 及び R^3 で表される炭化水素基は、それぞれ、構造(1)の、 R^1 、 R^2 、及び R^3 で表される炭化水素基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

構造(3)中、*は、結合位置を表す。

【0112】

【化7】



構造(4)

50

【0113】

構造(4)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、環構造を有していてもよい炭素数5～15の炭化水素基を表す。

構造(4)の、 R^1 、 R^2 及び R^3 で表される炭化水素基は、それぞれ、構造(1)の、 R^1 、 R^2 、及び R^3 で表される炭化水素基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

構造(4)中、*は、結合位置を表す。

【0114】

構造(1)～構造(4)の具体例としては、下記表1に示す構造が挙げられる。

【0115】

【表1】

構造(1)							該当する構造
X	R^1	R^2	R^3	p	n	m	
X-1	R-1	R-1	R-1	1	1	1	構造(2)
X-1	R-7	R-7	R-7	1	1	1	構造(2)
X-11	R-1	R-1	R-1	1	1	1	構造(3)
X-11	R-7	R-7	R-7	1	1	1	構造(3)
X-12	R-7	R-7	R-7	1	1	1	構造(4)

【0116】

マイクロカプセルのシェルの三次元架橋構造は、例えば、3官能以上のイソシアネート化合物又は2官能のイソシアネート化合物と、水又は2つ以上の活性水素基を有する化合物と、の反応により形成できる。

特に、マイクロカプセルを製造する際の原料が、3つ以上の反応性基(イソシアネート基又は活性水素基)を有する化合物を少なくとも1種を含む場合には、架橋反応が三次元でより効果的に進行し、立体的な網目構造がより効果的に形成される。

マイクロカプセルのシェルの三次元架橋構造は、3官能以上のイソシアネート化合物と水との反応により形成された生成物であることが好ましい。

【0117】

(3官能以上のイソシアネート化合物)

3官能以上のイソシアネート化合物は、分子内に3つ以上のイソシアネート基を有する化合物である。

3官能以上のイソシアネート化合物としては、例えば、3官能以上の芳香族イソシアネート化合物、3官能以上の脂肪族イソシアネート化合物等が挙げられる。

本開示では、3官能以上のイソシアネート化合物として、公知の化合物及び後述の方法により合成した化合物のいずれも使用することができる。

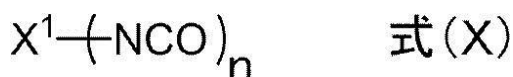
公知の化合物としては、例えば「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(岩田敬治編、日刊工業新聞社発行(1987))に記載されている化合物が挙げられる。

【0118】

3官能以上のイソシアネート化合物としては、分子内に3つ以上のイソシアネート基を有する化合物、具体的には、下記式(X)で表される化合物が好ましい。

【0119】

【化8】



【0120】

式(X)中、 X^1 はn価の有機基を表す。

式(X)中、nは3以上である。nは3～10が好ましく、3～8がより好ましく、3～6が更に好ましい。

【0121】

10

20

30

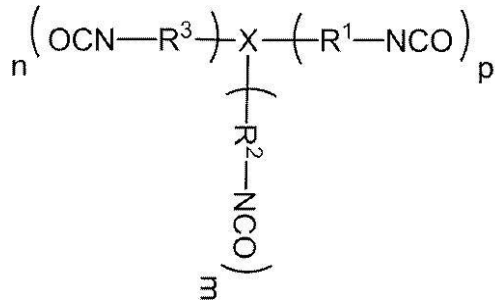
40

50

式 (X) で表される化合物としては、下記式 (1 1) で表される化合物が好ましい。

【 0 1 2 2 】

【 化 9 】



10

【 0 1 2 3 】

式 (1 1) 中、 X 、 R¹、 R²、 R³、 p 、 m 、 及び n は、 前述の構造 (1) における X 、 R¹、 R²、 R³、 p 、 m 、 及び n と同義であり、 好ましい態様も同じである。

【 0 1 2 4 】

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 (分子中に 2 つのイソシアネート基を有する化合物) から誘導された化合物であることが好ましい。

3 官能以上のイソシアネート化合物は、 イソホロンジイソシアネート、 ヘキサメチレンジイソシアネート、 トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、 1, 3 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、 m - キシリレンジイソシアネート、 及びジシクロヘキシルメタン 4, 4' - ジイソシアネートから選択される少なくとも 1 種から誘導されたイソシアネート化合物であることがより好ましい。

20

ここでいう「誘導された」とは、 原料として上記の 2 官能の化合物を用い、 上記の 2 官能のイソシアネート化合物に由来する構造を含むことを意味する。

【 0 1 2 5 】

また、 3 官能以上のイソシアネート化合物としては、 例えば、 2 官能以上のイソシアネート化合物 (分子中に 2 つ以上のイソシアネート基を有する化合物) と 3 官能以上のポリオール、 ポリアミン、 及びポリチオールなどの分子中に 3 つ以上の活性水素基を有する化合物とのアダクト体 (付加物) として 3 官能以上としたイソシアネート化合物 (アダクト型) 、 2 官能以上のイソシアネート化合物の 3 量体 (ビウレット型又はイソシアヌレート型) 、 並びにベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物などの分子内に 3 つ以上のイソシアネート基を有する化合物も好ましい。

30

これらの 3 官能以上のイソシアネート化合物は、 複数の化合物が含まれる混合物であってもよく、 以下に示す式 (1 1 A) 又は式 (1 1 B) で表される化合物がこれら混合物の主成分であることが好ましく、 他の成分を含んでもよい。

【 0 1 2 6 】

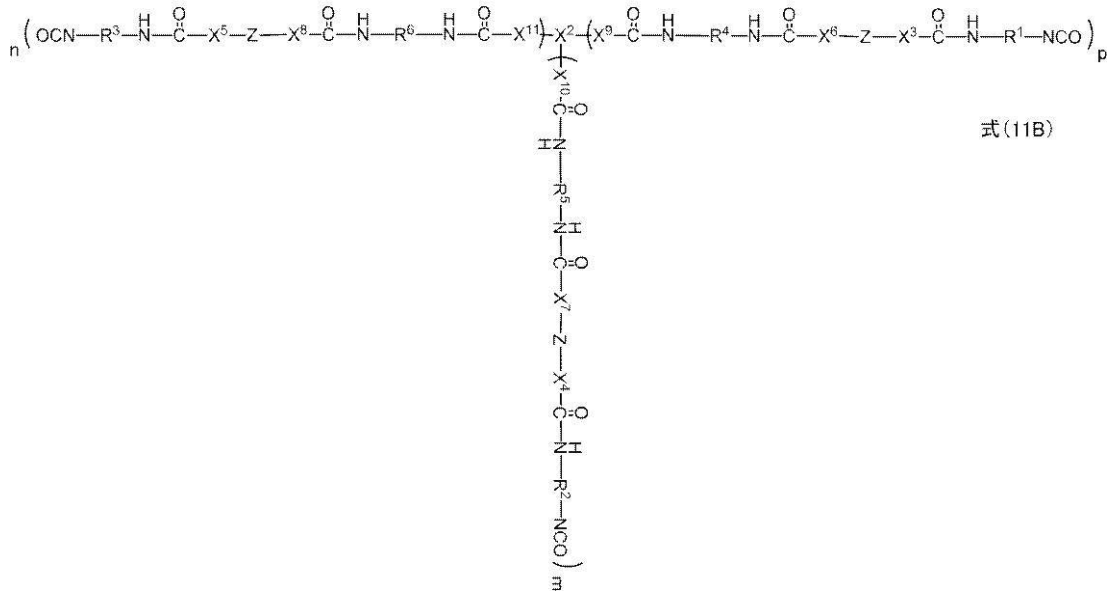
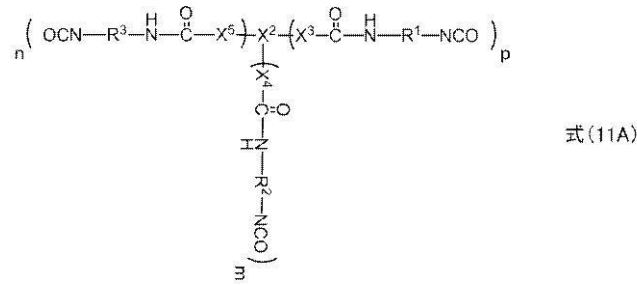
- アダクト型 -

アダクト型の 3 官能以上のイソシアネート化合物は、 下記式 (1 1 A) 又は式 (1 1 B) で表される化合物が好ましい。

【 0 1 2 7 】

40

【化10】



【0128】

式(11A)及び式(11B)中、 X^2 は $(p+m+n)$ 価の有機基であり、 p 、 m 、及び n は、それぞれ0以上であり、 $p+m+n$ は3以上である。

式(11A)及び式(11B)中、 $X^3 \sim X^{11}$ は、それぞれ独立に、O、S、又はNHを表す。

式(11A)及び式(11B)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、2価の有機基を表す。

式(11A)及び式(11B)中、Zは2価の有機基を表す。

【0129】

式(11A)及び式(11B)中、 X^2 としては、環構造を有していてもよい炭化水素基、 $-\text{NH}-$ 、 $>\text{N}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-$ 、及び $-\text{S}-$ からなる群から選ばれる少なくとも2つを連結して形成される $(p+m+n)$ 価の有機基が好ましい。

式(11A)及び式(11B)中、 $p+m+n$ としては、3~10が好ましく、3~8がより好ましく、3~6が更に好ましい。

式(11A)及び式(11B)中、 $X^3 \sim X^{11}$ としては、それぞれ独立に、O又はSが好ましく、Oがより好ましい。

式(11A)及び式(11B)中、 $R^1 \sim R^6$ としては、それぞれ独立に、環構造を有していてもよい炭素数5~15の炭化水素基が好ましい。

式(11A)及び式(11B)中、 $R^1 \sim R^6$ の好ましい態様は、それぞれ独立に、構造(1)における R^1 の好ましい態様と同様である。

【0130】

式(11A)及び式(11B)中、 X^2 が、環構造を有していてもよい炭化水素基である場合の上記環構造としては、脂環構造、芳香環構造等が挙げられる。

脂環構造としては、シクロヘキサン環構造、ビスシクロヘキサン環構造、ビスシクロデカン

10

20

30

40

50

環構造、イソボルネン環構造、ジシクロペンタン環構造、アダマンタン環構造、トリシクロデカン環構造等が挙げられる。

芳香環構造としては、ベンゼン環構造、ナフタレン環構造、ビフェニル環構造等が挙げられる。

【0131】

式(11A)及び式(11B)中、 $R^1 \sim R^6$ が、環構造を有していてもよい炭素数5～15の炭化水素基である場合の上記環構造としては、脂環構造、芳香環構造等が挙げられる。

脂環構造としては、シクロヘキサン環構造、ビスシクロヘキサン環構造、ビスシクロデカン環構造、イソボルネン環構造、ジシクロペンタン環構造、アダマンタン環構造、トリシクロデカン環構造等が挙げられる。

10

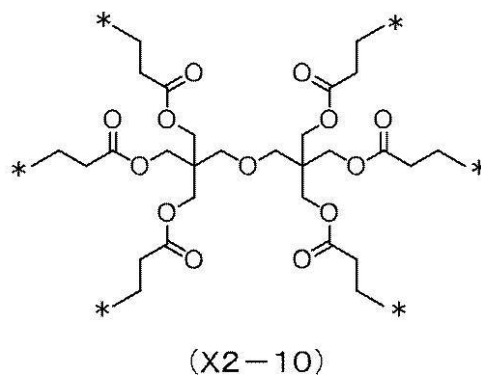
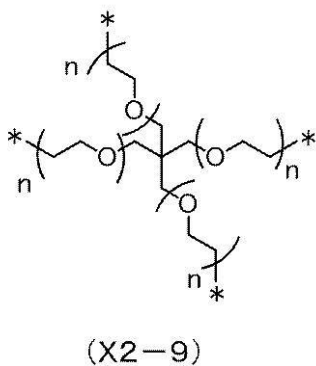
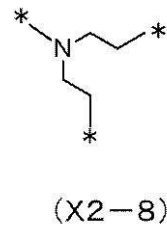
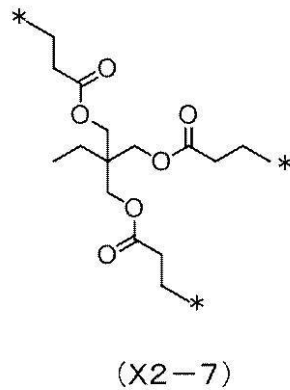
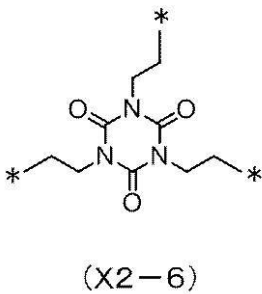
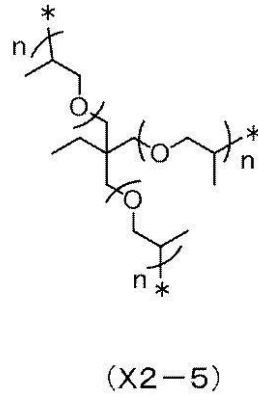
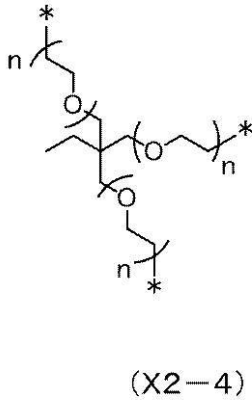
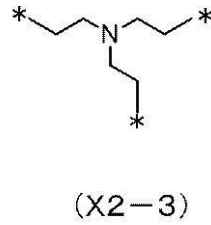
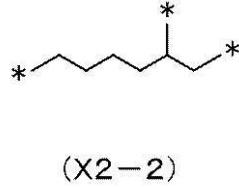
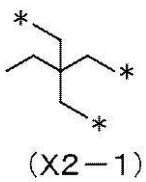
芳香環構造としては、ベンゼン環構造、ナフタレン環構造、ビフェニル環構造等が挙げられる。

【0132】

式(11A)及び式(11B)中、 X^2 で表される($p + m + n$)価の有機基は、下記($X2 - 1$)～($X2 - 10$)のいずれか1つで表される基であることが好ましい。

【0133】

【化 1 1】



【 0 1 3 4】

式 (X 2 - 1) ~ 式 (X 2 - 1 0) 中、 n は、 1 ~ 2 0 0 の整数を示し、好ましくは 1 ~ 5 0 の整数、より好ましくは 1 ~ 1 5 の整数、特に好ましくは 1 ~ 8 の整数を表す。

式 (X 2 - 1) ~ 式 (X 2 - 1 0) 中、 * は、結合位置を表す。

【 0 1 3 5】

式 (1 1 B) 中、 Z で表される 2 価の有機基としては、炭化水素基、ポリオキシアルキレン構造を有する基、ポリカプロラクトン構造を有する基、ポリカーボネート構造を有する基、又は、ポリエステル構造を有する基が好ましい。

10

20

30

40

50

Zにおける炭化水素基は、直鎖状の炭化水素基であってもよいし、分岐鎖状の炭化水素基であってもよいし、環状の炭化水素基であってもよい。

Zにおける炭化水素基の炭素数は、2～30であることが好ましい。

【0136】

式(11A)及び式(11B)中、 $R^1 \sim R^6$ としては、それぞれ独立に、基(R-1)～基(R-20)が好ましい。

式(11A)及び式(11B)中、 $R^1 \sim R^6$ としては、それぞれ独立に、イソホロンジイソシアネート(IPDI)から誘導される基(R-3)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)から誘導される基(R-7)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMHI)から誘導される基(R-5)、m-キシリレンジイソシアネート(XDI)から誘導される基(R-9)、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンから誘導される基(R-1)、及びジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアネートから誘導される基(R-2)のいずれかであることがより好ましい。

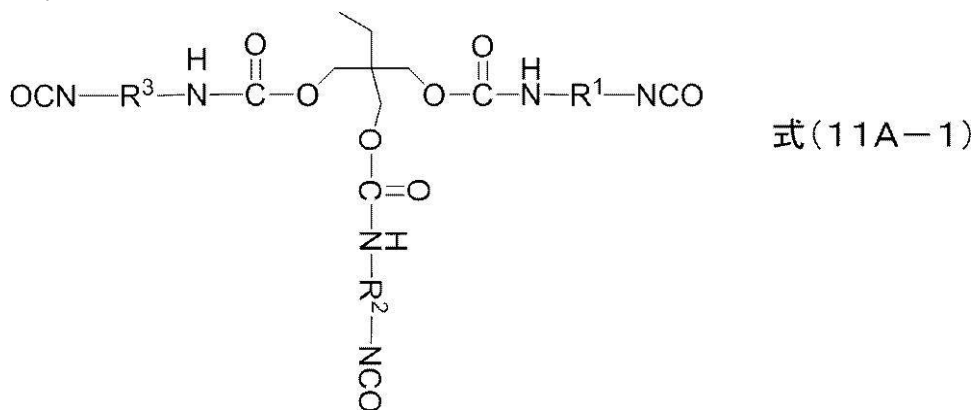
10

【0137】

一般式(11A)で表される化合物としては、下記式(11A-1)で表される化合物であることが好ましい。

【0138】

【化12】



20

【0139】

式(11A-1)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、式(11A)中における R^1 、 R^2 、及び R^3 と同義であり、好ましい態様も同じである。

30

【0140】

アダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物の合成は、後述の分子中に3つ以上の活性水素基を有する化合物と後述の2官能のイソシアネート化合物とを反応させることで行うことができる。

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、又はメルカプト基を意味する。

【0141】

アダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物は、例えば、分子中に3つ以上の活性水素基を有する化合物と2官能以上のイソシアネート化合物とを有機溶剤中で、攪拌しながら加熱(50～100)することにより、又はオクチル酸第1錫等の触媒を添加しながら低温(0～70)で攪拌することで得ることができる(下記合成スキーム1)。

40

一般に、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官能以上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倍以上のモル数(分子数)の2官能以上のイソシアネート化合物が使用される。2官能以上のイソシアネート化合物のモル数は、上記の活性水素基のモル数の0.6倍～5倍が好ましく、0.6倍～3倍がよりに好ましく、0.8倍～2倍が更に好ましい。

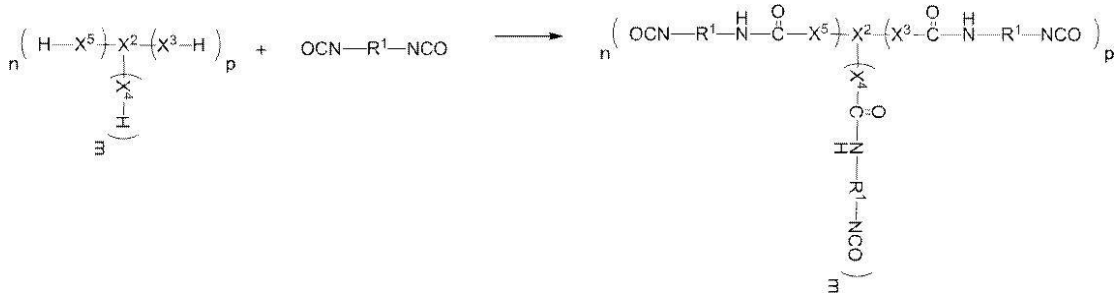
50

【 0 1 4 2 】

- 合成スキーム 1 -

【 0 1 4 3 】

【 化 1 3 】



10

【 0 1 4 4 】

また、アダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物は、分子中に2つの活性水素基を有する化合物と2官能以上のイソシアネート化合物との付加物（プレポリマー；下記合成スキーム中「（PP）」）を合成後、このプレポリマーと分子中に3つ以上の活性水素基を有する化合物を反応させることにより得ることもできる（下記合成スキーム2）。

【 0 1 4 5 】

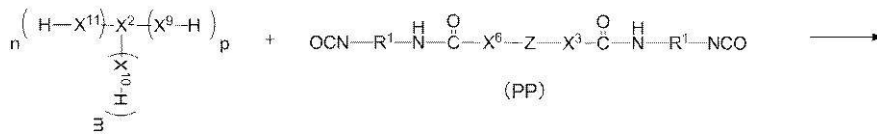
- 合成スキーム 2 -

【 0 1 4 6 】

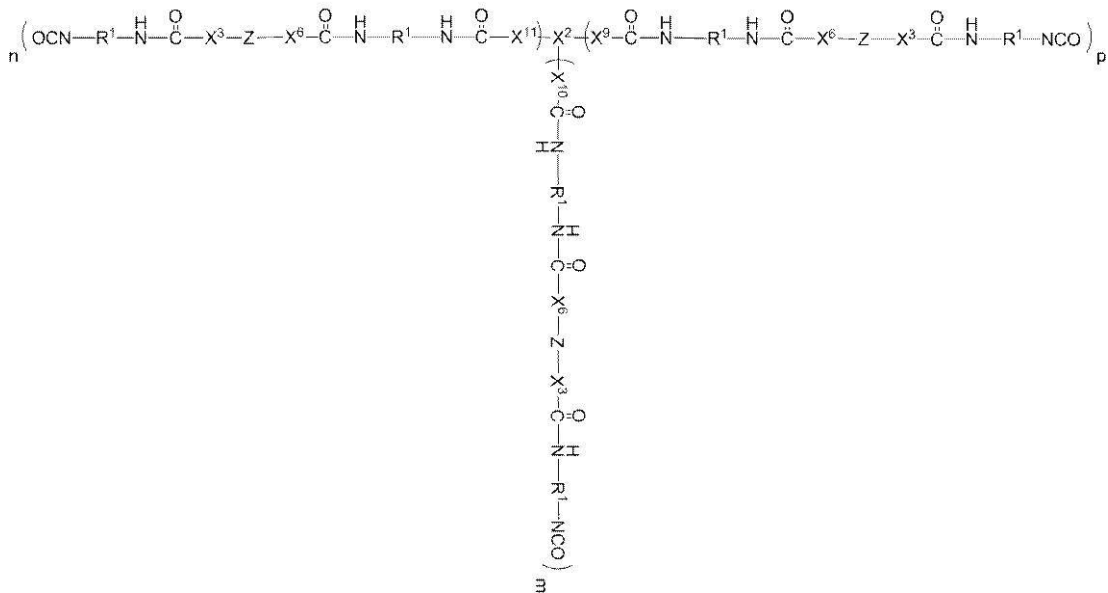
【 化 1 4 】



20



30



40

50

【 0 1 4 7 】

2官能以上のイソシアネート化合物としては、例えば、2官能以上の芳香族イソシアネート化合物、2官能以上の脂肪族イソシアネート化合物などを挙げることができる。

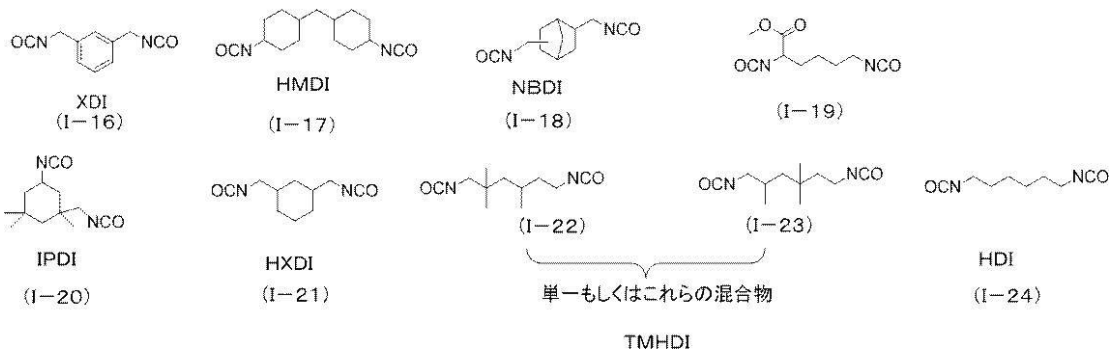
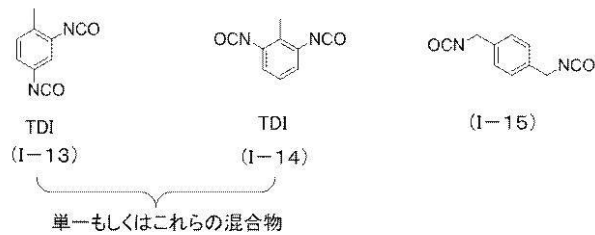
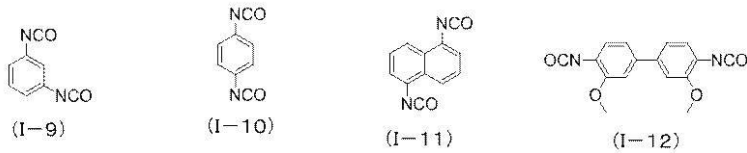
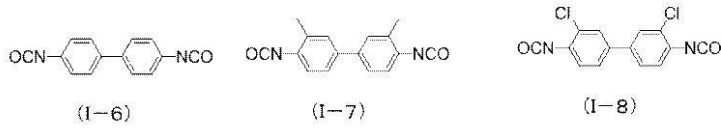
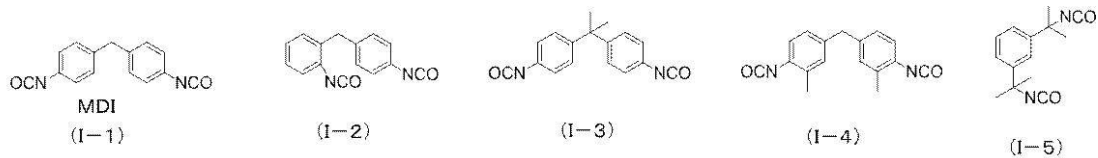
【 0 1 4 8 】

2官能以上のイソシアネート化合物の具体例としては、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート (TDI)、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI)、3,3'-ジメトキシ-ビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート (XDI) 10
(XDI)、p-キシリレンジイソシアネート、4-クロロキシリレン-1,3-ジイソシアネート、2-メチルキシリレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジイソシアネート、トリメチ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 (HDI)、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン (HXDI)、ノルボルネンジイソシアネート (NBDI) 20
(NBDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (TMHDI)、リジンジイソシアネート、1,3-ビス(2-イソシアネート-2-プロピル)ベンゼンなどが挙げられる。

これらの2官能以上のイソシアネート化合物の中でも、下記(I-1)~(I-24)に示す構造の化合物が好ましい。

【 0 1 4 9 】

【化 1 5】



【0150】

これらの2官能以上のイソシアネート化合物の中でも、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMHDI）、1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（HXDI）、*m*-キシリレンジイソシアネート（XDI）、及びジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート（HMDI）から選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましい。

【0151】

また、2官能以上のイソシアネート化合物としては、上記の化合物から誘導される2官能のイソシアネート化合物も使用することができる。例えば、デュラネート（登録商標）D101、D201、A101（旭化成株式会社製）などが挙げられる。

【0152】

分子中に3つ以上の活性水素基を有する化合物は、ヒドロキシ基、1級アミノ基、2級アミノ基、及びメルカプト基から選ばれる少なくとも1種の基を分子中に3つ以上有する化合物であり、例えば、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、化合物（H-4）、（H-5）、及び（H-11）におけるnは、例えば、

10

20

30

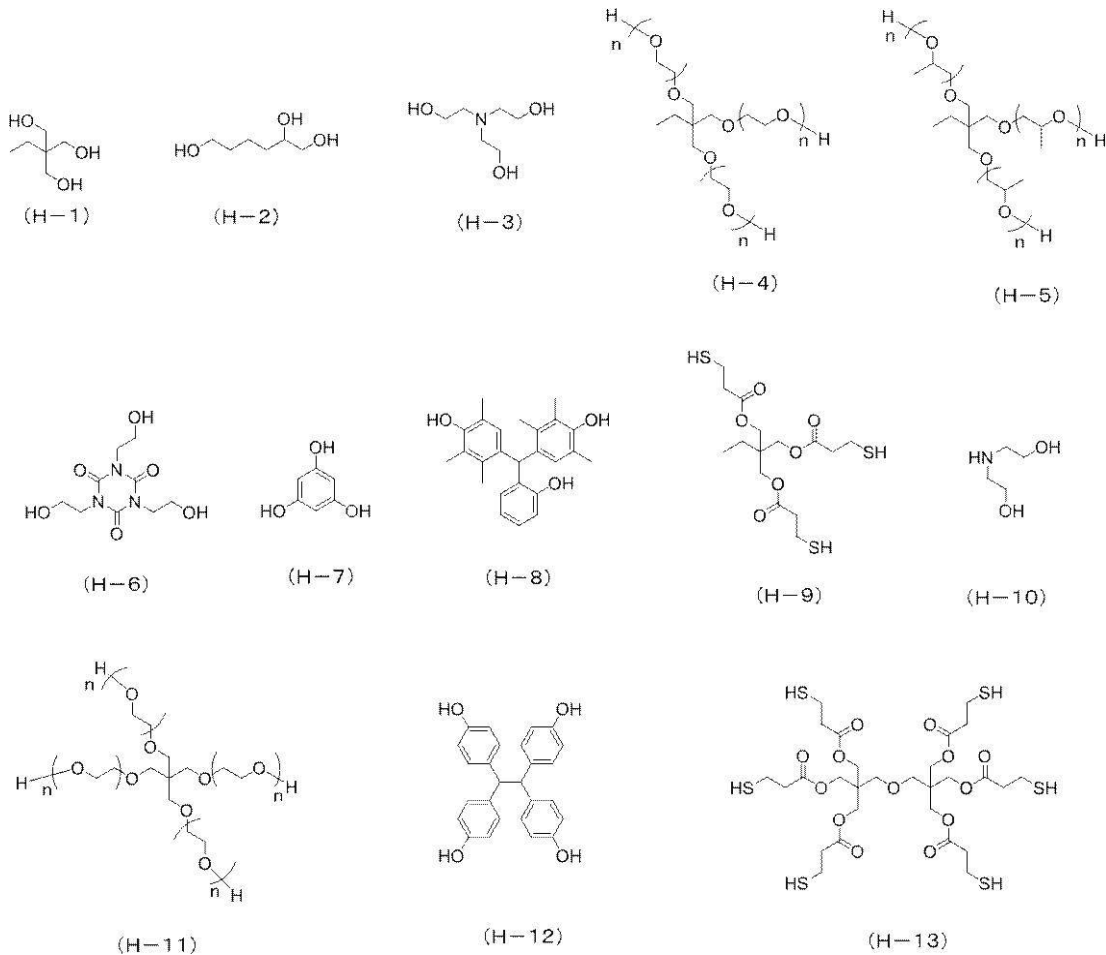
40

50

1 ~ 100 から選択される整数を表す。

【0153】

【化16】



10

20

30

【0154】

アダクト型の3官能以上の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い。

市販品の例としては、タケネート（登録商標）D-102、D-103、D-103H、D-103M2、P49-75S、D-110、D-120N、D-140N、D-160N（三井化学株式会社製）、デスモジュール（登録商標）L75、UL57SP（住化バイエルウレタン株式会社製）、コロネート（登録商標）HL、HX、L（日本ポリウレタン株式会社製）、P301-75E（旭化成株式会社製）などが挙げられる。

【0155】

これらのアダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物の中でも、D-110、D-120N、D-140N、及びD-160N（三井化学株式会社製）から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

40

【0156】

- ビウレット型又はイソシアヌレート型 -

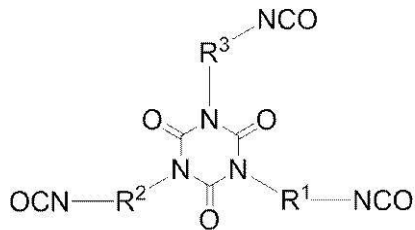
イソシアヌレート型の3官能以上のイソシアネート化合物としては、下記式(11C)で表される化合物が好ましい。

ビウレット型の3官能以上のイソシアネート化合物としては、下記式(11D)で表される化合物が好ましい。

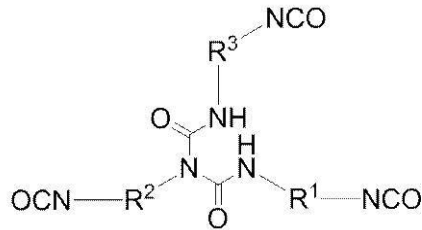
【0157】

50

【化17】



式(11C)



式(11D)

【0158】

式(11C)及び式(11D)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、2価の有機基を表す。

式(11C)及び式(11D)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、炭素数1~20の置換基を有していてもよいアルキレン基、炭素数1~20の置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、又は炭素数1~20の置換基を有していてもよいアリーレン基であることが好ましい。

式(11C)及び式(11D)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、既述の(R-1)~(R-20)で表される基から選ばれる基であることが特に好ましい。

【0159】

式(11C)及び式(11D)中、 R^1 ~ R^3 としては、それぞれ独立に、イソホロンジイソシアネート(IPDI)から誘導される基(R-3)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)から誘導される基(R-7)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMHI)から誘導される基(R-5)、m-キシリレンジイソシアネート(XDI)から誘導される基(R-9)、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンから誘導される基(R-1)、及びジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアネートから誘導される基(R-2)のいずれかであることがより好ましい。

【0160】

ビウレット型の3官能以上の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い。市販品の例としては、タケネート(登録商標)D-165N、NP1100(三井化学株式会社製)、デスモジュール(登録商標)N3200(住化バイエルウレタン)、デュラネート(登録商標)24A-100(旭化成株式会社製)などが挙げられる。

また、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としては、上市されている市販品を用いてもよい。市販品の例としては、タケネート(登録商標)D-127N、D-170N、D-170HN、D-172N、D-177N(三井化学株式会社製)、スミジュールN3300、デスモジュール(登録商標)N3600、N3900、Z4470BA(住化バイエルウレタン)、コロネート(登録商標)HX、HK(日本ポリウレタン株式会社製)、デュラネート(登録商標)TPA-100、TKA-100、TSA-100、TSS-100、TLA-100、TSE-100(旭化成株式会社製)などが挙げられる。

【0161】

これらのビウレット型及び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中でも、デュラネート(登録商標)24A-100(旭化成株式会社製)、D-120N、D-127N(三井化学株式会社製)、TKA-100、TSS-100及びTSE-100(旭化成株式会社製)がより好ましい。

【0162】

3官能以上のイソシアネート化合物1gあたりのイソシアネート基含有量(単位:mmol/g)は、1mmol/g~10mmol/gが好ましく、1.5mmol/g~8mmol/gがより好ましく、2mmol/g~6mmol/gがさらに好ましい。

イソシアネート基含有量は、対象のイソシアネート化合物を脱水トルエンに溶解後、過

10

20

30

40

50

剰のジノルマルブチルアミン溶液を加えて反応させ、残りのジノルマルブチルアミンを塩酸で逆滴定し、滴定曲線上の変曲点での滴定量から算出することができる。

【0163】

より具体的には以下の方法により算出できる。

イソシアネート基含有量は、電位差滴定装置（AT-510、京都電子工業（株）製）を用いて、25 において、1 mol/L 塩酸水溶液により下記のブランク測定及び試料測定に示す方法で中和滴定を行い、得られる滴定量 Z1 及び Z2 から下記式（N）により算出できる。

$$\text{イソシアネート基含有量 (mmol/g)} = (Z1 - Z2) / (W \times Y) \quad \text{式 (N)} \quad 10$$

式（N）中、Z1 はブランクの滴定量、Z2 は試料の滴定量、W は試料の固形分、Y は試料の質量を表す。

【0164】

～ブランク測定～

100 mL ビーカーに、脱水トルエン 10 mL、2 mol/L ジノルマルブチルアミン溶液 10.0 mL、及びイソプロピルアルコール 50 mL を入れて混合し混合液を調製する。この混合液に対して 1 mol/L 塩酸溶液を用いて中和滴定を行い、滴定曲線上の変曲点を終点として、終点までの滴定量 Z1 (mL) を求める。

【0165】

～試料測定～

固形分 W 質量% の試料（イソシアネート化合物）Y g を 100 mL ビーカーに採取し、このビーカーに脱水トルエン 20 (mL) を加えて、試料を溶解させ、溶液を調製する。この溶液に、2 mol/L ジノルマルブチルアミン溶液 10.0 mL を加えて混合し、その後 20 分以上静置する。静置後の溶液にイソプロピルアルコール 50 mL を加える。その後、1 mol/L 塩酸溶液を用いて中和滴定を行い、滴定曲線上の変曲点を終点として、終点までの滴定量 Z2 (mL) を求める。

【0166】

（水又は 2 つ以上の活性水素基を有する化合物）

マイクロカプセルのシェルは、既述の 3 官能以上のイソシアネート化合物と、水又は 2 つ以上の活性水素基を有する化合物と、を反応させることによって形成され得る。

3 官能以上のイソシアネート化合物と反応させる化合物としては、一般に水を用いることができる。3 官能以上のイソシアネート化合物と水とが反応することにより、ウレア結合を有する三元架橋構造が形成される。

また、3 官能以上のイソシアネート化合物と反応させる化合物としては、水以外にも、2 つ以上の活性水素基を有する化合物も挙げられる。2 つ以上の活性水素基を有する化合物として、分子中にヒドロキシ基（-OH）、アミノ基（-NH）、チオール基（-SH）を有する化合物などが挙げられる。具体的には、多官能アルコール、多官能フェノール、窒素原子上に水素原子を有する多官能アミン、多官能チオールなどを用いることができる。

3 官能以上のイソシアネート化合物と、多官能アルコール又は多官能フェノールと、が反応することにより、ウレア結合を有する三元架橋構造が形成される。

3 官能以上のイソシアネート化合物と、窒素原子上に水素原子を有する多官能アミンと、が反応することにより、ウレア結合を有する三元架橋構造が形成される。

【0167】

多官能アルコールの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、4, 4', 4'' - トリヒドロキシトリフェニルメタンなどが挙げられる。

多官能アミンの具体例としては、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、リシンなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

多官能チオール在具体例としては、1,3-プロパンジチオール、1,2-エタンジチオールなどが挙げられる。

多官能フェノールの具体例としては、ビスフェノールAなどが挙げられる。

これらの化合物は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0168】

なお、2つ以上の活性水素基を有する化合物には、既述の分子中に3つ以上の活性水素基を有する化合物も含まれる。

【0169】

(シェルが有し得る親水性基)

マイクロカプセルのシェルは、少なくとも1種の親水性基を有することが好ましい。

シェルが、親水性基を有すると、水媒体中への分散性がより向上する。そのため、マイクロカプセルをインク用途に用いた場合であればインク組成物の吐出性、及び分散性安定性をより向上させることができる。

また、マイクロカプセルは、シェルに親水性基を有すると、マイクロカプセルの親水性が向上し、再分散性に優れる。

シェルにおいて、親水性基は、三次元架橋構造の一部として存在している。

ここで、「親水性基が三次元架橋構造の一部として存在する」とは、親水性基が三次元架橋構造の親水性基以外の部分と共有結合していることを指す。

親水性基と三次元架橋構造の親水性基以外の部分との共有結合は、ウレタン結合又はウレア結合であることが好ましい。

【0170】

シェルに存在し得る親水性基としては、アニオン性基、ノニオン性基などが挙げられる。より具体的には、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、ホスホン酸基、ホスホン酸基の塩、リン酸エステル基、リン酸エステル基の塩、リン酸基、リン酸基の塩、スルホ基、スルホ基の塩、硫酸基、硫酸基の塩、ポリエーテル構造(例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等)を有する基、ベタイン構造を有する基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基等が挙げられる。なお、本明細書において「親水性基」とは、上述の活性水素基(ヒドロキシ基、1級アミノ基、2級アミノ基、及びメルカプト基)とは区別される。上述のカルボキシ基の塩、スルホ基の塩、硫酸基の塩、ホスホン酸基の塩、及びリン酸基の塩は、マイクロカプセルの製造過程で、中和によって形成された塩であってよい。マイクロカプセルのシェルは、親水性基を1種のみ有していてもよいし、2種以上有していてもよい。

シェルに導入され得る親水性基は、ポリエーテル構造を有する基、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0171】

親水性基が酸基及び酸基の塩を含む場合、シェルの三次元架橋構造における中和度は50%~100%であることが好ましい。中和度が50%以上であると、マイクロカプセルの分散安定性に優れる。また、中和度が50%以上であると、水中で発現するマイクロカプセル同士の電荷反発作用が高まり、凝集し難くなるため、優れた分散安定性を実現できる。

マイクロカプセルの分散安定性、特に長期での分散安定性(即ち、保存安定性)をより向上させる観点からは、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。

中和度が95%以下であると、ウレタン結合及びウレア結合が加水分解を受け難く、分散性に寄与する中和された酸基がシェルの三次元架橋構造に強固に結合した状態で存在しているため、優れた分散安定性が長期にわたって保持される。

【0172】

本明細書において、「中和度」とは、マイクロカプセルのシェルの三次元架橋構造に含まれる親水性基全体における、中和された酸基のモル数と中和されていない酸基のモル数との合計に対する中和された酸基のモル数の割合〔中和された酸基のモル数/(中和され

10

20

30

40

50

た酸基のモル数 + 中和されていない酸基のモル数)) を意味する。

【 0 1 7 3 】

- 中和度の測定方法 -

本明細書において、中和度 (%) は、以下に示す電位差測定法により測定される。測定装置としては、特に限定されず、例えば、京都電子工業 (株) の電位差自動滴定装置 (型番: AT - 5 1 0) を好適に用いることができる。

以下では、酸基がカルボキシ基 (-COOH) である場合を例に挙げて説明する。なお、酸基がカルボキシ基以外の基 (スルホ基、リン酸基等) である場合には、以下の記載において、カルボキシ基をカルボキシ基以外の基に読み替えることにより、中和度を測定することができる。

10

【 0 1 7 4 】

まず、中和度の測定対象である、少なくとも一部が中和されたカルボキシ基を有するシェル及びコアを含むマイクロカプセルの水分散物を準備する。

準備した水分散物 5 0 g に対し、8 0 , 0 0 0 r p m、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を除去し、沈殿物 (マイクロカプセル) を回収する。

容器 1 に、回収したマイクロカプセルを約 0 . 5 g 秤量し、秤量値 W 1 (g) を記録する。次いで、テトラヒドロフラン (THF) 5 4 m L 及び蒸留水 6 m L の混合液を添加し、秤量したマイクロカプセルを希釈することにより中和度測定用試料 1 を得る。

得られた中和度測定用試料 1 に対し、滴定液として 0 . 1 N (= 0 . 1 m o l / L) 水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定を行い、当量点までに要した滴定液量を F 1 (m L) として記録する。滴定において複数の当量点が得られた場合は、最大滴定量での当量点の値を用いる。ここで、「最大滴定量 F 1 (m L)」は、マイクロカプセルのシェルに導入された酸基のうち、中和されていない酸基 (即ち、-COOH) の量に相当する。

20

また、容器 2 に、回収したマイクロカプセルを約 0 . 5 g 秤量し、秤量値 W 2 (g) を記録する。次いで、酢酸 6 0 m L を添加し、秤量したマイクロカプセルを希釈することにより中和度測定用試料 2 を得る。

得られた中和度測定用試料 2 に対し、滴定液として 0 . 1 N (= 0 . 1 m o l / L) 過塩素酸酢酸溶液を用いて滴定を行い、当量点までに要した滴定液量を F 2 (m L) として記録する。滴定において複数の当量点が得られた場合は、最大滴定量での当量点の値を用いる。ここで、「最大滴定量 F 2 (m L)」は、マイクロカプセルのシェルに導入された酸基のうち、中和されている酸基 (即ち、-COONa) の量に相当する。

30

「F 1 (m L)」及び「F 2 (m L)」の測定値に基づき、下記の式に従って、酸基であるカルボキシ基の中和度 (%) を求める。

$$F 1 (m L) \times \text{水酸化ナトリウム水溶液の規定度} (0 . 1 m o l / L) / W 1 (g) + F 2 (m L) \times \text{過塩素酸酢酸溶液の規定度} (0 . 1 m o l / L) / W 2 (g) = \text{マイクロカプセル 1 g 当たりのシェルに導入されたカルボキシ基の量} (m m o l / g) \cdots (1)$$

$$F 2 (m L) \times \text{過塩素酸酢酸溶液の規定度} (0 . 1 m o l / L) / W 2 (g) = \text{マイクロカプセル 1 g 当たりのシェルに導入されたカルボキシ基のうち、中和されたカルボキシ基の量} (m m o l / g) \cdots (2)$$

40

$$\text{中和度} (\%) = (2) / (1) \times 1 0 0$$

【 0 1 7 5 】

マイクロカプセルのシェルへの親水性基の導入方法を説明する。

シェルへの親水性基の導入は、既述の 3 官能以上のイソシアネート化合物と、水又は 2 つ以上の活性水素基を有する化合物と、親水性基を有する化合物と、を反応させることにより行うことができる。

また、マイクロカプセルのシェルへの親水性基の導入は、まず、2 官能以上のイソシアネート化合物と親水性基を有する化合物とを反応させることにより、親水性基を導入したイソシアネート化合物を製造し、次いで、この「親水性基を導入したイソシアネート化合物」と、2 つ以上の活性水素基を有する化合物と、を反応させることにより、親水性基を

50

導入した3官能以上のイソシアネート化合物を製造し、次いで、この「親水性基を導入した3官能以上のイソシアネート化合物」と、水又は2つ以上の活性水素基を有する化合物と、を反応させることによって行うこともできる。

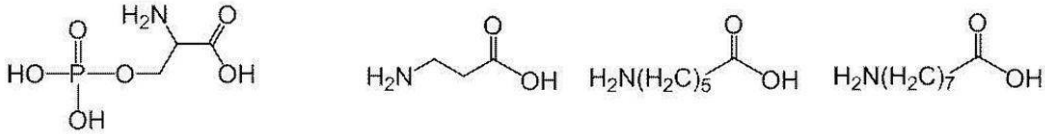
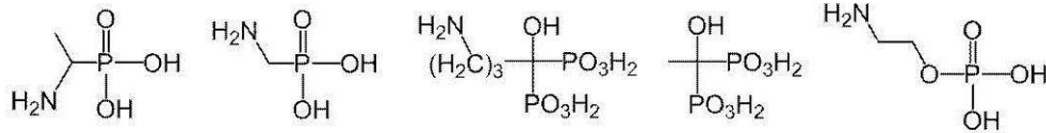
【0176】

- 親水性基を有する化合物 -

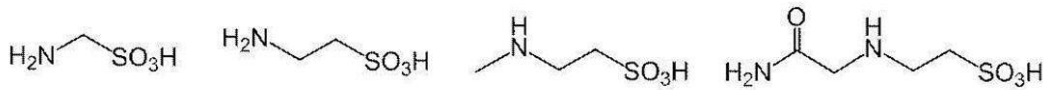
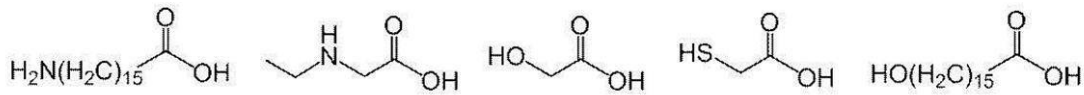
親水性基を有する化合物としては、 - アミノ酸（具体的には、リシン、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン）等のアミノ酸が挙げられる。親水性基を有する化合物としては、 - アミノ酸以外にも、以下の具体例も挙げられる。

【0177】

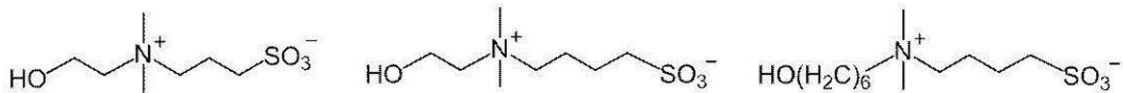
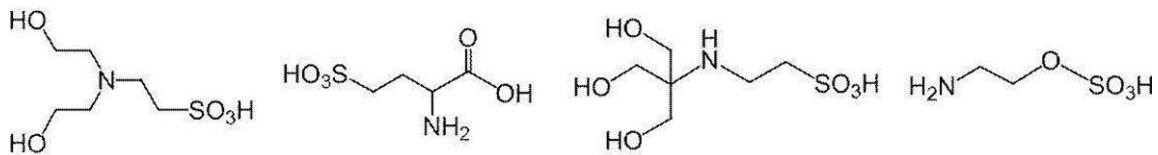
【化18】



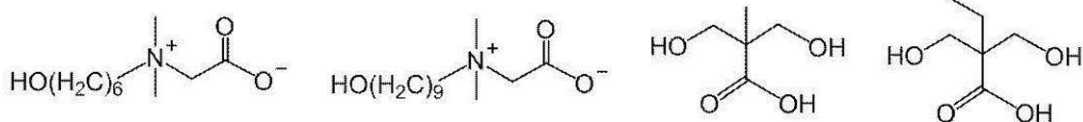
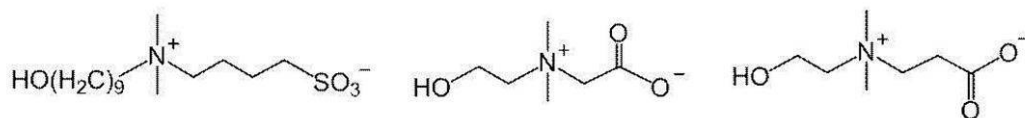
10



20



30



40

【0178】

親水性基を有する化合物としてアニオン性基を有する化合物を用いる場合、アニオン性基を有する化合物は、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。

【0179】

50

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

ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の具体例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリスチレンオキシド、ポリシクロヘキサレンオキシド、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシド - ブロック共重合体、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドランダム共重合体などが挙げられる。

これらのポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の中でも、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドブロック共重合体が好ましく、ポリエチレンオキシドがより好ましい。

10

また、ポリエーテル構造を有する化合物としては、ポリエチレンオキシドのモノエーテル体（モノエーテルとしては、例えば、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル等が挙げられる）、ポリエチレンオキシドのモノエステル体（モノエステルとしては、例えば、モノ酢酸エステル、モノ（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる）も好ましい。

【0180】

- 親水性基を導入したイソシアネート化合物 -

また、前述のとおり、シェルへの親水性基の導入には、親水性基を導入したイソシアネート化合物を用いることもできる。

親水性基を導入したイソシアネート化合物としては、親水性基を有する化合物と、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMHDI）、1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキササン（HXDI）、m-キシリレンジイソシアネート（XDI）、又はジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート（HMDI）と、の反応物が好ましい。

20

【0181】

ポリエーテル構造を有する基をシェルに導入する場合には、親水性基を導入したイソシアネート化合物として、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との付加物（例えば、三井化学社のタケネートD-116Nなど）を用いることが好ましい。

30

【0182】

また、カルボキシ基又はその塩をシェルに導入する場合には、親水性基を導入したイソシアネート化合物として、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸（DMPA）又はその塩と、イソホロンジイソシアネート（IPDI）と、の反応物（即ち、カルボキシ基又はその塩を含むイソシアネート化合物）を用いることが好ましい。

カルボキシ基の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、トリエチルアミン塩、又はジメチルエタノールアミン塩が好ましく、ナトリウム塩又はトリエチルアミン塩がより好ましい。

【0183】

シェルへの親水性基の導入に親水性基を有する化合物を用いる場合、親水性基を有する化合物の添加量は、マイクロカプセルの全固形分量に対し、0.1質量%～50質量%が好ましく、0.1質量%～45質量%がより好ましく、0.1質量%～40質量%が更に好ましく、1質量%～35質量%が更に好ましく、3質量%～30質量%が更に好ましい。

40

【0184】

（シェルが有し得る重合性基）

マイクロカプセルは、コアに重合性化合物（即ち、重合性基を有する化合物）が含まれるため、重合性基を有するが、コアに含まれる重合性化合物の重合性基に加え、マイクロカプセルのシェルが、共有結合で結合された重合性基を有していてもよい。

マイクロカプセルのシェルが重合性基を有すると、活性エネルギー線の照射により、互

50

いに隣接するマイクロカプセル同士が結合しより膜強度に優れた画像を形成することができる。

シェルが、共有結合で結合された重合性基を有することは、以下の方法により確認できる。

マイクロカプセルの質量に対して100質量倍のテトラヒドロフラン（THF）に、マイクロカプセルを加えて混合した液を調製する。この液に対し、80,000rpm、40分の条件の遠心分離を施し、上澄み液と残渣とを分離する。マイクロカプセルのコアに含まれる重合性化合物は、上記の上澄み液中に抽出されると考えられるため、残渣にはコアの重合性化合物が有する重合性基は含まれていないと考えられる。

遠心分離によって生じた残渣について、例えば、フーリエ変換赤外線分光測定（FT-IR）分析を行い、重合性基に由来するピークが観測された場合、シェルが、共有結合で結合された重合性基を有するとする。

【0185】

マイクロカプセルのシェルへの重合性基の導入方法を説明する。

マイクロカプセルのシェルへの重合性基の導入方法としては、例えば、ウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を有する三次元架橋構造を形成する際に、既述の3官能以上のイソシアネート化合物と、水又は既述の2つ以上の活性水素基を有する化合物と、重合性基導入用モノマーと、を反応させる方法；

既述の3官能以上のイソシアネート化合物を製造する際に、まず、既述の2官能以上のイソシアネート化合物と重合性基導入用モノマーとを反応させて重合性基を導入したイソシアネート化合物を製造し、次いで、この重合性基を導入したイソシアネート化合物と、水又は既述の2つ以上の活性水素基を有する化合物と、を反応させる方法；

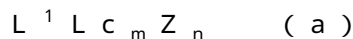
マイクロカプセルを製造する際に、マイクロカプセルを構成する成分とともに、重合性基導入用モノマーを油相成分に溶解させ、油相成分と水相成分とを混合し、乳化分散する方法；

等が挙げられる。

【0186】

マイクロカプセルへの重合性基の導入に用いる重合性化合物としては、少なくとも1つ活性水素基を有し、少なくとも1つ末端にエチレン性不飽和結合を有する化合物が挙げられる。

少なくとも1つ活性水素基を有し、少なくとも1つ末端にエチレン性不飽和結合を有する化合物は下記構造式（a）で表すことができる。



【0187】

構造式（a）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、 Lc 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。

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であることが更に好ましく、3～5であることが特に好ましい。

Lc 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。

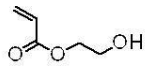
Z は、 OH 、 SH 、 NH 又は NH_2 であることが好ましく、 OH 又は NH_2 であることがより好ましく、 OH であることが更に好ましい。

【0188】

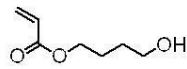
以下に、少なくとも1つ活性水素基を有し、少なくとも1つの末端にエチレン性不飽和結合を有する化合物の例を示すが、この構造に限定されるものではない。なお、化合物（a-3）及び（a-14）における n は、例えば、1～90から選ばれる整数を表す。

【 0 1 8 9 】

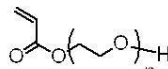
【 化 1 9 】



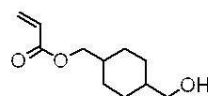
(a-1)



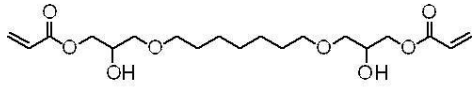
(a-2)



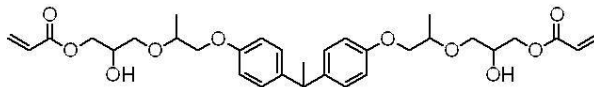
(a-3)



(a-4)



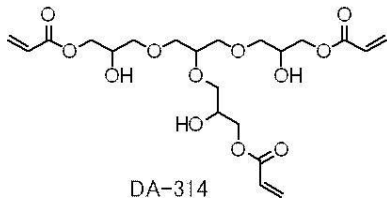
(a-5)



DA-250

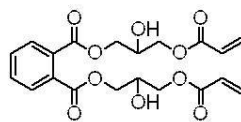
(a-6)

10



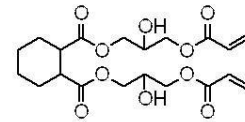
DA-314

(a-7)



DA-721

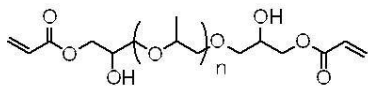
(a-8)



DA-722

(a-9)

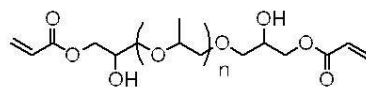
20



DA-911M

(a-10)

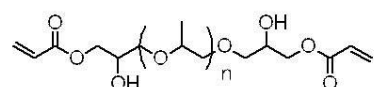
n=1



DA-920

(a-11)

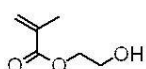
n=3



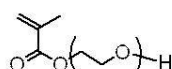
DA-931

(a-12)

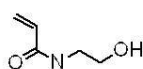
n=11



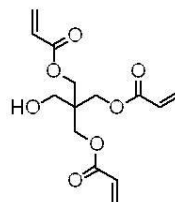
(a-13)



(a-14)

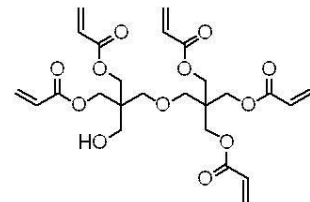


(a-15)



A-TMM-3L

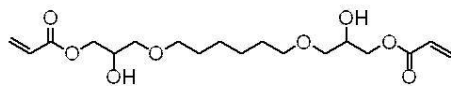
(a-16)



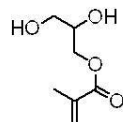
SR399E

(a-17)

30



(a-18)



(a-19)

40

【 0 1 9 0 】

少なくとも1つ活性水素基を有し、少なくとも1つ末端にエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、上市されている市販品を用いてもよく、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製）、4-ヒドロキシブチルアクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート（日本化成株式会社製）、プレナム（登録商標）AE-90U（n=2）、AE-200（n=4.5）、AE-400（n

50

= 10)、AP - 150 (n = 3)、AP - 400 (n = 6)、AP - 550 (n = 9)、AP - 800 (n = 13) (日油株式会社製)、DENACOL (登録商標) ACRYLATE DA - 212、DA - 250、DA - 314、DA - 721、DA - 722、DA - 911M、DA - 920、DA - 931 (ナガセケムテックス株式会社製)等のアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (共栄社化学株式会社製)、プレナー (登録商標) PE - 90 (n = 2)、PE - 200 (n = 4.5)、PE - 350 (n = 8)、PP - 1000 (N = 4 ~ 6)、PP - 500 (n = 9)、PP - 800 (n = 13) (日油株式会社製)、A - TMM - 3L (新中村化学工業社製)、SR399E (SARTOMER社製)等のメタクリレート、アクリルアミド (KJケミカルズ株式会社製)などが挙げられる。

10

【0191】

これらの少なくとも1つ活性水素基を有し、少なくとも1つ末端にエチレン性不飽和結合を有する化合物の中で、ヒドロキシエチルアクリレート (大阪有機化学工業株式会社製)、AE - 400 (n = 10)、AP - 400 (n = 6) (日油株式会社製)、DENACOL (登録商標) ACRYLATE DA - 212 (ナガセケムテックス株式会社製)、及びPP - 500 (n = 9) (日油株式会社製)、A - TMM - 3L (新中村化学工業社製)、SR399E (SARTOMER社製)が好ましい。

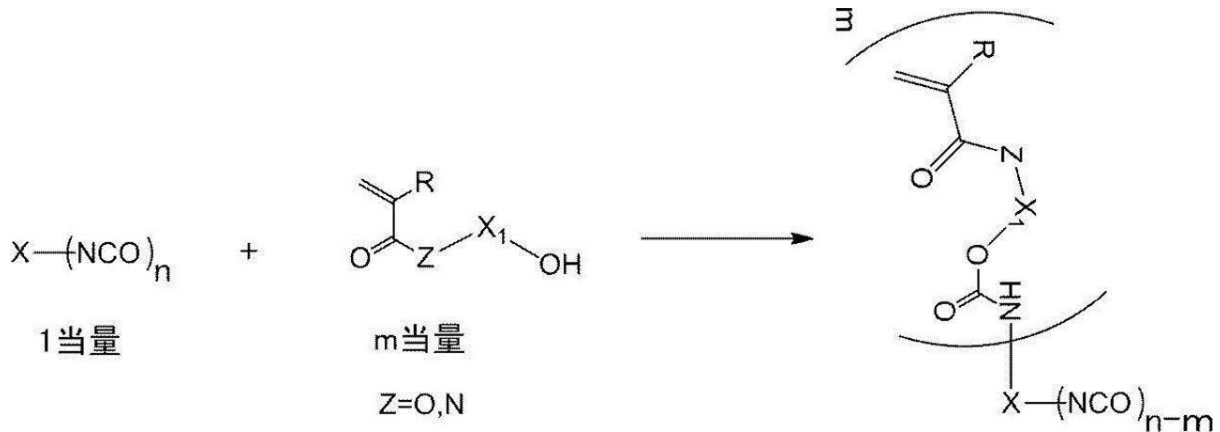
【0192】

マイクロカプセルへの重合性基の導入は、例えば、下記合成スキーム3に示すように、3官能以上のイソシアネート化合物のイソシアネート基と、少なくとも1つ活性水素基を有し、少なくとも1つ末端にエチレン性不飽和結合を有する化合物の活性水素基と、を反応させることで重合性基を導入したイソシアネート化合物を作製し、作製された重合性基を導入したイソシアネート化合物と既述の2つ以上の活性水素基を有する化合物と、を反応させることで行うことができる。

20

【0193】

【化20】



30

【0194】

重合性基導入用モノマーは、1種単独のものであってもよいし、2種以上のものを組み合わせたものであってもよい。

40

【0195】

重合性基を導入したイソシアネート化合物の製造においては、ポリイソシアネート (即ち、3官能以上のイソシアネート化合物) と重合性基導入モノマーとを、重合性基導入モノマーの活性水素基のモル数がポリイソシアネートのイソシアネート基のモル数の0.01倍 ~ 0.3倍 (より好ましくは0.02倍 ~ 0.25倍、更に好ましくは0.03倍 ~ 0.2倍) となる比率で反応させることが好ましい。

重合性基を導入したイソシアネート化合物は、イソシアネート基の平均官能基数が3以下である場合もある。しかし、この場合においても、シェルを形成するための原料中に3

50

官能以上のイソシアネート化合物が少なくとも1つ含まれていれば、三次元架橋構造を有するシェルを形成することが可能である。

【0196】

～マイクロカプセルの物性～

マイクロカプセルの体積平均粒子径は、水分散物に適用した際の分散性の観点から0.01 μm～10.0 μmであることが好ましく、0.01 μm～5 μmであることがより好ましく、0.05 μm～1 μmであることが更に好ましい。

マイクロカプセルの体積平均粒子径は、光散乱法により測定することができる。なお、本明細書における体積平均粒子径は、湿式粒度分布測定装置LA-960（（株）堀場製作所製）により測定された値が用いられる。

【0197】

～マイクロカプセルの用途～

マイクロカプセルの用途としては、特に限定されず、例えば、インク（特にインクジェットインク）、コーティング剤、接着剤、塗料等に用いることができる。

【0198】

<水分散物>

本開示の水分散物は、前述の本開示のマイクロカプセルと、水と、を含有する。水分散物は、更に着色剤を含有していてもよい。

水分散物は、上記のマイクロカプセルを含むことで、基材への密着性及び強度が優れた膜を形成できる。

【0199】

水分散物の用途としては、特に限定されず、例えば、インク（特にインクジェットインク）、コーティング剤、接着剤、塗料等に用いることができる。

水分散物は、インク用途に用いられることが好ましく、インクジェットインク用途に用いられることがより好ましい。

【0200】

[マイクロカプセル]

マイクロカプセルとしては、前述の本開示のマイクロカプセルを用いる。

マイクロカプセルのコアが、2官能以下の重合性化合物、及び3官能以上の重合性化合物を含むことで、隣接するマイクロカプセル同士が結合することができ、膜を形成することができる。

マイクロカプセルは、シェルが親水性基、並びにウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を含む三次元架橋構造を有する。三次元架橋構造が親水性基を含むことで、水中におけるマイクロカプセルの分散性に優れ、かつ、インクジェットインクとした際に吐出性に優れる。三次元架橋構造がウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を含むことで、ウレタン結合等を含む三次元架橋構造を有するシェルを有することにより、強固な構造を有している。個々のマイクロカプセルの構造が強固であることから、マイクロカプセル同士の凝集又は合一が抑制されるので、ひいてはマイクロカプセルの分散安定性が向上すると考えられる。

【0201】

マイクロカプセルは、分散性及び重合性の観点から、水分散物の全質量に対して、マイクロカプセルの固形分で1質量%～50質量%含有されることが好ましく、3質量%～40質量%含有されることがより好ましく、5質量%～30質量%含有されることが更に好ましい。

なお、マイクロカプセルの含有量は、マイクロカプセルのコアに含まれる2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、及び光重合開始剤などの固形成分も含めた値である。

マイクロカプセルの全固形分量は、水分散物の全固形分量に対して、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、80質量%以上が更に好ましく、85質量%以上が特に好ましい。マイクロカプセルの全固形分量の

10

20

30

40

50

上限は、水分散物の全固形分量に対して100質量%でもよく、水分散物がマイクロカプセル以外の固形成分を含む場合、99質量%以下が好ましく、95質量%以下がより好ましい。

【0202】

- 内包率 -

ここで、重合性化合物等の内包率(質量%)とは、水分散物を調製した場合の水分散物中の重合性化合物等の全量に対する、マイクロカプセルのコアに含まれている(即ち、マイクロカプセルに内包されている)重合性化合物等の量を意味し、以下のようにして求められた値を指す。ここでは、重合性化合物を例に挙げて説明する。

【0203】

- 重合性化合物の内包率(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、水分散物が着色剤を含有していない場合にはこの水分散物をそのまま用いて行い、水分散物が着色剤を含有している場合には、まず、遠心分離によって水分散物から着色剤を除去し、着色剤が除去された水分散物に対して行う。

まず、重合性化合物の内包率(質量%)の測定対象である水分散物を調製し、調製した水分散物から、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中の全固形分量に対して100質量倍のテトラヒドロフラン(THF)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、80,000rpm、40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重合性化合物が、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中に含まれる重合性化合物の質量を、液体クロマトグラフィー(例えば、Waters社の液体クロマトグラフィー装置)によって測定する。得られた重合性化合物の質量を、「重合性化合物の全量」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)重合性化合物が、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中に含まれる重合性化合物の質量を、液体クロマトグラフィー(例えば、Waters社の液体クロマトグラフィー装置)によって測定する。得られた重合性化合物の質量を、「重合性化合物の遊離量」とする。

上記「重合性化合物の全量」及び上記「重合性化合物の遊離量」に基づき、下記の式に従って、重合性化合物の内包率(質量%)を求める。

重合性化合物の内包率(質量%) = $(\text{重合性化合物の全量} - \text{重合性化合物の遊離量}) / \text{重合性化合物の全量} \times 100$

【0204】

水分散物は、2官能以下の重合性化合物の少なくとも1種と3官能以上の重合性化合物の少なくとも1種とを含むため、これら2種以上の重合性化合物の合計量を「重合性化合物の全量」とし、2種以上の重合性化合物の遊離量の合計を「重合性化合物の遊離量」として2種以上の重合性化合物全体の内包率を求めてもよく、いずれか1つの重合性化合物の量を「重合性化合物の全量」とし、上記いずれか1つの重合性化合物の遊離量を「重合性化合物の遊離量」として上記いずれか1つの重合性化合物の内包率を求めてもよい。

【0205】

重合性化合物以外の成分がマイクロカプセルに内包されているか否かについても、重合性化合物が内包されているか否かを調べる方法と同様の方法によって確認することができる。

但し、分子量1,000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(GPC)によって

10

20

30

40

50

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。

【0206】

光重合開始剤の内包率についても、上記の重合性化合物の内包率を同様の方法で測定できる。

水分散物における光重合開始剤の内包率（質量％）は、膜の硬化感度の観点から、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。

10

水分散物に光重合開始剤が2種以上含まれる場合、少なくとも1種類の光重合開始剤の内包率が上記の範囲であることが好ましい。

【0207】

[水]

水分散物は、水を含有する。

水の量には特に制限はない。中でも、水の好ましい含有量は、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、更に好ましくは30質量％～90質量％であり、更に好ましくは50質量％～90質量％である。

【0208】

[着色剤]

水分散物は、着色剤を少なくとも1種含有してもよい。

水分散物が着色剤を含有する場合、水分散物は、マイクロカプセルの外部に含有されることが好ましい。

20

着色剤としては、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。

【0209】

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。

30

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。

着色剤として顔料を用いる場合には、顔料粒子を調製する際に、必要に応じて顔料分散剤を用いてもよい

【0210】

また、顔料としては、市販の顔料分散体、表面処理された顔料（樹脂、顔料誘導体の分散剤等で顔料表面を処理した顔料、粒子表面に親水性基を有する自己分散顔料など）も挙げられる。さらに、顔料としては、市販の顔料分散体を用いてもよい。

40

これらの中でも、顔料としては、親水性基を有する樹脂で顔料表面を処理した顔料、粒子表面に親水性基を有する自己分散顔料が好ましく用いられる。親水性基としては、アニオン性基（カルボキシ基、リン酸基、スルホ基等）が好ましい。

本明細書において、「自己分散顔料」とは、多数の親水性官能基及び/又はその塩（以下、「分散性付与基」という。）を、顔料表面に直接又はアルキル基、アルキルエーテル基、アリール基等を介して間接的に結合させたもので、顔料等を分散させるための分散剤の不存在下で水分散性及び水溶性の少なくともいずれかを示し、水分散物（例えば、インク）中で分散状態を保持し得る顔料等を指す。

【0211】

50

例えば、自己分散顔料を着色剤として含有するインクは、通常、顔料を分散させるために含有させる分散剤を含む必要がないため、分散剤に起因する消泡性の低下による発泡が少なく、吐出安定性に優れるインクを調製しやすいという利点を有する。

自己分散顔料の表面に結合される分散性付与基としては、 $-COOH$ 、 $-CO$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、及び第4級アンモニウム、並びに、それらの塩が挙げられる。分散性付与基は、顔料に物理的処理又は化学的処理を施して、分散性付与基又は分散性付与基を有する活性種を顔料表面に結合（即ち、グラフト）させることにより結合される。物理的処理の例としては、真空プラズマ処理等が挙げられる。化学的処理の例としては、水中で酸化剤により顔料表面を酸化する湿式酸化法、 p -アミノ安息香酸を顔料表面に結合させることによりフェニル基を介してカルボキシル基を結合させる方法等が挙げられる。

10

自己分散顔料としては、酸化剤として次亜ハロゲン酸及び/又は次亜ハロゲン酸塩を用いる酸化処理、或いは、酸化剤としてオゾンを用いる酸化処理により表面処理される自己分散顔料が好ましい例として挙げられる。

【0212】

自己分散顔料としては、市販品を用いてもよい。

自己分散顔料の市販品の例としては、マイクロジェットCW-1（商品名；オリエント化学工業（株））、CAB-O-JET（登録商標）200、CAB-O-JET（登録商標）300、CAB-O-JET（登録商標）450C（商品名；CABOT社）等が挙げられる。

20

【0213】

着色剤として顔料を用いる場合には、顔料粒子を調製する際に、必要に応じて顔料分散剤を用いてもよい。

顔料等の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を適宜参照することができる。

【0214】

着色剤の水分散物中における含有量は、適宜選択することができるが、水分散物全体の質量に対して、0.1質量%～30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い。

【0215】

30

[界面活性剤]

水分散物は、界面活性剤を含んでいてもよい。なお、水分散物に用いられる界面活性剤は、マイクロカプセル製造の際に用いられる界面活性剤とは区別される。

水分散物が活性剤を含んでいると、水分散物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、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性活性剤などが挙げられ、いずれの界面活性剤を用いてもよい。但し、水分散性の気泡を抑制できるという観点から、水分散物の全質量に対するアニオン性界面活性剤の含有量は、1質量%以下であることが好ましい。

また、水分散物が着色剤を含む場合、水分散物の全質量に対するアニオン性界面活性剤の含有量が1質量%以下であることが好ましい。上記の場合において、アニオン性界面活性剤の含有量が1質量%以下であると、特に、アニオン性分散性基を有する顔料分散物と水分散液とを組み合わせる場合には、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。同様の観点から、アニオン性界面活性剤の含有量は、0.5質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましく、0質量%（即ち、含まないこと）が更に好ましい。

40

【0216】

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

50

、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、アミノオキシド等が挙げられる。

界面活性剤としては、マイクロカプセル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く、セチル硫酸ナトリウム（SCS）であることが更に好ましい。

【0217】

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。

【0218】

[その他の添加剤]

水分散物には、必要によって、上記で説明した以外のその他の成分を添加することができる。以下、その他の成分を説明する。

【0219】

(重合禁止剤)

保存性を高める観点から重合禁止剤を添加してもよい。重合禁止剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、ハイドロキノンやメトキシベンゾキノンなどのキノン類、フェノチアジン、カテコール類、アルキルフェノール類、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、などが挙げられ、p-メトキシフェノール、カテコール類、キノン類が好ましく、特にハイドロキノン、ベンゾキノン、p-メトキシフェノール、TEMPO、TEMPO-L、クペロンA1、tris(N-nitroso-N-phenylhydroxylamine)aluminum salt等がより好ましい。

【0220】

(紫外線吸収剤)

水分散物には、得られる画像の耐候性向上、退色防止の観点から、紫外線吸収剤を用いてもよい。

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。

【0221】

(有機溶剤)

水分散物には、基材との密着性を改良するため、以下の有機溶剤を添加してもよい。

- ・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、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

10

20

30

40

50

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、トリエチレンテトラミン、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)。

水分散物全体に対し、0.1質量%~5質量%の有機溶剤を添加することが好ましい。

【0222】

(マイクロカプセルの外部に含有され得る光重合開始剤)

水分散物は、マイクロカプセルの外部に光重合開始剤を含有していてもよい。

水分散物が、マイクロカプセルの外部に光重合開始剤を含有することでマイクロカプセル同士の重合反応の効率を向上させることができ、より膜強度の強い膜を形成することができる。更に、露光照度の低い(例えば、 $40\text{ mJ/cm}^2 \sim 70\text{ mJ/cm}^2$)活性エネルギー線(光)に対しても高効率で重合反応が進行する。

【0223】

上記光重合開始剤としては、上述の光重合開始剤(即ち、マイクロカプセルに内包されている光重合開始剤)と同様のものが挙げられる。

マイクロカプセルの外部に含有され得る光重合開始剤としては、水溶性又は水分散性の光重合開始剤であることが好ましく、その観点から、例えば、DAROCUR(登録商標)1173、IRGACURE(登録商標)2959、IRGACURE(登録商標)754、DAROCUR(登録商標)MBF、IRGACURE(登録商標)819DW、IRGACURE(登録商標)500(以上、BASF社製)、国際公開第2014/095724号に記載のアシルホスフィンオキシド化合物、国際公開第86/05778号に記載の光重合開始剤等が挙げられる。

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

また、「水分散性」とは、水不溶性であり、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100gに対する溶解量が1g以下である性質を意味する。

【0224】

10

20

30

40

50

(マイクロカプセルの外部に含有され得る重合性化合物)

水分散物は、マイクロカプセルの外部に重合性化合物を含有していてもよい。

水分散物が、マイクロカプセルの外部に重合性化合物を含有することでマイクロカプセル同士の重合反応の効率を向上させることができ、より膜強度の高い膜を形成することができる。更に、露光照度の低い(例えば、 $40 \text{ mJ/cm}^2 \sim 70 \text{ mJ/cm}^2$)活性エネルギー線(光)に対しても高効率で重合反応が進行する。

水分散物が、マイクロカプセルの外部に重合性化合物を含有する場合、更に前述の光重合開始剤をマイクロカプセルの外部に含むことが好ましく、更に膜強度の高い膜を形成することができる。

【0225】

マイクロカプセル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、マイクロカプセル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。更に、マイクロカプセルの外部に含有され得る重合性化合物としては、水溶性又は水分散性の重合性化合物であることが好ましい。

マイクロカプセル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、マイクロカプセル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。

【0226】

また、マイクロカプセルの外部に含有され得る重合性化合物としては、水溶性又は水分散性の重合性化合物が好ましい。

マイクロカプセルの外部に含有され得る重合性化合物における「水溶性」は、前述した「マイクロカプセルの外部に含有され得る光重合開始剤」における「水溶性」と同義であり、マイクロカプセルの外部に含有され得る重合性化合物における「水分散性」は、前述した「マイクロカプセルの外部に含有され得る光重合開始剤」における「水分散性」と同義である。

水溶性又は水分散性の観点から、上記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、カルボキシル基、及びカルボキシル基の塩から選ばれる少なくとも1種を有する化合物が好ましい。

【0227】

水溶性又は水分散性の観点からは、マイクロカプセル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、SARTOMER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

10

20

30

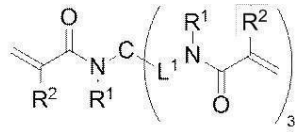
40

50

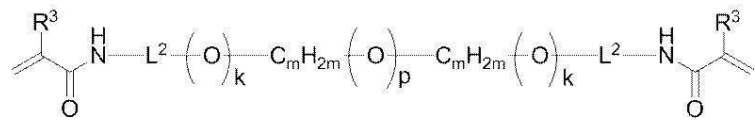
ルアミド、ジエチレングリコールビス(3-アクリロイルアミノプロピル)エーテル、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、下記一般式(a)~一般式(d)で表される化合物、及びエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート(例えば、SARTOMER社製のSR9035)から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

【0228】

【化21】

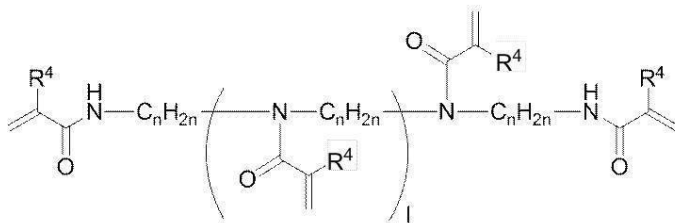


一般式(a)

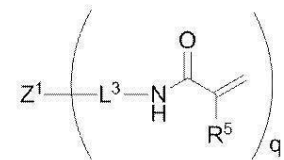


一般式(b)

10



一般式(c)



一般式(d)

20

【0229】

一般式(a)中、複数のR¹はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリアル基又は複素環基を表し、複数のR²はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、複数のL¹はそれぞれ独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

一般式(b)中、複数のR³はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、複数のL²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。

一般式(c)中、複数のR⁴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、lは0又は1の整数を表す。

一般式(d)中、Z¹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R⁵はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、複数のL³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。

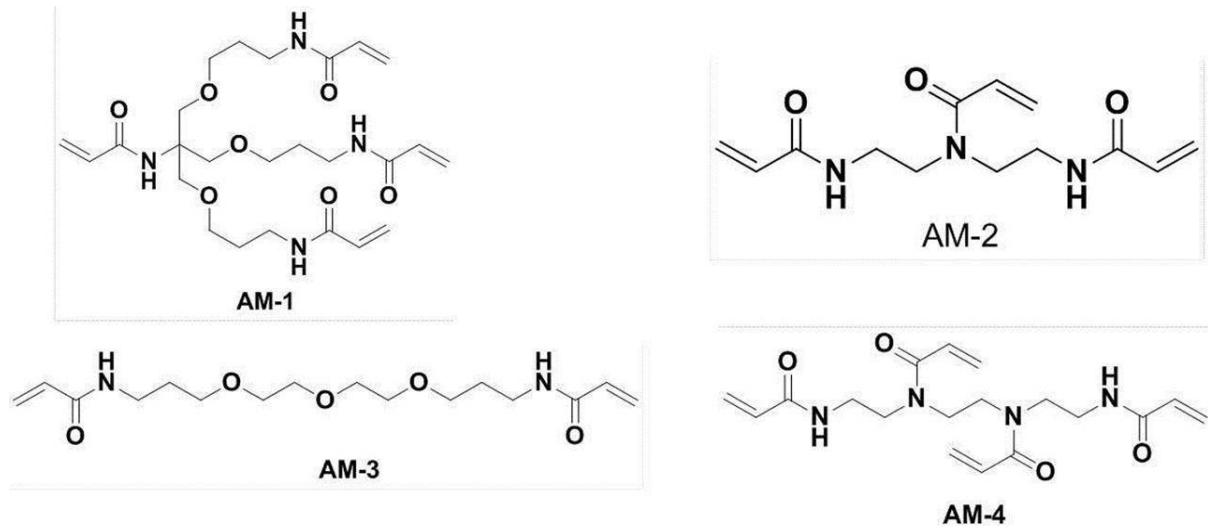
30

【0230】

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。

【0231】

【化 2 2】



10

【 0 2 3 2】

上記の AM - 1 ~ AM - 4 は、特許第 5 5 9 1 8 5 8 号に記載の方法により合成することができる。

【 0 2 3 3】

(マイクロカプセルの外部に含有され得る、水溶性樹脂又は水分散性樹脂)

20

マイクロカプセルの外部に含有され得る、水溶性樹脂又は水分散性樹脂の構造については、特に制限はなく、任意の構造であればよい。マイクロカプセルの外部に含有され得る、水溶性樹脂又は水分散性樹脂の構造としては、例えば、鎖状構造、枝分かれ(分岐)構造、星型構造、架橋構造、網状構造等の構造が挙げられる。

マイクロカプセルの外部に含有され得る水溶性樹脂における「水溶性」は、前述した「マイクロカプセルの外部に含有され得る光重合開始剤」における「水溶性」と同義であり、マイクロカプセルの外部に含有され得る水分散性樹脂における「水分散性」は、前述した「マイクロカプセルの外部に含有され得る光重合開始剤」における「水分散性」と同義である。

水溶性樹脂又は水分散性樹脂としては、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、リン酸基の塩、アンモニウム塩基、ヒドロキシ基、カルボン酸アミド基、及びアルキレンオキシ基から選ばれる官能基を有する樹脂であることが好ましい。

30

上述した塩の対カチオンとしては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属カチオン、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属カチオン、アンモニウムカチオン、又はホスホニウムカチオンが好ましく、アルカリ金属カチオンが特に好ましい。

アンモニウム塩基のアンモニウム基に含まれるアルキル基としては、メチル基又はエチル基が好ましい。

また、アンモニウム塩基の対アニオンとしては、塩素、臭素等のハロゲンアニオン、硫酸アニオン、硝酸アニオン、リン酸アニオン、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、又は炭酸アニオンが好ましく、ハロゲンアニオン、スルホン酸アニオン、又はカルボン酸アニオンが特に好ましい。

40

カルボン酸アミド基の窒素原子上の置換基としては、炭素数 8 以下のアルキル基が好ましく、炭素数 6 以下のアルキル基が特に好ましい。

アルキレンオキシ基を有する樹脂は、アルキレンオキシ基の繰り返しからなるアルキレンオキシ鎖を有することが好ましい。アルキレンオキシ鎖に含まれるアルキレンオキシ基の数は、2 以上が好ましく、4 以上が特に好ましい。

【 0 2 3 4】

～水分散物の好ましい物性～

水分散物は、水分散物を 2 5 ~ 5 0 とした場合に、粘度が、3 m P a · s ~ 1 5 m

50

Pa・sであることが好ましく、3 mPa・s ~ 13 mPa・sであることがより好ましい。特に、水分散物として、25 における水分散物の粘度が50 mPa・s以下であることが好ましい。水分散物の粘度が上記の範囲であると、インクジェット記録に適用した場合に高い吐出安定性を実現することができる。

なお、水分散物の粘度は、粘度計：VISCOMETER TV-22（東機産業（株）製）を用いて測定された値を用いている。

【0235】

[水分散物の製造方法]

本開示の水分散物を製造する方法は、既述の水分散物を製造できればよく、特に限定されるものではない。

本開示の水分散物を製造する方法としては、既述の水分散物を得やすいという観点から、以下で説明する、本実施形態の水分散物の製造方法が好ましい。

【0236】

本実施形態の水分散物の製造方法（以下、「本実施形態の製造方法」ともいう）は、3官能以上のイソシアネート化合物、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、光重合開始剤、及び有機溶剤を含む油相成分と、水を含む水相成分と、を混合して乳化分散し、水分散物を調製する調製工程であって、2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の合計質量に対する2官能以下の重合性化合物の割合が20質量%以上である調製工程を有する。

調製工程において、油相成分及び水相成分の少なくとも一方に親水性基を有する化合物を含むことが好ましい。

【0237】

<調製工程>

調製工程は、3官能以上のイソシアネート化合物、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、光重合開始剤、及び有機溶媒を含む油相成分と、水を含む水相成分と、を混合して乳化分散し、水分散物を調製する調製工程であって、2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の合計質量に対する2官能以下の重合性化合物の割合が20質量%以上である工程である。

調製工程は、油相成分及び水相成分の少なくとも一方に親水性基を有する化合物を含むことが好ましい。

上記のように油相成分と水相成分を混合して乳化分散することで、既述の本開示のマイクロカプセルが形成される。

【0238】

調製工程で用いる油相成分は、3官能以上のイソシアネート化合物、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、光重合開始剤、及び有機溶媒を含む。

調製工程で用いる水相成分は、水を含む。

調製工程において、油相成分及び水相成分の少なくとも一方は親水性基を有する化合物を含む。

調製工程では、親水性基、並びにウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を含む三次元架橋構造を有するシェルと、シェルに内包された、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、及び光重合開始剤を含むコアと、を含むマイクロカプセルが形成される。形成されたマイクロカプセルは、製造される水分散物における分散質となる。

一方、水相成分中の水が、製造される水分散物における分散媒となる。

【0239】

シェルの形成について、より詳細には、3官能以上のイソシアネート化合物と水との反応により、ウレア結合を含む三次元架橋構造を有するシェルが形成される。また、3官能以上のイソシアネート化合物がウレタン結合を含む場合（例えば、多官能アルコールを原料として用いた3官能以上のイソシアネート化合物の場合）、シェルの三次元架橋構造に、ウレタン結合が含まれることとなる。

10

20

30

40

50

また、油相又は水相に中和剤を添加し、親水性基を有する化合物の親水性基を中和剤により中和してもよい。親水性基を有する化合物もシェルの形成反応に関与するため、親水性基が中和されている場合、シェルの三次元架橋構造に中和された親水性基（例えば、親水性基が酸基であれば、酸基の塩）が導入されることとなる。導入された親水性基の塩は、マイクロカプセルを水中に分散させる効果に優れる。なお、親水性基の中和度は、中和剤の量等によって調整することができる。

【0240】

中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

【0241】

油相成分が、重合性基を有するイソシアネート化合物を含む場合には、この重合性基を有するイソシアネート化合物もシェルの形成反応に関与するため、シェルに重合性基が導入される（即ち、重合性基を有するシェルが形成される）。

【0242】

油相成分に含まれる有機溶媒としては、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、マイクロカプセルの形成過程において、また、マイクロカプセルの形成後において、その少なくとも一部が除去されることが好ましい。

【0243】

油相成分に含まれる3官能以上のイソシアネート化合物の詳細は、既述のとおりである。

油相成分に含まれる重合性基を有するイソシアネート化合物及び重合性化合物の詳細は、既述のとおりである。

油相成分に含まれる光重合開始剤の詳細は、既述のとおりである。

【0244】

油相成分は、上述の成分以外に、必要に応じて、他の成分を含んでもよい。

他の成分としては、例えば、既述の増感剤などが挙げられる。

油相成分に増感剤を含めることにより、マイクロカプセルのコアにこれらを含ませることができる。

【0245】

水相成分に含まれる親水性基を有する化合物の詳細は、既述のとおりである。

水相成分は、上述の成分以外に、必要に応じて、他の成分を含んでもよい。

他の成分としては、例えば、既述の界面活性剤が挙げられる。

【0246】

本実施形態の製造方法における、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、製造されるマイクロカプセルの全固形分量に対応する。

油相成分中における2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の合計質量は、上記固形分量に対して、30質量%～75質量%が好ましく、35質量%～65質量%がより好ましく、35質量%～60質量%が更に好ましい。

油相成分中における2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の合計質量に対する2官能以下の重合性化合物の割合は、20質量%以上であり、50質量%～90質量%であることが好ましく、50質量%～80質量%であることがより好ましく、55質量%～65質量%であることが更に好ましい。

油相成分中における3官能以上のイソシアネート化合物の量は、特に限定されず、例えば、上記全固形分量に対して、5質量%～50質量%であることが好ましく、10質量%～40質量%がより好ましく、15質量%～30質量%が更に好ましい。

油相成分中の光重合開始剤の量は、特に限定されず、例えば、上記全固形分量に対して、0.1質量%～25質量%であることが好ましい。

油相成分が重合性を有するイソシアネート化合物を含む場合、油相成分中における重合性化合物の量は、特に限定されず、例えば、上記全固形分量に対して、0.1質量%～5

10

20

30

40

50

0 質量%であることが好ましい。

有機溶媒の量は、特に限定されず、油相成分中に含まれる成分の種類、量等により、適宜設定される。

【0247】

油相成分又は水相成分中における親水性基を有する化合物の量は、特に限定されず、例えば、上記全固形分量に対して、0.01質量%～1質量%であることが好ましい。

油相成分又は水相成分中における中和剤の量は、親水性基の中和度を所望の値とすることができれば、特に限定されず、油相成分又は水相成分中に含まれる親水性基を有する化合物の種類、量等により、適宜設定される。

水の量は、特に限定されず、油相成分中に含まれる成分の種類、量等により、適宜選択される。

10

【0248】

油相成分に含まれる各成分は、単に混合すればよく、全ての成分を一度に混合してもよいし、各成分をいくつかに分けて混合してもよい。

水相成分に含まれる各成分についても、油相成分の場合と同様に、単に混合すればよく、全ての成分を一度に混合してもよいし、各成分をいくつかに分けて混合してもよい。

油相成分と水相成分との混合の方法としては、特に限定されず、例えば、攪拌による混合が挙げられる。

【0249】

混合によって得られた混合物を乳化させる方法としては、特に限定されず、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。

20

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～15,000rpmである。

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。

【0250】

調製工程における乳化は、加熱下で行なってもよい。

乳化を加熱下で行うことにより、乳化によるマイクロカプセルの形成反応をより効率良く進行させることができる。また、乳化を加熱下で行うことにより、油相成分として含まれていた有機溶媒の少なくとも一部を、混合物中から除去し易い。

30

乳化を加熱下で行う場合における加熱温度（即ち、反応温度）は、35～70が好ましく、40～60がより好ましい。

【0251】

また、調製工程は、混合物を（例えば35未満の温度で）乳化させる乳化段階と、乳化段階で得られた乳化物を（例えば35以上の温度で）加熱する加熱段階と、を含んでもよい。

調製工程が乳化段階と加熱段階とを含む態様によれば、より強固な三次元架橋構造を有するシェルが形成されるため、より硬度に優れた膜を形成できる水分散物を製造することができる。

40

調製工程が乳化段階と加熱段階とを含む態様において、加熱段階における加熱温度及び加熱時間の好ましい範囲は、それぞれ、乳化を加熱下で行う場合における加熱温度及び加熱時間の好ましい範囲と同様である。

【0252】

上述の本実施形態の製造方法（以下、「第1の実施形態の製造方法」ともいう。）をより具体的に示すと、例えば、以下（1）～（5）の方法により水分散物を製造することができる。

（1）3官能以上のイソシアネート化合物、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、光重合開始剤、親水性基を有する化合物、及び有機溶媒を含む油相成分と、水を含む水相成分と、を混合して乳化分散し、水分散物を調製する調製工程を有する製造

50

方法（以下、「第2の実施形態の製造方法」ともいう。）、

（2）3官能以上のイソシアネート化合物、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、光重合開始剤、及び有機溶媒を含む油相成分と、水、親水性基を有する化合物、及び中和剤を含む水相成分と、を混合して乳化分散し、水分散物を調製する調製工程を有する製造方法（以下、「第2の実施形態の製造方法」ともいう。）、

（3）3官能以上のイソシアネート化合物、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、光重合開始剤、親水性基を有する化合物、中和剤及び有機溶媒を含む油相成分と、水を含む水相成分と、を混合して乳化分散し、水分散物を調製する調製工程を有する製造方法（以下、「第4の実施形態の製造方法」ともいう。）、

（4）3官能以上のイソシアネート化合物、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、光重合開始剤、親水性基を有する化合物、及び有機溶媒を含む油相成分と、水及び中和剤を含む水相成分と、を混合して乳化分散し、水分散物を調製する調製工程を有する製造方法（以下、「第5の実施形態の製造方法」ともいう。）、及び

（5）3官能以上のイソシアネート化合物、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、光重合開始剤、中和剤、及び有機溶媒を含む油相成分と、水及び親水性基を有する化合物を含む水相成分と、を混合して乳化分散し、水分散物を調製する調製工程を有する製造方法（以下、「第6の実施形態の製造方法」ともいう。）が挙げられる。

【0253】

第2～6の実施形態の製造方法のいずれにおいても、調製工程では、第1の実施形態の製造方法の場合と同様に、油相成分と水相成分とを混合し、得られた混合物を乳化分散させることにより、親水性基、並びにウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を含む三次元架橋構造を有するシェルと、シェルに内包された、2官能以下の重合性化合物、3官能以上の重合性化合物、及び光重合開始剤を含むコアと、を有し、2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の合計質量に対する2官能以下の重合性化合物の割合が20質量%以上であるマイクロカプセルが形成される。形成されたマイクロカプセルは、製造される水分散物における分散質となり、水相成分中の水が、製造される水分散物における分散媒となる。

【0254】

第2、第4、及び第5の実施形態の製造方法において、油相成分中における親水性基を有する化合物の量は、特に限定されず、例えば、上記全固形分量に対して、0.01質量%～1質量%であることが好ましい。

第3、及び第6の実施形態の製造方法において、水相成分中における親水性基を有する化合物の量は、特に限定されず、例えば、上記全固形分量に対して、0.01質量%～1質量%であることが好ましい。

第4及び第6の実施形態の製造方法において、油相成分中における中和剤の量は、親水性基の中和度を所望の値とすることができれば、特に限定されず、油相成分中又は水相成分中に含まれる親水性基を有する化合物の種類、量等により、適宜設定される。第3、及び第5の実施形態の製造方法において、水相成分中における中和剤の量についても、同様である。

【0255】

<その他の工程>

本実施形態の製造方法は、必要に応じて、調製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、その他の成分を添加する工程が挙げられる。

添加されるその他の成分については、水分散物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。

【0256】

<画像形成方法>

本開示の画像形成方法は、既述した本開示の水分散物を、基材上に付与する付与工程と、基材上に付与された水分散物に、活性エネルギー線を照射する照射工程と、を有する。

本開示の画像形成方法によれば、基材上に形成された画像は、基材への密着性に優れ、かつ、強度が高い。

【0257】

[付与工程]

以下、画像形成方法における、付与工程について説明する。

付与工程は、水分散物を基材上に付与する工程であれば限定されない。

【0258】

基材上に水分散物を付与する態様としては、インクジェット法による水分散物を基材上に付与する態様が特に好ましい。

【0259】

画像形成方法において、付与工程インクジェット法が適用される場合に用いられ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。即ち、市販品を含む公知のインクジェット記録装置であれば、いずれも、画像形成方法における基材への水分散物の吐出を行うことができる。

【0260】

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、水分散物を含む元タンク、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、 piezo 型のインクジェットヘッドからなる。piezo 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、更に好ましくは 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。

【0261】

付与工程において、吐出される水分散物は、一定温度にすることが望ましいことから、インクジェット記録装置には、水分散物温度の安定化手段を備えることが好ましい。一定温度にする部位はインクタンク（中間タンクがある場合は中間タンク）からノズル射出面までの配管系、部材の全てが対象となる。即ち、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までは、断熱及び加温を行うことができる。

温度コントロールの方法としては、特に制約はないが、例えば、温度センサーを各配管部位に複数設け、水分散物の流量、環境温度に応じた加熱制御をすることが好ましい。温度センサーは、インク供給タンク及びインクジェットヘッドのノズル付近に設けることができる。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体を外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断若しくは断熱されていることが好ましい。加熱に要するプリンタ立上げ時間を短縮するため、又は熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行うとともに、加熱ユニット全体の熱容量を小さくすることが好ましい。

【0262】

基材としては、特に限定されず、支持体や記録材料として公知の基材を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）、プラスチックフィルム（例えば、ポリ塩化ビニル樹脂、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、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上述した金属がラミネートされもしくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。

中でも、本発明の水分散物は密着性に優れるため、基材として非吸収性基材に対して好適に使用することができ、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン

10

20

30

40

50

等のプラスチック基材が好ましく、ポリ塩化ビニル樹脂基材がより好ましく、ポリ塩化ビニル樹脂シート又はフィルムが更に好ましい。

【0263】

基材としては、プラスチック基材以外の基材を用いてもよい。

プラスチック基材以外の基材としては、テキスタイル基材が挙げられる。

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。 10

【0264】

[照射工程]

以下、画像形成方法における、照射工程について説明する。

照射工程は、基材上に付与された水分散物に活性エネルギー線を照射する工程であれば限定されない。

水分散物に活性エネルギー線を照射することで、水分散物中のマイクロカプセルの架橋反応が進行し、画像を定着させ、画像の膜強度等を向上させることが可能となる。

【0265】

照射工程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、電子線等をあげることができ、これらの中でも、紫外線(UV光)が好ましい。 20

【0266】

活性エネルギー線(光)のピーク波長は、必要に応じて用いられる増感剤の吸収特性にもよるが、例えば、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。

なお、増感剤と光重合開始剤とを併用しない場合は、例えば、200nm~310nmであることが好ましく200nm~280nmがより好ましい。

【0267】

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、10mW/cm²~2000mW/cm²、好ましくは、20mW/cm²~1000mW/cm²で照射されることが適当である。 30

【0268】

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)(好ましくはUV-LED)、LD(Laser Diode)(好ましくはUV-LD)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。 40

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365nm、405nm、若しくは436nmの光照射が可能な超高圧水銀ランプ、波長365nm、405nm、若しくは436nmの光照射が可能な高圧水銀ランプ、又は、波長355nm、365nm、385nm、395nm、若しくは405nmの光照射が可能なLEDがより好ましく、波長355nm、365nm、385nm、395nm、若しくは405nmの光照射が可能なLEDが最も好ましい。

【0269】

照射工程においては、基材上に付与された水分散物が、このようなUV光に、例えば、0.01秒間~120秒間、好ましくは、0.1秒間~90秒間照射されることが適当で 50

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。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と光源を走査する方式や、駆動を伴わない別光源によって行われ、駆動を伴わない別光源によって行われる方式が好ましい。活性エネルギー線の照射は、インク着弾、加熱乾燥後、一定時間（例えば、0.01秒間～120秒間、好ましくは、0.01秒間～60秒間）をおいて行われることになる。

【0270】

[加熱乾燥工程]

画像形成方法は、必要により付与工程後であって照射工程前に、更に加熱乾燥工程を有していてもよい。

加熱乾燥工程において、基材上に吐出された水分散物は、加熱手段により、水及び必要に応じて併用される有機溶剤が蒸発されることにより画像が定着されることが好ましい。

【0271】

吐出された水分散物に熱を加えて乾燥させ、定着する工程（即ち、加熱乾燥工程）について説明する。

加熱手段としては、水及び必要に応じて併用される水溶性有機溶剤を乾燥させることができればよく、限定されないが、ヒートドラム、温風、赤外線ランプ、熱オープン、ヒート版加熱などを使用することができる。

加熱温度は、40以上が好ましく、40～150程度がより好ましく、40～80程度が更に好ましい。なお、乾燥又は加熱時間は、用いる水分散物の組成及び印刷速度を加味して適宜設定することができる。

【0272】

加熱により定着された水分散物は、必要に応じ、照射工程において活性エネルギー線を照射して、更に光定着される。既述のごとく、照射工程においては、UV光による定着をすることが好ましい。

【実施例】

【0273】

以下、本発明の実施形態を実施例により具体的に説明するが、本発明の実施形態はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

また、以下の実施例において作製されるマイクロカプセルを「MC」、比較例において作製されるマイクロカプセルを「比較MC」ともいう。

重合性化合物のC=C価は、既述の¹H-NMR（プロトン核磁気共鳴分光法）による定量分析により測定することができる。

【0274】

[水分散物の作製]

(実施例1)

下記の「油相成分の全固形分の組成」に示した全固形分と、有機溶剤としての酢酸エチルと、を用い、固形分濃度が36質量%である油相成分を44g調製した。

この油相成分の全固形分（合計で100質量%とする）の組成は、以下のとおりである。

【0275】

- 油相成分の全固形分の組成（合計で100質量%） -
- ・ タケネートD-116N（親水性基としてエチレンオキシド基を有するイソシアネート化合物、三井化学株式会社）の固形分 ... 20.1質量%
- ・ 下記のカルボキシ基を有するイソシアネート化合物（親水性基としてカルボキシ基を有するイソシアネート化合物）の固形分 ... 11.3質量%
- ・ タケネートD-120N（3官能以上のイソシアネート化合物、三井化学株式会社）の

10

20

30

40

50

固形分 ... 21.6 質量%

・イソボルニルアクリレート (I B O A、単官能の重合性化合物、東京化成工業株式会社) ... 26.4 質量%

・S R 3 9 9 E (ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、5官能の重合性化合物、S A R T O M E R社) ... 17.6 質量%

・I R G A C U R E (登録商標) 8 1 9 (光重合開始剤、B A S F社) ... 3 質量%
【0276】

- - カルボキシ基を有するイソシアネート化合物の合成 - -

三口フラスコに2, 2 - ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸 (D M P A) 45 g、イソホロンジイソシアネート (I P D I) 223.72 g、酢酸エチル (A c O E t) 499.05 g を加え、50 に加熱し、そこにネオスタンU - 600 を0.7677 g 添加し、3時間反応させ、カルボキシ基を有するイソシアネート化合物(親水性基を有するイソシアネート化合物)の固形分35質量%の酢酸エチル溶液を得た。

【0277】

(水相成分の準備)

水相成分として、蒸留水45gに水酸化ナトリウムを油相の固形分に対して0.5質量%添加し、カルボキシ基を有するイソシアネート化合物の中和度が90%になるように調製した。

【0278】

(マイクロカプセルの形成)

油相成分と水相成分とを混合し、得られた混合物を、ホモジナイザーを用いて12000 rpmで12分間乳化分散させて乳化物を得た。

得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、45 で4時間攪拌し、酢酸エチルを留去した。

その後、更に50、24時間攪拌し、得られたマイクロカプセル1 (M C 1) の水分散物の固形分濃度を20質量%になるように蒸留水を用いて希釈し、水分散物を得た。

マイクロカプセル1は、親水性基、並びにウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を含む三次元架橋構造を有するシェルと、単官能の重合性化合物、5官能の重合性化合物、及び光重合開始剤を含むコアと、を有する。

【0279】

(実施例2 ~ 実施例11)

実施例1において、I B O Aを、下記表2に示す2官能以下の重合性化合物に変更した以外は同様にして、水分散物を作製した。

【0280】

(実施例12 ~ 実施例17)

実施例8において、S R 3 9 9 Eを、下記表2に示す3官能以上の重合性化合物に変更した以外は同様にして、水分散物を作製した。

【0281】

(実施例18 ~ 実施例23)

実施例8において、2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の質量比を、下記表2に示す質量比に変更した以外は同様にして、水分散物を作製した。なお、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の合計質量は、実施例8と同じである。

【0282】

(実施例24 ~ 実施例25)

実施例1において、I R G A C U R E 8 1 9を、下記表3に示す光重合開始剤に変更した以外は同様にして、水分散物を作製した。

【0283】

(実施例26)

下記の「油相成分の全固形分の組成」に示した全固形分と、有機溶剤としての酢酸エチ

10

20

30

40

50

ルと、を用い、固形分濃度が36質量%である油相成分を44g調製した。

この油相成分の全固形分(合計で100質量%とする)の組成は、以下のとおりである。

【0284】

- 油相成分の全固形分の組成 -

- ・ タケネートD - 116N (親水性基としてエチレンオキシド基を有するイソシアネート化合物、三井化学株式会社)の固形分 ... 20質量%
- ・ 前述のカルボキシ基を有するイソシアネート化合物(親水性基としてカルボキシ基を有するイソシアネート化合物)の固形分 ... 11.3質量%
- ・ D - 120N (3官能以上のイソシアネート化合物、三井化学株式会社)の固形分 ... 21.5質量%
- ・ SR833S (トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2官能の重合性化合物、SARTOMER社) ... 26.3質量%
- ・ SR399E (ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、5官能の重合性化合物、SARTOMER社) ... 17.5質量%
- ・ IRGACURE (登録商標) 819 (光重合開始剤、BASF社) ... 3質量%
- ・ ITX (2-イソプロピルチオキサントン、増感剤) ... 0.3質量%

10

【0285】

(水相成分の準備)

水相成分として、蒸留水45gに水酸化ナトリウムを油相の固形分に対して0.5質量%添加し、カルボキシ基を有するイソシアネート化合物の中和度が90%になるように調製した。

20

【0286】

(マイクロカプセルの形成)

油相成分と水相成分とを混合し、得られた混合物を、ホモジナイザーを用いて12000rpmで12分間乳化分散させて乳化物を得た。

得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、45で4時間攪拌し、酢酸エチルを留去した。

その後、更に50、24時間攪拌し、得られたマイクロカプセル26(MC26)の水分散物の固形分濃度を20質量%になるように蒸留水を用いて希釈し、水分散物を得た。

30

マイクロカプセル26は、親水性基、並びにウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を含む三次元架橋構造を有するシェルと、2官能の重合性化合物、5官能の重合性化合物、光重合開始剤、及び増感剤を含むコアと、を有する。

【0287】

(実施例27)

下記の「油相成分の全固形分の組成」に示した全固形分と、有機溶剤としての酢酸エチルと、を用い、固形分濃度が36質量%である油相成分を44g調製した。

この油相成分の全固形分(合計で100質量%とする)の組成は、以下のとおりである

【0288】

- 油相成分の全固形分の組成 -

- ・ タケネートD - 116N (親水性基としてエチレンオキシド基を有するイソシアネート化合物、三井化学株式会社)の固形分 ... 19.8質量%
- ・ 前述のカルボキシ基を有するイソシアネート化合物(親水性基としてカルボキシ基を有するイソシアネート化合物)の固形分 ... 11.2質量%
- ・ D - 120N (3官能以上のイソシアネート化合物、三井化学株式会社)の固形分 ... 21.3質量%
- ・ SR833S (トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2官能の重合性化合物、SARTOMER社) ... 26質量%
- ・ SR399E (ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、5官能の重合性化合物、

40

50

- SARTOMER社) ... 17.4質量%
- ・IRGACURE(登録商標)819(光重合開始剤、BASF社) ... 3質量%
 - ・SpeedCure EDB(光重合開始剤、LAMBSON社) ... 1質量%
 - ・ITX(2-イソプロピルチオキサントン、増感剤) ... 0.3質量%

【0289】

(水相成分の準備)

水相成分として、蒸留水45gに水酸化ナトリウムを油相の固形分に対して0.5質量%添加し、カルボキシ基を有するイソシアネート化合物の中和度が90%になるように調製した。

【0290】

(マイクロカプセルの形成)

油相成分と水相成分とを混合し、得られた混合物を、ホモジナイザーを用いて12000rpmで12分間乳化分散させて乳化物を得た。

得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、45で4時間攪拌し、酢酸エチルを留去した。

その後、更に50、24時間攪拌し、得られたマイクロカプセル27(MC27)の水分散物の固形分濃度を20質量%になるように蒸留水を用いて希釈し、水分散物を得た。

マイクロカプセル27は、親水性基、並びにウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を含む三次元架橋構造を有するシェルと、2官能の重合性化合物、5官能の重合性化合物、光重合開始剤、及び増感剤を含むコアと、を有する。

【0291】

(実施例28)

下記の「油相成分の全固形分の組成」に示した全固形分と、有機溶剤としての酢酸エチルと、を用い、固形分濃度が36質量%である油相成分を44g調製した。

この油相成分の全固形分(合計で100質量%とする)の組成は、以下のとおりである。

【0292】

- 油相成分の全固形分の組成 -

- ・タケネートD-116N(親水性基としてエチレンオキシド基を有するイソシアネート化合物、三井化学株式会社)の固形分 ... 19.7質量%
- ・前述のカルボキシ基を有するイソシアネート化合物(親水性基としてカルボキシ基を有するイソシアネート化合物)の固形分 ... 11.1質量%
- ・D-120N(3官能以上のイソシアネート化合物、三井化学株式会社)の固形分 ... 21.2質量%
- ・SR833S(トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2官能の重合性化合物、SARTOMER社) ... 25.9質量%
- ・SR399E(ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、5官能の重合性化合物、SARTOMER社) ... 17.2質量%
- ・Omni-pol9210(光重合開始剤、IGM社) ... 1質量%
- ・SpeedCure7040(光重合開始剤、LAMBSON社) ... 3質量%
- ・SpeedCure7010(増感剤、LAMBSON社) ... 1質量%

【0293】

(水相成分の準備)

水相成分として、蒸留水45gに水酸化ナトリウムを油相の固形分に対して0.5質量%添加し、カルボキシ基を有するイソシアネート化合物の中和度が90%になるように調製した。

【0294】

(マイクロカプセルの形成)

油相成分と水相成分とを混合し、得られた混合物を、ホモジナイザーを用いて1200

10

20

30

40

50

0 r p mで12分間乳化分散させて乳化物を得た。

得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、室温で30分攪拌後、45で4時間攪拌し、酢酸エチルを留去した。

その後、更に50、24時間攪拌し、得られたマイクロカプセル28(MC28)の水分散物の固形分濃度を20質量%になるように蒸留水を用いて希釈し、水分散物を得た。

マイクロカプセル28は、親水性基、並びにウレタン結合及びウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を含む三次元架橋構造を有するシェルと、2官能の重合性化合物、5官能の重合性化合物、光重合開始剤、及び増感剤を含むコアと、を有する。

【0295】

(実施例29～実施例32)

実施例8において、タケネートD-120Nを下記表3に示す3官能以上のイソシアネート化合物に変更した以外は同様にして、水分散物を作製した。

【0296】

(比較例1)

実施例2において、3官能以上の重合性化合物であるSR399Eを用いずに、2官能以下の重合性化合物であるHDDA(1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、2官能の重合性化合物)の量を26.4質量%から44.0質量%に変更した以外は同様にして、水分散物を作製した。

【0297】

(比較例2)

実施例8において、3官能以上の重合性化合物であるSR399Eを用いずに、2官能以下の重合性化合物であるSR833S(トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2官能の重合性化合物、SARTOMER社)の量を26.4質量%から44.0質量%に変更した以外は同様にして、水分散物を作製した。

【0298】

(比較例3)

実施例12において、2官能以下の重合性化合物であるSR833Sを用いずに、3官能以上の重合性化合物であるTMPA(トリメチロールプロパントリアクリレート、3官能の重合性化合物)の量を17.6質量%から44.0質量%に変更した以外は同様にして、水分散物を作製した。

【0299】

(比較例4)

実施例1において、2官能以下の重合性化合物であるIBOAを用いずに、3官能以上の重合性化合物であるSR399E(ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、5官能の重合性化合物、SARTOMER社)の量を17.6質量%から44.0質量%に変更した以外は同様にして、水分散物を作製した。

【0300】

(比較例5)

実施例8において、2官能以下の重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物の質量比を、15質量%：85質量%に変更した以外は同様にして、水分散物を作製した。なお、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の合計質量は、実施例8と同じである。

【0301】

<マイクロカプセル水分散物が重合性基を有するマイクロカプセルを含むことの確認>

上記にて得られた実施例1～実施例32のマイクロカプセル水分散物が、マイクロカプセルを含むことを、以下の方法により確認した。なお、以下の操作は、液温25の条件で行った。

上記にて得られたマイクロカプセル水分散物から試料を採取した。採取した試料に対し、この試料中の全固形分量(本実施例ではマイクロカプセル)の100質量倍のテトラヒ

10

20

30

40

50

ドロフラン（THF）を加えて混合し、マイクロカプセル水分散物の希釈液を調製した。得られた希釈液に対して、遠心分離（8000rpm、40分間）を施した。遠心分離後、目視によって残渣の有無を確認し、残渣が確認された場合には、この残渣に水を加え、スターラーを用いて1時間攪拌することにより、残渣を水で再分散させて再分散物を得た。得られた再分散物について、湿式粒度分布測定装置（LA-960、（株）堀場製作所製）を用い、光散乱法によって、粒度分布を測定した。以上の操作により粒度分布が確認された場合を、水分散物がマイクロカプセルを含むと判断した。

また、以上の結果とフーリエ変換赤外線分光測定（FT-IR）分析の結果とから、全てのマイクロカプセルの水分散物が、重合性基を有するマイクロカプセルを含むこと（即ち、マイクロカプセルが、実際に重合性基を有するマイクロカプセルであること）が確認された。

10

【0302】

<マイクロカプセルの体積平均分散粒子径>

上記にて得られた実施例1～実施例32のマイクロカプセルの体積平均分散粒子径（即ち、分散剤被覆マイクロカプセルの体積平均粒子径）を光散乱法によって測定したところ、いずれも0.15μmであった。

ここで、光散乱法による体積平均粒子径の測定には、湿式粒度分布測定装置LA-960（（株）堀場製作所製）を用いた。

【0303】

<コアに光重合開始剤を含むことの確認>

20

上記にて得られた実施例1～実施例32のマイクロカプセル水分散物について、光重合開始剤の内包率（%）を測定することにより、マイクロカプセルのコアに光重合開始剤が含まれているか否かを確認した。詳細を以下に示す。なお、以下の操作は、液温25の条件で行った。

上記マイクロカプセルの水分散物から、同質量の試料を2つ（以下、「試料1A」及び「試料2A」とする。）採取した。

試料1Aに対し、この試料1A中の全固形分量に対して100質量倍のテトラヒドロフラン（THF）を加えて混合し、希釈液を調製した。得られた希釈液に対し、80,000rpm、40分の条件の遠心分離を施した。遠心分離によって生じた上澄み液（以下、「上澄み液1A」とする。）を採取した。採取された上澄み液1A中に含まれる光重合開始剤の質量を、Waters社の液体クロマトグラフィー装置「Waters2695」によって測定した。得られた光重合開始剤の質量を、「光重合開始剤の全量」とした。

30

また、試料2A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した。遠心分離によって生じた上澄み液（以下、「上澄み液2A」とする。）を採取した。採取された上澄み液2A中に含まれる光重合開始剤の質量を、上記液体クロマトグラフィー装置によって測定した。得られた光重合開始剤の質量を、「光重合開始剤の遊離量」とした。

上記「光重合開始剤の全量」及び上記「光重合開始剤の遊離量」に基づき、下記の式に従って、光重合開始剤の内包率（質量%）を求めた。

【0304】

40

光重合開始剤の内包率（質量%） = $\left(\left(\text{光重合開始剤の全量} - \text{光重合開始剤の遊離量} \right) / \text{光重合開始剤の全量} \right) \times 100$

【0305】

その結果、全てのマイクロカプセルにおいて、内包率が99%以上であり、コアに光重合開始剤を含むことが確認された。

【0306】

<コアに重合性化合物を含むことの確認>

上記にて得られた実施例1～実施例32の水分散物について、重合性化合物の内包率（%）を測定することにより、マイクロカプセルのコアに重合性化合物が含まれているか否かを確認した。

50

重合性化合物の含有の有無の確認は、上記の光重合開始剤の内包の確認と同様の方法により行った。

その結果、全てのマイクロカプセルにおいて、内包率が99%以上であり、コアに重合性化合物を含むことが確認された。なお、ここでいう重合性化合物の内包率は、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の合計量で求めた値である。

【0307】

<コアに増感剤を含むことの確認>

上記にて得られた実施例26～実施例28の水分散物について、増感剤の内包率(%)を測定することにより、マイクロカプセルのコアに増感剤が含まれているか否かを確認した。

10

増感剤の含有の有無の確認は、上記の光重合開始剤の含有の確認と同様の方法により行った。

その結果、増感剤を用いたマイクロカプセルの水分散物の全てのマイクロカプセルにおいて、内包率が99%以上であり、コアが増感剤を含むことが確認された。

【0308】

〔インク組成物の調製〕

上記実施例1～実施例32の水分散物、比較例1～比較例5の比較の水分散物のいずれか1つを用いて下記のインク組成物になるように各成分を混合して各実施例のインク組成物を調製した。

【0309】

20

- インク組成物の組成 -

・実施例1～実施例32、及び比較例1～比較例5の各マイクロカプセルの水分散物から選択した水分散物 ... 82部

・顔料分散液(Pro-jet Cyan APD1000(FUJIFILM Imaging Colorants社製)着色剤濃度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-メチルプロパノジオール ... 4.7部

【0310】

<評価>

30

各実施例及び比較例にて作製したマイクロカプセルの水分散物、及びその一態様であるインク組成物を用い、以下の評価を行った。結果を下記表2及び表3に示す。

【0311】

- 吐出性 -

各実施例及び比較例のマイクロカプセルの水分散物を使用したインク組成物(調液後室温で1日以内)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)を用いて、ヘッドから30分間吐出して、停止し、5分間経過した後、再び吐出することで基材(エイブリィ・デニソン社製、AVERY 400 GLOSS WHITE PERMANENT)上にベタ画像及び細線を記録した。得られた画像(5cm x 5cm)を観察し、下記の評価基準に従って目視により評価した。

40

【0312】

評価基準

A: ドット抜けの発生が認められず、良好な画質の画像が得られた。

B: ドット抜けの発生がわずかに認められたが、実用上画質に支障を来さない程度であった。

C: ドット抜けの発生があり、実用上画質に支障を来す。

D: 吐出ができなかった。

【0313】

- 鉛筆硬度 -

各実施例及び比較例のマイクロカプセルの水分散物を使用したインク組成物を R K P

50

R I N T C O A T I N S T R U M E N T S社製 Kハンドコーター KハンドコーターのNo. 2バーを用いて基材(ポリスチレン(PS)シート(Robert Horne社製の「falcon hi impact polystyrene」)に12 μ mの厚みで塗布した。塗布後、塗膜を60 $^{\circ}$ で3分間水分を乾燥し、乾燥膜を得た。

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9.0m/分、露光強度2.0W/cm²に設定した実験用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)により、活性エネルギー線を上記で得られた各乾燥膜に照射し、乾燥膜を硬化させて硬化膜を有する評価用試料を得た。

各評価用試料の硬化膜の表面に対し、鉛筆として三菱鉛筆株式会社製のUNI(登録商標)を用い、JIS K5600-5-4(1999年)に基づき、鉛筆硬度試験を行った。

10

この試験結果において、鉛筆硬度の許容範囲はHB以上であり、H以上であることが好ましい。鉛筆硬度がB以下である印画物は、取り扱いの際に画像に傷が生じる可能性があり好ましくない。

【0314】

- 密着性(クロスハッチテスト) -

上記の鉛筆硬度評価に用いた評価用試料と同様の各試料について、ISO2409(クロスカット法)により、クロスハッチテストを行い、下記の基準で密着性を評価した。また、上記の評価用試料において、基材をポリプロピレン(PP)シート:Robert Horne社製の「Correx」に変更した試料についても同様に、クロスハッチテストを行い、下記の基準で密着性を評価した。

20

上記評価において、0~2が実用上許容されるレベルであると評価した。

なお、下記基準0~5における格子の剥がれを示す「%」は、1mm間隔で直角に切り込まれて形成された25の格子数に対し、剥がれが観察された格子数の割合を百分率で示したものである。

格子の剥がれた割合(%) = [(剥がれの生じた格子数) / (全格子数)] × 100

【0315】

評価基準

0: 切り込み部が滑らかであり、全ての格子に剥がれがない。

1: カットの交点において塗膜に小さな剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の5%以下である。

30

2: 塗膜の切り込み部に沿った部分、及び切り込みの交点の少なくともいずれかにおいて剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の5%を超え、15%以下である。

3: 塗膜の切り込み部に沿って、部分的もしくは全面的に剥がれが観察されるか、又は、格子の種々の部分で部分的もしくは全面的な剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の15%を超え、35%以下である。

4: 塗膜の切り込み部に沿って、部分的もしくは全面的な剥がれが観察されるか、又は、格子の種々の部分で部分的もしくは全面的な剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の35%を超え、65%以下である。

40

5: 剥がれが観察された箇所が、全格子数の65%を超える。

【0316】

【表 2】

実施例	シエール成分		コア成分												評価				
	親水性基導入 インシアネート化合物		2官能以下の重合性化合物						3官能以上の重合性化合物						吐出性	密着性			
	親水性基を有する インシアネート 化合物1	親水性基を有する インシアネート 化合物2	名称	官能基数	分子量	Ca-O基 (mmol/g)	SP値	割合 ^{*1} (質量%)	名称	官能基数	分子量	Ca-O基 (mmol/g)	SP値	割合 ^{*1} (質量%)			増粘剤	光重合 開始剤	増粘剤
実施例1	MCl1	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	IBOA	1	208.30	4.80	17.2	60	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	40	1.6	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例2	MCl2	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	HDDA	2	226.27	8.84	18.1	60	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	40	0.7	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例3	MCl3	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	3MPDDA	2	226.27	8.84	18.0	60	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	40	0.8	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例4	MCl4	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	NDDA	2	282.38	7.08	17.7	60	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	40	1.1	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例5	MCl5	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	DDDA	2	268.35	7.45	17.5	60	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	40	1.3	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例6	MCl6	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	TPGDA	2	300.35	6.66	18.0	60	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	40	0.8	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例7	MCl7	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	A-200	2	302.32	6.62	18.9	60	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	40	0.1	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例8	MCl8	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	40	0.8	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例9	MCl9	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	APG-400	2	536.00	3.73	17.2	60	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	40	1.6	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例10	MCl10	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	A-BPE-10	2	688.80	2.90	18.2	60	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	40	0.6	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例11	MCl11	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	A-BPE-20	2	1216.00	1.64	18.0	60	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	40	0.8	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例12	MCl12	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	TMPA	3	296.32	10.12	18.3	40	0.3	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例13	MCl13	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	A-TMNT	4	352.34	11.35	18.9	40	0.9	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例14	MCl14	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	CD591	3	644.79	4.65	16.9	40	1.1	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例15	MCl15	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	UA-306H	6	764.77	7.85	19.9	40	1.9	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例16	MCl16	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	DCFA-30	6	924.00	6.49	18.0	40	0.0	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例17	MCl17	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	DPEA-12	6	1107.19	5.42	16.4	40	1.6	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例18	MCl18	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	95	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	5	0.8	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例19	MCl19	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	80	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	20	0.8	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例20	MCl20	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	70	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	30	0.8	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例21	MCl21	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	50	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	50	0.8	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例22	MCl22	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	30	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	70	0.8	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819
実施例23	MCl23	D-116N (EO)	加水分解を有する イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	20	SR99E	5	524.51	9.53	18.8	80	0.8	IRGACURE 819	-	IRGACURE 819

【 0 3 1 7 】

*1 : 2 官能以下の重合性化合物との合計量に対する割合 (質量%)

*2 : ASP値、3 官能以上の重合性化合物の S P 値から 2 官能以下の重合性化合物の S P 値を引いた値を示す

10

20

30

40

【表 3】

実施例	コア成分										評価														
	シェル成分					2官能以下の重合性化合物					3官能以上の重合性化合物					増感剤	光重合開始剤	光重合開始剤	吐出性	密着性					
	親水性基を有するイソシアネート化合物1	親水性基を有するイソシアネート化合物2	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	名称	官能基数	分子量	C=C値 (mmol/g)	SP値	割合 ^{*1} (質量%)	名称	官能基数	分子量	C=C値 (mmol/g)						SP値	割合 ^{*1} (質量%)	名称	官能基数	分子量
実施例04	MC24	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	SR399E	5	524.51	9.53	19	40	0.8	IRGACURE 369	-	-	H	A	0	0
実施例05	MC25	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	SR399E	5	524.51	9.53	19	40	0.8	IRGACURE 184	-	-	H	A	0	0
実施例06	MC26	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	SR399E	5	524.51	9.53	19	40	0.8	IRGACURE 819	-	ITX	2H	A	0	0
実施例07	MC27	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	SR399E	5	524.51	9.53	19	40	0.8	IRGACURE 819	SpeedCure EDB 7040	ITX	H	A	0	0
実施例08	MC28	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	SR399E	5	524.51	9.53	19	40	0.8	Omipol 9210	SpeedCure 7010	SpeedCure 7010	2H	A	0	0
実施例09	MC29	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	SR399E	5	524.51	9.53	19	40	0.8	IRGACURE 819	-	-	H	A	0	0
実施例00	MC30	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	SR399E	5	524.51	9.53	19	40	0.8	IRGACURE 819	-	-	H	A	0	0
実施例01	MC31	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	SR399E	5	524.51	9.53	19	40	0.8	IRGACURE 819	-	-	H	A	0	0
実施例02	MC32	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	60	SR399E	5	524.51	9.53	19	40	0.8	IRGACURE 819	-	-	H	A	0	0
比較例1	比較例1	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	HDDA	2	226.27	8.84	18.1	100	-	-	-	-	-	0	-	IRGACURE 819	-	-	3B	A	4	5
比較例2	比較例2	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	100	-	-	-	-	-	0	-	IRGACURE 819	-	-	3B	A	4	5
比較例3	比較例3	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	-	-	-	-	-	-	TMPA	3	296.32	10.12	18	100	-	IRGACURE 819	-	-	H	A	5	5
比較例4	比較例4	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	-	-	-	-	-	-	SR399E	5	524.51	9.53	19	100	-	IRGACURE 819	-	-	H	A	5	5
比較例5	比較例5	D-116N (EO)	親水性基を有するイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	SR833S	2	304.38	6.57	18.0	10	SR399E	5	524.51	9.53	19	90	0.8	IRGACURE 819	-	-	H	A	4	4

*1: 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の合計値に対する割合 (質量%)
 *2: ΔSPは、3官能以上の重合性化合物のSP値が2官能以下の重合性化合物のSP値を引いた値の絶対値を示す

【0318】

表2及び表3中の成分の詳細は以下のとおりである。

D-116N: タケネートD-116N、三井化学(株)、親水性基としてエチレンオキサイド(EO)基を有するイソシアネート化合物、固形分50質量%の酢酸エチル溶液
 D-120N: タケネートD-120N、三井化学(株)、H6XDI TMPアダクト変性型イソシアネート、3官能以上のイソシアネート化合物、固形分75質量%の酢酸

10
20
30
40

エチル溶液、イソシアネート基含有量 4.29 mmol/g

D-127N: タケネート D-127N、三井化学(株)、H6XDI イソシアヌレート変性型イソシアネート、3官能以上のイソシアネート化合物、固形分 75 質量%の酢酸エチル溶液、イソシアネート基含有量 5.15 mmol/g

TKA-100: デュラネート TKA-100、旭化成ケミカルズ(株)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、3官能以上のイソシアネート化合物、イソシアネート基含有量 5.16 mmol/g

TSA-100: デュラネート TSA-100、旭化成ケミカルズ(株)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、3官能以上のイソシアネート化合物、イソシアネート基含有量 5.95 mmol/g

TSS-100: デュラネート TSS-100、旭化成ケミカルズ(株)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、3官能以上のイソシアネート化合物、イソシアネート基含有量 4.19 mmol/g

I BOA: イソボルニルアクリレート、単官能の重合性化合物

HDDA: 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、2官能の重合性化合物

3MPDDA: 3-メチルペンタジオールジアクリレート、2官能の重合性化合物

NDDA: 1,9-ノナンジオールジアクリレート、2官能の重合性化合物

DDDA: 1,10-デカンジオールジアクリレート、2官能の重合性化合物

TPGDA: トリプロピレングリコールジアクリレート、2官能の重合性化合物

A-200: 新中村化学工業(株)、2官能の重合性化合物、ポリエチレングリコールジアクリレート

SR833S: SARTOMER社、2官能の重合性化合物、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート

APG-400: 新中村化学工業(株)、2官能の重合性化合物、ポリエチレングリコールジアクリレート

A-BPE-10: 新中村化学工業(株)、2官能の重合性化合物、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート

A-BPR-20: 新中村化学工業(株)、2官能の重合性化合物、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート

SR399E: SARTOMER社、5官能の重合性化合物、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

TMPA: 3官能の重合性化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート

A-TMMT: 新中村化学工業(株)、4官能の重合性化合物、ペンタエリスリトールテトラアクリレート

CD501: SARTOMER社、3官能の重合性化合物、プロポキシ化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート

UA-306H: 共栄社化学(株)、6官能の重合性化合物、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネート、ウレタンプレポリマー

DCPA-30: 日本化薬(株)、6官能の重合性化合物、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

DPEA-12: 日本化薬(株)、6官能の重合性化合物、ポリエチレングリコール変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

IRGACURE 819: BASF社、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤

Speed Cure EDB: LAMBSON社、光重合開始剤、アミン系共開始剤

Omni pol 9210: IGM社、光重合開始剤、高分子 - アミノケトン

Speed Cure 7040: LAMBSON社、光重合開始剤、高分子型アミン系共開始剤

ITX: 増感剤、2-イソプロピルチオキサントン

Speed Cure 7010: LAMBSON社、増感剤、チオキサントン系

【0319】

10

20

30

40

50

表2及び表3より、各実施例のマイクロカプセルの水分散物は、密着性及び鉛筆硬度の評価結果がいずれも良好であり、基材への密着性及び強度に優れた膜を形成できることがわかる。

実施例3と実施例4との比較、実施例8と実施例9との比較、実施例12と実施例13との比較より、マイクロカプセルのコアにおける2官能以下の重合性化合物が重量平均分子量250～500の2官能の重合性化合物であり、3官能以上の重合性化合物の重量平均分子量が350～1200であると、基材への密着性及び膜の強度がより優れた膜が形成されることがわかる。

実施例2と実施例8と実施例9との比較、実施例13と実施例14と実施例16との比較より、マイクロカプセルのコアにおける2官能以下の重合性化合物がC=C価が4mmol/g～8mmol/gである2官能の重合性化合物であり、3官能以上の重合性化合物のC=C価が5mmol/g～10mmol/gであると、基材への密着性がより優れた膜が形成されることがわかる。

10

実施例8と実施例9との比較より、マイクロカプセルのコアにおける2官能以下の重合性化合物の溶解度パラメータと3官能以上の重合性化合物の溶解度パラメータとの差が $1.5\text{MPa}^{1/2}$ 以下であると、基材への密着性がより優れた膜が形成されることがわかる。

実施例8と実施例26の比較より、マイクロカプセルのコアが重合性化合物と光重合開始剤と増感剤とを含むことで、膜の強度により優れることがわかる。

【0320】

20

2016年2月5日出願された日本国特許出願2016-021361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、および技術規格は、個々の文献、特許出願、およ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、本明細書中に参照により取り込まれる。

フロントページの続き

審査官 今井 督

- (56)参考文献 特開2009-6544(JP,A)
特開2005-99667(JP,A)
特開2012-139643(JP,A)
特開2012-140574(JP,A)
特開2007-292961(JP,A)
特開2006-205397(JP,A)
特開2006-205394(JP,A)
特開2005-255958(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00 - 11/54
C08L 75/00 - 75/16
C08F 20/00 - 20/70