

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月17日(17.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/138434 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) C09D 11/324 (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01) C09D 11/40 (2014.01)
C09D 11/322 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/003853
- (22) 国際出願日: 2017年2月2日(02.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-024174 2016年2月10日(10.02.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 梅林 励(UMEBAYASHI, Tsutomu); 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 小山一郎(KOYAMA, Ichiro); 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 鈴木 昭太(SUZUKI, Shota);

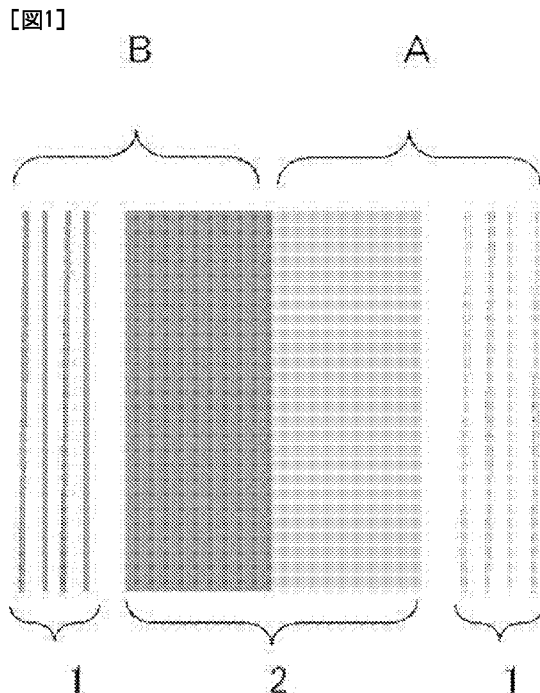
〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 憲晃(SATO, Noriaki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: INKJET RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: インクジェット記録方法



(1) $M_A < M_B$ 式(2)

(57) Abstract: An inkjet recording method which comprises: an ejection step wherein an ink composition A, which contains water, a coloring agent, a photopolymerization initiator and microcapsules internally containing a polymerizable compound, and an ink composition B, which contains water, a coloring agent, a photopolymerization initiator and microcapsules internally containing a polymerizable compound, are ejected onto a base; and an irradiation step wherein the ink composition A and the ink composition B ejected on the base are irradiated with light. In this connection, the absorbance ABS_A of the ink composition A and the absorbance ABS_B of the ink composition B satisfy formula (1); and the concentration M_A of the microcapsules contained in the ink composition A and the concentration M_B of the microcapsules contained in the ink composition B satisfy formula (2). $ABS_A < ABS_B$ formula (1) $M_A < M_B$ formula (2)

(57) 要約: 重合性化合物を内包するマイクロカプセル、水、着色剤、光重合開始剤を含むインク組成物A、重合性化合物を内包するマイクロカプセル、水、着色剤、光重合開始剤を含むインク組成物Bを、基材に吐出する吐出工程と、基材に吐出されたインク組成物A及びインク組成物Bに光照射を行う照射工程と、を有し、インク組成物Aの吸光度 ABS_A 、インク組成物Bの吸光度 ABS_B が、式(1)を満たし、かつ、インク組成物Aに含まれるマイクロカプセルの濃度 M_A 及びインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルの濃度 M_B が、式(2)を満たすインクジェット記録方法。 $ABS_A < ABS_B$ 式



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： インクジェット記録方法

技術分野

[0001] 本開示は、インクジェット記録方法に関する。

背景技術

[0002] 基材に画像を記録する記録方法の方式としては、電子写真方式、昇華型熱転写方式、熔融型熱転写方式、インクジェット方式等がある。

インクジェット方式の記録方法は、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記録方法の一つとして、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インクジェット記録方法がある。

インクジェット記録方法としては、例えば、水と、光重合開始剤と、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、カプセルのシェルが架橋構造を有し、コアが紫外線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種を含むインクジェットインクを吐出する工程、及び基材に吐出したインクジェットインクに紫外線（UV）を照射して硬化させる工程を有するインクジェット記録方法が提案されている（例えば、国際公開第2015/158748号参照）。

[0004] また、他のインクジェット記録方法としては、イエロー色材を含む活性光線型インク組成物およびブラック色材を含む活性硬化線型インク組成物は、光重合開始剤として複数の官能基を有するチオキサントン系光重合開始剤をインク組成物全量に対して1～4質量%含み、シアン色材を含む活性硬化線型インク組成物およびマゼンタ色材を含む活性硬化線型インク組成物は、チオキサントン系光重合開始剤を実質的に含まないインクセットを用いたイン

クジェット記録方法が提案されている（例えば、特開２０１０－１３８３１５号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 活性エネルギー線の照射により硬化可能なインク組成物は、インク組成物に含まれる着色剤の色及び種類等の違いによりインク組成物の光透過性は異なるため照射部の硬化性が異なる。

硬化性の異なる２種以上のインク組成物を同一基材上にインクジェット法により塗布して硬化する場合、一方のインク組成物が先に硬化し、他方のインク組成物が後から硬化する。この際、後から硬化するインク組成物は、液滴の形状変化が起こりやすくカラーブリードが発生しやすい傾向にある。なお、カラーブリードとは、隣接する２色のインクが混ざり合うために、所望の色が得られない現象を指す。

国際公開第２０１５／１５８７４８号に記載のインクは、色の異なるインクごとの硬化性について検討されておらず、２種以上のインクを吐出した際にカラーブリードが発生することが予想される。

特開２０１０－１３８３１５号公報に記載のインク組成物は、色によって、インク組成物に含める光重合開始剤の量及び種類を変えて硬化性を合わせることで画像形成時の混色を抑制している。

しかしながら、特開２０１０－１３８３１５号公報に記載のインク組成物のように、光重合開始剤の量を増やして硬化性を調整する方法は、媒質として重合性化合物を含み、さらに重合開始剤を含むインク組成物に対しては有効であるが、重合開始剤の量を増やすことでインク組成物の粘度が増加して吐出性が低下するおそれのある水が媒質のインク組成物（即ち、水性インク組成物）においては有効ではない。そのため、水性インク組成物を用いたインクジェット記録方法においてカラーブリードの発生を抑制することは困難である。

[0006] 本開示は、上記のような事情に鑑みなされたものであり、複数種の水性イ

ンク組成物を用いて着色画像を記録した場合に、画像中のカラーブリードの発生が抑制されたインクジェット記録方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 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> 少なくとも重合性化合物を内包するマイクロカプセル、水、着色剤、及び光重合開始剤を含むインク組成物A、並びに、少なくとも重合性化合物を内包するマイクロカプセル、水、着色剤、及び光重合開始剤を含むインク組成物Bを、基材に吐出する吐出工程と、基材に吐出されたインク組成物A及びインク組成物Bに光照射を行う照射工程と、を有し、インク組成物Aの吸光度 ABS_A 及びインク組成物Bの吸光度 ABS_B が、下記式(1)を満たし、かつ、インク組成物Aに含まれるマイクロカプセルの濃度 M_A 及びインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルの濃度 M_B が、下記式(2)を満たすインクジェット記録方法。

[0008] $ABS_A < ABS_B$ 式(1)

$M_A < M_B$ 式(2)

[0009] 式(1)中、 ABS_A 及び ABS_B は、インク組成物A及びインク組成物Bのそれぞれの波長360nm～390nmにおける吸光度の平均値を表す。

式(2)中、 M_A 又は M_B は、インク組成物A又はインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルの質量基準の濃度を表す。

[0010] <2> ABS_A 、 ABS_B 、 M_A 、及び M_B が、下記式(3)を満たす<1>に記載のインクジェット記録方法。

[0011] $(1 + 0.1 \times (ABS_B / ABS_A)) \times M_A < M_B < (1 + 0.4 \times (ABS_B / ABS_A)) \times M_A$ 式(3)

[0012] <3> M_A が、7質量%以上14質量%以下であり、 M_B が、9質量%以上18質量%以下である<1>又は<2>に記載のインクジェット記録方法。

<4> 照射工程は、インク組成物A及びインク組成物Bに対して同じ条件で光照射を行う<1>～<3>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法。

[0013] <5> インク組成物Aはインク組成物Aの全質量に対して4.0質量%～6.0質量%のキナクリドン系顔料を含み、インク組成物Bはインク組成物Bの全質量に対して1.5質量%～2.5質量%のカーボンブラックを含む<1>～<4>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法。

<6> インク組成物Aはインク組成物Aの全質量に対して1.7質量%～3.1質量%の銅フタロシアニン系顔料を含み、インク組成物Bはインク組成物Bの全質量に対して1.5質量%～2.5質量%のカーボンブラックを含む<1>～<5>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法。

<7> インク組成物Aはインク組成物Aの全質量に対して3.0質量%～4.4質量%のモノアゾ系顔料を含み、インク組成物Bはインク組成物Bの全質量に対して1.5質量%～2.5質量%のカーボンブラックを含む<1>～<6>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法。

[0014] <8> インク組成物A及びインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルは、いずれも光重合開始剤を内包する<1>～<7>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法。

<9> インク組成物A及びインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルに内包される光重合開始剤の含有量は、いずれもマイクロカプセルに内包される重合性化合物の含有量に対して、5質量%～10質量%である<8>に記載のインクジェット記録方法。

<10> 光重合開始剤は、ビスアシルフォスフィンオキサイドを含む<1>～<9>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法。

<11> インク組成物A及びインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルが、同一のマイクロカプセルである<1>～<10>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法。

発明の効果

[0015] 本開示によれば、複数種の水性インク組成物を用いて着色画像を記録した場合に、画像中のカラーブリードの発生が抑制されたインクジェット記録方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、実施例における評価用試料の画像を示す図である。

[図2]図2は、実施例における発色評価用の画像を示す図である。

[図3]図3は、実施例における4色評価用試料の画像を示す図である。

[図4]図4は、実施例における4色の発色評価用の画像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 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。

[0018] 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。

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

[0019] 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。

[0020] 本明細書において、「光」は、 γ 線、 β 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。

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。

[0021] 《インクジェット記録方法》

インクジェット記録方法は、少なくとも重合性化合物を内包するマイクロカプセル、水、着色剤、及び光重合開始剤を含むインク組成物A、並びに、少なくとも重合性化合物を内包するマイクロカプセル、水、着色剤、及び光重合開始剤を含むインク組成物Bを、基材に吐出する吐出工程と、基材に吐出されたインク組成物A及びインク組成物Bに光照射を行う照射工程と、を有し、インク組成物Aの吸光度 ABS_A 及びインク組成物Bの吸光度 ABS_B が、下記式(1)を満たし、かつ、インク組成物Aに含まれるマイクロカプセルの濃度 M_A 及びインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルの濃度 M_B が、下記式(2)を満たす。

$$ABS_A < ABS_B \quad \text{式(1)}$$

$$M_A < M_B \quad \text{式(2)}$$

式(1)中、 ABS_A 及び ABS_B は、インク組成物A及びインク組成物Bのそれぞれの波長 $360\text{nm} \sim 390\text{nm}$ における吸光度の平均値を表す。

式(2)中、 M_A 又は M_B は、インク組成物A又はインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルの質量基準の濃度を表す。

[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。

インク組成物に含まれる着色剤の色及び種類等の違いにより、インク組成物の光透過性が異なり、照射部の硬化性が異なる。硬化性の異なるインク組成物を同一基材上に塗布して硬化する場合、一方のインク組成物が先に硬化し、他方のインク組成物が後から硬化するため、着色画像を記録した場合にカラーブリードが発生しやすい。国際公開第2015/158748号に記載のインクは、色の異なるインクごとの硬化性について検討されておらず、

カラーブリードの発生を抑制することは検討されていない。特開 2010-138315 号公報に記載のインク組成物は、色によって、インク組成物に含める光重合開始剤の量及び種類を変えて、インク組成物の間で硬化性を合わせることで、画像形成時の混色を抑制しているが、水を媒質する水性インク組成物に対しては有効ではない。

本開示のインクジェット記録方法は、マイクロカプセルを含むインク組成物 A 及びインク組成物 B の吸光度並びにマイクロカプセルの濃度が式 (1) 及び式 (2) の関係を満たすことで両インク組成物間の硬化速度の差が小さい (又は差がない)。そのため、一方のインク組成物が先に硬化し、他方のインク組成物が後に硬化することで発生する液滴の形状変化が起こりにくい。その結果、本開示のインクジェット記録方法は、カラーブリードの発生が抑制されると考えられる。

[0023] <吐出工程>

インクジェット記録方法は、少なくとも重合性化合物を内包するマイクロカプセル、水、着色剤、及び光重合開始剤を含むインク組成物 A、並びに、少なくとも重合性化合物を内包するマイクロカプセル、水、着色剤、及び光重合開始剤を含むインク組成物 B を、基材に吐出する吐出工程を有する。

なお、前述の水、着色剤、及び光重合開始剤はマイクロカプセルに内包されていてもよく、マイクロカプセルに内包されずにインク組成物に含まれていてもよい。また、インク組成物が、さらに増感剤又はその他の添加剤を含む場合、増感剤又はその他の成分はマイクロカプセルに内包されていてもよく、マイクロカプセルに内包されずにインク組成物に含まれていてもよい。

インクジェット記録方法は、インク組成物 A 及びインク組成物 B を基材上に吐出することで、基材上に所望の画像を形成することができる。

本開示のインクジェット記録方法に用いられるインク組成物 A 及びインク組成物 B の間において、吸光度とマイクロカプセルの濃度とが、式 (1) と式 (2) との関係を満たす。

[0024] インク組成物 A 及びインク組成物 B は、吸光度 $A B S_A$ と吸光度 $A B S_B$ と

が式（１）を満たし、マイクロカプセルの濃度 M_A と濃度 M_B とが式（２）を満たすことで、インク組成物Ａに比べて硬化反応に使用される光量の少ないインク組成物Ｂの硬化反応を進行しやすくし、インク組成物Ａの硬化速度とインク組成物Ｂとの硬化速度の差を小さくすることができる。その結果、カラーブリードを抑制することができる。

[0025] インク組成物Ａの吸光度 ABS_A 及びインク組成物Ｂの吸光度 ABS_B は、下記式（１）を満たす。

$$ABS_A < ABS_B \quad \text{式（１）}$$

式（１）中、 ABS_A 及び ABS_B は、インク組成物Ａ及びインク組成物Ｂのそれぞれの波長 $360\text{ nm} \sim 390\text{ nm}$ における吸光度の平均値を表す。

[0026] 波長 $360\text{ nm} \sim 390\text{ nm}$ における吸光度は以下の方法により測定できる。

測定対象のインク組成物を超純水で 2000 倍に希釈した希釈液を調製し、その希釈液を石英セル（ $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ）に入れ、対照セルに超純水を入れ、測定を行う。測定は、分光光度計（例えば、日本分光（株）の $V-570$ ）を用いて、以下の条件にて行う。

－条件－

測定波長： $360\text{ nm} \sim 390\text{ nm}$

測定間隔： 1 nm ごと

[0027] 上記で測定された波長 $360\text{ nm} \sim 390\text{ nm}$ の吸光度を、下記数式（Ａ）を用いて平均値を算出する。

[0028]

[数1]

$$ABS(360-390) = \frac{\sum_{\lambda=360}^{31} ABS(\lambda)}{31} \quad \text{式(A)}$$

[0029] インク組成物Aの吸光度 ABS_A とインク組成物Bの吸光度 ABS_B とが、式(1)を満たすこと(即ち、インク組成物Aの方がインク組成物Bより吸光度が小さいこと)は、インク組成物A及びインク組成物Bに同じ光量の光が入射された際、硬化反応に使用される光量は、インク組成物Aの方が多くインク組成物Bの方が少ないことを示す。

なお、インク組成物A及びインク組成物Bでは、吸光度の値は、インク組成物中に含まれる着色剤の種類及び含有量に概ね依存する。

[0030] インク組成物Aに含まれるマイクロカプセルの濃度 M_A 及びインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルの濃度 M_B は、下記式(2)を満たす。

$$M_A < M_B \quad \text{式(2)}$$

式(2)中、 M_A 又は M_B は、インク組成物A又はインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルの質量基準の濃度を表す。

[0031] M_A 又は M_B が式(2)を満たすことで、インク組成物Aに比べて硬化反応に使用される光量の少ないインク組成物Bの硬化反応を進行しやすくし、インク組成物Aの硬化速度とインク組成物Bとの硬化速度の差を小さくすることができる。その結果、カラーブリードを抑制することができる。

[0032] インク組成物Aにおいて M_A は、5質量%～40質量%であることが好ましい。 M_A が5質量%以上であると、インク組成物Aの膜強度が向上する。一方、 M_A が40質量%以下であると、インク組成物Aはより吐出性に優れる。ま

た、インク組成物Bにおける M_B についても同様である。

[0033] インク組成物Aの M_A は、膜強度と吐出性の観点から5質量%以上20質量%以下が好ましく、6質量%以上18質量%以下がより好ましく、7質量%以上14質量%以下がさらに好ましい。

インク組成物Bの M_B は、上記と同様の観点から7質量%以上25質量%以下が好ましく、8質量%以上20質量%以下がより好ましく、9質量%以上18質量%以下がさらに好ましく、9質量%以上16質量%以下が特に好ましい。

[0034] M_A と M_B との組み合わせとしては、 M_A が7質量%以上14質量%以下であり、かつ、 M_B が、9質量%以上18質量%以下であることが好ましい。

M_A と M_B とが上記の組み合わせであると、インク組成物Aとインク組成物Bとの硬化速度の差が小さくなり、カラーブリードがより抑制される。

[0035] インク組成物A及びインク組成物Bは、マイクロカプセルを含むことで、光照射により膜を形成することができる。つまり、インク組成物A及びインク組成物Bにおけるマイクロカプセルの濃度が高いほどインク組成物中に存在する重合性化合物の量が多くなり、重合反応が進行しやすくなる。

[0036] インク組成物A及びインク組成物Bにおける ABS_A 、 ABS_B 、 M_A 、及び M_B は、下記式(3)を満たすことが好ましい。

$$(1 + 0.1 \times (ABS_B / ABS_A)) \times M_A < M_B < (1 + 0.4 \times (ABS_B / ABS_A)) \times M_A \quad \text{式(3)}$$

[0037] 式(3)は、吸光度 ABS_A を有するインク組成物A及び吸光度 ABS_B を有するインク組成物Bにおける好ましいマイクロカプセル濃度を M_A 及び M_B を用いて表した式であり、 M_B が $(1 + 0.1 \times (ABS_B / ABS_A)) \times M_A$ を超えると、カラーブリードがより抑制される。一方、 M_B が $(1 + 0.4 \times (ABS_B / ABS_A)) \times M_A$ 未満であると、吐出性がより向上する。なお、「0.1」及び「0.4」で示される係数は、実験により経験的に求められた値である。

[0038] 上記と同様の観点から、インク組成物A及びインク組成物Bの、 ABS_A 、

ABS_B 、 M_A 、及び M_B は、下記式（４）を満たすことがより好ましい。式（４）は、吸光度 ABS_A を有するインク組成物Ａ及び吸光度 ABS_B を有するインク組成物Ｂにおける特に好ましいマイクロカプセル濃度を M_A 及び M_B を用いて表した式である。

$$(1 + 0.15 \times (ABS_B / ABS_A)) \times M_A < M_B < (1 + 0.3 \times (ABS_B / ABS_A)) \times M_A \quad \text{式（４）}$$

[0039] なお、式（４）を満たす場合は、式（３）及び式（２）も満たし、式（３）を満たす場合は、式（２）も満たす。

[0040] 以下に、インク組成物Ａ及びインク組成物Ｂに含まれる各成分の詳細に説明する。なお、インク組成物Ａ及びインク組成物Ｂを総称して「インク組成物」ともいう。

[0041] [インク組成物]

インク組成物Ａ及びインク組成物Ｂは、少なくとも重合性化合物を内包するマイクロカプセル、水、着色剤、及び光重合開始剤を含む。

インク組成物Ａ及びインク組成物Ｂに含まれる各成分は、同じでもよく、異なってもよいが、インク組成物Ａ及びインク組成物Ｂが、上記式（１）並びに式（２）を満たす。

インク組成物は、上記の成分以外にも、例えば、増感剤などの他の成分を含んでいてもよい。

[0042] 本開示のインクジェット記録方法には、２種のインク組成物を用いてもよいし、３種以上のインク組成物を用いてもよい。

２種のインク組成物を用いる場合には、インク組成物Ａ及びインク組成物Ｂの関係が成立する２種のインク組成物を用いる。

３種以上のインク組成物を用いる場合には、任意に２種のインク組成物を選択した際に、いずれか一方がインク組成物Ａとなり、他方がインク組成物Ｂとなる関係が、３種以上のインク組成物のうち少なくとも２種のインク組成物に成立していればよい。３種以上のインク組成物を用いる場合には、任意に２種のインク組成物を選択した際に、いずれか一方がインク組成物Ａと

なり、他方がインク組成物Bとなる関係が、全てのインク組成物において成立する3種以上のインク組成物を用いることが好ましい。

[0043] (着色剤)

インク組成物は、着色剤を少なくとも1種含有する。

インク組成物における着色剤は、マイクロカプセルの外部に含有されることが好ましい。

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。

[0044] 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が挙げられ、また、染料で染色した樹脂粒子、市販の顔料分散体や表面処理された顔料（例えば、顔料を分散媒として水、液状化合物や不溶性の樹脂等に分散させたもの、及び、樹脂や顔料誘導体等で顔料表面を処理したもの等）も挙げられる。

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

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。

[0045] 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。

[0046] インク組成物の吸光度ABSは、着色剤の種類及び含有量により決定する。

インク組成物における着色剤としては、黒色顔料、黄色顔料、マゼンタ顔料、及びシアン顔料が好ましく、カーボンブラック、キナクリドン系顔料、銅フタロシアニン系顔料、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料がより好ましい。

インク組成物の着色剤が上記の顔料であると、吸光度ABSを調整しやすい。

[0047] キナクリドン系顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド 122、202 (C. I. ピグメントバイオレット 19 との混合物を含む)、207、209 等が挙げられる。

銅フタロシアニン系顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー 15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、17 : 1、75、79 等が挙げられる。

モノアゾ顔料としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー 1、2、3、4、5、10、65、73、74、75、97、98、111、116、130、167、205 等が挙げられる。

ジスアゾ顔料としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー 2、13、14、16、17、55、63、77、81、83、106、124、126、127、152、155、170、172、174、176、214、219 等が挙げられる。

[0048] 着色剤のインク組成物における含有量は、適宜選択することができるが、インク組成物の全質量に対して、0.1 質量%~30 質量%が好ましく、0.5 質量%~20 質量%がより好ましく、1.0 質量%~10 質量%がさらに好ましい。

[0049] インク組成物 A が着色剤としてキナクリドン系顔料を含む場合、インク組成物 B は着色剤としてカーボンブラックを含むことが好ましい。この場合、インク組成物 A はインク組成物 A の全質量に対して 4.0 質量%~6.0 質量%のキナクリドン系顔料を含み、インク組成物 B はインク組成物 B の全質量に対して 1.5 質量%~3.0 質量%のカーボンブラックを含むことがより好ましく、インク組成物 A はインク組成物 A の全質量に対して 4.0 質量%~6.0 質量%のキナクリドン系顔料を含み、インク組成物 B はインク組成物 B の全質量に対して 1.5 質量%~2.5 質量%のカーボンブラックを含むことが更に好ましい。

インク組成物 A が着色剤として銅フタロシアニン系顔料を含む場合、インク組成物 B は着色剤としてカーボンブラックを含むことが好ましい。この場

合、インク組成物Aはインク組成物Aの全質量に対して1.7質量%~3.1質量%の銅フタロシアニン系顔料を含み、インク組成物Bはインク組成物Bの全質量に対して1.5質量%~3.0質量%のカーボンブラックを含むことがより好ましく、インク組成物Aはインク組成物Aの全質量に対して1.7質量%~3.1質量%の銅フタロシアニン系顔料を含み、インク組成物Bはインク組成物Bの全質量に対して1.5質量%~2.5質量%のカーボンブラックを含むことがより好ましい。

インク組成物Aが着色剤としてモノアゾ顔料を含む場合、インク組成物Bは着色剤としてカーボンブラックを含むことが好ましい。この場合、インク組成物Aはインク組成物Aの全質量に対して3.0質量%~4.5質量%のモノアゾ顔料を含み、インク組成物Bはインク組成物Bの全質量に対して1.5質量%~3.0質量%のカーボンブラックを含むことがより好ましく、インク組成物Aはインク組成物Aの全質量に対して3.0質量%~4.5質量%のモノアゾ顔料を含み、インク組成物Bはインク組成物Bの全質量に対して1.5質量%~2.5質量%のカーボンブラックを含むことがより好ましい。

インク組成物Bは着色剤としてカーボンブラックを含む場合、膜強度の観点からインク組成物Bの全質量に対して1.5質量%~2.5質量%のカーボンブラックを含むことがより好ましい。

[0050] (マイクロカプセル)

インク組成物は、少なくとも重合性化合物を内包するマイクロカプセルの少なくとも1種を含む。

マイクロカプセルは、最外殻のシェルと、シェルに内包された領域であるコアを有する構造であり、コアは重合性化合物を含む。

マイクロカプセルであることは、マイクロカプセルを含むインク組成物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。

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

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、重合性化合物及び光重合開始剤を含むコアと、を有することがより好ましい。

[0051] インク組成物A及びインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルは、同じ組成であることが好ましい。同じ組成のマイクロカプセルとしては、例えば、インク組成物Aに含まれるマイクロカプセルがコアに重合性化合物を含む組成ならば、インク組成物Bに含まれるマイクロカプセルもインク組成物Aに含まれる重合性化合物と同じコアに重合性化合物を含む組成であるマイクロカプセルが挙げられる。なお、同じ組成のマイクロカプセルとは、シェルを構成する成分が同一であって、コアにも同一の重合性化合物成分を含むものを指す。ただし、シェル及びコアにおける各成分の含有量は同一でなくてもよい。

インク組成物Aに含まれるマイクロカプセルとインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルとが同じ組成であると、インク組成物中に含まれるマイクロカプセルの濃度によりインク組成物の膜強度を制御しやすい。また、インクを製造する際の製造および原材料コストを抑えることができる。

上記と同様の観点から、インク組成物A及びインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルは、同一のマイクロカプセル（即ち、同じ組成を有し、かつ、含まれる成分の含有量も同じマイクロカプセル）であることがより好ましい。

インク組成物Aにおけるマイクロカプセルの濃度 M_A 及びインク組成物Bにおけるマイクロカプセルの濃度 M_B は、既述のとおりである。

[0052] ーマイクロカプセルのコアー

マイクロカプセルは、後述のシェルに内包され、重合性化合物を含むコアを有している。マイクロカプセルは、後述のシェルに内包され、重合性化合物及び光重合開始剤を含むコアを有していることが好ましい。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。

[0053] ー内包率ー

ここで、重合性化合物等の内包率（質量％）とは、マイクロカプセルを含むインク組成物を調製した場合のインク組成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。

[0054] ー重合性化合物の内包率（質量％）の測定方法ー

以下の操作を、液温 25℃ の条件で行う。

以下の操作は、遠心分離によってインク組成物から着色剤を除去し、着色剤が除去されたインク組成物（即ち、マイクロカプセルの水分散物）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、80,000 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%) = $\left(\left(\text{重合性化合物の全量} - \text{重合性化合物の遊離量} \right) / \text{重合性化合物の全量} \right) \times 100$

[0055] インク組成物が、2種以上の重合性化合物を含む場合、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。

[0056] 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。

[0057] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による測定は、測定装置として、HLC(登録商標)ー8020GPC(東ソー(株))を用い、カラムとして、TSKgel(登録商標)Super Multipore HZ-H(4.6mmID×15cm、東ソー(株))を3本用い、溶離液として、THF(テトラヒドロフラン)を用いることができる。また、測定条件としては、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35mL/min、サンプル注入量を10μL、及び測定温度を40℃とし、示差屈折率(RI)検出器を用いて行うことができる。

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

[0058] 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。

インク組成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。

インク組成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。

[0059] ー重合性化合物ー

マイクロカプセルのコアは、重合性化合物（即ち、重合性基を有する化合物）を含んでいる。重合性化合物は、1種のみで用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

コアが重合性化合物を含んでいることで、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。特に、コアが2種以上の重合性化合物を含み、2官能以下の重合性化合物と3官能以上の重合性化合物とを含む場合、インク組成物が形成する膜の硬度及び膜と基材との密着性が両立できるため好ましい。

なお、重合性化合物の重合性基は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（FT-IR）分析によって確認することができる。

[0060] マイクロカプセルのコアに含まれる重合性化合物の含有量（2種以上含む場合は合计量）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形分に対して、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%がさらに好ましい。

[0061] 重合性化合物が2官能以下の重合性化合物と3官能以上の重合性化合物とを含む場合、2官能以下の重合性化合物の割合が、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の合計質量に対して、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。

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、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。

[0062] マイクロカプセルのコアに含まれる重合性化合物は、重合性モノマー、重合性オリゴマー、及び重合性ポリマーのいずれでもよいが、マイクロカプセル中を移動しやすく、重合性基が隣接するマイクロカプセルが有する重合性基と反応しやすい位置に配置されやすい観点から重合性モノマーであることが好ましい。

[0063] 重合性化合物の分子量としては、重量平均分子量として、好ましくは100～100000であり、より好ましくは100～10000であり、さら

に好ましくは100～4000であり、さらに好ましくは100～2000であり、特に好ましくは100～1000である。

なお、重量平均分子量は、既述のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定できる。

[0064] ー重合性モノマーー

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。

特に、コアが重合性化合物として2官能以下の重合性モノマーと3官能以上の重合性モノマーとを含む場合、膜の硬度及び密着性がより向上するため好ましい。

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。

[0065] 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。

[0066] 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-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソアミルスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルヒドロフタル酸、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシー-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；

[0067] 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ンジオールジアクリレート、ジオキサングリコールジアクリレート、シクロヘキサノンジメタノールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、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；

[0068] 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、 ϵ -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。

[0069] 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クリレート化合物；

[0070] 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。

[0071] 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、 β -メチルスチレン、p-メチル- β -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、及びp-メトキシ- β -メチルスチレンが挙げられる。

[0072] 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、 β -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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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-ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)、1, 9-

ノナンジオールジアクリレート (NDDA)、1,10-デカンジオールジアクリレート (DDDA)、3-メチルペンタジオールジアクリレート (3MPDDA)、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、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、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。

[0076] 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-ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA)、1, 9-ノナンジオールジアクリレート (NDDA)、1, 10-デカンジオールジアクリレート (DDDA)、3-メチルペンタジオールジアクリレート (3MPDDA)、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、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択される少なくとも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。

[0077] 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又は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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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、シクロヘキサン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、 β -メチルビニルエーテル、 β -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、シクロヘキサン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-メチルー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](メチレンジー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。

[0082] オキセタン化合物としては、例えば、3-エチルー3-ヒドロキシメチルー1-オキセタン、1,4-ビス[3-エチルー3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、3-エチルー3-フェノキシメチルーオキセタン、ビス([1-エチル(3-オキセタニル)]メチル)エーテル、3-エチルー3-[(2-エチルヘキシルオキシ)メチル]オキセタン、3-エチルー[(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-ジメチルー2-(p-メトキシフェニル)-オキセタンが挙げられる。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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(BOA、単官能)、CD262(2官能)、SR238(HDDA、2官能)、SR341(3MPDDA、2官能)、SR508(2官能)、SR306H(2官能)、CD560(2官能)、SR833S(2官能)、SR444(3官能)、SR454(3官能)、SR492(3官能)、SR499(3官能)、CD501(3官能)、SR502(3官能)、SR9020(3官能)、CD9021(3官能)、SR9035(

3官能)、SR494(4官能)、SR399E(5官能)(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-TMMT(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。

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。

[0086] 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ませることができる。

[0087] 重合性モノマーの分子量としては、重量平均分子量として、好ましくは100~4000であり、より好ましくは100~2000であり、更に好ましくは100~1000である。

なお、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(GPC)により測定できる。

[0088] マイクロカプセルの全固形分中、重合性モノマーの含有量は、0.1質量

%～75質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%～60質量%であり、さらに好ましくは、1質量%～50質量%である。上記範囲とすることで架橋性及び膜強度が良好な画像が得られる。

[0089] ー重合性オリゴマー及び重合性ポリマーー

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。

[0090] 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。

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。

[0091] 重合性基としては、(メタ)アクリル基、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)アクリル基が特に好ましい。

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。

[0092] 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。

[0093] 重合性オリゴマー及び重合性ポリマーとしては、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、(ACA) Z 2 0 0 M、(ACA) Z 2 3 0 A A、(ACA) Z 2 5 1、(ACA) Z 2 5 4 F (以上、ダイセル・オルネクス(株))、ヒタロイド 7 9 7 5 D (日立化成(株))等のアクリル樹脂；

[0094] EBECRYL (登録商標) 8 4 0 2、EBECRYL (登録商標) 8 4 0 5、EBECRYL (登録商標) 9 2 7 0、EBECRYL (登録商標) 8 3 1 1、EBECRYL (登録商標) 8 7 0 1、KRM 8 6 6 7、KRM 8 5 2 8 (以上、ダイセル・オルネクス(株))、CN 9 6 4、CN 9 0 1 2、CN 9 6 8、CN 9 9 6、CN 9 7 5、CN 9 7 8 2 (以上、SARTOMER社)、UV-6 3 0 0 B、UV-7 6 0 0 B、UV-7 6 0 5 B、UV-7 6 2 0 E A、UV-7 6 3 0 B (以上、日本合成化学工業(株))、U-6 H A、U-1 5 H A、U-1 0 8 A、U-2 0 0 P A、U A-4 2 0 0 (以上、新中村化学工業(株))、テスラック 2 3 0 0、ヒタロイド 4 8 6 3、テスラック 2 3 2 8、テスラック 2 3 5 0、ヒタロイド 7 9 0 2-1 (以上、日立化成(株))、8 U A-0 1 7、8 U A-2 3 9、8 U A-2 3 9 H、8 U A-1 4 0、8 U A-5 8 5 H、8 U A-3 4 7 H、8 U X-0 1 5 A (以上、大成ファインケミカル(株))等のウレタン樹脂；

[0095] CN 2 9 4、CN 2 2 5 4、CN 2 2 6 0、CN 2 2 7 1 E、CN 2 3 0 0、CN 2 3 0 1、CN 2 3 0 2、CN 2 3 0 3、CN 2 3 0 4 (以上、SARTOMER社)、EBECRYL (登録商標) 4 3 6、EBECRYL (登録商標) 4 3 8、EBECRYL (登録商標) 4 4 6、EBECRYL (登録商標) 5 2 4、EBECRYL (登録商標) 5 2 5、EBECRYL (登録商標) 8 1 1、EBECRYL (登録商標) 8 1 2 (以上、ダイセル・オルネクス(株))等のポリエステル樹脂；

[0096] ブレンマー (登録商標) A D E-4 0 0 A、ブレンマー (登録商標) A D

P-400（以上、日油（株））等のポリエーテル樹脂；

ポリカーボネートジオールジアクリレート（宇部興産（株））等のポリカーボネート樹脂；

EBECRYL（登録商標）3708（ダイセル・オルネクス（株））、CN120、CN120B60、CN120B80、CN120E50（以上、SARTOMER社）、ヒタロイド7851（日立化成（株））等のエポキシ樹脂；

CN301、CN303、CN307（以上、SARTOMER社）等のポリブタジエン樹脂が挙げられる。

[0097] ー光重合開始剤ー

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種を含むことが好ましい。即ち、マイクロカプセルは、光重合開始剤の少なくとも1種を内包していることが好ましい。

コアが光重合開始剤を含むと、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と、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インク組成物に適用した場合、従来の水性インク組成物に比べ、高感度な水性インク組成物を実現できる。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。

上記と同様の観点から、インク組成物A及びインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルは、いずれも光重合開始剤を内包することが好ましい。

[0098] 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。

[0099] 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）ヘキサアリールビイミダゾール化合物、（g）ケトオキシムエステル化合物、（h）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。

[0100] 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。

[0101] （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 α -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 α -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 α -アミノベンゾフェノン類、特開平2-211452号公報記載のp-ジ（ジメチルアミノ）ベンゾイル

）ベンゼン、特開昭61-194062号公報記載のチオ置換芳香族ケトン、特公平2-9597号公報記載のアシルホスフィンスルフィド、特公平2-9596号公報記載のアシルホスフィン、特公昭63-61950号公報記載のチオキサントン類、特公昭59-42864号公報記載のクマリン類、国際公開第2015/158745号記載の化合物等が挙げられる。

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

[0102] 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〔LAMBSOON社製〕等が挙げられる。

[0103] 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-モルホリノフェニル）-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。

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。

[0104] 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。

[0105] 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0.5質量%～15質量%である。

[0106] マイクロカプセルのコアが光重合開始剤を含んでいる場合、コアにおける光重合開始剤と前述の重合性化合物との含有量の比率は、光重合開始剤の含有量が重合性化合物の含有量に対して、0.5質量%～25質量%であることが好ましい。

コアにおける光重合開始剤の含有量が重合性化合物の含有量に対して0.5質量%以上であると、インク組成物の膜強度がより向上する。一方、コアにおける光重合開始剤の含有量が重合性化合物の含有量に対して25質量%以下であるとインク組成物の吐出性がより向上する。

上記と同様の観点から、コアにおける光重合開始剤の含有量が重合性化合物の含有量に対して1質量%～20質量%がより好ましく、5質量%～10質量%がさらに好ましい。

特に、インク組成物A及びインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルに内包される光重合開始剤の含有量は、いずれも上記の範囲であることが好ましい。

[0107] ー増感剤ー

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。

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。

[0108] 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、ショウノウキノン、エオシン、ローダミン、エリスロシン等が挙げられる。

また、増感剤としては、特開2010-24276号公報に記載の一般式(i)で表される化合物、及び特開平6-107718号公報に記載の一般式(l)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。

[0109] 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。

[0110] 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%～25質量%であることが好ましく、0.5質量%～20質量%であることがより好ましく、1質量%～15質量%であることが更に好ましい。

[0111] (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。

[0112] 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、マイクロカプセルをインク組成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、インク組成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インク組成物の固化物が挙げられる。

[0113] 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。

また、以下の操作は、まず、遠心分離によってインク組成物から着色剤を

除去し、着色剤が除去されたインク組成物（即ち、マイクロカプセルの水分散物）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、80000rpm、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、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。

[0114] 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。

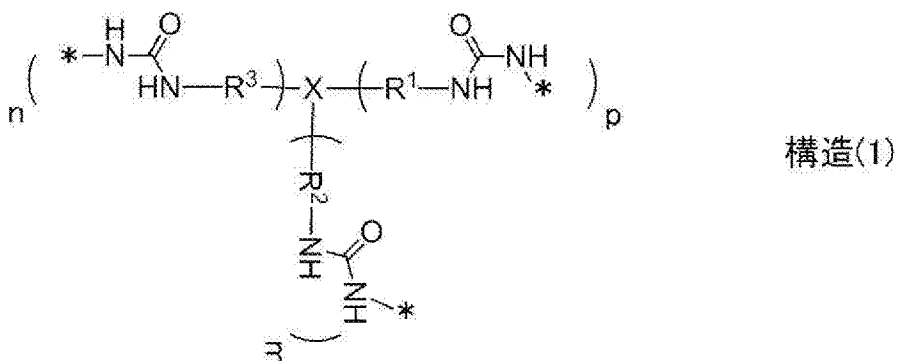
マイクロカプセルにおける三次元架橋構造は、3官能以上のイソシアネート化合物と水との反応により形成された生成物であることが好ましい。

[0115] 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。

[0116]

[化1]



[0117] 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、 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(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。

[0118] X 、 R^1 、 R^2 、及び R^3 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 、 R^1 、 R^2 、及び R^3 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。

[0119] 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ましい。

[0120] X で表される有機基における炭化水素基、並びに、 R^1 、 R^2 、及び R^3 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。

[0121] 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。

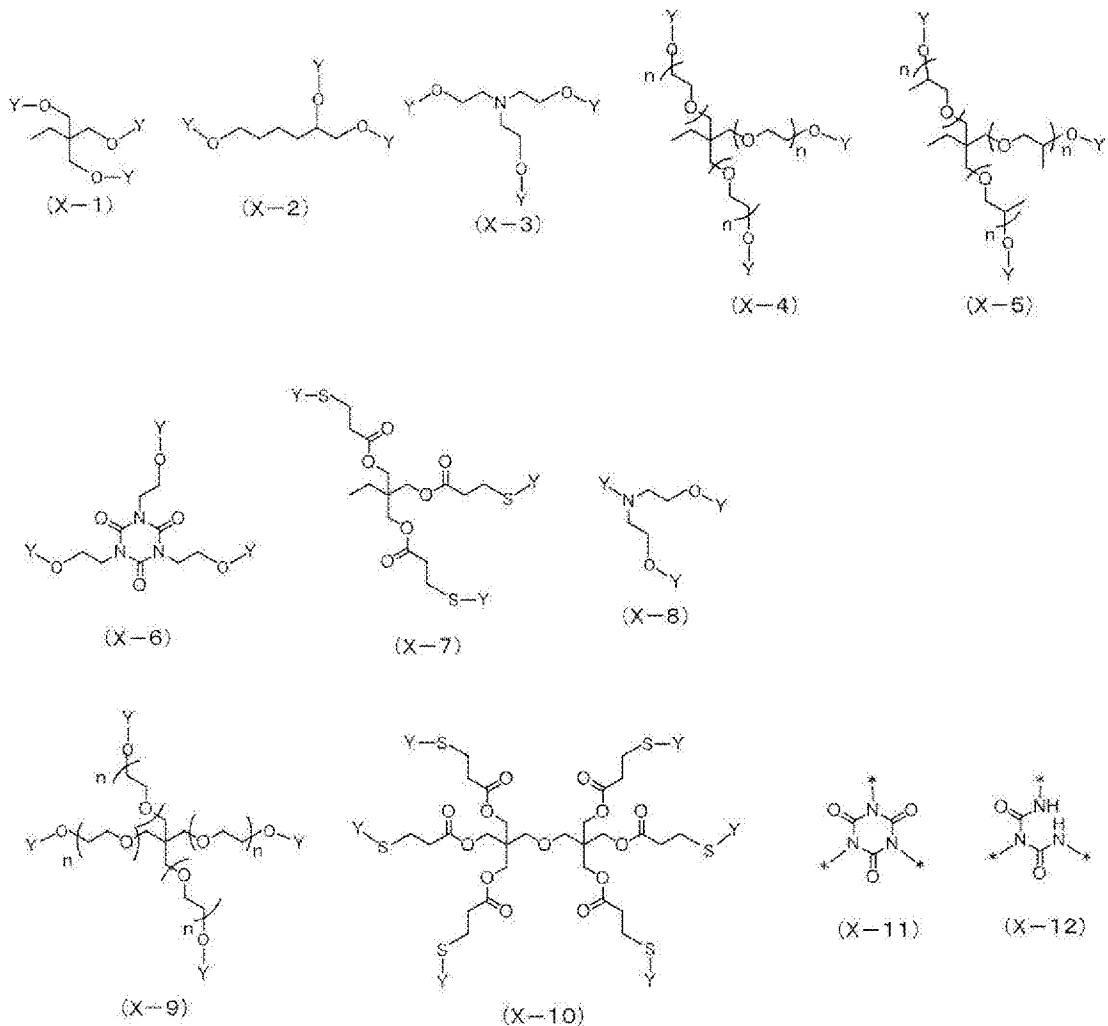
構造(1)中、 m は、0以上であり、1～10が好ましく、1～8がより好ましく、1～6が更に好ましく、1～3が特に好ましい。

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。

[0122] 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。

[0123] [化2]

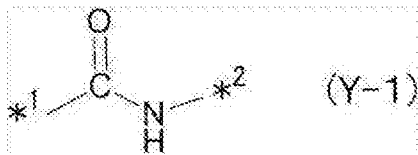


[0124] 式 (X-1) ~ 式 (X-12) 中、n は、1 ~ 200 の整数を示し、好ましくは 1 ~ 50 の整数、より好ましくは 1 ~ 15 の整数、特に好ましくは 1 ~ 8 の整数を表す。

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。

[0125] [化3]



[0126] (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。

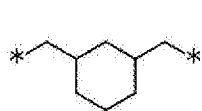
[0127] 構造 (1) 中、R¹、R²、及び R³ は、それぞれ独立に、環構造を有していてもよい炭素数 5 ~ 15 の炭化水素基を表す。

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。

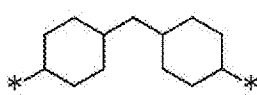
[0128] R¹、R²、及び R³ は、それぞれ独立に、下記 (R-1) ~ (R-20) のいずれか 1 つで表される基であることが好ましい。(R-1) ~ (R-20) 中、* は、結合位置を示す。

[0129]

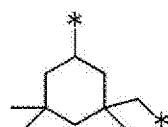
[化4]



(R-1)



(R-2)



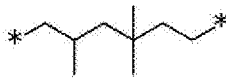
(R-3)



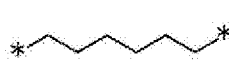
(R-4)



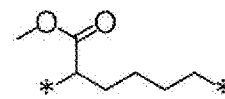
(R-5)



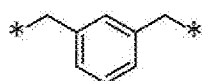
(R-6)



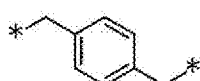
(R-7)



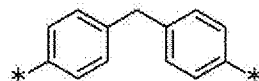
(R-8)



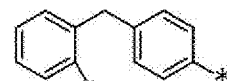
(R-9)



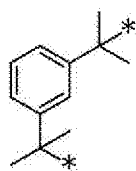
(R-10)



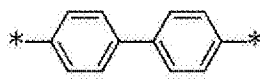
(R-11)



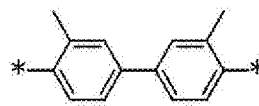
(R-12)



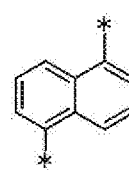
(R-13)



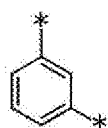
(R-14)



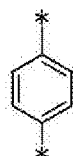
(R-15)



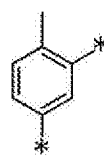
(R-16)



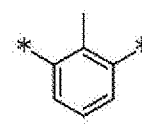
(R-17)



(R-18)



(R-19)

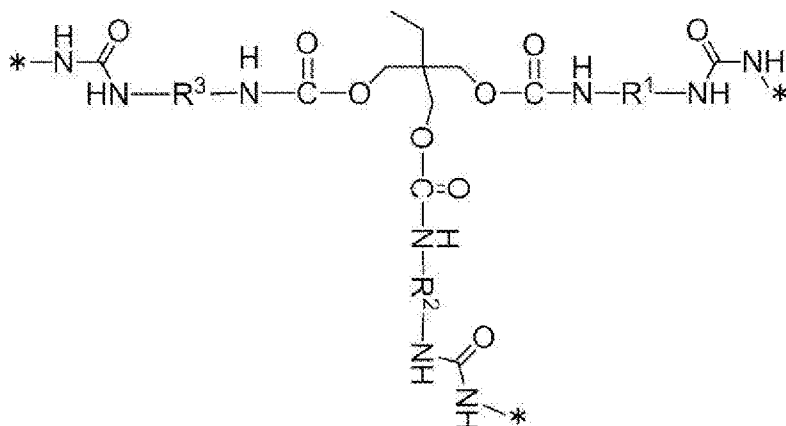


(R-20)

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] [化5]



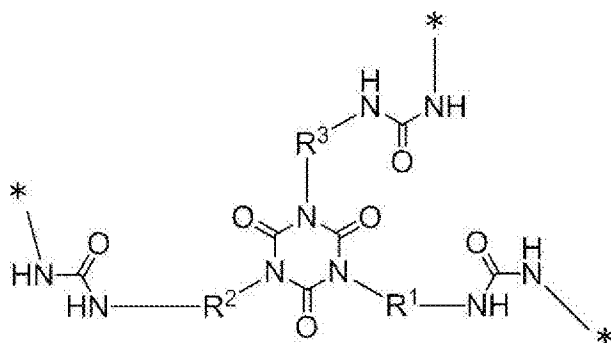
構造(2)

[0133] 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。

構造 (2) 中、*は、結合位置を表す。

[0134] [化6]



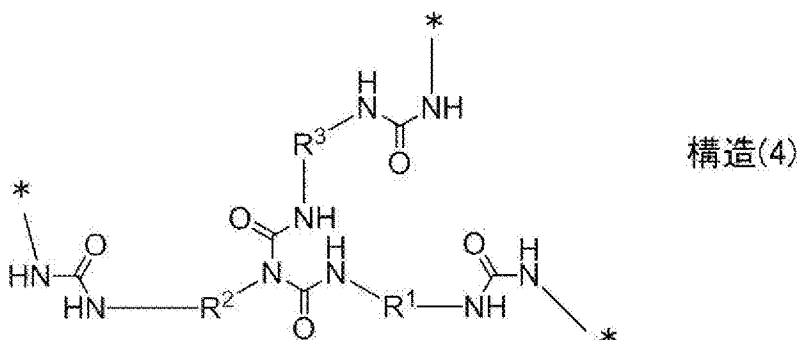
構造(3)

[0135] 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。

[0136] [化7]



[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] [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)

[0140] 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。

[0141] - 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。本開示では、3官能以上のイソシアネート化合物として、後述の方法により合成した化合物及び公知の化合物のいずれも使用することができる。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などが挙げられる。

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。

[0142] 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。

[0143] [化,8]

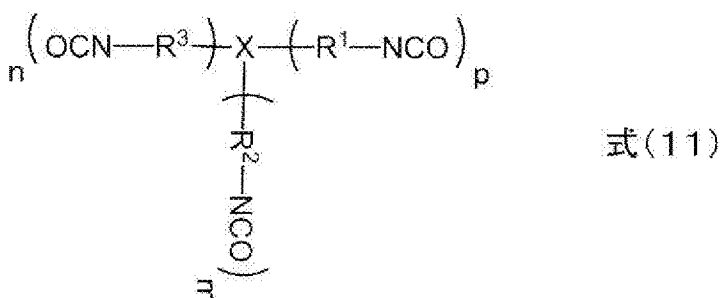


[0144] 式 (X) 中、 X^1 は n 価の有機基を表す。

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。

[0145] 式(X)で表される化合物としては、下記式(11)で表される化合物が好ましい。

[0146] [化9]



[0147] 式(11)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。

[0148] 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。

ここでいう「誘導された」とは、原料として上記2官能のイソシアネート化合物を用い、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。

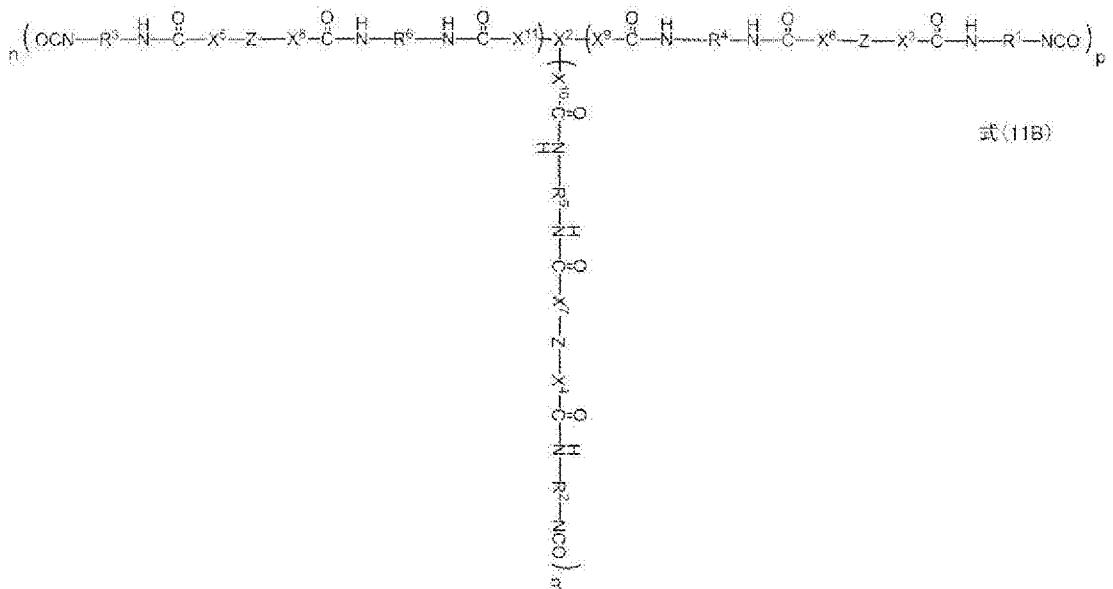
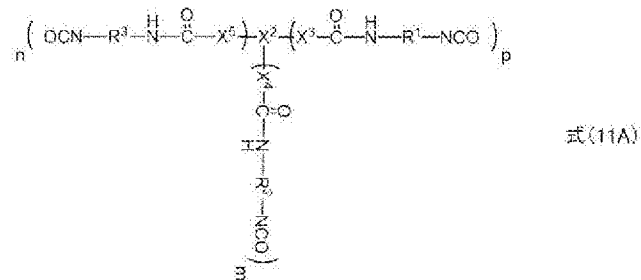
[0149] また、3官能以上のイソシアネート化合物としては、例えば、2官能以上のイソシアネート化合物(分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物)と3官能以上のポリオール、ポリアミン、及びポリチオールなどの分子中に3つ以上の活性水素基を有する化合物とのアダクト体(付加物)として3官能以上としたイソシアネート化合物(アダクト型)、2官能以上のイソシアネート化合物の3量体(ビウレット型又はイソシアヌレート型)、並びにベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物などの分子内に3つ以上のイソシアネート基を有する化合物も好ましい。

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(11A)又は式(11B)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、他の成分を含んでいてもよい。

[0150] ――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(11A)又は式(11B)で表される化合物が好ましい。

[0151] [化10]



[0152] 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、 $\text{X}^3 \sim \text{X}^{11}$ は、それぞれ独立に、O、S、又はNHを表す。

式(11A)及び式(11B)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 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。

[0153] 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。

[0154] 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。

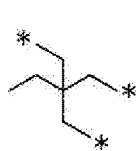
[0155] 式(11A)及び式(11B)中、 $R^1 \sim R^6$ が、環構造を有していてもよい炭素数5～15の炭化水素基である場合の上記環構造としては、脂環構造、芳香環構造等が挙げられる。

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。

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。

[0156] 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(X^2-1)～(X^2-10)のいずれか1つで表される基であることが好ましい。

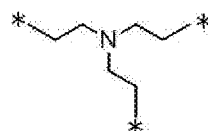
[0157] [化11]



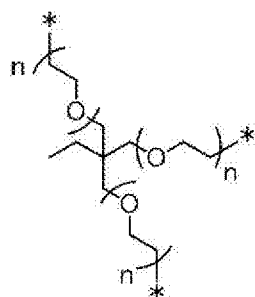
(X2-1)



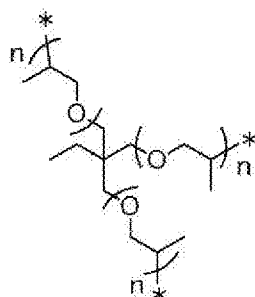
(X2-2)



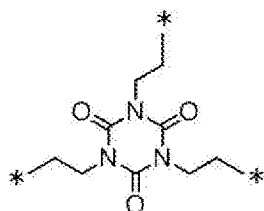
(X2-3)



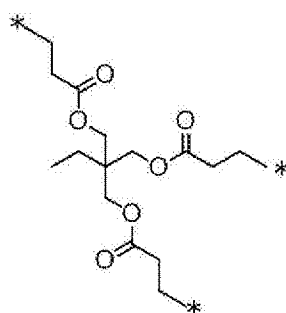
(X2-4)



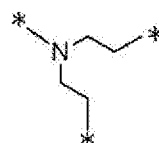
(X2-5)



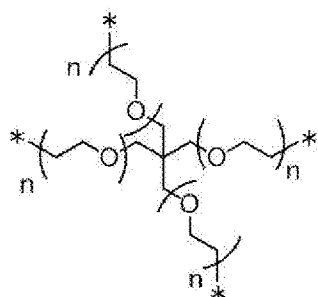
(X2-6)



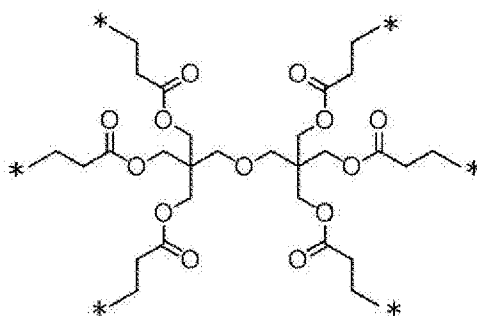
(X2-7)



(X2-8)



(X2-9)



(X2-10)

[0158] 式(X2-1)～式(X2-10)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 2 - 1) ～式 (X 2 - 1 0) 中、* は、結合位置を表す。

[0159] 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、ポリオキシアリケン構造を有する基、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。

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。

[0160] 式 (1 1 A) 及び式 (1 1 B) 中、R¹ ～ R⁶ としては、それぞれ独立に、基 (R - 1) ～基 (R - 20) が好ましい。

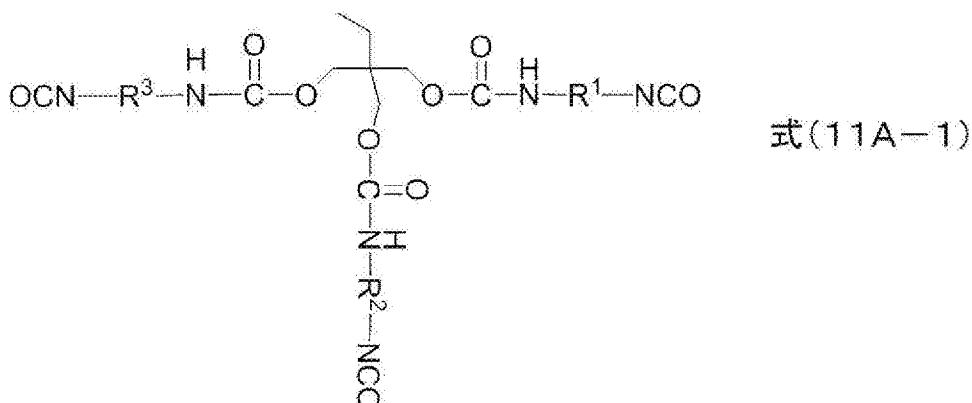
[0161] 式 (1 1 A) 及び式 (1 1 B) 中、R¹ ～ R⁶ としては、それぞれ独立に、基 (R - 1) ～基 (R - 20) が好ましい。

式 (1 1 A) 及び式 (1 1 B) 中、R¹ ～ R⁶ 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 (TMHDI) 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。

[0162] 一般式 (1 1 A) で表される化合物としては、下記式 (1 1 A - 1) で表される化合物であることが好ましい。

[0163]

[化12]



[0164] 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。

[0165] 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官能以上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。

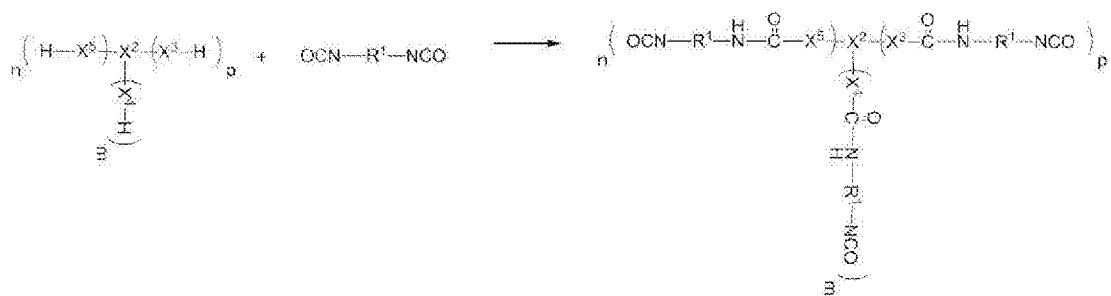
本明細書において、活性水素基とは、ヒドロキシ基、1級アミノ基、2級アミノ基、又はメルカプト基を意味する。

[0166] 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)。

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倍がより好ましく、0.8倍～2倍が更に好ましい。

[0167] ー合成スキーム1ー

[0168] [化13]

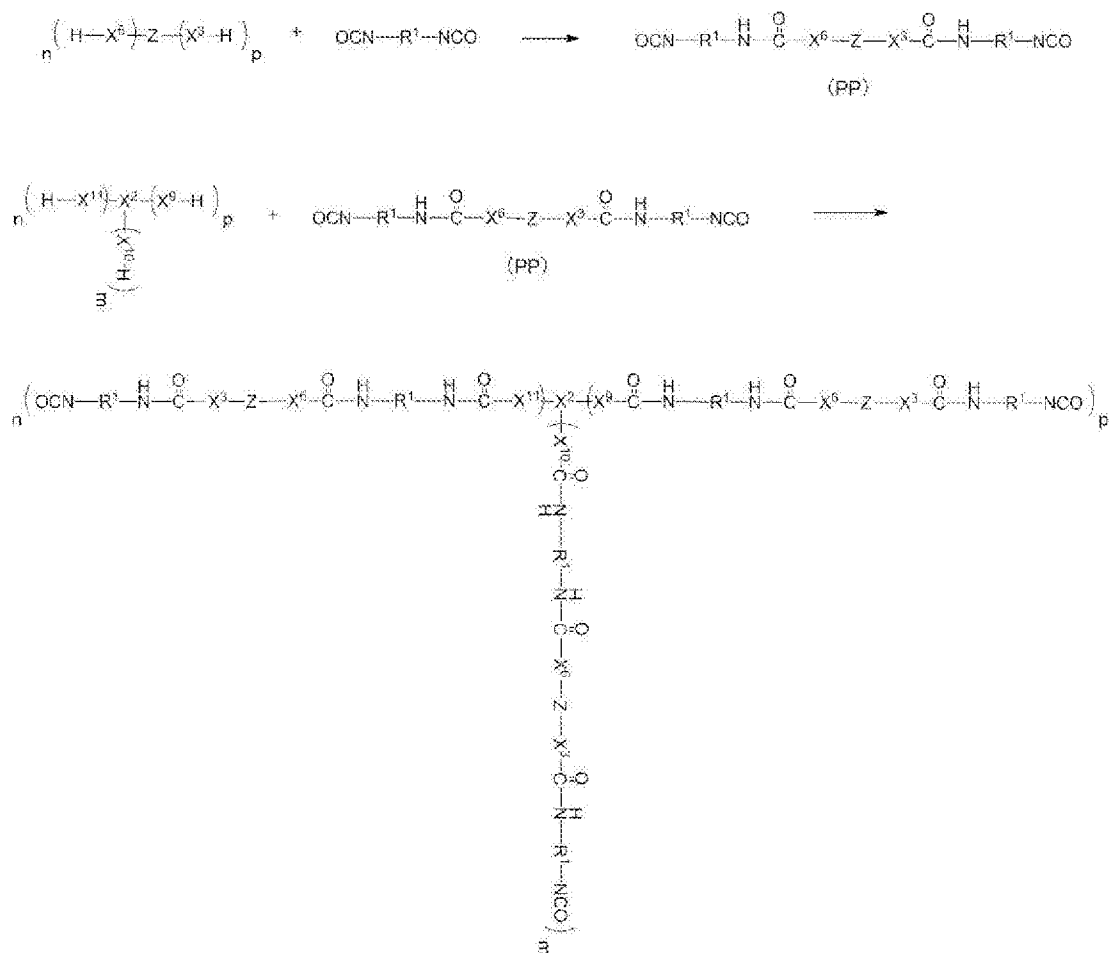


[0169] また、アダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物は、分子中に2つの活性水素基を有する化合物と2官能以上のイソシアネート化合物との付加物（プレポリマー；下記合成スキーム中「（PP）」）を合成後、このプレポリマーと分子中に3つ以上の活性水素基を有する化合物を反応させることにより得ることもできる（下記合成スキーム2）。

[0170] ー合成スキーム2ー

[0171]

[化14]



[0172] 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。

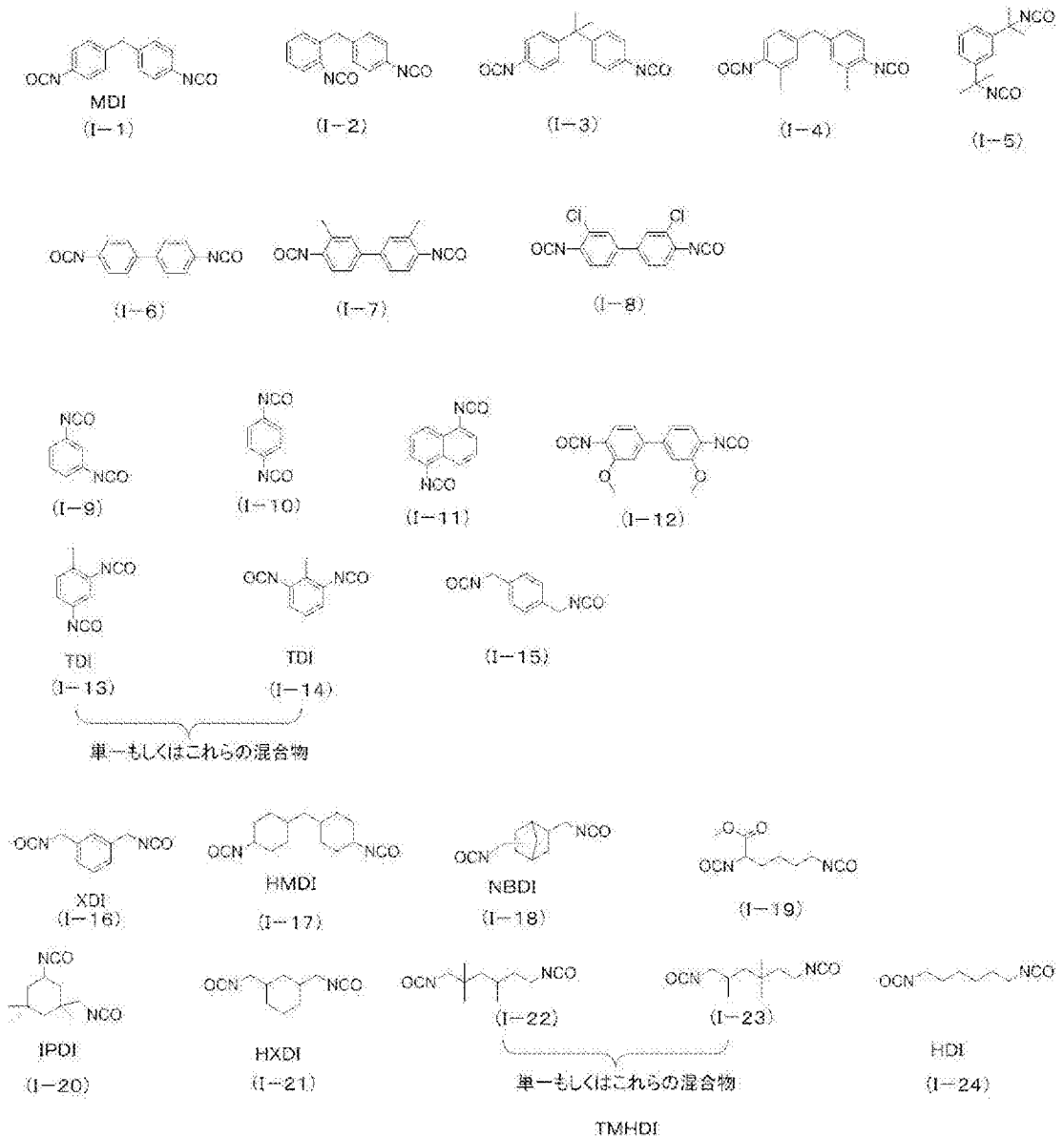
[0173] 2官能以上のイソシアネート化合物の具体例としては、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、2，4-トリレンジイソシアネート（TDI）、ナフタレン-1，4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネート（MDI）、3，3'-ジメトキシ-ビフェニルジイソシアネート、3，3'-ジメチルジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート（XDI）、p-キシリレンジイソシアネート、4-クロロキシリレン-1，3

ージイソシアネート、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 (HMDI)、ノルボルネンジイソシアネート (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-イソシアナト-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。

[0174]

[化15]



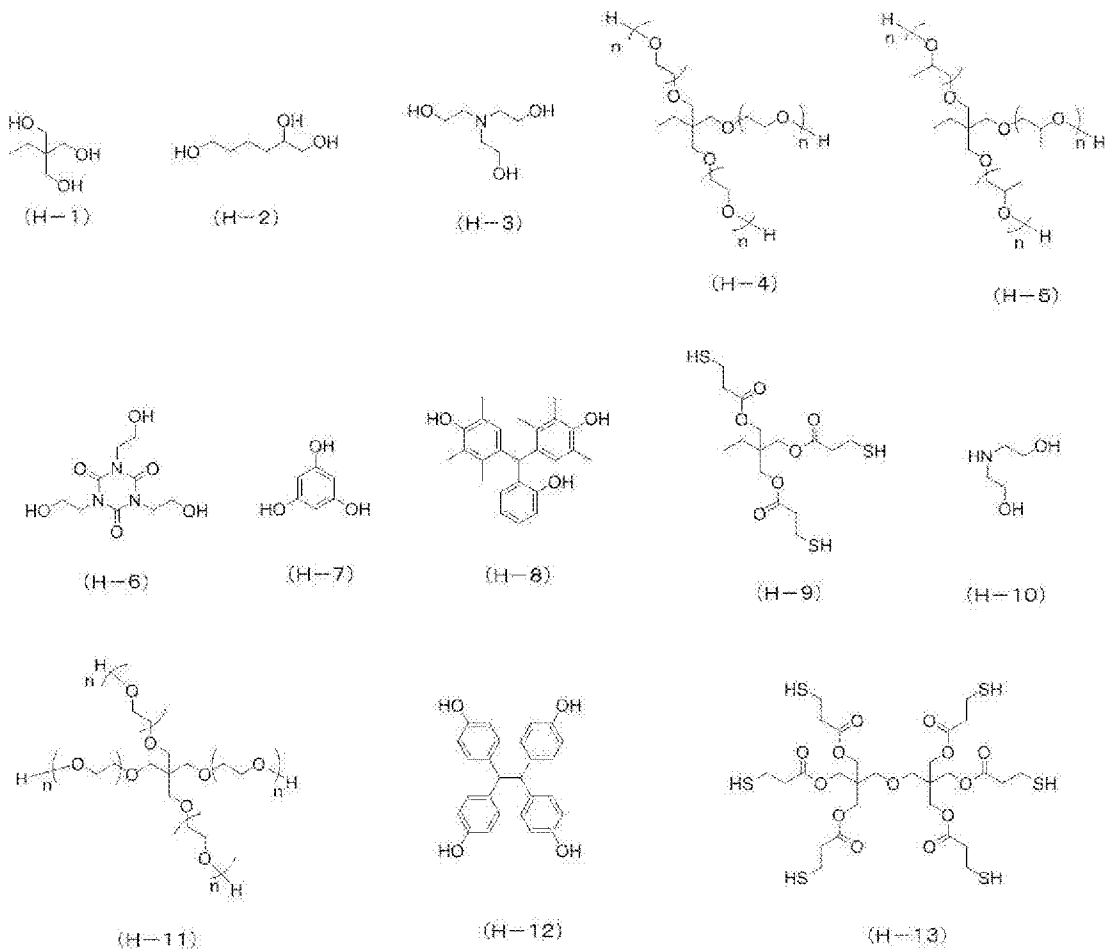
[0175] これらの2官能以上のイソシアネート化合物の中でも、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (TMHDI)、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン (HXDI)、*m*-キシリレンジイソシアネート (XDI)、及びジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート (HMDI) から選ばれる少なくとも1種のが好ましい。

[0176] 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。

[0177] 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、１～１００から選択される整数を表す。

[0178] [化16]



[0179] 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。

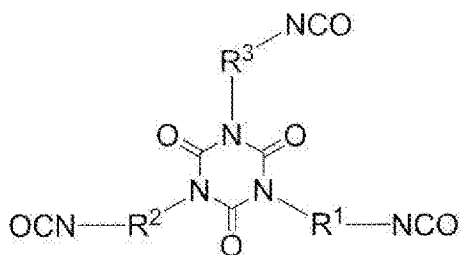
[0180] これらのアダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物の中でも、D-110、D-120N、D-140N、及びD-160N（三井化学株式会社製）から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0181] ービウレット型又はイソシアヌレート型ー

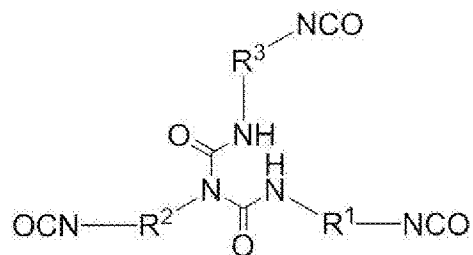
イソシアヌレート型の3官能以上のイソシアネート化合物は、下記式（11C）で表される化合物が好ましい。

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

[0182] [化17]



式(11C)



式(11D)

[0183] 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。

[0184] 式(11C)及び式(11D)中、 $R^1 \sim R^3$ 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。

[0185] 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-127、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。

[0186] 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-127(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。

[0187] (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次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、ウレタン結合を有する三次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次元架橋構造が形成される。

[0188] 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。

多官能チオールの具体例としては、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。

[0189] 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。

[0190] 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く、ウレア結合であることがより好ましい。

[0191] 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、カルボン酸基、カルボン酸基の塩、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、スルホン酸基、スルホン酸基の塩、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。上述のカルボン酸基の塩、スルホン酸基の塩、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もよい。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、カルボン酸基及びカルボン酸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。

[0192] 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。

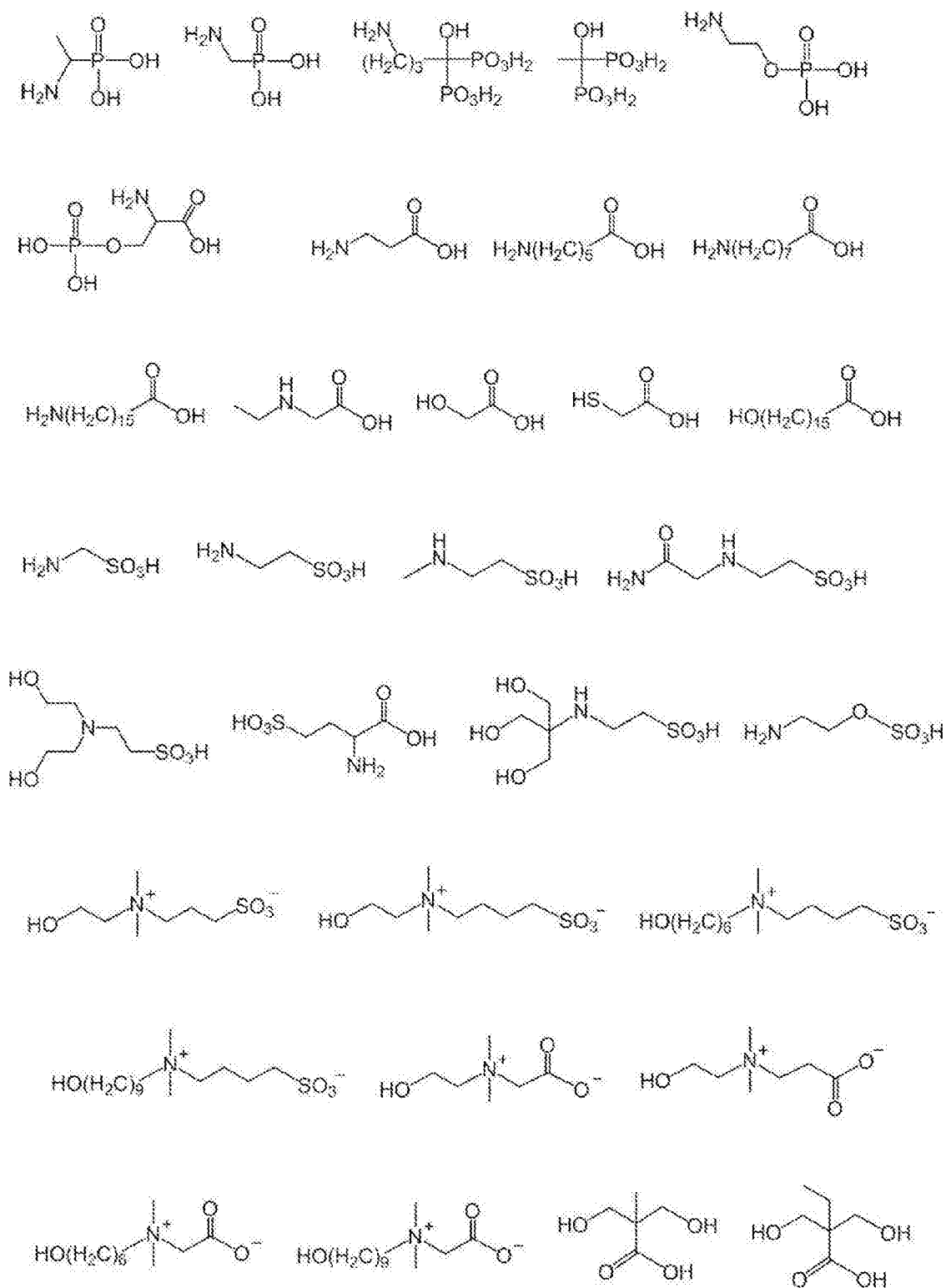
シェルへの親水性基の導入は、既述の3官能以上のイソシアネート化合物と、水又は2つ以上の活性水素基を有する化合物と、親水性基を有する化合物と、を反応させることによって行うことができる。

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。

[0193] ー親水性基を有する化合物ー

親水性基を有する化合物としては、 α -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、 α -アミノ酸以外にも、以下の具体例も挙げられる。

[0194] [化18]



[0195] 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。

[0196] 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、ポリシクロヘキシレンオキシド、ポリエチレンオキシドー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ー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ー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。

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。

[0197] ー親水性基を導入したイソシアネート化合物ー

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）シクロヘキサン（HDXDI）、m-キシリレンジイソシアネート（XDII）、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。
。

[0198] 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。

[0199] 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、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。

[0200] 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。

[0201] 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、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。

[0202] 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；

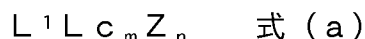
既述の3官能以上のイソシアネート化合物を製造する際に、まず、既述の2官能以上のイソシアネート化合物と重合性基導入用モノマーとを反応させて重合性基を導入したイソシアネート化合物を製造し、次いで、この重合性基を導入したイソシアネート化合物と、水又は既述の2つ以上の活性水素基を有する化合物と、を反応させる方法；

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。

[0203] 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。



[0204] 構造式(a)において、 L^1 は、 $m+n$ 価の連結基を表し、 m 及び n は、それぞれ独立に、1～100から選ばれる整数であり、 L^c は1価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価以上の脂肪族基、2価以上の芳香族基、2価以上の複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N<$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 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であることがとくに好ましい。

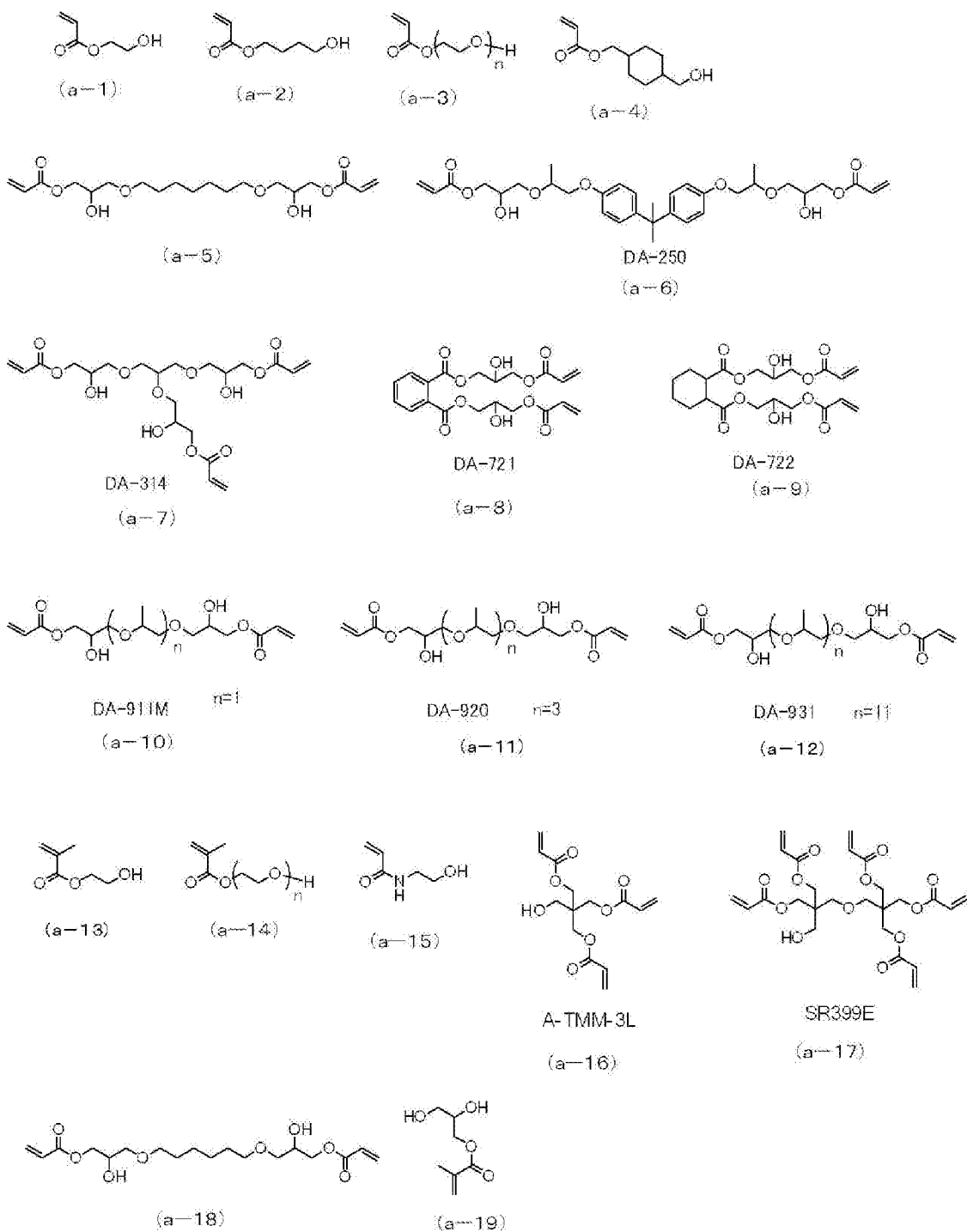
Lcで表される1価のエチレン性不飽和基としては、アリル基、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等を挙げることができる。

Zは、OH、SH、NH又はNH₂であることが好ましく、OH又はNH₂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。

[0205] 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から選らばれる整数を表す。

[0206]

[化19]



[0207] 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

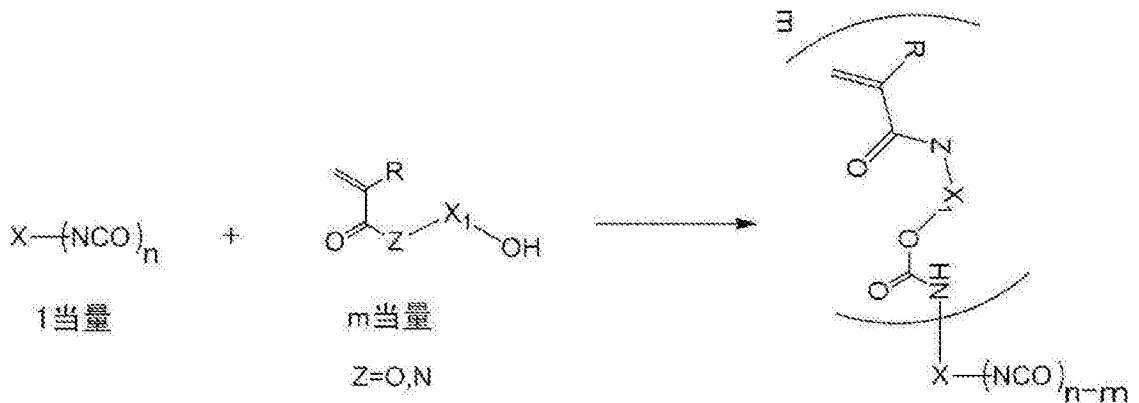
ーヒドロキシブチルアクリレート、1, 4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート（日本化成株式会社製）、ブレンマー（登録商標）AE-90U（ $n=2$ ）、AE-200（ $n=4, 5$ ）、AE-400（ $n=10$ ）、AP-150（ $n=3$ ）、AP-400（ $n=6$ ）、AP-550（ $n=9$ ）、AP-800（ $n=13$ ）（日油株式会社製）、DENACOL（登録商標）ACRYLATE DA-212、DA-250、DA-314、DA-721、DA-722、DA-911M、DA-920、DA-931（ナガセケムテックス株式会社製）等のアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（共栄社化学株式会社製）、ブレンマー（登録商標）PE-90（ $n=2$ ）、PE-200（ $n=4, 5$ ）、PE-350（ $n=8$ ）、PP-1000（ $N=4\sim6$ ）、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。

[0208] 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。

[0209] 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。

[0210] ー合成スキーム3ー

[0211] [化20]



[0212] 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。

[0213] 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。

[0214] ～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、インク組成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。

[0215] ～マイクロカプセルの形成～

マイクロカプセルの製造方法は、特に限定されるものではない。

マイクロカプセルの製造方法としては、既述のマイクロカプセルを得やすいという観点から、以下で説明する実施形態の製造方法が好ましい。

[0216] マイクロカプセルの製造方法の一つの実施形態では、3官能以上のイソシアネート化合物、重合性化合物、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、マイクロカプセルの水分散物を調製する調製工程を有することが好ましい。

調製工程において、油相にさらに光重合開始剤、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。

[0217] ー調製工程ー

調製工程は、3官能以上のイソシアネート化合物、重合性化合物、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、マイクロカプセルの水分散物を調製する工程であることが好ましい。

調製工程は、油相成分に更に光重合開始剤、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、既述のマイクロカプセルが形成される。

ここでは、油相成分として更に光重合開始剤、水相成分として親水性基を有する化合物を含む態様を説明する。

[0218] 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、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、水及び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、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。

[0219] 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。

また、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。

[0220] 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。

[0221] 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）。

[0222] 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。

[0223] 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。

[0224] 油相成分は、上述の成分以外に、必要に応じて、他の成分を含んでいてもよい。

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。

[0225] 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、他の成分を含んでいてもよい。

他の成分としては、例えば、後述の界面活性剤が挙げられる。

[0226] 前述の方法における、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重合性化合物の含有量は、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光重合開始剤の含有量は、上記固形分に対して、0.1質量%～25質量%が好ましく、0.5質量%～20質量%がより好ましく、0.5質量%～15質量%がさらに好ましい。

重合性化合物に対する光重合開始剤の比率は、質量基準で、0.5質量%～25質量%が好ましく、1質量%～20質量%がより好ましく、5質量%～10質量%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％～50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。

[0227] 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。

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、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。

[0228] 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。

[0229] 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。

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。

[0230] 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。

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。

[0231] 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、を含んでいてもよい。

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。

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。

[0232] 上述の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。）以外にも、例えば、以下（1）～（3）の方法によりマイクロカプセルの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、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、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3の実施形態の製造方法」ともいう。）、及び

(3) 3官能以上のイソシアネート化合物、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4の実施形態の製造方法」ともいう。）が挙げられる。

[0233] 第2～4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、重合性化合物、及び光重合開始剤を含むコアと、を有す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。

[0234] 第2及び第3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4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2及び第4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。

[0235] ーその他の工程ー

上記実施形態のマイクロカプセルの製造方法は、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、インク組成物に含有され得るその他の成分として後述のするものが含まれる。

[0236] (水)

インク組成物は、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、30質量%～99質量%であり、より好ましくは40質量%～95質量%であり、更に好ましくは50質量%～90質量%である。

[0237] (マイクロカプセルの外部に含有され得る光重合開始剤)

インク組成物は、マイクロカプセルの外部に光重合開始剤を含んでいてもよい。

インク組成物が、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、 $40\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 70\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）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。

[0238] 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、既述の光重合開始剤（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。

[0239] (マイクロカプセルの外部に含有され得る増感剤)

インク組成物は、マイクロカプセルの外部に増感剤を含んでいてもよい。

インク組成物が、マイクロカプセルの外部に増感剤を含んでいると、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。

[0240] マイクロカプセルの外部に含有され得る増感剤としては、既述の増感剤（即ち、マイクロカプセルに内包され得る増感剤）と同様のものが挙げられる。

[0241] (その他の添加剤)

インク組成物には、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。

[0242] ー界面活性剤ー

インク組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。なお、インク組成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。

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、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%以下であることが好ましい。

インク組成物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、インク組成物中の着色剤の凝集が抑制され、インク組成物の吐出性に優れる。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。

[0243] 界面活性剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、

スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミ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。

[0244] 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。

[0245] ー重合禁止剤ー

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、TEMPOL、クペロンAl、tris (N-nitroso-N-phenyl hydroxylamine) aluminum salt 等がより好ましい。

[0246] ー紫外線吸収剤ー

インク組成物には、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。

[0247] ー有機溶剤ー

インク組成物には、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ル、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール、2-メチルプロパンジオール等）。

・多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プ

ロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等)。

・アミン類 (例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンジアミン、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、γ-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)。

インク組成物全体に対し0.1質量%~5質量%の有機溶剤を添加することが好ましい。

[0248] ~インク組成物の好ましい物性~

インク組成物は、液温を25℃~50℃とした場合に、粘度が、3 mPa・s~15 mPa・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、インク組成物として、25℃における液の粘度が50 mPa・s以下であることが好ましい。液の粘度が上記の範

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、インク組成物の粘度は、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。

[0249] [基材]

基材としては、本開示のインクジェット記録方法による効果がより顕著に現れる観点から、非浸透性又は難浸透性の基材であることが好ましい。

基材としては、例えば、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）等が挙げられる。

中でも、基材としては、非吸収性基材を好適に使用することができる。非吸収性基材としては、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。

[0250] 本開示のインクジェット記録方法は、プラスチック基材以外の基材に対する画像記録に用いてもよい。

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。

[0251] ～吐出方法～

インクジェット記録方法において、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インク組成物A及びインク組成物Bの吐出を行うことができる。

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

インク供給系は、例えば、インク組成物A及びインク組成物Bを含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、ピエゾ型のインクジェットヘッドからなる。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、好ましくは1 pl～100 pl、より好ましくは8 pl～30 plのマルチサイズドットを、好ましくは320 dpi (dot per inch) × 320 dpi～4000 dpi × 4000 dpi (dot per inch)、より好ましくは400 dpi × 400 dpi～1600 dpi × 1600 dpi、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。

[0252] インク付与工程において、吐出されるインク組成物A及びインク組成物B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、インク組成物A及びインク組成物Bの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、インク組成物A及びインク組成物B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。

[0253] <照射工程>

以下、インクジェット記録方法における、照射工程について説明する。

インクジェット記録方法は、前述の基材に吐出されたインク組成物A及びインク組成物Bに光（活性エネルギー線）照射を行う照射工程を有する。

照射工程は、基材上に付与されたインク組成物A及びインク組成物B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。

インク組成物A及びインク組成物Bに活性エネルギー線を照射することで、インク組成物A及びインク組成物B中のマイクロカプセルの重合反応が進行し、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。

[0254] 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。

[0255] 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。

[0256] 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。

[0257] 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。

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

[0258] 照射工程においては、基材上に付与されたインク組成物A及びインク組成物B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。

[0259] 照射工程は、インク組成物A及びインク組成物Bに対して同じ条件で光照

射を行うことが好ましい。

「同じ条件で光照射を行う」とは、照射工程において、光源の種類、光量、及び照射速度などの条件を変えずに、インク組成物Aとインク組成物Bとに連続して光照射を行うことを指す。

同じ条件で光照射を行うことで、各インク組成物に合わせて光源を変更する必要がなく、インクジェット記録の生産性がより向上する。

[0260] <加熱乾燥工程>

インクジェット記録方法は、必要によりインク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インク組成物A及びインク組成物B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。

[0261] 吐出されたインク組成物A及びインク組成物Bに熱を加えて乾燥させ、定着する工程（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、熱オーブン、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、用いるインク組成物A及びインク組成物B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。

[0262] 加熱により定着されたインク組成物A及びインク組成物Bは、照射工程において活性エネルギー線を照射して光定着される。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

[0263] 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」ともいう。

[0264] [MC分散物の作製]

ー油相成分の作製ー

タケネートD-120N（3官能以上のイソシアネート化合物、固形分75質量%、三井化学株式会社）4.58g、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、酢酸エチル50質量%溶液、三井化学株式会社）6.9g、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、固形分35質量%）5.14g、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）3.5g、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）3.5g、IRGACURE（登録商標）819（光重合開始剤、BASF社、ビスアシルフォスフィンオキサイド）0.48gを、酢酸エチル20g中に溶解させて、油相成分を得た。

[0265] ーカルボキシ基を有するイソシアネート化合物の合成ー

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（DMPA）45g、イソホロンジイソシアネート（IPDI）223.72g、酢酸エチル（AcOEt）499.05gを加え、50℃に加熱し、そこにネオスタンU-600を0.7677g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）を得た。

[0266] ー水相成分ー

1質量%水酸化ナトリウム水溶液8.08gを蒸留水35gに溶解させて、水相成分を得た。

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。

[0267] 得られた乳化物を400rpm、45℃で攪拌し、蒸留水、酢酸エチルを留去した。さらに12時間～30時間攪拌を続け、固形分を25質量%に調整し、MC分散物を得た。

マイクロカプセルは、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、及び光重合開始剤を含むコアと、を有する。

ここで、マイクロカプセルに内包される光重合開始剤の含有量は、マイクロカプセルに内包される重合性化合物の含有量に対して、6.9質量%である。

[0268] <MC分散物がマイクロカプセルを含むことの確認>

上記にて得られたMC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MC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質量倍のテトラヒドロフラン（THF）を加えて混合し、MC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（80000rpm、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、MC分散物がマイクロカプセルを含むと判断した。

[0269] <マイクロカプセルの体積平均分散粒子径>

上記にて得られたマイクロカプセルの体積平均分散粒子径を光散乱法によって測定したところ、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。

[0270] <コアに光重合開始剤を含むことの確認>

上記にて得られたMC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。

上記のMC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社製の液体クロマトグラフィー装置「Waters 2695」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。

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。

$$[0271] \quad \text{光重合開始剤の内包率(質量\%)} = \left(\frac{\text{光重合開始剤の全量} - \text{光重合開始剤の遊離量}}{\text{光重合開始剤の全量}} \right) \times 100$$

[0272] その結果、マイクロカプセルにおいて、内包率が99質量%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。

[0273] <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MC分散物について、重合性化合物の内包率(質量%)

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。

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、マイクロカプセルにおいて、内包率が99質量%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。

[0274] [インク組成物の調製]

上記で作製したMC分散物を用いて下記表2のブラックインク（K1～K7）並びに下記表3のマゼンタインク（M1～M4）、シアンインク（C1～C3）、及びイエローインク（Y1～Y4）となるように各成分を混合して各色のインク組成物を調製した。

各色のインク組成物は、各成分を混合した後、スターラーで1時間攪拌し、孔径が1.5 μm のフィルター（PVDF 5 μm フィルター、Millex（登録商標）-SV、直径25mm、ミリポア社製）でろ過してインク組成物を調製した。

各色のインク組成物の吸光度ABS（360nm～390nm）は、インク組成物を超純水で2000倍に希釈した希釈液を石英セル（1cm×1cm）に入れ、対照セルには超純水を入れて測定した。測定は、分光光度計V-570（日本分光株式会社製）を用い、以下の条件にて行った。

—条件—

測定波長：360nm～390nm

測定間隔：1nmごと

[0275] ABSの平均値

上記で測定された360nm～390nmの吸光度を、下記数式（A）を用いて平均化することにより算出した。

下記表2及び表3に各色のインク組成物の吸光度ABSの平均値を示す。

[0276] [数2]

$$\text{ABS}(360-390) = \frac{\sum_{\lambda=360}^{390} \text{ABS}(\lambda)}{31} \quad \text{式(A)}$$

[0277] [表2]

	ブラックインク						
	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7
ブラック顔料液	17.9	11.4	21.4	17.9	17.9	17.9	17.9
MC分散物	56.8	38.0	63.2	43.2	67.2	32.0	52.0
プロピレングリコール	4.7	4.7	3.2	4.7	3.7	4.7	4.7
グリセリン	4.7	4.7	3.2	4.7	3.7	4.7	4.7
Capstone FS-31	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水	15.6	40.9	8.7	29.2	7.2	40.4	20.4
着色剤濃度(質量%)	2.5	1.6	3.0	2.5	2.5	2.5	2.5
MC濃度(質量%)	14.20	9.50	15.80	10.80	16.80	8.00	13.00
ABSの平均値	0.13	0.08	0.16	0.13	0.14	0.12	0.13

[0278] [表3]

	マゼンタインク				シアンインク			イエローインク			
	M1	M2	M3	M4	C1	C2	C3	Y1	Y2	Y3	Y4
マゼンタ顔料液	38.6	38.6	42.9	34.3	—	—	—	—	—	—	—
シアン顔料液	—	—	—	—	17.1	21.4	12.9	—	—	—	—
イエロー顔料液	—	—	—	—	—	—	—	22.5	26.3	18.8	22.5
MC分散物	31.6	32.0	34.0	28.0	39.6	47.2	34.0	47.2	50.0	38.0	32.0
プロピレングリコール	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
グリセリン	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
Capstone FS-31	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水	20.1	19.7	13.4	28.0	33.6	21.7	43.4	20.6	14.1	33.6	35.8
着色剤濃度(質量%)	5.4	5.4	6.0	4.8	2.4	3.0	1.8	3.6	4.2	3.0	3.6
MC濃度(質量%)	7.90	8.00	8.50	7.00	9.90	11.80	8.50	11.80	12.50	9.50	8.00
ABSの平均値	0.05	0.05	0.06	0.04	0.08	0.10	0.06	0.10	0.12	0.08	0.10

[0279] 表2及び表3における成分の詳細は、以下のとおりである。

・ブラック顔料分散液 … Pro jet Black APD1000 (商品名)、FUJIFILM Imaging Colorants社製、カーボンブラックの濃度14質量%

・イエロー顔料分散液 … Pro jet Yellow APD1000

(商品名)、FUJIFILM Imaging Colorants社製、
・ピグメント・イエロー74、モノアゾ顔料の濃度16質量%

・マゼンタ顔料分散液 … Pro jet Magenta APD1000 (商品名)、FUJIFILM Imaging Colorants社製、
・キナクリドン系顔料の濃度14質量%

・シアン顔料分散液 … Pro jet Cyan APD1000 (商品名)、FUJIFILM Imaging Colorants社製、
・銅フタロシアニン系顔料の濃度14質量%

・MC分散物 … マイクロカプセルの濃度25質量%

・Capstone FS-31 … フッ素系界面活性剤、DuPont社製、
・固形分25質量%

[0280] [実施例1～20、比較例1～5]

上記で調製した各色のインク組成物を用いて、実施例又は比較例のインクジェット記録方法により画像記録を行ない、評価した。詳細は以下のとおりである。

[0281] <画像記録及び評価>

各色のインク組成物を下記表4～表7に記載の組み合わせでインク組成物A (A液) 及びインク組成物B (B液) のインクセットとして用い、画像記録を行い、以下の評価を行った。結果を下記表4～表7に示す。

[0282] (評価用試料の作製)

下記表4～表7に記載の組み合わせのインク組成物A及びインク組成物Bをそれぞれ充填した貯蔵タンクにつながれている2つのインクジェットヘッド、及び光照射用UV-LED光源 (日亜化学工業 (株) 製、NC4U134 (商品名)、ピーク波長385nm) を備えたインクジェットプリンタを用いて、ポリ塩化ビニル基材 (エイブリィ・デニソン社製、AVERY 400 GLOSS WHITE PERMANENT (商品名)) 上にインク組成物A及びインク組成物Bを吐出した。

吐出の条件は、記録後の画像の解像度が1200dpi×900dpi (

dot per inch) となるように設定し、2つのヘッドから吐出を行い、図1に示す画像を記録した。図1の画像は、カラーブリード評価用の細線部1(設定幅: 1 mm、長さ: 10 cm)と耐摩耗性評価用のベタ画像部2を有している。また、図1中、Aはインク組成物Aで記録された部分であり、Bはインク組成物Bで記録された部分である。

画像記録した後0.1秒後に、UV-LED光源により、画像記録された部分に対して光照射を行い、光照射された部分の露光量が 10 mJ/cm^2 、 20 mJ/cm^2 、 30 mJ/cm^2 、又は 40 mJ/cm^2 となる評価用試料をそれぞれ作製した。

[0283] (1. カラーブリード)

上記の各露光量で光照射を行って作製した評価用試料において、形成された画像の細線部の幅を測定し、以下の評価基準でカラーブリードを評価した。なお、細線の幅の評価はインク組成物A及びインク組成物Bで形成された細線のうち、設定値1 mmとのずれが大きい方で評価を行った。ここで、細線の幅は、細線の任意の3点で測定した平均値である。

— 評価基準 —

A: $10 \text{ mJ/cm}^2 \sim 40 \text{ mJ/cm}^2$ の露光条件のうち、2つ以上の露光条件で幅が0.9 mm以上1.1 mm以下になり、かつ、インク組成物A及びインク組成物Bの細線の幅に差がない。

B: $10 \text{ mJ/cm}^2 \sim 40 \text{ mJ/cm}^2$ の露光条件のうち、いずれかの露光条件で幅が0.9 mm以上1.1 mm以下になる。

C: $10 \text{ mJ/cm}^2 \sim 40 \text{ mJ/cm}^2$ の露光量の全ての条件で幅が0.9 mm未満又は1.1 mmを超える。

[0284] (2. 耐摩耗性)

上記の各露光量で光照射を行って作製した評価用試料において、形成された画像のベタ画像部に対して、超純水で湿らせた綿を用いて、ベタ画像部のインク組成物Aで記録された部分とインク組成物Bで記録された部分との境界部分を跨ぐように、以下の条件で学振試験を実施し、以下の評価基準で耐

磨耗性を評価した。なお、評価はインク組成物Aで記録された部分及びインク組成物Bで記録された部分のうち、評価結果が劣る方の結果を採用した。また、下記評価基準の各露光条件において1及び2が1つでもあるものをB、各露光条件において3～5であるものをAとした。

－条件－

装置：AB-301 学振型摩擦堅牢度試験機、テスター産業（株）

試験荷重：200g

往復回数：3回、5回、10回、15回、20回

－評価基準－

5：往復回数20回でも画像が基材から剥がれなかった。

4：往復回数15回で画像が基材から剥がれた。

3：往復回数10回で画像が基材から剥がれた。

2：往復回数5回で画像が基材から剥がれた。

1：往復回数3回で画像が基材から剥がれた。

[0285] (3. 吐出性)

下記表4～表7に記載の組み合わせのインク組成物A及びインク組成物Bを、上記の評価用試料の作製と同様のインクジェットプリンタ、同様の吐出条件、並びに同様の基材を用い、図2に示す画像を基材に記録した。画像は図2の縦方向に基材を搬送し、横方向にヘッドをスキャンすることにより記録した。なお、露光量は 40 mJ/cm^2 とした。

図2の画像は、インク組成物A及びインク組成物Bで記録された正方形（ $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ）が交互に並んでいる画像であり、余白Xを有する。

余白Xは、2秒、3秒、4秒、5秒、又は6秒の休止時間（吐出が行われない時間）となるように長さを調整した。

記録後の画像を目視で観察し、以下の評価基準に従い吐出性を評価した。なお、下記評価基準の1及び2をB、3～5をAとした。

－評価基準－

5：余白Xが6秒相当の場合に画像の画質が悪化した。

4 : 余白Xが5秒相当の場合に画像の画質が悪化した。

3 : 余白Xが4秒相当の場合に画像の画質が悪化した。

2 : 余白Xが3秒相当の場合に画像の画質が悪化した。

1 : 余白Xが2秒相当の場合に画像の画質が悪化した。

[0286] (4. 発色)

下記表4～表7に記載の組み合わせのインク組成物A及びインク組成物Bを、上記の評価用試料の作製と同様のインクジェットプリンタ、同様の吐出条件、並びに同様の基材を用い、各インク組成物の2cm×2cmの画像を基材に記録した。なお、露光量は40mJ/cm²とした。

各インク組成物の画像の反射濃度（彩度）を測色計（SpectroEye、Xrite社）により測定した。

測定して得られたインク組成物Aの画像の反射濃度（彩度）、及びインク組成物Bの画像の反射濃度（彩度）を下記の評価基準に従い発色を評価した。なお、評価結果は点数が低い方を採用した。また、下記評価基準の1及び2をB、3～5をAとした。

—評価基準—

5 : シアンの彩度が60以上、マゼンタの彩度が75以上、イエローの彩度が90以上、又はブラックの濃度が2.0以上である。

4 : シアンの彩度が60未満58以上、マゼンタの彩度が75未満72.5以上、イエローの彩度が90未満85以上、又はブラックの濃度が2.0未満1.9以上である。

3 : シアンの彩度が58未満56以上、マゼンタの彩度が72.5未満70以上、イエローの彩度が85未満80以上、又はブラックの濃度が1.9未満1.8以上である。

2 : シアンの彩度が56未満54以上、マゼンタの彩度が70未満67.5以上、イエローの彩度が80未満75以上、又はブラックの濃度が1.8未満1.7以上である。

1 : シアンの彩度が54未満、マゼンタの彩度が67.5未満、イエロー

の彩度が75未満、又はブラックの濃度が1.7未満である。

[0287] [表4]

		実施例1		実施例2		実施例3		比較例1		実施例4		実施例5		実施例6	
インクセット		A液	B液	A液	B液	A液	B液	A液	B液	A液	B液	A液	B液	A液	B液
ABS _A 又はABS _B (360-390nm)		0.08	0.13	0.08	0.13	0.08	0.14	0.08	0.12	0.10	0.13	0.06	0.13	0.08	0.16
M _A 又はM _B (質量%)		9.90	14.20	9.90	10.80	9.90	16.80	9.90	8.00	11.80	14.20	8.50	14.20	9.90	15.80
(1+0.1×(ABS _B /ABS _A))×M _A		11.51		11.51		11.63		11.89		13.33		10.34		11.88	
(1+0.15×(ABS _B /ABS _A))×M _A		12.31	M _B =	12.31	M _B =	12.50	M _B =	12.13	M _B =	14.10	M _B =	11.26	M _B =	12.87	M _B =
(1+0.3×(ABS _B /ABS _A))×M _A		14.73	14.20	14.73	10.80	15.10	16.80	14.36	8.00	16.40	14.20	14.03	14.20	15.84	15.80
(1+0.4×(ABS _B /ABS _A))×M _A		16.34		16.34		16.83		15.84		17.94		15.87		17.82	
ABS _A , ABS _B , M _A , M _B の関係		式(4)		式(2)		式(3)		—		式(4)		式(3)		式(4)	
画質 評価	カラーブリード 10mJ/cm ²	1.0	1.1	1.0	1.4	1.0	1.0	1.0	1.4	1.1	1.1	1.0	1.1	1.0	1.1
	カラーブリード 20mJ/cm ²	1.0	1.1	1.0	1.3	1.0	1.0	1.0	1.4	1.1	1.1	1.0	1.1	1.0	1.1
	カラーブリード 30mJ/cm ²	1.0	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0	1.0	1.3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	カラーブリード 40mJ/cm ²	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	評価結果	A		B		A		C		A		A		A	
膜 評価	耐摩耗性 10mJ/cm ²	5		5		5		3		5		5		3	
	耐摩耗性 20mJ/cm ²	5		5		5		4		5		5		3	
	耐摩耗性 30mJ/cm ²	5		5		5		5		5		5		4	
	耐摩耗性 40mJ/cm ²	5		5		5		5		5		5		5	
	評価結果	A		A		A		A		A		A		A	
吐出性		5		5		3		5		5		5		3	
発色		A		A		A		A		A		A		A	
		5		5		5		5		5		3		5	
		A		A		A		A		A		A		A	

MA < MB 式(2)

(1+0.1×(ABS_B/ABS_A))×MA < MB < (1+0.4×(ABS_B/ABS_A))×MA 式(3)

(1+0.15×(ABS_B/ABS_A))×MA < MB < (1+0.3×(ABS_B/ABS_A))×MA 式(4)

なお、式(4)を満たす場合は、式(3)及び式(2)も満たす。式(3)を満たす場合は、式(2)も満たす。

表中の式(2)の記載は、式(2)のみを満たすことを示す。

画質評価における各実施例の数値は、細線の幅(単位:mm)を表す。

[0288] [表5]

		実施例7		実施例8		実施例9		比較例2		実施例10		実施例11	
インクセット		A液	B液	A液	B液	A液	B液	A液	B液	A液	B液	A液	B液
ABS _A 又はABS _B (360-390nm)		0.05	0.13	0.05	0.13	0.05	0.14	0.05	0.12	0.06	0.13	0.04	0.13
M _A 又はM _B (質量%)		7.90	14.20	7.90	10.80	7.90	16.80	8.00	8.00	8.50	14.20	7.00	14.20
(1+0.1×(ABS _B /ABS _A))×M _A		8.95		8.95		10.11		9.92		10.34		9.28	
(1+0.15×(ABS _B /ABS _A))×M _A		10.98	M _B =	10.98	M _B =	11.22	M _B =	10.59	M _B =	11.26	M _B =	10.41	M _B =
(1+0.3×(ABS _B /ABS _A))×M _A		14.06	14.20	14.06	10.80	14.54	16.80	13.76	8.00	14.03	14.20	13.83	14.20
(1+0.4×(ABS _B /ABS _A))×M _A		16.12		16.12		16.75		15.88		15.87		16.10	
ABS _A , ABS _B , M _A , M _B の関係		式(3)		式(3)		式(2)		—		式(3)		式(3)	
画質 評価	カラーブリード 10mJ/cm ²	1.0	1.1	1.0	1.4	1.0	1.0	1.0	1.5	1.2	1.1	1.0	1.1
	カラーブリード 20mJ/cm ²	1.0	1.1	1.0	1.3	1.0	1.0	1.0	1.4	1.1	1.1	1.0	1.1
	カラーブリード 30mJ/cm ²	1.0	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0	1.0	1.3	1.1	1.0	1.0	1.0
	カラーブリード 40mJ/cm ²	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.3	1.0	1.0	1.0	1.0
	評価結果	A		B		A		C		B		A	
膜 評価	耐摩耗性 10mJ/cm ²	5		5		5		3		5		5	
	耐摩耗性 20mJ/cm ²	5		5		5		4		5		5	
	耐摩耗性 30mJ/cm ²	5		5		5		5		5		5	
	耐摩耗性 40mJ/cm ²	5		5		5		5		5		5	
	評価結果	A		A		A		A		A		A	
吐出性		5		5		3		5		5		5	
発色		A		A		A		A		A		A	
		5		5		5		5		5		3	
		A		A		A		A		A		A	

MA < MB 式(2)

(1+0.1×(ABS_B/ABS_A))×MA < MB < (1+0.4×(ABS_B/ABS_A))×MA 式(3)

(1+0.15×(ABS_B/ABS_A))×MA < MB < (1+0.3×(ABS_B/ABS_A))×MA 式(4)

なお、式(4)を満たす場合は、式(3)及び式(2)も満たす。式(3)を満たす場合は、式(2)も満たす。

表中の式(2)の記載は、式(2)のみを満たすことを示す。

画質評価における各実施例の数値は、細線の幅(単位:mm)を表す。

[0289] [表6]

		実施例12		実施例13		実施例14		比較例3		実施例15		実施例16	
インクセット		A液	B液	A液	B液	A液	B液	A液	B液	A液	B液	A液	B液
		Y1	K1	Y1	K7	Y1	K5	Y1	K6	Y2	K1	Y3	K1
ABS ₂ 又はABS ₃ (360-390nm)		0.10	0.13	0.10	0.13	0.10	0.14	0.10	0.12	0.12	0.13	0.08	0.13
M _A 又はM _B (質量%)		11.80	14.20	11.80	13.00	11.80	16.80	11.80	8.00	12.50	14.20	9.50	14.20
$(1+0.1 \times (ABS_2/ABS_3)) \times M_A$		13.33		13.33		13.45		13.22		13.85		11.04	
$(1+0.15 \times (ABS_2/ABS_3)) \times M_A$		14.10	M _B =	14.10	M _B =	14.28	M _B =	13.82	M _B =	14.53	M _B =	11.82	M _B =
$(1+0.3 \times (ABS_2/ABS_3)) \times M_A$		16.40	14.20	16.40	13.00	16.76	16.80	16.05	9.00	16.58	14.20	14.13	14.20
$(1+0.4 \times (ABS_2/ABS_3)) \times M_A$		17.94		17.94		18.41		17.46		17.92		15.68	
ABS _A , ABS _B , M _A , M _B の関係		式(4)		式(2)		式(3)		—		式(3)		式(3)	
画質評価	カラーブリード 10mJ/cm ²	1.1	1.1	1.0	1.2	1.1	1.0	1.1	1.5	1.2	1.1	1.0	1.1
	カラーブリード 20mJ/cm ²	1.1	1.1	1.0	1.2	1.1	1.0	1.1	1.4	1.1	1.1	1.0	1.1
	カラーブリード 30mJ/cm ²	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.3	1.1	1.0	1.0	1.0
	カラーブリード 40mJ/cm ²	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.1	1.0	1.0	1.0
評価結果		A		B		A		C		B		A	
膜評価	耐摩耗性 10mJ/cm ²	5		5		5		3		5		5	
	耐摩耗性 20mJ/cm ²	5		5		5		4		5		5	
	耐摩耗性 30mJ/cm ²	5		5		5		5		5		5	
	耐摩耗性 40mJ/cm ²	5		5		5		5		5		5	
評価結果		A		A		A		A		A		A	
吐出性		5		5		3		5		5		5	
		A		A		A		A		A		A	
発色		5		5		5		5		5		3	
		A		A		A		A		A		A	

MA < MB 式(2)

 $(1+0.1 \times (ABS_2/ABS_3)) \times MA < MB < (1+0.4 \times (ABS_2/ABS_3)) \times MA$ 式(3) $(1+0.15 \times (ABS_2/ABS_3)) \times MA < MB < (1+0.3 \times (ABS_2/ABS_3)) \times MA$ 式(4)

なお、式(4)を満たす場合は、式(3)及び式(2)も満たす。式(3)を満たす場合は、式(2)も満たす。

表中の式(2)の記載は、式(2)のみを満たすことを示す。

画質評価における各実施例の数値は、細線の幅(単位:mm)を表す。

[0290] [表7]

		実施例17		実施例18		実施例19		比較例4		比較例5	
インクセット		A液	B液	A液	B液	A液	B液	A液	B液	A液	B液
		C1	Y1	M1	Y1	C1	Y1	C1	Y4	M2	Y4
ABS ₂ 又はABS ₃ (360-390nm)		0.08	0.10	0.05	0.10	0.05	0.08	0.08	0.10	0.05	0.10
M _A 又はM _B (質量%)		9.90	11.80	7.90	11.80	7.90	9.90	9.90	8.00	8.00	8.00
$(1+0.1 \times (ABS_2/ABS_3)) \times M_A$		11.14		9.48		9.16		11.14		9.80	
$(1+0.15 \times (ABS_2/ABS_3)) \times M_A$		11.76	M _B =	10.27	M _B =	9.80	M _B =	11.76	M _B =	10.40	M _B =
$(1+0.3 \times (ABS_2/ABS_3)) \times M_A$		13.61	11.80	12.54	11.80	11.69	9.90	13.61	8.00	12.80	8.00
$(1+0.4 \times (ABS_2/ABS_3)) \times M_A$		14.85		14.22		12.96		14.85		14.40	
ABS _A , ABS _B , M _A , M _B の関係		式(4)		式(4)		式(4)		—		—	
画質評価	カラーブリード 10mJ/cm ²	1.0	1.1	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.6	1.0	1.6
	カラーブリード 20mJ/cm ²	1.0	1.1	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	1.5
	カラーブリード 30mJ/cm ²	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.4	1.0	1.4
	カラーブリード 40mJ/cm ²	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.4	1.0	1.4
評価結果		A		A		A		C		C	
膜評価	耐摩耗性 10mJ/cm ²	5		5		5		3		3	
	耐摩耗性 20mJ/cm ²	5		5		5		4		4	
	耐摩耗性 30mJ/cm ²	5		5		5		5		5	
	耐摩耗性 40mJ/cm ²	5		5		5		5		5	
評価結果		A		A		A		A		A	
吐出性		5		5		5		5		5	
		A		A		A		A		A	
発色		5		5		5		5		5	
		A		A		A		A		A	

MA < MB 式(2)

 $(1+0.1 \times (ABS_2/ABS_3)) \times MA < MB < (1+0.4 \times (ABS_2/ABS_3)) \times MA$ 式(3) $(1+0.15 \times (ABS_2/ABS_3)) \times MA < MB < (1+0.3 \times (ABS_2/ABS_3)) \times MA$ 式(4)

なお、式(4)を満たす場合は、式(3)及び式(2)も満たす。式(3)を満たす場合は、式(2)も満たす。

表中の式(2)の記載は、式(2)のみを満たすことを示す。

画質評価における各実施例の数値は、細線の幅(単位:mm)を表す。

[0291] 表4～表7より、実施例においてカラーブリード、耐摩耗性、吐出性、及び発色の評価結果に優れることがわかる。このことから、実施例は、カラーブリードが抑制されたインクジェット記録方法であるといえる。

[0292] <4色での画像記録及び評価>

下記表8に記載の組み合わせの各色のインク組成物をそれぞれ充填した貯蔵タンクにつながれている4つのインクジェットヘッド、及び光照射用UV-LED光源（日亜化学工業（株）製、NC4U134（商品名）、ピーク波長385nm）を備えたインクジェットプリンタを用いて、ポリ塩化ビニル基材（エイブリィ・デニソン社製、AVERY 400 GLOSS WHITE PERMANENT（商品名））上に各色のインク組成物を吐出した。

吐出の条件は、記録後の画像の解像度が1200dpi×900dpi（dot per inch）となるように設定し、4つのヘッドから吐出を行い、図3に示す画像を記録した。図3の画像は、カラーブリード評価用の細線部11（設定幅：1mm、長さ：10cm）と耐摩耗性評価用のベタ画像部12を有している。

画像記録した後0.1秒後に、UV-LED光源により、画像記録された部分に対して光照射を行い、光照射された部分の露光量が10mJ/cm²、20mJ/cm²、30mJ/cm²、又は40mJ/cm²となる評価用試料をそれぞれ作製した。

[0293] 4色評価用試料について、上記の1. カラーブリード、2. 耐摩耗性、3. 吐出性、及び4. 発色の評価を実施した。評価結果を下記表8に示す。

なお、3. 吐出性は、図4に示す画像を基材上に記録して実施した。図4の画像は、シアン（C）、マゼンタ（M）、イエロー（Y）、及びブラック（K）のインク組成物で記録された正方形が順に並んでいる画像であり、余白Xを有する。余白Xは既述のとおりである。

[0294]

[表8]

		実施例20			
インクセット		M1	C1	Y1	K1
ABS(360-390nm)		0.05	0.08	0.10	0.13
M(質量%)		7.90	9.90	11.80	14.20
画質 評価	カラーブリード 10mJ/cm ²	1.0	1.0	1.1	1.1
	カラーブリード 20mJ/cm ²	1.0	1.0	1.1	1.1
	カラーブリード 30mJ/cm ²	1.0	1.0	1.0	1.0
	カラーブリード 40mJ/cm ²	1.0	1.0	1.0	1.0
	評価結果	A			
膜 評価	耐摩耗性 10mJ/cm ²	5			
	耐摩耗性 20mJ/cm ²	5			
	耐摩耗性 30mJ/cm ²	5			
	耐摩耗性 40mJ/cm ²	5			
	評価結果	A			
吐出性		5			
		A			
発色		5			
		A			

画質評価における各実施例の数値は、細線の幅(単位:mm)を表す。

[0295] 表8より、カラーブリード、耐摩耗性、吐出性、及び発色の評価結果に優れることがわかる。このことから、カラーブリードが抑制されたインクジェット記録方法であるといえる。

[0296] 2016年2月10日に出願された日本国特許出願2016-024174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な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。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも重合性化合物を内包するマイクロカプセル、水、着色剤、及び光重合開始剤を含むインク組成物A、並びに、少なくとも重合性化合物を内包するマイクロカプセル、水、着色剤、及び光重合開始剤を含むインク組成物Bを、基材に吐出する吐出工程と、

前記基材に吐出された前記インク組成物A及び前記インク組成物Bに光照射を行う照射工程と、を有し、

前記インク組成物Aの吸光度 ABS_A 及び前記インク組成物Bの吸光度 ABS_B が、下記式(1)を満たし、かつ、前記インク組成物Aに含まれる前記マイクロカプセルの濃度 M_A 及び前記インク組成物Bに含まれる前記マイクロカプセルの濃度 M_B が、下記式(2)を満たすインクジェット記録方法。

$$ABS_A < ABS_B \quad \text{式(1)}$$

$$M_A < M_B \quad \text{式(2)}$$

式(1)中、 ABS_A 及び ABS_B は、インク組成物A及びインク組成物Bのそれぞれの波長360nm～390nmにおける吸光度の平均値を表す。

式(2)中、 M_A 又は M_B は、インク組成物A又はインク組成物Bに含まれるマイクロカプセルの質量基準の濃度を表す。

[請求項2] 前記 ABS_A 、前記 ABS_B 、前記 M_A 、及び前記 M_B が、下記式(3)を満たす請求項1に記載のインクジェット記録方法。

$$(1 + 0.1 \times (ABS_B / ABS_A)) \times M_A < M_B < (1 + 0.4 \times (ABS_B / ABS_A)) \times M_A \quad \text{式(3)}$$

[請求項3] 前記 M_A が、7質量%以上14質量%以下であり、前記 M_B が、9質量%以上18質量%以下である請求項1又は請求項2に記載のイン

クジェット記録方法。

[請求項4] 前記照射工程は、前記インク組成物A及び前記インク組成物Bに対して同じ条件で前記光照射を行う請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

[請求項5] 前記インク組成物Aはインク組成物Aの全質量に対して4.0質量%～6.0質量%のキナクリドン系顔料を含み、前記インク組成物Bはインク組成物Bの全質量に対して1.5質量%～2.5質量%のカーボンブラックを含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

[請求項6] 前記インク組成物Aはインク組成物Aの全質量に対して1.7質量%～3.1質量%の銅フタロシアニン系顔料を含み、前記インク組成物Bはインク組成物Bの全質量に対して1.5質量%～2.5質量%のカーボンブラックを含む請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

[請求項7] 前記インク組成物Aはインク組成物Aの全質量に対して3.0質量%～4.4質量%のモノアゾ系顔料を含み、前記インク組成物Bはインク組成物Bの全質量に対して1.5質量%～2.5質量%のカーボンブラックを含む請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

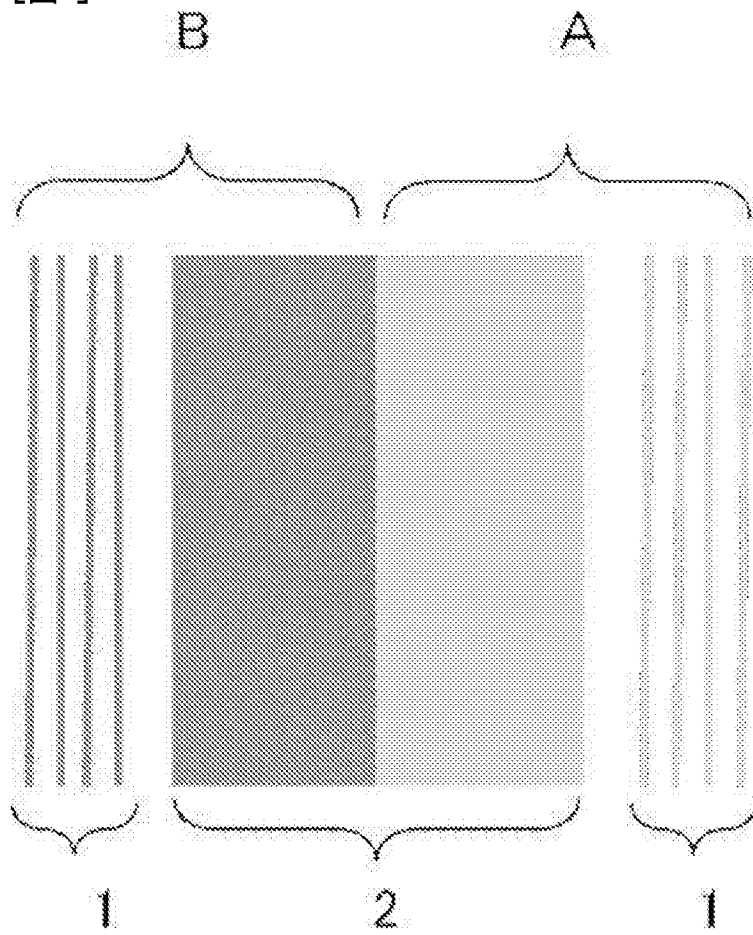
[請求項8] 前記インク組成物A及び前記インク組成物Bに含まれる前記マイクロカプセルは、いずれも光重合開始剤を内包する請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

[請求項9] 前記インク組成物A及び前記インク組成物Bに含まれる前記マイクロカプセルに内包される前記光重合開始剤の含有量は、いずれも前記マイクロカプセルに内包される重合性化合物の含有量に対して、5質量%～10質量%である請求項8に記載のインクジェット記録方法。

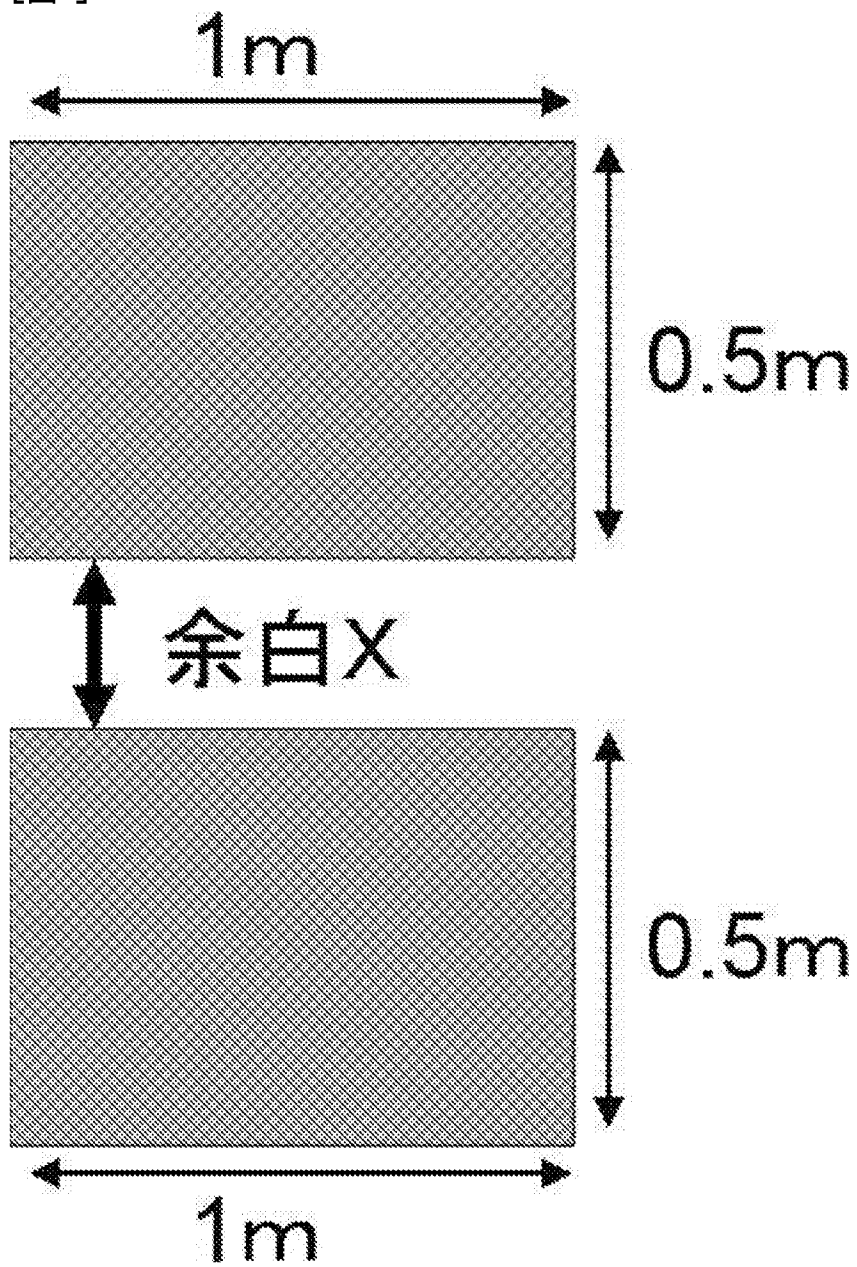
[請求項10] 前記光重合開始剤は、ビスアシルフォスフィンオキサイドを含む請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

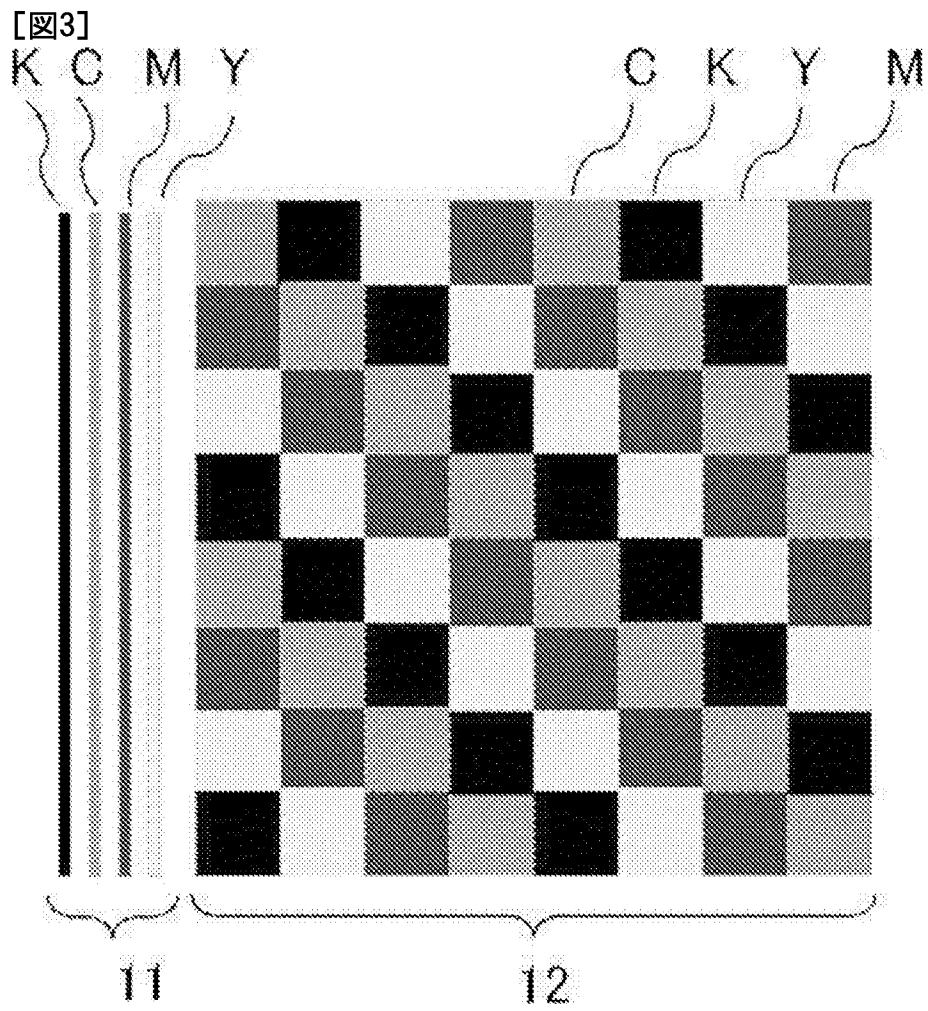
[請求項11] 前記インク組成物 A 及び前記インク組成物 B に含まれるマイクロカプセルが、同一のマイクロカプセルである請求項 1 ～請求項 10 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

[図1]

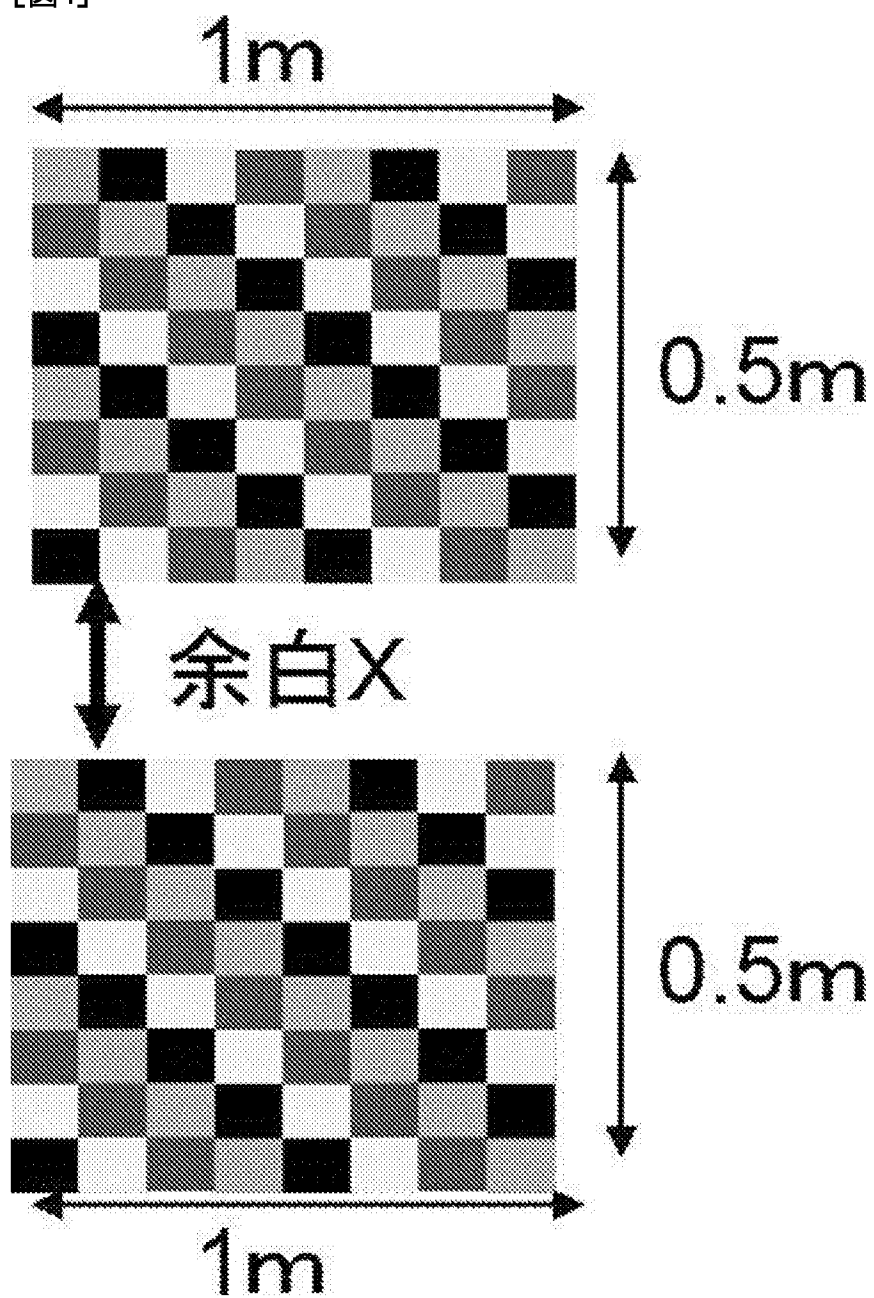


[図2]





[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i, C09D11/324(2014.01)i, C09D11/40(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41M5/00, B41J2/01, C09D11/322, C09D11/324, C09D11/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2015/158748 A1 (AGFA GRAPHICS NV), 22 October 2015 (22.10.2015), paragraphs [0067], [0115], [0179], [0190]; examples 1 to 4; claim 1 & US 2017/0022379 A1 & AU 2015248846 A & AU 2015248850 A & AU 2015248843 A & AU 2015248937 A & AU 2015248947 A & KR 10-2016-0134776 A & KR 10-2016-0135274 A & KR 10-2016-0135290 A	1, 3-11 2
X A	JP 2014-5421 A (Seiko Epson Corp.), 16 January 2014 (16.01.2014), paragraphs [0100] to [0129], [0157] to [0179], [0202] to [0216]; examples 1 to 8; fig. 1 & US 2014/0002556 A1 paragraphs [0114] to [0146], [0174] to [0196], [0219] to [0233]; examples 1 to 8; fig. 1	1, 3-11 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 February 2017 (27.02.17)

Date of mailing of the international search report
07 March 2017 (07.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003853

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-229283 A (Fujifilm Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010), tables 2 to 13 (Family: none)	2
A	JP 2008-162055 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 17 July 2008 (17.07.2008), tables 1 to 2 (Family: none)	2
A	JP 2014-227523 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 08 December 2014 (08.12.2014), examples 1 to 9 & US 2014/0347427 A1 examples 1 to 9 & CN 104177923 A	2
A	JP 2011-46115 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), examples 1 to 7 (Family: none)	2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i, C09D11/324(2014.01)i, C09D11/40(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41M5/00, B41J2/01, C09D11/322, C09D11/324, C09D11/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2015/158748 A1 (AGFA GRAPHICS NV) 2015.10.22, [0067], [0115], [0179], [0190], 実施例 1-4, 請求項 1 & US 2017/0022379 A1 & AU 2015248846 A & AU 2015248850 A & AU 2015248843 A & AU 2015248937 A & AU 2015248947 A & KR 10-2016-0134776 A & KR 10-2016-0135274 A & KR 10-2016-0135290 A	1, 3-11 2

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

27.02.2017

国際調査報告の発送日

07.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 由紀

2H

6203

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2014-5421 A (セイコーエプソン株式会社) 2014.01.16, [0100]-[0129], [0157]-[0179], [0202]-[0216], 実施 例 1-8, 図 1 & US 2014/0002556 A1, [0114]-[0146], [0174]-[0196], [0219]-[0233], 実施例 1-8, 図 1	1, 3-11 2
A	JP 2010-229283 A (富士フイルム株式会社) 2010.10.14, 表 2-13 (ファミリーなし)	2
A	JP 2008-162055 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008.07.17, 表 1-2 (ファミリーなし)	2
A	JP 2014-227523 A (富士ゼロックス株式会社) 2014.12.08, 実施例 1-9 & US 2014/0347427 A1, 実施例 1-9 & CN 104177923 A	2
A	JP 2011-46115 A (富士ゼロックス株式会社) 2011.03.10, 実施例 1-7 (ファミリーなし)	2