



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110475830 B

(45) 授权公告日 2022.03.25

(21) 申请号 201880023221.7

(22) 申请日 2018.03.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110475830 A

(43) 申请公布日 2019.11.19

(30) 优先权数据
2017-074056 2017.04.03 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.09.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/012226 2018.03.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/186224 JA 2018.10.11

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 小山一郎 佐藤宪晃 铃木昭太

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 周欣

(51) Int.Cl.
C09D 11/38 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103459522 A, 2013.12.18
CN 105462360 A, 2016.04.06
CN 103555252 A, 2014.02.05

审查员 肖文霞

权利要求书2页 说明书48页

(54) 发明名称

油墨组合物及其制造方法、以及图像形成方法

(57) 摘要

本发明提供一种油墨组合物及其制造方法、以及图像形成方法,所述油墨组合物含有水和粒子,所述粒子包含具有氨基甲酸酯键和/或脲键的聚合物并具有聚合性基团,而且,所述油墨组合物含有作为选自由醌化合物、亚硝基化合物及N-氧基化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂(A1)与作为选自由酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂(A2)的组合、或者作为选自由相对于25℃的水的溶解度为1.0g/100mL以上的酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂(B1)与作为选自由相对于25℃的水的溶解度小于1.0g/100mL的酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂(B2)的组合。

1. 一种油墨组合物,其含有水和粒子,

所述粒子包含具有氨基甲酸酯键及脲键中的至少一者的聚合物、并具有聚合性基团,而且,

所述油墨组合物含有下述组合,所述组合是:

作为选自由醌化合物、亚硝基化合物及N-氧基化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂A1与作为选自由酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂A2的组合、或者

作为选自由相对于25℃的水的溶解度为1.0g/100mL以上的酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂B1与作为选自由相对于25℃的水的溶解度小于1.0g/100mL的酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂B2的组合,

在含有所述阻聚剂A1与所述阻聚剂A2的组合的情况下,所述阻聚剂A2相对于所述阻聚剂A1的含有质量比为10~100,

在含有所述阻聚剂B1与所述阻聚剂B2的组合的情况下,所述阻聚剂B2相对于所述阻聚剂B1的含有质量比为10~100。

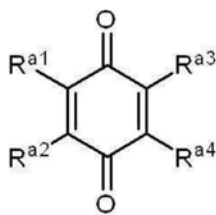
2. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中,

所述阻聚剂A1是选自由下述化合物A1-1、下述化合物A1-2、下述化合物A1-2的盐、以及下述化合物A1-3构成的组中的至少一种,

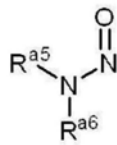
所述阻聚剂A2是选自由下述化合物A2-1构成的组中的至少一种,

所述阻聚剂B1是选自由下述化合物B1-1构成的组中的至少一种,

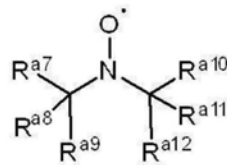
所述阻聚剂B2是选择由下述化合物B2-1构成的组中的至少一种,



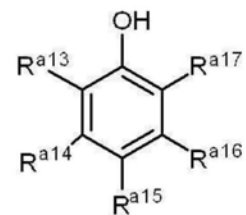
(A1-1)



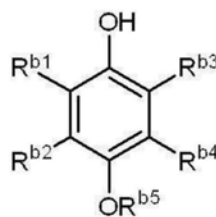
(A1-2)



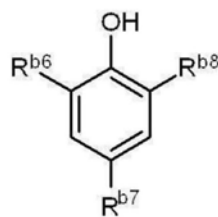
(A1-3)



(A2-1)



(B1-1)



(B2-1)

化合物A1-1、化合物A1-2、化合物A1-3及化合物A2-1中, $R^{a1} \sim R^{a17}$ 分别独立地表示氢原子、氯原子、羟基、也可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷基、也可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷氧基、或碳原子数6~12的芳基;

化合物A1-1中, R^{a1} 及 R^{a2} 也可以相互键合而形成环, R^{a3} 及 R^{a4} 也可以相互键合而形成环;

化合物A1-2中, R^{a5} 及 R^{a6} 也可以相互键合而形成环;

化合物A1-3中, R^{a7} 、 R^{a8} 或 R^{a9} 与 R^{a10} 、 R^{a11} 或 R^{a12} 也可以相互键合而形成环;

化合物A2-1中, R^{a13} 及 R^{a14} 也可以相互键合而形成环, R^{a14} 及 R^{a15} 也可以相互键合而形成环, R^{a15} 及 R^{a16} 也可以相互键合而形成环, R^{a16} 及 R^{a17} 也可以相互键合而形成环;

化合物B1-1及化合物B2-1中, $R^{b1} \sim R^{b4}$ 及 $R^{b6} \sim R^{b8}$ 分别独立地表示氢原子、羟基、碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烷氧基、或碳原子数6~12的芳基;

化合物B1-1中, R^{b5} 表示氢原子、碳原子数1~6的烷基、或碳原子数6~12的芳基;

化合物B1-1中, R^{b1} 及 R^{b2} 也可以相互键合而形成环, R^{b3} 及 R^{b4} 也可以相互键合而形成环, R^{b4} 及 R^{b5} 也可以相互键合而形成环, R^{b2} 及 R^{b5} 也可以相互键合而形成环。

3. 根据权利要求1所述的油墨组合物,其中,

所述油墨组合物含有所述阻聚剂A1与所述阻聚剂A2的组合。

4. 根据权利要求3所述的油墨组合物,其中,

满足所述阻聚剂A1相对于25℃的水的溶解度为1.0g/100mL以上及所述阻聚剂A2相对于25℃的水的溶解度小于1.0g/100mL中的至少一者。

5. 根据权利要求3或权利要求4所述的油墨组合物,其中,

所述阻聚剂A1是选自由对苯醌及4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基构成的组中的至少一种,

所述阻聚剂A2是选自由氢醌、对甲氧基苯酚、及3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯构成的组中的至少一种。

6. 一种油墨组合物的制造方法,其是制造权利要求1~权利要求5中任一项所述的油墨组合物的方法,其中,该方法具有通过混合以下的油相成分与含有水的水相成分并使其乳化而形成所述粒子的工序:

所述油相成分是:

包含有机溶剂、所述聚合物、所述阻聚剂A1、所述阻聚剂A2及聚合性化合物的油相成分、

包含有机溶剂、三官能以上的异氰酸酯化合物、所述阻聚剂A1、所述阻聚剂A2及聚合性化合物的油相成分、

包含有机溶剂、所述聚合物、所述阻聚剂B1、所述阻聚剂B2及聚合性化合物的油相成分、或者

包含有机溶剂、三官能以上的异氰酸酯化合物、所述阻聚剂B1、所述阻聚剂B2及聚合性化合物的油相成分。

7. 一种图像形成方法,其包括:

将权利要求1~权利要求5中任一项所述的油墨组合物赋予到基材上的工序;以及使赋予到所述基材上的油墨组合物固化的工序。

油墨组合物及其制造方法、以及图像形成方法

技术领域

[0001] 本公开涉及一种油墨组合物及其制造方法、以及图像形成方法。

背景技术

[0002] 一直以来,已知有包含具有氨基甲酸酯键和/或脲键的聚合物及水、而且具有光固化性的组合物。

[0003] 例如,公开有包含至少一种光聚合引发剂和由壳构成的胶囊、且核包含UV固化性化合物的水性UV喷墨油墨,该壳由包围核的交联聚合物构成(例如,参见国际公开第2015/158748号)。在国际公开第2015/158748号的段落0081中记载有,壳优选由聚氨酯、聚脲或这些的组合构成。

[0004] 另外,作为能够获得被抑制了光泽的涂膜外观的水性消光涂料,公开有如下水性消光涂料:在水系介质中分散有(A)没有聚合性不饱和基团的聚氨酯树脂、(B)具有聚合性不饱和基团、且没有氨基甲酸酯键的聚合性化合物、(C)粒状填充材料、以及有时(D)具有聚合性不饱和基团的聚氨酯树脂,相对于(A)没有聚合性不饱和基团的聚氨酯树脂、(B)聚合性化合物、以及(D)具有聚合性不饱和基团的聚氨酯树脂的总质量,(B)聚合性化合物的含有率为5~70质量%,而且(C)粒状填充材料的含有率为4~30质量%(例如,参见日本特开2016-204465号公报)。

[0005] 另外,公开有如下技术:关于在印刷油墨中使用含有被聚氨酯(A)至少局部包围的颜料(B)及进一步含有至少一种聚合抑制剂(C)的水性分散液,此时,聚氨酯(A)是使(a)每一分子平均含有1~10个脲基甲酸酯基团及平均含有1~10个C-C键的二异氰酸酯或聚异氰酸酯15~70质量%、及有时(b)其他二异氰酸酯或聚异氰酸酯0~60质量%、以及(c)具有能够与异氰酸酯发生反应的至少两个基团的化合物5~50质量%发生反应而得到的,此时,质量%的比例是相对于全部聚氨酯(A)而言的(例如,参见日本特表2011-530634号公报)。

发明内容

[0006] 发明要解决的技术课题

[0007] 在国际公开第2015/158748号、日本特开2016-204465号公报及日本特表2011-530634号公报所记载的组合物(例如喷墨油墨)、以及使用这些组合物而形成的膜(例如图像)中,有时含有包含聚合物的粒子,该聚合物具有氨基甲酸酯键和/或脲键。

[0008] 在形成含有上述粒子的膜的情况下,有时要求进一步提高所形成的膜的光泽性。

[0009] 本公开的目的在于提供一种能够形成光泽性优异的图像的油墨组合物及其制造方法、以及使用该油墨组合物的图像形成方法。

[0010] 用于解决技术课题的手段

[0011] 用于解决上述课题的具体方案包括以下方式。

[0012] <1>一种油墨组合物,其中,该油墨组合物

[0013] 含有水和粒子,所述粒子包含具有氨基甲酸酯键及脲键中的至少一者的聚合物并

具有聚合性基团,而且,

[0014] 含有作为选自由醌化合物、亚硝基化合物及N-氧基化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂A1与作为选自由酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂A2的组合、或者作为选自由相对于25℃的水的溶解度为1.0g/100mL以上的酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂B1与作为选自由相对于25℃的水的溶解度小于1.0g/100mL的酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂B2的组合。

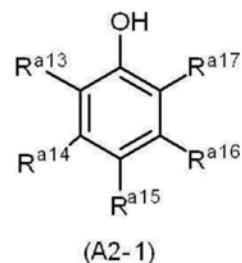
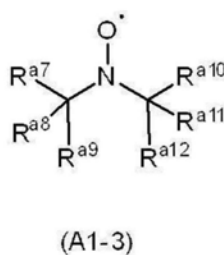
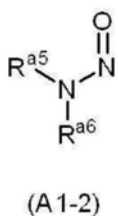
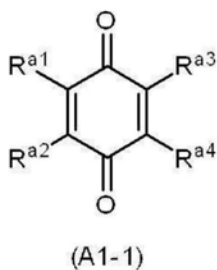
[0015] <2>根据<1>所述的油墨组合物,其中,阻聚剂A1是选自由下述化合物(A1-1)、下述化合物(A1-2)、下述化合物(A1-2)的盐、以及下述化合物(A1-3)构成的组中的至少一种,

[0016] 阻聚剂A2是选自由下述化合物(A2-1)构成的组中的至少一种,

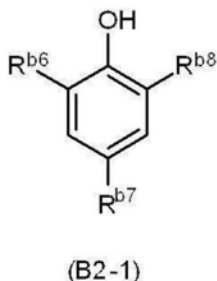
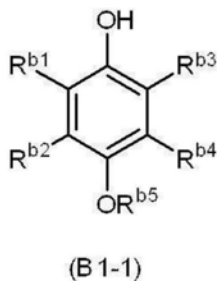
[0017] 阻聚剂B1是选自由下述化合物(B1-1)构成的组中的至少一种,

[0018] 阻聚剂B2是选择由下述化合物(B2-1)构成的组中的至少一种。

[0019] [化学式1]



[0020]



[0021] 化合物(A1-1)、化合物(A1-2)、化合物(A1-3)及化合物(A2-1)中, $R^{a1} \sim R^{a17}$ 分别独立地表示氢原子、氯原子、羟基、也可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷基、也可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷氧基、或碳原子数6~12的芳基。

[0022] 化合物(A1-1)中, R^{a1} 及 R^{a2} 也可以相互键合而形成环, R^{a3} 及 R^{a4} 也可以相互键合而形成环。

[0023] 化合物(A1-2)中, R^{a5} 及 R^{a6} 也可以相互键合而形成环。

[0024] 化合物(A1-3)中, R^{a7} 、 R^{a8} 或 R^{a9} 与 R^{a10} 、 R^{a11} 或 R^{a12} 也可以相互键合而形成环。

[0025] 化合物(A2-1)中, R^{a13} 及 R^{a14} 也可以相互键合而形成环, R^{a14} 及 R^{a15} 也可以相互键合而形成环, R^{a15} 及 R^{a16} 也可以相互键合而形成环, R^{a16} 及 R^{a17} 也可以相互键合而形成环。

[0026] 化合物(B1-1)及化合物(B2-1)中, $R^{b1} \sim R^{b4}$ 及 $R^{b6} \sim R^{b8}$ 分别独立地表示氢原子、羟基、碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烷氧基、或碳原子数6~12的芳基。

[0027] 化合物(B1-1)中, R^{b5} 表示氢原子、碳原子数1~6的烷基、或碳原子数6~12的芳基。

[0028] 化合物(B1-1)中, R^{b1} 及 R^{b2} 也可以相互键合而形成环, R^{b3} 及 R^{b4} 也可以相互键合而形成环, R^{b4} 及 R^{b5} 也可以相互键合而形成环, R^{b2} 及 R^{b5} 也可以相互键合而形成环。

[0029] <3>根据<1>或<2>所述的油墨组合物,其中,

[0030] 在含有阻聚剂A1与阻聚剂A2的组合的情况下,阻聚剂A2相对于阻聚剂A1的含有质量比为10~100,

[0031] 在含有阻聚剂B1与阻聚剂B2的组合的情况下,阻聚剂B2相对于阻聚剂B1的含有质量比为10~100。

[0032] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的油墨组合物,其中,

[0033] 含有阻聚剂A1与阻聚剂A2的组合。

[0034] <5>根据<4>所述的油墨组合物,其中,

[0035] 满足阻聚剂A1相对于25℃的水的溶解度为1.0g/100mL以上及阻聚剂A2相对于25℃的水的溶解度小于1.0g/100mL中的至少一者。

[0036] <6>根据<4>或<5>所述的油墨组合物,其中,

[0037] 阻聚剂A1是选自由对苯醌及4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基构成的组中的至少一种,

[0038] 阻聚剂A2是选自由氢醌、对甲氧基苯酚、及3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯构成的组中的至少一种。

[0039] <7>一种油墨组合物的制造方法,其制造<1>~<6>中任一项所述的油墨组合物,其中,该方法具有通过混合以下油相成分与含有水的水相成分并使其乳化而形成粒子的工序:

[0040] 包含有机溶剂、聚合物、阻聚剂A1、阻聚剂A2及聚合性化合物的油相成分、

[0041] 包含有机溶剂、三官能以上的异氰酸酯化合物、阻聚剂A1、阻聚剂A2及聚合性化合物的油相成分、

[0042] 包含有机溶剂、聚合物、阻聚剂B1、阻聚剂B2及聚合性化合物的油相成分、或者

[0043] 包含有机溶剂、三官能以上的异氰酸酯化合物、阻聚剂B1、阻聚剂B2及聚合性化合物的油相成分。

[0044] <8>一种图像形成方法,其包括:

[0045] 将<1>~<6>中任一项所述的油墨组合物赋予到基材上的工序;以及

[0046] 使赋予到基材上的油墨组合物固化的工序。

[0047] 发明效果

[0048] 根据本公开,提供一种能够形成光泽性优异的图像的油墨组合物及其制造方法、以及使用该油墨组合物的图像形成方法。

具体实施方式

[0049] 在本说明书中,用“~”表示的数值范围是指包含“~”的前后记载的数值分别作为最小值及最大值的范围。

[0050] 在本说明书中,对于组合物中的各成分的量,在组合物中存在多种相当于各成分的物质,只要没有特别说明,则是指组合物中存在的该多种物质的总量。

[0051] 在本说明书中,术语“工序”不仅是指独立的工序,而且即使在不能明确地与其他

工序区分的情况下,只要能实现该工序的预期目的,也包含在本术语中。

[0052] 在本说明书中,化学式中的“*”表示键合位置。

[0053] 在本说明书中,“图像”表示由油墨形成的整体的膜。“图像”的概念中不仅包含图案图像(例如,文字、记号或图形),也包含实心图像。

[0054] 在本说明书中,“光”是包含 γ 射线、 β 射线、电子束、紫外线、可见光等活性能量射线的概念。

[0055] 在本说明书中,有时将紫外线称为“UV(Ultra Violet)光”。

[0056] 在本说明书,有时将由LED(Light Emitting Diode)光源产生的光称为“LED光”。

[0057] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是包含丙烯酸及甲基丙烯酸两者的概念,“(甲基)丙烯酸酯”是包含丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯两者的概念,“(甲基)丙烯酰基”是包含丙烯酰基及甲基丙烯酰基两者的概念。

[0058] (油墨组合物)

[0059] 本公开的油墨组合物(以下,也简称为“油墨”)含有:水和粒子(以下,也称为“特定粒子”),所述粒子包含具有氨基甲酸酯键及脲键中的至少一者的聚合物(以下,也称为“特定聚合物”)并具有聚合性基团,而且,所述油墨组合物含有作为选自由醌化合物、亚硝基化合物及N-氧基化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂A1与作为选自由酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂A2的组合、或者作为选自由相对于25℃的水的溶解度为1.0g/100mL以上的酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂B1与作为选自由相对于25℃的水的溶解度小于1.0g/100mL的酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂B2的组合。

[0060] 在本说明书中,有时将相对于25℃的水的溶解度为1.0g/100mL以上的酚类化合物称为亲水性酚类化合物,有时将相对于25℃的水的溶解度小于1.0g/100mL的酚类化合物称为疏水性酚类化合物。

[0061] 另外,在本说明书中,聚合性基团是指自由基聚合性基团。

[0062] 根据本公开的油墨,能够形成光泽性优异的图像。

[0063] 起到该效果的理由推测如下。

[0064] 一般来说,使用含有具有聚合性基团的成分的油墨的图像形成通过利用自由基聚合使赋予到基材上的油墨(以下,也称为“油墨膜”)固化来进行。在该图像形成中,在油墨含有包含聚合物的粒子(以下,也简称为“粒子”)且所述聚合物具有氨基甲酸酯键和/或脲键的情况下,具有形成光泽性低的图像的倾向。在该现象中,可以认为,由于氧抑制自由基聚合的影响,油墨膜表面的固化速度比油墨膜内部的固化速度慢与油墨膜中含有粒子之间存在关系。即,由于在油墨膜的表面与内部,固化速度存在差异,因此在表面与内部产生固化收缩差,由于该固化收缩差,图像的表面产生褶皱,由此图像的光泽性降低。在油墨膜不含有粒子的情况下,固化收缩后的油墨膜(图像)发生变形,由此图像表面的褶皱得到缓和,其结果,具有图像的光泽性降低得到缓和的倾向。但是,在油墨膜含有粒子的情况下,由于固化收缩后的油墨膜(图像)的硬度较高,因此在固化收缩后,图像表面的褶皱难以得到缓和,其结果,可以认为图像的光泽性仍然较低。

[0065] 但是,有时要求使用含有具有聚合性基团的成分、且含有上述粒子的油墨,形成硬度优异、且光泽性也优异的图像。

[0066] 关于这一点,可以认为,本公开的油墨通过含有阻聚剂A1与阻聚剂A2的组合、或者

阻聚剂B1与阻聚剂B2的组合,油墨膜表面的固化速度与油墨膜内部的固化速度之差变小。因而,可以认为难以产生上述的图像表面的褶皱。其结果,可以认为,本公开的油墨无论是否含有粒子,都能够形成光泽性优异的图像。

[0067] 更详细而言,作为选自由醌化合物、亚硝基化合物及N-氧基化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂A1是厌氧性的阻聚剂(即,在无氧状态下发挥阻聚能力的阻聚剂),主要具有抑制油墨膜内部的过度的自由基聚合的功能。

[0068] 另一方面,作为选自由酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂A2是好氧性的阻聚剂(即,在有氧状态下发挥阻聚能力的阻聚剂),主要具有抑制油墨膜表面的过度的自由基聚合的功能。

[0069] 在油墨含有这些阻聚剂A1与阻聚剂A2的组合的情况下,油墨膜表面与油墨膜内部之间的固化速度的平衡得到改善,其结果,可以认为油墨膜表面的固化速度与油墨膜内部的固化速度之差变小。

[0070] 另外,作为选自由亲水性酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂B1具有抑制油墨膜内部的过度的自由基聚合的功能。

[0071] 另一方面,作为选自由疏水性酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂B2具有抑制油墨膜表面的过度的自由基聚合的功能。

[0072] 在油墨含有阻聚剂B1与阻聚剂B2的组合的情况下,也保持了油墨膜表面与油墨膜内部之间的固化速度的平衡,其结果,可以认为油墨膜表面的固化速度与油墨膜内部的固化速度之差变小。

[0073] 另外,本公开的油墨的稳定性(例如,从油墨喷头喷出时的喷出稳定性)也优异。

[0074] 可以认为其理由在于,通过具有厌氧性的阻聚剂A1或具有亲水性的阻聚剂B1的作用抑制了保管时的油墨的凝胶化(例如,油墨中的不接触空气的区域的凝胶化),而且,通过具有好氧性的阻聚剂A2或具有疏水性的阻聚剂B2的作用抑制了配液时的油墨的凝胶化(例如,油墨中的接触空气的部位的凝胶化)。

[0075] 以下,对本公开的油墨可含有的各成分进行说明。

[0076] <阻聚剂>

[0077] 本公开的油墨含有阻聚剂A1与阻聚剂A2的组合、或者阻聚剂B1与阻聚剂B2的组合。

[0078] 在本公开的油墨含有阻聚剂A1与阻聚剂A2的组合的情况下,作为选自由阻聚剂A1及阻聚剂A2构成的组中的至少一种,既可以包含于特定粒子中(即,可以存在于特定粒子的内部),也可以不含于特定粒子中(即,可以存在于特定粒子的外部)。

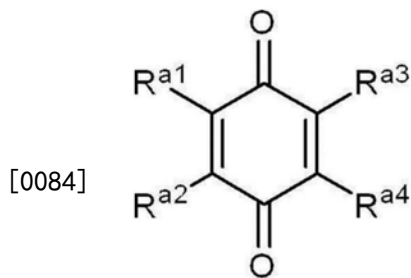
[0079] 在本公开的油墨含有阻聚剂B1与阻聚剂B2的组合的情况下,作为选自由阻聚剂B1及阻聚剂B2构成的组中的至少一种,既可以包含于特定粒子中(即,可以存在于特定粒子的内部),也可以不含于特定粒子中(即,可以存在于特定粒子的外部)。

[0080] (阻聚剂A1)

[0081] 阻聚剂A1是选自由醌化合物、亚硝基化合物及N-氧基化合物构成的组中的至少一种。

[0082] 作为阻聚剂A1的醌化合物优选为下述化合物(A1-1)。

[0083] [化学式2]



(A1-1)

[0085] 化合物(A1-1)中, $R^{a1} \sim R^{a4}$ 分别独立地表示氢原子、氯原子、羟基、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷基、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷氧基、或碳原子数6~12的芳基。

[0086] 化合物(A1-1)中, R^{a1} 及 R^{a2} 可以相互键合而形成环, R^{a3} 及 R^{a4} 可以相互键合而形成环。

[0087] 化合物(A1-1)中, $R^{a1} \sim R^{a4}$ 所表示的、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷基、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷氧基、及碳原子数6~12的芳基可以分别具有取代基。

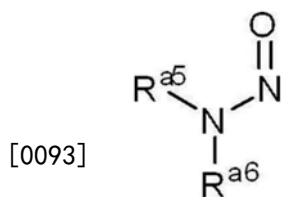
[0088] 作为取代基,可列举烷基、芳基、氟基、氯基、溴基、羟基、氨基、硫烷基、烷氧基、烷基硫烷基、羧基、烷氧基羰基、腈基等。

[0089] 化合物(A1-1)中,作为 $R^{a1} \sim R^{a4}$,分别独立地优选氢原子、甲基、异丙基或叔丁基,更优选氢原子、甲基或叔丁基,进一步优选氢原子或叔丁基,特别优选氢原子。

[0090] 作为化合物(A1-1),优选对苯醌(BQ)或2-叔丁基-1,4-苯醌(TBQ),特别优选对苯醌。

[0091] 作为阻聚剂A1的亚硝基化合物,优选为下述化合物(A1-2)或下述化合物(A1-2)的盐。

[0092] [化学式3]



(A1-2)

[0094] 化合物(A1-2)中, R^{a5} 及 R^{a6} 分别独立地表示氢原子、氯原子、羟基、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷基、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷氧基、或碳原子数6~12的芳基。

[0095] 化合物(A1-2)中, R^{a5} 及 R^{a6} 可以相互键合而形成环。

[0096] 化合物(A1-2)中, R^{a5} 及 R^{a6} 所表示的、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷基、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷氧基、及碳原子数6~12的芳基可以分别具有取代基。

[0097] 作为取代基,可列举烷基、芳基、氟基、氯基、溴基、羟基、氨基、硫烷基、烷氧基、烷

基硫烷基、羧基、烷氧基羰基、腈基等。

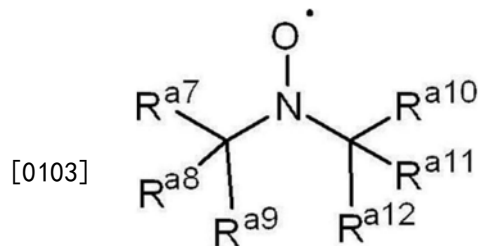
[0098] 化合物(A1-2)中,作为 R^{a5} 及 R^{a6} ,分别独立地优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、甲氧基或羟基,更优选叔丁基、苯基、甲氧基或羟基,特别优选苯基或羟基。

[0099] 作为化合物(A1-2)的盐,优选 R^{a5} 及 R^{a6} 中的一者为羟基的方式的化合物(A1-2)的络盐。作为络盐中的金属,优选铝、钴或锰。

[0100] 作为化合物(A1-2)的盐,优选N-亚硝基苯基羟胺铝盐、N-亚硝基苯基羟胺钴盐、N-亚硝基苯基羟胺锰盐或N-亚硝基苯基羟胺铵盐,特别优选N-亚硝基苯基羟胺铝盐。

[0101] 作为阻聚剂A1的N-氧基化合物,优选为下述化合物(A1-3)。

[0102] [化学式4]



(A1-3)

[0104] 化合物(A1-3)中, $R^{a7} \sim R^{a12}$ 分别独立地表示氢原子、氯原子、羟基、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷基、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷氧基、或碳原子数6~12的芳基。

[0105] 化合物(A1-3)中, R^{a7} 、 R^{a8} 或 R^{a9} 与 R^{a10} 、 R^{a11} 或 R^{a12} 可以相互键合而形成环。

[0106] 化合物(A1-3)中, $R^{a7} \sim R^{a12}$ 所表示的、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷基、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷氧基、及碳原子数6~12的芳基可以分别具有取代基。

[0107] 作为取代基,可列举烷基、芳基、氟基、氯基、溴基、羟基、氨基、硫烷基、烷氧基、烷基硫烷基、羧基、烷氧基羰基、腈基等。

[0108] 化合物(A1-3)中,作为 $R^{a7} \sim R^{a12}$,分别独立地优选甲基、环己基、叔丁基或苯基,更优选甲基、环己基或苯基,特别优选甲基或环己基。

[0109] 另外,在 R^{a7} 、 R^{a8} 或 R^{a9} 与 R^{a10} 、 R^{a11} 或 R^{a12} 相互键合而形成环的情况下,作为所形成的环,优选为含有化合物(A1-3)中的N(氮原子)的5元环或6元环。

[0110] 所形成的环更优选被甲基、羟基或甲氧基取代,特别优选被甲基或羟基取代。

[0111] 作为化合物(A1-3),特别优选4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(4OH-TEMPO)。

[0112] 如上所述,阻聚剂A1是厌氧性的阻聚剂,主要具有抑制油墨膜内部的过度的自由基聚合的功能。

[0113] 从进一步抑制油墨膜内部的过度的自由基聚合的观点考虑,阻聚剂A1相对于25℃的水的溶解性优选为1.0g/100mL以上(更优选为1.3g/100mL以上)。

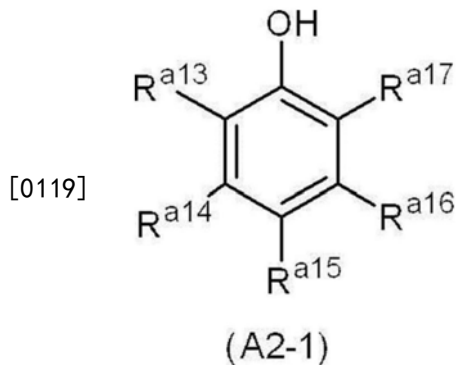
[0114] 从上述观点考虑,作为阻聚剂A1,特别优选对苯醌或4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基。

[0115] (阻聚剂A2)

[0116] 阻聚剂A2是选自由酚类化合物构成的组中的至少一种。

[0117] 作为阻聚剂A2的酚类化合物,优选为下述化合物(A2-1)。

[0118] [化学式5]



[0120] 化合物(A2-1)中, $R^{a13} \sim R^{a17}$ 分别独立地表示氢原子、氯原子、羟基、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷基、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷氧基、或碳原子数6~12的芳基。

[0121] 化合物(A2-1)中, R^{a13} 及 R^{a14} 可以相互键合而形成环, R^{a14} 及 R^{a15} 可以相互键合而形成环, R^{a15} 及 R^{a16} 可以相互键合而形成环, R^{a16} 及 R^{a17} 可以相互键合而形成环。

[0122] 化合物(A2-1)中, $R^{a13} \sim R^{a17}$ 所表示的、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷基、可以具有环状结构的碳原子数1~12的烷氧基、及碳原子数6~12的芳基可以分别具有取代基。

[0123] 作为取代基,可列举烷基、芳基、氟基、氯基、溴基、羟基、氨基、硫烷基、烷氧基、烷基硫烷基、羧基、烷氧基羰基、腈基等。

[0124] 化合物(A2-1)中,作为 $R^{a13} \sim R^{a17}$,分别独立地优选甲基、叔丁基、苯基、甲氧基或羟基,更优选甲基、叔丁基、苯基或甲氧基,特别优选甲基或叔丁基。

[0125] 另外,在 R^{a13} 及 R^{a14} 、 R^{a14} 及 R^{a15} 、 R^{a15} 及 R^{a16} 或 R^{a16} 及 R^{a17} 相互键合而形成环的情况下,所形成的环优选为芳香环。

[0126] 化合物(A2-1)中, $R^{a14} \sim R^{a16}$ 分别独立地优选为甲氧基或羟基,特别优选为甲氧基。

[0127] 作为化合物(A2-1),特别优选氢醌(HQ)、对甲氧基苯酚(MEHQ)或3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯(BHT)。

[0128] 如上所述,阻聚剂A2是好氧性的阻聚剂,主要具有抑制油墨膜表面的过度的自由基聚合的功能。

[0129] 从进一步抑制油墨膜表面的过度的自由基聚合的观点考虑,阻聚剂A2相对于25℃的水的溶解性优选小于1.0g/100mL。

[0130] 从上述观点考虑,作为阻聚剂A2,特别优选3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯(BHT)。

[0131] 在本公开的油墨含有阻聚剂A1和阻聚剂A2的情况下,从进一步提高光泽性的观点考虑,优选满足阻聚剂A1相对于25℃的水的溶解度为1.0g/100mL以上(更优选为1.3g/100mL以上)、及阻聚剂A2相对于25℃的水的溶解度小于1.0g/100mL中的至少一者(更优选为两者)。

[0132] 从进一步提高光泽性的观点来看时的阻聚剂A1与阻聚剂A2的特别优选的组合为作为阻聚剂A1的对苯醌或4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基与作为阻聚剂A2的3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯的组合。

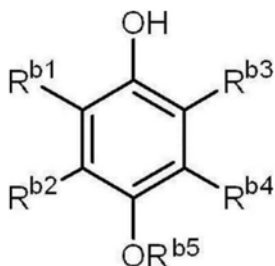
[0133] (阻聚剂B1)

[0134] 阻聚剂B1是选自由亲水性酚类化合物构成的组中的至少一种。

[0135] 亲水性酚类化合物相对于25℃的水的溶解度为1.0g/100mL以上,优选为1.3g/100mL以上。

[0136] 作为阻聚剂B1的亲水性酚类化合物优选为下述化合物(B1-1)。

[0137] [化学式6]



[0138]

(B1-1)

[0139] 化合物(B1-1)中, $R^{b1} \sim R^{b4}$ 分别独立地表示氢原子、羟基、碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的烷氧基、或碳原子数6~12的芳基, R^{b5} 表示氢原子、碳原子数1~6的烷基、或碳原子数6~12的芳基。

[0140] 化合物(B1-1)中, R^{b1} 及 R^{b2} 可以相互键合而形成环, R^{b3} 及 R^{b4} 可以相互键合而形成环, R^{b4} 及 R^{b5} 可以相互键合而形成环, R^{b2} 及 R^{b5} 可以相互键合而形成环。

[0141] 化合物(B1-1)中, $R^{b1} \sim R^{b5}$ 所表示的碳原子数1~6的烷基及碳原子数6~12的芳基、以及 $R^{b1} \sim R^{b4}$ 所表示的碳原子数1~6的烷氧基可以分别具有取代基。

[0142] 作为取代基,可列举烷基、芳基、氟基、氯基、溴基、羟基、氨基、硫烷基、烷氧基、烷基硫烷基、羧基、烷氧基羰基、腈基等。

[0143] 化合物(B1-1)中,作为 $R^{b1} \sim R^{b4}$,分别独立地优选氢原子、甲基、叔丁基、苯基、甲氧基或羟基,更优选氢原子、甲基、叔丁基、甲氧基或羟基,特别优选氢原子、甲基或叔丁基。

[0144] 化合物(B1-1)中,作为 R^{b5} ,优选氢原子、甲基、叔丁基或苯基,更优选氢原子、甲基或叔丁基,特别优选氢原子或甲基。

[0145] 另外,在 R^{b1} 及 R^{b2} 、或 R^{b3} 及 R^{b4} 相互键合而形成环的情况下,所形成的环优选为芳香环。

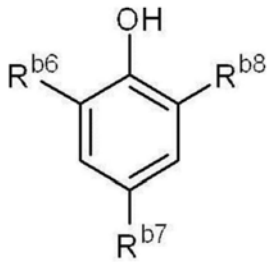
[0146] 作为化合物(B1-1),特别优选氢醌(HQ)或对甲氧基苯酚(MEHQ)。

[0147] (阻聚剂B2)

[0148] 阻聚剂B2是选自由疏水性酚类化合物构成的组中的至少一种。

[0149] 作为阻聚剂B2的疏水性酚类化合物优选为下述化合物(B2-1)。

[0150] [化学式7]



[0151]

(B2-1)

[0152] 化合物 (B2-1) 中, $R^{b6} \sim R^{b8}$ 分别独立地表示氢原子、羟基、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、或碳原子数 6~12 的芳基。

[0153] 化合物 (B2-1) 中, $R^{b6} \sim R^{b8}$ 所表示的、碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基、及碳原子数 6~12 的芳基可以分别具有取代基。

[0154] 作为取代基, 可列举烷基、芳基、氟基、氯基、溴基、羟基、氨基、硫烷基、烷氧基、烷基硫烷基、羧基、烷氧基羰基、腈基等。

[0155] 化合物 (B2-1) 中, 作为 $R^{b6} \sim R^{b8}$, 分别独立地优选甲基、叔丁基、苯基、甲氧基或羟基, 更优选甲基、叔丁基、甲氧基或羟基, 特别优选甲基或叔丁基。

[0156] 作为化合物 (B2-1), 特别优选 3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯 (BHT)。

[0157] 在本公开的油墨含有阻聚剂 A1 及阻聚剂 A2 的情况下, 阻聚剂 A2 相对于阻聚剂 A1 的含有质量比 (以下, 也称为“ $A2/A1$ ”) 优选为 1~180, 更优选为 5~180, 进一步优选为 10~100, 特别优选为 20~100。

[0158] 若 $A2/A1$ 为 1 以上, 则图像的硬度进一步提高。

[0159] 若 $A2/A1$ 为 180 以下, 则图像的光泽性进一步提高。

[0160] 在本公开的油墨含有阻聚剂 A1 及阻聚剂 A2 的情况下, 阻聚剂 A1 及阻聚剂 A2 的总含量相对于油墨总量优选为 0.01 质量%~2 质量%, 更优选为 0.01 质量%~1 质量%, 进一步优选为 0.1 质量%~1 质量%, 进一步优选为 0.3 质量%~1 质量%。

[0161] 在本公开的油墨含有阻聚剂 A1 与阻聚剂 A2 的组合的情况下, 本公开的油墨可以进一步含有阻聚剂 A1 及阻聚剂 A2 以外的阻聚剂。

[0162] 作为阻聚剂 A1 及阻聚剂 A2 以外的阻聚剂, 可列举二甲基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸铜、二丁基二硫代氨基甲酸铜、水杨酸铜、硫代二丙酸酯化合物、巯基苯并咪唑、亚磷酸酯化合物等。

[0163] 在本公开的油墨含有阻聚剂 A1 及阻聚剂 A2 的情况下, 阻聚剂 A1 及阻聚剂 A2 占油墨所含有的阻聚剂整体的比例优选为 50 质量%~100 质量%, 更优选为 60 质量%~100 质量%, 进一步优选为 80 质量%~100 质量%。

[0164] 在本公开的油墨含有阻聚剂 B1 及阻聚剂 B2 的情况下, 阻聚剂 B2 相对于阻聚剂 B1 的含有质量比 (以下, 也称为“ $B2/B1$ ”) 优选为 1~180, 更优选为 5~180, 进一步优选为 10~100, 特别优选为 20~100。

[0165] 若 $B2/B1$ 为 1 以上, 则图像的硬度进一步提高。

[0166] 若 $B2/B1$ 为 180 以下, 则图像的光泽性进一步提高。

[0167] 在本公开的油墨含有阻聚剂 B1 及阻聚剂 B2 的情况下, 阻聚剂 B1 及阻聚剂 B2 的总含

量相对于油墨总量优选为0.01质量%~2质量%,更优选为0.01质量%~1质量%,进一步优选为0.1质量%~1质量%,进一步优选为0.3质量%~1质量%。

[0168] 在本公开的油墨含有阻聚剂B1及阻聚剂B2的情况下,本公开的油墨可以进一步含有阻聚剂B1及阻聚剂B2以外的阻聚剂。

[0169] 作为阻聚剂B1及阻聚剂B2以外的阻聚剂,可列举二甲基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸铜、二丁基二硫代氨基甲酸铜、水杨酸铜、硫代二丙酸酯化合物、巯基苯并咪唑、亚磷酸酯化合物等。

[0170] 在本公开的油墨含有阻聚剂B1及阻聚剂B2的情况下,阻聚剂B1及阻聚剂B2占油墨所含有的阻聚剂整体的比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0171] 本公开的油墨优选含有阻聚剂A1与阻聚剂A2的组合。

[0172] 在本公开的油墨含有阻聚剂A1与阻聚剂A2的组合的情况下,图像的光泽性进一步提高。

[0173] 阻聚剂A1与阻聚剂A2的组合的特别优选的方式如前文所述。

[0174] 此外,在本说明书中,在作为选自由酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂A2的概念中,包含作为选自由亲水性酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂B1、及作为选自由疏水性酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂B2两者。

[0175] 因而,在“含有阻聚剂A1与阻聚剂A2的组合”的概念中,也包含:

[0176] 含有阻聚剂A1与相当于阻聚剂B1的阻聚剂A2的组合的方式、

[0177] 含有阻聚剂A1与相当于阻聚剂B2的阻聚剂A2的组合的方式、以及

[0178] 含有阻聚剂A1、相当于阻聚剂B1的阻聚剂A2及相当于阻聚剂B2的阻聚剂A2的组合的方式。

[0179] <特定粒子>

[0180] 特定粒子包含特定聚合物(即,具有氨基甲酸酯键及脲键中的至少一者的聚合物),且具有聚合性基团。

[0181] (特定聚合物)

[0182] 特定粒子包含至少一种特定聚合物。

[0183] 特定聚合物具有氨基甲酸酯键及脲键中的至少一者。

[0184] 作为特定聚合物,可以为不具有交联结构的线形的聚合物(以下,也称为“特定链状聚合物”),也可以为具有交联结构(例如,三维交联结构)的聚合物(以下,也称为“特定交联聚合物”)。

[0185] 特定链状聚合物可以在主链中包含脂肪族环、芳香族环、杂环等环状结构。

[0186] 关于特定交联聚合物能够具有的三维交联结构,可以参见国际公开第2016/052053号中记载的三维交联结构。

[0187] (特定链状聚合物)

[0188] 作为特定链状聚合物,优选:

[0189] 选自由二官能的异氰酸酯化合物构成的组中的至少一种与选自由分子中具有两个活性氢基的化合物及水构成的组中的至少一种的反应生成物,或者,选自由二官能的异氰酸酯化合物构成的组中的至少一种、选自由分子中具有两个活性氢基的化合物及水构成

的组中的至少一种、及其他化合物的反应生成物。

[0190] 在本说明书中,活性氢基表示羟基、伯氨基、仲氨基或硫醇基。

[0191] 作为分子中具有两个活性氢基的化合物,可列举:二醇化合物、二胺化合物及二硫醇化合物。

[0192] 例如,通过二官能的异氰酸酯化合物与二醇化合物的反应而形成氨基甲酸酯键。

[0193] 另外,通过二官能的异氰酸酯化合物与二胺化合物的反应而形成脲键。

[0194] 另外,通过二官能的异氰酸酯化合物与水的反应而形成脲键。

[0195] 另外,作为上述其他化合物,可列举:

[0196] 后述的聚合性基团导入用化合物中的、仅包含一个活性氢基的化合物、

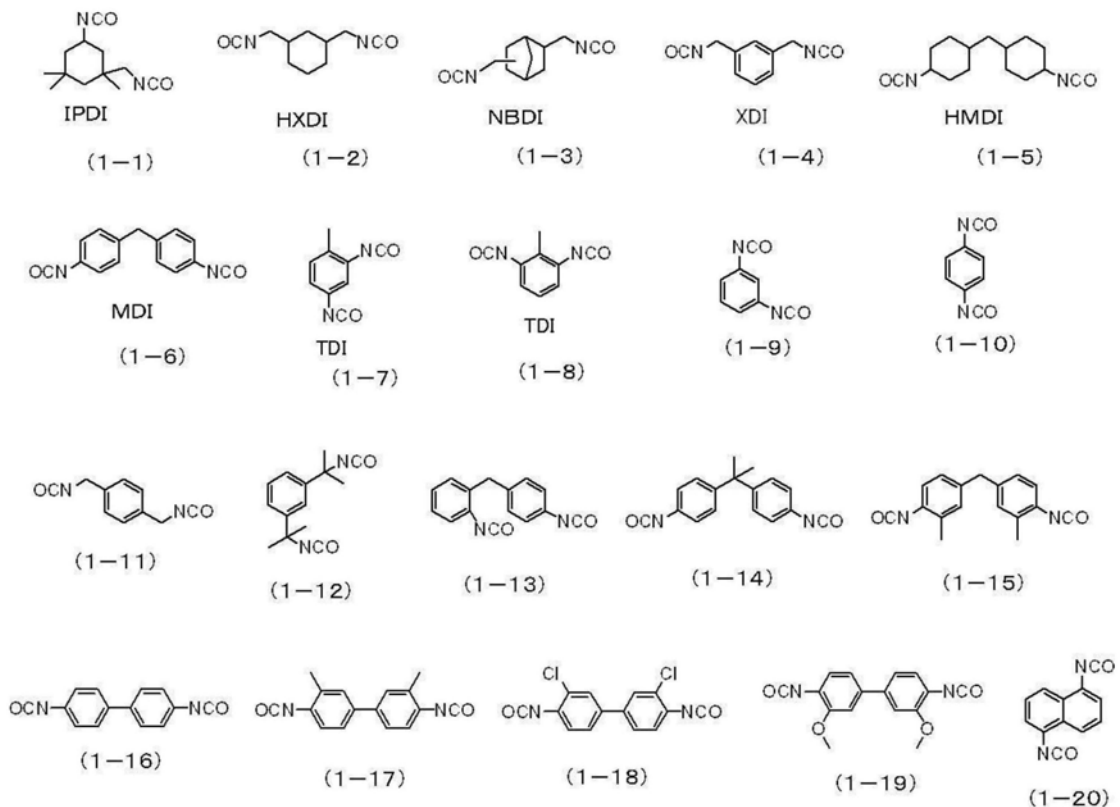
[0197] 后述的导入有聚合性基团的异氰酸酯化合物中的、仅包含一个异氰酸酯基的化合物、

[0198] 后述的亲水性基团导入用化合物中的、仅包含一个活性氢基的化合物、

[0199] 后述的导入有亲水性基团的异氰酸酯化合物中的、仅包含一个异氰酸酯基的化合物等。

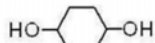
[0200] 作为用于形成特定链状聚合物的二官能的异氰酸酯化合物,可列举以下化合物(1-1)~(1-20)。

[0201] [化学式8]

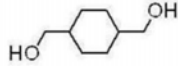


[0203] 作为用于形成特定链状聚合物的、分子中具有两个活性氢基的化合物,可列举以下化合物(2-1)~(2-24)。

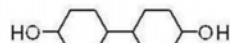
[0204] [化学式9]



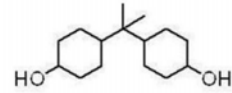
(2-1)



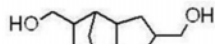
(2-2)



(2-3)



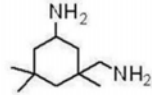
(2-4)



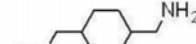
(2-5)



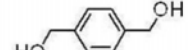
(2-6)



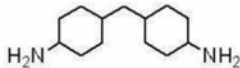
(2-7)



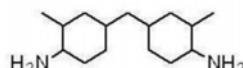
(2-8)



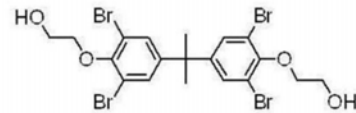
(2-9)



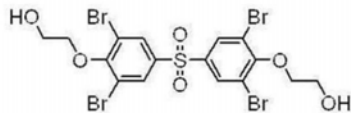
(2-10)



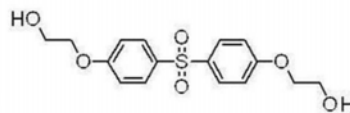
(2-11)



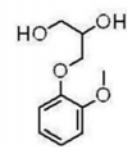
(2-12)



(2-13)

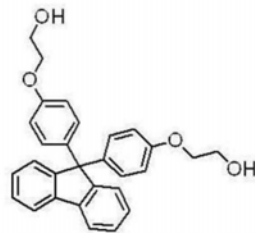


(2-14)

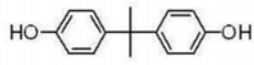


(2-15)

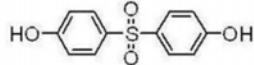
[0205]



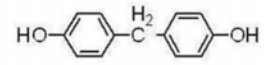
(2-16)



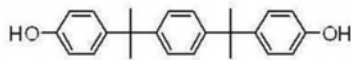
(2-17)



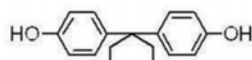
(2-18)



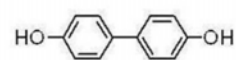
(2-19)



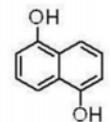
(2-20)



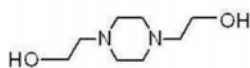
(2-21)



(2-22)



(2-23)



(2-24)

[0206] 另外,作为用于形成特定链状聚合物的、分子中具有两个活性氢基的化合物,也可列举:后述的聚合性基团导入用化合物中的包含两个活性氢基的化合物、后述的亲水性基团导入用化合物中的包含两个活性氢基的化合物等。

[0207] (特定交联聚合物)

[0208] 作为特定交联聚合物,优选:

[0209] 选自由三官能以上的异氰酸酯化合物构成的组中的至少一种与选自由分子中具有两个以上活性氢基的化合物及水构成的组中的至少一种的反应生成物,或者,

[0210] 选自由三官能以上的异氰酸酯化合物构成的组中的至少一种、选自由分子中具有两个以上活性氢基的化合物及水构成的组中的至少一种、及其他化合物的反应生成物。

[0211] 作为上述的其他化合物,可列举:

[0212] 后述的聚合性基团导入用化合物中的、仅包含一个活性氢基的化合物、

[0213] 后述的导入有聚合性基团的异氰酸酯化合物中的、仅包含一个异氰酸酯基的化合物、

[0214] 后述的亲水性基团导入用化合物中的、仅包含一个活性氢基的化合物、

[0215] 后述的导入有亲水性基团的异氰酸酯化合物中的、仅包含一个异氰酸酯基的化合物等。

[0216] 在特定粒子包含特定交联聚合物的情况下,优选特定粒子包含微胶囊(以下,称为“MC”),该微胶囊包含由特定交联聚合物构成的壳及核。

[0217] 作为用于形成特定交联聚合物的、分子中具有两个以上活性氢基的化合物,与上述的用于形成特定链状聚合物的、分子中具有两个活性氢基的化合物同样,可列举:二醇化合物、二胺化合物及二硫醇化合物。

[0218] 另外,作为用于形成特定交联聚合物的、分子中具有两个以上活性氢基的化合物,也可列举:三官能以上的多元醇化合物、三官能以上的多元胺化合物及三官能以上的聚硫醇化合物。

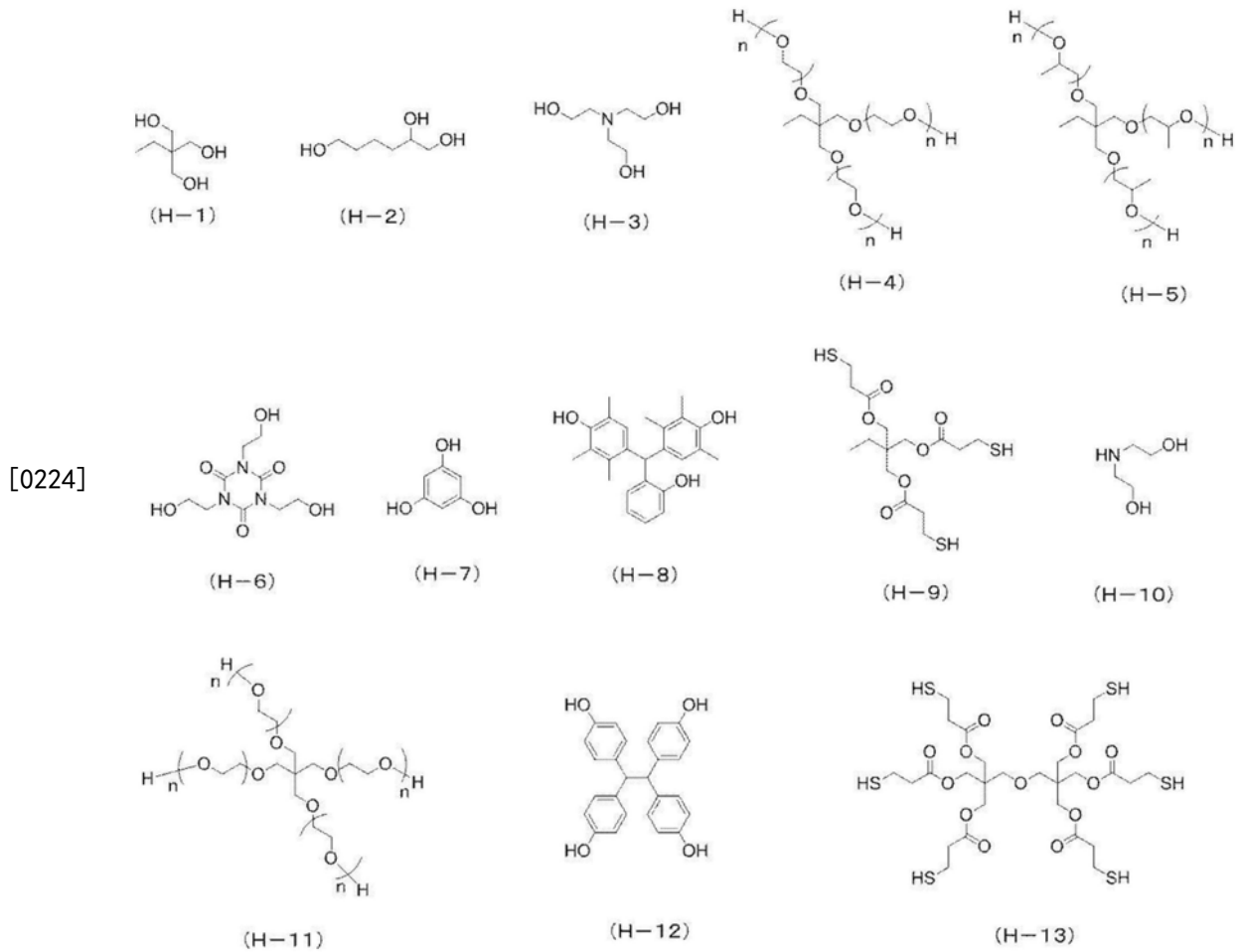
[0219] 优选用于形成特定交联聚合物的三官能以上的异氰酸酯化合物为选自由二官能的异氰酸酯化合物构成的组中的至少一种、与选自由分子中具有三个以上活性氢基的化合物(例如,三官能以上的多元醇化合物、三官能以上的多元胺化合物、及三官能以上的聚硫醇化合物)构成的组中的至少一种的反应生成物。

[0220] 相对于分子中具有三个以上活性氢基的化合物中的活性氢基的摩尔数(活性氢基的当量数),与分子中具有三个以上活性氢基的化合物进行反应的二官能的异氰酸酯化合物的摩尔数(分子数)优选0.6倍以上,更优选0.6倍~5倍,进一步优选0.6倍~3倍,进一步优选0.8倍~2倍。

[0221] 作为用于形成三官能以上的异氰酸酯化合物的二官能的异氰酸酯化合物,可列举与上述的用于形成特定链状聚合物的二官能的异氰酸酯化合物相同的物质。

[0222] 作为用于形成三官能以上的异氰酸酯化合物的、分子中具有三个以上活性氢基的化合物,可列举由下述(H-1)~(H-13)表示的结构的化合物。需要说明的是,在下述结构中,n表示选自1~100的整数。

[0223] [化学式10]



[0225] 作为用于形成特定交联聚合物的三官能以上的异氰酸酯化合物,可列举:加成型的三官能以上的异氰酸酯化合物、异氰脲酸酯型的三官能以上的异氰酸酯化合物、缩二脲型的三官能以上的异氰酸酯化合物等。

[0226] 作为加成型的三官能以上的异氰酸酯化合物的市售品,可列举:Takenate (注册商标) D-102、D-103、D-103H、D-103M2、P49-75S、D-110N、D-120N、D-140N、D-160N (以上为三井化学株式会社制)、Desmodur (注册商标) L75、UL57SP (住化拜耳聚氨酯株式会社制)、Coronate (注册商标) HL、HX、L (日本聚氨酯株式会社制)、P301-75E (旭化成株式会社制) 等。

[0227] 作为异氰脲酸酯型的三官能以上的异氰酸酯化合物的市售品,可列举:Takenate (注册商标) D-127N、D-170N、D-170HN、D-172N、D-177N (以上为三井化学株式会社制)、Sumijur N3300、Desmodur (注册商标) N3600、N3900、Z4470BA (以上为住化拜耳聚氨酯株式会社制)、Coronate (注册商标) HX、HK (以上为日本聚氨酯株式会社制)、Duranate (注册商标) TPA-100、TKA-100、TSA-100、TSS-100、TLA-100、TSE-100 (以上为旭化成株式会社制) 等。

[0228] 作为缩二脲型的三官能以上的异氰酸酯化合物的市售品,可列举:Takenate (注册商标) D-165N、NP1100 (以上为三井化学株式会社制)、Desmodur (注册商标) N3200 (住化拜耳聚氨酯株式会社制)、Duranate (注册商标) 24A-100 (旭化成株式会社制) 等。

[0229] 另外,在特定粒子包含含有由特定交联聚合物构成的壳和核的MC(即,微胶囊)的情况下,特定粒子可以含有前述特定链状聚合物中的具有亲水性基团的方式的特定链状聚合物作为对MC的分散剂。在该方式的油墨中,能够形成作为分散剂的特定链状聚合物覆盖着MC的壳的周围的至少一部分的状态。在该方式中,MC的壳所具有的氨基甲酸酯键和/或脲

键与分散剂(特定链状聚合物)所具有的氨基甲酸酯键和/或脲键之间的相互作用、以及由分散剂的亲水性基团产生的分散作用相结合,特定粒子的分散稳定性进一步提高。

[0230] 在该方式中,作为分散剂的量相对于MC的固体成分总量的比(以下,也称为质量比(分散剂/MC固体成分)),优选为0.005~1.000,更优选为0.05~0.7。

[0231] 若质量比(分散剂/MC固体成分)为0.005以上,则特定粒子的分散稳定性进一步提高。

[0232] 若质量比(分散剂/MC固体成分)为1.000以下,则图像的硬度进一步提高。

[0233] (特定聚合物的优选重均分子量(Mw))

[0234] 作为特定聚合物的重均分子量(Mw),从油墨的分散稳定性(即,特定粒子的分散稳定性)的观点考虑,优选为5000以上,更优选为7000以上,进一步优选为8000以上,特别优选为10000以上。

[0235] 特定聚合物的Mw的上限没有特别限制。作为特定聚合物的Mw的上限,例如,可列举:150000、100000、70000、50000。

[0236] 在本说明书中,重均分子量(Mw)表示利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的值。

[0237] 在本说明书中,利用凝胶渗透色谱法(GPC)进行的测定可使用HLC(注册商标)-8020GPC(东曹株式会社)作为测定装置,使用三根TSKgel(注册商标)Super Multipore HZ-H(4.6mmID×15cm、东曹株式会社)作为色谱柱,使用THF(四氢呋喃)作为洗脱液。另外,作为测定条件,将试样浓度设为0.45质量%、流速设为0.35ml/min、进样量设为10μl、及测定温度设为40℃,使用差示折射率(RI)检测器进行测定。

[0238] 校准曲线由东曹株式会社的“标准试样TSK standard, polystyrene”:“F-40”、“F-20”、“F-4”、“F-1”、“A-5000”、“A-2500”、“A-1000”、及“n-丙基苯”这八个样品制成。

[0239] 特定聚合物的含量相对于特定粒子的固体成分量优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上。

[0240] 若特定聚合物的含量相对于特定粒子的固体成分量为10质量%以上,则油墨的分散稳定性(即,特定粒子的分散稳定性)进一步提高。

[0241] 特定聚合物的含量相对于特定粒子的固体成分量也有可能成为100质量%,但优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下,特别优选为50质量%以下。

[0242] (聚合性基团)

[0243] 特定粒子具有至少一种聚合性基团。

[0244] 特定粒子所具有的聚合性基团(即,自由基聚合性基团)有助于通过自由基聚合进行的图像的固化。

[0245] 特定粒子所具有的聚合性基团可以与特定聚合物共价键合,也可以不与特定聚合物共价键合。换言之,特定聚合物可以具有聚合性基团,特定聚合物也可以不具有聚合性基团。

[0246] 特定粒子具有未共价键合于特定聚合物的聚合性基团是指,特定粒子包含具有聚合性基团的化合物(即,聚合性化合物)。

[0247] 特定粒子包含共价键合于特定聚合物的聚合性基团是指,特定聚合物本身具有聚合性基团。

[0248] 以下,将聚合性基团及聚合性化合物也分别简称为“聚合性基团”及“聚合性化合

物”。

[0249] 作为聚合性基团,更优选具有烯类双键的基团,进一步优选(甲基)丙烯酰基、烯丙基、苯乙烯基或乙烯基。作为聚合性基团,从自由基聚合的反应性及所形成的膜的硬度的观点考虑,特别优选(甲基)丙烯酰基。

[0250] 特定粒子具有聚合性基团这一点能够通过例如傅里叶变换红外光谱测定(FT-IR)分析来确认。

[0251] 在本公开的油墨中,从进一步提高图像的硬度的观点考虑,优选特定粒子包含聚合性化合物。

[0252] 关于特定粒子中所含的聚合性化合物的优选方式,将在后文叙述。

[0253] (聚合性基团导入用化合物)

[0254] 在特定聚合物具有聚合性基团的情况下,能够使用聚合性基团导入用化合物来向特定聚合物导入聚合性基团。

[0255] 作为聚合性基团导入用化合物,能够使用具有聚合性基团及活性氢基的化合物。在此,活性氢基是指羟基、氨基、或硫醇基。

[0256] 作为聚合性基团导入用化合物,优选使用具有一个以上聚合性基团及两个以上活性氢基的化合物。

[0257] 向特定聚合物导入聚合性基团的方法没有特别限制,但特别优选下述方法:在合成特定聚合物时,使选自由二官能的异氰酸酯化合物构成的组中的至少一种、选自由水、二醇化合物、二胺化合物及二硫醇化合物构成的组中的至少一种、聚合性基团导入用化合物中的至少一种、(及根据需要,亲水性基团导入用化合物中的至少一种)进行反应。

[0258] 聚合性基团导入用化合物可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0259] 作为聚合性基团导入用化合物,例如,也能够使用国际公开第2016/052053号的段落0075~0089中记载的化合物。

[0260] 作为聚合性基团导入用化合物,优选由下述式(ma)表示的化合物。

[0261] $L^1Lc_mZ_n$ (ma)

[0262] 式(ma)中, L^1 表示 $m+n$ 价的连接基团, m 及 n 分别独立地为选自1~100中的整数, Lc 表示一价的乙烯性不饱和基团, Z 表示活性氢基。

[0263] L^1 优选为二价以上的脂肪族基团、二价以上的芳香族基团、二价以上的杂环基、-O-、-S-、-NH-、-N<-、-CO-、-SO-、-SO₂-或它们的组合。

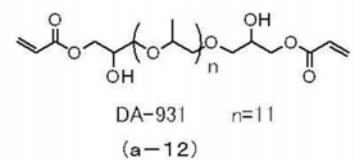
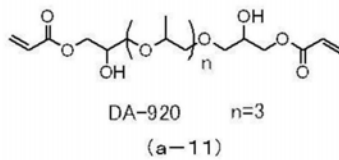
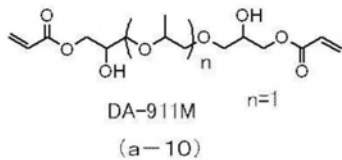
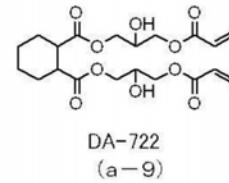
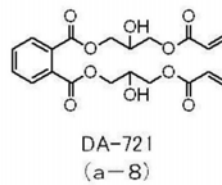
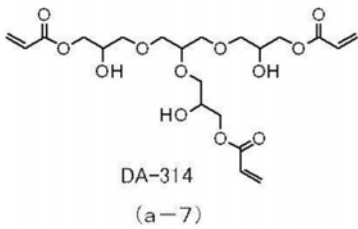
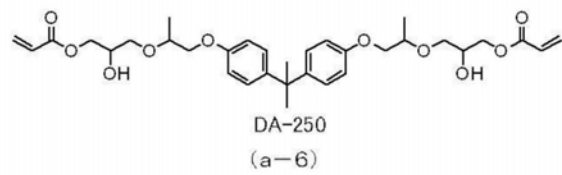
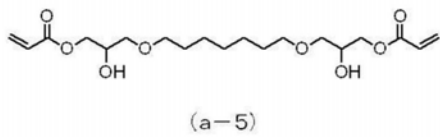
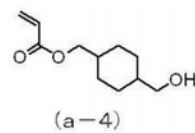
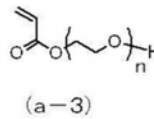
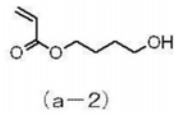
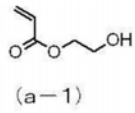
[0264] m 及 n 分别独立地优选为1~50,更优选为2~20,进一步优选为3~10,特别优选为3~5。

[0265] 作为 Lc 表示的一价的乙烯性不饱和基团,可列举:烯丙基、乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基等。

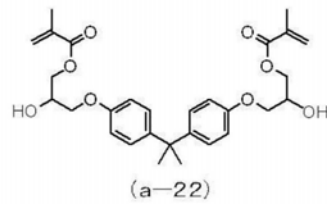
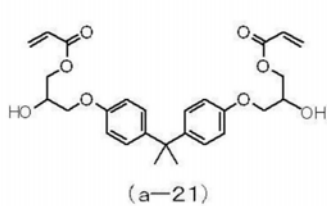
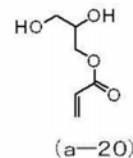
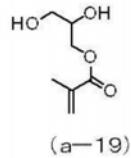
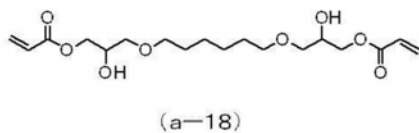
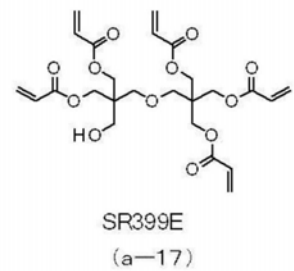
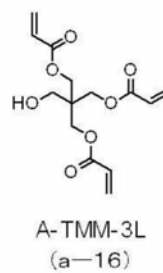
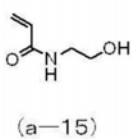
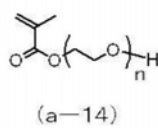
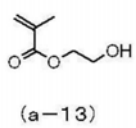
[0266] 作为 Z 所表示的活性氢基,例如,可列举:羟基、氨基(伯氨基及仲氨基)、巯基等,更优选为羟基或伯氨基,进一步优选为羟基。

[0267] 以下示出聚合性基团导入用化合物的例子,但聚合性基团导入用化合物并不限定于以下例子。需要说明的是,化合物(a-3)及(a-14)中的 n 例如表示选自1~90中的整数。

[0268] [化学式11]



[0269]



[0270] (导入有聚合性基团的异氰酸酯化合物)

[0271] 在特定聚合物具有聚合性基团的情况下,也能够使用导入有聚合性基团的异氰酸酯化合物向特定聚合物导入聚合性基团。

[0272] 作为导入有聚合性基团的异氰酸酯化合物,可列举:

[0273] 上述的聚合性基团导入用化合物的至少一种与二官能的异氰酸酯化合物的至少一种的反应生成物;

[0274] 上述的聚合性基团导入用化合物的至少一种与三官能以上的异氰酸酯化合物的至少一种的反应生成物；

[0275] 上述的聚合性基团导入用化合物的至少一种、二官能的异氰酸酯化合物的至少一种、及选自由三官能以上的多元醇化合物、三官能以上的多元胺化合物及三官能以上的聚硫醇化合物构成的组中的至少一种的反应生成物等。

[0276] (亲水性基团)

[0277] 特定粒子也可以具有至少一种亲水性基团。

[0278] 在特定粒子具有亲水性基团的情况下，油墨的分散稳定性(例如，保存稳定性、喷出稳定性等)提高。

[0279] 作为亲水性基团，优选阴离子基团或非离子基团，从提高分散稳定性的效果优异方面考虑，优选阴离子基团。

[0280] 例如，在比较相同分子量的阴离子基团和非离子基团的情况下，阴离子基团提高分散稳定性的效果更为优异。即，阴离子基团(特别优选选自由羧基及羧基的盐构成的组中的至少一种)即使在其分子量较小的情况下，也能够充分发挥提高分散稳定性的效果。

[0281] 作为非离子基团，可列举具有聚醚结构的基团，优选包含聚亚烷氧基的一价的基团。

[0282] 作为阴离子基团，可以为未被中和的阴离子基团，也可以为被中和后的阴离子基团。

[0283] 作为未被中和的阴离子基团，可列举：羧基、磺基、硫酸基、磺酸基、磷酸基等。

[0284] 作为被中和后的阴离子基团，可列举：羧基的盐、磺基的盐、硫酸基的盐、磺酸基的盐、磷酸基的盐等。

[0285] 在本说明书中，“羧基被中和”是指，作为阴离子基团的羧基形成“盐”的形式(例如，“-COONa”)。对于作为阴离子基团的磺基、硫酸基、磺酸基及磷酸基也是同样的。

[0286] 例如，能够使用碱金属氢氧化物(例如，氢氧化钠、氢氧化钾等)、有机胺(例如，三乙基胺等)来进行中和。

[0287] 作为特定粒子所能够具有的阴离子基团，从分散稳定性的观点考虑，优选选自由羧基、羧基的盐、磺基、磺基的盐、硫酸基、硫酸基的盐、磺酸基、磺酸基的盐、磷酸基及磷酸基的盐构成的组中的至少一种，更优选为选自由羧基及羧基的盐构成的组中的至少一种。

[0288] 作为上述的羧基的盐、磺基的盐、硫酸基的盐、磺酸基的盐及磷酸基的盐中的“盐”，优选碱金属盐或有机胺盐，更优选碱金属盐。

[0289] 作为碱金属盐中的碱金属，优选K或Na。

[0290] 特定粒子具有被中和后的阴离子基团的情况下的、特定粒子所具有的阴离子基团(例如羧基)的中和度优选为50%~100%。

[0291] 在本说明书中，“阴离子基团的中和度”是指，特定粒子所具有的全部阴离子基团中的、被中和后的阴离子基团的摩尔数相对于被中和后的阴离子基团的摩尔数与未被中和的阴离子基团的摩尔数的总和的比例(被中和后的酸基的摩尔数/(被中和后的酸基的摩尔数+未被中和的酸基的摩尔数))。

[0292] 若阴离子基团的中和度为50%以上，则特定粒子的分散稳定性进一步提高。

[0293] 阴离子基团的中和度优选为50%~95%，更优选为80%~95%，进一步优选为

90%~95%。

[0294] 被中和后的阴离子基团(即,作为盐的形式的阴离子基团)显示碱性。若阴离子基团的中和度为95%以下,则能够进一步抑制特定聚合物所具有的氨基甲酸酯键和/或脲键的水解。

[0295] 中和度能够通过中和滴定来求得。

[0296] (亲水性基团导入用化合物)

[0297] 在特定粒子中的特定聚合物具有亲水性基团的情况下,能够使用亲水性基团导入用化合物来向特定聚合物导入亲水性基团。

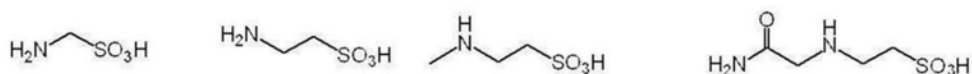
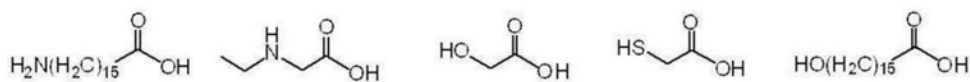
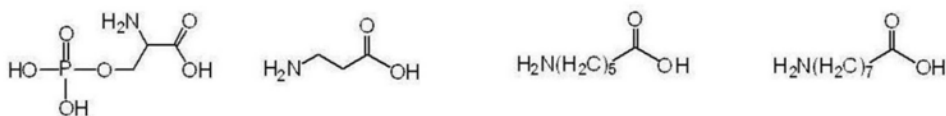
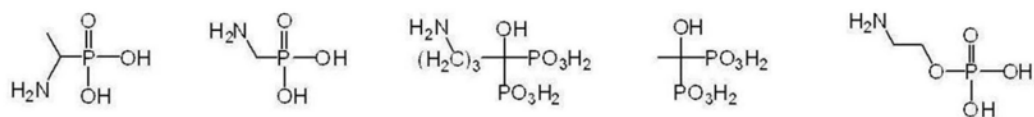
[0298] 作为亲水性基团导入用化合物,能够使用具有亲水性基团及活性氢基的化合物。在此,活性氢基是指羟基、氨基或硫醇基。

[0299] 作为亲水性基团导入用化合物,优选使用具有一个以上亲水性基团及两个以上活性氢基的化合物。

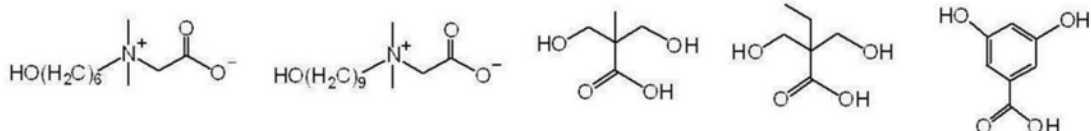
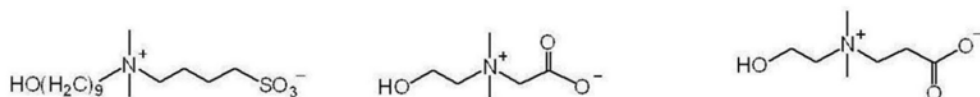
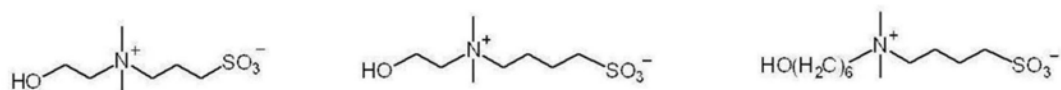
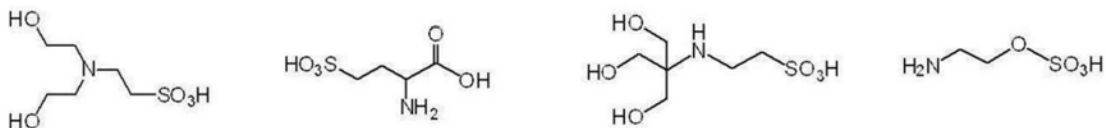
[0300] 在亲水性基团导入用化合物中,作为阴离子基团导入用化合物,可列举: α -氨基酸(具体而言,赖氨酸、丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸、缬氨酸)等氨基酸。

[0301] 作为阴离子基团导入用化合物,除上述 α -氨基酸以外,还可列举以下具体例。

[0302] [化学式12]



[0303]



[0304] 阴离子基团导入用化合物使用氢氧化钠、氢氧化钾等无机碱；三乙基胺等有机碱；等，也可以中和阴离子基团的至少一部分来使用。

[0305] 在亲水性基团导入用化合物中，作为非离子基团导入用化合物，优选具有聚醚结构的化合物，更优选具有聚氧化亚烷基的化合物。

[0306] (导入有亲水性基团的异氰酸酯化合物)

[0307] 在特定粒子中的特定聚合物具有亲水性基团的情况下，能够使用导入有亲水性基团的异氰酸酯化合物向特定聚合物导入亲水性基团。

[0308] 作为导入有亲水性基团的异氰酸酯化合物，可列举：

[0309] 上述的亲水性基团导入用化合物的至少一种与二官能的异氰酸酯化合物的至少一种的反应生成物；

[0310] 上述的亲水性基团导入用化合物的至少一种与三官能以上的异氰酸酯化合物的

至少一种的反应生成物；

[0311] 上述的亲水性基团导入用化合物的至少一种、二官能的异氰酸酯化合物的至少一种、及选自三官能以上的多元醇化合物、三官能以上的多元胺化合物及三官能以上的聚硫醇化合物构成的组中的至少一种的反应生成物等。

[0312] 作为导入有亲水性基团的异氰酸酯化合物的具体例，可列举：三羟甲基丙烷(TMP)、间二甲苯二异氰酸酯(XDI)及聚乙二醇单甲醚(EO)的加成物(例如，三井化学株式会社制造的Takenate(注册商标)D-116N)。

[0313] (聚合性化合物)

[0314] 优选特定粒子包含聚合性化合物(例如，光聚合性化合物或热聚合性化合物)作为具有聚合性基团(例如，光聚合性基团或热聚合性基团)的化合物。根据该方式，图像的硬度进一步提高。

[0315] 在特定粒子包含聚合性化合物的情况下，特定粒子中所含的聚合性化合物可以仅为一种，也可以为两种以上。在特定粒子包含聚合性化合物的情况下，聚合性化合物的聚合性基团作为特定粒子的聚合性基团发挥作用。

[0316] 需要说明的是，在特定粒子包含聚合性化合物的方式中，特定聚合物也可以具有聚合性基团。

[0317] 作为特定粒子中可包含的聚合性化合物，也可以使用国际公开第2016/052053号的段落0097~0105中所记载的化合物。

[0318] 特定粒子中可包含的聚合性化合物可以为聚合性单体、聚合性低聚物及聚合性聚合物中的任意一种，从提高膜的固化灵敏度及膜的硬度的观点考虑，优选聚合性单体。

[0319] 从提高膜的固化灵敏度及膜的硬度的观点考虑，特定粒子中可包含的聚合性化合物(优选聚合性单体。以下相同。)的含量(在包含两种以上的情况下，为合计量)相对于特定粒子的固体分量优选10质量%~90质量%，更优选20质量%~80质量%，进一步优选30质量%~70质量%。

[0320] 从进一步提高图像与基材的密合性的观点考虑，优选特定粒子中可包含的聚合性化合物(例如光聚合性化合物)的至少一种为具有环状结构的聚合性化合物(以下，也称为“环状聚合性化合物”)。

[0321] 从进一步提高图像与基材的密合性的观点考虑，优选特定粒子中可包含的聚合性化合物(例如光聚合性化合物)的至少一种为一分子中包含一个以上环状结构和两个以上(甲基)丙烯酰基的聚合性化合物(以下，也称为“二官能以上的环状聚合性化合物”)。

[0322] 作为二官能以上的环状聚合性化合物，可列举：

[0323] 三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、

[0324] 双酚A环氧乙烷(EO)加成物二(甲基)丙烯酸酯、

[0325] 双酚A环氧丙烷(PO)加成物二(甲基)丙烯酸酯、

[0326] 乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、

[0327] 烷氧基化二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、

[0328] 烷氧基化环己酮二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、

[0329] 环己酮二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0330] 在特定粒子包含聚合性化合物的情况下，二官能以上的环状聚合性化合物占该聚

合性化合物整体的比例优选为10质量%~100质量%，更优选为30质量%~100质量%，特别优选为40质量%~100质量%。

[0331] 另外，特定粒子可以包含二官能以下的聚合性化合物（优选二官能以下的聚合性单体。以下相同。）和三官能以上的聚合性化合物（优选三官能以上的聚合性单体。以下相同。）。

[0332] 在特定粒子包含二官能以下的聚合性化合物和三官能以上的聚合性化合物的情况下，可以认为，二官能以下的聚合性化合物有助于膜与基材的密合性，三官能以上的聚合性化合物有助于提高膜的硬度。

[0333] 作为聚合性化合物的分子量，重均分子量优选为100~100000，更优选为100~30000，进一步优选为100~10000，进一步优选为100~4000，进一步优选为100~2000，进一步优选为100~1000，进一步优选为100~900，进一步优选为100~800，特别优选为150~750。

[0334] 需要说明的是，聚合性化合物的重均分子量通过凝胶渗透色谱（GPC）来测定。GPC的测定条件如前文所述。其中，在由于分子量较低而无法通过GPC准确地测定重均分子量的情况下，采用由聚合性化合物的化学结构求得的分子量作为聚合性化合物的重均分子量。

[0335] 作为聚合性化合物的例子，可列举：丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、苯乙烯化合物、乙烯基萘化合物、N-乙烯基杂环化合物、不饱和聚酯、不饱和聚醚、不饱和聚酰胺、及不饱和氨基甲酸酯。

[0336] 聚合性单体优选具有乙烯性不饱和基团的化合物。

[0337] 在特定粒子包含聚合性单体的情况下，特定粒子可以仅包含一种聚合性单体，也可包含两种以上。

[0338] 作为丙烯酸酯化合物，可列举：丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸丁氧基乙酯、卡必醇丙烯酸酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸十三烷酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯（PEA）、双（4-丙烯酰氧基聚乙氧基苯基）丙烷、低聚酯丙烯酸酯、丙烯酸环氧酯、丙烯酸异冰片酯（IBOA）、丙烯酸双环戊烯酯、双环戊烯基氧基乙基丙烯酸酯、丙烯酸双环戊酯、环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯、2-（2-乙氧基乙氧基）乙基丙烯酸酯、2-（2-乙氧基乙氧基）乙基丙烯酸酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十二烷酯、3,3,5-三甲基环己基丙烯酸酯、4-叔丁基环己基丙烯酸酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸十八烷酯、异戊基甲基丙烯酸酯、丙烯酸异十八烷酯、2-乙基己基二甘醇丙烯酸酯、丙烯酸2-羟丁酯、2-丙烯酰基氧基乙基氢化邻苯二甲酸、乙氧基二乙二醇丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基丙二醇丙烯酸酯、2-羟基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯、乙烯基醚丙烯酸酯、2-丙烯酰基氧基乙基琥珀酸、2-丙烯酰基氧基邻苯二甲酸、2-丙烯酰氧基乙基-2-羟基邻苯二甲酸、内酯改性丙烯酸酯、丙烯酰基吗啉、丙烯酰胺、取代丙烯酰胺（例如，N-羟甲基丙烯酰胺、及二丙酮丙烯酰胺）等单官能丙烯酸酯化合物；

[0339] 聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、聚丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯（HDDA）、1,9-壬二醇二丙烯酸酯（NDDA）、1,10-癸二醇二丙烯酸酯（DDDA）、3-甲基戊二醇二丙烯酸酯（3MPDDA）、新戊二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、双酚A环氧乙烷（EO）加成物二丙烯酸酯、双酚A环氧丙烷（PO）加成物二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、羟基新戊二醇二丙烯酸酯、丙氧

基化新戊二醇二丙烯酸酯、烷氧基化二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、聚丁二醇二丙烯酸酯、烷氧基化环己酮二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、三噁烷二醇二丙烯酸酯、环己酮二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA)、新戊二醇环氧丙烷加成物二丙烯酸酯等二官能丙烯酸酯化合物；

[0340] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化异氰脲酸三丙烯酸酯、 ϵ -己内酯改性三-(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、己内酯改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基四丙烯酸酯、甘油丙氧基三丙烯酸酯、乙氧基化二季戊四醇六丙烯酸酯、己内酰胺改性二季戊四醇六丙烯酸酯、丙氧基化甘油三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等三官能以上的丙烯酸酯化合物等。

[0341] 作为甲基丙烯酸酯化合物，可列举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸二甲基氨基甲酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯、羟乙基甲基丙烯酸酯、苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、环己基甲基丙烯酸酯等单官能甲基丙烯酸酯化合物；

[0342] 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷、四乙二醇二甲基丙烯酸酯等二官能的甲基丙烯酸酯化合物等。

[0343] 作为苯乙烯化合物，可列举苯乙烯、p-甲基苯乙烯、p-甲氧基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、p-甲基- β -甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲氧基- β -甲基苯乙烯等。

[0344] 作为乙烯基萘化合物，可列举1-乙烯基萘、甲基-1-乙烯基萘、 β -甲基-1-乙烯基萘、4-甲基-1-乙烯基萘、4-甲氧基-1-乙烯基萘等。

[0345] 作为N-乙烯基杂环化合物，可列举N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基乙基乙酰胺、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基吩噻嗪、N-乙烯基乙酰苯胺、N-乙烯基乙基乙酰胺、N-乙烯基琥珀酸酐亚胺、N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基咪唑等。

[0346] 其他，作为聚合性化合物，还可列举烯丙基缩水甘油醚、邻苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、N-乙烯基甲酰胺等N-乙烯基酰胺。

[0347] 在这些聚合性化合物中，作为二官能以下的聚合性化合物，优选选自下述物质中的至少一种：1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)、1,9-壬二醇二丙烯酸酯 (NDDA)、1,10-癸二醇二丙烯酸酯 (DDDA)、3-甲基戊二醇二丙烯酸酯 (3MPDDA)、新戊二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA)、环己酮二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、及聚丙二醇二丙烯酸酯。

[0348] 另外，作为三官能以上的聚合性化合物，优选选自下述物质中的至少一种：三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、己内酯改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基四丙烯酸酯、甘油丙氧基三丙烯酸酯、乙氧基化二季戊四醇六丙

烯酸酯、己内酰胺改性二季戊四醇六丙烯酸酯、丙氧基化甘油三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、及丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0349] 作为二官能以下的聚合性化合物与三官能以上的聚合性化合物的组合,可列举:二官能的丙烯酸酯化合物与三官能的丙烯酸酯化合物的组合、二官能的丙烯酸酯化合物与五官能的丙烯酸酯化合物的组合、单官能的丙烯酸酯化合物与四官能的丙烯酸酯化合物的组合等。

[0350] 作为聚合性化合物,

[0351] 优选具有环状结构的单体;

[0352] 更优选前述的二官能以上的环状聚合性化合物的优选化合物组、丙烯酸环己酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸二环戊烯酯、丙烯酸二环戊烯基氧化乙酯、丙烯酸二环戊酯、乙氧基化异氰脲酸三丙烯酸酯、或 ϵ -己内酯改性三-(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯;

[0353] 进一步优选前述的二官能以上的环状聚合性化合物的优选化合物组、丙烯酸二环戊烯酯、丙烯酸二环戊烯基氧化乙酯或丙烯酸二环戊酯;

[0354] 特别优选前述的二官能以上的环状聚合性化合物的优选化合物组。

[0355] 除上述列举的聚合性化合物外,还可使用:山下晋三编著的“交联剂手册”(1981年大成社);加藤清视编著的“UV·EB固化手册(原料篇)”(1985年、高分子刊行会);RadTech研究会编著的“UV·EB固化技术的应用及市场”第79页(1989年、CMC);泷山荣一郎著作的“聚酯树脂手册”(1988年、日刊工业新闻社)等中记载的市售品、以及业界公知的聚合性及交联性的单体。

[0356] 另外,作为聚合性化合物,已知有日本特开平7-159983号公报、日本特公平7-31399号公报、日本特开平8-224982号公报、日本特开平10-863号公报、日本特开平9-134011号公报、日本特表2004-514014号公报等各公报中记载的用于光聚合性组合物的光固性聚合性单体,这些化合物也可作为特定粒子中可包含的聚合性化合物来应用。

[0357] 作为聚合性化合物,可以使用已上市的市售品。

[0358] 作为聚合性化合物的市售品的例子,可列举:AH-600(二官能)、AT-600(二官能)、UA-306H(6官能)、UA-306T(6官能)、UA-306I(6官能)、UA-510H(10官能)、UF-8001G(二官能)、DAUA-167(二官能)、LIGHT ACRYLATE NPA(二官能)、LIGHT ACRYLATE 3EG-A(二官能)(以上为共荣社化学株式会社制)、SR339A(PEA、单官能)、SR506(IBOA、单官能)、CD262(二官能)、SR238(HDDA、二官能)、SR341(3MPDDA、二官能)、SR508(二官能)、SR306H(二官能)、CD560(二官能)、SR833S(二官能)、SR444(三官能)、SR454(三官能)、SR492(三官能)、SR499(三官能)、CD501(三官能)、SR502(三官能)、SR9020(三官能)、CD9021(三官能)、SR9035(三官能)、SR494(4官能)、SR399E(5官能)(以上为Sartomer公司制)、A-NOD-N(NDDA、二官能)、A-DOD-N(DDDA、二官能)、A-200(二官能)、APG-400(二官能)、A-BPE-10(二官能)、A-BPE-20(二官能)、A-9300(三官能)、A-9300-1CL(三官能)、A-TMPT(三官能)、A-TMM-3L(三官能)、A-TMMT(4官能)、AD-TMP(4官能)(以上为新中村化学工业株式会社制)、UV-7510B(三官能)(日本合成化学株式会社制)、KAYARAD DPCA-30(6官能)、KAYARAD DPEA-12(6官能)(以上为日本化药株式会社制)等。

[0359] 此外,作为聚合性化合物,可优选使用NPGPODA(新戊二醇环氧丙烷加成物二丙烯

酸酯)、SR531、SR285、SR256(以上为Sartomer公司制)、A-DHP(二季戊四醇六丙烯酸酯、新村化学工业株式会社制)、ARONIX(注册商标)M-156(东亚合成株式会社制)、V-CAP(BASF公司制)、VISCOAT#192(大阪有机化学工业株式会社制)等市售品。

[0360] 在这些市售品中,优选作为特别是具有环状结构的聚合性化合物的、SR506、SR833S、A-9300或A-9300-CL,特别优选SR833S。

[0361] 作为包含聚合性化合物的特定粒子,例如能够通过使将包含特定聚合物及聚合性化合物的油相成分、与水相成分混合而成的混合物乳化来制造。

[0362] (光聚合引发剂)

[0363] 特定粒子优选包含至少一种光聚合引发剂。

[0364] 在特定粒子包含光聚合引发剂的情况下,能够获得对于活性能量射线的灵敏度变高、硬度更加优异、而且与基材的密合性也更优异的图像。

[0365] 详细而言,在特定粒子包含光聚合引发剂的情况下,一个特定粒子具有聚合性基团和光聚合引发剂这两者。因此,聚合性基团与光聚合引发剂的距离变近,因而,与使用现有的光固化性组合物的情况相比,膜的固化灵敏度(以下,也简称为“灵敏度”)提高。其结果,形成硬度更加优异、而且与基材的密合性也更优异的膜。

[0366] 另外,在特定粒子包含光聚合引发剂的情况下,能够使用过去虽然灵敏度高但由于对水的分散性低或溶解性低而难以使用的光聚合引发剂(例如,对水的溶解度在25℃时为1.0质量%以下的光聚合引发剂)。由此,所使用的光聚合引发剂的选择范围扩大,进而,所使用的光源的选择范围也扩大。因此,固化灵敏度能够较以往提高。

[0367] 作为上述的、虽然灵敏度高但由于对水的分散性低或溶解性低而难以使用的光聚合引发剂,具体而言,可列举后述的羰基化合物及酰基氧化膦化合物,优选酰基氧化膦化合物。

[0368] 这样一来,本公开的油墨通过使对水的溶解性低的物质包含在特定粒子中,能够使作为水性组合物的本公开的油墨中含有该物质。这也是本公开的油墨的优点之一。

[0369] 另外,与现有的光固化性组合物相比,特定粒子包含光聚合引发剂的方式的油墨的保存稳定性也很优异。可以认为,其理由在于,由于光聚合引发剂包含在特定粒子中,因而光聚合引发剂的凝聚或沉降受到抑制。

[0370] 作为特定粒子中可包含的光聚合引发剂,可适当选择使用公知的光聚合引发剂。

[0371] 光聚合引发剂是吸收光(即活性能量射线)而生成作为聚合引发种的自由基的化合物。

[0372] 作为光聚合引发剂,可使用公知的化合物,但作为优选的光聚合引发剂,可列举:(a)芳香族酮类等羰基化合物、(b)酰基氧化膦化合物、(c)芳香族鎓盐化合物、(d)有机过氧化物、(e)硫代化合物、(f)六芳基二咪唑化合物、(g)酮肟酯化合物、(h)硼酸盐化合物、(i)噻鎓化合物、(j)茂金属化合物、(k)活性酯化合物、(l)具有碳卤键的化合物、(m)烷基胺化合物等。

[0373] 作为这些光聚合引发剂,可以单独使用一种上述(a)~(m)的化合物,也可以组合使用两种以上。

[0374] 作为(a)羰基化合物、(b)酰基氧化膦化合物、及(e)硫代化合物的优选例,可列举“RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY”,J.P.FOUASSIER,J.F.RABEK

(1993)、pp.77~117中记载的具有二苯甲酮骨架或噻吨酮骨架的化合物等。

[0375] 作为更优选的例子,可列举:日本特公昭47-6416号公报记载的 α -硫代二苯甲酮化合物、日本特公昭47-3981号公报记载的苯偶姻醚化合物、日本特公昭47-22326号公报记载的 α -取代苯偶姻化合物、日本特公昭47-23664号公报记载的苯偶姻衍生物、日本特开昭57-30704号公报记载的芳酰膦酸酯、日本特公昭60-26483号公报记载的二烷氧基二苯甲酮、日本特公昭60-26403号公报、日本特开昭62-81345号公报记载的苯偶姻醚类、日本特公平1-34242号公报、美国专利第4,318,791号小册子、欧洲专利0284561A1号公报中记载的 α -氨基二苯甲酮类、日本特开平2-211452号公报记载的对二(二甲基氨基苯甲酰基)苯、日本特开昭61-194062号公报记载的硫基取代芳香族酮、日本特公平2-9597号公报记载的酰基膦硫化物、日本特公平2-9596号公报记载的酰基膦、日本特公昭63-61950号公报记载的噻吨酮类、日本特公昭59-42864号公报记载的香豆素类等。

[0376] 另外,还优选日本特开2008-105379号公报或日本特开2009-114290号公报中记载的聚合引发剂。

[0377] 作为光聚合引发剂的市售品的例子,可列举:IRGACURE(注册商标)184、369、500、651、819、907、1000、1300、1700、1870、DAROCUR(注册商标)1173、2959、4265、ITX、LUCIRIN(注册商标)TPO(以上全部为BASF公司制)、ESACURE(注册商标)KT037、KT046、KIP150、EDB(以上全部为Lamberti公司制)、H-Nu(注册商标)470、470X(以上全部为Spectra Group Limited公司制)、Omnipol TX、9210(以上全部为IGM Resins B.V.公司制)、SPEEDCURE7005、7010、7040(以上为LAMBSON公司制)等。

[0378] 在这些光聚合引发剂中,更优选(a)羰基化合物或(b)酰基氧化膦化合物,具体而言,可列举:双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(例如,BASF公司制造的IRGACURE(注册商标)819)、2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉代苯基)-2-苄基-1-丁酮(例如,BASF公司制造的IRGACURE(注册商标)369)、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮(例如,BASF公司制作的IRGACURE(注册商标)907)、1-羟基-环己基-苯基-酮(例如,BASF公司制造的IRGACURE(注册商标)184)、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦(例如,DAROCUR(注册商标)TPO、LUCIRIN(注册商标)TPO(均为BASF公司制造))等。

[0379] 其中,从提高灵敏度的观点及对LED光的适应性的观点等考虑,作为内含光聚合引发剂,优选(b)酰基氧化膦化合物,更优选单酰基氧化膦化合物(特别优选2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦)或双酰基氧化膦化合物(特别优选双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦)。

[0380] 作为LED光的波长,优选355nm、365nm、385nm、395nm或405nm。

[0381] 另外,从抑制迁移的观点来看,作为光聚合引发剂,也优选高分子型光聚合引发剂。

[0382] 作为高分子型光聚合引发剂,可列举前述的Omnipol TX、9210;SPEEDCURE7005、7010、7040。

[0383] 作为包含光聚合引发剂的特定粒子,例如能够通过使将包含特定链状聚合物及光聚合引发剂的油相成分、与水相成分混合而成的混合物乳化来制造。

[0384] 光聚合引发剂的含量相对于特定粒子的固体分量优选为0.1质量%~25质量%,更优选为0.5质量%~20质量%,进一步优选为1质量%~15质量%。

[0385] (增感剂)

[0386] 特定粒子可以包含至少一种增感剂。

[0387] 在特定粒子包含至少一种光聚合引发剂的情况下,优选特定粒子包含至少一种增感剂。

[0388] 若特定粒子含有增感剂,则能够进一步促进通过照射活性能量射线而产生的光聚合引发剂的分解。

[0389] 增感剂是吸收特定的活性能量射线而形成电子激发状态的物质。形成电子激发状态的增感剂与光聚合引发剂接触,从而产生电子转移、能量转移、发热等作用。由此,促进光聚合引发剂的化学变化,即分解、自由基、酸或碱的生成等。

[0390] 作为增感剂,例如,可列举:二苯甲酮、噻吨酮、异丙基噻吨酮、蒽醌、3-酰基香豆素衍生物、三联苯、苯乙烯基酮、3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉、樟脑醌、伊红、罗丹明、赤藓红等。

[0391] 另外,作为增感剂,也能够优选使用日本特开2010-24276号公报中记载的通式(i)所表示的化合物或日本特开平6-107718号公报中记载的通式(I)所表示的化合物。

[0392] 在上述中,作为增感剂,从对LED光的适应性及与光聚合引发剂的反应性的观点考虑,优选选自噻吨酮、异丙基噻吨酮及二苯甲酮中的至少一种,更优选选自噻吨酮及异丙基噻吨酮中的至少一种,进一步优选异丙基噻吨酮。

[0393] 在特定粒子包含增感剂的情况下,可以单独包含一种增感剂,也可以包含两种以上。

[0394] 在特定粒子包含增感剂的情况下,增感剂的含量相对于特定粒子的固体分量优选为0.1质量%~20质量%,更优选为0.2质量%~15质量%,进一步优选为0.3质量%~10质量%。

[0395] 作为包含光聚合引发剂及增感剂的特定粒子,例如能够通过使将包含特定链状聚合物、光聚合引发剂及增感剂的油相成分、与水相成分混合而成的混合物乳化来制造。

[0396] 在本公开的油墨中,特定粒子的固体分量相对于油墨的固体分量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为85质量%以上。

[0397] 由此,分散稳定性进一步提高,而且,图像与基材的密合性进一步提高。

[0398] 在本公开的油墨中,特定粒子的固体分量相对于油墨的总量优选为1质量%~50质量%,更优选为3质量%~40质量%,进一步优选为5质量%~30质量%。

[0399] 若特定粒子的固体分量相对于油墨的总量为1质量%以上,则图像与基材的密合性进一步提高。

[0400] 另外,若特定粒子的固体分量相对于油墨的总量为50质量%以下,则油墨的分散稳定性进一步提高。

[0401] 特定粒子的体积平均分散粒径没有特别限制,从分散稳定性的观点考虑,优选为0.01 μm ~10.0 μm ,更优选为0.01 μm ~5 μm ,进一步优选为0.05 μm ~1 μm ,进一步优选为0.05 μm ~0.5 μm ,进一步优选为0.05 μm ~0.3 μm 。

[0402] 在本说明书中,“体积平均分散粒径”是指通过光散射法而测定的值。利用光散射法的特定粒子的体积平均分散粒径的测定使用例如LA-960(株式会社堀场制作所)来进行。

[0403] <水>

[0404] 本公开的油墨含有水。

[0405] 水是对特定粒子(分散质)的分散介质。

[0406] 本公开的油墨中的水的含量,没有特别限制,但水的含量相对于油墨的总量优选为10质量%~99质量%,更优选为20质量%~95质量%,进一步优选为30质量%~90质量%,特别优选为50质量%~90质量%。

[0407] <色料>

[0408] 本公开的油墨可以为含有至少一种色料的油墨(所谓的“着色油墨”),也可以为不含有色料的油墨(所谓的“透明油墨”)。

[0409] 在油墨含有色料的情况下,优选色料含于特定粒子的外部(即,特定粒子不包含色料)。

[0410] 作为色料,没有特别限制,可从颜料、水溶性染料、分散染料等公知的色料中任意选择使用。其中,从耐候性优异、色彩再现性丰富方面考虑,更优选含有颜料。

[0411] 作为颜料,没有特别限制,可根据目的适当选择,例如,可列举公知的有机颜料及无机颜料等,另外,也可列举用染料染色的树脂粒子、市售的颜料分散体或经表面处理的颜料(例如,使颜料分散在作为分散介质的水、液状化合物或不溶性树脂等中而成的物质及通过树脂或颜料衍生物等对颜料表面进行处理而成的物质等)。

[0412] 作为有机颜料及无机颜料,例如可列举黄色颜料、红色颜料、品红颜料、蓝色颜料、青色颜料、绿色颜料、橙色颜料、紫色颜料、褐色颜料、黑色颜料、白色颜料等。

[0413] 在使用颜料作为色料的情况下,根据需要可以使用颜料分散剂。

[0414] 另外,在使用颜料作为色料的情况下,作为颜料,可以使用在颜料粒子表面具有亲水性基团的自分散颜料。

[0415] 关于色料及颜料分散剂,可适当参考日本特开2014-040529号公报的段落0180~0200、国际公开第2016/052053号的段落0122~0129。

[0416] 在本公开的油墨含有色料的情况下,色料的含量相对于油墨总量优选为0.1质量%~20质量%,更优选为0.5质量%~10质量%,特别优选为0.5质量%~5质量%。

[0417] <其他成分>

[0418] 对于本公开的油墨,根据需要可以含有前文说明的成分以外的其他成分。

[0419] 其他成分可以包含在特定粒子中,也可以不包含在特定粒子中。

[0420] (有机溶剂)

[0421] 本公开的油墨可以含有有机溶剂。

[0422] 若本公开的油墨含有有机溶剂,则能够进一步提高图像与基材的密合性。

[0423] 在本公开的油墨含有有机溶剂的情况下,有机溶剂的含量相对于油墨的总量优选为0.1质量%~10质量%,更优选为0.1质量%~5质量%。

[0424] 有机溶剂的具体例如下所述。

[0425] • 醇类(例如:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、环己醇、苜基醇等);

[0426] • 多元醇类(例如:乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、己二醇、戊二醇、甘油、己三醇、硫代二甘醇、2-甲基丙二醇等);

[0427] • 多元醇醚类(例如:乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二

醇单乙基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单丁基醚、三丙二醇单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇二甲基醚、乙二醇单甲基醚乙酸酯、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、三乙二醇单丁基醚、乙二醇单苯基醚、丙二醇单苯基醚等)；

[0428] • 胺类(例如:乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、吗啉、N-乙基吗啉、乙二胺、二乙二胺、三乙四胺、四乙烯五胺、聚亚乙基亚胺、五甲基二乙烯三胺、四甲基丙二胺等)；

[0429] • 酰胺类(例如:甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等)；

[0430] • 杂环类(例如:2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、环己基吡咯烷酮、2-噁唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、 γ -丁内酯等)；

[0431] • 亚砷类(例如:二甲基亚砷等)；

[0432] • 砷类(例如:环丁砷等)；

[0433] • 其他(尿素、乙腈、丙酮等)。

[0434] (表面活性剂)

[0435] 本公开的油墨可以含有至少一种表面活性剂。

[0436] 若本公开的油墨含有表面活性剂,则油墨对基材的润湿性提高。

[0437] 作为表面活性剂,例如可列举高级脂肪酸盐、烷基硫酸盐、烷基酯硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、磺基琥珀酸盐、萘磺酸盐、烷基磷酸盐、聚氧化烯烷基醚磷酸盐、聚氧化烯烷基苯基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯二醇、甘油酯、山梨醇酐酯、聚氧乙烯脂肪酸酰胺、胺氧化物等。

[0438] 其中,作为表面活性剂,优选选自烷基硫酸盐、烷基磺酸盐及烷基苯磺酸盐中的至少一种表面活性剂,特别优选烷基硫酸盐。

[0439] 作为表面活性剂,从特定粒子的分散性的观点考虑,优选烷基链长为8~18的烷基硫酸盐,更优选为选自十二烷基硫酸钠(SDS、烷基链长:12)及十六烷基硫酸钠(SCS、烷基链长:16)中的至少一种。

[0440] 另外,作为上述表面活性剂以外的其他表面活性剂,也可列举日本特开昭62-173463号及日本特开昭62-183457号各公报中记载的物质。例如,作为其他表面活性剂,可列举:聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基烯丙基醚类、炔二醇类、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物类、硅氧烷类等非离子性表面活性剂。

[0441] 另外,作为表面活性剂,还可列举有机氟化合物。

[0442] 有机氟化合物优选为疏水性。作为有机氟化合物,包含氟类表面活性剂、油态氟类化合物(例如,氟油)及固态氟化合物树脂(例如,四氟乙烯树脂),可列举日本特公昭57-9053号(第8栏~第17栏)及日本特开昭62-135826号各公报中记载的有机氟化合物。

[0443] 需要说明的是,本公开的油墨由于含有分散稳定性优异的特定粒子,因此也可实质上不含有表面活性剂(例如阴离子性表面活性剂)。

[0444] 在此,“实质上不含有”是指,相对于油墨的总量,含量小于1质量%(优选小于0.1质量%)。

[0445] 油墨实质上不含有阴离子性表面活性剂的方式具有能够抑制油墨起泡这样的优点、能够提高图像的耐水性这样的优点、能够抑制形成图像后因渗出而导致的白化这样的

优点等。另外,特别是在油墨的制备中使用具有阴离子性分散性基团的颜料分散物的情况下,还具有能够抑制由阴离子性表面活性剂导致体系中的离子浓度上升、阴离子性颜料分散剂的电离度降低、以及颜料的分散性降低这样的优点。

[0446] (紫外线吸收剂)

[0447] 本公开的油墨可以含有紫外线吸收剂。

[0448] 若本公开的油墨含有紫外线吸收剂,则能够进一步提高图像的耐候性等。

[0449] 作为紫外线吸收剂,可列举公知的紫外线吸收剂,例如,苯并三唑系化合物、二苯甲酮系化合物、三嗪系化合物、苯并噁唑系化合物等。

[0450] 另外,对于本公开的油墨而言,从图像的硬度、图像与基材的密合性、及油墨的喷出稳定性控制的观点考虑,根据需要,特定粒子的外部可以含有聚合性化合物、光聚合引发剂、树脂等。

[0451] 这些成分优选具有水溶性或水分散性。

[0452] 在此,“水溶性”是指使其在105℃下干燥2小时后相对于25℃的蒸馏水100g的溶解量超过1g的性质。

[0453] 另外,“水分散性”是指不溶于水且分散于水中的性质。在此,“不溶于水”是指使其在105℃下干燥2小时相对于25℃的蒸馏水100g的溶解量为1g以下的性质。

[0454] 另外,“油墨在特定粒子的外部含有聚合性化合物”是指,油墨含有未包含在特定粒子中的聚合性化合物。在特定粒子的外部含有光聚合引发剂、水溶性树脂、水分散性树脂等的情况也是同样的。

[0455] 作为特定粒子的外部可含有的聚合性化合物,可列举国际公开第2016/052053号的段落0148~0156中记载的聚合性化合物。

[0456] 作为特定粒子的外部可含有的聚合性化合物,可列举:具有乙烯性不饱和基团的化合物、丙烯腈、苯乙烯、不饱和聚酯、不饱和聚醚、不饱和聚酰胺、不饱和氨基甲酸酯等聚合性化合物。

[0457] 其中,作为特定粒子的外部可含有的聚合性化合物,优选为具有乙烯性不饱和基团的化合物,特别优选为具有(甲基)丙烯酰基的化合物。

[0458] 从水溶性或水分散性的观点考虑,作为特定粒子的外部可含有的聚合性化合物,优选为具有选自酰胺结构、聚乙二醇结构、聚丙二醇结构、羧基、及羧基的盐构成的组中的至少一种的化合物。

[0459] 从水溶性或水分散性的观点考虑,作为特定粒子的外部可含有的聚合性化合物,例如,优选为选自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸钠、(甲基)丙烯酸钾、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、吗啉丙烯酰胺、N-2-羟乙基(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、甘油单甲基丙烯酸酯、N-[三(3-丙烯酰基氨基丙氧基亚甲基)甲基]丙烯酰胺、二乙二醇双(3-丙烯酰基氨基丙基)醚、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、下述通式(a)~通式(d)表示的化合物、及乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,Sartomer公司制造的SR9035)中的至少一种,更优选为选自(甲基)丙烯酸、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-2-羟乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、甘油单甲基丙烯酸酯、N-[三(3-丙烯酰基氨基丙氧基亚甲基)甲基]丙烯酰胺、二乙二醇双(3-丙烯酰基氨基丙基)醚、聚

[0471] <油墨的优选物性>

[0472] 对于本公开的油墨而言,在将油墨设为25℃~50℃时,粘度优选为3mPa·s~15mPa·s,更优选为3mPa·s~13mPa·s。对于本公开的油墨而言,特别优选将油墨设为25℃时的粘度为50mPa·s以下。若油墨的粘度为上述范围,则能够实现更高的喷出稳定性。

[0473] 需要说明的是,油墨的粘度是使用粘度计(VISCOMETER TV-22、东机产业株式会社制)测定的值。

[0474] (油墨的制造方法的具体例1(制法A))

[0475] 制造本公开的油墨的方法没有特别限制,可列举以下所示的制法A。

[0476] 制法A具有通过将下述油相成分与含有水的水相成分混合并使其乳化而形成特定粒子的工序:

[0477] 包含有机溶剂、聚合物、阻聚剂A1、阻聚剂A2及聚合性化合物的油相成分、

[0478] 包含有机溶剂、三官能以上的异氰酸酯化合物、阻聚剂A1、阻聚剂A2及聚合性化合物的油相成分、

[0479] 包含有机溶剂、聚合物、阻聚剂B1、阻聚剂B2及聚合性化合物的油相成分、或者

[0480] 包含有机溶剂、三官能以上的异氰酸酯化合物、阻聚剂B1、阻聚剂B2及聚合性化合物的油相成分。

[0481] 根据该制法A,能够制造能够形成光泽性优异的图像的油墨。

[0482] 根据该制法A,容易制造阻聚剂A1及阻聚剂A2、或阻聚剂B1及阻聚剂B2包含在特定粒子中的方式的油墨。

[0483] 以下,将像该制法A这样在通过乳化制造特定粒子的水分散物的阶段添加各种阻聚剂也简称为在特定粒子中“内添”各种阻聚剂(或者,简称为“内添”)。

[0484] 在形成特定粒子的工序中,将上述的油相成分与水相成分混合,并使得到的混合物乳化,从而形成特定粒子。所形成的特定粒子在制造的油墨中作为分散质发挥作用。

[0485] 水相成分中的水作为制造的油墨中的分散介质发挥作用。

[0486] 作为油相成分中所含的有机溶剂,例如,可列举:乙酸乙酯、甲基乙基酮等。

[0487] 优选在特定粒子的形成过程中及形成特定粒子后去除有机溶剂的至少一部分。

[0488] 除上述各成分以外,油相成分能够包含例如光聚合引发剂、增感剂、聚合性基团导入用化合物(优选具有聚合性基团及活性氢基的化合物)、导入有聚合性基团的异氰酸酯化合物、导入有亲水性基团的异氰酸酯化合物等。

[0489] 除包含水以外,水相成分没有特别限制,也可以仅为水。

[0490] 水相成分也可以包含除水以外的成分。

[0491] 例如,水相成分可以包含亲水性基团导入用化合物(优选具有亲水性基团及活性氢基的化合物)。

[0492] 另外,水相成分可以含有碱性化合物作为针对未被中和的阴离子基团(羧基、磺基、磷酸基、磺酸基、硫酸基等)的中和剂。由此,在特定粒子的形成过程中,能够形成被中和后的阴离子基团(即,作为盐的形式的阴离子基团;例如,羧基的盐、磺基的盐、磷酸基的盐、磺酸基的盐、硫酸基的盐等)。

[0493] 作为碱性化合物,可列举:氢氧化钠、氢氧化钾等无机碱、三乙基胺等有机碱等。其中,作为碱性化合物,优选氢氧化钠、氢氧化钾等无机碱。

[0494] 另外,就作为盐的形式的阴离子基团中的盐而言,可列举:钠盐、钾盐等碱金属盐;三乙基胺盐等有机胺盐等。其中,就作为盐的形式的阴离子基团中的盐而言,优选钠盐、钾盐等碱金属盐。

[0495] 制法A中的、从油相成分及水相成分中除去有机溶剂及水后的总量与所制造的油墨中的特定粒子的固体分量相对应。

[0496] 关于能够用于制法A的各成分的用量的优选范围,能够参考已述的“油墨”一项。在该参考时,已述的“油墨”一项中的“含量”及“特定粒子的固体分量”分别替换为“用量”及“从油相成分及水相成分中除去有机溶剂及水后的总量”。

[0497] 在形成特定粒子的工序中,油相成分与水相成分的混合方法没有特别限定,例如,可列举:通过搅拌进行混合。

[0498] 在形成特定粒子的工序中,乳化的方法没有特别限定,例如,可列举:利用均质机等乳化装置(例如,分散机等)进行乳化。

[0499] 乳化时分散机的转速例如为5,000rpm~20,000rpm,优选为10,000rpm~15,000rpm。

[0500] 在此,rpm是round per minute的简称。

[0501] 乳化时的旋转时间例如为1分钟~120分钟,优选为3分钟~60分钟,更优选为3分钟~30分钟,进一步优选为5分钟~15分钟。

[0502] 形成特定粒子的工序中的乳化也可以在加热下进行。

[0503] 通过在加热下进行乳化,能够更高效地形成特定粒子。

[0504] 另外,通过在加热下进行乳化,容易从混合物中除去油相成分中的至少一部分有机溶剂。

[0505] 作为在加热下进行乳化时的加热温度,优选35℃~70℃,更优选40℃~60℃。

[0506] 另外,形成特定粒子的工序可以包含使混合物(例如在低于35℃的温度下)乳化的乳化阶段、和对通过乳化阶段得到的乳化物(例如在35℃以上的温度下)进行加热的加热阶段。

[0507] 在包含乳化阶段和加热阶段的方式中,特别是在加热阶段,能够更高效地形成特定粒子。

[0508] 另外,在包含乳化阶段和加热阶段的方式中,特别是在加热阶段,容易从混合物中除去油相成分中的至少一部分有机溶剂。

[0509] 作为加热阶段的加热温度,优选35℃~70℃,更优选40℃~60℃。

[0510] 加热阶段的加热时间优选6小时~50小时,更优选12小时~40小时,进一步优选15小时~35小时。

[0511] 另外,制法A根据需要可以具有形成特定粒子的工序以外的其他工序。

[0512] 作为其他工序,可列举在形成特定粒子的工序之后添加其他成分(颜料等)的工序。

[0513] 对于所添加的其他成分(颜料等),如之前作为油墨中可含有的其他成分进行的说明。

[0514] (油墨的制造方法的具体例2(制法B))

[0515] 作为制造本公开的油墨的方法,也可列举以下所示的制法B。

[0516] 制法B具有下述工序：

[0517] 使包含有机溶剂、特定聚合物及聚合性化合物的油相成分、或包含有机溶剂、三官能以上的异氰酸酯化合物及聚合性化合物的油相成分与包含水的水相成分混合并乳化，从而得到包含特定粒子的水分散物；以及

[0518] 向得到的水分散物中添加阻聚剂A1及阻聚剂A2、或阻聚剂B1及阻聚剂B2。

[0519] 制法B中的上述添加工序，也可以不仅添加阻聚剂A1及阻聚剂A2、或阻聚剂B1及阻聚剂B2，还添加其他成分（颜料等）。

[0520] 通过该制法B，也能够制造能够形成光泽性优异的图像的油墨。

[0521] 根据该制法B，容易制造特定粒子中不包含阻聚剂A1及阻聚剂A2、或阻聚剂B1及阻聚剂B2的方式的油墨。

[0522] 在制法B中，可以包含在油相成分及水相成分中的成分分别与在制法A中可以包含在油相成分及水相成分中的成分相同。

[0523] 制法B的优选条件也与制法A的优选条件相同。

[0524] 以下，将像该制法B这样在制造了特定粒子的水分散物之后对该特定粒子的水分散物添加各种阻聚剂也简称为对特定粒子“外添”各种阻聚剂（或者，简称为“外添”）。

[0525] （图像形成方法）

[0526] 本公开的图像形成方法具有将上述的本公开的油墨赋予到向基材上的工序（以下，也称为“赋予工序”）和使赋予到基材上的油墨组合物固化的工序（以下，也称为“固化工序”）。

[0527] 本公开的图像形成方法根据需要也可以具有其他工序。

[0528] 根据本公开的图像形成方法，在基材上形成耐刮擦性优异的图像。

[0529] （赋予工序）

[0530] 赋予工序是将本公开的油墨赋予到基材上的工序。

[0531] 作为向基材上赋予油墨的方式，可以采用利用涂布法、浸渍法、喷墨法等公知方法的方式中的任意一种。其中，在能够对于各种基材（包括记录介质）形成膜（例如图像）这一方面，优选喷墨法。

[0532] 作为基材，没有特别限制，例如，能够适当地选择使用作为支撑体及记录介质所提供的公知的基材。

[0533] 作为基材，例如，可列举：纸、塑料（例如：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等）层压而成的纸、金属板（例如：铝、锌、铜等金属板）、塑料膜（例如：聚氯乙烯（PVC：Polyvinyl Chloride）树脂、二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET：Polyethylene Terephthalate）、聚乙烯（PE：Polyethylene）、聚苯乙烯（PS：Polystyrene）、聚丙烯（PP：Polypropylene）、聚碳酸酯（PC：Polycarbonate）、聚乙烯醇缩乙醛、丙烯酸类树脂等的膜）、层压或蒸镀有上述金属的纸、层压或蒸镀有上述金属的塑料膜等。

[0534] 另外，作为基材，也可列举纺织品基材。

[0535] 作为纺织品基材的材料，例如可列举棉、丝、麻、羊毛等天然纤维；粘胶人造丝、lyocell等化学纤维；聚酯、聚酰胺、丙烯酸等合成纤维；选自由天然纤维、化学纤维及合成纤维构成的组中的至少两种的混合物等。作为纺织品基材，可以使用国际公开第2015/

158592号的段落0039~0042中记载的纺织品基材。

[0536] 作为基材,优选为聚氯乙烯(PVC)基材、聚苯乙烯(PS)基材、聚碳酸酯(PC)基材、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材、聚丙烯(PP)基材、丙烯酸类树脂基材等塑料基材。

[0537] 利用喷墨法进行的油墨的赋予可使用公知的喷墨记录装置来进行。

[0538] 作为喷墨记录装置,没有特别限制,能够任意选择使用可实现目标分辨率的公知的喷墨记录装置。

[0539] 作为喷墨记录装置,例如可列举包括油墨供给系统、温度传感器、加热机构的装置。

[0540] 油墨供给系统例如由包含本公开的油墨的原始箱、供给管路、位于喷墨头紧前的油墨供给箱、过滤器、压电型喷墨头构成。压电型喷墨头能够按照能够以优选320dpi(dot per inch)×320dpi~4000dpi×4000dpi(dot per inch)、更优选400dpi×400dpi~1600dpi×1600dpi、进一步优选720dpi×720dpi的分辨率喷射优选1pl~100pl、更优选8pl~30pl的多尺寸点的方式进行驱动。需要说明的是,dpi表示每2.54cm(1inch)的点数。

[0541] (固化工序)

[0542] 固化工序是使赋予到基材上的油墨固化的固化工序。

[0543] 通过该固化工序,进行特定粒子的交联反应(即,聚合反应),因此能够提高图像与基材的密合性及图像的硬度。

[0544] 作为固化工序,优选为照射活性能量射线(光)的照射工序。

[0545] 一照射工序一

[0546] 照射工序是对赋予到基材上的油墨照射活性能量射线的工序。

[0547] 在照射工序中,通过对赋予到基材上的油墨照射活性能量射线,进行油墨中的特定粒子的光交联反应(即,光聚合反应),因此能够提高图像与基材的密合性及图像的硬度。

[0548] 作为可在照射工序中使用的活性能量射线,可列举:紫外线(UV光)、可见光线、电子束等,其中,优选为UV光。

[0549] 活性能量射线(光)的峰波长优选为200nm~405nm,更优选为220nm~390nm,进一步优选为220nm~385nm。

[0550] 另外,也优选为200nm~310nm,也优选为200nm~280nm。

[0551] 照射活性能量射线(光)时的曝光面照度例如为10mW/cm²~2000mW/cm²,优选为20mW/cm²~1000mW/cm²。

[0552] 照射活性能量射线(光)时的曝光能量例如为10mJ/cm²~2000mJ/cm²,优选为20mJ/cm²~1000mJ/cm²。

[0553] 作为用于产生活性能量射线(光)的光源,广泛已知有汞灯、金属卤化物灯、UV荧光灯、气体激光器、固体激光器等。

[0554] 另外,将上述中示例的光源替换成半导体紫外发光器件无论在工业方面还是在环境方面都是非常有用的。

[0555] 在半导体紫外发光器件中,LED(Light Emitting Diode)及LD(Laser Diode)为小型、高寿命、高效率及低成本,可期待作为光源。

[0556] 作为光源,优选金属卤化物灯、超高压汞灯、高压汞灯、中压汞灯、低压汞灯、LED、或蓝紫色激光器。

[0557] 其中,在并用增感剂和光聚合引发剂的情况下,更优选能够照射波长365nm、405nm或436nm的光的超高压汞灯、能够照射波长365nm、405nm或436nm的光的高压汞灯或能够照射波长355nm、365nm、385nm、395nm或405nm的光的LED,最优选能够照射波长355nm、365nm、385nm、395nm或405nm的光的LED。

[0558] 在照射工序中,对赋予到基材上的油墨照射活性能量射线的时间例如为0.01秒~120秒、优选为0.1秒~90秒。

[0559] 对于照射条件及基本照射方法,可同样地适用日本特开昭60-132767号公报中公开的照射条件及照射方法。

[0560] 作为活性能量射线的照射方式,具体而言,优选为:在包括油墨的喷出装置的喷头单元的两侧设置光源,以所谓的往复方式对喷头单元和光源进行扫描的方式;或通过不伴随驱动的另一光源来进行活性能量射线的照射的方式。

[0561] 优选在使油墨着落并加热干燥后,间隔一定时间(例如0.01秒~120秒,优选0.01秒~60秒)进行活性能量射线的照射。

[0562] (加热干燥工序)

[0563] 作为图像形成方法,根据需要,也可以在赋予工序后且固化工序前进一步具有加热干燥工序。

[0564] 在加热干燥工序中,赋予到基材上的油墨优选通过加热机构蒸发水及根据需要并用的有机溶剂,由此定影图像。

[0565] 作为加热机构,只要能够使水及根据需要并用的有机溶剂干燥即可。加热机构没有特别限制,可列举:加热筒、暖风、红外线灯、热烘箱、加热板加热等。

[0566] 加热温度优选为40℃以上,更优选为40℃~150℃左右,进一步优选为40℃~80℃左右。

[0567] 需要说明的是,加热时间可考虑油墨的组成及印刷速度而适当设定。

[0568] 对于通过加热而被定影的油墨,根据需要在照射工序中照射活性能量射线,进一步被光定影。如上所述,在照射工序中,优选进行借助于UV光的定影。

[0569] [实施例]

[0570] 以下,通过实施例对本发明进行具体说明,但本发明不限于以下实施例。以下,只要没有特别说明,“份”就表示质量份。另外,化学式中的“*”表示键合位置。

[0571] (实施例1)(外添)

[0572] 以下,作为实施例1,示出对作为特定粒子的微胶囊(以下,也称为“MC”)外添阻聚剂时的实施例。

[0573] <微胶囊(MC)的水分散物的制备>

[0574] 按照以下,制备作为特定粒子的微胶囊(MC)的水分散物。

[0575] 一油相成分的制备一

[0576] 将乙酸乙酯(55份)、

[0577] 三井化学公司制造的TAKENATE(注册商标)D-110N(作为固体成分的三官能异氰酸酯化合物的量为11份;以下,将该固体成分也称为“D110”)、

[0578] SARTOMER公司制造的聚合性化合物SR833S(以下,也称为“S833”)(35份)、

[0579] IGMResinsB.V.公司制造的光聚合引发剂“OmnipolTX”(1.8份)、

- [0580] RahnAG公司制造的光聚合引发剂“GenopolAB-2” (1.8份)、
- [0581] IGMResinsB.V.公司制造的光聚合引发剂“Omnipol9210” (3.5份)
- [0582] 混合,并搅拌15分钟,从而得到油相成分。
- [0583] 在此,TAKENATE D-110N是三羟甲基丙烷(TMP)与间苯二甲基二异氰酸酯(XDI)的加成物(作为三官能异氰酸酯化合物的“D110”)的75质量%乙酸乙酯溶液。
- [0584] 另外,S833是二官能的聚合性化合物(聚合性单体),具体而言,是三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯。
- [0585] 另外,光聚合引发剂“OmnipolTX”是多聚化的噻吨酮。
- [0586] 另外,光聚合引发剂“GenopolAB-2”是聚合的4-二甲氨基苯甲酸酯。
- [0587] 另外,光聚合引发剂“Omnipol9210”是聚乙二醇二(β-4-[4-(2-二甲氨基-2-苄基)丁酰基苯基]哌嗪)丙酸酯与乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯的混合物。
- [0588] 一水相成分的制备—
- [0589] 将蒸馏水(50份)、作为阴离子基团导入用化合物的东京化成工业公司制造的赖氨酸(Lysine;将结构示于以下)(3.3份)、作为中和剂的氢氧化钠混合,并搅拌15分钟,从而制备水相成分。
- [0590] 调节作为中和剂的氢氧化钠的用量,以使得在所制造的MC中,羧基的中和度达到90%。

[0591] [化学式15]



- [0593] 将上述油相成分与上述水相成分混合,使用均质机在室温下以12000rpm使得到的混合物乳化12分钟,得到乳化物。
- [0594] 将得到的乳化物添加到蒸馏水中,将得到的液体在室温下搅拌30分钟。接着,将搅拌后的液体加热至45℃,并在45℃下搅拌4小时,由此从上述液体中蒸馏除去乙酸乙酯。
- [0595] 将蒸馏除去乙酸乙酯后的液体加温到50℃,在将液温保持在50℃的状态下搅拌24小时,从而使液体中形成微胶囊(MC)。
- [0596] 接着,利用蒸馏水稀释含有MC的液体,以使固体成分含量达到20质量%,从而得到MC的水分散物。
- [0597] 所得到的MC是包括壳和核的微胶囊,该壳由具有通过赖氨酸与D110的反应而形成的脲键的交联聚合物构成,该核包含聚合性化合物及三种光聚合引发剂。
- [0598] <油墨的制备>
- [0599] 将下述组成的各成分混合,制作油墨。
- [0600] 一油墨的组成—
- [0601] • 上述MC的水分散物…50份
 - [0602] • 颜料分散液…10份
- [0603] (Pro-jetCyanAPD1000 (FUJIFILMImagingColorants公司制造)、颜料浓度14质量%)

- [0604] • 氟类表面活性剂…0.3份
- [0605] (DuPont公司制、CapstoneFS-31、固体成分25质量%)
- [0606] • 甘油…5份
- [0607] • 作为阻聚剂B1的对甲氧基苯酚 (MEHQ) …0.01份
- [0608] • 作为阻聚剂B2的3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯 (BHT) …0.5份
- [0609] • 水…合计为100份的剩余量
- [0610] <评价>
- [0611] 使用在上述中得到的油墨,进行以下评价。
- [0612] 将结果示于表1。
- [0613] (固化膜的硬度(铅笔硬度))
- [0614] 将制备后在室温下保管1天以内的上述油墨涂布在基材上,从而在上述基材上形成厚12 μm 的涂膜。
- [0615] 作为基材,使用DUROplastic公司制造的聚丙烯基板CORREX。
- [0616] 另外,上述涂布使用RK PRINT COAT INSTRUMENTS公司制造的K手动涂布机的No.2棒来进行。
- [0617] 接着,使上述涂膜在60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥3分钟。
- [0618] 通过对干燥后的涂膜照射紫外线(UV),使涂膜固化,得到固化膜。
- [0619] 在照射紫外线(UV)时,使用作为曝光光源搭载无臭氧氧金属卤化物灯MAN250L、将输送速度设定为35m/分钟、曝光强度设定为1.0W/cm²的实验用UV迷你输送装置CSOT(GS Yuasa Power Supply Co.,Ltd.制)来进行。该UV的照射以1000mJ/cm²的曝光能量来进行。
- [0620] 针对上述固化膜,基于JISK5600-5-4(1999年)测定铅笔硬度。
- [0621] 作为用于测定铅笔硬度的铅笔,使用三菱铅笔株式会社制造的UNI(注册商标)。
- [0622] (固化膜的光泽性)
- [0623] 使用柯尼卡美能达制造的光泽计“GM-268Plus”,以测定角度60度测定与铅笔硬度的评价同样地形成的固化膜的光泽度。
- [0624] 根据测定结果,按照下述基准,评价固化膜的光泽性。此外,以下,GU是GlossUnit的简称。
- [0625] 在下述评价基准中,固化膜的光泽性最优异的是A。
- [0626] —光泽性的评价基准—
- [0627] A:光泽度95GU(GlossUnit)以上
- [0628] B:光泽度85GU以上且小于95
- [0629] C:光泽度75GU以上且小于85
- [0630] D:光泽度70GU以上且小于75
- [0631] E:光泽度小于70GU
- [0632] (油墨的喷出稳定性)
- [0633] 将制备后在室温下保管1天以内的上述油墨从喷墨打印机(Roland DG Corporation制,SP-300V)的喷头喷出30分钟,接下来停止喷出。
- [0634] 自停止喷出经过10分钟之后,再次从上述喷头向上述基材上喷出上述油墨而形成5cm \times 5cm的实心图像。

[0635] 目测观察这些图像,确认有无由不喷出喷嘴的产生等引起的墨点缺失,并按照下述评价基准评价油墨的喷出稳定性。

[0636] 在下述评价基准中,油墨的喷出稳定性最优异的是A。

[0637] 一喷出稳定性的评价基准一

[0638] A:观察不到由不喷出喷嘴的产生等引起的墨点缺失的发生,得到了良好的图像。

[0639] B:稍微观察到由不喷出喷嘴的产生等引起的墨点缺失的发生,但是是实际使用上不会带来障碍的程度。

[0640] C:存在由不喷出喷嘴的产生等引起的墨点缺失的发生,是无法实际使用的图像。

[0641] (实施例2~14及比较例1~8)(外添)

[0642] 如表1所示变更作为各阻聚剂使用的化合物、及作为各阻聚剂使用的化合物相对于油墨总量的含量(质量%),除此之外,进行与实施例1同样的操作。

[0643] 将结果示于表1。

[0644] 表1(以及后述的表2及3)中,作为各阻聚剂使用的各化合物的详情(化合物名、性状及结构)如下所述。各化合物的、对25℃的水的溶解度如表1(以及后述的表2及3)所示。

[0645] HQ:氢醌、亲水性、好氧性。相当于阻聚剂A2,而且,也相当于阻聚剂B1。

[0646] MEHQ:对甲氧基苯酚、亲水性、好氧性。相当于阻聚剂A2,而且,也相当于阻聚剂B1。

[0647] BQ:对苯醌、亲水性、厌氧性。相当于阻聚剂A1。

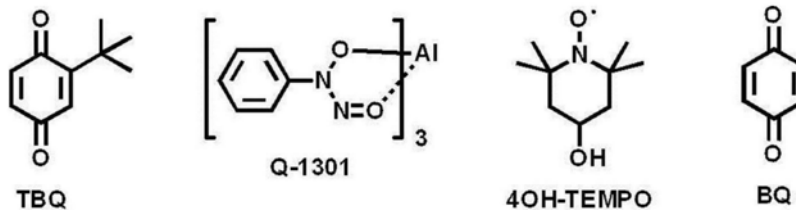
[0648] TBQ:2-叔丁基-1,4-苯醌、疏水性、厌氧性。相当于阻聚剂A1。

[0649] BHT:3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯、疏水性、好氧性。相当于阻聚剂A2,而且,也相当于阻聚剂B2。

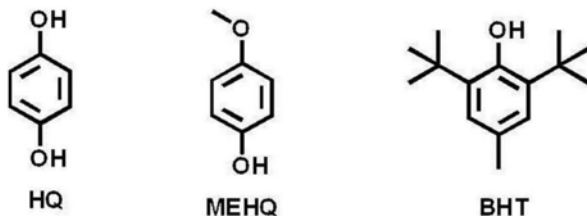
[0650] 4OH-TEMPO:4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基、亲水性、厌氧性。相当于阻聚剂A1。

[0651] Q-1301:N-亚硝基苯基羟胺铝盐、疏水性、厌氧性。相当于阻聚剂A1。

[0652] [化学式16]



[0653]



[0654] 使用上述的各个实施例1~14及比较例1~8中的MC的水分散物,测定MC的体积平均分散粒径。

[0655] 其结果,无论在哪个例子中,MC的体积平均分散粒径都在0.15μm~0.25μm的范围内。

[0656] [表1]

	粒子	阻聚剂(A1 or B1) (外添)				阻聚剂(A2 or B2) (外添)				A2/A1 or B2/B1	评价			
		化合物	类别	对25℃ 的水的 溶解度 (g/ 100mL)	相对于油墨总 量的含量 (质量%)	化合物	类别	对25℃ 的水的 溶解度 (g/ 100mL)	相对于油 墨总量的 含量 (质量%)		光泽性	铅笔 硬度	喷出 稳定性	
[0657]	实施例1	MC	MEHQ	B1	4.0	0.01	BHT	B2	<1.0	0.5	50	D	H	B
	实施例2	MC	TBQ	A1	<1.0	0.01	HQ	A2	5.8	0.5	50	C	H	B
	实施例3	MC	TBQ	A1	<1.0	0.01	MEHQ	A2	4.0	0.5	50	C	H	B
	实施例4	MC	TBQ	A1	<1.0	0.01	BHT	A2	<1.0	0.5	50	B	H	B
	实施例5	MC	Q-1301	A1	<1.0	0.01	BHT	A2	<1.0	0.5	50	B	H	B
	实施例6	MC	4OH- TEMPO	A1	>10	0.01	MEHQ	A2	4.0	0.5	50	B	H	B
	实施例7	MC	4OH- TEMPO	A1	>10	0.01	BHT	A2	<1.0	0.5	50	A	H	A
	实施例8	MC	BQ	A1	1.4	0.005	BHT	A2	<1.0	0.9	180	B	H	A
	实施例9	MC	BQ	A1	1.4	0.008	BHT	A2	<1.0	0.8	100	A	H	A
	实施例10	MC	BQ	A1	1.4	0.01	BHT	A2	<1.0	0.5	50	A	H	A
	实施例11	MC	BQ	A1	1.4	0.08	BHT	A2	<1.0	0.4	5	A	F	A
[0658]	实施例12	MC	BQ	A1	1.4	0.25	BHT	A2	<1.0	0.25	1	A	HB	A
	实施例13	MC	BQ	A1	1.4	0.01	HQ	A2	5.8	0.5	50	B	H	B
	实施例14	MC	BQ	A1	1.4	0.01	MEHQ	A2	4.0	0.5	50	B	H	B
	比较例1	MC	-	-	-	-	HQ	A2	5.8	0.5	-	E	H	C
	比较例2	MC	BQ	A1	1.4	0.5	-	-	-	-	-	E	F	C
	比较例3	MC	MEHQ	B1	4.0	0.5	-	-	-	-	-	E	H	C
	比较例4	MC	-	-	-	-	BHT	A2	<1.0	0.5	-	E	H	C
	比较例5	MC	-	-	-	-	HQ	A2	5.8	0.5	-	E	H	C
	比较例6	MC	TBQ	A1	<1.0	0.5	-	-	-	-	-	E	F	C
	比较例7	MC	HQ	B1	5.8	0.01	MEHQ	B1	4.0	0.5	-	E	H	C
	比较例8	MC	BQ	A1	1.4	0.01	4OH- TEMPO	A1	>10	0.5	-	E	F	C

[0659] 根据表1可知,在使用了含有如下组合的油墨的实施例1~14中,与使用了未含有这些组合的油墨的比较例1~8相比,图像的光泽性优异,而且,油墨的喷出稳定性也优异:作为选自由醌化合物、亚硝基化合物及N-氧基化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂A1与作为选自由酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂A2的组合,或者,作为选自由相对于25℃的水的溶解度为1.0g/100mL以上的酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂B1与作为选自由相对于25℃的水的溶解度小于1.0g/100mL的酚类化合物构成的组中的至少一种的阻聚剂B2的组合。

[0660] 另外,由实施例8与实施例9~12的对比可知,在A2/A1比(即,阻聚剂A2相对于阻聚剂A1的含有质量比)为100以下的情况下(实施例9~12),图像的光泽性进一步提高。

[0661] 另外,由实施例8~10与实施例11及12的对比可知,在A2/A1比为10以上的情况下(实施例8~10),图像的硬度进一步提高。

[0662] 另外,由实施例1与实施例2~14的对比可知,在油墨含有阻聚剂A1与阻聚剂A2的组合的情况下(实施例2~14),图像的光泽性进一步提高。

[0663] 另外,由实施例2及3与实施例4~7、10、13及14的对比可知,在满足阻聚剂A1相对于25℃的水的溶解度为1.0g/100mL以上及阻聚剂A2相对于25℃的水的溶解度小于1.0g/100mL中的至少一者的情况下(实施例4~7、10、13及14),图像的光泽性进一步提高。

[0664] (实施例101)(内添)

[0665] 以下,作为实施例101,示出在作为特定粒子的微胶囊(以下,也称为“MC”)中内添阻聚剂时的实施例。

[0666] <微胶囊(MC)的水分散物的制备>

[0667] 按照以下,制备作为特定粒子的微胶囊(MC)的水分散物。

[0668] 一油相成分的制备一

[0669] 将乙酸乙酯(55份)、

[0670] 上述的D-110N(作为固体成分的三官能异氰酸酯化合物“D110”的量为11份)、

[0671] 作为聚合性化合物的上述的S833(35份)、

[0672] 作为光聚合引发剂的上述的“OmnipolTX”(1.8份)、

[0673] 作为光聚合引发剂的上述的“GenopolAB-2”(1.8份)、

[0674] 作为光聚合引发剂的上述的“Omnipol9210”(3.5份)、

[0675] 作为阻聚剂B1的对甲氧基苯酚(MEHQ)(0.05份)、

[0676] 作为阻聚剂B2的3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯(BHT)(2.5份)

[0677] 混合,并搅拌15分钟,从而得到油相成分。

[0678] 一水相成分的制备一

[0679] 将蒸馏水(50份)、作为阴离子基团导入用化合物的东京化成工业公司制造的赖氨酸(3.3份)、作为中和剂的氢氧化钠混合,并搅拌15分钟,从而制备水相成分。

[0680] 调节作为中和剂的氢氧化钠的用量,以使得在所制造的MC中,羧基的中和度达到90%。

[0681] 将上述油相成分和上述水相成分混合,使用均质机在室温下以12000rpm使得到的混合物乳化12分钟,得到乳化物。

[0682] 将得到的乳化物添加到蒸馏水中,将得到的液体在室温下搅拌30分钟。接着,将搅拌后的液体加热至45℃,并在45℃下搅拌4小时,由此从上述液体中蒸馏除去乙酸乙酯。

[0683] 将蒸馏除去乙酸乙酯后的液体加热至50℃,在将液温保持在50℃的状态下搅拌24小时,从而使液体中形成微胶囊(MC)。

[0684] 接着,利用蒸馏水稀释含有MC的液体,以使固体成分含量达到20质量%,从而得到MC的水分散物。

[0685] 所得到的MC是包括壳和核的微胶囊,该壳由具有通过赖氨酸与D110的反应而形成的脲键的交联聚合物构成,该核包含聚合性化合物、三种光聚合引发剂及两种阻聚剂。

[0686] <油墨的制备>

[0687] 将下述组成的各成分混合,制作油墨。

[0688] 一油墨的组成一

[0689] • 上述MC的水分散物…50份

[0690] • 颜料分散液 (Pro-jetCyanAPD1000 (FUJIFILMImagingColorants公司制造)、颜料浓度14质量%) …10份

[0691] • 氟类表面活性剂 (DuPont公司制、CapstoneFS-31、固体成分25质量%) …0.3份

[0692] • 甘油…5份

[0693] • 水…合计为100份的剩余量

[0694] <评价>

[0695] 使用在上述中得到的油墨,进行与实施例1同样的评价。

[0696] 将结果示于表2。

[0697] (实施例102~113)(内添)

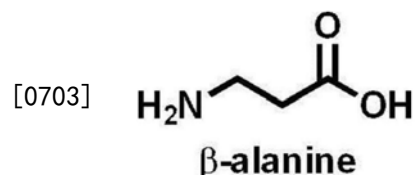
[0698] 如表2所示变更用于形成MC的各成分的种类及量,除此之外,进行与实施例1同样的操作。

[0699] 将结果示于表2。

[0700] 表2中,将三官能异氰酸酯化合物记为三官能NCO化合物。

[0701] 实施例113中使用的β-丙氨酸(β-alanine)的结构如下所述。

[0702] [化学式17]



[0704] 使用上述各个实施例101~113中的MC的水分散物,测定MC的体积平均分散粒径。

[0705] 其结果,无论在哪个例子中,MC的体积平均分散粒径都在0.15μm~0.25μm的范围内。

[0706] [表2]

[0707]

	MC的壳(原料)				MC的核						评价							
	亲水性基团导入用化合物		三官能NCO化合物		聚合性化合物的量(份)	光聚合引发剂的量(份)	阻聚剂(A1或B1)(内添)			阻聚剂(A2或B2)(内添)			光泽性	铅笔硬度	喷出稳定性			
	类别	量(份)	类别	量(份)			化合物	类别	对25°C的水的溶解度(g/100 mL)	量(份)	化合物	类别				对25°C的水的溶解度(g/100 mL)	量(份)	
	Lysine	3.3	D110	11	35	7.1	MEHQ	B1	4.0	0.05	BHT	B2	<1.0	2.5	50	D	H	B
实施例101	Lysine	3.3	D110	11	35	7.1	MEHQ	B1	4.0	0.05	BHT	B2	<1.0	2.5	50	D	H	B
实施例102	Lysine	3.3	D110	11	35	7.1	TBQ	A1	<1.0	0.05	HQ	A2	5.8	2.5	50	C	H	B
实施例103	Lysine	3.3	D110	11	35	7.1	TBQ	A1	<1.0	0.05	MEHQ	A2	4.0	2.5	50	C	H	B
实施例104	Lysine	3.3	D110	11	35	7.1	TBQ	A1	<1.0	0.05	BHT	A2	<1.0	2.5	50	B	H	B
实施例105	Lysine	3.3	D110	11	35	7.1	Q-1301	A1	<1.0	0.05	BHT	A2	<1.0	2.5	50	B	H	B
实施例106	Lysine	3.3	D110	11	35	7.1	4OH-TEMPO	A1	>10	0.05	MEHQ	A2	4.0	2.5	50	B	H	B
实施例107	Lysine	3.3	D110	11	35	7.1	4OH-TEMPO	A1	>10	0.025	BHT	A2	<1.0	4.5	180	B	H	B
实施例108	Lysine	3.3	D110	11	35	7.1	BQ	A1	1.4	0.04	BHT	A2	<1.0	4	100	A	H	A
实施例109	Lysine	3.3	D110	11	35	7.1	BQ	A1	1.4	0.05	BHT	A2	<1.0	2.5	50	A	H	A
实施例110	Lysine	3.3	D110	11	35	7.1	BQ	A1	1.4	0.4	BHT	A2	<1.0	2	5	A	H	A
实施例111	Lysine	3.3	D110	11	35	7.1	BQ	A1	1.4	1.25	BHT	A2	<1.0	1.25	1	A	F	A
实施例112	Lysine	3.3	D110	11	35	7.1	BQ	A1	1.4	0.5	BHT	A2	<1.0	10	20	A	HB	A
实施例113	β -Alanine	3.3	D110	11	35	7.1	TBQ	A1	<1.0	0.05	MEHQ	A2	4.0	2.5	50	C	H	B

[0708] 如表2所示,在对粒子(MC)内添了阻聚剂的实施例101~113中,也能够获得与对粒子(MC)外添了阻聚剂的实施例1~14同样的结果。

[0709] (实施例201)(内添)

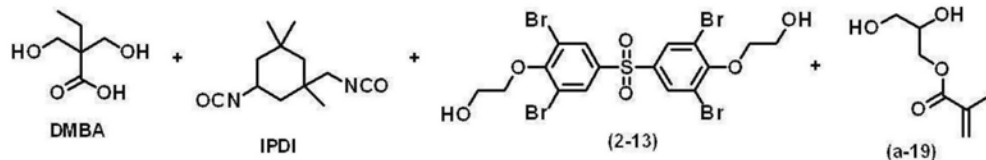
[0710] 以下,作为实施例201,示出在含有特定线状聚合物的特定粒子中内添阻聚剂时的实施例。

[0711] <特定链状聚合物的合成>

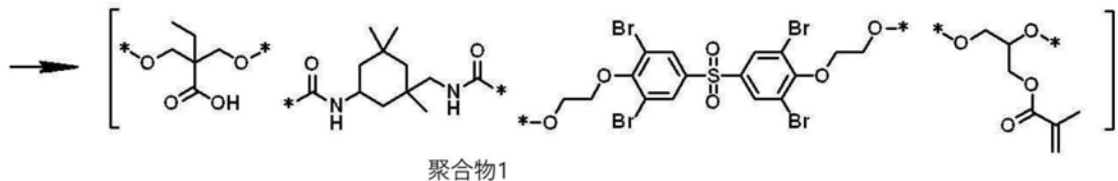
[0712] 根据下述反应方案,合成下述聚合物1作为特定链状聚合物。

[0713] 下述聚合物1具有来自IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯)的结构单元与其他结构单元键合而形成了氨基甲酸酯键的结构。

[0714] [化学式18]



[0715]



[0716] 向三颈烧瓶中加入IPDI(47.8g)、DMBA(2,2-双(羟甲基)丁酸)(9.1g)、化合物(2-13)(26.7g)、化合物(a-19)(16.4g)及乙酸乙酯(100g),加热至70℃。向其中添加0.2gNEOSTANNU-600(日东化成株式会社制造、无机铋催化剂;以下,也称为“U-600”),在70℃下搅拌15小时。

[0717] 接着,向其中添加异丙醇(70.0g)及乙酸乙酯(63.3g),在70℃下搅拌3小时。搅拌3小时后,将反应液自然冷却至室温,接下来,用乙酸乙酯进行浓度调节,从而得到聚合物1的30质量%溶液(溶剂为乙酸乙酯/异丙醇的混合溶液)。

[0718] 聚合物1的重均分子量(Mw)为20000。

[0719] <水分散物的制备>

[0720] 一油相成分的制备一

[0721] 将乙酸乙酯、

[0722] 聚合物1的30质量%溶液(作为聚合物1的量为51.5份)、

[0723] 作为聚合性化合物的上述的SR833S(19.5份)、

[0724] Sartomer公司制造的聚合性化合物SR399E(以下,也称为“S399”)(19.5份)、

[0725] 作为光聚合引发剂的上述的“OmnipolTX”(1.8份)、

[0726] 作为光聚合引发剂的上述的“GenopolAB-2”(1.8份)、

[0727] 作为光聚合引发剂的上述的“Omnipol9210”(3.5份)、

[0728] 作为阻聚剂A1的对苯醌(BQ)(0.05份)、

[0729] 作为阻聚剂A2的3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯(BHT)(2.5份)

[0730] 混合,并搅拌15分钟,从而得到44g固体成分为36质量%的油相成分。

[0731] S399是五官能的聚合性化合物(聚合性单体),具体而言,是双季戊四醇五丙烯酸酯。

[0732] 一水相成分的制备一

[0733] 将蒸馏水(45份)和作为中和剂的氢氧化钠混合,并搅拌15分钟,从而制备水相成分。

[0734] 调节作为中和剂的氢氧化钠的用量,以使得在所制造的粒子中,中和度达到90%。

[0735] 将上述油相成分和上述水相成分混合,使用均质机在室温下以12000rpm使得到的混合物乳化10分钟,得到乳化物。将得到的乳化物添加到蒸馏水(25份)中,将得到的液体在室温下搅拌30分钟。接着,将该液体加热至50°C,并在50°C下搅拌3小时,由此从上述液体中蒸馏除去乙酸乙酯。

[0736] 进一步在50°C下将蒸馏除去乙酸乙酯后的液体搅拌24小时,从而使液体中形成粒子。

[0737] 接着,利用蒸馏水稀释含有粒子的液体,以使固体成分含量达到20质量%,从而得到粒子的水分散物。

[0738] 详细而言,所形成的粒子是含有作为特定线状聚合物的聚合物1、上述的两种聚合性化合物、上述的三种光聚合引发剂、及上述的两种阻聚剂的粒子。

[0739] 使用得到的粒子的水分散物,测定粒子的体积平均分散粒径。

[0740] 粒子的体积平均分散粒径在0.15 μm ~0.25 μm 的范围内。

[0741] <油墨的制备>

[0742] 将下述组成的各成分混合,制作油墨。

[0743] 一油墨的组成一

[0744] • 上述粒子的水分散物…50份

[0745] • 颜料分散液(Pro-jetCyanAPD1000(FUJIFILMImagingColorants公司制造)、颜料浓度14质量%)…10份

[0746] • 氟类表面活性剂(DuPont公司制造、CapstoneFS-31、固体成分25质量%)…0.3份

[0747] • 2-甲基丙二醇…4.7份

[0748] • 甘油…5份

[0749] • 水…合计为100份的剩余量

[0750] <评价>

[0751] 使用在上述中得到的油墨,进行与实施例1同样的评价。

[0752] 将结果示于表3。

[0753] [表3]

[0754]

特定粒子的全部固体成分										评价														
特定链状聚合物	聚合性化合物		聚合性化合物 量(份)	聚合性化合物 类别	S399	19.5	S833	19.5	光聚合引发剂的量	阻聚剂 (A1 or B1) (内添)			阻聚剂 (A2 or B2) (内添)											
	量(份)	类别								化合物	类别	对25℃的水的溶解度 (g/100 mL)	量(份)	化合物	类别	对25℃的水的溶解度 (g/100 mL)	量(份)	A2/A1 or B2/B1						
实施例 201	聚合物 1	51.5	19.5	S833	19.5	19.5	S399	19.5	7.1	BQ	A1	1.4	0.05	BHT	A2	<1.0	2.5	50	光泽性	A	铅笔硬度	H	喷出稳定性	A

[0755] 如表3所示,在对含有特定链状聚合物的特定粒子内添了阻聚剂的实施例201中,也能够得到与实施例10同样的结果。

[0756] 2017年4月3日申请的日本专利申请2017-074056号的全部公开内容通过参考而被引入本说明书中。

[0757] 关于本说明书中所记载的所有文献、专利申请、及技术标准, 以及与对各文献、专利申请、及技术标准通过参考被引入的方式进行具体且分别地记载的情况相同程度地, 通过参考引入本说明书中。