

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6117072号  
(P6117072)

(45) 発行日 平成29年4月19日(2017.4.19)

(24) 登録日 平成29年3月31日(2017.3.31)

(51) Int.Cl.		F I
<b>C09D 17/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 17/00
<b>C09B 67/46</b>	<b>(2006.01)</b>	C09B 67/46 B
<b>C09D 11/326</b>	<b>(2014.01)</b>	C09D 11/326
<b>B41M 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B41M 5/00 120
<b>B41J 2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B41J 2/01 501
請求項の数 10 (全 46 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-205346 (P2013-205346)  
 (22) 出願日 平成25年9月30日(2013.9.30)  
 (65) 公開番号 特開2015-67795 (P2015-67795A)  
 (43) 公開日 平成27年4月13日(2015.4.13)  
 審査請求日 平成27年10月8日(2015.10.8)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (74) 代理人 100099025  
 弁理士 福田 浩志  
 (72) 発明者 下原 憲英  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内  
 審査官 仁科 努

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料分散組成物、インクジェット記録方法、及び化合物の製造方法

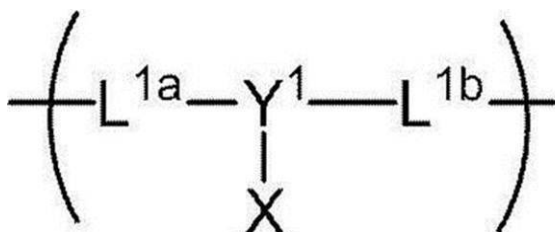
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

顔料と、  
 重合性化合物と、

下記一般式(A)で表される構造単位、下記一般式(B)で表される構造単位、数平均分子量が300以上5,000未満のポリアルキレンオキシドに由来する下記一般式(C)で表される構造単位、下記一般式(D)で表される構造単位、及び下記一般式(E)で表される構造単位を有し、かつ、前記一般式(B)で表される構造単位と前記一般式(C)で表される構造単位との質量比[(B)/(C)]が、20/80~60/40である化合物と、を含有する顔料分散組成物。

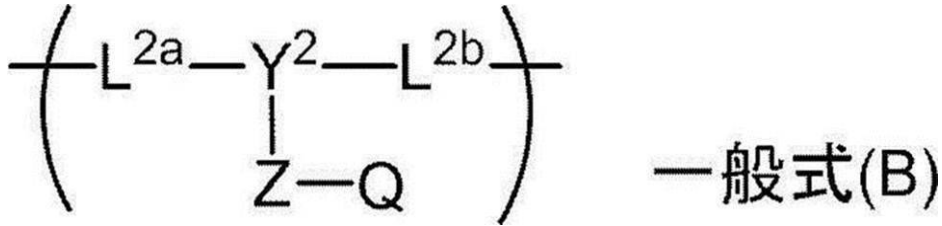
【化1】



一般式(A)

〔式中、 $L^{1a}$  及び  $L^{1b}$  は、各々独立に、 $-O-$  又は  $-NR-$  を表し、 $R$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 $X$  は、3 級アミノ基又はカルボキシ基を表す。 $Y^1$  は、3 価の連結基を表す。〕

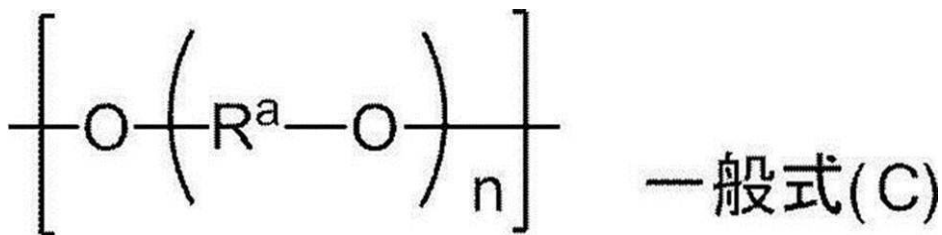
【化 2】



10

〔式中、 $L^{2a}$  及び  $L^{2b}$  は、各々独立に、 $-O-$  又は  $-NH-$  を表す。 $Q$  は、ガラス転移温度が 50 以上のポリ(メタ)アクリレートに由来する基を表す。 $Y^2$  は、3 価の連結基を表し、 $Z$  は、 $Y^2$  及び  $Q$  と結合する 2 価の連結基を表す。〕

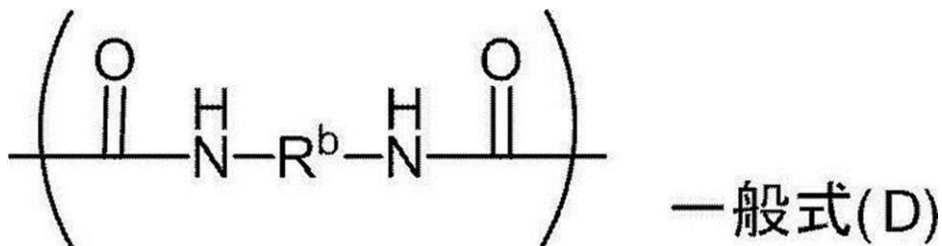
【化 3】



20

〔式中、 $R^a$  は、炭素数 2 ~ 4 の直鎖又は分岐のアルキレン基を表し、 $n$  は、アルキレンオキシドの平均付加モル数であって、6 ~ 115 の数を表す。〕

【化 4】

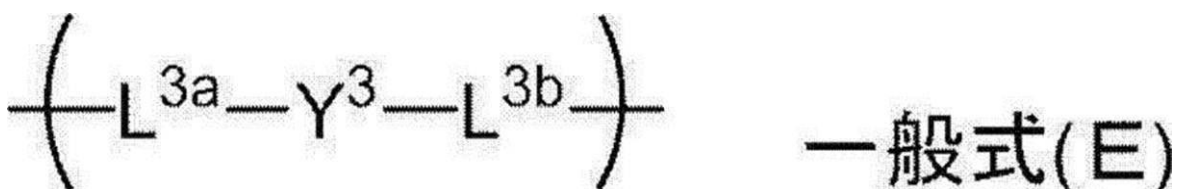


30

〔式中、 $R^b$  は、アリーレン基、アリーレン基とアリーレン基とが結合した 2 価の連結基、炭素数 6 ~ 15 のアルキレン基、又はアリーレン基と炭素数 6 ~ 15 のアルキレン基とが結合した 2 価の連結基を表す。〕

40

【化 5】



50

[ 式中、 $L^{3a}$  及び  $L^{3b}$  は、各々独立に、 $-O-$  又は  $-NR-$  を表し、 $R$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 $Y^3$  は、 $L^{3a}$  及び  $L^{3b}$  と結合する 2 価の多環芳香族炭化水素基を表す。]

【請求項 2】

前記一般式 (A) で表される構造単位の割合が、前記化合物の全構成単位の総質量に対して、2 質量% ~ 20 質量% である請求項 1 に記載の顔料分散組成物。

【請求項 3】

有機溶剤を含まないか、又は有機溶剤を含む場合、有機溶剤の含有量が、顔料分散組成物の全質量に対して 3 質量% 以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載の顔料分散組成物。

10

【請求項 4】

前記重合性化合物中における単官能モノマーの含有率が、80 質量% ~ 100 質量% である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の顔料分散組成物。

【請求項 5】

重合開始剤を更に含有する請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の顔料分散組成物。

【請求項 6】

インクとして用いられる請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の顔料分散組成物。

【請求項 7】

25 における粘度が、 $3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ~  $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  である請求項 6 に記載の顔料分散組成物。

20

【請求項 8】

インクジェット記録用インクとして用いられる請求項 7 に記載の顔料分散組成物。

【請求項 9】

請求項 6 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の顔料分散組成物を用いたインクジェット記録方法。

【請求項 10】

下記一般式 (B) で表される構造単位を有するポリ(メタ)アクリレートと、数平均分子量が 300 以上 5,000 未満の下記一般式 (C) で表される構造単位を有するポリアルキレンオキシド中で合成し、ポリ(メタ)アクリレートのポリアルキレンオキシド溶液を得る工程と、

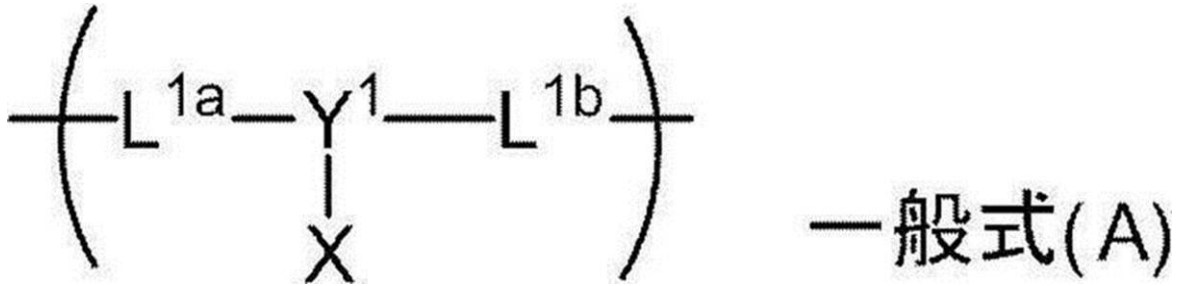
30

前記工程で得られたポリ(メタ)アクリレートのポリアルキレンオキシド溶液と、下記一般式 (A) で表される構造単位を有する化合物と、下記一般式 (D) で表される構造単位を有する化合物と、下記一般式 (E) で表される構造単位を有する多環芳香族化合物と、ラジカル重合性化合物と、を混合して反応させる工程と、を含み、

前記一般式 (B) で表される構造単位を有するポリ(メタ)アクリレートと、前記一般式 (C) で表される構造単位を有するポリアルキレンオキシドと、の質量比  $[(B)/(C)]$  が  $20/80$  ~  $60/40$  であり、かつ、前記一般式 (A) で表される構造単位を有する化合物、前記一般式 (B) で表される構造単位を有するポリ(メタ)アクリレート、前記一般式 (C) で表される構造単位を有するポリアルキレンオキシド、及び前記一般式 (E) で表される構造単位を有する多環芳香族化合物の合計モル数を、前記一般式 (D) で表される構造単位を有する化合物のモル数で割った商が  $1.0$  ~  $1.25$  である、化合物の製造方法。

40

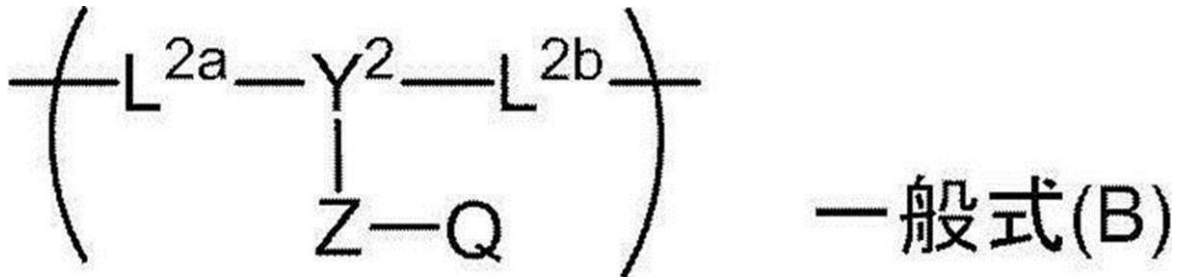
【化6】



10

〔式中、 $\text{L}^{1a}$  及び  $\text{L}^{1b}$  は、各々独立に、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{NR}-$  を表し、 $\text{R}$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 $\text{X}$  は、3級アミノ基又はカルボキシ基を表す。 $\text{Y}^1$  は、3価の連結基を表す。〕

【化7】

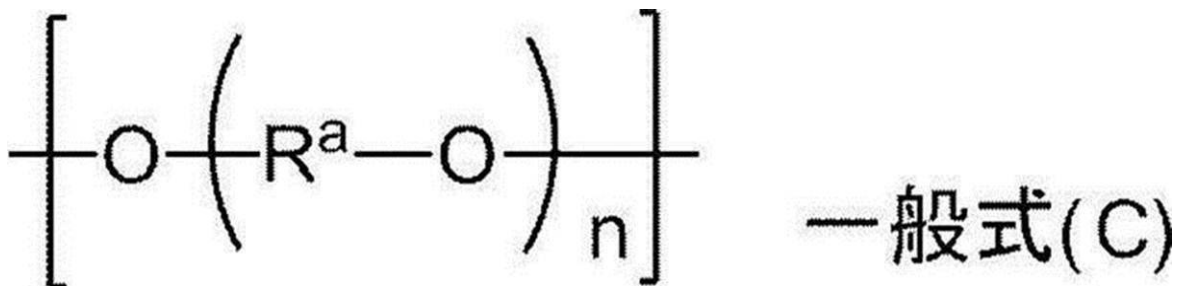


20

〔式中、 $\text{L}^{2a}$  及び  $\text{L}^{2b}$  は、各々独立に、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{NH}-$  を表す。 $\text{Q}$  は、ガラス転移温度が 50 以上のポリ(メタ)アクリレートに由来する基を表す。 $\text{Y}^2$  は、3価の連結基を表し、 $\text{Z}$  は、 $\text{Y}^2$  及び  $\text{Q}$  と結合する 2 価の連結基を表す。〕

30

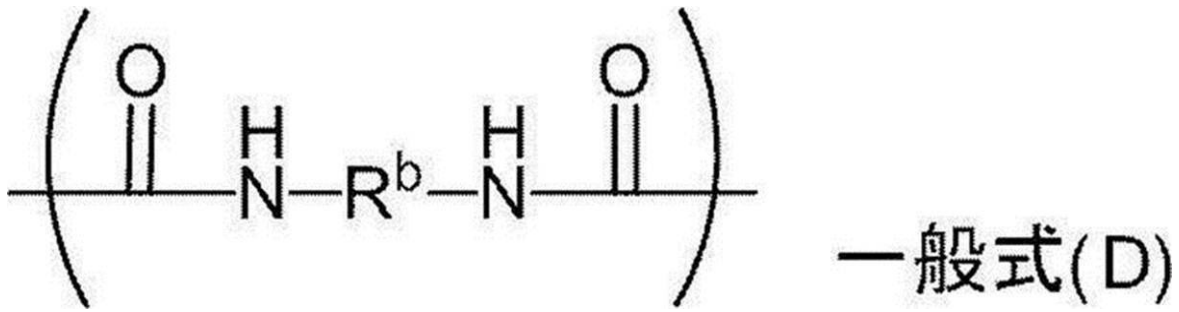
【化8】



40

〔式中、 $\text{R}^a$  は、炭素数 2 ~ 4 の直鎖又は分岐のアルキレン基を表し、 $n$  は、アルキレンオキサイドの平均付加モル数であって、6 ~ 115 の数を表す。〕

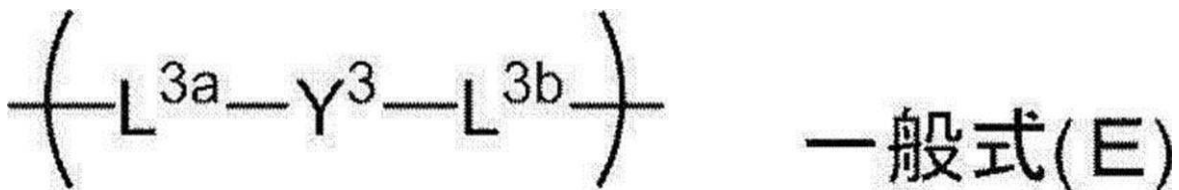
【化 9】



10

〔式中、 $\text{R}^b$  は、アリーレン基、アリーレン基とアリーレン基とが結合した 2 価の連結基、炭素数 6 ~ 15 のアルキレン基、又はアリーレン基と炭素数 6 ~ 15 のアルキレン基とが結合した 2 価の連結基を表す。〕

【化 10】



20

〔式中、 $\text{L}^{3a}$  及び  $\text{L}^{3b}$  は、各々独立に、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{NR}-$  を表し、 $\text{R}$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 $\text{Y}^3$  は、 $\text{L}^{3a}$  及び  $\text{L}^{3b}$  と結合する 2 価の多環芳香族炭化水素基を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、顔料分散組成物、インクジェット記録方法、及び化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、画像データ信号に基づき、被記録媒体に画像を形成する画像記録方法として、インクジェット記録方法が注目されている。インクジェット記録方法は、騒音が少なく、非常に微小な液滴を打滴することにより、高精彩な画像を低いランニングコストで記録できるといった利点をも有するものである。

【0003】

インクジェット記録方法によれば、普通紙のみならずプラスチックシート、金属板等の非吸液性の被記録媒体にも印字可能であるが、印字する際の高速化及び高画質化を実現するために、乾燥や硬化に要する時間を短縮することが望まれている。このため、インクジェット方式の一つとして、活性エネルギー線の照射により短時間に硬化可能なインクをインクジェット記録用インクとして用いた記録方式がある。この方法によれば、印字後直ちに活性エネルギー線を照射し、インク液滴を硬化させることで鮮鋭な画像を形成することができる。このような硬化性のインクジェット記録用インクには、発色性に優れた高精細画像の形成や、インクを安定に吐出するために、高い顔料分散性及びその経時的な安定性が求められる。

40

【0004】

インクに鮮明な色調と高い着色力を付与するためには、顔料の微細化が必須である。特

50

に、インクジェット記録用インクでは、吐出されるインク液滴が画像の鮮鋭度に大きな影響を与えるため、吐出液滴も少量となり、かつ、インクより形成されるインク硬化膜の膜厚よりも微細な粒子を用いることが必須となる。しかし、このように、高い着色力を得るために顔料粒子をより微細化していくと、微粒子の分散が困難になり、凝集体が発生しやすくなる。また、分散剤の過剰な添加により、インクの粘度が上昇するといった問題も生じる。顔料凝集体の発生やインクの粘度上昇は、いずれもインク吐出性に悪影響を与えるので、顔料の凝集や増粘等が生じたインクをインクジェット記録用に用いるのは好ましくない。

#### 【0005】

また、活性エネルギー線硬化型のインクジェット記録用インク（以下、単に「硬化型インク」という。）では、先鋭な画像を形成する硬化性や、硬化後の膜物性も重要な因子となる。硬化型インクでは、活性エネルギー線の照射により速やかに硬化させることで画像の先鋭性を確保するため、硬化を阻害するような顔料分散剤や、非硬化性成分である溶媒を含む顔料分散剤は、硬化性を低下させ、にじみや生産性の低下の原因となるため、好ましくない。

10

特に、非硬化性成分である溶媒を含む硬化型インクでは、可塑効果による硬化感度の低下、溶媒成分の揮発による保存中の濃度変化、吐出不良、印字物を重ねて保存した場合に印字面と被記録体が接着し、記録物の印字面及び被記録体が汚損するいわゆるブロッキング等の現象が生じる。そのため、有機溶剤を極力含有しない顔料分散剤を用いることが好ましい。

20

#### 【0006】

このような観点から、微細化された顔料を良好に分散させることができ、かつ、分散安定性に優れる、有機溶剤を極力含有しない顔料分散剤を用いた硬化型インクが求められており、顔料分散剤については、種々の提案がなされている。

#### 【0007】

例えば、水酸基と顔料吸着性の部分構造とを有する化合物と、脂肪族ポリエステル、ポリ（メタ）アクリレート、及びポリエーテルから選ばれ、水酸基又は1級アミノ基を有する重合体と、2官能以上のイソシアネート化合物と、を重合性化合物中で反応させて得られる顔料分散剤が知られており（例えば、特許文献1参照）、ポリウレタンの合成をアクリルモノマー等の重合性化合物中で行なうことで、顔料分散剤中の有機溶剤の含有量を低減している。

30

また、アミノ基、イミノ基、及び1価若しくは2価の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれる1種以上を有するポリウレタン樹脂及び/又はポリウレア樹脂からなる主鎖と、ポリエーテル骨格及び/又はポリエステル骨格からなるグラフト重合体からなる側鎖と、からなる印刷インキ用顔料分散剤が知られており（例えば、特許文献2参照）、有機溶剤を留去する工程を経ることで、顔料分散剤中の有機溶剤の含有量を低減している。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0008】

【特許文献1】特開2009-233486号公報

40

【特許文献2】特開2008-13725号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

しかしながら、特許文献1に記載された顔料分散剤では、一部の製造過程で有機溶剤を使用しているため、改良の余地がある。また、特許文献2に記載された顔料分散剤では、有機溶剤を留去する工程を経る必要があるため、製造適性の観点からは好ましいとはいえない。

#### 【0010】

一方、現在、市販されている無溶剤系の顔料分散剤は、ワックスのような、ガラス転移

50

温度 ( T g ) が比較的低い重合体が多い。顔料分散剤となる重合体の T g は、低いほど、硬化型インクに用いた場合にブロッキング現象を生じさせやすい。耐ブロッキング性を向上させるためには、顔料分散剤となる重合体の T g を高めることが考えられるが、T g が高い重合体を無溶剤で重合することは、困難な場合が多い。

【 0 0 1 1 】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、

本発明の目的は、耐ブロッキング性及び密着性に優れた硬化膜が形成される顔料分散組成物及びインクジェット記録方法を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、顔料分散組成物の着色成分である顔料を良好かつ安定に分散させることができる化合物を、無溶剤で ( 有機溶剤を用いることなく ) 製造する、化合物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

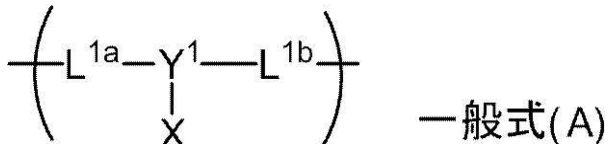
【 0 0 1 2 】

上記した課題を解決するための具体的な手段は、以下の通りである。

< 1 > 顔料と、重合性化合物と、下記一般式 ( A ) で表される構造単位、下記一般式 ( B ) で表される構造単位、数平均分子量が 3 0 0 以上 5 , 0 0 0 未満のポリアルキレンオキサイドに由来する下記一般式 ( C ) で表される構造単位、下記一般式 ( D ) で表される構造単位、及び下記一般式 ( E ) で表される構造単位を有し、かつ、一般式 ( B ) で表される構造単位と上記の一般式 ( C ) で表される構造単位との質量比 [ ( B ) / ( C ) ] が、2 0 / 8 0 ~ 6 0 / 4 0 である化合物と、を含有する顔料分散組成物である。

【 0 0 1 3 】

【化 1】

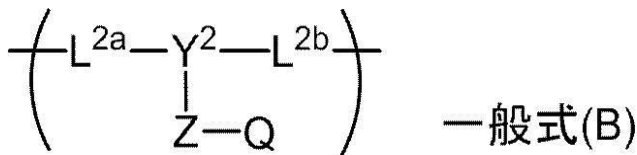


【 0 0 1 4 】

式中、L<sup>1a</sup> 及び L<sup>1b</sup> は、各々独立に、- O - 又は - N R - を表し、R は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。X は、3 級アミノ基又はカルボキシ基を表す。Y<sup>1</sup> は、3 価の連結基を表す。

【 0 0 1 5 】

【化 2】

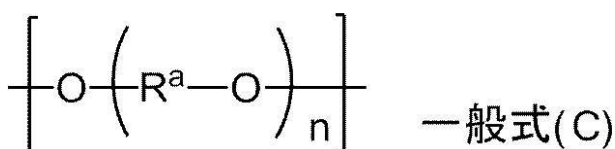


【 0 0 1 6 】

式中、L<sup>2a</sup> 及び L<sup>2b</sup> は、各々独立に、- O - 又は - N H - を表す。Q は、ガラス転移温度が 5 0 以上のポリ ( メタ ) アクリレートに由来する基を表す。Y<sup>2</sup> は、3 価の連結基を表し、Z は、Y<sup>2</sup> 及び Q と結合する 2 価の連結基を表す。

【 0 0 1 7 】

【化 3】



【 0 0 1 8 】

式中、R<sup>a</sup> は、炭素数 2 ~ 4 の直鎖又は分岐のアルキレン基を表し、n は、アルキレンオキサイドの平均付加モル数であって、6 ~ 1 1 5 の数を表す。

10

20

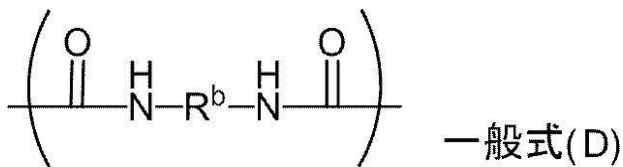
30

40

50

【0019】

【化4】



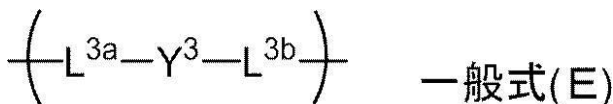
【0020】

式中、 $\text{R}^b$  は、アリーレン基、アリーレン基とアリーレン基とが結合した2価の連結基、炭素数6～15のアルキレン基、又はアリーレン基と炭素数6～15のアルキレン基とが結合した2価の連結基を表す。

10

【0022】

【化5】



【0023】

式中、 $\text{L}^{3a}$  及び  $\text{L}^{3b}$  は、各々独立に、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{NR}-$  を表し、 $\text{R}$  は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 $\text{Y}^3$  は、 $\text{L}^{3a}$  及び  $\text{L}^{3b}$  と結合する2価の多環芳香族炭化水素基を表す。

20

【0024】

<2> 一般式(A)で表される構造単位の割合が、化合物の全構成単位の総質量に対して、2質量%～20質量%である<1>に記載の顔料分散組成物である。

【0025】

<3> 有機溶剤を含まないか、又は有機溶剤を含む場合、有機溶剤の含有量が、顔料分散組成物の全質量に対して3質量%以下である<1>又は<2>に記載の顔料分散組成物である。

【0026】

<4> 重合性化合物中における単官能モノマーの含有率が、80質量%～100質量%である<1>～<3>のいずれか1つに記載の顔料分散組成物である。

30

【0027】

<5> 重合開始剤を更に含有する<1>～<4>のいずれか1つに記載の顔料分散組成物である。

【0028】

<6> インクとして用いられる<1>～<5>のいずれか1つに記載の顔料分散組成物である。

【0029】

<7> 25における粘度が、 $3\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である<6>に記載の顔料分散組成物である。

【0030】

<8> インクジェット記録用インクとして用いられる<7>に記載の顔料分散組成物である。

40

【0031】

<9> <6>～<8>のいずれか1つに記載の顔料分散組成物を用いたインクジェット記録方法である。

【0032】

<10> 下記一般式(B)で表される構造単位を有するポリ(メタ)アクリレートと、数平均分子量が300以上5,000未満の下記一般式(C)で表される構造単位を有するポリアルキレンオキシド中で合成し、ポリ(メタ)アクリレートのポリアルキレンオキシド溶液を得る工程と、

50

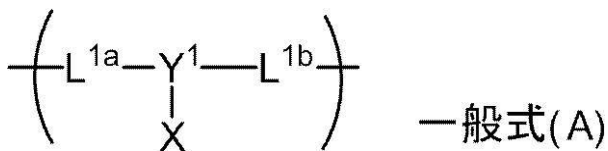


上記の工程で得られたポリ(メタ)アクリレートのポリアルキレンオキシド溶液と、下記一般式(A)で表される構造単位を有する化合物と、下記一般式(D)で表される構造単位を有する化合物と、下記一般式(E)で表される構造単位を有する多環芳香族化合物と、ラジカル重合性化合物と、を混合して反応させる工程と、

を含み、一般式(B)で表される構造単位を有するポリ(メタ)アクリレートと、上記の一般式(C)で表される構造単位を有するポリアルキレンオキシドと、の質量比[(B)/(C)]が20/80~60/40であり、かつ、一般式(A)で表される構造単位を有する化合物、一般式(B)で表される構造単位を有するポリ(メタ)アクリレート、上記の一般式(C)で表される構造単位を有するポリアルキレンオキシド、及び上記一般式(E)で表される構造単位を有する多環芳香族化合物の合計モル数を、一般式(D)で 10  
表される構造単位を有する化合物のモル数で割った商が1.0~1.25である、化合物の製造方法である。

【0033】

【化6】

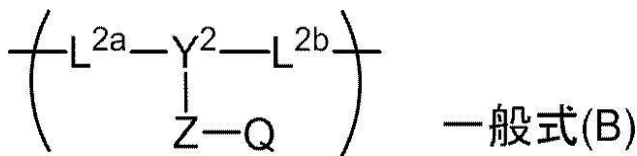


【0034】

式中、 $\text{L}^{1a}$  及び  $\text{L}^{1b}$  は、各々独立に、-O- 又は -NR- を表し、R は、水素原子 20  
又は炭素数1~4のアルキル基を表す。X は、3級アミノ基又はカルボキシ基を表す。 $\text{Y}^1$  は、3価の連結基を表す。

【0035】

【化7】

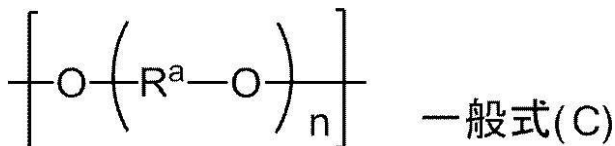


【0036】

式中、 $\text{L}^{2a}$  及び  $\text{L}^{2b}$  は、各々独立に、-O- 又は -NH- を表す。Q は、ガラス転 30  
移温度が50 以上のポリ(メタ)アクリレートに由来する基を表す。 $\text{Y}^2$  は、3価の連結基を表し、Z は、 $\text{Y}^2$  及び Q と結合する2価の連結基を表す。

【0037】

【化8】

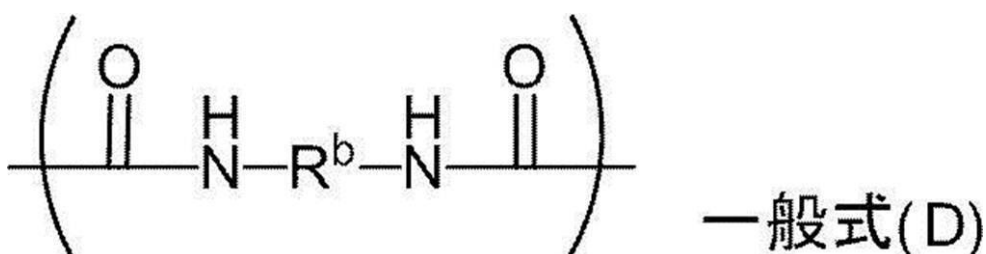


【0038】

式中、 $\text{R}^a$  は、炭素数2~4の直鎖又は分岐のアルキレン基を表し、n は、アルキレン 40  
オキシドの平均付加モル数であって、6~115の数を表す。

【0039】

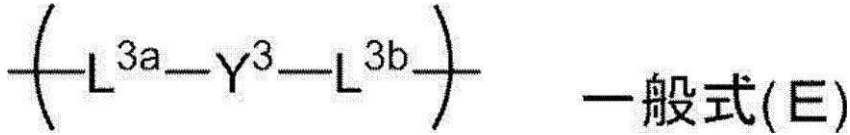
【化9】



式中、 $R^b$  は、アリーレン基、アリーレン基とアリーレン基とが結合した 2 価の連結基、炭素数 6 ~ 15 のアルキレン基、又はアリーレン基と炭素数 6 ~ 15 のアルキレン基とが結合した 2 価の連結基を表す。

【0040】

【化10】



10

式中、 $L^{3a}$  及び  $L^{3b}$  は、各々独立に、-O- 又は -NR- を表し、R は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。  $Y^3$  は、 $L^{3a}$  及び  $L^{3b}$  と結合する 2 価の多環芳香族炭化水素基を表す。

【0041】

なお、本明細書においては、置換基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、特に断りのない限り、無置換のものとともに更に置換基を有するものを包含する意味で使用される。例えば、「アルキル基」と記載する場合、アルキル基は、無置換のアルキル基、及び置換基を更に有するアルキル基を包含する意味で用いられる。その他の置換基（原子団）も同様である。

20

【0042】

本明細書において、“（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双方、又は、いずれかを表し、“（メタ）アクリル” は、アクリル及びメタクリルの双方、又は、いずれかを表す。

【0043】

本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

30

本明細書において、組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

【0044】

本明細書において、「密着性」とは、被記録媒体に対する密着性を意味する。

本明細書において、「吐出性」（又は「吐出安定性」とは、インクジェットノズルからのインク組成物の吐出性（又は吐出安定性）を指す。

【0045】

本明細書において「工程」との語は、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。

40

【発明の効果】

【0046】

本発明によれば、耐ブロッキング性及び密着性に優れた硬化膜を形成する顔料分散組成物及びインクジェット記録方法が提供される。

また、本発明によれば、顔料分散組成物の着色成分である顔料を良好かつ安定に分散させることができる化合物を、無溶剤で（有機溶剤を用いることなく）製造する、化合物の製造方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0047】

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

50

態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

【0048】

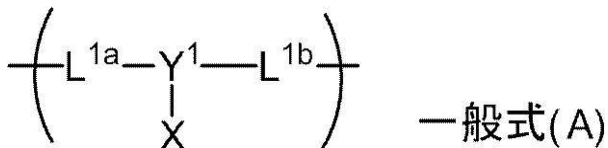
〔顔料分散組成物〕

本発明の顔料分散組成物は、顔料と、重合性化合物と、下記一般式(A)で表される構造単位(以下、適宜「構造単位(A)」という。)、下記一般式(B)で表される構造単位(以下、適宜「構造単位(B)」という。)、数平均分子量が300以上5,000未満のポリアルキレンオキシドに由来する下記一般式(C)で表される構造単位(以下、適宜「構造単位(C)」という。)、及び下記一般式(D)で表される構造単位(以下、適宜「構造単位(D)」という。)を有し、かつ、構造単位(B)と構造単位(C)との質量比[(B)/(C)]が、20/80~60/40である化合物と、を含有する。

10

【0049】

【化10】



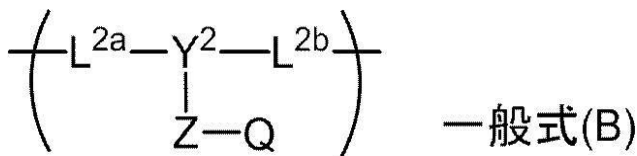
【0050】

一般式(A)中、 $\text{L}^{1a}$ 及び $\text{L}^{1b}$ は、各々独立に、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}-$ を表し、Rは、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。Xは、3級アミノ基又はカルボキシ基を表す。 $\text{Y}^1$ は、3価の連結基を表す。

20

【0051】

【化11】



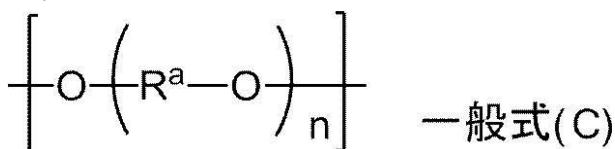
【0052】

一般式(B)中、 $\text{L}^{2a}$ 及び $\text{L}^{2b}$ は、各々独立に、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ を表す。Qは、ガラス転移温度が50以上のポリ(メタ)アクリレートに由来する基を表す。 $\text{Y}^2$ は、3価の連結基を表し、Zは、 $\text{Y}^2$ 及びQと結合する2価の連結基を表す。

30

【0053】

【化12】



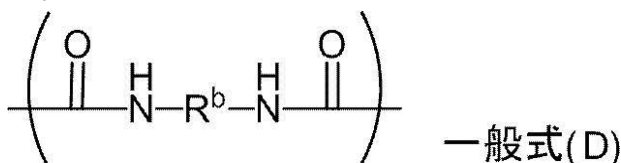
【0054】

一般式(C)中、 $\text{R}^a$ は、炭素数2~4の直鎖又は分岐のアルキレン基を表し、nは、アルキレンオキサイドの平均付加モル数であって、6~115の数を表す。

40

【0055】

【化13】



【0056】

一般式(D)中、 $\text{R}^b$ は、炭素数6~15のアルキレン基、アリーレン基、アリーレン基とアリーレンと基が結合した2価の連結基、又は炭素数6~15のアルキレン基とアリ

50

ーレン基とが結合した2価の連結基を表す。

【0057】

本発明の顔料分散組成物によれば、耐ブロッキング性及び密着性に優れた硬化膜を形成することができる。また、本発明の顔料分散組成物をインクとして用いた場合には、耐ブロッキング性及び密着性に優れた画像を記録することができる。

【0058】

本発明の顔料分散組成物は、構造単位(A)と構造単位(B)と構造単位(C)と構造単位(D)とを有し、構造単位(B)と構造単位(C)との質量比が特定の範囲内である化合物(以下、適宜「特定重合体」という。)を顔料の分散剤として含有するとともに、重合性化合物を顔料等の分散媒として含有する。

10

本発明の顔料分散組成物では、特定重合体が、ガラス転移温度(以下、適宜「T<sub>g</sub>」という。)が50以上の構造単位(B)を有するので、耐ブロッキング性が優れるものと考えられる。

また、特定重合体が有する、高T<sub>g</sub>の構造単位(B)が、インクと記録媒体の界面との媒体となり、界面付近の膜強度に寄与し、かつ、低T<sub>g</sub>の構造単位(C)が応力緩和性に寄与することで、本発明の顔料分散組成物をインクとして用いた場合に、記録媒体と硬化膜(インクの場合には、画像)との密着性が向上すると考えられる。

なお、特定重合体は、吸着基を有する構造単位(A)を有することで、分散剤として機能し、また、構造単位(B)をグラフト鎖として特定の割合で有することで、分散安定性が優れたものとなると考えられる。

20

【0059】

<特定重合体>

本発明の顔料分散組成物は、一般式(A)で表される構造単位〔構造単位(A)〕と、一般式(B)で表される構造単位〔構造単位(B)〕と、数平均分子量が300以上5,000未満のポリアルキレンオキシドに由来する一般式(C)で表される構造単位〔構造単位(C)〕と、一般式(D)で表される構造単位〔構造単位(D)〕と、を有し、かつ、構造単位(B)と構造単位(C)との質量比〔(B)/(C)〕が、20/80~60/40である化合物(特定重合体)を含有する。

特定重合体によれば、顔料を良好かつ安定に分散させることができる。また、特定重合体は、本発明の顔料分散組成物を用いて形成される硬化膜の耐ブロッキング性及び密着性に寄与する。

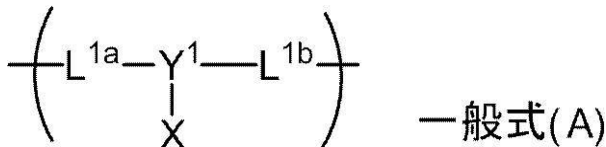
30

以下、特定重合体が有する各構造単位について説明する。

【0060】

〔構造単位(A)〕

【化14】



【0061】

40

一般式(A)において、L<sup>1a</sup>及びL<sup>1b</sup>は、各々独立に、-O-又は-NR-を表し、原料の入手性の観点から、-O-であることが好ましい。-NR-におけるRは、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、重合反応の反応性の観点から、水素原子であることが好ましい。

Xは、3級アミノ基又はカルボキシ基を表す。Xの好ましい基は顔料の表面状態によって異なるが、一般的に、顔料の表面が酸性である場合には、3級アミノ基を用いることが好ましく、顔料の表面が塩基性である場合には、カルボキシ基が好ましい。

Y<sup>1</sup>は、3価の連結基を表す。Y<sup>1</sup>で表される3価の連結基としては、例えば、置換基や、エーテル結合、スルフィド結合、エステル結合、又はアミド結合を有していてもよい、アルキル基、アリール基から水素原子を3つ除いた基等が挙げられ、反応性や原料入手

50

性の観点から、無置換の又はアルキル基で置換されたアルキル基から水素原子を3つ除いた基が好ましい。

また、 $Y^{1a}$ は、 $-L^{1c}-Y^{1a}(-L^{1e}-*)-L^{1d}-$ で表される3価の連結基であることが好ましい。

$L^{1c}$ 、 $L^{1d}$ 、及び $L^{1e}$ は、各々独立に、単結合、炭素数1~6のアルキレン基、又は炭素数6~10のフェニレン基を表し、鎖中に、エーテル結合、スルフィド結合、エステル結合、又はアミド結合を有していてもよい。 $Y^{1a}$ は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、又は炭素数1~6のアルコキシ基のうちのいずれか1つで置換されている炭素原子を表す。 $*$ は、 $X$ との結合部位を表す。

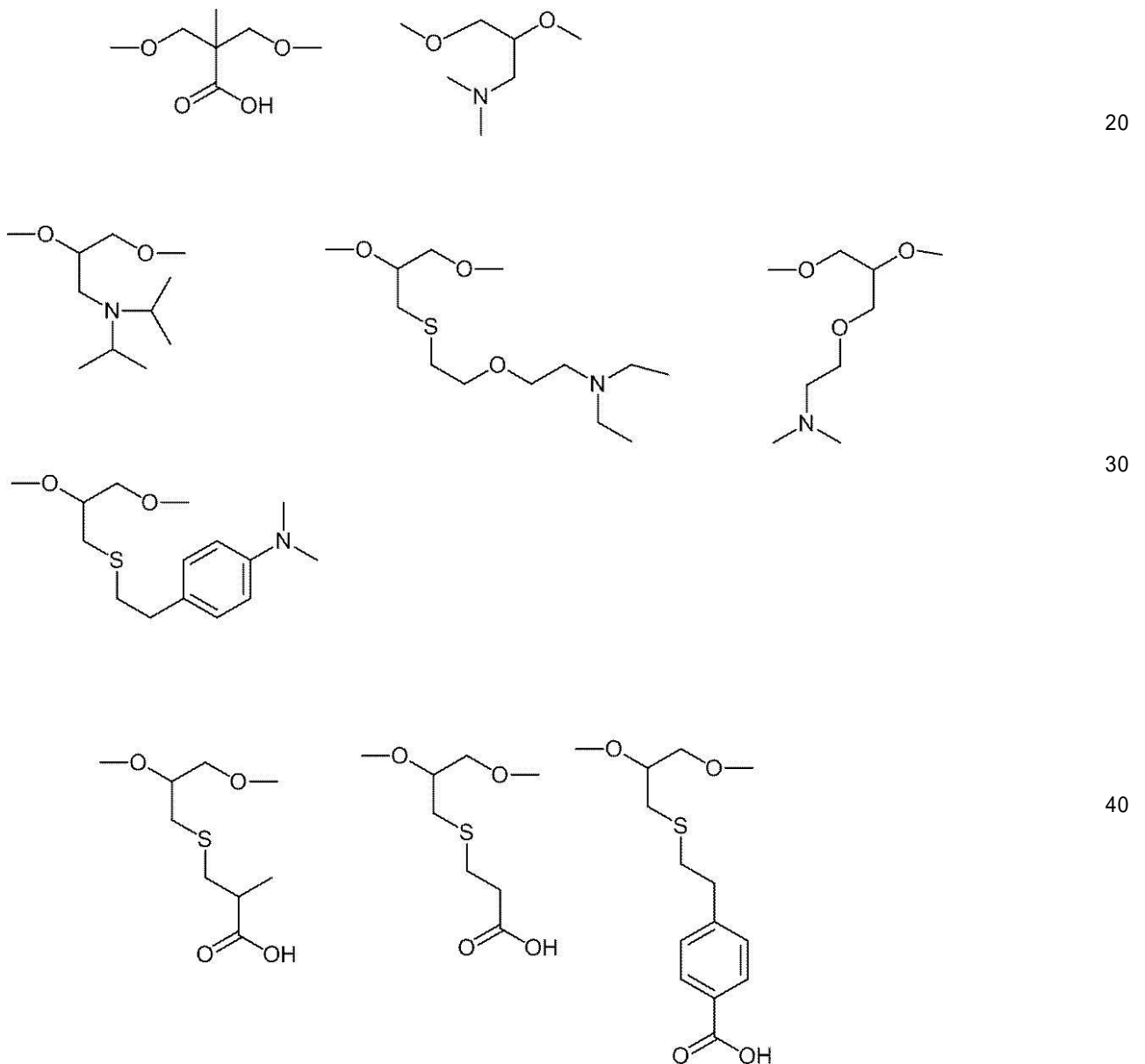
特定重合体は、顔料に対する吸着基となる3級アミノ基又はカルボキシ基を有する構造単位(A)を有しているため、顔料の分散安定性に優れた分散剤として機能するものと考えられる。

【0062】

構造単位(A)の具体例を以下に示す。但し、これらの限定されるものではない。

【0063】

【化15】



【0064】

構造単位(A)の割合は、特定重合体の全構成単位の総質量に対して、2質量%~20質量%であることが好ましく、2質量%~15質量%であることがより好ましく、5質量

10

20

30

40

50

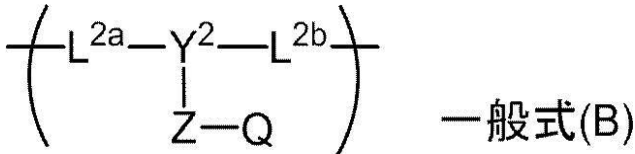
% ~ 15 質量%であることが更に好ましい。

構造単位 ( A ) の割合が、上記範囲内であると、顔料に対する吸着性がより良好となるため、顔料の分散性や分散安定性がより優れたものとなる。

【 0 0 6 5 】

〔 構造単位 ( B ) 〕

【 化 1 6 】



10

【 0 0 6 6 】

一般式 ( B ) において、 $\text{L}^{2a}$  及び  $\text{L}^{2b}$  は、各々独立に、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{NH}-$  を表し、 $-\text{O}-$  であることが好ましい。

Q は、ガラス転移温度が 50 以上のポリ ( メタ ) アクリレートに由来する基を表す。

ここで、「ポリ ( メタ ) アクリレートに由来する基」とは、ポリ ( メタ ) アクリレートを構成する分子から水素原子が 1 つ取り除かれた残基を意味する。

Q を構成するポリ ( メタ ) アクリレートのガラス転移温度は、50 以上であるが、60 以上であることが好ましく、60 以上 150 以下であることがより好ましく、60 以上 120 以下であることが更に好ましい。

特定重合体が、ガラス転移温度が 50 以上であるポリ ( メタ ) アクリレートに由来する基を有する構造単位 ( B ) を有しているので、本発明の顔料分散組成物の耐ブロッキング性が優れるものと考えられる。Q で表されるポリ ( メタ ) アクリレートに由来する基のガラス転移温度が 50 未満であると耐ブロッキング性が低下する。

20

なお、ガラス転移温度は、実測によって得られる測定 Tg を適用する。上記のガラス転移温度 ( 測定 Tg ) は、セイコーインスツメンツ社製の示差走査熱量計 ( DSC ) EXSTAR 6000 を用いて、通常の測定条件で測定された値である。

$\text{Y}^2$  は、3 価の連結基を表す。 $\text{Y}^2$  で表される 3 価の連結基としては、例えば、置換基や、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はウレア結合を有していてもよい、 $\text{Y}^2$  で表される 3 価の連結基は、アルキル基、アリール基から水素原子を 3 つ除いた基等が挙げられ、反応性や原料入手性の観点から、無置換の又はアルキル基で置換されたアルキル基から水素原子を 3 つ除いた基が好ましい。

30

また、 $\text{Y}^2$  は、 $-\text{L}^{2c} - \text{Y}^{2a} ( - \text{L}^{2e} - * ) - \text{L}^{2d} -$  で表される 3 価の連結基であることが好ましい。 $\text{L}^{2c}$ 、 $\text{L}^{2d}$ 、及び  $\text{L}^{2e}$  は、各々独立に、単結合、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、又は炭素数 6 ~ 10 のフェニレン基を表し、鎖中に、エーテル結合、スルフィド結合、エステル結合、又はアミド結合を有していてもよい。 $\text{Y}^{2a}$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基のうちのいずれか 1 つで置換されている炭素原子を表す。\* は、Z との結合部位を表す。

Z は、単結合、又は、 $\text{Y}^2$  及び Q と結合する 2 価の連結基を表す。Z で表される 2 価の連結基としては、例えば、 $-\text{S}-$  等が挙げられる。

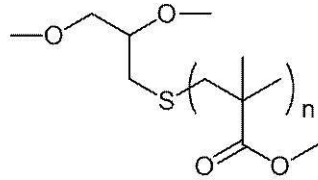
【 0 0 6 7 】

40

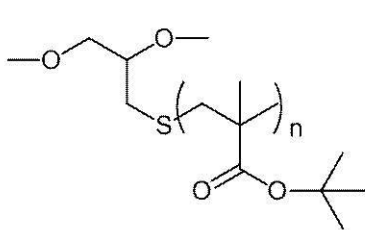
構造単位 ( B ) の具体例を以下に示す。但し、これらの限定されるものではない。

【 0 0 6 8 】

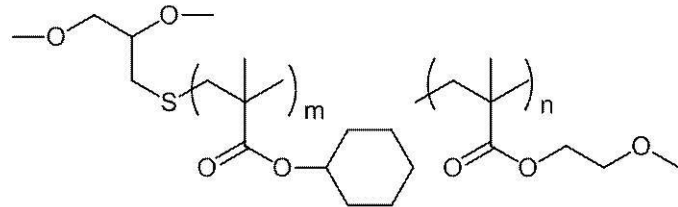
## 【化17】



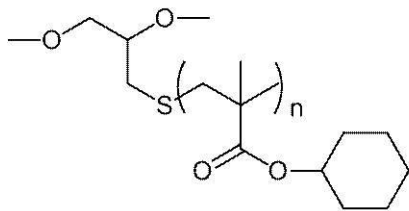
PMMA-OH2 (Mn=10,000)



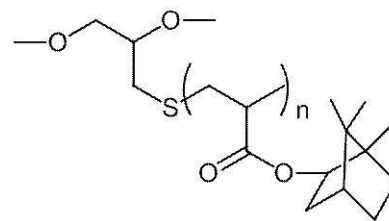
PtBMA-OH2 (Mn=5,000)



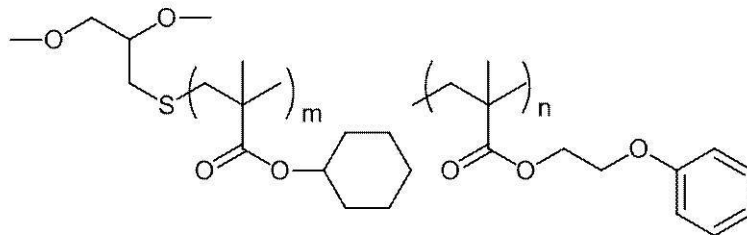
PMMA/PBMA-OH2 (Mn=6,000) m/n=50/50 (mass%)



PCyHMA-OH2 (Mn=6,000)



PIBOA-OH2 (Mn=8,000)



PCyHMA/PEMA-OH2 (Mn=7,000), m/n=80/20 (mass%)

## 【0069】

構造単位(B)の割合は、特定重合体の全構成単位の総質量に対して、10質量%~50質量%であることが好ましく、10質量%~40質量%であることがより好ましく、10質量%~35質量%であることが更に好ましい。

構造単位(B)の割合が、上記範囲内であると、媒体との親和性が高くなるため、顔料の分散性や分散安定性がより優れたものとなる。

## 【0070】

〔構造単位(C)〕

構造単位(C)は、数平均分子量が300以上5,000未満のポリアルキレンオキシドに由来する下記一般式(C)で表される構造単位である。

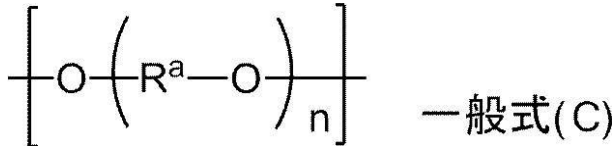
10

20

30

40

## 【化18】



## 【0071】

一般式(C)において、R<sup>a</sup>は、炭素数2～4の直鎖又は分岐のアルキレン基を表し、炭素数2～3のアルキレン基であることが好ましく、炭素数3のアルキレン基であることがより好ましく、更にはラジカル重合性化合物との親和性の観点から、炭素数3の直鎖のアルキレン基であることが更に好ましい。

10

nは、アルキレンオキサイドの平均付加モル数であって、6～115の数を表し、(B)成分の溶解性と粘度特性の観点から、6～50であることが好ましく、6～30であることがより好ましい。

## 【0072】

一般式(C)で表される構造単位は、数平均分子量(M<sub>n</sub>)が300以上5,000未満のポリアルキレンオキシドに由来するものであり、数平均分子量が300以上2000未満のポリアルキレンオキシドに由来するものであることが好ましい。

特定重合体が、数平均分子量が300以上5,000未満のポリアルキレンオキシドに由来する一般式(C)で表される構造単位、即ち、構造単位(C)を有しているので、本発明の顔料分散組成物により形成される硬化膜は、膜物性に優れる。

20

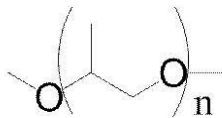
上記の数平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ(GPC)で測定された値である。具体的には、高速GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)HPLC LC-10AD(島津製作所社製)を用い、カラムとして、昭和電工(株)製のShodex GPC-KF-804を用い、テトラヒドロフラン(THF)を溶離液とし、カラム温度を40とし、0.8mL/秒の流量で測定する。また、数平均分子量は、標準ポリスチレンとの比較により算出した。

## 【0073】

構造単位(C)の具体例を以下に示す。但し、これらの限定されるものではない。

## 【0074】

## 【化19】



30

PPG400 (M<sub>n</sub>=400)

## 【0075】

構造単位(C)の割合は、特定重合体の全構成単位の総質量に対して、10質量%～50質量%であることが好ましく、15質量%～50質量%であることがより好ましく、20質量%～50質量%であることが更に好ましい。

40

構造単位(C)の割合が、上記範囲内であると、(B)成分との比が適性範囲となるため、実質、無溶剤で製造することができる。

## 【0076】

特定重合体における構造単位(B)と構造単位(C)との質量比[(B)/(C)]が、20/80～60/40であり、30/70～60/40であることが好ましく、30/70～60/40であることがより好ましい。

特定重合体における構造単位(B)と構造単位(C)との質量比が、上記範囲を外れると、顔料分散剤を実質的に無溶剤で製造することが困難となる。また、本発明の顔料分散組成物をインクとして用いた場合に、記録媒体と硬化膜(インクの場合には、画像)との密着性を得ることができない。

50



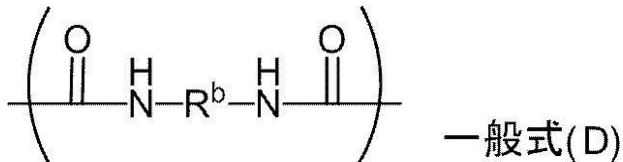
特定重合体において、ガラス転移温度の高い構造単位（B）は、インクと記録媒体の界面との媒体となり、界面付近の膜強度に寄与する。一方で、ガラス転移温度の低い構造単位（C）は、応力緩和性に寄与する。記録媒体と硬化膜（インクの場合には、画像）との密着性は、構造単位（B）と構造単位（C）とのバランスにより実現されるものと考えられる。

また、構造単位（B）の比率が、上記範囲の下限値よりも低くなると、特定重合体による顔料の分散安定性が低下する。

【0077】

〔構造単位（D）〕

【化20】



10

【0078】

一般式（D）において、R<sup>b</sup>は、炭素数6～15のアルキレン基、アリーレン基、アリーレン基とアリーレン基とが結合した2価の連結基、又は炭素数6～15のアルキレン基とアリーレン基とが結合した2価の連結基を表す。

R<sup>b</sup>で表される炭素数6～15のアルキレン基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、脂環構造を含んでいてもよい。好ましくは、炭素数6～14のアルキレン基である。

20

R<sup>b</sup>で表されるアリーレン基としては、炭素数6～15のアリーレン基が好ましく、例えば無置換の又はアルキル基等の置換基で置換されたフェニレン基等が挙げられる。

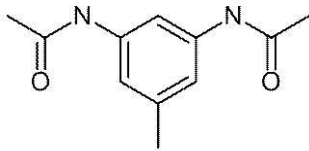
R<sup>b</sup>は、媒体への親和性の観点から、分岐のアルキレン基、又は脂環構造を含むアルキレン基であることが好ましい。

【0079】

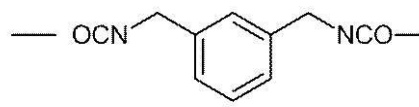
構造単位（D）の具体例を以下に示す。但し、これらの限定されるものではない。

【0080】

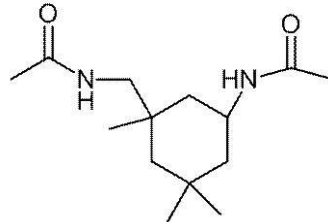
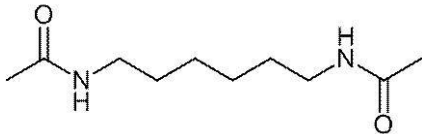
## 【化21】



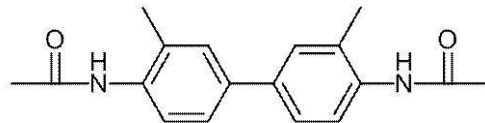
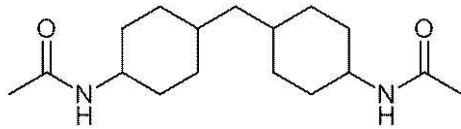
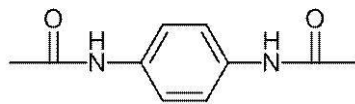
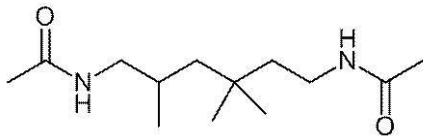
TDI



XDI



10



20

## 【0081】

構造単位(D)の割合は、特定重合体の全構成単位の総質量に対して、10質量%~50質量%であることが好ましく、10質量%~40質量%であることがより好ましく、15質量%~40質量%であることが更に好ましい。

## 【0082】

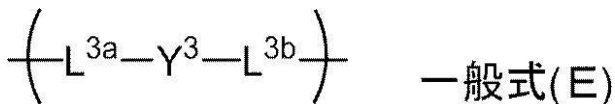
〔構造単位(E)〕

特定重合体は、一般式(E)で表される構造単位(以下、適宜「構造単位(E)」という。)を更に有することが好ましい。

30

## 【0083】

## 【化22】



## 【0084】

一般式(E)において、 $L^{3a}$ 及び $L^{3b}$ は、各々独立に、-O-又は-NR-を表し、-O-であることが好ましい。-NR-におけるRは、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、製造適性の観点から、水素原子であることが好ましい。

$Y^3$ は、 $L^{3a}$ 及び $L^{3b}$ と結合する2価の多環芳香族炭化水素基を表す。

40

$Y^3$ で表される2価の多環芳香族炭化水素基としては、例えば、ナフタレン、アントラセン、ピレン、アクリドン、キナクリドン、アントラキノン、アクリジン、インドール、ベンゾチアゾール、フェノチアジン等から水素原子を2つ除いた基が好ましく、これらは置換基を有していてもよい。これらの中でも、ナフタレン、アントラセン、又はアントラキノンから水素原子を2つ除いた基が好ましく、アントラキノンから水素原子を2つ除いた基がより好ましい。

## 【0085】

特定重合体は、多環芳香族化合物に由来する構造単位(E)を更に有することで、顔料に対する吸着性がより良好となるため、顔料の分散性や分散安定性がより優れたものとなる。

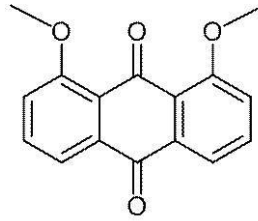
50

【 0 0 8 6 】

構造単位 ( E ) の具体例を以下に示す。但し、これらの限定されるものではない。

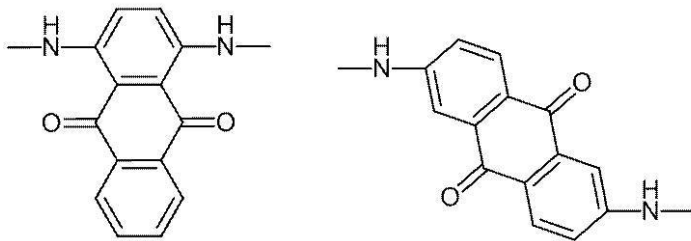
【 0 0 8 7 】

【 化 2 3 】

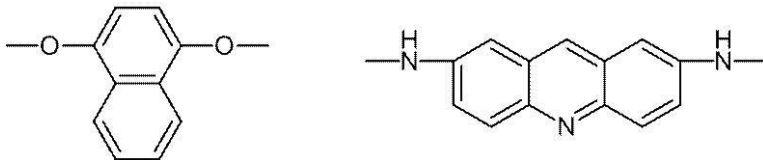


DHAQ

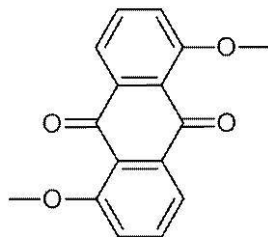
10



20



30



【 0 0 8 8 】

構造単位 ( E ) の割合は、特定重合体の全構成単位の総質量に対して、2 質量% ~ 20 質量%であることが好ましく、2 質量% ~ 15 質量%であることがより好ましく、2 質量% ~ 10 質量%であることが更に好ましい。

40

構造単位 ( E ) の割合が、上記範囲内であると、製造適性と顔料への吸着性とを両立することができる。

【 0 0 8 9 】

〔 特定重合体の製造方法 〕

特定重合体は、例えば、構造単位 ( A ) を有する化合物と、構造単位 ( B ) を有するポリ ( メタ ) アクリレートと、構造単位 ( C ) を有するポリアルキレンオキシドと、構造単位 ( D ) を有する化合物と、好ましくは、構造単位 ( E ) を有する化合物と、を用い、必要に応じ、公知の重合触媒存在下で加熱混合することにより、製造することができる。

また、特定重合体は、後述する本発明の「化合物の製造方法」により好適に製造することができる。

50

## 【0090】

特定重合体の重量平均分子量(Mw)は、10,000~200,000であることが好ましく、15,000~150,000であることがより好ましく、20,000~100,000であることが更に好ましい。特定重合体の数平均分子量が、上記範囲内であると、顔料の分散安定性が良好なものとなり、また、特定重合体の粘度が適当なものとなる。

上記の重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ(GPC)で測定された値である。具体的には、高速GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)HPLC LC-10AD(島津製作所社製)を用い、カラムとして、昭和電工(株)製のShodex GPC-KF-804を用い、テトラヒドロフラン(THF)を溶離液とし、カラム温度を40とし、0.8mL/秒の流量で測定する。また、重量平均分子量は、標準ポリスチレンとの比較により算出した。

10

## 【0091】

本発明の顔料分散組成物における特定重合体の含有量は、顔料の安定性と粘度の観点から、顔料分散組成物の全質量に対して、0.5質量%~40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、0.5質量%~10質量%であることが更に好ましい。

## 【0092】

<重合性化合物>

本発明の顔料分散組成物は、少なくとも1種の重合性化合物を含有する。

20

ここで、「重合性化合物」とは、重合性基を有する化合物を指す。

本発明の顔料分散組成物では、インクとして用いた場合に、画像の被記録媒体に対する密着性を優れたものとする観点から、顔料等の諸成分の分散媒として、重合性化合物を用いる。顔料分散組成物中に有機溶剤が含まれていると、この有機溶剤が硬化性の低下、硬化皮膜の可塑性、ブロッキング等の原因となる。そのため、非硬化性成分となる有機溶剤は、極力除去することが好ましい。

本発明の顔料分散組成物では、重合性化合物が、顔料等の諸成分の分散媒として機能することから、有機溶剤が不要となる。そのため、本発明の顔料分散組成物によれば、有機溶剤を揮発させる必要がなく、また、顔料等の諸成分の分散が維持された状態で、硬化性の組成物としてそのまま用いることができる。

30

## 【0093】

重合性化合物としては、特に限定されるものではなく、イソシアネート基と反応しないものであれば、ラジカル重合性化合物、カチオン重合性化合物、アニオン重合性化合物等、種々の重合性化合物を用いることができる。重合性化合物は、反応速度、インク物性、硬化膜物性、顔料の分散安定性等を調整する目的で、1種又は複数を混合して用いることができる。また、重合性化合物は、単官能化合物であっても、多官能化合物であってもよい。

## 【0094】

本発明の顔料分散組成物では、重合性化合物として、光ラジカル開始剤から発生する開始種により重合反応を生じる、各種公知のラジカル重合性のモノマーを用いることができる。

40

ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルエーテル類、芳香族ビニル類等が挙げられる。

ラジカル重合性モノマーとして用いられる(メタ)アクリレート類としては、例えば、単官能(メタ)アクリレート、二官能の(メタ)アクリレート、三官能の(メタ)アクリレート、四官能の(メタ)アクリレート、五官能の(メタ)アクリレート、六官能の(メタ)アクリレート等が挙げられる。

## 【0095】

単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヘキシル基(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、tert-オクチル(メタ)アクリレート、イ

50

ソアミル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-n-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチヘキシルジグリコール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、4-ブromoブチル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ブトキシメチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、アルコキシメチル(メタ)アクリレート、アルコキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2,2,2-テトラフルオロエチル(メタ)アクリレート、1H,1H,2H,2Hパーフルオロデシル(メタ)アクリレート、4-ブチルフェニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2,4,5-テトラメチルフェニル(メタ)アクリレート、4-クロロフェニル(メタ)アクリレート、フェノキシメチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジロキシブチル(メタ)アクリレート、グリシジロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、オリゴエチレンオキシドモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、オリゴプロピレンオキシドモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、ブトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリプロロエチル(メタ)アクリレート、EO変性フェノール(メタ)アクリレート、EO変性クレゾール(メタ)アクリレート、EO変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、PO変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、EO変性-2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、(3-エチル-3-オキセタニルメチル)(メタ)アクリレート、フェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

#### 【0096】

二官能の(メタ)アクリレートとしては、例えば、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,4-ジメチル-1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ブチルエチルプロパンジオール(メタ)アクリレート、エトキシ化シクロヘキサンメタノールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、オリゴエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-エチル-2-ブチル-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、オリゴプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-エチル-2-ブチルプロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

#### 【0097】

三官能の(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ

10

20

30

40

50

) アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ((メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、プロボキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート等が挙げられる。

【0098】

四官能の(メタ)アクリレートとしては、例えば、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

。 五官能の(メタ)アクリレートとしては、例えば、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが挙げられる。

六官能の(メタ)アクリレートとしては、例えば、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキサイド変性ヘキサ(メタ)アクリレート、 $\epsilon$ -カプトラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0099】

ラジカル重合性モノマーとして用いられる(メタ)アクリルアミド類としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルフォリン等が挙げられる。

20

【0100】

ラジカル重合性モノマーとして用いられる芳香族ビニル類としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、プロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、3-プロピルスチレン、4-プロピルスチレン、3-ブチルスチレン、4-ブチルスチレン、3-ヘキシルスチレン、4-ヘキシルスチレン、3-オクチルスチレン、4-オクチルスチレン、3-(2-エチルヘキシル)スチレン、4-(2-エチルヘキシル)スチレン、アリルスチレン、イソプロベニルスチレン、ブテニルスチレン、オクテニルスチレン、4-t-ブトキシカルボニルスチレン、4-メトキシスチレン、4-t-ブトキシスチレン等が挙げられる。

30

【0101】

ラジカル重合性モノマーとして用いられる単官能ビニルエーテル化合物としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、n-ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4-メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、2-ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、クロルブチルビニル

40

50

エーテル、クロロエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールビニルエーテル等が挙げられる。

【0102】

ラジカル重合性モノマーとして用いられる多官能ビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、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、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキサイドジビニルエーテルなどのジビニルエーテル類；トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル等の多官能ビニルエーテル類などが挙げられる。

10

20

上述の多官能ビニルエーテル化合物のうち、ジビニルエーテル化合物又はトリビニルエーテル化合物が、硬化性、被記録媒体との密着性、形成された画像の表面硬度等の観点から好ましく、ジビニルエーテル化合物がより好ましい。上述のビニルエーテル化合物は、カチオン重合性も有しているため、後述のカチオン重合性モノマーとしても好ましく用いることができる。

【0103】

また、ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、ビニルエステル類〔酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等〕、アリルエステル類〔酢酸アリル等〕、ハロゲン含有単量体〔塩化ビニリデン、塩化ビニル等〕、シアン化ビニル〔(メタ)アクリロニトリル等〕、オレフィン類〔エチレン、プロピレン等〕などが挙げられる。

30

【0104】

本発明の顔料分散組成物における重合性化合物としては、上記の中でも、硬化性及び保存安定性の観点から、(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類、及びビニルエーテル類が好ましい。また、硬化速度及びインクとして用いた場合の粘度の観点から、上記の(メタ)アクリレート類と(メタ)アクリルアミド類とビニルエーテル類とを併用することが好ましい。

【0105】

本発明の顔料分散組成物において、重合性化合物として用いられるカチオン重合性モノマーとしては、例えば、特開平6-9714号公報、特開2001-31892号公報、特開2001-40068号公報、特開2001-55507号公報、特開2001-310938号公報、特開2001-310937号公報、特開2001-220526号公報等に記載のエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物等が挙げられる。カチオン重合性モノマーとしては、これらの中でも、イソシアネートや吸着性官能基の存在下での安定性の観点から、水酸基や吸着性官能基と非反応性のビニルエーテル化合物及びオキセタン化合物が好ましく用いられる。ビニルエーテル化合物としては、上記にて、ラジカル重合性モノマーとして記載したものと同様のビニルエーテル化合物を用いることができる。

40

【0106】

カチオン重合性モノマーとして用いられるオキセタン化合物は、オキセタン環を有する化合物を指し、特開2001-220526号公報、特開2001-310937号公報

50

、及び特開2003-341217号公報に記載の公知のオキセタン化合物を任意に選択して用いることができる。オキセタン環を有する化合物は、その構造内にオキセタン環を1~4個有する化合物であることが好ましい。このような化合物を用いることで、本発明の顔料分散組成物(特に、インクとして用いた場合)の粘度を、ハンドリング性が良好な範囲に維持することが容易となる。また、本発明の顔料分散組成物をインクとして用いた場合に、硬化後のインクが被記録媒体との間で高い密着性を得ることができる。

【0107】

カチオン重合性モノマーとして用いられる単官能オキセタンとしては、例えば、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラブ  
10  
20  
プロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラブプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリブプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリブプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ブトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタブプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が挙げられる。

【0108】

カチオン重合性モノマーとして用いられる多官能オキセタンとしては、例えば、3,7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサ-ノナン、3,3'-(1,3-(2-メチレ  
30  
ニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキセタン)、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1,3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセ  
40  
タニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1,4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタン、1,6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ペンタエリスリトールト  
50  
リス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル



、EO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールF(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ビス{[1-エチル(3-オキセタニル)]メチル}エーテル等が挙げられる。

【0109】

上記のようなオキセタン環を有する化合物については、特開2003-341217号公報の段落[0021]~[0084]に詳細に記載されており、ここに記載の化合物は、本発明にも好適に用いることができる。

10

カチオン重合性モノマーとしてのオキセタン化合物は、上記の中でも、顔料分散組成物(特に、インクとして用いた場合)の粘度及び粘着性の観点から、オキセタン環を1~2個有する化合物を用いることが好ましい。

【0110】

重合性化合物中における単官能モノマーの含有率は、本発明の顔料分散組成物を硬化させた際の硬化膜の柔軟性を向上させる観点から、80質量%~100質量%であることが好ましく、90質量%~100質量%であることがより好ましい。

【0111】

本発明の顔料分散組成物中の重合性化合物の含有量は、50質量%~95質量%であることが好ましく、硬化性の観点から、70質量%~95質量%であることが好ましく、80質量%~95質量%であることがより好ましい。

20

【0112】

<顔料>

本発明の顔料分散組成物は、少なくとも1種の顔料を含有する。

粒径の小さい顔料粒子が、上述の特定重合体の作用により、顔料分散組成物中に、均一、かつ、安定に分散される結果、発色性に優れた鮮鋭な画像を形成することができる。

本発明の顔料分散組成物は、着色剤として顔料を含有することから、本発明の顔料分散組成物をインクとして用いた場合に得られる画像は、耐候性に優れる。

【0113】

顔料は、特に限定されるものではなく、目的に応じて、公知の種々の顔料を、適宜選択して用いることができ、一般に市販されている全ての有機顔料及び無機顔料、また、樹脂粒子を染料で染色したもの等も用いることができる。さらに、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の不溶性の樹脂等に分散させたもの、顔料表面に樹脂をグラフト化したもの等も、本発明の効果を損なわない限りにおいて、用いることができる。このような顔料としては、例えば、伊藤征司郎編「顔料の辞典」(2000年刊)、W. Herbst, K. Hunger「Industrial Organic Pigments」、特開2002-12607号公報、特開2002-188025号公報、特開2003-26978号公報、特開2003-342503号公報に記載の顔料が挙げられる。

30

【0114】

有機顔料及び無機顔料としては、例えば、イエロー色を呈するものとしては、例えば、C.I.ピグメントイエロー1(ファストイエローG等)、C.I.ピグメントイエロー74等のモノアゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー12(ジスアゾイエロー等)、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー97、C.I.ピグメントイエロー3、C.I.ピグメントイエロー16、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー219等のジスアゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー100(タートラジンイエローレーキ等)等のアゾレーキ顔料、C.I.ピグメントイエロー95(縮合アゾイエロー等)、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー128、C.I.ピグメントイエロー166等の縮合アゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー115(キ

40

50

ノリンイエローレーキ等)等の酸性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントイエロー18(チオフラビンレーキ等)等の塩基性染料レーキ顔料、フラバントロンイエロー(Y-24)等のアントラキノ系顔料、イソインドリノイエロー3RLT(Y-110)等のイソインドリノン顔料、キノフタロンイエロー(Y-138)等のキノフタロン顔料、イソインドリノイエロー(Y-139)等のイソインドリン顔料、C.I.ピグメントイエロー153(ニッケルニトロソイエロー等)等のニトロソ顔料、C.I.ピグメントイエロー117(銅アゾメチンイエロー等)等の金属錯塩アゾメチン顔料、C.I.ピグメントイエロー120(ベンズイミダゾロンイエロー)、C.I.ピグメントイエロー151、C.I.ピグメントイエロー175、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー181、C.I.ピグメントイエロー194等のアセトロン顔料などが挙げられる。

10

## 【0115】

赤色又はマゼンタ色を呈するものとしては、例えば、C.I.ピグメントレッド3(トルイジンレッド等)等のモノアゾ系顔料、C.I.ピグメントレッド1、C.I.ピグメントレッド4、C.I.ピグメントレッド6等のB-ナフトール顔料、C.I.ピグメントレッド38(ピラズロンレッドB等)等のジスアゾ顔料、C.I.ピグメントレッド53:1(レーキレッドC等)、C.I.ピグメントレッド57:1(ブリリアントカーミン6B等)、C.I.ピグメントレッド52:1、C.I.ピグメントレッド48(B-オキシナフト酸レーキ等)等のアゾレーキ顔料、C.I.ピグメントレッド144(縮合アゾレッド等)、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド220、C.I.ピグメントレッド214、C.I.ピグメントレッド221、C.I.ピグメントレッド242等の縮合アゾ顔料、C.I.ピグメントレッド174(フロキシシンBレーキ等)、C.I.ピグメントレッド172(エリスロシンレーキ等)等の酸性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントレッド81(ローダミン6G'レーキ等)等の塩基性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントレッド177(ジアントラキノニルレッド等)等のアントラキノ系顔料、C.I.ピグメントレッド88(チオインジゴボルドー等)等のチオインジゴ顔料、C.I.ピグメントレッド194(ペリノンレッド等)等のペリノン顔料、C.I.ピグメントレッド149(ペリレンスカーレット等)、C.I.ピグメントレッド179、C.I.ピグメントレッド178、C.I.ピグメントレッド190、C.I.ピグメントレッド224、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド224等のペリレン顔料、C.I.ピグメントバイオレット19(無置換キナクリドン)、C.I.ピグメントレッド122(キナクリドンマゼンタ等)、C.I.ピグメントレッド262、C.I.ピグメントレッド207、C.I.ピグメントレッド209等のキナクリドン顔料、C.I.ピグメントレッド180(イソインドリノンレッド2BLT等)等のイソインドリノン顔料、C.I.ピグメントレッド83(マダーレーキ等)等のアリザリンレーキ顔料、C.I.ピグメントレッド171、C.I.ピグメントレッド175、C.I.ピグメントレッド176、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド208等のナフトロン顔料、C.I.ピグメントレッド247等のナフトールAS系レーキ顔料、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド21、C.I.ピグメントレッド170、C.I.ピグメントレッド187、C.I.ピグメントレッド256、C.I.ピグメントレッド268、C.I.ピグメントレッド269等のナフトールAS顔料、C.I.ピグメントレッド254、C.I.ピグメントレッド255、C.I.ピグメントレッド264、C.I.ピグメントレッド27等のジケトピロロピロール顔料などが挙げられる。

20

30

40

## 【0116】

青色又はシアン色を呈する顔料としては、例えば、C.I.ピグメントブルー25(ジアニジンブルー等)等のジスアゾ系顔料、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:1、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー15:6、C.I.ピグメントブルー16(フタロシアニンブルー等)等のフタロシアニン顔料、C

50

． I . ピグメントブルー 24 (ピーコックブルーレーキ等)等の酸性染料レーキ顔料、 C . I . ピグメントブルー 1 (ピクロチアピュアブルー B O レーキ等)等の塩基性染料レーキ顔料、 C . I . ピグメントブルー 60 (インダントロンブルー等)等のアントラキノン系顔料、 C . I . ピグメントブルー 18 (アルカリブルー V - 5 : 1)等のアルカリブルー顔料などが挙げられる。

#### 【 0 1 1 7 】

緑色を呈する顔料としては、例えば、 C . I . ピグメントグリーン 7 (フタロシアニングリーン)、 C . I . ピグメントグリーン 36 (フタロシアニングリーン)等のフタロシアニン顔料、 C . I . ピグメントグリーン 8 (ニトロソグリーン)、 C . I . ピグメントグリーン 10 等のアゾ金属錯体顔料などが挙げられる。

オレンジ色を呈する顔料としては、例えば、 C . I . ピグメントオレンジ 66 (イソインドリンオレンジ)等のイソインドリン系顔料、 C . I . ピグメントオレンジ 51 (ジクロロピラントロンオレンジ)等のアントラキノン系顔料、 C . I . ピグメントオレンジ 2、 C . I . ピグメントオレンジ 3、 C . I . ピグメントオレンジ 5 等の - ナフトール顔料、 C . I . ピグメントオレンジ 4、 C . I . ピグメントオレンジ 22、 C . I . ピグメントオレンジ 24、 C . I . ピグメントオレンジ 38、 C . I . ピグメントオレンジ 74 等のナフトール A S 顔料、 C . I . ピグメントオレンジ 61 等のイソインドリノン顔料、 C . I . ピグメントオレンジ 43 等のペリノン顔料、 C . I . ピグメントオレンジ 15、 C . I . ピグメントオレンジ 16 等のジスアゾ顔料、 C . I . ピグメントオレンジ 48、 C . I . ピグメントオレンジ 49 等のキナクリドン顔料、 C . I . ピグメントオレンジ 36、 C . I . ピグメントオレンジ 62、 C . I . ピグメントオレンジ 60、 C . I . ピグメントオレンジ 64、 C . I . ピグメントオレンジ 72 等のアセトロン顔料、 C . I . ピグメントオレンジ 13、 C . I . ピグメントオレンジ 34 等のピラゾロン顔料などが挙げられる。

茶色を呈する顔料としては、例えば、 C . I . ピグメントブラウン 25、 C . I . ピグメントブラウン 32 等のナフトロン顔料などが挙げられる。

#### 【 0 1 1 8 】

黒色を呈する顔料としては、例えば、カーボンブラック、チタンブラック、 C . I . ピグメントブラック 1 (アニリンブラック)等のインダジン顔料、 C . I . ピグメントブラック 31、 C . I . ピグメントブラック 32 等のペリレン顔料などが挙げられる。

白色顔料としては、例えば、塩基性炭酸鉛 ( $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ )、いわゆる、シルバーホワイト)、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ 、いわゆる、ジンクホワイト)、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ 、いわゆる、チタンホワイト)、チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ 、いわゆる、チタンストロンチウムホワイト)等が利用可能である。白色顔料に用いられる無機粒子は、単体でもよいし、例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン等の酸化物、有機金属化合物、有機化合物等との複合粒子であってもよい。

#### 【 0 1 1 9 】

酸化チタンは、他の白色顔料と比べて比重が小さく、屈折率が大きく、化学的及び物理的にも安定であるため、顔料としての隠蔽力や着色力が大きく、更に、酸やアルカリ、その他の環境に対する耐久性にも優れている。したがって、白色顔料としては、酸化チタンを利用することが好ましい。もちろん、必要に応じて、他の白色顔料(上記にて列挙した白色顔料以外であってもよい。)を用いてもよい。

#### 【 0 1 2 0 】

顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、ジェットミル、ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ニーダー、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル等の分散装置を用いることができる。

顔料の分散を行なう際には、上述した特定重合体を添加する。また、顔料を添加する際には、必要に応じて、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。分散助剤は、顔料 100 質量部に対し、1 質量部 ~ 50 質量部添加するこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。

#### 【0121】

白色以外のインクに用いる顔料の平均粒径は、小さいほど発色性に優れることから、 $0.01\mu\text{m} \sim 0.4\mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ 程度であることがより好ましい。顔料分散組成物中における顔料の最大粒径は、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下となるように、顔料、顔料分散剤として機能する上述の特定重合体、分散媒体として機能する上述の重合性化合物の選定、分散条件、ろ過条件等を設定する。

白色のインクに用いる顔料の平均粒径は、十分な隠蔽性を与える観点から、 $0.05\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m} \sim 0.4\mu\text{m}$ 程度であることがより好ましい。他色のインクと同様に、顔料分散組成物中における顔料の最大粒径は、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下となるように、顔料、顔料分散剤として機能する上述の特定重合体、分散媒体として機能する上述の重合性化合物の選定、分散条件、ろ過条件等を設定する。

10

#### 【0122】

このような粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりが抑制され、インクの保存安定性、インクの透明性、及びインクの硬化感度を維持することができる。

本発明の顔料分散組成物は、分散性及び安定性に優れた上述の特定重合体を含有するため、微粒子顔料を用いた場合でも、均一かつ安定に分散される。

顔料分散組成物中における顔料の粒径は、公知の測定方法で測定することができる。具体的には、遠心沈降光透過法、X線透過法、レーザー回折・散乱法、動的光散乱法等により測定することができる。なお、上述の顔料の粒径は、動的光散乱法により測定した値を指す。

20

#### 【0123】

本発明の顔料分散組成物における顔料と特定重合体との質量比（顔料/特定重合体）は、 $100/5 \sim 100/100$ であることが好ましく、 $100/10 \sim 100/50$ であることがより好ましく、 $100/10 \sim 100/40$ であることが更に好ましい。顔料分散組成物における顔料と特定重合体との質量比が、上記範囲内であると、顔料粒子の分散性が良好となる。また、硬化させた場合に、良好な着色を示す。

本発明の顔料分散組成物中における顔料の含有量は、顔料が有機顔料の場合には、固形分換算で、 $1\text{質量}\% \sim 20\text{質量}\%$ であることが好ましく、 $1.5\text{質量}\% \sim 10\text{質量}\%$ であることがより好ましい。

30

また、顔料が無機顔料の場合には、顔料分散組成物における顔料の含有量は、固形分換算で、 $1\text{質量}\% \sim 30\text{質量}\%$ であることが好ましく、 $2\text{質量}\% \sim 25\text{質量}\%$ であることがより好ましい。

#### 【0124】

<重合開始剤>

本発明の顔料分散組成物は、重合開始剤の少なくとも1種を更に含有することが好ましい。重合開始剤を含むことで、顔料分散組成物の硬化感度を向上させることができる。

重合開始剤を更に含有する本発明の顔料分散組成物は、加熱又は活性エネルギー線の照射により硬化する。ここで、活性エネルギー線とは、その照射により、顔料分散組成物において開始種を発生させ得るエネルギーを付与することができるものをいい、例えば、線、線、X線、紫外線、可視光線、電子線等が挙げられる。

40

#### 【0125】

重合開始剤としては、ラジカル重合又はカチオン重合の重合開始剤であることが好ましく、光重合開始剤であることがより好ましい。

光重合開始剤は、光の作用、又は、増感色素の電子励起状態との相互作用を経て、化学変化を生じ、ラジカル、酸、及び塩基からなる群より選ばれる少なくとも1種を生成する化合物である。

光重合開始剤には、照射される活性光線、例えば、波長が $200\text{nm} \sim 400\text{nm}$ の紫

50

外線、遠紫外線、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線、イオンビーム等に感度を有するものを適宜選択して用いることができる。

本発明の顔料分散組成物において、光重合開始剤に照射する活性光線は、硬化感度及び装置の入手性の観点から、紫外線及び電子線が好ましく、紫外線がより好ましい。

紫外線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、発光ダイオード(LED)、半導体レーザー、蛍光灯等が用いられる。これらの中でも、本発明のインク組成物における紫外線の光源としては、水銀灯、メタルハライドランプ、及び発光ダイオードが好ましく、300nm~400nmに発光波長を有することがより好ましい。

#### 【0126】

光重合開始剤としては、当業者間で公知のものを制限なく用いることができ、例えば、Bruce M. Monroeら著、Chemical Review, 93, 435 (1993). や、R. S. Davidson著、Journal of Photochemistry and biology A: Chemistry, 73, 81 (1993). や、J. P. Faussier "Photoinitiated Polymerization - Theory and Applications": Rapra Review vol. 9, Report, Rapra Technology (1998). や、M. Tsunooka et al., Prog. Polym. Sci., 21, 1 (1996). に多く記載されているものを用いることができる。また、有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版(1993年)、187~192ページ参照に記載されている化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物を用いることができる。さらには、F. D. Saeva, Topics in Current Chemistry, 156, 59 (1990).、G. G. Maslak, Topics in Current Chemistry, 168, 1 (1993).、H. B. Shuster et al, JACS, 112, 6329 (1990).、I. D. F. Eaton et al, JACS, 102, 3298 (1980). 等に記載されているような、増感色素の電子励起状態との相互作用を経て、酸化的又は還元的に、結合解裂を生じる化合物群も用いることができる。

#### 【0127】

光重合開始剤としては、(i)芳香族ケトン類、(ii)芳香族オニウム塩化合物、(iii)有機過酸化物、(iv)ヘキサアリーールピイミダゾール化合物、(v)ケトオキシムエステル化合物、(vi)ボレート化合物、(vii)アジニウム化合物、(viii)メタロセン化合物、(ix)活性エステル化合物、(x)炭素ハロゲン結合を有する化合物等が好ましく、例えば、特開2010-13630号公報の段落[0147]~[0225]に記載の光重合開始剤を挙げることができる。これらの中でも、本発明の顔料分散組成物における光重合開始剤としては、安定性、硬化感度、及び入手性の観点から、(i)芳香族ケトン類が好ましく、(i)芳香族ケトン類の中でも、ベンゾフェノン化合物、-アミノアセトフェノン化合物、アシルフォスフィンオキサイド化合物、及び-ヒドロキシアセトフェノン化合物が好ましい。また、市販品として入手可能なものとしては以下のものが挙げられ、これらも好ましく用いることができる。

#### 【0128】

ベンゾフェノン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、ESACURE T Z T (Frattelli Lambertti社製)、KAYACURE BMS (日本化薬社製)等が挙げられる。

-アミノアセトフェノン化合物としては、例えば、IRGACURE 369、IRGACURE 379、IRGACURE 907 (いずれもBASF社製)等が挙げられる。

アシルフォスフィンオキサイド化合物としては、例えば、IRGACURE 819、DAROCURE TPO、LUCIRIN TPO、LUCIRIN TPO-L (いずれもBASF社製)、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチ

10

20

30

40

50

ル - ペンチルフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

- ヒドロキシアセトフェノン化合物としては、例えば、IRGACURE 184、IRGACURE 127、IRGACURE 2959、DARUCUR 1173、DAROCURE 1116、DAROCURE 953（いずれもBASF社製）等が挙げられる。

【0129】

重合開始剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、顔料分散組成物中における重合開始剤の含有量は、顔料分散組成物の全質量に対して、0.1質量%～20質量%であることが好ましく、0.5質量%～15質量%であることがより好ましく、1質量%～10質量%であることが更に好ましい。

10

【0130】

<有機溶剤>

本発明の顔料分散組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、極微量の有機溶剤を含んでいてもよいが、実質的に有機溶剤を含有しない、無溶剤の顔料分散組成物であることが好ましい。具体的には、顔料分散組成物の全質量に対して、有機溶剤の含有量は、3質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましくは、1質量%以下であることが更に好ましく、有機溶剤を含有しないことが最も好ましい。

ここで、「有機溶剤」とは、エチレン性不飽和結合等のラジカル重合性基を有さない有機溶剤を指す。

本発明の顔料分散組成物においては、重合性化合物が、顔料等の諸成分の分散媒として機能することから、有機溶剤が実質的に含まれていなくても、顔料等の諸成分を分散させることができる。

20

有機溶剤の含有量が、上記範囲内であると、本発明の顔料分散組成物を用いて硬化膜を形成した場合に、ブロッキング現象、硬化不良、硬化膜の経時的な物性の変化等が生じ難くなる。

【0131】

<その他の添加剤>

本発明の顔料分散組成物には、顔料、重合性化合物、及び特定重合体の必須成分に加え、重合開始剤以外に、目的に応じて、以下のような種々の添加剤を含有させることができる。

30

【0132】

(重合禁止剤)

本発明の顔料分散組成物は、重合禁止剤を含有していてもよい。

顔料分散組成物をインクジェット記録用インクとして用いる場合には、顔料分散組成物を、インクジェット記録装置により、40～80に加熱し、低粘度化した後、吐出することが望ましいとされている。そのため、通常は、上記の温度範囲で吐出されるが、加熱された場合の所望されない熱重合によるヘッドの詰まりを防ぐために、顔料分散組成物には、重合禁止剤を添加することが好ましい。

重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ベンゾキノン、p-メトキシフェノール、テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO-L)、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル(TEMPO-OH)、アルミニウム-クペロン錯体(クペロンAl)等が挙げられる。

40

本発明の顔料分散組成物が重合禁止剤を含有する場合、顔料分散組成物中における重合禁止剤の含有量は、顔料分散組成物の全質量に対して、0.01質量%～1.0質量%であることが好ましく、0.01質量%～0.5質量%であることがより好ましい。

【0133】

(増感色素)

本発明の顔料分散組成物は、光重合開始剤の感度を向上させる目的で、増感色素を含有していてもよい。増感色素としては、以下の化合物類に属し、かつ、350nm～450

50

nmの波長領域に吸収を有するものが好ましい。

増感色素としては、多核芳香族類（例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、アントラセン等）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル等）、シアニン類（例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン等）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン等）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー等）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン等）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン等）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム等）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン等）などが挙げられる。

例えば、特開2009-233486号公報の段落[0110]～[0116]に記載の増感色素を好ましく用いることができる。

#### 【0134】

（共増感剤）

本発明の顔料分散組成物は、硬化感度を一層向上させる作用、酸素による重合阻害を抑制する作用等を有する公知の化合物を、共増感剤として含有していてもよい。

共増感剤としては、アミン類、例えば、M. R. Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻3173頁（1972）、特公昭44-20189号公報、特開昭51-82102号公報、特開昭52-134692号公報、特開昭59-138205号公報、特開昭60-84305号公報、特開昭62-18537号公報、特開昭64-33104号公報、Research Disclosure 33825号等に記載の化合物などが挙げられ、より具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン等が挙げられる。

他の共増感剤としては、チオール類及びスルフィド類、例えば、特開昭53-702号公報、特公昭55-500806号公報、特開平5-142772号公報記載のチオール化合物、特開昭56-75643号公報等に記載のジスルフィド化合物などが挙げられ、より具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、2-メルカプトナフタレン等が挙げられる。

また、他の共増感剤としては、例えば、アミノ酸化合物（例えば、N-フェニルグリシン等）、特公昭48-42965号公報に記載の有機金属化合物（例えば、トリブチル錫アセテート等）、特公昭55-34414号公報に記載の水素供与体、特開平6-308727号公報に記載のイオウ化合物（例えば、トリチアン等）、特開平6-250387号公報に記載のリン化合物（例えば、ジエチルホスファイト等）、特願平6-191605号公報に記載のSi-H化合物、Ge-H化合物等が挙げられる。

#### 【0135】

（紫外線吸収剤）

本発明の顔料分散組成物では、得られる画像の耐候性向上及び退色防止の観点から、本発明の効果を損なわない範囲で、紫外線吸収剤を用いてもよい。

紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭58-185677号公報、特開昭61-190537号公報、特開平2-782号公報、特開平5-197075号公報、特開平9-34057号公報等に記載のベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号明細書等に記載のベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、特公昭56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載の桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、特開平8-53427号公報、特開平8-239368号公報、特開平10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載のトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載の化合物、スチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤などが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0136】

(酸化防止剤)

本発明の顔料分散組成物では、インク組成物の安定性向上の観点から、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤を用いてもよい。

酸化防止剤としては、欧州特許出願公開第223739号明細書、同309401号明細書、同第309402号明細書、同第310551号明細書、同第310552号明細書、同第459416号明細書、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、特開昭62-262047号公報、特開昭63-113536号公報、特開昭63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、米国特許第4814262号明細書、米国特許第4980275号明細書等に記載のものを挙げることができる。

10

## 【0137】

これらの他にも、本発明の顔料分散組成物では、添加剤として、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を用いてもよい。また、本発明の顔料分散組成物では、吐出物性の制御を目的として、チオシアン酸カリウム、硝酸リチウム、チオシアン酸アンモニウム、ジメチルアミン塩酸塩等の導電性塩類を、膜物性の調整を目的として、アクリル系重合体、ポリビニルブチラル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類、その他の天然樹脂等の各種高分子化合物を用いてもよい。また、本発明の顔料分散組成物では、液物性の調整を目的として、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、有機フルオロ化合物等を用いてもよい。

20

また、本発明の顔料分散組成物では、上記添加剤の他にも、必要に応じて、例えば、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのワックス類、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート(PET)等の記録媒体への密着性を改善するために、重合を阻害しないタッキファイヤー等を用いてもよい。

## 【0138】

&lt;顔料分散組成物の物性&gt;

(粘度)

30

本発明の顔料分散組成物の粘度は、顔料分散組成物を構成する成分の組成比によって調整することができる。

なお、25(室温)における顔料分散組成物の粘度は、顔料を分散する工程では、分散効率を高める観点から、20mPa・s~3000mPa・sであることが好ましく、20mPa・s~2000mPa・sであることがより好ましく、50mPa・s~1000mPa・sであることが更に好ましい。

## 【0139】

本発明の顔料分散組成物をインクジェット記録用インクとして用いる場合には、吐出安定性を考慮し、吐出時の温度における顔料分散組成物の粘度が2mPa・s~30mPa・sであることが好ましく、2mPa・s~20mPa・sであることがより好ましい。

40

なお、25(室温)における顔料分散組成物の粘度は、インクジェット記録用インクとして用いる場合には、2mPa・s~200mPa・sであることが好ましく、2mPa・s~100mPa・sであることがより好ましく、2mPa・s~50mPa・sであることが更に好ましく、3mPa・s~50mPa・sであることが特に好ましい。室温における顔料分散組成物の粘度を高く設定することで、多孔質な記録媒体を用いた場合でも、記録媒体中へのインク浸透を防ぐことができ、未硬化モノマーの低減及び臭気低減が可能となり、更にインク液滴着弾時のドット滲みを抑えることができ、その結果として画質が改善される。25における顔料分散組成物の粘度が200mPa・sより大きいと、顔料分散組成物のデリパリーに問題が生じる場合がある。また、25におけるインク組成物の粘度が2mPa・sより小さいと、ミストが生じる場合がある。

50



上記の粘度は、E型粘度計（東機産業社製）を用いて測定された値を指す。

【0140】

（表面張力）

本発明の顔料分散組成物をインクジェット記録用インクとして用いる場合、顔料分散組成物の表面張力は、 $20\text{ mN/m} \sim 40\text{ mN/m}$ であることが好ましく、 $23\text{ mN/m} \sim 35\text{ mN/m}$ であることがより好ましい。ポリオレフィン、PET、コート紙、非コート紙等の様々な記録媒体へ記録する場合には、滲み及び浸透の観点から、顔料分散組成物の表面張力は、 $20\text{ mN/m}$ 以上であることが好ましく、濡れ性の観点から、 $35\text{ mN/m}$ 以下であることが好ましい。

上記の表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z（協和界面科学社製）を用い、プレート法により25の温度条件下で測定された値を指す。

10

【0141】

〔インクジェット記録方法〕

本発明のインクジェット記録方法は、本発明の顔料分散組成物を用いる。

本発明のインクジェット記録方法は、記録媒体上に、本発明の顔料分散組成物をインクジェット法により付与するインク付与工程を含み、顔料分散組成物が重合開始剤を含む場合には、更に、付与した顔料分散組成物に活性エネルギー線を照射して、顔料分散組成物を硬化させる硬化工程を含むことが好ましい。

【0142】

20

本発明のインクジェット記録方法においては、より高い吐出安定性を実現させる観点から、顔料分散組成物を $40 \sim 80$ に加熱し、顔料分散組成物の粘度を $3\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ にした後、吐出させることが好ましい。

一般に、非水性インク組成物は、水性インクよりも粘度が高いため、印字時の温度変動による粘度変動幅が大きい。顔料分散組成物の粘度変動は、そのまま液滴サイズ、液滴吐出速度に対して大きな影響を与え、これにより画質劣化が引き起こされる。そのため、印字の際の顔料分散組成物の温度は、できるだけ一定に保つことが必要である。顔料分散組成物の温度の制御幅は、設定温度 $\pm 5$ とすることが好ましく、設定温度 $\pm 2$ とすることがより好ましく、設定温度 $\pm 1$ とすることが更に好ましい。

【0143】

30

インクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置は、顔料分散組成物の温度を安定化する方法を備えていることが一つの特徴であり、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）からノズル吐出面までの配管系、部材の全てが対象となる。

【0144】

温度制御の方法としては、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、顔料分散組成物の流量及び環境温度に応じて、加熱し、制御をすることが好ましい。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体が、外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断又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ー立上げ時間を短縮するため、或いは、熱エネルギーのロスを低減するため、他部位との断熱を行なうとともに、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。

40

【0145】

本発明の顔料分散組成物は、重合開始剤として光重合開始剤を含有することで、活性光線硬化型の顔料分散組成物となる。

本発明の顔料分散組成物が活性光線硬化型の顔料分散組成物である場合の活性光線の照射条件について、以下に述べる。

基本的な照射方法については、特開昭60-132767号公報に開示されている。具体的には、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間をおいて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。WO99/54415号では、照射方法として、光フ

50

アイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されている。本発明においては、これらの照射方法を用いることが可能である。

【0146】

また、本発明の顔料分散組成物を用いた場合、顔料分散組成物を一定温度に加温するとともに、着弾から照射までの時間を0.01秒～0.5秒とすることが望ましく、0.01秒後～0.3秒とすることがより好ましく、0.01秒～0.15秒とすることが更に好ましい。このように着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、着弾した顔料分散組成物が硬化前に滲むことを防止することが可能となる。

また、多孔質な記録媒体に対しても、光源の届かない深部まで顔料分散組成物が浸透する前に露光することができるため、未反応モノマーの残留を抑えることができ、その結果として、臭気を低減することができる。

本発明の顔料分散組成物を用いて、上記のようなインクジェット記録方法を行なうと、表面の濡れ性が異なる様々な記録媒体に対しても、着弾した顔料分散組成物のドット径を一定に保つことができるので、画質が向上する。なお、カラー画像を得るためには、明度の低い色から順に重ねていくことが好ましい。明度の低い顔料分散組成物を重ねると、下部の顔料分散組成物まで照射した活性光線が到達し難くなり、硬化感度の阻害、残留モノマーの増加、臭気の発生、及び密着性の低下が生じ易い。また、露光は、全色を吐出した後、まとめて行なうことも可能だが、1色毎に露光する方が、硬化促進の観点から好ましい。

【0147】

本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置は、特に限定されるものではなく、市販のインクジェット記録装置を用いることができる。

上記の好ましい吐出条件によれば、本発明の顔料分散組成物には、加温と降温とが繰り返されることになるが、本発明の顔料分散組成物によれば、上記の特定重合体の顔料分散剤としての機能により、このような環境下で保存された場合であっても、顔料の分散性の低下が抑制され、長期間にわたり、優れた発色性が得られ、かつ、顔料の凝集に起因する吐出性の低下も抑制される。

【0148】

(記録媒体)

本発明の顔料分散組成物を適用し得る記録媒体としては、特に限定されるものではなく、一般的な非コート紙、コート紙等の紙類、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性樹脂材料、この各種非吸収性樹脂材料をフィルム状に成形した樹脂フィルム等を用いることができる。樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、二軸延伸ポリスチレン(OPS)フィルム、二軸延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム、二軸延伸ポリアミド(ONY)フィルム、ポリ塩化ビニル(PVC)フィルム、ポリエチレン(PE)フィルム、トリアセチルセルロース(TAC)フィルム等が挙げられる。その他、記録媒体材料として用いることができるプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS)、ポリアセタール、ポリビニルアルコール(PVA)、ゴム類などが挙げられる。また、金属類やガラス類も記録媒体として使用可能である。

【0149】

(画像記録物)

本発明の顔料分散組成物を用いて記録される画像は、耐ブロッキング性及び記録媒体に対する密着性に優れることから、このような画像を有する画像記録物は、広汎な分野に適用することができる。

【0150】

(化合物の製造方法)

本発明の化合物(以下、適宜「特定重合体」という。)の製造方法は、下記一般式(B)で表される構造単位を有するポリ(メタ)アクリレートを、数平均分子量が300以上

10

20

30

40

50

5,000未満の下記一般式(C)で表される構造単位を有するポリアルキレンオキシド中で合成し、ポリ(メタ)アクリレートのポリアルキレンオキシド溶液を得る工程(以下、適宜「工程I」という。)と、上記の工程で得られたポリ(メタ)アクリレートのポリアルキレンオキシド溶液と、下記一般式(A)で表される構造単位を有する化合物と、下記一般式(D)で表される構造単位を有する化合物と、ラジカル重合性化合物と、を混合して反応させる工程(以下、適宜「工程II」という。)と、を含み、一般式(B)で表される構造単位を有するポリ(メタ)アクリレートと、上記の一般式(C)で表される構造単位を有するポリアルキレンオキシドと、の質量比[(B)/(C)]を20/80~60/40とし、かつ、一般式(A)で表される構造単位を有する化合物、一般式(B)で表される構造単位を有するポリ(メタ)アクリレート、及び上記の一般式(C)で表される構造単位を有するポリアルキレンオキシドの合計モル数を、一般式(D)で表される構造単位を有する化合物のモル数で割った商を1.0~1.25として構成されている。

10

## 【0151】

本発明の顔料分散組成物のような硬化性組成物においては、有機溶剤が硬化性の低下、硬化膜の可塑性、ブロッキング等の原因となるため、非硬化性成分となる有機溶剤は極力含まれないことが望ましい。無溶剤では、耐ブロッキング性に優れる、ガラス転移温度が高いポリウレタンの合成は難しく、また、有機溶剤中で合成すると、有機溶剤の加温留去、減圧留去等の工程を別に設ける必要がある。

本発明の製造方法によれば、顔料分散組成物の着色成分である顔料を良好かつ安定に分散させることができ、また、耐ブロッキング性及び密着性に優れる硬化膜の形成を可能とする化合物を、無溶剤で(有機溶剤を用いることなく)製造することができる。

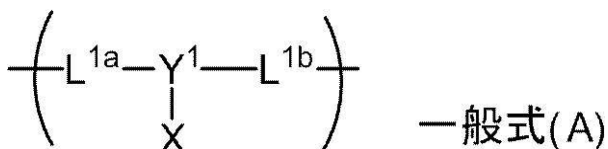
20

## 【0152】

以下、適宜「一般式(A)で表される構造単位を有する化合物」を「構造単位(A)を有する化合物」と表記し、「一般式(B)で表される構造単位を有するポリ(メタ)アクリレート」を「構造単位(B)を有するポリ(メタ)アクリレート」と表記し、「数平均分子量が300以上5,000未満の一般式(C)で表される構造単位を有するポリアルキレンオキシド」を「構造単位(C)を有するポリアルキレンオキシド」と表記し、「一般式(D)で表される構造単位を有する化合物」を「構造単位(D)を有する化合物」と表記する。

## 【0153】

## 【化24】



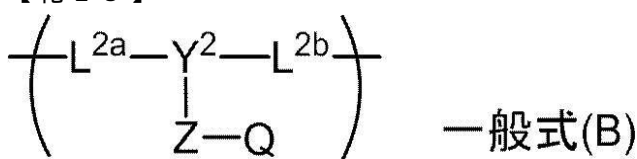
30

## 【0154】

一般式(A)中、 $\text{L}^{1a}$ 及び $\text{L}^{1b}$ は、各々独立に、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}-$ を表し、Rは、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。Xは、3級アミノ基又はカルボキシ基を表す。 $\text{Y}^1$ は、3価の連結基を表す。

## 【0155】

## 【化25】



40

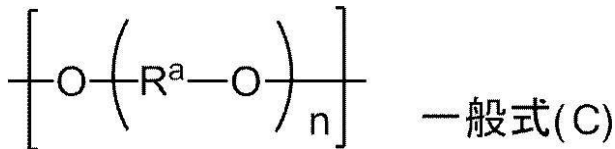
## 【0156】

一般式(B)中、 $\text{L}^{2a}$ 及び $\text{L}^{2b}$ は、各々独立に、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ を表す。Qは、ガラス転移温度が50以上のポリ(メタ)アクリレートに由来する基を表す。 $\text{Y}^2$ は、3価の連結基を表し、Zは、 $\text{Y}^2$ 及びQと結合する2価の連結基を表す。

## 【0157】

50

【化26】

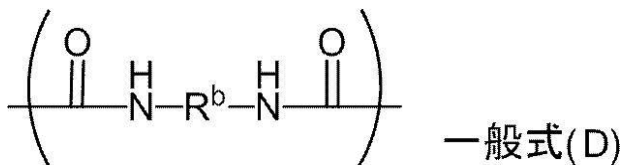


【0158】

一般式(C)中、 $\text{R}^a$ は、炭素数2～4の直鎖又は分岐のアルキレン基を表し、 $n$ は、アルキレンオキシドの平均付加モル数であって、6～115の数を表す。

【0159】

【化27】



【0160】

一般式(D)中、 $\text{R}^b$ は、炭素数6～15のアルキレン基、アリーレン基、アリーレン基とアリーレン基とが結合した2価の連結基、又はアルキレン基とアリーレン基とが結合した2価の連結基を表す。

【0161】

なお、一般式(A)、(B)、(C)、及び(D)の説明については、上述と同義であるため、省略する。

【0162】

本発明の特定重合体の製造方法は、構造単位(B)を有するポリ(メタ)アクリレート、構造単位(C)を有するポリアルキレンオキシド中で合成し、ポリ(メタ)アクリレートのポリアルキレンオキシド溶液を得る工程Iと、上記の工程で得られたポリ(メタ)アクリレートのポリアルキレンオキシド溶液と、構造単位(A)を有する化合物と、構造単位(D)を有する化合物と、ラジカル重合性化合物と、を混合して反応させる工程IIと、を含む。

以下、工程I及び工程IIについて、説明する。

【0163】

〔工程I〕

工程Iは、構造単位(B)を有するポリ(メタ)アクリレートを、構造単位(C)を有するポリアルキレンオキシド中で合成し、ポリ(メタ)アクリレートのポリアルキレンオキシド溶液を得る工程である。

本発明の特定重合体の製造方法では、構造単位(C)を有するポリアルキレンオキシド、すなわち、数平均分子量が300以上5,000未満の一般式(C)で表される構造単位を有するポリアルキレンオキシドが、ガラス転移温度が50以上の構造単位(B)を有するポリ(メタ)アクリレートを良好に溶かす溶剤として機能する。これにより、工程Iでは、有機溶剤を含んでいなくても、比較的高T<sub>g</sub>の構造単位(B)を有するポリ(メタ)アクリレートを重合により得ることができる。

また、構造単位(C)を有するポリアルキレンオキシドは、構造単位(B)を有する特定重合体に導入されるため、本発明の製造方法により得られる特定重合体を分散剤として用い、硬化膜を形成させた場合でも、硬化性の低下、硬化膜の可塑性、ブロッキング等が生じ難い。

【0164】

構造単位(B)を有するポリ(メタ)アクリレートとしては、例えば、末端に水酸基を2つ有するポリメチルメタクリレート(PMMA-OH<sub>2</sub>)、末端に水酸基を2つ有するポリ(メチルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート)(PMMA/PBMA-OH<sub>2</sub>)、末端に水酸基を2つ有するポリ(tert-ブチルメタクリレート)(PtBMA-

10

20

30

40

50

OH<sub>2</sub>)、末端に水酸基を2つ有するポリシクロヘキシルメタクリレート(PCyHMA-OH<sub>2</sub>)、末端に水酸基を2つ有するポリ(シクロヘキシルメタクリレート/2-フェノキシエチルメタクリレート)(PCyHMA/PEMA-OH<sub>2</sub>)等が挙げられる。これらの中でも、媒体親和性の観点から、PMMA-OH<sub>2</sub>が好ましい。

構造単位(C)を有するポリアルキレンオキシドとしては、例えば、ジオール型のポリプロピレングリコール(PPG400、数平均分子量:400)、ジオール型のポリエチレングリコール、ジオール型のポリエチレングリコールポリプロピレングリコールコポリマー等が挙げられる。これらの中でも、媒体親和性やハンドリングの観点から、PPG400等のポリプロピレングリコールが好ましい。

#### 【0165】

構造単位(B)を有するポリ(メタ)アクリレートと構造単位(C)を有するポリ(メタ)アクリレートとの質量比[(B)/(C)]が、20/80~60/40であり、20/70~60/40であることが好ましく、30/70~60/40であることがより好ましい。

構造単位(B)を有するポリ(メタ)アクリレートと構造単位(C)を有するポリ(メタ)アクリレートとの質量比が、上記範囲を外れると、構造単位(B)を有するポリ(メタ)アクリレートを、構造単位(C)を有するポリアルキレンオキシド中で重合することができない。

構造単位(B)を有するポリ(メタ)アクリレートの比率が、上記範囲の上限値よりも高くなると、粘度が高くなりすぎて、攪拌することができなくなる。このため、溶剤を添加する等の希釈が必要となり、特定重合体を製造するために、溶剤を除去する工程が必要となるため、好ましくない。

構造単位(B)を有するポリ(メタ)アクリレートの比率が、上記範囲の下限値よりも低くなると、重合反応が進まなくなる。また、得られる特定重合体による顔料の分散安定性が低下する。

#### 【0166】

「構造単位(B)を有するポリ(メタ)アクリレート」の「構造単位(C)を有するポリアルキレンオキシド」溶液(ポリ(メタ)アクリレートのポリアルキレンオキシド溶液)は、例えば、チオグリセロール等の水酸基を2つ有する連鎖移動剤存在下で、構造単位(C)を有するポリアルキレンオキシド中で、対応する(メタ)アクリレート化合物を、公知のラジカル重合開始剤を用いて重合することによって合成することができる。その際、(メタ)アクリレートと、ポリアルキレンオキシド、連鎖移動剤、及び重合開始剤と、を一括で加えてもよいし、少量のポリアルキレンオキシド中に、(メタ)アクリレート、連鎖移動剤、及び重合開始剤を滴下等により徐々に加えてもよい。(メタ)アクリレートと連鎖移動剤とを滴下する方法は、生成するポリマーの組成が均一化され、製造安定性が高まることから、好ましい。

#### 【0167】

##### 〔工程II〕

工程IIは、上記の工程で得られたポリ(メタ)アクリレートのポリアルキレンオキシド溶液と、構造単位(A)を有する化合物と、構造単位(D)を有する化合物と、ラジカル重合性化合物と、を混合して反応させる工程である。

本発明の製造方法で製造された特定重合体は、反応溶媒として、工程Iでは、構造単位(C)を有するポリアルキレンオキシドを、工程IIでは、ラジカル重合化合物を用いるため、非硬化性の有機溶剤を除去する特別な工程を経なくても、非硬化性の有機溶剤を含まない特定重合体を製造できる。このため、本発明の製造方法で製造された特定重合体を分散剤として用いることで、活性エネルギー線の照射による感度が高く、印刷物を重ねて保存しても印字面と印字面とが、印字面と基材とが接着する、いわゆるブロッキング現象が生じないインクジェット記録用インクを製造することができる。

#### 【0168】

ラジカル重合性化合物としては、例えば、光ラジカル開始剤から発生する開始種により

10

20

30

40

50

重合反応を生じる各種公知のラジカル重合性のモノマーを使用することができる。

ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルエーテル類、芳香族ビニル類、等が挙げられる。

ラジカル重合性モノマーとして用いられる(メタ)アクリレート類としては、例えば、単官能(メタ)アクリレート、二官能の(メタ)アクリレート、三官能の(メタ)アクリレート、四官能の(メタ)アクリレート、五官能の(メタ)アクリレート、六官能の(メタ)アクリレート等が挙げられる。但し、これらのモノマーは、水酸基、1級又は2級のアミノ基等のイソシアネート反応性の官能基を含んではならない。

具体的には、N-ビニルカプロラクタム(NVC)、イソボルニルアクリレート(IBOA)、2-フェノキシエチルアクリレート(PEA)、エトキシジエチレングリコールアクリレート(EOEOEA)、ジプロピレングリコールジアクリレート(DPGDA)、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、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、ヘキサンジオールジアクリレート等が挙げられる。

【0169】

構造単位(A)を有する化合物としては、例えば、3-ジメチルアミノ-1,2-プロパンジオール、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸等の、上述した構造単位(A)の具体例に示す構造単位を付与する化合物が挙げられる。これらの中でも、3-ジメチルアミノ-1,2-プロパンジオールが好ましい。

【0170】

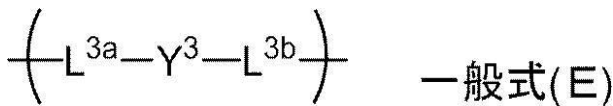
構造単位(D)を有する化合物としては、例えば、有機ポリイソシアネートが挙げられる。有機ポリイソシアネートとしては、従来公知のいずれのものも用いることができるが、芳香族ジイソシアネート、例えば、2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、1,4-キシリレンジイソシアネート(XDI)等が挙げられる。これらジイソシアネートのプレポリマー型、ヌレート型、ウレア型カルボジイミド型変性体なども好ましい。これらのイソシアネート化合物、または変性体の2種以上混合して用いることも可能である。

【0171】

なお、工程IIでは、構造単位(A)を有する化合物と構造単位(D)を有する化合物とともに、下記一般式(E)で表される構造単位を有する化合物(以下、適宜「構造単位(E)を有する多環芳香族化合物」という。)を、ラジカル重合性化合物中で反応させてもよい。

【0172】

【化28】



【0173】

一般式(E)中、 $L^{3a}$ 及び $L^{3b}$ は、各々独立に、-O-又は-NR-を表し、Rは、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 $Y^3$ は、 $L^{3a}$ 及び $L^{3b}$ と結合する2価の多環芳香族炭化水素基を表す。

なお、一般式(E)の説明については、上述と同義であるため、省略する。

【0174】

構造単位(E)を有する多環芳香族化合物としては、例えば、上述した構造単位(E)の具体例に示す構造単位を付与する化合物が挙げられる。これらの中でも、顔料への吸着性の観点から、1,9-ジヒドロキシアントラキノンが好ましい。

【0175】

本発明の製造方法では、構造単位(A)を有する化合物、構造単位(B)を有するポリ(メタ)アクリレート、及び構造単位(C)を有するポリアルキレンオキシドの合計モル数を、構造単位(D)を有する化合物のモル数で割った商が1.0~1.25であり、1.05~1.25であることが好ましく、1.07~1.21であることがより好ましい

10

20

30

40

50

。なお、構造単位（E）を有する多環芳香族化合物を用いる場合には、構造単位（A）を有する化合物、構造単位（B）を有するポリ（メタ）アクリレート、構造単位（C）を有するポリアルキレンオキシド、及び構造単位（E）を有する多環芳香族化合物の合計モル数を、構造単位（D）を有する化合物のモル数で割った商が、1.0～1.25であることが好ましく、1.05～1.21であることがより好ましい。

#### 【0176】

工程I及び工程IIでは、重合開始剤、重合禁止剤、重合触媒等の各種添加剤を用いてもよい。重合開始剤、重合禁止剤等の詳細については、上述と同義であるため、ここでは省略する。

#### 【実施例】

#### 【0177】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明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、特定重合体1～3及び5～8は、本発明の参考重合体である。また、実施例1～3及び5～10は、本発明の参考例である。

#### 【0178】

本実施例では、本発明における「一般式（A）で表される構造単位を有する化合物」を「化合物A」と表記し、「一般式（B）で表される構造単位を有するポリ（メタ）アクリレート」を「化合物B」と表記し、「数平均分子量が300以上5,000未満の一般式（C）で表される構造単位を有するポリアルキレンオキシド」を「化合物C」と表記し、「一般式（D）で表される構造単位を有する化合物」を「化合物D」と表記する。

#### 【0179】

重合体（特定重合体及び比較重合体）の分子量は、重量平均分子量（Mw）を表し、GPC（島津製作所社製、HPLC LC-10AD）にて測定した。また、このGPC測定は、カラムとして、昭和電工（株）製のShodex GPC-KF-804を用い、テトラヒドロフラン（THF）を溶離液とし、カラム温度を40とし、0.8mL/秒の流量で測定した。また、重量平均分子量は、標準ポリスチレンとの比較により算出した。

#### 【0180】

<重合体の合成>

#### - 合成例1 -

PTFE製の攪拌羽根を備えた200mLの三口フラスコに、PPG400（ポリプロピレングリコールジオール型、分子量：400、和光純薬工業社製）8.0gを入れ、攪拌しながら80に加熱した後、PPG400 20.0g、メタクリル酸メチル（和光純薬工業社製）29.7g、3-メルカプト-1,3-プロパンジオール（和光純薬工業社製）0.32g、及び2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）（和光純薬工業社製）0.025gの混合液を窒素気流下、2時間かけて滴下した。そのまま、1時間反応させた後、2時間毎に2回、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）（和光純薬工業社製）0.025gを添加した。更に、90で2時間加熱し、PMMA-OH2〔末端に水酸基を2つ有するポリメチルメタクリレート、数平均分子量：10,000〕のPPG溶液を得た。

なお、PMMA-OH2の数平均分子量は、GPCにより測定した。GPCの測定条件は、重合体の重量平均分子量における測定条件と同様とした。得られたPMMA-OH2のPPG溶液に、3-ジメチルアミノ-1,2-プロパンジオール（DMAPD、東京化成工業社製）10g、2-フェノキシエチルアクリレート（PEA、東京化成工業社製）229.8g、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシドフリーラジカル0.1g、及びネオスタンU-600（商品名、ピスマス系触媒、日東化成社製）0.1gを加え、75で30分間加熱した。その後、トリレンジイソシアネート（TDI、

10

20

30

40

50

異性体混合物、東京化成工業社製) 32.0 gを加え、6時間攪拌し、特定重合体1の30質量%PEA溶液を得た。

【0181】

- 合成例2 -

特定重合体2~8、及び比較重合体1~3、6は、特定重合体1の合成における試薬を表1に記載のものに変更するとともに、3-メルカプト-1,3-プロパンジオールや2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)の量と、反応時間と、を適宜調整して合成した。

【0182】

- 合成例3 -

比較重合体4及び5は、合成例1と同様の方法では、化合物Bの合成において、ポリマー溶液が固化したため、メチルメタクリレート又はn-ブチルメタクリレートの重合の際にメチルエチルケトン50g添加した上で合成した。有機溶剤であるメチルエチルケトンが混入すると硬化性が低下するため、化合物Dを用いたポリウレタン化の工程後、ロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンを除去して用いた。

【0183】

得られた特定重合体1~8、及び比較重合体1~6の組成をまとめたものを下記表1に示す。

【0184】



【表 1】

	(a) アミノ基/カルボキシル基ジオール		(b) ポリ(メタ)アクリレート		(c) ポリアルキレンオキシド		(d) ジイソシアネート		(e) 多環芳香族化合物		(a)+(b)+(c) +(e)/(d) mol比	Mw
	モノマー名称	使用量(g)	名称	Tg(°C)	名称	使用量(g)	名称	使用量(g)	名称	使用量(g)		
特定重合体1	DMAFD	10	PMMA-OH2	102	PPG400	28	TDI	32	—	—	1.07	30,200
特定重合体2	DMAFD	11.3	PMMA-OH2	102	PPG400	22.9	TDI	31.8	—	—	1.48	58,200
特定重合体3	DMAFD	4.5	PMMA-OH2	102	PPG400	45.5	TDI	31.8	—	—	0.40	30,200
特定重合体4	DMAFD	10	PMMA-OH2	102	PPG400	25	TDI	34	1,9-ジヒドロキシナフタレン	5	1.04	120,000
特定重合体5	DMAFD	5.6	PBMA/PMMA-OH2	54	PPG400	33.3	TDI	27.8	—	—	1.00	60,000
特定重合体6	DMAFD	4.2	PMMA-OH2	102	PPG400	33.9	XDI	28	—	—	1.00	35,000
特定重合体7	BHMPA	10	PMMA-OH2	102	PPG400	28	TDI	27.5	—	—	1.07	70,000
特定重合体8	DMAFD	11.5	PMMA-OH2	102	PEG4000	32.2	TDI	21.8	—	—	1.07	30,200
比較重合体1	—	—	PMMA-OH2	102	PPG400	39.4	TDI	21.3	—	—	1.00	32,000
比較重合体2	DMAFD	4.8	PBA-OH2	55	PPG400	33.3	TDI	28.6	—	—	1.00	42,000
比較重合体3	DMAFD	9.3	PMMA-OH2	102	PPG400	42.1	TDI	39.3	—	—	0.22	58,203
比較重合体4	DMAFD	5	PMMA-OH2	102	PPG400	25	TDI	22.5	—	—	2.00	64,000
比較重合体5	DMAFD	4.6	PBMA-OH2	18	PPG400	27.4	TDI	22.4	—	—	1.67	30,000
比較重合体6	DMAFD	6.8	PBMA/PMMA-OH2	54	PEG20000	40.3	TDI	12.7	—	—	1.00	150,000

【0185】

なお、表1において、「BHMPA」は、「2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸」を表す。

また、表1において、「PEG4000」は、「ポリエチレングリコール(Mn:40

10

20

30

40

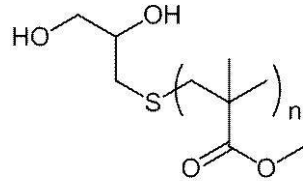
50

00、和光純薬工業社製）」であり、「PEG20000」は、ポリエチレングリコール（Mn：20000、和光純薬工業社製）である。

表1における「PMMA-OH2」、「PBMA/PBMA-OH2」、「PBA-OH2」、及び「PBMA-OH2」は、下記式で表されるものである。また、「XDI」は、タケネートXDI（キシリレンジイソシアネート；三井化学社製）である。

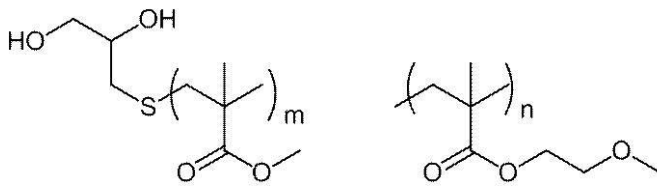
【0186】

【化29】



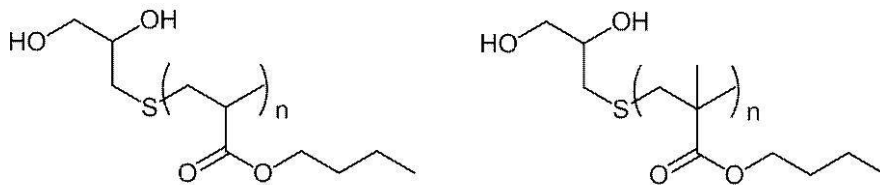
PMMA-OH2 (Mn=10,000)

10



PMMA/PBMA-OH2 (Mn=6,000) m/n=50/50 (mass%)

20



PBA-OH2 (Mn=7,000)

PBMA-OH2 (Mn=5,500)

30

【0187】

<イエローミルベースの調製>

- 合成例4 -

イエロー顔料〔NOVO PERM YELLOW H2G (PY120、クラリアント社製) 20質量部、フェノキシエチルアクリレート (PEA) 46.7質量部、及び特定重合体1 33.3質量部を攪拌混合し、プレミックスを得た。得られたプレミックスを分散機 (モーターミルM50、アイガー社製) に入れて、直径0.65mmのジルコニアビーズを用い、周速7m/sで2時間分散し、ミルベース1を得た。

40

また、表2のミルベースと重合体との組み合わせに従い、同様の操作で、ミルベース2~5、及び9~15を得た。

ミルベース6については、フェノキシエチルアクリレートを13.3質量部、及び特定重合体6を86.7質量部用いた以外は、上記と同様の操作で得た。

ミルベース7については、フェノキシエチルアクリレートを60質量部、及び特定重合体6を20質量部用いた以外は、上記と同様の操作で得た。

【0188】

<ホワイトミルベースの調製>

- 合成例5 -

ホワイト顔料〔CR-60-2 (酸化チタン顔料、石原産業社製)〕50質量部、フェ

50

ノキシエチルアクリレート 16.7 質量部、及び特定重合体 733.3 質量部を攪拌混合し、プレミックスを得た。得られたプレミックスを分散機（モーターミル M50、アイガー社製）に入れて、直径 0.65 mm のジルコニアビーズを用い、周速 7 m/s で 1 時間分散し、ミルベース 8 を得た。

ミルベース 16 は、特定重合体 8 を比較重合体 1 に変えたこと以外は同様にして得た。

#### 【0189】

< インクジェット用インクの調製 >

[ 実施例 1 ~ 10、及び比較例 1 ~ 7 ]

表 2 に示す組成（表中の数値の単位：質量％）で、重合性化合物、重合開始剤、及び重合禁止剤をミルベースに加え、混合させた後、得られた混合物をメンブランフィルターで加圧濾過し、実施例 1 ~ 10、及び比較例 1 ~ 7 のインクジェット用インクを得た。

なお、インクの調製に用いた各成分の略称、化学名、製造メーカー等は、以下の通りである。

#### 【0190】

（重合性化合物）

NVC：N-ビニルカプロラクタム（BAS F社製）

IBOA：イソボルニルアクリレート（商品名：IBXA、大阪有機化学工業社製）

PEA：2-フェノキシエチルアクリレート（商品名：SR339、サートマー社製）

EOEOEA：エトキシジエチレングリコールアクリレート（商品名：ライトアクリレート EC-A、共栄社化学社製）

DPGDA：ジプロピレングリコールジアクリレート（新中村化学社製）

TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート（新中村化学社製）

（重合開始剤）

イルガキュア 369：（チバススペシャルティケミカルズ社製）

イルガキュア 819：（チバススペシャルティケミカルズ社製）

（重合禁止剤）

TEMPO-OH：4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル（東京化成工業社製）

#### 【0191】

< インクジェット用インクの評価 >

得られたインクジェット用インクについて、下記の評価方法に従って評価を行なった。その結果を表 2 に示す。

#### 【0192】

1. 粘度

各インクジェット用インクの 25 における粘度を、E 型粘度計（東機産業社製）を用いて測定した。その結果、全てのインクジェット用インクの粘度が 30 mPa・s 未満であり、吐出可能であることを確認した。

#### 【0193】

2. 保存安定性

各インクジェット用インクを 25 で 2 ヶ月保存後、及び 60 で 2 週間保存後の分散状態を粘度により評価した。評価基準を以下に示す。

なお、粘度は、上記と同様にして測定した。

実用上許容できるものは、[ A ] 及び [ B ] に分類されるものである。

#### 【0194】

- 評価基準 -

A：粘度の増加が 5 % 未満で、吐出性に問題ないレベル。

B：粘度の増加が 5 % 以上 10 % 未満で、吐出性に問題ないレベル。

C：粘度の増加が 10 % 以上 20 % 未満で、吐出安定性が低下するレベル。

D：粘度の増加が 20 % 以上であり、吐出安定性が著しく低下するレベル。

#### 【0195】

### 3. 耐ブロッキング性

各インクジェット用インクを、ピエゾ型インクジェットヘッド（CA3ヘッド、東芝テック社製、印字密度：300dpi、打滴周波数：4kHz、ノズル数：64）を用いて、塩化ビニルフィルム上に、12μmの厚みとなるようにベタ印字してから、Deep UVランプ（ウシオ電機社製、SP-7）で300mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーとなる条件で露光し、印字サンプルを得た。

得られた2枚の印画物における硬化膜を有する側の面が向き合うように、印画物同士を重ね合わせ、印画物と同サイズの鉄板を用いて、更に1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、30にて1時間加圧した。その後、2枚の塗膜面を剥がした場合の状態を目視にて観察し、下記の評価基準に従って評価した。

実用上許容できるものは、[A]及び[B]に分類されるものである。

【0196】

- 評価基準 -

- A：塗膜に剥れはなく、剥がす際に音が生じなかった。
- B：塗膜に剥れはないが、剥がす際に音が生じた。
- C：塗膜に剥れはないが、塗膜に若干の転写が見られた。
- D：塗膜に剥がれが生じた。

【0197】

### 4. 密着性

ポリエチレンテレフタレート製基材との密着性評価方法としてクロスハッチテスト（JIS K5600-5-6、2004年）を行なった。上記3.耐ブロッキング性の評価試験にて行なったインクジェット記録方法に従い、画像部の平均膜厚が12μmのベタ画像を描画した。その後、各々の印刷物に対して、クロスハッチテストを実施した。なお、評価は、JIS K5600-5-6（2004年）に従い、0～5の6段階に評価し、下記の基準により分類した。ここで、分類0が、カットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にも剥がれがないことを意味する。

実用上許容できるものは、[A]及び[B]に分類されるものである。

【0198】

- 評価基準 -

- A：JIS K5600-5-6による評価が分類0又は1である。
- B：JIS K5600-5-6による評価が分類2又は3である。
- C：JIS K5600-5-6による評価が分類4又は5である。

【0199】

### 5. 吐出安定性

各インクジェット用インクを25で2週間保存後、上記3.耐ブロッキング性の評価試験にて使用したインクジェット記録装置を用いて、被記録媒体への記録を行ない、25で3時間連続印字したときの、ドット抜け及びインクの飛び散りの有無を目視にて観察し、下記の評価基準に従って評価した。

実用上許容できるものは、[A]及び[B]に分類されるものである。

【0200】

- 評価基準 -

- A：ドット抜け又はインクの飛び散りが発生しない。
- B：ドット抜け又はインクの飛び散りが1～4回発生する。
- C：ドット抜け又はインクの飛び散りが5回以上発生する。

【0201】

10

20

30

40

【表2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7		
重合性化合物	NVC	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	IBCA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	PEA	30	30	30	30	30	30	30	30	30	13.8	30	30	30	30	30	30	30	30	13.8
	EDGEA	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8		4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	
	DPGDA	15	15	15	15	15	15	15	11	15	30	15	15	15	15	15	15	15	15	30
	TMPTA								2											
光重合開始剤	イルガキュア369	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	イルガキュア619	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
ミルベース	ミルベース1	10							12											
	ミルベース2		10																	
	ミルベース3			10																
	ミルベース4				10															
	ミルベース5					10														
	ミルベース6						10													
	ミルベース7								10											
	ミルベース8										26									
	ミルベース9											10								
	ミルベース10												10							
	ミルベース11													10						
	ミルベース12														10					
	ミルベース13															10				
	ミルベース14																10			
	ミルベース15																	10		
	ミルベース16																		26	
顔料	(ミルベース中Y顔料量)	2	2	2	2	2	2	2.4	2		2	2	2	2	2	2	2	2		
	(ミルベース中W顔料量)									13										
重合体	(ミルベース中特定重合体1)	1						1.2												
	(ミルベース中特定重合体2)		1						0.6											
	(ミルベース中特定重合体3)			1																
	(ミルベース中特定重合体4)				1															
	(ミルベース中特定重合体5)					1														
	(ミルベース中特定重合体6)						2													
	(ミルベース中特定重合体7)									2.6										
	(ミルベース中特定重合体8)										1									
	(ミルベース中比較重合体1)											1								
	(ミルベース中比較重合体2)												1							
	(ミルベース中比較重合体3)													1						
	(ミルベース中比較重合体4)														1					
	(ミルベース中比較重合体5)															1				
	(ミルベース中比較重合体6)																1			
モノマー	(ミルベース中PEA)	7	7	7	7	7	6	8.4	7.4	10.4	8	7	7	7	7	7	7	8	10.4	
重合禁止剤	TEMPG-OH	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
評価項目	耐ブロッキング性	A	B	A	A	A	B	A	B	A	B	C	C	C	A	A	C	C		
	密着性	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	C	C	B	C	C	C	C		
	保存安定性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	C	A	B	B	A	B	C		
	吐出安定性	A	A	B	A	A	B	B	A	A	A	C	A	A	B	C	A	C		
	製造による 精製工程の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有	無	無	

10

20

30

【0202】

表2に示すように、実施例のインクジェット記録用インクでは、耐ブロッキング性及び密着性ともに、優れた効果が得られた。また、実施例のインクジェット記録用インクは、保存安定性及び吐出安定性にも優れていた。

これに対して、特定重合体を含まない比較例のインクジェット記録用インクでは、耐ブロッキング性及び密着性の少なくとも一方が劣っていた。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>C 0 8 G</i>	<i>18/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 G</i>	<i>18/08</i>	<i>0 0 9</i>
<i>C 0 8 G</i>	<i>18/62</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 G</i>	<i>18/08</i>	<i>0 1 9</i>
<i>B 0 1 F</i>	<i>17/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 G</i>	<i>18/62</i>	<i>0 1 6</i>
<i>C 0 8 F</i>	<i>2/46</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 F</i>	<i>17/00</i>	
			<i>C 0 8 F</i>	<i>2/46</i>	

(56)参考文献 特開平04 - 159611 (JP, A)  
 特開2012 - 201730 (JP, A)  
 特開平07 - 179801 (JP, A)  
 特開2012 - 048203 (JP, A)  
 特表2010 - 503743 (JP, A)  
 特開2000 - 345092 (JP, A)  
 特開2012 - 077139 (JP, A)  
 特開2012 - 201874 (JP, A)  
 特開2010 - 222459 (JP, A)  
 特開2010 - 222460 (JP, A)  
 特開2006 - 063276 (JP, A)  
 国際公開第2014 / 142004 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

*C 0 9 D* *1 7 / 0 0*  
*C 0 8 G* *1 8 / 0 8*  
*C 0 8 G* *1 8 / 6 2*  
*C 0 9 D* *1 1 / 3 2 6*  
*C 0 9 B* *6 7 / 4 6*