

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-13630

(P2010-13630A)

(43) 公開日 平成22年1月21日 (2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09B 67/46 (2006.01)</b>	C09B 67/46 B	4D077
<b>C09B 67/20 (2006.01)</b>	C09B 67/20 F	4J037
<b>C09D 17/00 (2006.01)</b>	C09B 67/20 L	4J039
<b>C09D 11/00 (2006.01)</b>	C09D 17/00	4J100
<b>C08F 220/34 (2006.01)</b>	C09D 11/00	4J127
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 70 頁) 最終頁に続く		

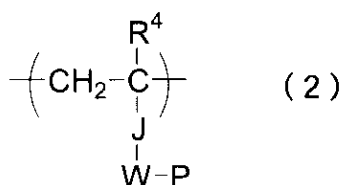
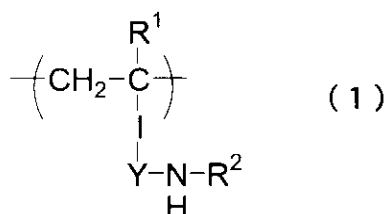
(21) 出願番号	特願2009-130688 (P2009-130688)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成21年5月29日 (2009.5.29)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2008-144775 (P2008-144775)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(32) 優先日	平成20年6月2日 (2008.6.2)	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 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
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 顔料分散物及びそれを用いたインク組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】長期間保存した場合においても顔料の分散安定性に優れた顔料分散物、及び、該顔料分散物を用いてなるインク組成物の提供。

【解決手段】少なくとも、顔料と、式1で表される繰返し単位を2～50質量%、及び式2で表される繰返し単位を2～40質量%を有し、重量平均分子量が10000～500000の重合体とを含み、顔料濃度が2～50質量%である顔料分散物。

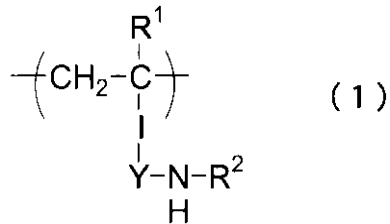


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも、(a) 顔料と、(b) 下記一般式(1)で表される繰り返し単位を2質量%～50質量%、及び下記一般式(2)で表される繰り返し単位を2質量%～40質量%を有し、重量平均分子量が10000～500000の重合体と、を含み、顔料濃度が2質量%～50質量%であることを特徴とする顔料分散物。

## 【化 1】

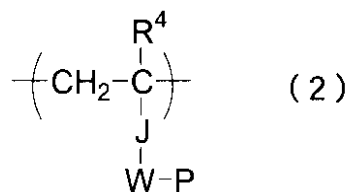


10

[一般式(1)中、R<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。Iは、-CO-、-COO-、-CONR<sup>3</sup>-、-OCO-、又はフェニレン基を表し、R<sup>3</sup>は、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。Yは、単結合又は2価の連結基を表す。R<sup>2</sup>は、炭素数1～4のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>とYとは互いに結合して環構造を形成してもよい。]

20

## 【化 2】



[一般式(2)中、R<sup>4</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。Jは、-CO-、-COO-、-CONR<sup>5</sup>-、-OCO-、又はフェニレン基を表し、R<sup>5</sup>は、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。Wは、単結合又は2価の連結基を表す。Pは有機顔料に含まれる複素環を有する複素環残基を表す。]

30

## 【請求項 2】

前記一般式(2)におけるPが、キナクリドン、ベンズイミダゾロン、インドール、キノリン、カルバゾール、アクリジン、アクリドン、アントラキノ、フタルイミド、又はナフタルイミドから水素原子を1つ除してなる基であることを特徴とする請求項1に記載の顔料分散物。

## 【請求項 3】

前記(b)重合体が、更に、末端にエチレン性不飽和2重結合を有する重量平均分子量が500～20000である重合性オリゴマーに由来する繰り返し単位を含むグラフト共重合体であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の顔料分散物。

40

## 【請求項 4】

更に、(c)重合性化合物を含むことを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の顔料分散物。

## 【請求項 5】

少なくとも、請求項4に記載の顔料分散物と、(d)重合開始剤と、を含み、顔料濃度が1質量%～10質量%であることを特徴とするインク組成物。

## 【請求項 6】

インクジェット用であることを特徴とする請求項5に記載のインク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、顔料分散物及び該顔料分散物を用いたインク組成物に関するものである。詳しくは、分散性及び保存安定性に優れた顔料分散物、及び、該顔料分散物を含んでなり、高画質の画像を形成することが可能で、活性放射線の照射により硬化しうる、インクジェット印刷に好適なインク組成物に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

各種着色組成物において、顔料を着色剤として用いる場合、固体である顔料の分散性、分散安定性を確保することが重要である。顔料分散性、分散安定性に優れた顔料分散物を用いることで、均一な色相を有する硬化性組成物やインク組成物を得ることができる。特に、インク組成物には、耐光性に優れた顔料が着色剤として汎用されるが、顔料の分散性に問題がある場合には、色調が不均一になることや、インクジェット記録方法に用いるインク組成物の場合には吐出性が低下することなど、種々の問題が引き起こされる。

## 【0003】

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。

## 【0004】

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、金属板など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、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。このような硬化性インクジェットインク組成物には、発色性に優れた高精細画像の形成や、インク組成物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。

## 【0005】

インク組成物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。特に、インクジェット記録用に用いられるインク組成物では、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、且つ、該インク組成物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組成物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組成物の粘度上昇は、いずれもインク吐出性に悪影響を与えるので、顔料の凝集や増粘などが生じたインク組成物をインクジェット記録用として用いるのは好ましくない。

## 【0006】

また、インク組成物をインクジェット記録用として用いる場合には、ヒートサイクル性に優れていなければならない。インクジェット記録用のインク組成物は、カートリッジ内に収納され、吐出時には液粘度を低下させるために加熱されるが、非吐出時、保存時には降温するため、加熱 - 冷却の繰り返し温度変化を受ける。この温度変化もまた、顔料分散性に悪影響を与え、経時的に顔料の分散性が低下し、顔料の凝集や増粘などが生じやすくなるという問題もあった。

## 【0007】

微細な顔料分散物を含有するインク組成物の製造方法として、予め濃厚な顔料分散物（ミルベースとも言う）を作製し、得られたミルベースを溶媒や重合性化合物などの所望の液体で希釈してインク組成物を得る方法がある。しかし、ミルベースは濃厚な顔料分散物

10

20

30

40

50

であるため、顔料間の相互作用が強く、分散時や保存時に粘度増加しやすい傾向ある。ミルベースの粘度増加は、製造機への負荷が大きくなるだけでなく、循環不良による製造安定性の低下、インク作製時の再分散性の低下を招くため好ましくない。かかる観点から、十分な流動性と保存安定性を有するミルベース、及び、十分な流動性を有し、かつ微細化された顔料が安定に分散し、硬化性にも優れたインクジェット用インク組成物が求められている。

#### 【0008】

安定なインク組成物を得るための分散剤については、以下のような種々の提案がなされている。即ち、顔料との親和性を向上させるため、顔料誘導体を分散剤として使用したインク組成物（例えば、特許文献1及び2参照。）や、フタロシアニン、キナクリドン系などの特定の顔料に対し、分散剤として塩基性基を有するポリマーを用いたインク組成物（例えば、特許文献3参照。）、ポリ（エチレンイミン）-ポリ（12-ヒドロキシステアリン酸）グラフトポリマーなどの分散剤と該分散剤を溶解させる特定のモノマーとを含有する、有機溶剤を用いないインク組成物（例えば、特許文献4参照）や、有機顔料を形成する複素環残基を有するグラフト共重合体を分散剤として用いたインク組成物（例えば、特許文献5参照）が開示されている。

10

#### 【0009】

これらの文献に開示される顔料分散剤やインク組成物は、確かに顔料を微細に分散でき、従来よりもインク組成物の安定性は高まるが、インク組成物の安定性にはなお改良の余地はあった。また、インク組成物の安定性が優れたものについても、ミルベースの安定性には改良が望まれていた。

20

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0010】

【特許文献1】特開2003-119414号公報

【特許文献2】特開2004-18656号公報

【特許文献3】特開2003-321628号公報

【特許文献4】特開2004-131589号公報

【特許文献5】特開2007-9117号公報

#### 【発明の概要】

30

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、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、顔料が微細に分散され、かつ、長期間保存した場合においても顔料の分散安定性に優れた顔料分散物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、顔料が微細に分散され、かつ、長期間保存或いは繰り返し温度変化を経た後であっても顔料の分散安定性に優れ、インクジェット記録用として好適なインク組成物を提供することにある。

#### 【0012】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の重合体を含有させることにより、顔料の分散性及び分散安定性に優れた顔料分散物が得られること、さらに、該顔料分散物を用いることにより、長期の保存、或いは、繰り返し温度変化を経た後であっても、分散安定性の低下が効果的に抑制されたインク組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

即ち、前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

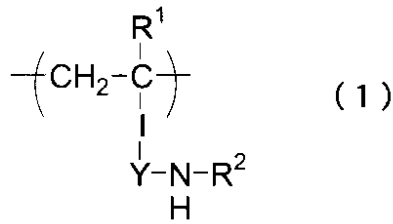
<1> 少なくとも、(a)顔料と、(b)下記一般式(1)で表される繰り返し単位を2質量%~50質量%、及び下記一般式(2)で表される繰り返し単位を2質量%~40質量%を有し、重量平均分子量が10000~500000の重合体（以下、適宜「特定重合体」と称する。）と、を含み、顔料濃度が2質量%~50質量%であることを特徴

50

とする顔料分散物。

【 0 0 1 4 】

【 化 1 】



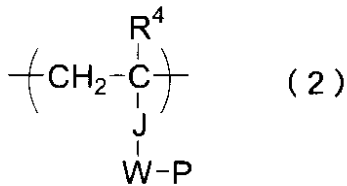
10

【 0 0 1 5 】

一般式 ( 1 ) 中、 $\text{R}^1$  は、水素原子又はメチル基を表す。I は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}^3-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、又はフェニレン基を表し、 $\text{R}^3$  は、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。Y は、単結合又は 2 価の連結基を表す。 $\text{R}^2$  は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$  と Y とは互いに結合して環構造を形成してもよい。

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



20

【 0 0 1 7 】

一般式 ( 2 ) 中、 $\text{R}^4$  は、水素原子又はメチル基を表す。J は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}^5-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、又はフェニレン基を表し、 $\text{R}^5$  は、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。W は、単結合又は 2 価の連結基を表す。P は有機顔料に含まれる複素環を有する複素環残基を表す。

【 0 0 1 8 】

< 2 > 前記一般式 ( 2 ) における P が、キナクリドン、ベンズイミダゾロン、インドール、キノリン、カルバゾール、アクリジン、アクリドン、アントラキノン、フタルイミド、又はナフタルイミドから水素原子を 1 つ除してなる基であることを特徴とする < 1 > に記載の顔料分散物。

30

【 0 0 1 9 】

< 3 > 前記 ( b ) 重合体が、更に、末端にエチレン性不飽和 2 重結合を有する重量平均分子量が 500 ~ 20000 である重合性オリゴマーに由来する繰り返し単位を含むグラフト共重合体であることを特徴とする < 1 > 又は < 2 > に記載の顔料分散物。

【 0 0 2 0 】

< 4 > 更に、( c ) 重合性化合物を含むことを特徴とする < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載の顔料分散物。

40

【 0 0 2 1 】

< 5 > 少なくとも、< 4 > に記載の顔料分散物と、( d ) 重合開始剤と、を含み、顔料濃度が 1 質量% ~ 10 質量%であることを特徴とするインク組成物。

< 6 > インクジェット用であることを特徴とする < 5 > に記載のインク組成物。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、顔料が微細に分散され、かつ、長期間保存した場合における顔料の分散安定性にも優れた顔料分散物を提供することができる。

また、本発明によれば、顔料が微細に分散され、かつ、長期間保存或いは繰り返し温度

50

変化を経た後であっても顔料の分散安定性に優れ、インクジェット記録用として好適なインク組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0023】

[顔料分散物]

本発明の顔料分散物は、少なくとも、(a)顔料と、(b)特定重合体と、を含み、顔料濃度が2質量%～50質量%であることを特徴とする。また、本発明の顔料分散物は、更に、(c)重合性化合物を含有する態様も好適である。

【0024】

本発明の顔料分散物は、顔料を高濃度に含有する場合であっても、特定重合体の作用により、粘度増加が小さく、顔料の分散性が高く、その分散安定性を維持することができる。さらに、顔料として微細な顔料を選択することにより、発色及び着色性に優れた顔料分散物を得ることができる。

10

【0025】

本発明の顔料分散物は、顔料の分散性及び分散安定性が良好であるため、希釈して様々な用途に利用することができる。例えば、顔料分散物の生産性を高める観点からは、一旦濃厚な顔料分散物(ミルベース)を調製し、それを希釈することで、液物性、着色性、硬化性、硬化膜物性などを調整し、インク組成物、着色硬化性組成物、カラーフィルター用レジストなどへの種々の応用が可能である。また、本発明の顔料分散物を含むインク組成物は、低粘度でも分散安定性に優れているため、インクジェットプリンターを用いて画像を印刷した場合の吐出安定性が優れている。

20

【0026】

本発明の顔料分散物は、顔料及び特定重合体の他、更に重合性化合物を含有させることでは、活性エネルギー線の照射により硬化しうる着色硬化性組成物として好適に用いることができる。このような、着色硬化性組成物は、活性エネルギー線の照射又は加熱による硬化しうる硬化性のインク組成物、特にインクジェット用インク組成物として好適である。本発明の顔料分散物を適用してなるインクジェット用インク組成物は、鮮明な色調と高い着色力を有し、高画質な画像を形成することができる。また、このようなインクジェット用インク組成物は、非吸収性の被記録媒体上にも、高品質の画像をデジタルデータに基づき直接形成しうることから、大面積の印刷物の作製にも好適に使用される。

30

【0027】

本発明の顔料分散物は、インクジェット用インク組成物等のインク組成物以外にも、所望の性能を付与する化学物質と混合したインク組成物として調製することで、当該インク組成物を通常の印刷に使用して、発色性に優れた鮮鋭な画像を形成し、高品位な印刷物を得ることができる。即ち、本発明のインク組成物は、有機媒体中での分散性が優れているため、非硬化性のインクに使用した場合にも鮮鋭な色相を有する画像を形成することができる。例えば、被膜形成ポリマーと着色剤と溶剤とを含有し、塗布後に溶剤が除去されることで被膜が硬化する一般的なインク組成物、例えば、溶媒としてシクロヘキサノンなどの揮発性溶剤を使用するソルベントインクも好ましい態様である。

40

【0028】

さらに、本発明の顔料分散物を適用してなる着色硬化性組成物は、インク組成物への適用のみならず、光造形材料としても有用であり、レジスト、カラーフィルター、光ディスクの製造にも好適に使用することができる。また、本発明の顔料分散物は、良好な発色性を必要とする用途、耐光性の着色剤を必要とする用途、例えば、ナノインプリント組成物、表面コート剤等の広範な分野に好適に使用しうる。

【0029】

以下、本発明の顔料分散物における各成分について詳述する。

【0030】

<顔料>

本発明の顔料分散物は、顔料を必須成分として含む。本発明の顔料分散物においては、

50

後述する特定重合体の作用により、粒径が小さい顔料粒子であっても、顔料分散物中に顔料が均一且つ安定に分散される。

【0031】

本発明の顔料分散物が含有する顔料は、特に制限はなく、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るが、本発明における特定重合体は、有機顔料に含まれる複素環を有する複素環を有する複素環残基の作用により、特に有機顔料への吸着性に優れているため、有機顔料を含有することが好ましい。

【0032】

本発明の顔料分散物は、顔料を含むことから、着色剤の耐候性を必要とする用途、例えば、インク組成物などの着色組成物などに好適に用いる。また、この顔料分散物を各種組成物の着色成分として適用するに際しては、色相などを調整する目的で、染料を併用しても構わない。

10

【0033】

本発明の顔料分散物が含有する顔料としては、一般に用いられる有機顔料、無機顔料、さらには、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。通常、市販されている顔料はいずれも使用でき、さらに、市販の顔料分散体や表面処理剤などで予め処理された顔料、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、あるいは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。

20

【0034】

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号公報等に記載の顔料が挙げられる。

【0035】

有機顔料及び無機顔料としては、例えば、以下の顔料が挙げられる。

イエロー色を呈する顔料としては、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の如きモノアゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー12(ジスアジイエロー等)、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の如きジスアゾ顔料、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)の如きアゾレーキ顔料、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の如き縮合アゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー115(キノリンイエローレーキ等)の如き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)の如き塩基性染料レーキ顔料、フラバントロンイエロー(Y-24)の如きアントラキノン系顔料、イソインドリノンイエロー3RLT(Y-110)の如きイソインドリノン顔料、キノフトロンイエロー(Y-138)の如きキノフトロン顔料、イソインドリンイエロー(Y-139)の如き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)の如きニトロソ顔料、C. I. ピグメントイエロー117(銅アゾメチンイエロー等)の如き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等の如きアセトロン顔料等が挙げられる。

30

40

【0036】

赤或いはマゼンタ色を呈する顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド3(トルイジンレッド等)の如きモノアゾ系顔料、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等の如きB-ナフトール顔料、C. I. ピ

50

グメントレッド 38 (ピラゾロンレッド B 等) の如きジスアゾ顔料、C. I. ピグメントレッド 53 : 1 (レーキレッド C 等) や C. I. ピグメントレッド 57 : 1 (ブリリアントカーミン 6 B 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) の如きアゾレーキ顔料、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 の如き縮合アゾ顔料、C. I. ピグメントレッド 174 (フロキシン 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) の如き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 6 G' レーキ等) の如き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) の如き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) の如きチオインジゴ顔料、C. I. ピグメントレッド 194 (ペリノンレッド等) の如きペリノン顔料、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 の如きペリレン顔料、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、C. I. ピグメントレッド 42 (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 の如きキナクリドン顔料、C. I. ピグメントレッド 180 (イソインドリノンレッド 2 B L T 等) の如き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) の如き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 の如きナフトロン顔料、C. I. ピグメントレッド 247 の如きナフトール A S 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 の如きナフトール A S 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 の如きのジケトピロロピロール顔料等が挙げられる。

10

20

30

#### 【0037】

青或い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 (ジアニシジンプルー等) の如きジスアゾ系顔料、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 (フタロシアニンプルー等) の如きフタロシアニン顔料、C. I. ピグメントブルー 24 (ピーコックブルーレーキ等) の如き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) の如き塩基性染料レーキ顔料、C. I. ピグメントブルー 60 (インダントロンプルー等) の如きアントラキノ系顔料、C. I. ピグメントブルー 18 (アルカリブルー V - 5 : 1) の如きアルカリブルー顔料等が挙げられる。

40

#### 【0038】

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) の如き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 等の如きアゾ金属錯体顔料等が挙げられる。

#### 【0039】

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) の如き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) の如きアントラキノ系顔料、C. I. ピグメントオレンジ

50



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 の如き - 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 2 2、C . I . ピグメントオレンジ 2 4、C . I . ピグメントオレンジ 3 8、C . I . ピグメントオレンジ 7 4 等の如きナフトール A S 顔料、C . I . ピグメントオレンジ 6 1 等の如きイソインドリノン顔料、C . I . ピグメントオレンジ 4 3 等の如きペリノン顔料、C . I . ピグメントオレンジ 1 5、C . I . ピグメントオレンジ 1 6 等の如きジスアゾ顔料、C . I . ピグメントオレンジ 4 8、C . I . ピグメントオレンジ 4 9 等の如きキナクリドン顔料、C . I . ピグメントオレンジ 3 6、C . I . ピグメントオレンジ 6 2、C . I . ピグメントオレンジ 6 0、C . I . ピグメントオレンジ 6 4、C . I . ピグメントオレンジ 7 2 等の如きアセトロン顔料、C . I . ピグメントオレンジ 1 3、C . I . ピグメントオレンジ 3 4 等の如きピラゾロン顔料、が挙げられる。

10

【 0 0 4 0 】

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 2 5、C . I . ピグメントブラウン 3 2 等のナフトロン顔料などが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

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 ) 等の如きインダジン顔料、C . I . ピグメントブラック 3 1、C . I . ピグメントブラック 3 2 の如きペリレン顔料等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

白色顔料としては、例えば、塩基性炭酸鉛 (  $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 、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) などが利用可能である。白色顔料に使用される無機粒子は単体でも良いし、例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン等の酸化物や有機金属化合物、有機化合物との複合粒子であってもよい。

20

【 0 0 4 3 】

ここで、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、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、さらに、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 ( 列挙した白色顔料以外であってもよい。 ) を使用してもよい。

30

【 0 0 4 4 】

白色以外の顔料は、平均粒径が小さいほど発色性に優れるため、本発明の顔料分散物を白色以外の顔料分散物に適用する場合であれば、顔料分散物に含有される顔料の平均粒径は、 $0.01 \mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m}$  程度であることが好ましく、さらに好ましくは  $0.02 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$  の範囲である。また、顔料の最大粒径は、 $3 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $1 \mu\text{m}$  以下がより好ましい。顔料の粒径は、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件の設定などにより調整することができる。また、本発明の顔料分散物を、白色のインク組成物などに適用しうる白色の顔料分散物として調製する場合であれば、顔料分散物に含有され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、さらに好ましくは  $0.1 \mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m}$  程度である。白色の顔料分散物とする場合についても、顔料の最大粒径は、 $3 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $1 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

40

【 0 0 4 5 】

このような粒径管理によって、例えば、顔料分散物の保存安定性、顔料分散物の透明性、及び顔料分散物を硬化性組成物に適用した場合であれば硬化感度を維持することができ、また、顔料分散物をインクジェット用インク組成物に適用する場合でも、ヘッドノズルの詰まりを抑制しうる。

【 0 0 4 6 】

本発明の顔料分散組成物は、顔料の分散性及び分散安定性に優れた特定重合体を、顔料

50

分散剤として含有するため、微粒子顔料を用いた場合であっても、均一で安定な顔料分散物となる。

【 0 0 4 7 】

顔料分散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、動的光散乱法により、顔料の粒径を測定することができる。

【 0 0 4 8 】

本発明の顔料分散物における顔料濃度は、2質量%～40質量%の範囲であり、2質量%～25質量%の範囲がより好ましい。顔料分散物を、濃厚な顔料分散物（ミルベース）として調製する場合であれば、該ミルベース中の顔料濃度としては、10～50質量%の範囲であることが好ましく、15質量%～50質量%の範囲がより好ましい。

10

【 0 0 4 9 】

これらの顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、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公知の分散装置をいずれも用いることができる。後述する特定重合体は顔料を分散する際に添加することが好ましい。

【 0 0 5 0 】

< (b) 特定重合体 >

本発明の顔料分散物は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を2質量%～50質量%、及び下記一般式(2)で表される繰り返し単位を2質量%～40質量%を有し、重量平均分子量が10000～500000の重合体（特定重合体）を含有する。

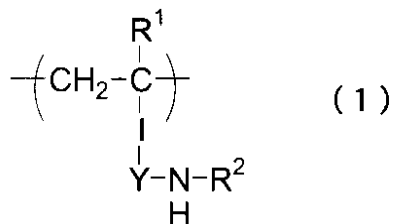
20

【 0 0 5 1 】

本発明における特定重合体は、顔料分散剤としての機能を発揮しうる。従って、特定重合体は、顔料分散剤として用いることが特に好ましい。

【 0 0 5 2 】

【 化 3 】



30

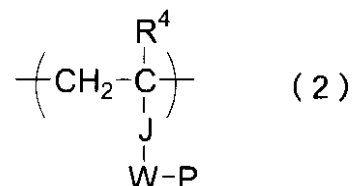
【 0 0 5 3 】

一般式(1)中、 $\text{R}^1$ は、水素原子又はメチル基を表す。Iは、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}^3-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、又はフェニレン基を表し、 $\text{R}^3$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。Yは、単結合又は2価の連結基を表す。 $\text{R}^2$ は、炭素数1～4のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$ とYとは互いに結合して環構造を形成してもよい。

40

【 0 0 5 4 】

【 化 4 】



【 0 0 5 5 】

一般式(2)中、 $\text{R}^4$ は、水素原子又はメチル基を表す。Jは、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$

50

、 $-\text{CONR}^5-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、又はフェニレン基を表し、 $\text{R}^5$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。 $\text{W}$ は、単結合又は2価の連結基を表す。 $\text{P}$ は有機顔料に含まれる複素環を有する複素環残基を表す。

【0056】

特定重合体は、一般式(1)で表される構造に由来する塩基性により、有機顔料の酸性表面と酸-塩基相互作用することで、有機顔料に良好に吸着するものと考えられる。さらに、特定重合体は、一般式(2)で表される繰り返し単位における複素環残基 $\text{P}$ に由来するVan-der-Waals相互作用も併せて作用するため、顔料との吸着性が非常に良好であるものと考えられる。このため、顔料との親和性が高い顔料分散物を得ることができる。また、特定重合体は、特定の繰り返し構造単位を有する高分子化合物であるが故に、高分子鎖の立体反発効果により非水性有機媒体中でも分散安定化が可能である。

10

【0057】

特定重合体を含む一般式(1)で表される繰り返し単位、及び、一般式(2)で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

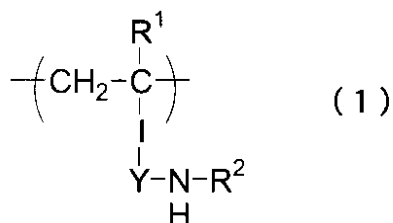
【0058】

(一般式(1)で表される繰り返し単位)

特定重合体は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含む。

【0059】

【化5】



20

【0060】

一般式(1)中、 $\text{R}^1$ は、水素原子又はメチル基を表す。

一般式(1)中、 $\text{I}$ は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}^3-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、又はフェニレン基を表し、 $-\text{COO}$ 、 $-\text{CONR}^3-$ 、又はフェニレン基が好ましい。 $\text{R}^3$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、炭素数1~4のアルキル基が好ましい。

30

一般式(1)中、 $\text{R}^2$ は、炭素数1~4のアルキル基を表し、メチル基、エチル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基が好ましい。

また、 $\text{R}^2$ は $\text{Y}$ とは互いに結合して環構造を形成してもよく、形成される環構造としては、例えば、ピロリジン環、ピペリジン環、イミダゾリジン環などが挙げられ、例えば、テトラメチルピペリジン環のように置換基として、炭素数1~4のアルキル基を1~4個有していてもよい。

【0061】

一般式(1)中、 $\text{Y}$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

40

$\text{Y}$ で表される2価の連結基としては、例えば、直鎖、分岐若しくは環状のアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基等が挙げられ、これらは置換基を有してもよい。

【0062】

$\text{Y}$ で表されるアルキレン基としては、炭素数1~8のアルキレン基が好ましく、炭素数1~4のアルキレン基がより好ましい。該アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、又はオクチレン基、等が挙げられ、中でもメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等は特に好ましい。

【0063】

$\text{Y}$ で表されるアラルキレン基としては、炭素数7~12のアラルキレン基が好ましく、

50

例えば、ベンジリデン基、シンナミリデン基等が挙げられる。

【0064】

Yで表されるアリーレン基としては、炭素数6～12のアリーレン基が好ましく、例えば、フェニレン基、クメニレン基、メシチレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられ、中でもフェニレン基は特に好ましい。

【0065】

また、Yで表される2価の連結基中には、 $-NR^6-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-NH SO_2-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、又は複素環から誘導される基が結合基として介在していてもよい。ここで、 $R^6$ は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、又はYと環を形成する置換基を有してもよいアルキレン基を表し、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、分岐ブチレン基などが好適に挙げられる。

【0066】

Yとしては、単結合又はアルキレン基がより好ましく、メチレン基、エチレン基、又は2-ヒドロキシプロピレン基が特に好ましい。

【0067】

特定重合体が含む一般式(1)で表される繰り返し単位の割合は、特定重合体の質量に対して、2質量%～50質量%であり、5質量%～40質量%が好ましく、5質量%～30質量%が最も好ましい。一般式(1)で表される繰り返し単位が、この範囲よりも少なく導入された場合は、顔料に対する重合体の吸着性が低下する傾向にあり、また、この範囲よりも多く導入された場合は粒子間架橋や顔料に吸着していない重合体に由来する粘度の増加が生じるため好ましくない。

【0068】

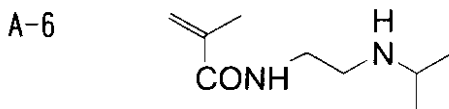
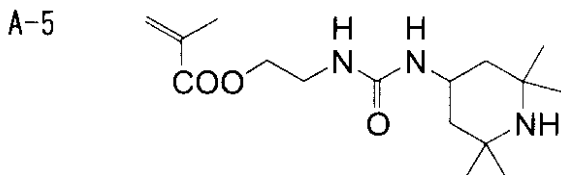
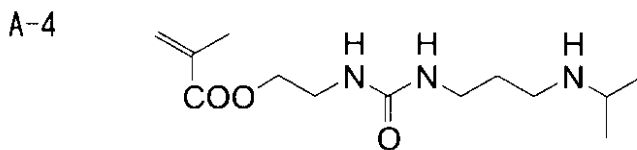
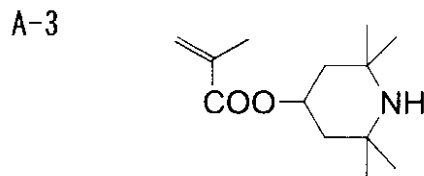
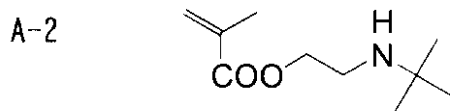
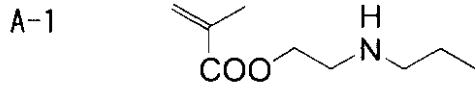
一般式(1)で表される繰り返し単位を与えるモノマーの好適な具体例としては、例えば、以下に示すモノマーが挙げられる。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0069】

10

20

## 【化 6】



10

20

30

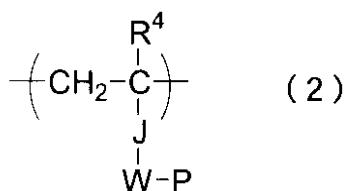
## 【 0 0 7 0 】

(一般式(2)で表される繰り返し単位)

特定重合体は、下記一般式(2)で表される繰り返し単位を含む。

## 【 0 0 7 1 】

## 【化 7】



40

## 【 0 0 7 2 】

一般式(2)中、 $\text{R}^4$ は、水素原子又はメチル基を表す。

一般式(2)中、Jは、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}^5-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、又はフェニレン基を表し、中でも $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}^5-$ 、フェニレン基が好ましい。 $\text{R}^5$ は水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基など)、アリール基(例えば、フェニル基)、アラルキル基を表し、水素原子、炭素数1~4のアルキル基が好ましい。これらの内、Jとしては $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、フェニレン基が好ましい。 $\text{R}^5$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、又

50

はアラルキル基を表し、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましい。

【0073】

一般式(2)中、Wは単結合又は2価の連結基を表す。

Wで表される2価の連結基としては、例えば、直鎖、分岐若しくは環状のアルキレン基、アラルキレン基等が挙げられ、これらは置換基を有してもよい。

【0074】

Wで表されるアルキレン基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基がより好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基等が挙げられ、中でもメチレン基、エチレン基、プロピレン基等は特に好ましい。

10

【0075】

Wで表されるアラルキレン基としては、炭素数 7 ~ 13 のアラルキレン基が好ましく、例えば、ベンジリデン基、シンナミリデン基等が挙げられる。Wで表されるアリーレン基としては、炭素数 6 ~ 12 のアリーレン基が好ましく、例えば、フェニレン基、クメニレン基、メシチレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられ、中でもフェニレン基は特に好ましい。

【0076】

また、Wで表される2価の連結基中には、 $-NR^7-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-NH SO_2-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、又は複素環から誘導される基、が結合基として介在していてもよい。ここで、 $R^7$ は、水素原子又はアルキル基を表し、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基等が好ましい。

20

【0077】

Wとしては、単結合、炭素数 1 ~ 8 個のアルキレン基、 $-COO-$ 、 $-O-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-OCONH-$ 、若しくは $-NHCONH-$ が結合基として介在した炭素数 1 ~ 8 個のアルキレン基、又は2-ヒドロキシプロピレン基であることが好ましい。

【0078】

一般式(2)中、Pは有機顔料に含まれる複素環を有する複素環残基を表す。ここで、Pで表される「有機顔料に含まれる複素環を有する複素環残基」とは、有機顔料がその分子構造中に有する複素環構造と同一又は類似の複素環構造を含む基を意味する。

30

【0079】

Pで表される複素環残基を含んで構成される有機顔料としては、具体的には、フタロシアン系、不溶性アゾ系、アゾレーキ系、アントラキノン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、ジケトピロロピロール系、アントラピリミジン系、アンサンスロン系、インダンスロン系、フラバンスロン系、ペリノン系、ペリレン系、チオインジゴ系、キノフタロン系等の有機顔料が挙げられる。

【0080】

Pで表される複素環残基としては、チオフエン、フラン、キサnten、ピロール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、イソインドリン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン、インドール、キノリン、カルバゾール、アクリジン、アクリドン、キナクリドン、アントラキノン、フタルイミド、ナフタルイミド、キナルジン、キノフタロン等の誘導体が挙げられる。これらの内でも、Pとしては、キナクリドン、ベンズイミダゾロン、インドール、キノリン、カルバゾール、アクリジン、アクリドン、アントラキノン、フタルイミド、又はナフタルイミドから水素原子を1つ除してなる基であることが特に好ましい。これらの残基は、さらに置換基を有していてもよい。

40

【0081】

Pで表される複素環残基は、顔料分散物に含有される顔料が有する複素環構造と同一又は類似の複素環構造を有するものであることが特に好ましい。具体的には、例えば、本発明の顔料分散物が、顔料としてキナクリドン系顔料を含有する場合であれば、Pとしては、キナクリドンが有する複素環構造と類似する構造である、アクリドン、アントラキノン

50

等を有する複素環残基であることが好ましい。

【0082】

特定重合体を含む一般式(2)で表される繰り返し単位の割合は、特定重合体の質量に対して、2質量%～40質量%であり、5質量%～35質量%が好ましく、5質量%～25質量%が最も好ましい。一般式(2)で表される繰り返し単位が、この範囲よりも少なく導入された場合は、顔料に対する重合体の吸着性が低下する傾向にあり、また、この範囲よりも多く導入された場合は、粒子間架橋や顔料に吸着していない重合体に由来する粘度の増加が生じるため好ましくない。

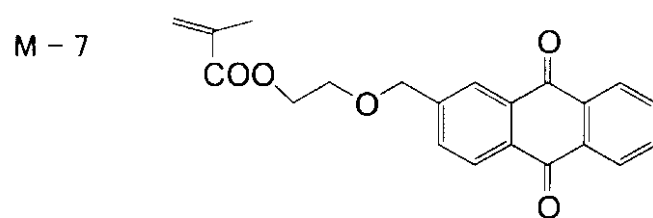
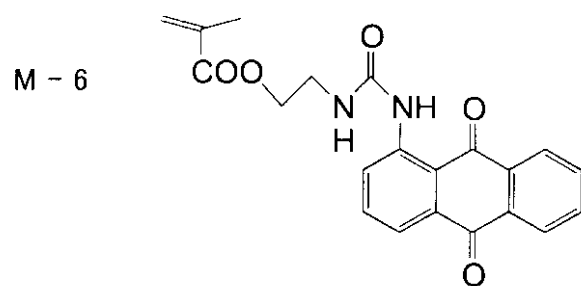
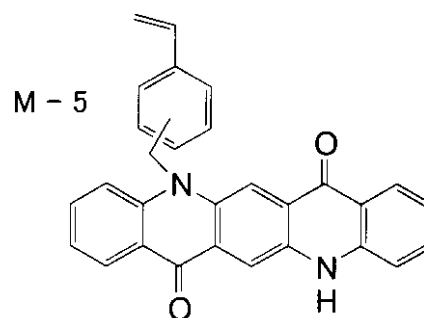
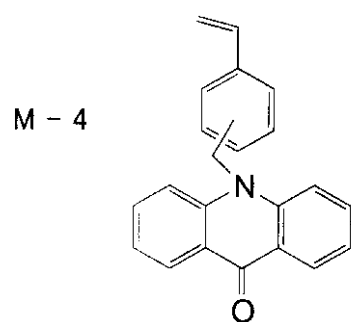
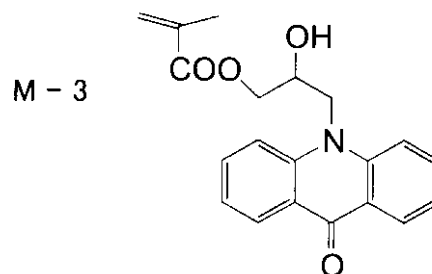
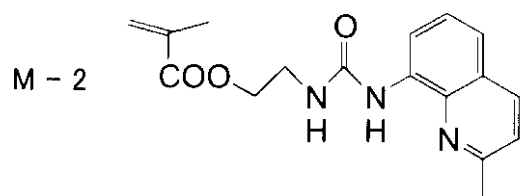
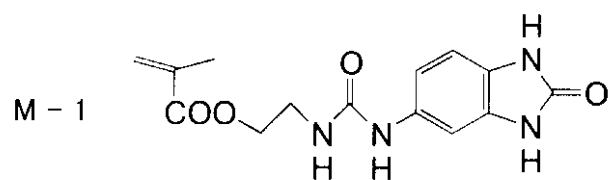
【0083】

一般式(2)で表される繰り返し単位を与えるモノマーの好適な具体例としては、例えば、以下に示すモノマーが挙げられる。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

【0084】

## 【化 8】



【 0 0 8 5 】

10

20

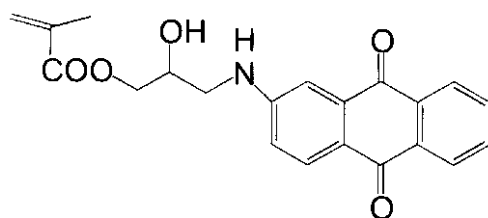
30

40

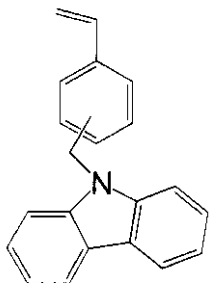


【化 9】

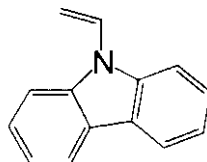
M - 8



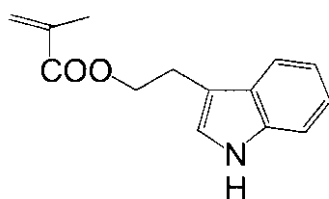
M - 9



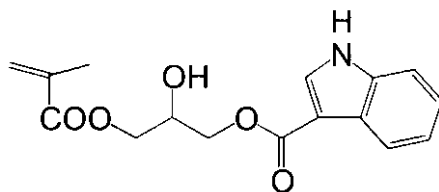
M - 10



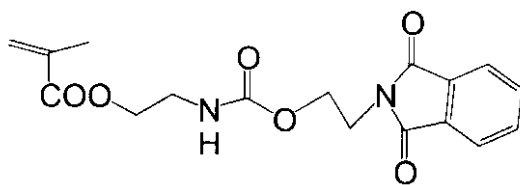
M - 11



M - 12



M - 13



【 0 0 8 6 】

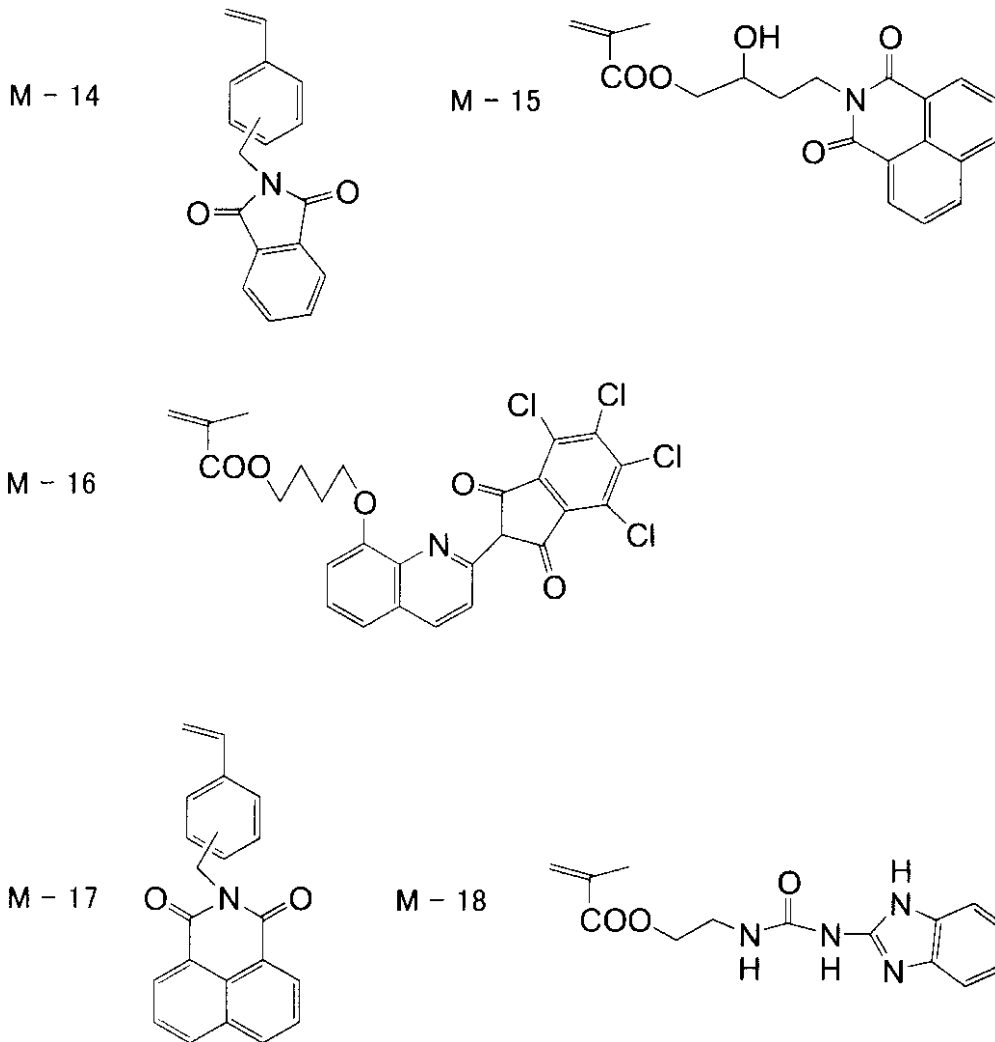
10

20

30

40

## 【化 10】



10

20

30

## 【0087】

本発明に係る特定重合体は、一般式(1)及び(2)で表される繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を有していてもよく、末端にエチレン性不飽和2重結合を有する重合性オリゴマー(以下、単に「重合性オリゴマー」とも称する。)に由来する繰り返し単位を含むグラフト共重合体であることが特に好ましい。このような末端にエチレン性不飽和二重結合を有する重合性オリゴマーは、所定の分子量を有する化合物であることからマクロモノマーとも呼ばれる。

## 【0088】

重合性オリゴマーに由来する繰り返し単位を含むことにより、本発明に係る特定重合体は、重合性オリゴマーの液体媒体に対する高い親和性により、顔料をより安定に分散させることができる。このため、前記重合性オリゴマーは、液体媒体に対して親和性が高いことが好ましい。重合性オリゴマーの液体媒体への親和性は、例えばH O Yにより提唱された溶解性パラメーターにより見積もることができる。(例えば、「ジャーナルオブペイントテクノロジー」1970年、42巻、76-78ページを参照。)

40

## 【0089】

溶質と溶媒の溶解性パラメーター  $t$  の値が近い場合、溶質の溶媒への溶解性が良いとされることから、重合性オリゴマーの溶解性パラメーターは、液体媒体の溶解性パラメーターの80%から120%の範囲であることが好ましく、85%から115%の範囲がより好ましい。重合性オリゴマーの溶解性パラメーターの好適な範囲は、本発明の顔料分散物を適用してなるインク組成物等においても同様である。溶解性パラメータの値がこの範

50

囲であれば、重合性オリゴマーの構造は特に限定されない。重合性オリゴマーの溶解性パラメーターがこの範囲であることで、顔料分散物に含有される顔料の分散安定性がより優れたものとなる。

#### 【0090】

重合性オリゴマーは、ポリマー鎖部分とその末端のエチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な官能基の部分からなる。このようなエチレン性不飽和二重結合を有する基は、ポリマー鎖の一方の末端にのみ有することが、所望のグラフト重合体を得るという観点から好ましい。エチレン性不飽和二重結合を有する基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基が好ましく、特に(メタ)アクリロイル基が好ましい。

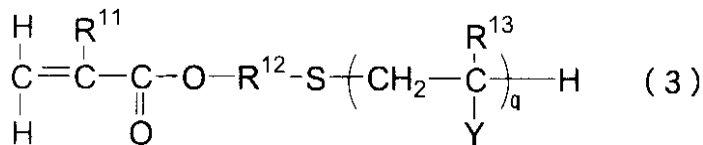
重合性オリゴマーにおけるポリマー鎖部分は、アルキル(メタ)アクリレート、スチレン及びその誘導体、アクリロニトリル、酢酸ビニル、及びブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも一種のモノマーから形成される単独重合体若しくは共重合体、あるいはポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリカプロラクトンであることが一般的である。

#### 【0091】

重合性オリゴマーは、下記一般式(3)で表される重合性オリゴマーであることが好ましい。

#### 【0092】

#### 【化11】



#### 【0093】

一般式(3)中、 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{13}$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^{12}$ は、炭素原子数1~12のアルキレン基(好ましくは炭素原子数2~4のアルキレン基であり、置換基(例えば水酸基)を有していてもよく、さらにエステル結合、エーテル結合、アミド結合等を介して連結していてもよい)を表す。

Yは、フェニル基、炭素原子数1~4のアルキル基を有するフェニル基、又は-COO $\text{R}^{14}$ を表す。但し、 $\text{R}^{14}$ は、炭素原子数1~6のアルキル基、フェニル基、又は炭素原子数7~10のアリールアルキル基を表す。Yとしては、フェニル基、又は $\text{R}^{14}$ が炭素原子数1~12のアルキル基である-COOR $^{14}$ であることが好ましい。

qは15~200を表し、好ましくは20~150であり、より好ましくは20~100である。

#### 【0094】

重合性オリゴマー(マクロモノマー)の好ましい例としては、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ-n-ブチル(メタ)アクリレート及びポリ-iso-ブチル(メタ)アクリレート、ポリスチレンの分子末端の一個に(メタ)アクリロイル基が結合したポリマーを挙げることができる。市場で入手できるこのような重合性オリゴマーとしては、片末端メタクリロイル化ポリスチレンオリゴマー(Mn=6000、商品名:AS-6、東亜合成(株)製)、片末端メタクリロイル化ポリメチルメタクリレートオリゴマー(Mn=6000、商品名:AA-6、東亜合成(株)製)及び片末端メタクリロイル化ポリ-n-ブチルアクリレートオリゴマー(Mn=6000、商品名:AB-6、東亜合成(株)製)を挙げることができる。

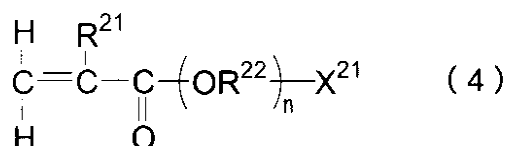
#### 【0095】

重合性オリゴマーとしては、前記一般式(3)で表される重合性オリゴマーだけでなく、下記一般式(4)で表される重合性オリゴマーも好ましい。

重合性化合物を併用する場合には、重合性オリゴマーは、重合性化合物に応じて適宜選択することが特に好ましい。

【 0 0 9 6 】

【 化 1 2 】



【 0 0 9 7 】

一般式(4)中、 $\text{R}^{21}$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^{22}$ は、炭素数1～8のアルキレン基を表す。 $\text{X}^{21}$ は、 $-\text{OR}^{23}$ 又は $-\text{OCOR}^{24}$ を表す。ここで、 $\text{R}^{23}$ 及び $\text{R}^{24}$ は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。 $n$ は2～200を表す。

10

【 0 0 9 8 】

$\text{R}^{21}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

$\text{R}^{22}$ は、炭素数1～8のアルキレン基を表し、中でも、炭素数1～6のアルキレン基が好ましく、炭素数2～3のアルキレン基がより好ましい。

$\text{X}^{21}$ が $-\text{OR}^{23}$ を表す場合、 $\text{R}^{23}$ は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1～18のアルキル基で置換されたフェニル基であることが好ましい。 $\text{X}^{21}$ が $-\text{OCOR}^{24}$ を表す場合、 $\text{R}^{24}$ は、炭素数1～18のアルキル基であることが好ましい。

20

$n$ は、2～200を表し、5～150が好ましく、10～100が特に好ましい。

【 0 0 9 9 】

一般式(3)で表される重合性オリゴマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノメタクリレートなどが挙げられ、これらは市販品であってもよいし、適宜合成したものであってもよい。

【 0 1 0 0 】

一般式(3)で表される重合性オリゴマーは、前記したように市販品としても入手可能である。市販品としては、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名：NKKエステルM-40G、M-90G、M-230G(以上、新中村化学(株)製)、ブレンマーPME-100、PME-200、PME-400、PME-1000、PME-2000、PME-4000(以上、日本油脂(株)製)、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(商品名：ブレンマーPE-90、PE-200、PE-350、日本油脂(株)製)、ラウリロキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名：ブレンマーALEシリーズ、日本油脂(株)製)、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(商品名：ブレンマーPP-500、PP-800、PP-1000、日本油脂(株)製)、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート(商品名：ブレンマー70PEP-370B、日本油脂(株)製)、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(商品名：ブレンマー55PET-800、日本油脂(株)製)、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(商品名：ブレンマーNHK-5050、日本油脂(株)製)などが挙げられる。

30

40

【 0 1 0 1 】

重合性オリゴマーは、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が500～20000の範囲にあることが好ましく、特に、2000～15000の範囲が好ましい。

重合性オリゴマーに由来する繰り返し単位の特定制合体中に含まれる割合は、40質量%～96質量%が好ましく、50質量%～90質量%がより好ましく、55質量%～85質量%が最も好ましい。特定制合体における重合性オリゴマーに由来する繰り返し単位の割合が、この範囲にあることで、液体媒体への親和性が良好であり、特定制合体の顔料へ

50

の吸着性により優れることから、顔料分散物やその適用態様であるインク組成物の粘度を効果的に抑制しうる。

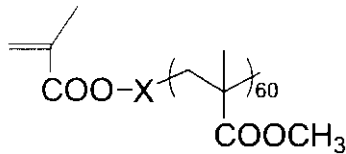
【 0 1 0 2 】

以下に、本発明において好ましく用いられる重合性オリゴマーの具体例を示す。尚、本発明はこれらに限るものではない。

【 0 1 0 3 】

【 化 1 3 】

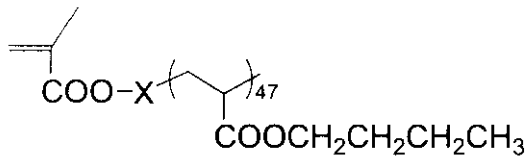
N-1



10

東亜合成（株）製「AA-6」（上記構造、X：非公表）

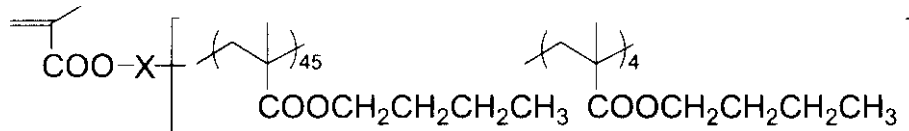
N-2



20

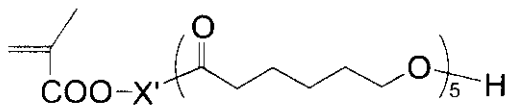
東亜合成（株）製「AB-6」（上記構造、X：非公表）

N-3



東亜合成（株）製「AX-707」（上記構造、X：非公表）

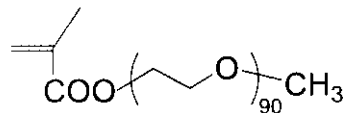
N-4



30

ダイセル化学（株）製「プラクセルFM5」（上記構造、X'：非公表）

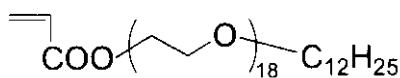
N-5



日本油脂（株）製  
「ブレンマー PME-4000」

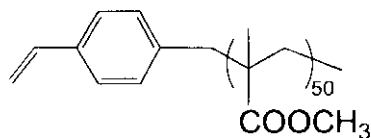
40

N-6



日本油脂（株）製  
「ブレンマー ALE-800」

N-7



50

## 【 0 1 0 4 】

特定重合体は、一般式 ( 1 ) 及び一般式 ( 2 ) で表される繰り返し単位を与えるモノマー、及び重合性オリゴマーと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であることも好ましい態様である。該共重合可能な他のモノマーの例としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(例、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレートなど)、(メタ)アクリル酸アルキルアリアルエステル(例、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレートなど)、(メタ)アクリル酸置換アルキルエステル(例、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど)、不飽和カルボン酸(例、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及びフマル酸)、芳香族ビニル化合物(例、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾールなど)、カルボン酸ビニルエステル(例、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル)、シアン化ビニル(例、(メタ)アクリロニトリル及び $\alpha$ -クロロアクリロニトリル)、ビニルエーテル(シクロヘキシルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニル及び脂肪族共役ジエン(例、1,3-ブタジエン及びイソプレン)を挙げることができる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸置換アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(メタ)アクリル酸アルキルアリアルエステルが好ましい。

10

## 【 0 1 0 5 】

特定重合体が、一般式 ( 1 ) 及び一般式 ( 2 ) からなる繰り返し単位、及び重合性オリゴマーに由来する繰り返し単位の他に、上記の共重合可能な他のモノマーに由来する繰り返し単位を有する場合、当該他のモノマーに由来する繰り返し単位を、特定重合体に含まれる全繰り返し単位の5質量%~30質量%の範囲で有することが好ましい。

20

## 【 0 1 0 6 】

特定重合体の好ましい重量平均分子量(Mw)は、顔料の分散安定性及び顔料分散物の粘度の観点から、10000~500000の範囲であり、特に15000~200000の範囲が好ましい。ここで重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(キャリア:N-メチルピロリドン)により測定されるポリスチレン換算重量平均分子量である。

## 【 0 1 0 7 】

特定重合体の好適な態様であるグラフト共重合体の例を以下に示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

30

## 【 0 1 0 8 】

P-1) モノマーA-2/モノマーM-1/重合性オリゴマーN-1(AA-6、東亜合成(株)製)(15:15:70、質量比)の共重合体、重量平均分子量:Mw=184000

P-2) モノマーA-2/モノマーM-4/重合性オリゴマーN-1(AA-6、東亜合成(株)製)(20:10:70、質量比)の共重合体、重量平均分子量:Mw=86000

P-3) モノマーA-2/モノマーM-4/重合性オリゴマーN-2(AB-6、東亜合成(株)製)(10:10:80、質量比)の共重合体、重量平均分子量:Mw=60000

40

P-4) モノマーA-2/モノマーM-4/重合性オリゴマーN-3(AX-707、東亜合成(株)製)(40:5:55、質量比)の共重合体、重量平均分子量:Mw=320000

P-5) モノマーA-2/モノマーM-4/重合性オリゴマーN-5(ブレンマーPME-4000、日本油脂(株)製)(30:5:65、質量比)の共重合体、重量平均分子量:Mw=106000

P-6) モノマーA-2/モノマーM-6/重合性オリゴマーN-3(AX-707(東亜合成(株)製)(10:20:70、質量比)の共重合体、重量平均分子量:Mw

50

= 9 2 0 0 0

P - 7) モノマー A - 2 / モノマー M - 17 / 重合性オリゴマー N - 1 ( A A - 6、東亜合成 (株) 製 ) ( 10 : 20 : 70、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 36000$

P - 8) モノマー A - 2 / モノマー M - 17 / 重合性オリゴマー N - 2 ( A B - 6、東亜合成 (株) 製 ) ( 10 : 15 : 75、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 120000$

P - 9) モノマー A - 2 / モノマー M - 17 / 重合性オリゴマー N - 6 ( プレンマー A L E - 800、日本油脂 (株) 製 ) ( 10 : 20 : 70、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 120000$

P - 10) モノマー A - 3 / モノマー M - 1 / 重合性オリゴマー N - 3 ( A X - 707、東亜合成 (株) 製 ) ( 30 : 10 : 60、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 110000$

【 0 1 0 9 】

P - 11) モノマー A - 3 / モノマー M - 4 / 重合性オリゴマー N - 1 ( A A - 6、東亜合成 (株) 製 ) ( 40 : 10 : 50、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 53000$

P - 12) モノマー A - 3 / モノマー M - 4 / 重合性オリゴマー N - 5 ( プレンマー P M E - 4000、日本油脂 (株) 製 ) ( 50 : 2 : 48、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 194000$

P - 13) モノマー A - 3 / モノマー M - 6 / 重合性オリゴマー N - 1 ( A A - 6、東亜合成 (株) 製 ) ( 20 : 10 : 70、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 163000$

P - 14) モノマー A - 3 / モノマー M - 17 / 重合性オリゴマー N - 1 ( A A - 6、東亜合成 (株) 製 ) ( 10 : 10 : 80、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 230000$

P - 15) モノマー A - 3 / モノマー M - 17 / 重合性オリゴマー N - 4 ( ブラクセル F M 5、ダイセル化学 (株) 製 ) ( 10 : 10 : 80、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 232000$

P - 16) モノマー A - 3 / モノマー M - 17 / 重合性オリゴマー N - 5 ( プレンマー P M E - 4000、日本油脂 (株) 製 ) ( 5 : 5 : 90、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 52000$

P - 17) モノマー A - 3 / モノマー M - 18 / 重合性オリゴマー N - 1 ( A A - 6、東亜合成 (株) 製 ) ( 20 : 5 : 75、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 98000$

P - 18) モノマー A - 5 / モノマー M - 13 / 重合性オリゴマー N - 1 ( A A - 6、東亜合成 (株) 製 ) ( 5 : 35 : 60、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 44000$

P - 19) モノマー A - 2 / モノマー M - 17 / 重合性オリゴマー N - 1 ( A A - 6、東亜合成 (株) 製 ) / メチルメタクリレート ( 10 : 10 : 75 : 5、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 82000$

P - 20) モノマー A - 2 / モノマー M - 17 / 重合性オリゴマー N - 1 ( A A - 6、東亜合成 (株) 製 ) / スチレン ( 15 : 10 : 70 : 5、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 110000$

P - 21) モノマー A - 3 / モノマー M - 10 / 重合性オリゴマー N - 2 ( A B - 6、東亜合成 (株) 製 ) / スチレン ( 15 : 15 : 60 : 10、質量比 ) の共重合体、重量平均分子量 :  $M_w = 54000$

【 0 1 1 0 】

本発明の顔料分散物は、特定重合体を 1 種のみ含んでもよく、2 種以上を併用してもよい。顔料分散物中の特定重合体の含有量は、顔料の全質量に対し、1 質量 % ~ 100 質量

10

20

30

40

50

%が好ましく、5質量%～50質量%であることがより好ましい。

【0111】

<他の顔料分散剤>

なお、本発明の顔料分散物には、効果を損なわない限りにおいて、特定重合体に加えて、公知の顔料分散剤を併用することができる。その添加量としては、特定重合体の全質量に対して、5質量%～50質量%の範囲であることが好ましい。さらに、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、顔料の全質量に対して、1質量%～30質量%の範囲で添加することが好ましい。

【0112】

<(c)重合性化合物>

本発明の顔料分散物は、重合性化合物を含有することが好ましい。重合性化合物としては、何らかのエネルギー付与により重合反応を生起し、硬化する化合物であれば特に制限はなく、モノマー、オリゴマー、ポリマーの種を問わず使用することができるが、特に、所望により添加される重合開始剤から発生する開始種により重合反応を生起する、ラジカル重合性モノマー、カチオン重合性モノマーとして知られる各種公知の重合性のモノマーが好ましい。中でも安定性の観点から、ラジカル重合性モノマー及びオキシラン化合物を含まないカチオン重合性モノマーがより好ましい。

【0113】

重合性化合物は、反応速度、硬化膜物性、顔料分散物をインク組成物に適用する場合であればインク物性、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。単官能化合物の割合が大きいと硬化物は柔軟なものになりやすく、多官能化合物の割合が大きいと硬化性に優れる傾向がある。従って、単官能化合物と多官能化合物の割合は用途に応じて任意に決定されるものである。

【0114】

重合性化合物としては、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使用することもできる。

ラジカル重合性モノマーとしては、(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類、芳香族ビニル類、等が挙げられる。なお、本明細書において「アクリレート」、「メタクリレート」の双方或いはいずれかを指す場合「(メタ)アクリレート」と、「アクリル」、「メタクリル」の双方或いはいずれかを指す場合「(メタ)アクリル」と、それぞれ記載することがある。

【0115】

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)アクリレートなどが挙げられる。

【0116】

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-エチル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-プロモブチル(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、1 H, 1 H, 2 H, 2 H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、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、  
【0117】

4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(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、トリメトキシシリルプロピル(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(メタ)アクリレート、オリゴエチレンオキシド(メタ)アクリレート、オリゴ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、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、2-メタクリロイロキシチルコハク酸、2-メタクリロイロキシヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、ブトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(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変性ニルフェノール(メタ)アクリレート、PO変性ニルフェノール(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)アクリレートが挙げられる。

#### 【0118】

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、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(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。

#### 【0119】

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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（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、ヒドロキシビバルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ソルビトールトリ（メタ）アクリレート、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。

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。

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、 $\gamma$ -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。

#### 【0120】

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が挙げられる。

#### 【0121】

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、ブロムスチレン、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。

#### 【0122】

さらに、本発明に適用しうる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など〕、アリルエステル類〔酢酸アリルなど〕、ハロゲン含有単量体〔塩化ビニリデン、塩化ビニルなど〕、ビニルエーテル〔メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、トリエチレンジビニルエーテルなど〕、シアン化ビニル〔（メタ）アクリロニトリルなど〕、オレフィン類〔エチレン、プロピレンなど〕などが挙げられる。

#### 【0123】

これらのうち、本発明に適用しうるラジカル重合性モノマーとしては、硬化速度の点から、(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類が好ましい。硬化速度と顔料分散物の粘度の観点からは、上記多官能(メタ)アクリレート、と単官能もしくは2官能の(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドを併用することが好ましい。

#### 【0124】

本発明においては、重合性化合物としてカチオン重合性モノマーを使用することができる。本発明で利用でき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、同2001-40068号公報、同2001-55507号公報、同2001-310938号公報、同2001-310937号公報、同2001-220526号公報などの各公報に記載されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物などが挙げられる。中でも、安定性の観点から、長時間の保存が必要な場合はビニルエーテル化合物やオキセタンを使用することが好ましい。

10

#### 【0125】

カチオン重合性モノマーとして用いられる単官能エポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1,2-ブチレンオキサイド、1,3-ブタジエンモノオキサイド、1,2-エポキシドデカン、エピクロロヒドリン、1,2-エポキシデカン、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、3-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-ビニルシクロヘキセンオキサイド等が挙げられる。

20

#### 【0126】

また、カチオン重合性モノマーとして用いられる多官能エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタ-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、1,1,3-テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、1,2,7,8-ジエポキシオクタン、1,2,5,6-ジエポキシシクロオクタン等があげられる。

30

40

これらのエポキシ化合物のなかでも、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが、硬化速度に優れるという観点から好ましく、特に脂環式エポキシドがより好ましい。

#### 【0127】

カチオン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

50

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、テトラヒドロフリフリルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、クロルブチルビニルエーテル、クロル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。

#### 【0128】

また、カチオン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などの多官能ビニルエーテル類等が挙げられる。

上述した多官能ビニルエーテル化合物のうち、ジ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、形成された硬化物（例えば、画像）の表面硬度などの観点から好ましく、特にジビニルエーテル化合物がより好ましい。

#### 【0129】

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、特開2003-341217号公報の各公報に記載される如き、公知オキセタン化合物を任意に選択して使用できる。前記オキセタン環を有する化合物としては、その構造内にオキセタン環を1～4個有する化合物が好ましい。このような化合物を使用することで、インク組成物の粘度をハンドリング性の良好な範囲に維持することが容易となり、また、硬化後のインクの被記録媒体との高い密着性を得ることができる。

#### 【0130】

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の例としては、例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、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、2 - ヒドロキシエチル (3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、2 - ヒドロキシブピル (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。

#### 【0131】

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の例としては、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トテトラキス (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。

#### 【0132】

こ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 号公報の段落番号 [0021] から [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使用しうる。

カチオン重合性モノマーとしてのオキセタン化合物のなかでも、顔料分散物及びその好

10

20

30

40

50

適な適用態様であるインク組成物の粘度と粘着性の観点から、オキセタン環を1～2個有する化合物を使用することが好ましい。

【0133】

本発明の顔料分散物は、その好適な適用態様であるインク組成物も同様に、カチオン重合性モノマーとして、化合物を1種のみを用いても、2種以上を併用してもよいが、硬化時における硬化物の収縮を効果的に抑制するといった観点からは、少なくとも1種のオキセタン化合物と、エポキシ化合物及びビニルエーテル化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを併用することが好ましい。

【0134】

本発明の顔料分散物が重合性化合物を含む場合の重合性化合物の含有量は、硬化性の観点から、顔料分散物の全質量に対し、50質量%～95質量%が好ましく、より好ましくは55質量%～92質量%である。

【0135】

<分散媒>

本発明の顔料分散物において、顔料などの諸成分を分散させる際に使用する分散媒としては、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、溶剤を分散媒としてもよいし、また、無溶媒で、低粘度の重合性化合物を分散媒として用いてもよい。

分散媒として溶剤を用いる場合、該溶剤としては、公知のアルコール系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤などが好ましく用いられる。具体的には、アルキレンオキシドモノアルキルエーテル、アルキレンオキシドモノアルキルエーテルアセテート、アルキレングリコールジアセテート、ジカルボン酸ジエアルキルエステル、(メタ)アクリレート類、ジビニルエーテル類などが好ましい。

また、顔料分散物を活性エネルギー線硬化型のインク組成物等の着色硬化性組成物に適用する場合には、揮発性溶媒を含まないことが好ましく、沸点が180℃以上の高沸点溶剤、もしくは無溶剤であることが好ましい。そのような場合、重合性化合物を分散媒として使用することも好ましい。

【0136】

[インク組成物]

本発明のインク組成物は、本発明の顔料分散物のうち重合性化合物を含む態様の好適な適用形態の一つであり、少なくとも、当該顔料分散物と、(d)重合開始剤と、を含み、顔料濃度が1質量%～10質量%であることを特徴とする。このインク組成物は、活性エネルギー線の照射又は加熱により硬化しうるインク組成物である。

【0137】

<顔料分散物>

本発明のインク組成物は、重合性化合物を含む本発明の顔料分散物を調製し、該顔料分散物に、少なくとも重合開始剤を加えることにより得ることができる。

【0138】

本発明のインク組成物は、本発明の顔料分散物のうち重合性化合物を含む態様の顔料分散物を用いて調製される。該顔料分散物が含有しうる各成分(顔料、特定重合体、重合性化合物、等)の種類及びその好適な態様の詳細は、既述の顔料分散物の説明にて詳述した通りである。

ここで、本発明のインク組成物における顔料の濃度については、1質量%～10質量%であり、1質量%～9質量%であることが好ましく、1.5質量%～8.5質量%がより好ましい。インク組成物における顔料濃度は、インク組成物を調製する際において、本発明の顔料分散物の使用量を調製することにより設定することができる。

また、本発明のインク組成物が含む特定重合体の含有量は、顔料の全質量に対し、1質量%～100質量%が好ましく、5質量%～50質量%であることがより好ましい。この範囲より少ない場合は、分散性安定性が低下し、またこの範囲以上の場合にはインクの粘度が増大する傾向にあり、好ましくない。

さらに、本発明のインク組成物が含む重合性化合物の含有量については、硬化性の観点

10

20

30

40

50

から、インク組成物の全質量に対して、60質量%～95質量%が好ましく、75質量%～92質量%がより好ましい。

【0139】

<(d)重合開始剤>

本発明のインク組成物は、硬化感度向上の観点から、顔料分散物に重合開始剤を加えて調製されたものである。

【0140】

本発明のインク組成物に用いられる重合開始剤としては、熱重合開始剤及び光重合開始剤のいずれであってもよい。熱重合開始剤を含むと、インク組成物は加熱により良好な硬化性を示す。また、光重合開始剤を含むと、インク組成物は活性エネルギー線の照射により硬化する。本発明のインク組成物を用いて画像を形成する場合、鮮鋭な画像を得るためには、インク組成物を瞬時に硬化させることが好ましい。このため、本発明のインク組成物には、重合開始剤として光重合開始剤を用いることが好ましい。また、本発明のインク組成物は顔料の分散安定性が良好であるため、光重合開始剤存在化での保存安定性が良好であることも特徴の一つである。

10

【0141】

ここで活性エネルギー線とは、その照射によりインク組成物において開始種を発生させるエネルギーを付与することができるものであれば、特に制限はなく、線、線、X線、紫外線、可視光線、電子線などを包含する。これらのうち、硬化感度及び装置の入手容易性の観点からは、紫外線又は電子線が好ましく、紫外線がより好ましい。したがって、本発明のインク組成物としては、放射線として、紫外線を照射することにより硬化可能なものが好ましい。紫外線を発生させる光源としては、300nm～400nmに発光波長を有するものが好ましく、公知の紫外線ランプである低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、ショートアーク放電ランプ、紫外線発光ダイオード、半導体レーザ、蛍光灯などを使用することができ、開始剤に適した光量や波長により、高圧放電ランプに属する高圧水銀ランプやメタルハライドランプ、ショートアーク放電ランプに属するキセノンランプが好ましく用いられる。また、省エネルギーの観点から紫外線発光ダイオードも好ましく用いられる。

20

【0142】

本発明のインク組成物は、ラジカル重合の重合開始剤を含有することが好ましく、光重合開始剤を含有することがより好ましい。

30

【0143】

<光重合開始剤>

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、酸及び塩基のうちの少なくともいずれか1種を生成する化合物である。

【0144】

光重合開始剤は、照射される活性光線、例えば、波長が400nm～200nmの紫外線、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、分子線又はイオンビームなどに感度を有するものを適宜選択して使用することができる。

40

【0145】

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使用でき、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

50

、1(1996)に多く記載されているものを使用することができる。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使用することができる。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、酸化のもしくは還元的に結合解裂を生じる化合物群も知られる。

10

#### 【0146】

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)ヘキサアリアルビ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い。

#### 【0147】

(i)芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. FOUASSIER J. F. RABEK(1993)、pp. 77~117記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物等が好ましく、特公昭47-6416記載の - チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981記載のベンゾインエーテル化合物、特公昭47-22326記載の - 置換ベンゾイン化合物、特公昭47-23664記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704号公報記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483号公報記載のジアルコキシベンゾフェノン、特公昭60-26403号公報、特開昭62-81345号公報記載のベンゾインエーテル類、特公平1-34242号公報、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の - アミノベンゾフェノン類、特開平2-211452号公報記載のp-ジ(ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、特開昭61-194062号公報記載のチオ置換芳香族ケトン、特開昭58-15471号公報記載のアシルフォスフィンオキサイド、特公平2-9597号公報記載のアシルホスフィンスルフィド、特公平2-9596号公報記載のアシルホスフィン、特公昭63-61950号公報記載のチオキサントン類、特公昭59-42864号公報記載のクマリン類等、特公昭60-8047号公報、特公昭63-40799号公報に記載のモノアシルホスフィンオキサイド、特開平3-101686号、特開平5-345790号、特開平6-298818号に記載のビスアシルホスフィンオキサイドがより好ましい。

20

30

#### 【0148】

(ii)芳香族オニウム塩としては、周期律表の第V、VI及びVII族の元素、具体的にはN、P、As、Sb、Bi、O、S、Se、Te、又はIの芳香族オニウム塩が含まれる。例えば、欧州特許104143号明細書、米国特許4837124号明細書、特開平2-150848号公報、特開平2-96514号公報に記載されるヨードニウム塩類、欧州特許370693号、同233567号、同297443号、同297442号、同279210号、及び同422570号各明細書、米国特許3902144号、同4933377号、同4760013号、同4734444号、及び同2833827号各明細書に記載されるスルホニウム塩類、ジアゾニウム塩類(置換基を有してもよいベンゼンジアゾニウム等)、ジアゾニウム塩樹脂類(ジアゾジフェニルアミンのホルムアルデヒド樹脂等)、N-アルコキシピリジニウム塩類等(例えば、米国特許4,743,528号明細書、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、及び特公昭46-42363号各公報等に記載されるもので、具体的には1-メトキシ-4-フェニルピリジニウム テトラフルオロボレート等)、さらには特公

40

50



昭 5 2 - 1 4 7 2 7 7 号、同 5 2 - 1 4 2 7 8 号、及び同 5 2 - 1 4 2 7 9 号各公報記載の化合物が好適に使用される。活性種としてラジカルや酸を生成する。

【 0 1 4 9 】

( i i i ) 有機過酸化物としては、分子中に酸素 - 酸素結合を 1 個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、例えば、3, 3, 4, 4 - テトラ - ( t - ブチルパーオキシカルボニル ) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ - ( t - アミルパーオキシカルボニル ) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ - ( t - ヘキシルパーオキシカルボニル ) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ - ( t - オクチルパーオキシカルボニル ) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ - ( クミルパーオキシカルボニル ) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラ - ( p - イソプロピルクルミルパーオキシカルボニル ) ベンゾフェノン、ジ - t - ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましい。

10

【 0 1 5 0 】

( i v ) ヘキサアリールビイミダゾールとしては、例えば、特公昭 4 5 - 3 7 3 7 7 号公報、特公昭 4 4 - 8 6 5 1 6 号公報記載のロフィンダイマー類、例えば 2, 2 - ビス ( o - クロロフェニル ) - 4, 4, 5, 5 - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2 - ビス ( o - ブロモフェニル ) - 4, 4, 5, 5 - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2 - ビス ( o, p - ジクロロフェニル ) - 4, 4, 5, 5 - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2 - ビス ( o - クロロフェニル ) - 4, 4, 5, 5 - テトラ ( m - メトキシフェニル ) ビイミダゾール、2, 2 - ビス ( o, o - ジクロロフェニル ) - 4, 4, 5, 5 - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2 - ビス ( o - ニトロフェニル ) - 4, 4, 5, 5 - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2 - ビス ( o - メチルフェニル ) - 4, 4, 5, 5 - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2 - ビス ( o - トリフルオロフェニル ) - 4, 4, 5, 5 - テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

20

【 0 1 5 1 】

( v ) ケトオキシムエステルとしては、例えば、3 - ベンゾイロキシイミノブタン - 2 - オン、3 - アセトキシイミノブタン - 2 - オン、3 - プロピオニルオキシイミノブタン - 2 - オン、2 - アセトキシイミノペンタン - 3 - オン、2 - アセトキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - ベンゾイロキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、3 - p - トルエンシルホニルオキシイミノブタン - 2 - オン、2 - エトキシカルボニルオキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等が挙げられる。

30

【 0 1 5 2 】

( v i ) ボレート塩としては、例えば、米国特許 3, 5 6 7, 4 5 3 号公報、同 4, 3 4 3, 8 9 1 号公報、ヨーロッパ特許 1 0 9, 7 7 2 号公報、同 1 0 9, 7 7 3 号公報に記載されている化合物が挙げられる。

【 0 1 5 3 】

( v i i ) アジニウム塩化合物としては、例えば、特開昭 6 3 - 1 3 8 3 4 5 号、特開昭 6 3 - 1 4 2 3 4 5 号公報、特開昭 6 3 - 1 4 2 3 4 6 号公報、特開昭 6 3 - 1 4 3 5 3 7 号公報ならびに特公昭 4 6 - 4 2 3 6 3 号公報記載の N - O 結合を有する化合物群が挙げられる。

40

【 0 1 5 4 】

( v i i i ) メタロセン化合物としては、例えば、特開昭 5 9 - 1 5 2 3 9 6 号公報、特開昭 6 1 - 1 5 1 1 9 7 号公報、特開昭 6 3 - 4 1 4 8 4 号公報、特開平 2 - 2 4 9 号公報、特開平 2 - 4 7 0 5 号公報記載のチタノセン化合物ならびに、特開平 1 - 3 0 4 4 5 3 号公報、特開平 1 - 1 5 2 1 0 9 号公報記載の鉄 - アレーン錯体が挙げられる。

前記チタノセン化合物としては、例えば、ジ - シクロペンタジエニル - T i - ジ - クロライド、ジ - シクロペンタジエニル - T i - ビス - フェニル、ジ - シクロペンタジエニル - T i - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - T i - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シク

50

ロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ビス (シクロペンタジエニル) - ビス (2, 6 - ジフルオロ - 3 - (ピリ - 1 - イル) フェニル) チタニウム、ビス (シクロペンタジエニル) ビス (2, 6 - ジフルオロ - 3 - (メチルスルホンアミド) フェニル) チタン、ビス (シクロペンタジエニル) ビス (2, 6 - ジフルオロ - 3 - (N - プチルピアロイル - アミノ) フェニル) チタン等が挙げられる。

10

#### 【0155】

(ix) 活性エステル化合物としては、例えば、欧州特許 0290750 号公報、同 046083 号公報、同 156153 号公報、同 271851 号公報、及び同 0388343 号公報各明細書、米国特許 3901710 号公報、及び同 4181531 号公報の各明細書、特開昭 60 - 198538 号公報、及び特開昭 53 - 133022 号公報の各公報に記載されるニトロベンズルエステル化合物、欧州特許 0199672 号公報、同 84515 号公報、同 199672 号公報、同 044115 号公報、及び同 0101122 号公報の各明細書、米国特許 4618564 号公報、同 4371605 号公報、及び同 4431774 号公報の各明細書、特開昭 64 - 18143 号公報、特開平 2 - 245756 号公報、及び特開平 4 - 365048 号公報の各公報記載のイミノスルホネート化合物、特公昭 62 - 6223 号公報、特公昭 63 - 14340 号公報、及び特開昭 59 - 174831 号公報の各公報に記載される化合物等が挙げられる。

20

#### 【0156】

(x) 炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924 (1969) 記載の化合物、英国特許 1388492 号明細書記載の化合物、特開昭 53 - 133428 号公報記載の化合物、独国特許 3337024 号明細書記載の化合物等が挙げられる。

#### 【0157】

また、(x) 炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、例えば、F. C. Schaefer 等による J. Org. Chem. 29、1527 (1964) 記載の化合物、特開昭 62 - 58241 号公報記載の化合物、特開平 5 - 281728 号公報記載の化合物等が挙げられる。ドイツ特許第 2641100 号公報に記載されているような化合物、ドイツ特許第 3333450 号公報に記載されている化合物、ドイツ特許第 3021590 号に記載の化合物群、あるいはドイツ特許第 3021599 号公報に記載の化合物群、等が挙げられる。

30

#### 【0158】

光重合開始剤のうち少なくとも 1 種類は、  
- 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、  
- ヒドロキシアセトフェノン化合物、及び、オキシムエステル化合物よりなる群から選択される光重合開始剤であることが好ましい。

40

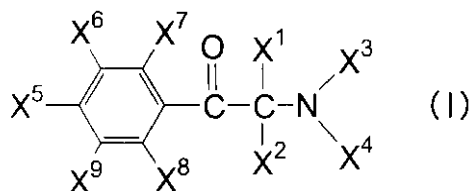
#### 【0159】

( - アミノアセトフェノン化合物 )

- アミノアセトフェノン化合物としては、下記一般式 (I) で表される化合物を好ましく用いることができる。

#### 【0160】

【化 1 4】



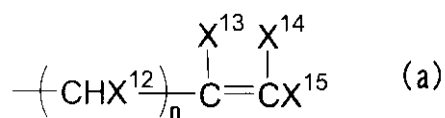
【 0 1 6 1】

式中、 $X^1$ は、下記一般式 (a)、(b) 又は (c) で表される基を表す。

【 0 1 6 2】

10

【化 1 5】

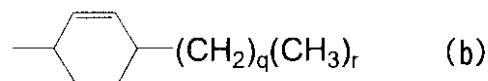


式中、 $p$  は 0 又は 1 である。

【 0 1 6 3】

【化 1 6】

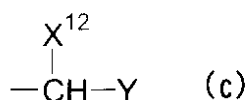
20



式中、 $q$  は 0 から 3 の整数であり、 $r$  は 0 又は 1 である。

【 0 1 6 4】

【化 1 7】



30

【 0 1 6 5】

式中、 $Y$  は水素原子、ハロゲン原子、 $OH$  基、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基（なお、特に断りのない場合、アルキル基とは直鎖状又は分岐状のアルキル基を意味する。以下、同じ。）、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシ基、芳香環基、又は複素環基を表す。該芳香環基としては、フェニル基、又は、ナフチル基が好ましく例示できる。また、該複素環基としては、フリル基、チエニル基、又は、ピリジル基が好ましく例示できる。

【 0 1 6 6】

$Y$  で表されるアルキル基、アルコキシ基、芳香環基、及び複素環基は置換基を有していてもよい。

40

$Y$  で表されるアルキル基が有していてもよい置換基としては、 $OH$  基、ハロゲン原子、 $-N(X^{10})_2$  ( $X^{10}$  は水素原子、炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基、炭素数 3 以上 5 以下のアルケニル基、炭素数 7 以上 9 以下のフェニルアルキル基、炭素数 1 以上 4 以下のヒドロキシアルキル基、もしくはフェニル基を表す。)、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシ基、 $-COOR$  ( $R$  は炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基を表す。)、 $-CO(OCH_2OCH_2)_nOCH_3$  ( $n$  は 1 以上 20 以下の整数を表す。)、又は  $-OCOR$  ( $R$  は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表す。) が挙げられる。

$Y$  で表されるアルコキシ基が有していてもよい置換基としては、 $-COOR$  ( $R$  は炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基を表す。)、又は、 $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$

50

( $n$  は 1 以上 20 以下の整数を表す。) が挙げられる。

$Y$  で表される芳香環基又は複素環基が有していてもよい置換基としては、 $-(OCH_2CH_2)_nOH$  ( $n$  は 1 以上 20 以下の整数を表す。)、 $-(OCH_2CH_2)_nOCH_3$  ( $n$  は 1 以上 20 以下の整数を表す。)、炭素数 1 以上 8 以下のアルキルチオ基、フェノキシ基、 $-COOR$  ( $R$  は炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基を表す。)、 $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$  ( $n$  は 1 以上 20 以下の整数を表す。)、フェニル基、又はベンジル基が挙げられる。

これら置換基は、可能であれば 2 以上有していてもよく、可能であれば、置換基をさらに置換していてもよい。

#### 【0167】

10

式中、 $X^{12}$  は水素原子、炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基、又は、フェニル基を表す。 $X^{13}$ 、 $X^{14}$  及び  $X^{15}$  は、互いに独立して、水素原子、又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表す。 $X^{13}$  と  $X^{14}$  とは架橋して炭素数 3 以上 7 以下のアルキレン基を形成してもよい。

#### 【0168】

式中、 $X^2$  は、前記  $X^1$  と同じ基、炭素数 5 若しくは 6 のシクロアルキル基、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、又はフェニル基を表す。

$X^2$  で表されるアルキル基、及び、フェニル基は置換基を有していてもよい。

$X^2$  で表されるアルキル基が有していてもよい置換基としては、炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子、又は、フェニル基が挙げられる。

20

$X^2$  で表されるフェニル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、又は炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基が挙げられる。

これら置換基は、可能であれば 2 以上導入されていてもよく、可能であれば置換基をさらに置換していてもよい。

また、式中、 $X^1$  と  $X^2$  とは架橋して次式で表される基を形成してもよい。

#### 【0169】

#### 【化18】



30

式中、 $m$  は、1 ~ 3 の整数を表す。

#### 【0170】

式中、 $X^3$  は、水素原子、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、炭素数 3 以上 5 以下のアルケニル基、炭素数 5 以上 12 以下のシクロアルキル基、又は、炭素数 7 以上 9 以下のフェニルアルキル基を表す。

$X^3$  で表されるアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、及びフェニルアルキル基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、 $OH$  基、炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基、 $-CN$ 、又は、 $-COOR$  ( $R$  は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表す。) が挙げられる。

40

#### 【0171】

式中、 $X^4$  は炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、炭素数 3 以上 5 以下のアルケニル基、炭素数 5 以上 12 以下のシクロアルキル基、炭素数 7 以上 9 以下のフェニルアルキル基、又はフェニル基を表す。

$X^4$  で表されるアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、フェニルアルキル基、及びフェニル基は置換基を有していてもよい。

$X^4$  で表されるアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、及びフェニルアルキル

50

基が有していてもよい置換基としては、OH基、炭素数1以上4以下のアルコキシ基、  
-CN、又は、-COOR（Rは炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。）が挙げられる。  
また、 $X^4$ で表されるアルキル基が置換基を有する場合、置換されるアルキル基の炭素数は2以上4以下であることが好ましい。

$X^4$ で表されるフェニル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数1以上4以下のアルコキシ基、又は-COOR（Rは炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。）が挙げられる。

#### 【0172】

ここで、 $X^2$ と $X^4$ とは架橋して炭素数1以上7以下のアルキレン基、炭素数7以上10以下のフェニルアルキレン基、o-キシリレン基、2-ブテニレン基、又は、炭素数2もしくは3のオキサ-もしくはアザ-アルキレン基を形成してもよい。

また、 $X^3$ と $X^4$ とは架橋して炭素数3以上7以下のアルキレン基を形成してもよい。

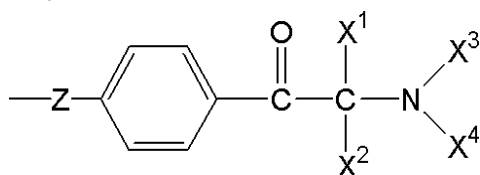
$X^3$ と $X^4$ とが架橋して形成するアルキレン基は、置換基として、OH基、炭素数1以上4以下のアルコキシ基、又は-COOR（Rは炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。）を有していてもよく、また、結合中に-O-、-S-、-CO-、又は、-N( $X^{16}$ )-( $X^{16}$ は水素原子、炭素数1以上12以下のアルキル基、又は、結合鎖中に1もしくは2以上の-O-、炭素数3以上5以下のアルケニル基、炭素数7以上9以下のフェニルアルキル基、炭素数1以上4以下のヒドロキシアルキル基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR（Rは炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。）、炭素数2以上8以下のアルカノイル基もしくはベンゾイル基を介在させた炭素数1以上12以下のアルキル基を表す。）を介在させてもよい。

#### 【0173】

式中、 $X^5$ 、 $X^6$ 、 $X^7$ 、 $X^8$ 、及び $X^9$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数5もしくは6のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、-OX<sup>17</sup>基、-SX<sup>18</sup>基、-SO-X<sup>18</sup>基、-SO<sub>2</sub>-X<sup>18</sup>基、-N( $X^{19}$ )( $X^{20}$ )基、-NH-SO<sub>2</sub>-X<sup>21</sup>基、又は、次式で表される基を表す。

#### 【0174】

##### 【化19】

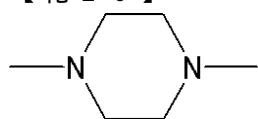


#### 【0175】

式中、Zは-O-、-S-、-N( $X^{10}$ )- $X^{11}$ -N( $X^{10}$ )-又は次式で表される基を表す。 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ は、一般式(I)における $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ と同義である。

#### 【0176】

##### 【化20】



#### 【0177】

式中、 $X^{10}$ は、前記と同じ、 $X^{11}$ は炭素数が2以上16以下の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、又はこれらの鎖中に1以上の-O-、-S-、もしくは-N( $X^{10}$ )-が介在する炭素数が2以上16以下の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基( $X^{10}$ は前記と同じ)を表す。

## 【 0 1 7 8 】

$X^{17}$  は、水素原子、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、 $-(CH_2CH_2O)_nH$  ( $n$  は 2 以上 20 以下の整数)、炭素数 2 以上 8 以下のアルカノイル基、炭素数 3 以上 12 以下のアルケニル基、シクロヘキシル基、ヒドロシクロヘキシル基、フェニル基、炭素数 7 以上 9 以下のフェニルアルキル基、又は、 $-Si(R^4)_r(R^5)_3-r$  ( $R^4$  は炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基、 $R^5$  はフェニル基、 $r$  は 1、2 もしくは 3) を表す。

$X^{17}$  で表されるアルキル基、及び、フェニル基は置換基を有していてもよい。

$X^{17}$  で表されるアルキル基が有していてもよい置換基としては、 $-CN$ 、 $-OH$ 、炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基、炭素数 3 以上 6 以下のアルケニルオキシ基、 $-OCH_2CH_2CN$ 、 $-CH_2CH_2COOR$  ( $R$  は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表す。)、 $-COOH$ 、又は、 $-COOR$  ( $R$  は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表す。) が挙げられる。また、 $X^{17}$  におけるアルキル基が置換基を有する場合、置換されるアルキル基の炭素数は 1 以上 6 以下であることが好ましい。

$X^{17}$  で表されるフェニル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、又は、炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基が挙げられる。

10

## 【 0 1 7 9 】

$X^{18}$  は、水素原子、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、炭素数 3 以上 12 以下のアルケニル基、シクロヘキシル基、フェニル基、又は炭素数 7 以上 9 以下のフェニルアルキル基を表す。

$X^{18}$  で表されるアルキル基、及びフェニル基は置換基を有していてもよい。

$X^{18}$  で表されるアルキル基が有していてもよい置換基は、 $-SH$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-COOR$  ( $R$  は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表す。)、炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基、 $-OCH_2CH_2CN$ 、又は、 $-OCH_2CH_2COOR$  ( $R$  は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表す。) が挙げられる。

$X^{18}$  で表されるフェニル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、又は炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基が挙げられる。

20

## 【 0 1 8 0 】

$X^{19}$  及び  $X^{20}$  は、互いに独立して、水素原子、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、炭素数 2 以上 4 以下のヒドロキシアルキル基、炭素数 2 以上 10 以下のアルコキシアルキル基、炭素数 3 以上 5 以下のアルケニル基、炭素数 5 以上 12 以下のシクロアルキル基、炭素数 7 以上 9 以下のフェニルアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基もしくは炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基により置換されたフェニル基、炭素数 2 若しくは 3 のアルカノイル基、又はベンゾイル基を表す。また、 $X^{19}$  と  $X^{20}$  とは架橋して炭素数 2 以上 8 以下のアルキレン基、 $OH$  基、炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基もしくは  $-COOR$  ( $R$  は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基) 基により置換された炭素数 2 以上 8 以下のアルキレン基、又は、結合鎖中に  $-O-$ 、 $-S-$  もしくは  $-N(X^{16})-$  を介在させた炭素数 2 以上 8 以下のアルキレン基 ( $X^{16}$  は前記と同じ) を形成してもよい。

30

## 【 0 1 8 1 】

$X^{21}$  は、炭素数 1 以上 18 以下のアルキル基；フェニル基；ナフチル基；又は、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基もしくは炭素数 1 以上 8 以下のアルコキシ基によって置換されたフェニル基もしくはナフチル基を表す。

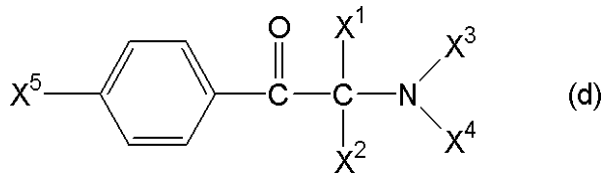
40

## 【 0 1 8 2 】

一般式 (I) で表される化合物は、下記一般式 (d) で表される化合物であることがより好ましい。

## 【 0 1 8 3 】

## 【化 2 1】



## 【 0 1 8 4 】

一般式 (d) 中、 $\text{X}^1$  及び  $\text{X}^2$  は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、又は、ベンジル基を表し、 $-\text{N}\text{X}^3\text{X}^4$  はジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基又は、モルフォリノ基を表し、 $\text{X}^5$  は、水素原子、炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 8 以下のアルコキシ基、炭素数 1 以上 8 以下のアルキルチオ基、ジメチルアミノ基、又は、モルフォリノ基を表す。これらの中でも  $-\text{N}\text{X}^3\text{X}^4$  はジメチルアミノ基、又は、モルフォリノ基であることがより好ましい。

10

## 【 0 1 8 5 】

さらに、 $-\text{アミノアセトフェノン}$ 化合物として、前記一般式 (I) で表される化合物の酸付加物塩を使用することもできる。

また、市販の  $-\text{アミノアセトフェノン}$ 化合物としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製からイルガキュア 907 (IRGACURE 907)、イルガキュア 369 (IRGACURE 369)、イルガキュア 379 (IRGACURE 379) の商品名で入手可能な重合開始剤が例示できる。

20

## 【 0 1 8 6 】

$-\text{アミノアセトフェノン}$ 化合物として、具体的には、以下の化合物が例示できる。

例えば、2 - ジメチルアミノ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - ジエチルアミノ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - メチル - 2 - モルホリノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - ジメチルアミノ - 2 - メチル - 1 - (4 - メチルフェニル)プロパン - 1 - オン、2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - エチルフェニル) - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - ブチルフェニル) - 2 - ジメチルアミノ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、2 - ジメチルアミノ - 2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル)プロパン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン (IRGACURE 907)、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1 - オン (IRGACURE 369)、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - ブタン - 1 - オン、2 - ジメチルアミノ - 2 - [(4 - メチルフェニル)メチル] - 1 - [4 - (4 - モルフォルニル)フェニル] - 1 - ブタノン (IRGACURE 379) などが挙げられる。

30

## 【 0 1 8 7 】

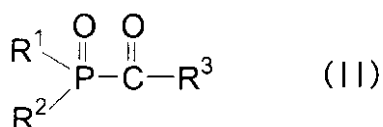
〔アシルフォスフィンオキサイド化合物〕

アシルフォスフィンオキサイド化合物としては、下記一般式 (II) 又は下記一般式 (III) で表される化合物であることが好ましい。

40

## 【 0 1 8 8 】

## 【化 2 2】



50

## 【0189】

一般式(ⅠⅠ)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、脂肪族基、芳香族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、複素環基を表し、 $R^3$ は、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す。前記 $R^1$ と $R^2$ は結合して5員環乃至9員環を形成してもよい。前記環構造は、環構造中に酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環であってもよい。

## 【0190】

一般式(ⅠⅠ)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 又は $R^3$ で表される脂肪族基は、例えば、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基等が挙げられ、中でも、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基が好ましく、アルキル基、置換アルキル基が特に好ましい。また、前記脂肪族基は、環状脂肪族基でも鎖状脂肪族基でもよい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。

前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、該アルキル基の炭素原子数としては、1以上30以下が好ましく、1以上20以下がより好ましい。置換アルキル基のアルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルキル基の場合と同様である。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ネオペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基等が挙げられる。

前記置換アルキル基の置換基としては、 $-COOH$ (カルボキシル基)、 $-SO_3H$ (スルホ基)、 $-CN$ (シアノ基)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、 $-OH$ (ヒドロキシ基)、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基)、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、炭素数30以下のアシルアミノスルホニル基、炭素数30以下のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシエトキシ基、フェネチルオキシ基等)、炭素数30以下のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、メチルチオエチルチオエチル基等)、炭素数30以下のアリーロキシ基(例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等)、ニトロ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ基、炭素数30以下のアシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等)、炭素数30以下のアシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等)、炭素数30以下のアリール基(例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、-ナフチル基等)、置換アミノ基(例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アシルアミノ基等)、置換ウレイド基、置換ホスホノ基、複素環基等が挙げられる。ここで、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基は、塩の状態であってもよい。その際、塩を形成するカチオンは、陽イオンを形成し得る基であり、有機カチオン性化合物、遷移金属配位錯体カチオン(特許2791143号公報に記載の化合物等)又は金属カチオン(例えば、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Li^+$ 、 $Ag^+$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cu^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 等)が好ましい。

## 【0191】

前記アルケニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基が挙げられ、該アルケニル基の炭素原子数としては、2以上30以下が好ましく、2以上20以下がより好ましい。また、該アルケニル基は、置換基を有する置換アルケニル基、無置換のアルケニル基のいずれであってもよく、置換アルケニル基のアルケニル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアルケニル基の場合と同様である。前記置換アルケニル基の置換基としては、前記



置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

前記アルキニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキニル基が挙げられ、該アルキニル基の炭素原子数としては、2以上30以下が好ましく、2以上20以下がより好ましい。また、該アルキニル基は、置換基を有する置換アルキニル基、無置換のアルキニル基のいずれであってもよく、置換アルキニル基のアルキニル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアルキニル基の場合と同様である。置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

前記アラルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル側鎖を有するアラルキル基が挙げられ、該アラルキル基の炭素原子数としては、7以上35以下が好ましく、7以上25以下がより好ましい。また、該アラルキル基は、置換基を有する置換アラルキル基、無置換のアラルキル基のいずれであってもよく、置換アラルキル基のアラルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアラルキル基の場合と同様である。置換アラルキル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。また、アラルキル基のアリアル部分が置換基を有していてもよく、該置換基としては前記アルキル基の場合と同様の置換基及び炭素数30以下の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が例示できる。

#### 【0192】

一般式(II)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 又は $R^3$ で表される芳香族基としては、例えば、アリアル基、置換アリアル基が挙げられる。アリアル基の炭素原子数としては、6以上30以下が好ましく、6以上20以下がより好ましい。置換アリアル基のアリアル部分の好ましい炭素原子数の範囲としては、アリアル基と同様である。前記アリアル基としては、例えば、フェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等が挙げられる。置換アリアル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基及び炭素数30以下の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が挙げられる。

#### 【0193】

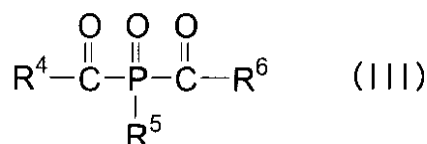
一般式(II)において、 $R^1$ 又は $R^2$ で表される脂肪族オキシ基としては、炭素数1以上30以下のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、フェノキシエトキシ基等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

一般式(II)において、 $R^1$ 又は $R^2$ で表される芳香族オキシ基としては、炭素数6以上30以下のアリアルオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシ基、メチルフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、オクチルオキシフェニルオキシ基等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

一般式(II)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 又は $R^3$ で表される複素環基としては、N、O又はS原子を含む複素環基が好ましく、例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピロリル基等が挙げられる。

#### 【0194】

##### 【化23】



#### 【0195】

一般式(III)中、 $R^4$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリアル基、又は複素環基を表し、 $R^5$ は、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、又は複素環基を表す。

#### 【0196】

一般式(III)において、 $R^4$ 、 $R^5$ 又は $R^6$ で表される、アルキル基、アリアル基、複素環基、アルコキシ基及びアリアルオキシ基は、置換基を有していてもよく、該置換

基としては、前記一般式 ( I I ) における場合と同様の置換基が挙げられる。

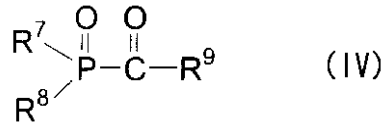
一般式 ( I I I ) におけるアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基及びアリールオキシ基としては、前記一般式 ( I I ) における場合と同義である。

【 0 1 9 7 】

前記一般式 ( I I ) で表される化合物は、下記一般式 ( I V ) で表される化合物であることがより好ましい。

【 0 1 9 8 】

【 化 2 4 】



10

【 0 1 9 9 】

一般式 ( I V ) 中、 $\text{R}^7$  及び  $\text{R}^8$  は、それぞれ独立に、フェニル基、メトキシ基、又はイソプロポキシ基を表し、 $\text{R}^9$  は、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、2, 4 - ジメチルフェニル基、2 - メチルフェニル基 ( o - トルイル基 )、イソブチル基、又は t - ブチル基を表す。

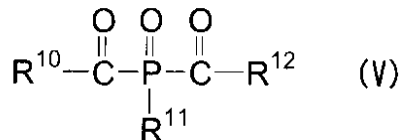
【 0 2 0 0 】

前記一般式 ( I I I ) で表される化合物は、下記一般式 ( V ) で表される化合物であることがより好ましい。

20

【 0 2 0 1 】

【 化 2 5 】



【 0 2 0 2 】

一般式 ( V ) 中、 $\text{R}^{10}$  及び  $\text{R}^{12}$  は、それぞれ独立に、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基、2, 6 - ジメチルフェニル基、又は、2, 6 - ジメトキシフェニル基を表し、 $\text{R}^{11}$  はフェニル基、又は2, 4, 4 - トリメチルペンチル基を表す。

30

【 0 2 0 3 】

前記一般式 ( I I ) 又は ( I I I ) で表さ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、特公昭 6 3 - 4 0 7 9 9 号公報、特公平 5 - 2 9 2 3 4 号公報、特開平 1 0 - 9 5 7 8 8 号公報、特開平 1 0 - 2 9 9 9 7 号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

【 0 2 0 4 】

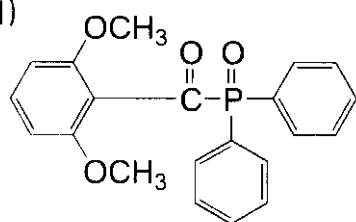
具体的なアシルフォスフィンオキサイド化合物の例としては、以下に示す化合物 ( 例示化合物 ( P - 1 ) 乃至 ( P - 2 6 ) ) が挙げられるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

40

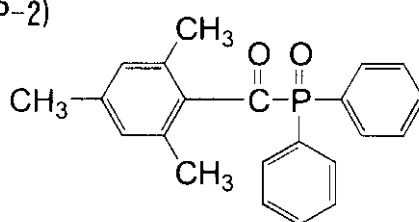
【 0 2 0 5 】

【化 2 6】

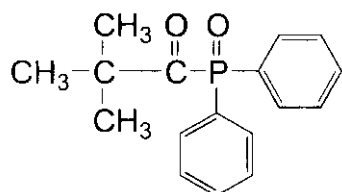
(P-1)



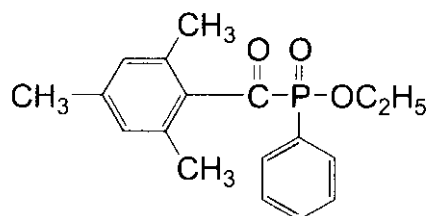
(P-2)



(P-3)

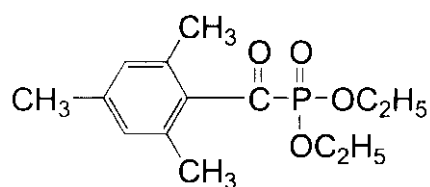


(P-4)

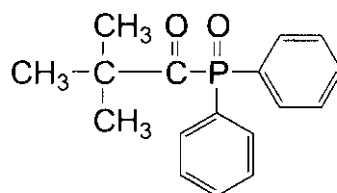


10

(P-5)

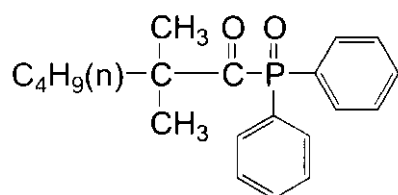


(P-6)

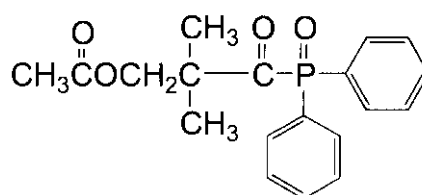


20

(P-7)

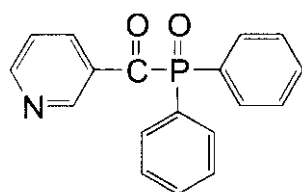


(P-8)

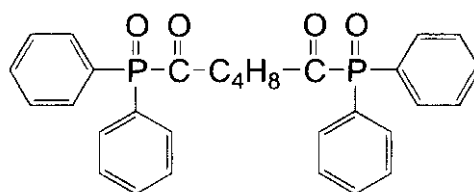


30

(P-9)



(P-10)

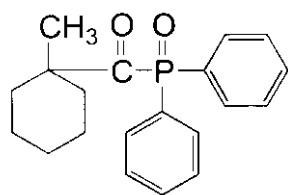


40

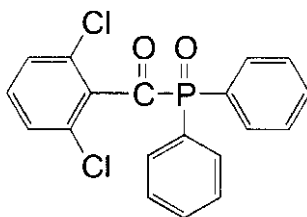
【 0 2 0 6】

【化 2 7】

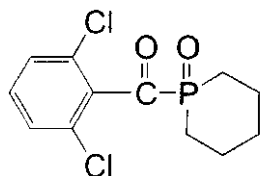
(P-11)



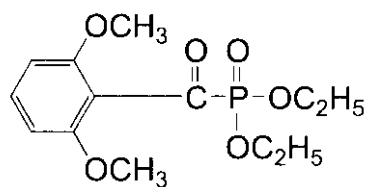
(P-12)



(P-13)

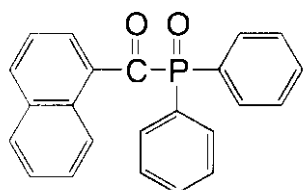


(P-14)

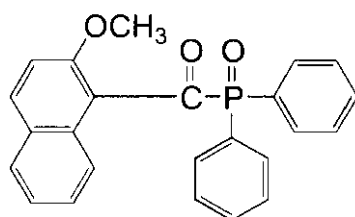


10

(P-15)

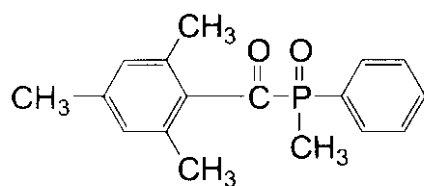


(P-16)

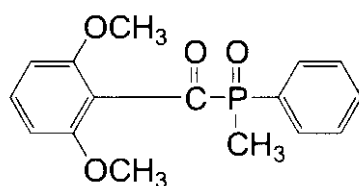


20

(P-17)

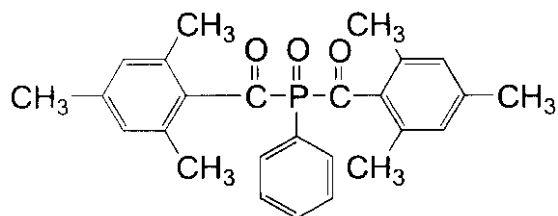


(P-18)

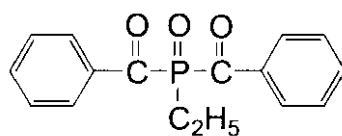


30

(P-19)



(P-20)

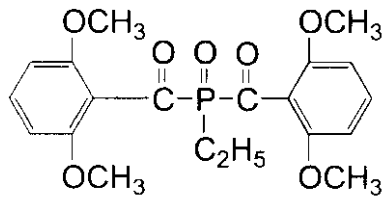


40

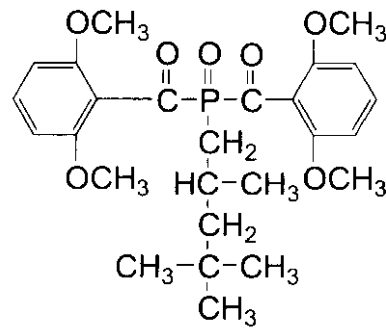
【 0 2 0 7 】

## 【化 2 8】

(P-21)

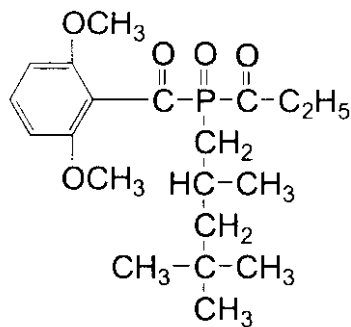


(P-22)

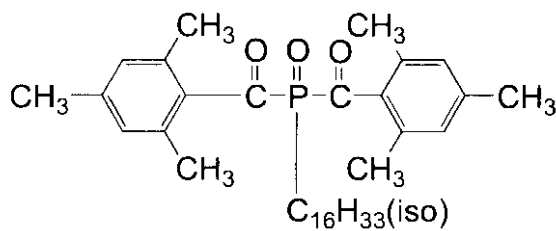


10

(P-23)

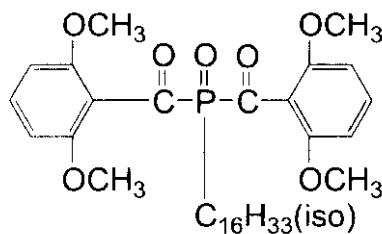


(P-24)

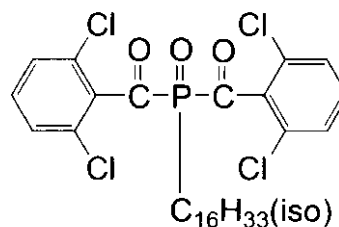


20

(P-25)



(P-26)



30

## 【 0 2 0 8 】

アシルホスフィンオキサイド化合物としては、モノアシルホスフィンオキサイド化合物及びビスアシルホスフィンオキサイド化合物等を使用することができ、モノアシルホスフィンオキサイド化合物としては、公知のモノアシルホスフィンオキサイド化合物を使用することができる。例えば特公昭 60 - 8047 号公報、特公昭 63 - 40799 号公報に記載のモノアシルホスフィンオキサイド化合物が挙げられる。具体例としては、イソブチリル - メチルホスフィン酸メチルエステル、イソブチリル - フェニルホスフィン酸メチルエステル、ピバロイル - フェニルホスフィン酸メチルエステル、2 - エチルヘキサノイル - フェニルホスフィン酸メチルエステル、ピバロイル - フェニルホスフィン酸イソプロピルエステル、p - トルイル - フェニルホスフィン酸メチルエステル、o - トルイル - フェニルホスフィン酸メチルエステル、2, 4 - ジメチルベンゾイル - フェニルホスフィン酸メチルエステル、p - 三級ブチルベンゾイル - フェニルホスフィン酸イソプロピルエステル、アクリロイル - フェニルホスフィン酸メチルエステル、イソブチリル - ジフェニルホスフィンオキサイド、2 - エチルヘキサノイル - ジフェニルホスフィンオキサイド、o - トルイル - ジフェニルホスフィンオキサイド、p - 三級ブチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキサイド、3 - ピリジルカルボニル - ジフェニルホスフィンオキサイド、アクリロイル - ジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキサイド、ピバロイル - フェニルホスフィン酸ビニルエステル、アジポイル - ビス - ジフェニル

40

50

ルホスフィンオキサイド、ピバロイル - ジフェニルホスフィンオキサイド、p - トルイル - ジフェニルホスフィンオキサイド、4 - (三級ブチル) - ベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキサイド、2 - メチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキサイド、2 - メチル - 2 - エチルヘキサノイル - ジフェニルホスフィンオキサイド、1 - メチル - シクロヘキサノイル - ジフェニルホスフィンオキサイド、ピバロイル - フェニルホスフィン酸メチルエステル及びピバロイル - フェニルホスフィン酸イソプロピルエステル等が挙げられる。

#### 【0209】

ビスアシルホスフィンオキサイド化合物としては公知のビスアシルホスフィンオキサイド化合物が使用できる。例えば特開平3 - 101686号、特開平5 - 345790号、特開平6 - 298818号に記載のビスアシルホスフィンオキサイド化合物が挙げられる。具体例としては、ビス(2, 6 - ジクロルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロルベンゾイル) - 2, 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロルベンゾイル) - 4 - エトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロルベンゾイル) - 4 - プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロルベンゾイル) - 2 - ナフチルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロルベンゾイル) - 1 - ナフチルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロルベンゾイル) - 4 - クロルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロルベンゾイル) - 2, 4 - ジメトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロルベンゾイル) - デシルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロルベンゾイル) - 4 - オクチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロル - 3, 4, 5 - トリメトキシベンゾイル) - 2, 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロル - 3, 4, 5 - トリメトキシベンゾイル) - 4 - エトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 - メチル - 1 - ナフトイル) - 2, 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 - メチル - 1 - ナフトイル) - 4 - エトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 - メチル - 1 - ナフトイル) - 2 - ナフチルホスフィンオキサイド、ビス(2 - メチル - 1 - ナフトイル) - 4 - プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 - メチル - 1 - ナフトイル) - 2, 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 - メトキシ - 1 - ナフトイル) - 4 - エトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 - クロル - 1 - ナフトイル) - 2, 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

#### 【0210】

これらの中でも、本発明において、アシルホスフィンオキサイド化合物としては、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド (IRGACURE 819:チバスペシャルティケミカルズ社製)、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチル - ペンチルフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フォスフィンオキサイド (DAROCUR TPO:チバスペシャルティケミカルズ社製、LUCIRIN TPO:BASF社製)などが好ましい。

#### 【0211】

〔 - ヒドロキシアセトフェノン化合物〕

- ヒドロキシアセトフェノン化合物は、下記一般式(VI)で表される化合物であることが好ましい。

#### 【0212】

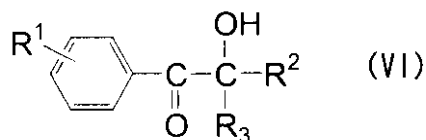
10

20

30

40

## 【化 2 9】



## 【 0 2 1 3 】

一般式 (VI) 中、 $\text{R}^1$  は、水素原子、炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基、又は炭素数 1 以上 10 以下のアルコキシ基を表す。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は、互いに独立して、水素原子、又は、炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基を表す。また、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  は結合して炭素数 4 以上 8 以下の環を形成していてもよい。

上記アルキル基、アルコキシ基、アルキル基及び炭素数 4 以上 8 以下の環は、置換基を有していてもよく、置換基としては一般式 (II) で挙げた置換基を例示できる。

## 【 0 2 1 4 】

- ヒドロキシアセトフェノン類としては、例えば、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン (DAROCURE 1173)、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルブタン - 1 - オン、1 - (4 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - ブチルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - オクチルフェニル)プロパン - 1 - オン、1 - (4 - ドデシルフェニル) - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - クロロフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - ブロモフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - カルボエトキシフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (IRGACURE 184)、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン (IRGACURE 2959) などが挙げられる。

また、市販の - ヒドロキシアセトフェノン化合物として、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製からイルガキュア 184 (IRGACURE 184)、ダロキュア 1173 (DAROCURE 1173)、イルガキュア 127 (IRGACURE 127)、イルガキュア 2959 (IRGACURE 2959) の商品名で入手可能な重合開始剤も使用することができる。

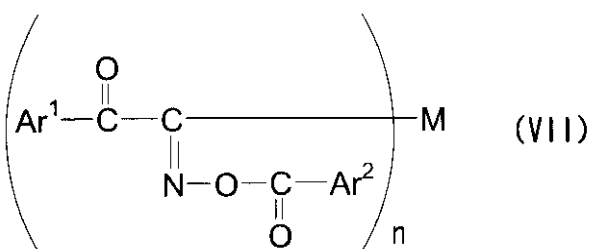
## 【 0 2 1 5 】

〔オキシムエステル化合物〕

オキシムエステル化合物としては、下記一般式 (VII) で表される化合物であることが好ましい。

## 【 0 2 1 6 】

## 【化 3 0】



## 【 0 2 1 7 】

一般式 (V I I) 中、 $Ar^1$  は、ナフタレン構造、アントラセン構造、アントラキノ  
ン構造、ベンゾフェノン構造、チアントレン構造、フェノキサチアン構造、ジフェニルチオ  
エーテル構造、チオキサントン構造、及びモルホリノベンゼン構造からなる群から選ばれ  
る構造を表す。中でも、ナフタレン構造、アントラキノ構造、ベンゾフェノン構造、ジ  
フェニルチオエーテル構造、チオキサントン構造、及びモルホリノベンゼン構造が好まし  
く、チオキサントン構造が特に好ましい。 $Ar^2$  は、フェニル基を表す。これらの構造又  
は基は、メチル基、エチル基等のアルキル基、ハロゲン原子、 $-CN$  (シアノ基) 等の置  
換基を有していてもよい。

#### 【0218】

$n$  は、1 又は 2 の整数を表す。

10

$n$  が 1 のとき、 $M$  は、メチル基、エチル基等の炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、シ  
クロプロパン基、シクロヘキサン基等の炭素数 5 以上 8 以下のシクロアルキル基、アセチ  
ルオキシ基、プロピノイルオキシ等の炭素数 2 以上 20 以下のアルカノイル基、プロピル  
オキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル等の炭素数 2 以上 12 以下のアルコキシカ  
ルボニル基、複数のポリメチレン基がエーテル結合によって連結された二価の基の 1 つの  
結合手にアルコキシ基が連結された 1 価の基、フェニル基、ベンゾイル基、ベンゾイルオ  
キシ基、フェノキシカルボニル基、炭素数 7 以上 13 以下のアラルキルカルボニルオキシ  
基、炭素数 7 以上 13 以下のアラルキルオキシカルボニル基、又は炭素数 1 以上 6 以下の  
アルキルチオ基を表す。これらの中でも、 $M$  が炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基又はフ  
ェニル基であることが好ましい。

20

#### 【0219】

$n$  が 2 のとき、 $M$  は、エチレン基、プロピレン基等の炭素数 1 以上 12 以下のアルキ  
レン基、テトラメチレン基等の炭素数 3 以上 12 以下のポリメチレン基、オキシプロピレ  
ンオキシ基、オキシブチルオキシ基等の炭素数 1 以上 12 以下のオキシアルキレンオキシ  
基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、 $-CO-O-A-O-CO-$ 、 $-CO-O-(CH_2CH_2O)_m-CO-$ 、又は  
 $-CO-A-CO-$  を表し、 $A$  は、炭素数 2 以上 12 以下のアルキレン基を表し、 $m$  は、1 以上 20 以下の整数を表す。これらの中でも、 $M$  が炭  
素数 1 以上 6 以下のアルキレン基、炭素数 1 以上 6 以下のポリメチレン基、又はシクロヘ  
キシレン基であることが好ましい。

30

#### 【0220】

オキシムエステル化合物として、具体的には、3 - ベンゾイロキシイミノブタン - 2 -  
オン、3 - アセトキシイミノブタン - 2 - オン、3 - プロピオニルオキシイミノブタン -  
2 - オン、2 - アセトキシイミノペンタン - 3 - オン、2 - アセトキシイミノ - 1 - フェ  
ニルプロパン - 1 - オン、2 - ベンゾイロキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン  
、3 - p - トルエンシルホニルオキシイミノブタン - 2 - オン、2 - エトキシカルボニル  
オキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等が挙げられる。

また、市販のオキシムエステル化合物として、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製  
からイルガキュア OXE - 01 (1 - (4 - フェニルチオフェニル) - 1, 2 - オクタン  
ジオン - 2 - (O - ベンゾイルオキシム))、イルガキュア OXE - 02 (1 - [9 - エ  
チル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル] - エタノン - 1  
- (O - アセチルオキシム)) の商品名で入手可能な重合開始剤も使用することができる

40

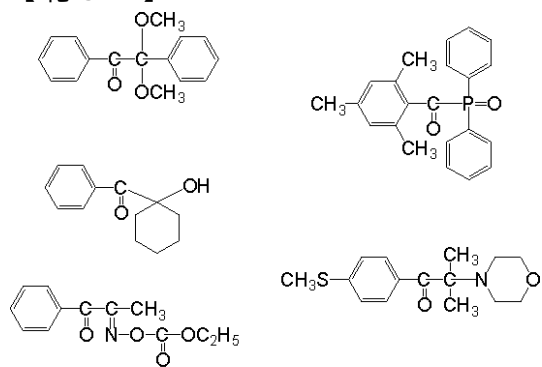
#### 【0221】

光重合開始剤の好ましい具体例としては、以下に示すものが挙げられる。

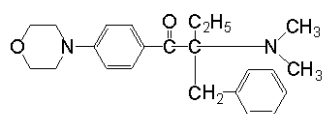
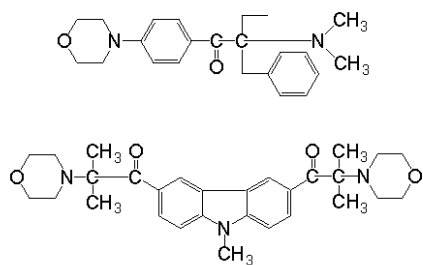
#### 【0222】



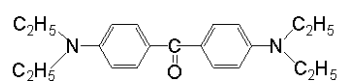
## 【化 3 1】



10

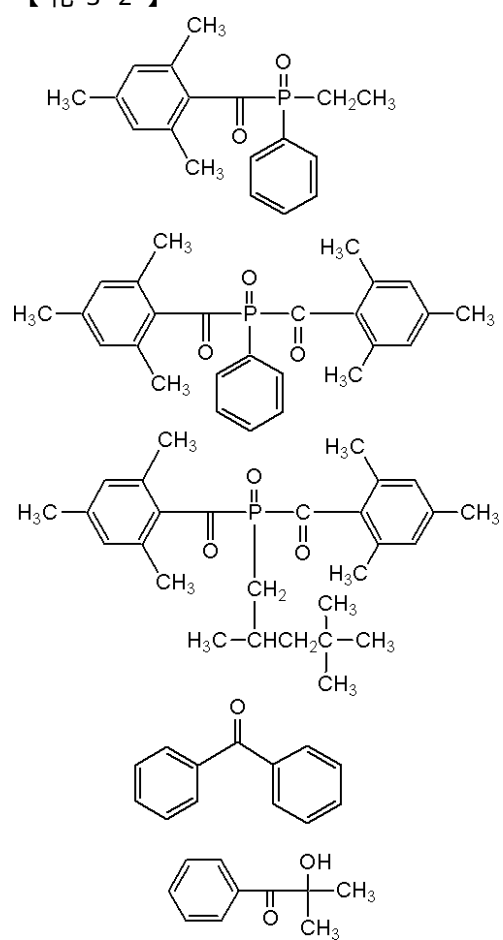


20



## 【 0 2 2 3 】

## 【化 3 2】

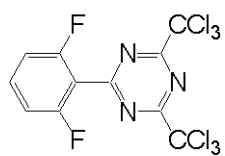
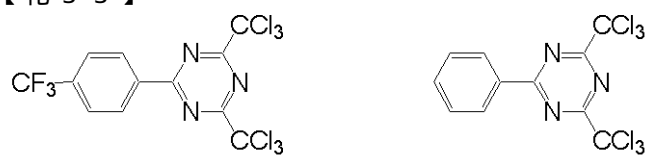


10

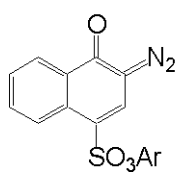
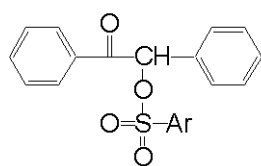
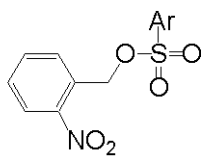
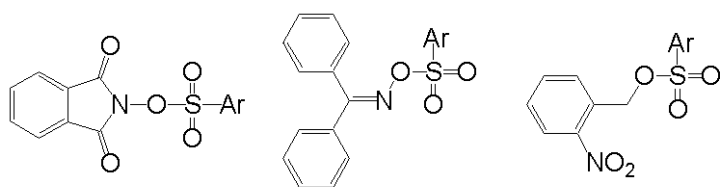
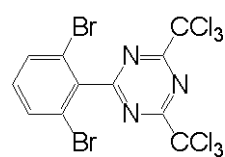
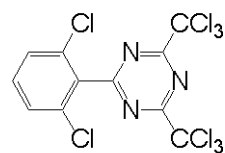
20

## 【 0 2 2 4 】

【化 3 3】



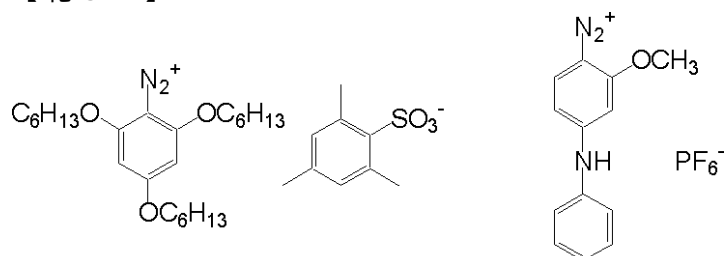
10



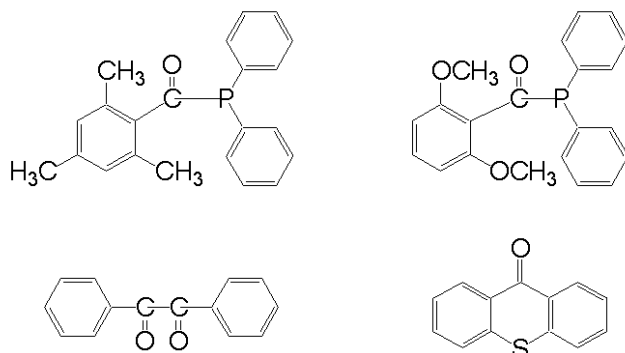
30

【 0 2 2 5 】

## 【化 3 4】



10



20

## 【0 2 2 6】

重合開始剤としての光重合開始剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

## 【0 2 2 7】

光重合開始剤の含有量は、インク組成物中に、0.1質量%～20質量%の範囲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%であることが特に好ましい。

## 【0 2 2 8】

[その他の成分]

[増感色素]

30

本発明のインク組成物には、光重合開始剤の感度を向上させる目的で、増感色素を添加してもよい。増感色素としては、以下の化合物類に属しており、かつ350nmから450nm域に吸収波長を有するものが好ましい。

## 【0 2 2 9】

増感色素としては、例えば、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）、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）、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）、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）、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）、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）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン）が挙げられる。

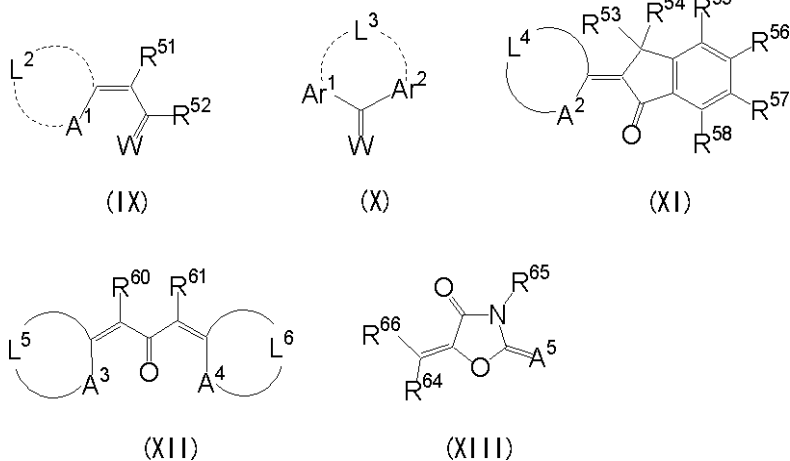
40

## 【0 2 3 0】

また、増感色素としては、下記一般式（IX）～（XIII）で表される化合物がより好ましい。

## 【0 2 3 1】

## 【化 3 5】



10

## 【0 2 3 2】

一般式 (IX) 中、A<sup>1</sup> は、硫黄原子又は -NR<sup>50</sup> - を表し、R<sup>50</sup> はアルキル基又はアリール基を表し、L<sup>2</sup> は隣接する A<sup>2</sup> 及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R<sup>51</sup>、R<sup>52</sup> はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団を表し、R<sup>51</sup>、R<sup>52</sup> は互いに結合して、色素の酸性核を形成してもよい。W は酸素原子又は硫黄原子を表す。

20

一般式 (X) 中、Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> はそれぞれ独立にアリール基を表し、-L<sup>3</sup>- による結合を介して連結している。ここで L<sup>3</sup> は -O- 又は -S- を表す。また、W は一般式 (IX) に示したものと同義である。

一般式 (XI) 中、A<sup>2</sup> は、硫黄原子又は NR<sup>59</sup> を表し、L<sup>4</sup> は隣接する A<sup>2</sup> 及び炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R<sup>53</sup>、R<sup>54</sup>、R<sup>55</sup>、R<sup>56</sup>、R<sup>57</sup> 及び R<sup>58</sup> はそれぞれ独立に一価の非金属原子団の基を表し、R<sup>59</sup> はアルキル基又はアリール基を表す。

30

## 【0 2 3 3】

一般式 (XII) 中、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup> は、それぞれ独立に -S- 又は -NR<sup>62</sup> - 又は -NR<sup>63</sup> - を表し、R<sup>62</sup>、R<sup>63</sup> はそれぞれ独立に置換若しくは非置換のアルキル基、又は、置換若しくは非置換のアリール基を表し、L<sup>5</sup>、L<sup>6</sup> はそれぞれ独立に、隣接する A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup> 及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R<sup>60</sup>、R<sup>61</sup> はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団であるか又は互いに結合して脂肪族性又は芳香族性の環を形成することができる。

一般式 (XIII) 中、R<sup>66</sup> は置換基を有してもよい芳香族環又はヘテロ環を表し、A<sup>5</sup> は酸素原子、硫黄原子又は -NR<sup>67</sup> - を表す。R<sup>64</sup>、R<sup>65</sup> 及び R<sup>67</sup> はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団を表し、R<sup>67</sup> 及び R<sup>64</sup> と、R<sup>65</sup> 及び R<sup>67</sup> とは、それぞれ互いに脂肪族性又は芳香族性の環を形成するため結合することができる。

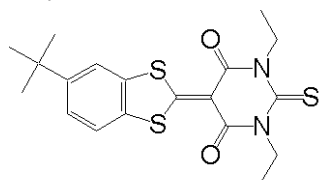
40

## 【0 2 3 4】

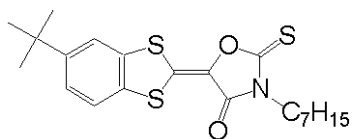
一般式 (IX) ~ (XIII) で表される化合物の好ましい具体例としては、以下に示す例示化合物 (A-1) ~ (A-24) などが挙げられる。

## 【0 2 3 5】

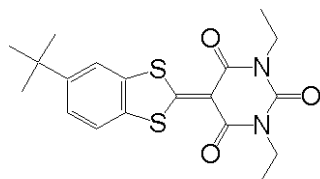
## 【化 3 6】



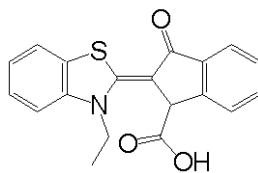
(A-1)



(A-2)

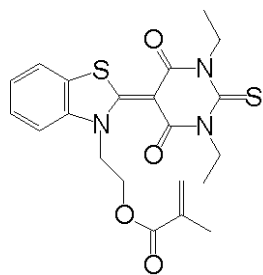


(A-3)

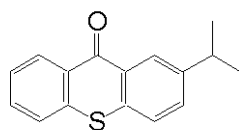


(A-4)

10

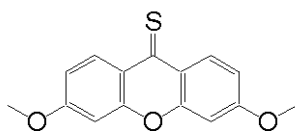


(A-5)

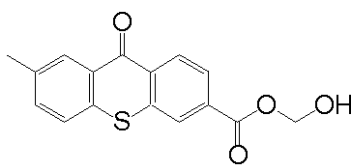


(A-6)

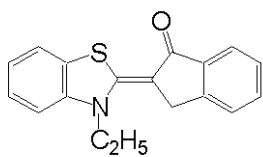
20



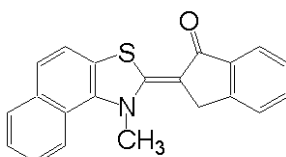
(A-7)



(A-8)



(A-9)

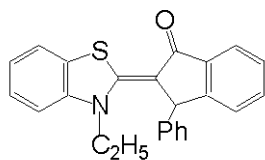


(A-10)

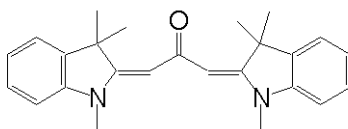
30

## 【 0 2 3 6 】

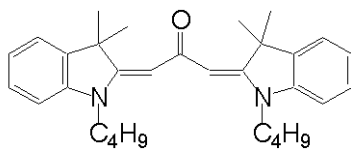
## 【化 3 7】



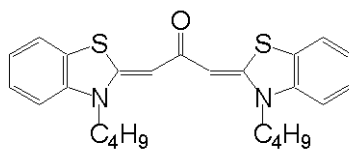
(A-11)



(A-12)

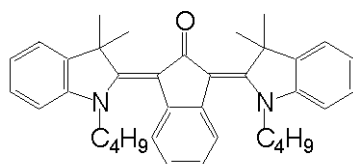


(A-13)

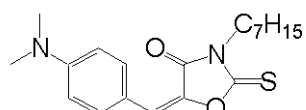


(A-14)

10

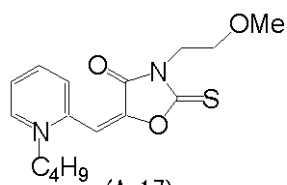


(A-15)

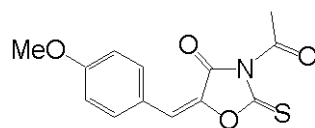


(A-16)

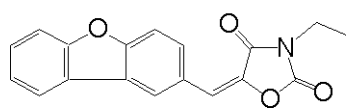
20



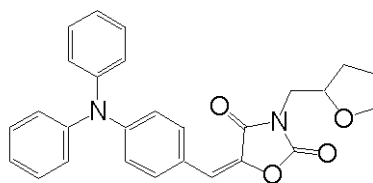
(A-17)



(A-18)



(A-19)

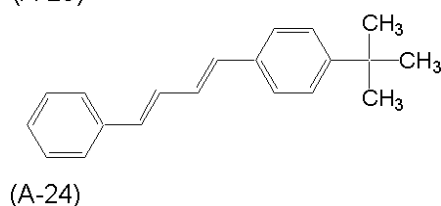
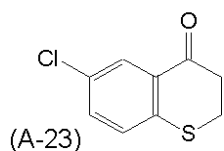
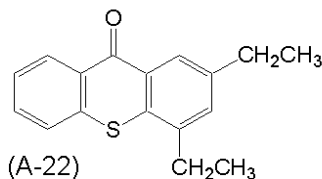
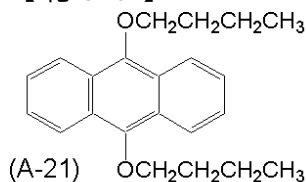


(A-20)

30

## 【 0 2 3 7 】

## 【化 3 8】



10

20

## 【0238】

## &lt; 共増感剤 &gt;

さらに、本発明のインク組成物の硬化感度を一層向上させる、あるいは酸素による重合阻害を抑制する等の作用を有する公知の化合物を共増感剤として加えてよい。

共増感剤としては、アミン類、例えば、M. R. Sander 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号に記載の化合物等が挙げられ、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。

30

## 【0239】

他の共増感剤としては、チオール及びスルフィド類、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号公報のジスルフィド化合物等が挙げられ、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、-メルカプトナフタレン等が挙げられる。

40

## 【0240】

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

## 【0241】

50



本発明のインク組成物には、顔料、特定分散剤、重合性化合物、重合開始剤の必須成分、これらとともに用いられる増感色素、増感剤に加え、目的に応じて種々の添加剤を併用することができる。例えば、得られる画像の耐候性向上、退色防止の観点から、紫外線吸収剤を用いることができる。また、インク組成物の安定性向上のため、酸化防止剤を添加することができる。以下に、本発明のインク組成物に用いる添加剤を挙げる。

#### 【0242】

本発明のインク組成物には、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤、射出物性の制御を目的とした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などの導電性塩類、被記録媒体との密着性を改良するため、極微量の有機溶剤を添加することができる。

10

#### 【0243】

本発明のインク組成物には、膜物性を調整する目的で、各種高分子化合物を添加することができる。高分子化合物としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、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、ポリビニルブチラール樹脂、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が使用できる。また、これらは2種以上併用してもかまわない。

本発明のインク組成物には、液物性の調整のためにノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤や、有機フルオロ化合物などを添加することもできる。

また、この他にも、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、ポリオレフィンやPET等の被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などを含有させることができる。

20

#### 【0244】

##### [インクジェット用インク組成物]

本発明のインク組成物の好ましい態様の一つは、インクジェット用インク組成物である。本発明のインクジェット用インク組成物は、活性エネルギー線硬化型のインク組成物として調製することができ、この場合、インク組成物を被記録媒体上に適用後、放射線を照射して硬化させるため、溶剤を含まないか、或いは、含んでも極少量であることが好ましい。これは、硬化されたインク画像中に、溶剤が残留すると、耐溶剤性の劣化、ブロッキング性の低下、硬化不良、残留する溶剤によるインク画像の経時的な物性の変化が懸念されるためである。このような観点から、分散媒として、重合性化合物を用い、なかでも、粘度が低い重合性化合物を選択することが分散適性やインク組成物のハンドリング性向上及びインクジェット吐出適性の観点から好ましい。前記顔料分散物を適用してなるインク組成物は、活性放射線により高感度で硬化するとともに、顔料の分散安定性の低下に起因する増粘や着色性の低下の懸念がないため、後述するように、粘度安定性を要求されるインクジェット記録方法に適用されるインクジェット用インクに好適に使用される。

30

#### 【0245】

本発明のインク組成物をインクジェット記録方法に用いる場合には、インク組成物の射出性を考慮し、射出時の温度でのインク粘度が30 mPa・s以下であることが好ましく、20 mPa・s以下であることがより好ましく、前記範囲になるように適宜組成比を調整し決定することが好ましい。

40

なお、25（室温）でのインク粘度は、0.5 mPa・s以上200 mPa・s以下、好ましくは1 mPa・s以上100 mPa・s以下であり、より好ましくは2 mPa・s以上50 mPa・s以下である。室温での粘度を高く設定することにより、多孔質な被記録媒体を用いた場合でも、被記録媒体中へのインク浸透を防ぎ、未硬化モノマーの低減、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でのインク粘度が200 mPa・sより大きいと、インク液のデリバリーに問題が生じる。

#### 【0246】

本発明のインク組成物をインクジェット用として用いた場合の表面張力は、好ましくは

50

20 mN/m ~ 40 mN/m、より好ましくは23 mN/m ~ 35 mN/mである。ポリオレフィン、PET、コート紙、非コート紙など様々な被記録媒体へ記録する場合、滲み及び浸透の観点から、20 mN/m以上が好ましく、濡れ性の観点から35 mN/m以下が好ましい。

#### 【0247】

このようにして調整されたインク組成物は、インクジェット記録用インクとして好適に用いられる。インク組成物をインクジェットプリンターにより被記録媒体に印字し、その後、印字されたインク組成物に放射線を照射して硬化して記録を行う。

このインクにより得られた印刷物は、画像部が紫外線などの放射線照射により硬化しており、画像部の強度に優れるため、インクによる画像形成以外にも、例えば、平版印刷版のインク受容層（画像部）の形成など、種々の用途に使用しうる。

#### 【0248】

次に、本発明のインク組成物をインクジェット用インク組成物に適用した場合に採用され得るインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置について、以下説明する。

#### 【0249】

##### - インクジェット記録方法 -

インクジェットプリンターによる記録方法においては、インク組成物を25 ~ 80の温度範囲に制御して、インク組成物の粘度を30 mPa・s以下とした後、射出することが好ましく、この方法を用いることにより高い射出安定性を実現することができる。

一般に、非水溶性インク組成物では、概して水性インクより粘度が高いため、印字時の温度変動による粘度変動幅が大きい。このインク組成物の粘度変動は、そのまま液滴サイズ、液滴射出速度に対して大きな影響を与え、これにより画質劣化を引き起こすため、印字時のインク組成物温度はできるだけ一定に保つことが必要である。インク組成物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 $\pm 1$  とすることが特に好ましい。

#### 【0250】

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には、インク組成物温度の安定化手段を備え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）からノズル射出面までの配管系、部材の全てが対象となる。

#### 【0251】

温度コントロールの方法としては、特に制約はないが、例えば、温度センサーを各配管部位に複数設け、インク組成物流量、環境温度に応じた加熱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、装置本体を外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断もしくは断熱されていることが好ましい。加熱に要するプリンター立上げ時間を短縮するため、あるいは熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行うとともに、加熱ユニット全体の熱容量を小さくすることが好ましい。

#### 【0252】

本発明のインク組成物に重合開始剤としての光重合開始剤を添加することで、活性放射線硬化型のインク組成物となる。

このようなインク組成物における活性放射線の照射条件について述べる。基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている。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、光ファ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。

#### 【0253】

また、本発明のインク組成物を用いた場合、インク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0.01～0.5秒とすることが望ましく、好ましくは0.01～0.3秒、より好ましくは0.01～0.15秒後に放射線を照射することにある。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、着弾インクが硬化前に滲むことを防止することが可能となる。

また、多孔質な被記録媒体に対しても光源の届かない深部までインク組成物が浸透する前に露光することができる為、未反応モノマーの残留を抑えられ、その結果として臭気を低減することができる。

インクジェット記録方法と本発明のインク組成物とを併せて用いることにより、大きな相乗効果をもたらすことになる。特に、25におけるインク粘度が200 mPa・s以下のインク組成物を用いると大きな効果を得ることができる。

このようなインクジェット記録方法を取ることで、表面の濡れ性が異なる様々な被記録媒体に対しても、着弾したインクのドット径を一定に保つことができ、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。明度の低いインクを重ねると、下部のインクまで照射線が到達しにくく、硬化感度の阻害、残留モノマーの増加及び臭気の発生、密着性の劣化が生じやすい。また、照射は、全色を射出してまとめて露光することが可能だが、1色毎に露光するほうが、硬化促進の観点から好ましい。

#### 【0254】

本発明に用いられるインクジェット記録装置としては、特に制限はなく、市販のインクジェット記録装置が使用できる。即ち、本発明においては、市販のインクジェット記録装置を用いて被記録媒体（印刷物）へ記録することができる。

前記好ましい射出条件によれば、本発明のインク組成物は加温、降温を繰り返すことになるが、本発明のインク組成物は、このような温度条件下で保存された場合でも、顔料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、且つ、顔料の凝集に起因する吐出性の低下も抑制されるという利点をも有する。

#### 【0255】

（被記録媒体）

本発明のインク組成物を適用しうる被記録媒体としては、特に制限はなく、通常のコート紙、コート紙などの紙類、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性樹脂材料あるいは、それをフィルム状に成形した樹脂フィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルム等が挙げられる。その他、被記録媒体材料として使用しう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、ABS、ポリアセタール、PVA、ゴム類などが挙げられる。また、金属類や、ガラス類も被記録媒体として使用可能である。

#### 【0256】

（印刷物）

本発明のインク組成物をインクジェットプリンターにより被記録媒体に印字し、その後、好ましくは、印字されたインク組成物に活性エネルギーを照射又は加熱して硬化することで、印刷物を得ることができる。本発明のインク組成物により作製された印刷物は、画像形成に用いられるインクが微細な顔料粒子を均一、且つ、安定に分散して含むため、発色性と鮮鋭度に優れた高品質な画像を有し、画像の耐候性にも優れることから、広汎な分野に適用しうる。

#### 【実施例】

#### 【0257】

以下実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例における形態に限定されるものではない。

#### 【0258】

< 特定重合体の合成 >

- モノマーM - 4の合成 -

10

20

30

40

50

9 ( 1 0 H ) アクリドン ( 和光純薬社製 ) 1 5 g、水酸化ナトリウム ( 和光純薬社製 ) 3 . 4 g をジメチルスルホキシド ( 和光純薬社製 ) 8 4 g に溶解させ、4 5 に加熱する。これに C M S - P ( クロロメチルスチレン、セイミケミカル製 ) 1 7 . 6 g を滴下し、5 0 でさらに 5 時間加熱撹拌を行う。この反応液を蒸留水 3 0 g、メタノール ( 和光純薬社製 ) 3 0 g の混合溶液に撹拌しながら注ぎ、得られた析出物を濾別、蒸留水、メタノールを同質量ずつ混合した溶液 3 0 0 g で洗浄することで、モノマー M - 4 を 1 7 . 5 g 得た。

【 0 2 5 9 】

- モノマー M - 1 7 の合成 -

1 , 8 - ナフタルイミド ( 関東化学社製 ) 3 5 5 . 0 g を N - メチルピロリドン ( 和光純薬社製 ) 1 5 0 0 m L に溶解させ、2 5 にてニトロベンゼン ( 和光純薬社製 ) 0 . 5 7 g を添加し、ここへ D B U ( ジアザビスクロウンデセン ) ( 和光純薬社製 ) 3 0 1 . 4 g を滴下した。3 0 分撹拌した後、C M S - P 4 1 2 . 1 g を滴下し、6 0 でさらに 4 時間加熱撹拌を行った。この反応液へイソプロパノール ( 和光純薬社製 ) 2 . 7 L、蒸留水 0 . 9 L を加え、5 に冷却しながら撹拌した。得られた析出物を濾別し、イソプロパノール 1 . 2 L で洗浄することで、モノマー M - 1 7 を 5 4 4 . 0 g 得た。

10

【 0 2 6 0 】

- モノマー M - 1 8 の合成 -

2 - アミノベンズイミダゾール 1 3 3 . 2 g を N - メチルピロリドン 1 , 0 0 0 m L に溶解させ、2 5 にてニトロベンゼン 0 . 2 9 g を添加した。ここへ 2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 1 5 5 . 2 g を滴下し、3 0 分撹拌した後、8 0 で 1 時間撹拌した。この反応液へメタノール 4 , 0 0 0 m L を加えて撹拌した。得られた析出物を濾別し、メタノール 1 , 2 0 0 m L で洗浄することで、モノマー M - 1 8 を 2 6 2 . 4 g 得た。

20

【 0 2 6 1 】

- 特定重合体 P - 2 の合成 -

( t e r t - ブチルアミノ ) エチルメタクリレート ( アルドリッチ社製 ) 4 . 0 g、モノマ - M - 4 2 . 0 g、重合性オリゴマー N - 1 [ 末端にメタクリロイル基を有するポリ ( メチルメタクリレート ) マクロモノマー、商品名 : A A - 6、東亜合成 ( 株 ) 製、重量平均分子量 5 3 0 0 ] 1 4 . 0 g、及びメチルエチルケトン 2 0 g を、窒素置換した三口フラスコに導入し、撹拌機 ( 新東科学 ( 株 ) : スリーワンモータ ) にて撹拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して 6 5 まで昇温した。これに、2 , 2 - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ( V - 6 5、和光純薬社製 ) を 4 0 m g 加え、6 5 にて 2 時間加熱撹拌を行った。2 時間後、さらに V - 6 5 を 4 0 m g 加え、3 時加熱撹拌した。得られた反応液をヘキサン 1 0 0 0 m L に撹拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることでグラフト共重合体 1 を得た。グラフト共重合体 1 は、例示化合物 P - 1 として前記したグラフト共重合体 ( モノマー A - 2 / モノマー M - 4 / 重合性オリゴマー N - 1 から合成した共重合体 ) である。

30

グラフト共重合体 1 の重量平均分子量 ( ポリスチレン換算 ) を G P C により測定した結果、8 4 , 5 0 0 であったことより、特定重合体 ( ポリマー ) が得られたことを確認した。

40

【 0 2 6 2 】

- 特定重合体 P - 3、P - 5、P - 9、P - 1 1、P - 1 5、P - 1 7、及び P - 2 1 の合成 -

特定重合体 P - 2 の合成に用いたモノマー及びその使用量、並びに重合開始剤量を、下記表 1 に記載したように変更した以外は、特定重合体 P - 2 と同様にして特定重合体 P - 3、P - 5、P - 9、P - 1 1、P - 1 5、P - 1 7、及び P - 2 1 を合成した。生成した特定重合体 ( ポリマー ) の G P C による重量平均分子量は表 1 の通りであった。

尚、モノマー A - 3 ( テトラメチルピペリジルメタクリレート、日立化成工業 ( 株 ) 製 )、モノマー M - 1 0 ( N - ビニルカルバゾール、アルドリッチ社製 )、重合性オリゴマ

50

ー N - 2 (末端にメタクリロイル基を有するポリ ( n - ブチルアクリレート ) マクロモノマー、商品名 : A B - 6、東亜合成 (株) 製、重量平均分子量 5 6 0 0 )、重合性オリゴマー N - 4 (末端にメタクリロイル基を有するポリ ( - カプロラク톤 ) マクロモノマー、商品名 : プラクセル F M 5、ダイセル化学 (株) 製、分子量 1 4 0 0 )、重合性オリゴマー N - 5 (末端にメタクリロイル基を有するポリ (エチレンオキシド) マクロモノマー、商品名 : プレンマー P M E - 4 0 0 0、重量平均分子量 4 0 0 0 )、重合性オリゴマー N - 6 (末端にメタクリロイル基を有するポリ (エチレンオキシド) マクロモノマー、商品名 : プレンマー A L E - 8 0 0、重量平均分子量 8 0 0 ) は、市販品をそのまま用いた。

【 0 2 6 3 】

【表 1】

特定重合体		一般式(1)で表される繰り返し単位を与えるモノマー		一般式(2)で表される繰り返し単位を与えるモノマー		重合性オリゴマー		重合開始剤	重量平均分子量
種類	組成	種類	使用量	種類	使用量	種類	使用量	使用量	
P-2	A-2/M-4/N-1共重合体	A-2	4.0g	M-4	2.0g	N-1	14.0g	80mg	86000
P-3	A-2/M-4/N-2共重合体	A-2	2.0g	M-4	2.0g	N-2	14.0g	120mg	60000
P-5	A-2/M-4/N-5共重合体	A-2	6.0g	M-4	1.0g	N-5	13.0g	80mg	106000
P-9	A-2/M-17/N-1共重合体	A-2	2.0g	M-17	4.0g	N-5	14.0g	80mg	120000
P-11	A-3/M-4/N-6共重合体	A-3	8.0g	M-4	2.0g	N-1	10.0g	160mg	53000
P-15	A-3/M-17/N-4共重合体	A-3	2.0g	M-17	4.0g	N-4	14.0g	40mg	232000
P-17	A-3/M-18/N-1共重合体	A-3	4.0g	M-18	1.0g	N-1	15.0g	80mg	98000
P-21	A-3/M-10/N-2共重合体	A-3	4.0g	M-10	2.0g	N-2	14.0g	120mg	54000

10

20

30

40

## 【0264】

- 比較重合体 1 の合成 -

3級アミノ基を有するモノマー〔(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、東京化成社製〕4.0g、前記モノマーM-4を2.0g、前記重合性オリゴマーN-1(商品名:AA-6、東亜合成(株)製)14.0g、及びメチルエチルケトン20gを

50

、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機（新東科学（株）：スリーワンモータ）にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して65℃まで昇温した。これにV-65を40mg加え、65℃にて2時間加熱攪拌を行った。2時間後、さらにV-65を40mg加え、3時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン1000mLに攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることでグラフト共重合体（比較重合体1：（N，N-ジメチルアミノ）エチルメタクリレート/モノマーM-4/重合性オリゴマーN-1の共重合体）を得た。得られた比較重合体1の重量平均分子量は10,500であった。

#### 【0265】

##### - 比較重合体2の合成 -

3級アミノ基を有するモノマー[3-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、和光純薬社製]2.0g、前記モノマーM-17を4.0g、前記重合性オリゴマーN-2（商品名：AB-6、東亜合成（株）製）を14.0g、及びメチルエチルケトン20gを、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機（新東科学（株）：スリーワンモータ）にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して65℃まで昇温した。これにV-65を40mg加え、65℃にて2時間加熱攪拌を行った。2時間後、さらにV-65を40mg加え、3時加熱攪拌した。得られた反応液をメタノール1000mLに攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることでグラフト共重合体（比較重合体2：3-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド/M-17/N-2の共重合体）を得た。得られた比較重合体2の重量平均分子量は72,300であった。

#### 【0266】

##### - 比較重合体3の合成 -

カルボキシル基を有するモノマー[メタクリル酸、和光純薬社製]4.0g、前記モノマーM-18を1.0g、前記重合性オリゴマーN-1（商品名：AA-6、東亜合成（株）製）を14.0g、及びメチルエチルケトン20gを、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機（新東科学（株）：スリーワンモータ）にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して65℃まで昇温した。これにV-65を40mg加え、65℃にて2時間加熱攪拌を行った。2時間後、さらにV-65を40mg加え、3時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン1000mLに攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることでグラフト共重合体（比較重合体2：メタクリル酸/M-17/N-1の共重合体）を得た。得られた比較重合体3の重量平均分子量は111,000であった。

#### 【0267】

##### [ 実施例1-1～1-9、比較例1-1～1-7 ]

##### - ミルベース1～16の作製 -

（b）特定重合体8.0gを、（c）重合性化合物[トリエチレングリコールジビニルエーテル、商品名：DVE-3、BASF社製]を用いた。62gに溶解させ、（a）顔料30gと共にビーズミル（モーターミルM100、アイガー社製、ビーズ：ジルコニアビーズ、直径0.65mm）を用い、周速7.1m/sで2.5時間分散を行い、実施例1-1～1-9及び比較例1-1～1-7の顔料分散物であるミルベース（濃厚顔料分散液）1～16を得た。

#### 【0268】

各ミルベースの作製に用いた特定重合体及び顔料は、下記表2に記載の通りである。

表2中、イエロー顔料PY-120は、ベンズイミダゾロン系イエロー顔料であり、クラリアント社製「Novoperm Yellow H2G」を使用した。オレンジ顔料PO-36は、ベンズイミダゾロン系オレンジ顔料であり、アルビオンカラーズ社製「KENALAKE ORANGE HPRO」を使用した。マゼンタ顔料PR-42は、キナクリドン系顔料であり、チバスペシャルティケミカル社製「Cinquacina Magenta RT-355D」を使用した。

また、比較例1-4及び1-6には、市販比較分散剤としてビッケミー社製Disperbyk-168を使用した。

#### 【0269】

## (ミルベースの評価)

得られた各ミルベースについて、下記の評価方法に従って評価した。その結果を表 2 に併せて記す。

## 【0270】

## - 粒子径 -

各ミルベースについて、光散乱回折式の粒度分布測定装置 (LA910、(株)堀場製作所製) を用いて体積基準の累積 90% 粒子径  $D_{90}$  を測定し、評価した。評価基準は以下の通りである。

## 【0271】

・PY-120 を顔料として使用したミルベースの場合

A :  $D_{90}$  が 400 nm 未満

B :  $D_{90}$  が 400 nm 以上、600 nm 未満

C :  $D_{90}$  が 600 nm 以上

## 【0272】

・PO-36 を顔料として使用したミルベースの場合

A :  $D_{90}$  が 400 nm 未満

B :  $D_{90}$  が 400 nm 以上、600 nm 未満

C :  $D_{90}$  が 600 nm 以上

## 【0273】

・PR-42 を顔料として使用したミルベースの場合

A :  $D_{90}$  が 300 nm 未満

B :  $D_{90}$  が 300 nm 以上、600 nm 未満

C :  $D_{90}$  が 600 nm 以上

## 【0274】

## - 分散後粘度増加

各ミルベースを分散後、容量 50 ml のビーカーに 25 ml 移し、室温で 1 時間静置した後ミルベースの流動性を確認した。評価基準は以下の通りである。

## 【0275】

A : ミルベースが分散直後と同様の流動性を保っていたもの

B : ミルベースが増粘しており、ビーカーを傾けてもほとんど流動しないが、攪拌すると流動性を発現するもの。

C : ミルベースが増粘しており、ビーカーを傾けても攪拌しても流動しないもの。

## 【0276】

10

20

30



【表 2】

	ミルベース番号	顔料分散剤	顔料	粒径	分散後粘度増加
実施例 1-1	ミルベース1	特定重合体P-2	PY-120	A	A
実施例 1-2	ミルベース2	特定重合体P-3	PY-120	A	A
実施例 1-3	ミルベース3	特定重合体P-9	PY-120	A	A
実施例 1-4	ミルベース4	特定重合体P-5	PY-120	A	A
実施例 1-5	ミルベース5	特定重合体P-21	PY-120	A	B
比較例 1-1	ミルベース6	比較重合体1	PY-120	A	C
比較例 1-2	ミルベース7	比較重合体2	PY-120	A	C
比較例 1-3	ミルベース8	比較重合体3	PY-120	C	C
比較例 1-4	ミルベース9	比較分散剤 Disperbyk-168	PY-120	C	A
実施例 1-6	ミルベース10	特定重合体P-2	PO-36	A	A
実施例 1-7	ミルベース11	特定重合体P-9	PO-36	A	A
比較例 1-5	ミルベース12	比較重合体1	PO-36	C	C
比較例 1-6	ミルベース13	比較分散剤 Disperbyk-168	PO-36	C	B
実施例 1-8	ミルベース14	特定重合体P-2	PR-42	A	A
実施例 1-9	ミルベース15	特定重合体P-9	PR-42	A	A
比較例 1-7	ミルベース16	比較重合体3	PR-42	C	C

10

20

## 【0277】

表2より、実施例1-1～1-9では、特定重合体を顔料分散剤として用いることにより、顔料が微細に分散された高濃度のミルベースを作製でき、しかも、その分散性安定性は高く、分散後の粘度の増加が抑えられていること分る。一方、各比較例のように、市販の顔料分散剤や比較重合体を顔料分散剤として使用した場合、分散安定性が不充分であり、顔料が充分微細にならない場合や、分散後にミルベースの粘度が上昇するという問題が生じることが分る。

## 【0278】

30

[ 実施例2-1～2-9、比較例2-1～2-7 ]

- インクジェットインク1の作製 -

(c) 重合性化合物、(d) 重合開始剤、をミルベース1に加え、穏やかに混合させた後、これをメンブランフィルターで加圧濾過し、実施例2-1のインク組成物であるインクジェットインク1を得た。なお、ミルベース1の添加量、(c) 重合性化合物及び(d) 重合開始剤の種類及び添加量を以下に示す。

## 【0279】

・ミルベース1 10g

・重合性化合物：

(1) ジプロピレングリコールジアクリレート

40

(SR508、サートマー社製)

30g

(2) 1,6-ヘキサジオールジアクリレート

(SR238、サートマー社製)

30g

(3) 2-フェノキシエチルアクリレート

(SR339、サートマー社製)

19.8g

・重合開始剤：

(1) アシルフォスフィンオキサイド化合物

(LucirintPO-L、BASF社製)

8.0g

(2) イルガキュア184 (チバスペシャルティケミカルズ社製)

2.0g

(3) ベンゾフェノン (和光純薬社製)

2.0g

50

- ・界面活性剤 BYK - 307 (ビックケミー社製) 0.1 g
- ・重合禁止剤 メトキシヒドロキノン (東京化成工業 (株) 製) 0.1 g

## 【0280】

- インクジェットインク 2 ~ 16 の作製 -

インクジェットインク 1 の作製において使用したミルベース 1 を、それぞれ前記ミルベースの作製で得たミルベース 2 ~ 16 に変更した以外は、すべてインクジェットインク 1 の作製と同様にして、実施例 2 - 2 ~ 2 - 9、比較例 2 - 1 ~ 2 - 7 のインク組成物であるインクジェットインク 2 ~ 16 を得た。

## 【0281】

(インクジェットインク 1 ~ 16 の評価)

得られたインクジェットインクについて、下記の評価方法に従って評価した。その結果を表 3 に記す。

## 【0282】

- 粘度 -

各インクジェットインクの 40 における粘度を E 型粘度計 (東機産業 (株) 製) を用いて測定した。

A : 15 mPa s 未満

B : 20 mPa s 以上、40 mPa s 未満

C : 40 mPa s 以上 (吐出上問題のあるレベル)

## 【0283】

- 粘度安定性 (分散安定性) -

各インクジェットインクを 25 で 1 ヶ月保存後、及び 60 で 1 週間保存後の分散状態を粘度により評価した。

：粘度の増加が 2 % 未満で吐出性に問題ないレベル。

：粘度の増加が 2 以上 5 % 未満で吐出性に問題ないレベル。

：粘度の増加が 5 % 以上 10 % 未満で吐出安定性が低下するレベル。

× : 粘度の増加が 10 % 以上であり吐出安定性が著しく低下するレベル。

## 【0284】

- 粒子径 -

各ミルベースについて、光散乱回折式の粒度分布測定装置 (LA910、(株)堀場製作所製) を用いて体積基準の累積 90 % 粒子径 D90 を測定し、評価した。評価基準は以下の通りである。

## 【0285】

・PY - 120 を顔料として使用したインクジェットインクの場合

A : D90 が 400 nm 未満

B : D90 が 400 nm 以上、600 nm 未満

C : D90 が 600 nm 以上

## 【0286】

・PO - 36 を顔料として使用したインクジェットインク場合

A : D90 が 400 nm 未満

B : D90 が 400 nm 以上、600 nm 未満

C : D90 が 600 nm 以上

## 【0287】

・PR - 42 を顔料として使用したインクジェットインク場合

A : D90 が 300 nm 未満

B : D90 が 300 nm 以上、600 nm 未満

C : D90 が 600 nm 以上

## 【0288】

- 硬化性 -

得られた各インクジェットインクを、ピエゾ型インクジェットヘッド (CA3 ヘッド、

10

20

30

40

50

東芝テック（株）製、印字密度 300 dpi、打滴周波数 4 kHz、ノズル数 64）を用いて、塩化ビニルフィルム上に印字してから、Deep UVランプ（ウシオ電機（株）製、SP-7）で 1000 mJ/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。

硬化性は、硬化皮膜を指で触れて、べたつきの有無を以下の評価基準で評価した。

A：べたつきがない

B：僅かにべたつきがある

C：著しくべたつく

【0289】

【表 3】

	インク名	使用した ミルベース	顔料分散剤	インク組成物の評価					
				顔料	粘度	分散安定性 (室温)	分散安定性 (60℃)	粒子径	硬化性
実施例 2-1	インクジェットインク1	ミルベース1	特定重合体P-2	PY-120	A	◎	◎	A	A
実施例 2-2	インクジェットインク2	ミルベース2	特定重合体P-3	PY-120	A	◎	◎	A	A
実施例 2-3	インクジェットインク3	ミルベース3	特定重合体P-9	PY-120	A	◎	○	B	B
実施例 2-4	インクジェットインク4	ミルベース4	特定重合体P-5	PY-120	A	◎	◎	A	A
実施例 2-5	インクジェットインク5	ミルベース5	特定重合体P-21	PY-120	A	◎	○	A	A
比較例 2-1	インクジェットインク6	ミルベース6	比較重合体1	PY-120	A	○	△	B	A
比較例 2-2	インクジェットインク7	ミルベース7	比較重合体2	PY-120	B	◎	△	B	B
比較例 2-3	インクジェットインク8	ミルベース8	比較重合体3	PY-120	C	△	×	C	B
比較例 2-4	インクジェットインク9	ミルベース9	比較分散剤 Disperbyk-168	PY-120	A	○	×	C	A
実施例 2-6	インクジェットインク10	ミルベース10	特定重合体P-2	PO-36	A	◎	◎	A	A
実施例 2-7	インクジェットインク11	ミルベース11	特定重合体P-9	PO-36	A	○	○	B	A
比較例 2-5	インクジェットインク12	ミルベース12	比較重合体1	PO-36	A	○	△	C	B
比較例 2-6	インクジェットインク13	ミルベース13	比較分散剤 Disperbyk-168	PO-36	B	△	△	C	B
実施例 2-8	インクジェットインク14	ミルベース14	特定重合体P-2	PR-42	A	◎	◎	A	A
実施例 2-9	インクジェットインク15	ミルベース15	特定重合体P-9	PR-42	A	◎	○	A	B
比較例 2-7	インクジェットインク16	ミルベース16	比較重合体3	PR-42	C	△	×	C	B

【0290】

表3より、特定重合体を顔料分散剤として用いた実施例の各インクジェットインクは、室温のみならず高温でも長期間安定に保存することが可能であった。また、粒子径も微細である。従って、実施例の各インクジェットインクは、画像の鮮明性に優れて、吐出性も良好なインクであることが推察される。一方、市販分散剤や比較重合体を顔料分散剤として使用した比較例の各インクジェットインクでは、特に高温での安定性が劣っていることが分る。従って、比較例の各インクジェットインクは、高温保存後の吐出安定性が悪化し

10

20

30

40

50

、画像にスジムラが生じるインクであることが推察される。

【 0 2 9 1 】

以上より、顔料との相互作用部位に加えて、顔料との吸着性に優れた２級アミノ基を、その基本構成有している実施例で用いた特定重合体は、顔料への吸着性に優れており、また、特定重合体がグラフト共重合体であるが故に、ポリマー鎖による立体反発作用が有効に働く構造に設計されていることから、特定重合体が有する顔料への優れた吸着作用と分散安定化作用により、有機媒体中において、顔料を非常に安定に分散することができたものと推察される。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード ( 参考 )
<b>C 0 8 F 220/30</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 F 220/34	
<b>C 0 8 F 220/56</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 F 220/30	
<b>C 0 8 F 212/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 F 220/56	
<b>C 0 8 F 290/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 F 212/14	
<b>B 0 1 F 17/52</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 F 290/12	
<b>C 0 9 B 69/10</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 F 17/52	
		C 0 9 B 69/10	

(72)発明者 早田 佑一

東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 安田 浩司

神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 4D077 AA08 AB05 AC05 BA02 BA07 DD03X DD06X DD13X DE04X DE06X  
 DE09X DE15X DE16X DE24X

4J037 AA02 AA08 AA11 AA17 AA21 AA24 AA30 CC13 CC16 CC18  
 CC30 DD24 EE28 EE43 FF15 FF23

4J039 AD03 AD10 AD12 AD17 AD20 AD21 AD23 BA02 BA13 BA15  
 BA21 BC16 BC30 BC39 BC51 BC52 BC54 BC56 BC58 BC59  
 BE01 BE22 BE26 BE27 CA01 EA04 EA42 EA44 GA24

4J100 AB07Q AL08P AL08Q AM21P BA03Q BA11Q BA12P BA12Q BA30P BA30Q  
 BC65P BC65Q BC69Q BC73Q CA04 DA01 JA07 JA09

4J127 AA03 AA05 BB021 BB101 BB221 BC021 BC151 BD061 BE11X BE111  
 BE31Y BE311 BF67X BF671 BG10Y BG101 BG17X BG17Y BG171 BG33X  
 BG331 CB052 CB151 CC032 CC082 CC231 CC291 FA13 FA53

【要約の続き】

【選択図】なし