

(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2014-40529

(P2014-40529A)

(43) 公開日 平成26年3月6日(2014.3.6)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>C09D</b>	<b>11/00</b>	<b>(2014.01)</b>	C O 9 D 11/00
<b>B41M</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 E
<b>B41J</b>	<b>2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 A
<b>C08F</b>	<b>20/36</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 J 3/04 I O 1 Y
<b>C08F</b>	<b>20/60</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F 20/36

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 64 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-183685 (P2012-183685)	(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24年8月22日 (2012.8.22)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	加納 文嘉 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
		(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

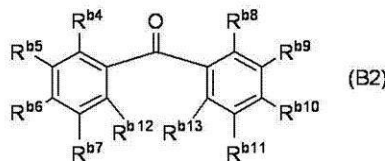
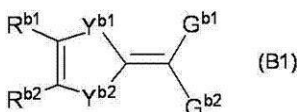
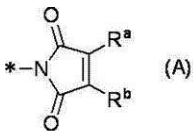
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、画像形成方法、及び印刷物

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット法により画像を記録する際の吐出性に優れ、記録した画像の耐水性、耐溶剤性および基材への密着性に優れたインク組成物を提供する。

【解決手段】 (成分a) 下記一般式(A)で表される部分構造を1分子中に2つ以上有する化合物、(成分b) 下記一般式(B1)で表される化合物及び下記一般式(B2)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物、並びに(成分c) 色材を含有するインク組成物。



【選択図】 なし

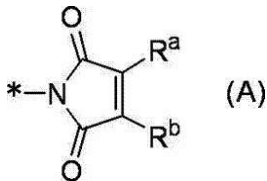
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(成分 a) 下記一般式 (A) で表される部分構造を 1 分子中に 2 つ以上有する化合物、  
 (成分 b) 下記一般式 (B1) で表される化合物及び下記一般式 (B2) で表される化合物からなる群から選ばれる化合物、並びに

(成分 c) 色材  
 を含有するインク組成物。

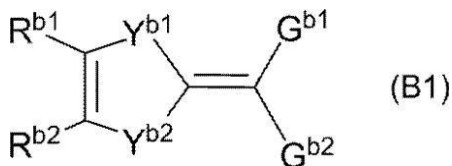
## 【化 1】



10

(一般式 (A) 中、 $R^a$  及び  $R^b$  は、各々独立に、水素原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $R^a$  及び  $R^b$  は互いに結合して 4 ~ 6 員の脂環構造を形成してもよい。\* は結合位置を表す。)

## 【化 2】

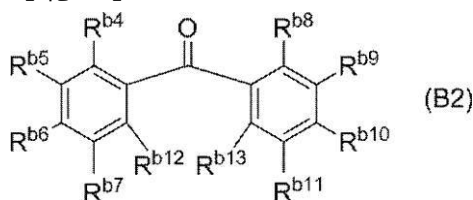


20

(一般式 (B1) 中、 $R^{b1}$  及び  $R^{b2}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、又は複素環基を表し、 $R^{b1}$  及び  $R^{b2}$  は互いに結合して環を形成してもよい。 $Y^{b1}$  及び  $Y^{b2}$  は、各々独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{b3}-$  ( $R^{b3}$  は水素原子、アルキル基、アリール基、又はアルケニル基を表す。)、 $-Se-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、及び  $-CH=CH-$  からなる群より選ばれる二価の基を表す。 $G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、アミド基、アルキルアミド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はフルオロアルキルスルホニル基を表し、 $G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  は互いに結合して環を形成してもよい。ただし、 $G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  が環を形成する場合は、形成する環中に  $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-NR^{12}-$  ( $R^{12}$  は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。)、 $-N=CR^{13}-$  ( $R^{13}$  は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。)、 $-O-$ 、及び  $-S-$  からなる群より選ばれる二価の連結基を含んでいてもよい。 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $Y^{b1}$ 、 $Y^{b2}$ 、 $G^{b1}$ 、及び  $G^{b2}$  で表される基の少なくとも 1 つの基は、置換基として重合性基を含む。)

30

## 【化 3】



40

(一般式 (B2) 中、 $R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 、 $R^{b6}$ 、 $R^{b7}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$ 、 $R^{b11}$ 、 $R^{b12}$  及び  $R^{b13}$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルスルファニル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カ

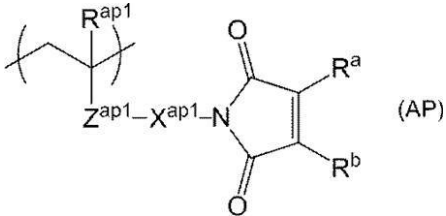
50

ルボキシル基、又はスルホ基を表す。R<sup>b 4</sup>、R<sup>b 5</sup>、R<sup>b 6</sup>、R<sup>b 7</sup>、R<sup>b 8</sup>、R<sup>b 9</sup>、R<sup>b 10</sup>、R<sup>b 11</sup>、R<sup>b 12</sup>及びR<sup>b 13</sup>から選ばれる少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよく、環を形成する場合は、形成する環中に-S-を介在していてもよい。R<sup>b 4</sup>、R<sup>b 5</sup>、R<sup>b 6</sup>、R<sup>b 7</sup>、R<sup>b 8</sup>、R<sup>b 9</sup>、R<sup>b 10</sup>、R<sup>b 11</sup>、R<sup>b 12</sup>及びR<sup>b 13</sup>で表される基の少なくとも1つの基は、置換基として重合性基を含む。)

【請求項2】

前記(成分a)が下記一般式(AP)で表される繰り返し単位を1分子中に2つ以上有する請求項1に記載のインク組成物。

【化4】



10

(一般式(AP)中、R<sup>ap1</sup>は水素原子又はメチル基を表す。Z<sup>ap1</sup>は単結合、-COO-、又は-CONR<sup>ax1</sup>-を表し、R<sup>ax1</sup>は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。X<sup>ap1</sup>は二価の有機基を表す。R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は互いに結合して4~6員の脂環構造を形成してもよい。)

20

【請求項3】

前記一般式(B1)で表される化合物、又は前記一般式(B2)で表される化合物が有する重合性基の数が1~2個である請求項1又は請求項2に記載のインク組成物。

【請求項4】

前記(成分b)のインク組成物全量に対する含有量が、0.1質量%~20質量%である請求項1~請求項3のいずれか1項に記載のインク組成物。

【請求項5】

前記(成分a)及び(成分b)の少なくとも一方が、さらに水溶性基を有し、該水溶性基が、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、およびこれらの塩、4級アンモニウム塩、窒素原子又は酸素原子を含む複素環化合物から水素原子を1個除いた残基、アミド基、カルバモイル基、アルコール性水酸基、並びにポリアルキレンオキシ構造を有する基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基である請求項1~請求項4のいずれか1項に記載のインク組成物。

30

【請求項6】

さらに、(成分d)水を含む、請求項1~請求項5のいずれか1項に記載のインク組成物。

【請求項7】

さらに、(成分e)有機溶剤を含む請求項1~請求項6のいずれか1項に記載のインク組成物。

40

【請求項8】

請求項1~請求項7のいずれか1項に記載のインク組成物を記録媒体上に付与するインク付与工程と、

前記インク組成物に活性エネルギー線を照射する照射工程と、を含む画像形成方法。

【請求項9】

前記インク付与工程が、インクジェット法により前記インク組成物を付与する工程である請求項8に記載の画像形成方法。

【請求項10】

請求項8又は請求項9に記載の画像形成方法によって記録された印画物。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インク組成物、画像形成方法、及び印画物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

画像データ信号に基づき、紙などの記録媒体に画像を形成する画像記録方法として、電子写真方式、昇華型及び溶融型熱転写方式、インクジェット方式などがある。インクジェット方式による画像の記録に用いられるインク組成物のなかでも、活性エネルギー線硬化型水性インクは、画像の印刷、記録媒体に印刷適性を付与するための前処理、印刷された画像の保護・装飾の後処理などに好適に使用でき、また、水を主成分とすることから安全性に優れ、低粘度化によって高密度インクジェット記録への適用が可能になるなど、多くの優れた特徴を有する技術である。

10

## 【0003】

活性エネルギー線硬化型水性インクの基本構成材料の一例として、水、重合性物質、放射線によってラジカルなどを発生して重合を開始させる重合開始剤及び色材（顔料あるいは染料）を挙げることができる。重合性物質および重合開始剤が水溶性である例としては、例えば特許文献1に記載されているものが挙げられ、光照射により密着性に優れた膜が得られるインクジェット記録用インク組成物が記載されている。

また、ジメチルマレイミド基を側鎖に有する繰り返し単位を含む共重合体を含むことにより、記録した画像の耐溶剤性及び基材との密着性が優れる水性インク組成物が提案されている（例えば、特許文献2参照。）

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2007-119449号公報

【特許文献2】特開2012-046569号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、特定のマレイミド構造を有する活性エネルギー線重合性物質を含むインク組成物が記載されている特許文献1は、耐水性、耐溶剤性、密着性及び吐出性について未だ改善の余地がある。

30

光重合開始剤を用いる技術である特許文献1は、添加された光重合開始剤の分解物や未反応残存物が硬化膜に残ることで膜物性や印刷物に悪影響を及ぼす懸念があるため、十分な量の光重合開始剤を使用できない場合があり、印刷された画像の耐水性、耐溶剤性、及び密着性に未だ改良の余地がある。また、インク組成物の吐出性についてもさらなる改良の余地がある。したがって、耐水性、耐溶剤性、密着性及び吐出性が良好なインク組成物が切望されている。

また、特許文献2に開示される技術でも、さらに耐水性、耐溶剤性、及び密着性の更なる改良が望まれている。

40

## 【0006】

本発明が解決しようとする課題は、上記の事情に照らし、インクジェット法により画像を記録する際の吐出性に優れ、記録した画像の耐水性、耐溶剤性及び基材との密着性に優れたインク組成物を提供することである。

また、本発明が解決しようとする課題は、該インク組成物を用いた画像形成方法、及び印画物を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

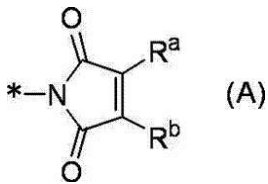
50

## 【 0 0 0 8 】

< 1 > (成分 a) 下記一般式 (A) で表される部分構造を 1 分子中に 2 つ以上有する化合物、(成分 b) 下記一般式 (B1) で表される化合物及び下記一般式 (B2) で表される化合物からなる群から選ばれる化合物、並びに (成分 c) 色材を含有するインク組成物。

## 【 0 0 0 9 】

## 【 化 1 】



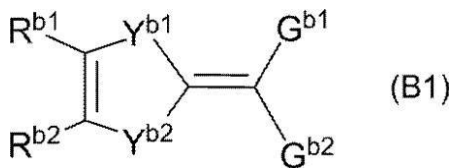
10

## 【 0 0 1 0 】

(一般式 (A) 中、 $R^a$  及び  $R^b$  は、各々独立に、水素原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $R^a$  及び  $R^b$  は互いに結合して 4 ~ 6 員の脂環構造を形成してもよい。\* は結合位置を表す。)

## 【 0 0 1 1 】

## 【 化 2 】



20

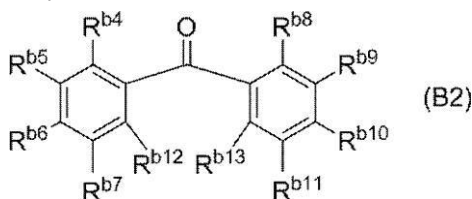
## 【 0 0 1 2 】

(一般式 (B1) 中、 $R^{b1}$  及び  $R^{b2}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、又は複素環基を表し、 $R^{b1}$  及び  $R^{b2}$  は互いに結合して環を形成してもよい。 $Y^{b1}$  及び  $Y^{b2}$  は、各々独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{b3}-$  ( $R^{b3}$  は水素原子、アルキル基、アリール基、又はアルケニル基を表す。)、 $-Se-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、及び  $-CH=CH-$  からなる群より選ばれる二価の基を表す。 $G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、アミド基、アルキルアミド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はフルオロアルキルスルホニル基を表し、 $G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  は互いに結合して環を形成してもよい。ただし、 $G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  が環を形成する場合は、形成する環中に  $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-NR^{12}-$  ( $R^{12}$  は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。)、 $-N=CR^{13}-$  ( $R^{13}$  は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。)、 $-O-$ 、及び  $-S-$  からなる群より選ばれる二価の連結基を含んでいてもよい。 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $Y^{b1}$ 、 $Y^{b2}$ 、 $G^{b1}$ 、及び  $G^{b2}$  で表される基の少なくとも 1 つの基は、置換基として重合性基を含む。)

30

## 【 0 0 1 3 】

## 【 化 3 】



40

## 【 0 0 1 4 】

(一般式 (B2) 中、 $R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 、 $R^{b6}$ 、 $R^{b7}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$ 、 $R^{b11}$ 、 $R^{b12}$  及び  $R^{b13}$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルスルファニル基、アル

50

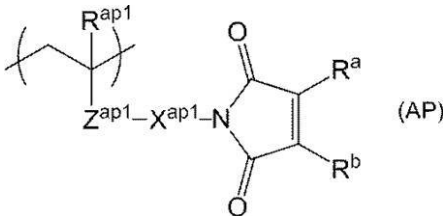
キルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルボキシル基、又はスルホ基を表す。 $R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 、 $R^{b6}$ 、 $R^{b7}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$ 、 $R^{b11}$ 、 $R^{b12}$ 及び $R^{b13}$ から選ばれる少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよく、環を形成する場合は、形成する環中に-S-を介在していてもよい。 $R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 、 $R^{b6}$ 、 $R^{b7}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$ 、 $R^{b11}$ 、 $R^{b12}$ 及び $R^{b13}$ で表される基の少なくとも1つの基は、置換基として重合性基を含む。)

## 【0015】

<2> 前記(成分a)が下記一般式(AP)で表される繰り返し単位を1分子中に2つ以上有する<1>に記載のインク組成物。

## 【0016】

## 【化4】



## 【0017】

(一般式(AP)中、 $R^{ap1}$ は水素原子又はメチル基を表す。 $Z^{ap1}$ は単結合、-COO-、又は-CONR<sup>ax1</sup>-を表し、 $R^{ax1}$ は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 $X^{ap1}$ は二価の有機基を表す。 $R^a$ 及び $R^b$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して4~6員の脂環構造を形成してもよい。)

## 【0018】

<3> 前記一般式(B1)で表される化合物、又は前記一般式(B2)で表される化合物が有する重合性基の数が1~2個である<1>又は<2>に記載のインク組成物。

## 【0019】

<4> 前記(成分b)のインク組成物全量に対する含有量が、0.1質量%~20質量%である<1>~<3>のいずれか1項に記載のインク組成物。

## 【0020】

<5> 前記(成分a)及び(成分b)の少なくとも一方が、さらに水溶性基を有し、該水溶性基が、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、およびこれらの塩、4級アンモニウム塩、窒素原子又は酸素原子を含む複素環化合物から水素原子を1個除いた残基、アミド基、カルバモイル基、アルコール性水酸基、並びにポリアルキレンオキシ構造を有する基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基である<1>~<4>のいずれか1項に記載のインク組成物。

## 【0021】

<6> さらに、(成分d)水含有する、<1>~<5>のいずれか1項に記載のインク組成物。

## 【0022】

<7> さらに、(成分e)有機溶剤含有する<1>~<6>のいずれか1項に記載のインク組成物。

## 【0023】

<8> <1>~<7>のいずれか1項に記載のインク組成物を記録媒体上に付与するインク付与工程と、前記インク組成物に活性エネルギー線を照射する照射工程と、を含む画像形成方法。

## 【0024】

<9> 前記インク付与工程が、インクジェット法により前記インク組成物を付与する工程である<8>に記載の画像形成方法。

## 【0025】

10

20

30

40

50

< 10 > < 8 > 又は < 9 > に記載の画像形成方法によって記録された印画物。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、インクジェット法により画像を記録する際の吐出性に優れ、記録した画像の耐水性、耐溶剤性及び基材との密着性に優れたインク組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、該インク組成物を用いた画像形成方法、及び印画物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0027】

インク組成物

本発明では、(成分 a) 前記一般式 (A) で表される部分構造を 1 分子中に 2 つ以上と、(成分 b) 前記一般式 (B 1) で表される化合物及び前記一般式 (B 2) で表される化合物からなる群から選ばれる化合物、並びに (成分 c) 色材を含有するインク組成物を用いることで、インクジェット法により画像を記録する際の吐出性に優れ、記録した画像の耐水性、耐溶剤性及び基材との密着性に優れたインク組成物を得ることに成功した。

【0028】

なお、本明細書において「～」とは、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

【0029】

本発明のメカニズムは明らかではないが、発明者は以下のように推察する。本発明では、マレイミド構造を有する特定の化合物、増感色素成分を有する特定の化合物、及び色材を用いることで、硬化膜を可塑化する低分子量成分の量を抑えられ、また、増感色素成分は重合性基を置換基として有しており、硬化によって重合するので、さらに低分子量成分の量を低減することができ、これらの作用によって、耐溶剤性、耐水性が向上し、増感色素等の析出性が下がることで、インク組成物中の成分がインクジェットヘッドのノズル周辺に析出しにくくなり、吐出性が向上したと考えられる。

【0030】

以下、本発明のインク組成物について詳細に説明する。

【0031】

本発明は、(成分 a) 一般式 (A) で表される部分構造を 1 分子中に 2 つ以上有する化合物、(成分 b) 一般式 (B 1) で表される化合物及び一般式 (B 2) で表される化合物からなる群から選ばれる化合物、並びに (成分 c) 色材、を含有するインク組成物である。

【0032】

以下、本発明のインク組成物における必須成分である (成分 a)、(成分 b)、及び (成分 c) について説明し、さらに、含んでもよい任意成分について説明する。

【0033】

< (成分 a) 一般式 (A) で表される部分構造を 1 分子中に 2 つ以上有する化合物 >

本発明に用いられる一般式 (A) で表される部分構造を 1 分子中に 2 つ以上有する化合物は、一般式 (A) で表される部分構造を 2 つ以上有する化合物であれば制限することなく使用できる。一般式 (A) で表される部分構造を 2 つ以上有する化合物を使用することで、インク組成物の架橋反応を進めることができる。

【0034】

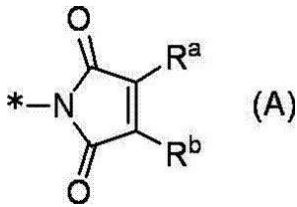
10

20

30

40

【化5】



【0035】

(一般式(A)中、 $R^a$ 及び $R^b$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して4~6員の脂環構造を形成してもよい。\*は結合位置を表す。)

10

【0036】

一般式(A)において、 $R^a$ 及び $R^b$ は置換基を有していても、置換基を有していてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

【0037】

$R^a$ 及び $R^b$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。炭素数1~4のアルキル基は直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を表す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して4~6員の脂環構造を形成してもよい。インク組成物を硬化した後の耐水性、耐溶剤性及び基材への密着性等といった、インク硬化膜の膜物性の観点から、 $R^a$ 及び $R^b$ は各々独立に、炭素数1~2のアルキル基、即ち、メチル基、又はエチル基であることが好ましく、メチル基であることが特に好ましい。また、 $R^a$ 及び $R^b$ が互いに結合して4~6員の脂環構造を形成する場合は、5~6員環であることが好ましく、6員環であることがより好ましい。

20

【0038】

(成分a)は、分子量300~2,000の低分子化合物であっても、重量平均分子量5,000以上の高分子化合物であってもよい。インク組成物を硬化した後の耐水性、耐溶剤性及び基材への密着性等の観点から、(成分a)は重量平均分子量が5,000以上の高分子化合物であることが好ましい。

【0039】

(成分a)が、分子量300~2,000の低分子化合物である場合、(成分a)の1分子中に、構造式(A)で表される部分構造は2~6個含まれていることが好ましく、2~4個含まれていることがより好ましく、2~3個含まれていることがさらに好ましく、2個含まれていることが特に好ましい。ここで、化合物中に含まれる複数の一般式(A)で表される基は、同一であっても異なっていてもよい。

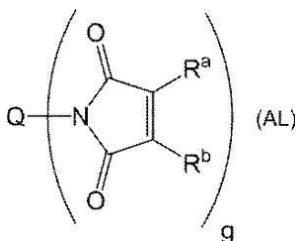
30

【0040】

(成分a)が分子量300~2,000の低分子化合物である場合、以下の一般式(AL)で表される化合物であることが好ましい。

【0041】

【化6】



【0042】

一般式(AL)中、 $R^a$ 及び $R^b$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して4~6員の脂環構造を形成してもよい。Qは

50



g 価の連結基を表す。g は 2 以上の整数を表す。

【0043】

一般式 (AL) における R<sup>a</sup> 及び R<sup>b</sup> は、既述の構造式 (A) における R<sup>a</sup> 及び R<sup>b</sup> として例示したものと (好ましい例示も含めて) 同様である。

【0044】

一般式 (AL) において、Q は g 価の連結基を表す。Q は炭化水素から g 個の水素原子が除去された残基であることが好ましい。Q が炭化水素から g 個の水素原子が除去された残基である場合、前記炭化水素中にはエーテル基、エステル基、アミノ基、アミド結合、シリルエーテル基、チオール基等が存在していてもよい。前記炭化水素の炭素数は 1 ~ 30 であることが好ましく、1 ~ 20 であることがより好ましい。前記炭化水素は芳香族炭化水素であることが好ましく、芳香族炭化水素としてはベンゼン、ナフタレン等が挙げられる。

10

【0045】

本発明のインク組成物が水を含んでいる場合、一般式 (AL) において、Q は水溶性基を有していることが好ましく、この場合、Q は水溶性基で置換された炭化水素から g 個の水素原子が除去された残基であることが好ましい。Q が水溶性基で置換された炭化水素から g 個の水素原子が除去された残基である場合、前記炭化水素中にはエーテル基、エステル基、アミノ基、アミド結合、シリルエーテル基、チオール基等が存在していてもよい。前記炭化水素の炭素数は 1 ~ 30 であることが好ましく、1 ~ 20 であることがより好ましい。前記炭化水素は芳香族炭化水素であることが好ましく、芳香族炭化水素としてはベンゼン、ナフタレン等が挙げられる。

20

また、Q が有する水溶性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、及びその金属塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩等が挙げられる。

【0046】

一般式 (AL) において、g は 2 以上の整数を表し、2 ~ 6 であることが好ましく、2 ~ 4 であることがより好ましく、2 ~ 3 であることがさらに好ましく、2 であることが特に好ましい。

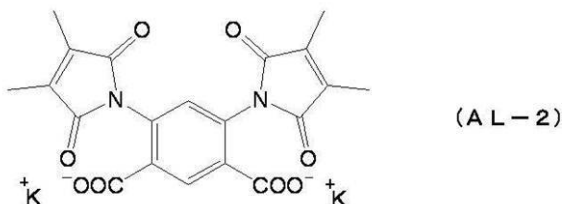
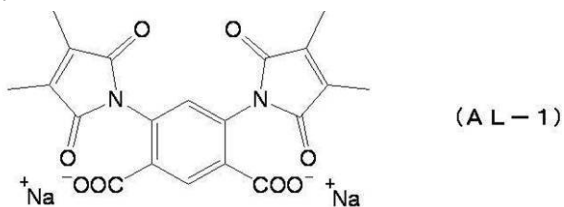
【0047】

(成分 a) が分子量 300 ~ 2,000 の低分子化合物である場合、本発明では以下の化合物 (AL-1) ~ (AL-3) を好ましく用いることができる。

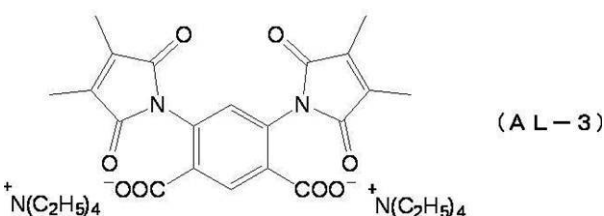
30

【0048】

【化 7】



40



50

## 【0049】

(成分 a) が、重量平均分子量 5,000 以上の高分子化合物である場合、(成分 a) の 1 分子中に、一般式 (A) で表される部分構造を 2 つ以上含有していればよく、一般式 (A) で表される部分構造の数に特に制限はないが、2 つ以上 500 以下が好ましく、10 以上 200 以下がさらに好ましい。また (成分 a) が高分子化合物である場合、構造式 (A) で表される部分構造の 2 つ以上が高分子化合物の側鎖に存在することがより好ましい。

## 【0050】

インク組成物をインクジェット法により吐出する際の吐出性等の観点から、(成分 a) が高分子化合物である場合の重量平均分子量は 5,000 ~ 200,000 であることが好ましく、7,000 ~ 100,000 であることがより好ましく、10,000 ~ 50,000 であることがさらに好ましく、10,000 ~ 40,000 であることが特に好ましい。

10

## 【0051】

なお重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ (GPC) で測定される。GPC は、例えば、HLC-8020 GPC (東ソー(株)製) を用い、カラムとして TSK gel SuperHZM-H、TSK gel SuperHZ4000、TSK gel SuperHZ200 (東ソー(株)製、4.6 mm ID x 15 cm) を、溶離液として THF (テトラヒドロフラン) を用いる。

## 【0052】

(成分 a) が、重量平均分子量 5,000 以上の高分子化合物である場合、高分子化合物の側鎖または末端に一般式 (A) で表される部分構造を有する高分子化合物であれば、高分子構造に限定はなく、ポリ(メタ)アクリレート、ポリエステル、ポリエチレンイミン、ポリスチレン等の高分子構造を使用することが好ましく、(成分 a) は、ポリ(メタ)アクリレート構造を有することがより好ましい。

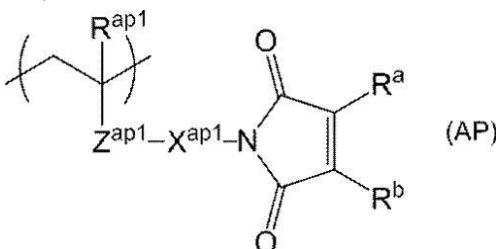
20

## 【0053】

(成分 a) が高分子化合物である場合、(成分 a) は下記一般式 (AP) で表される繰り返し単位を含む高分子化合物であることが好ましい。

## 【0054】

## 【化 8】



30

## 【0055】

一般式 (AP) 中、 $R^{ap1}$  は水素原子又はメチル基を表し、 $Z^{ap1}$  は単結合、 $-COO-$  又は  $-CONR^{ax1}-$  を表し、 $R^{ax1}$  は水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $X^{ap1}$  は二価の有機基を表し、 $R^a$  及び  $R^b$  は各々独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $R^a$  及び  $R^b$  は互いに結合して 4 ~ 6 員の脂環構造を形成してもよい。

40

## 【0056】

一般式 (AP) において、 $R^a$  及び  $R^b$  は各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $R^a$  及び  $R^b$  は互いに結合して 4 ~ 6 員の脂環構造を形成してもよい。式 (AP) における  $R^a$  及び  $R^b$  は、既述の一般式 (A) における  $R^a$  及び  $R^b$  として例示したものと (好ましい例示も含めて) 同様である。

## 【0057】

一般式 (AP) において、 $R^{ap1}$  は水素原子又はメチル基を表す。 $R^{ap1}$  はメチル

50

基であることが好ましい。

【0058】

一般式(A P)において、 $Z^{ap1}$ は単結合、 $-COO-$ 又は $-CONR^{ax1}-$ を表す。 $Z^{ap1}$ は $-COO-$ であることが好ましい。

また、 $R^{ax1}$ は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。炭素数1~4のアルキル基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基を表す。 $R^{ax1}$ は水素原子または炭素数1~2のアルキル基、即ち、メチル基、又は、エチル基であることが好ましく、水素原子であることが特に好ましい。なお、 $R^{ax1}$ は置換基を有していても、置換基を有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

10

【0059】

一般式(A P)において、 $X^{ap1}$ は二価の有機基を表す。二価の有機基としては、炭素数2~20のアルキレン基であることが好ましい。前記アルキレン基は直鎖構造であっても分岐構造であっても環状構造であってもよい。また、アルキレン基中には、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、アリーレン基が存在していてもよい。 $X^{ap1}$ がアルキレン基である場合の炭素数は2~20であることが好ましく、炭素数2~12であることがより好ましく、炭素数2~8であることがさらに好ましい。

【0060】

一般式(A P)において、 $R^a$ 及び $R^b$ は各々独立に炭素数1~2のアルキル基であり、 $R^{ap1}$ はメチル基であり、 $Z^{ap1}$ は $-COO-$ であり、 $X^{ap1}$ は炭素数2~12のアルキレン基であることが好ましい。

20

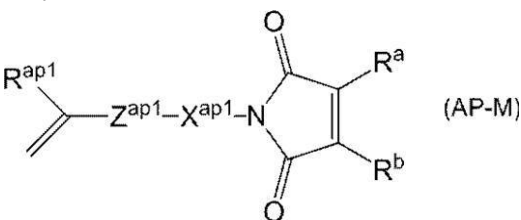
【0061】

(成分a)が上記一般式(A P)で表される構造を含む高分子化合物である場合、当該高分子化合物は下記一般式(A P-M)で表される単量体を重合して得られる高分子化合物であることが好ましい。

また、インク組成物を硬化した後の膜物性を制御する観点からその他の単量体を共重合成分に含んでいることが好ましい。

【0062】

【化9】



30

【0063】

一般式(A P-M)における $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^{ap1}$ 、 $Z^{ap1}$ 、及び $X^{ap1}$ は、既述の一般式(A P)における定義と(好ましい例示も含めて)同様である。

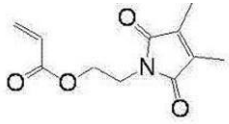
【0064】

一般式(A P-M)で表される単量体の好ましい例としては、以下の化合物(A P-M1)~(A P-M16)を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

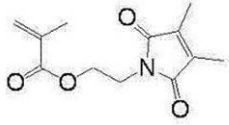
40

【0065】

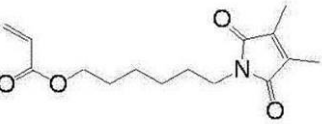
【化 1 0】



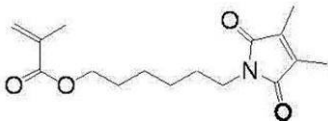
(AP-M1)



(AP-M2)



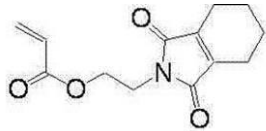
(AP-M3)



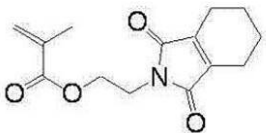
(AP-M4)

【 0 0 6 6】

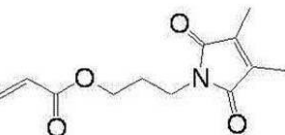
【化 1 1】



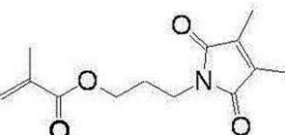
(AP-M5)



(AP-M6)



(AP-M7)



(AP-M8)

【 0 0 6 7】

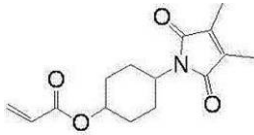
10

20

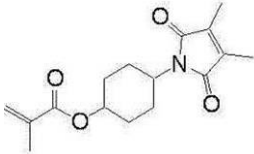
30

40

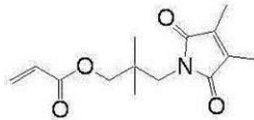
## 【化 1 2】



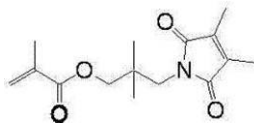
(AP-M9)



(AP-M10)



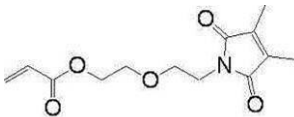
(AP-M11)



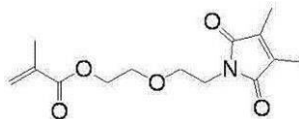
(AP-M12)

## 【 0 0 6 8】

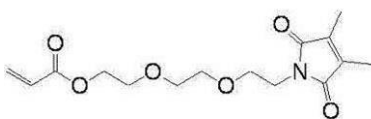
## 【化 1 3】



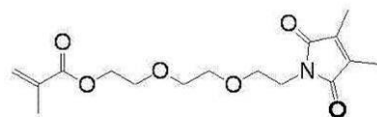
(AP-M13)



(AP-M14)



(AP-M15)



(AP-M16)

## 【 0 0 6 9】

本発明のインク組成物は(成分 d) 水を含んでいてもよく、インク組成物が水を含んでいる場合、(成分 a) 及び(成分 b) の少なくとも一方は、水溶性基を有していることが望ましい。

## 【 0 0 7 0】

(成分 a) が水溶性基を有する場合は、(成分 a) の 1 g を 30 ml 未満の水で溶解、又は、分散できることが好ましく、20 ml 未満の水で溶解、又は、分散できることがより好ましく、10 ml 未満の水で溶解、又は、分散できることが特に好ましい。(成分 a) は水溶性であることが好ましい。

## 【 0 0 7 1】

本発明の(成分 a) は水溶性基を有することが好ましく、(成分 a) における水溶性基は、(成分 a) の化合物に水溶性もしくは水分散性を持たせることが可能な基であれば限定されない。(成分 a) が有してもよい水溶性基としては、ノニオン性水溶性基でもよい

10

20

30

40

50

し、アニオン性もしくはカチオン性のようなイオン性水溶性基のいずれでもよい。

【0072】

本発明で用いられるノニオン性水溶性基としては、限定的ではないが、例えば、窒素原子又は酸素原子を含む複素環化合物から水素原子を1個除いた残基、アミド基、カルバモイル基、アルキル置換カルバモイル基、アルコール性水酸基、及びポリアルキレンオキシ構造を有する基等が挙げられ、カルバモイル基、アルキル置換カルバモイル基、アルコール性水酸基、及びポリアルキレンオキシ構造を有する基が好ましく、アルコール性水酸基、及びポリアルキレンオキシ構造を有する基が更に好ましい。

【0073】

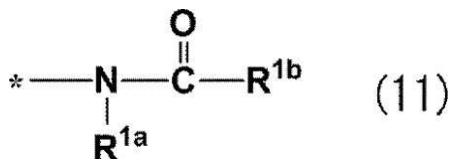
前記窒素原子又は酸素原子を含む複素環化合物としては、ブチロラクトン等のラクトン類、2-ピロリドン、エチレンウレア等の環状ウレア類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の環状エーテル類、12-クラウン-4等のクラウンエーテル類が挙げられる。

【0074】

前記アミド基としては、限定的ではないが、例えば、下記一般式(11)で表される基が好ましく挙げられる。

【0075】

【化14】



【0076】

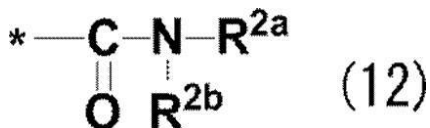
一般式(11)中、 $R^{1a}$ 及び $R^{1b}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 $R^{1a}$ 及び $R^{1b}$ は互いに結合して4~6員環を形成していてもよい。\*は結合位置を表す。

【0077】

前記アルキル置換カルバモイル基としては、カルバモイル基のNに結合する水素原子がアルキル基で置換されたモノアルキルカルバモイル基、又は、カルバモイル基のNに結合する2つの水素原子がアルキル基で置換されたジアルキルカルバモイル基が挙げられる。具体的には、下記一般式(12)で表される基が好ましく挙げられる。

【0078】

【化15】



【0079】

一般式(12)中、 $R^{2a}$ 及び $R^{2b}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 $R^{2a}$ 及び $R^{2b}$ は互いに結合して4~6員環を形成していてもよい。\*は結合位置を表す。

【0080】

前記ポリアルキレンオキシ構造を有する基としては、限定的ではないが、例えば、下記一般式(13)で表される基が好ましく挙げられる。

【0081】

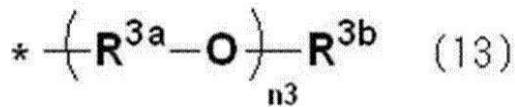
10

20

30

40

【化 16】



【0082】

一般式(13)中、 $R^{3a}$ はアルキレン基を表し、 $R^{3b}$ は水素原子又はアルキル基を表す。 $n3$ は、4~50の整数を表す。複数存在する $R^{3a}$ は各々同一であっても異なってもよい。 $*$ は結合位置を表す。

10

【0083】

本発明で用いられるイオン性水溶性基としては、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、及びこれらの塩、並びに4級アンモニウム塩からなる群から選ばれる基であることが好ましい。塩としては、金属塩やオニウム塩等が挙げられる。

イオン性水溶性基としては、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、及びこれらの塩からなる群から選ばれる基であることがより好ましく、カルボキシル基、スルホ基、及びこれらの塩からなる群から選ばれる基であることがさらに好ましく、カルボキシル基及びこの塩であることが特に好ましい。

【0084】

なお、(成分a)中の水溶性基の個数は、(成分a)が水溶性もしくは水分散性を有する限り限定的でなく、例えば1個でも複数でもよく、その数は、水溶性基の種類、分子量等に応じて適宜選択される。水溶性基が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

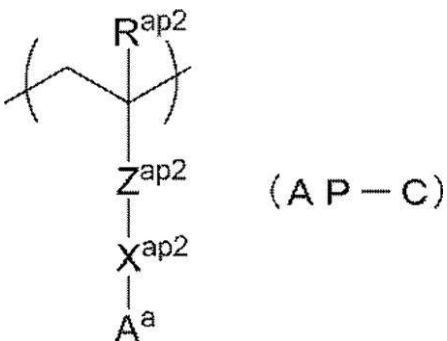
20

【0085】

(成分a)が高分子化合物である場合、当該高分子化合物は前記一般式(AP)の構造に加えて、下記一般式(AP-C)の構造を有していてもよい。

【0086】

【化 17】



30

【0087】

一般式(AP-C)において、 $R^{ap2}$ は水素原子又はメチル基を表す。 $Z^{ap2}$ は $-COO-$ 、 $-CONR^{ax2}$ または単結合を表し、 $R^{ax2}$ は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 $X^{ap2}$ は単結合、アルキレン基、アリーレン基及びアラルキレン基からなる群から選ばれる基を表す。 $A^a$ は水溶性基を表す。

40

$A^a$ で表される水溶性基としては、好ましい範囲も含めて、既述の水溶性基と同様のものを挙げることができる。

【0088】

一般式(AP-C)において、 $R^{ap2}$ は水素原子であり、 $Z^{ap2}$ は $-COO-$ であり、 $X^{ap2}$ は単結合、炭素数2~8のアルキレン基又は炭素数6~10のアリーレン基であり、 $A^a$ はカルボキシル基、又はスルホ基であることが好ましい。

【0089】

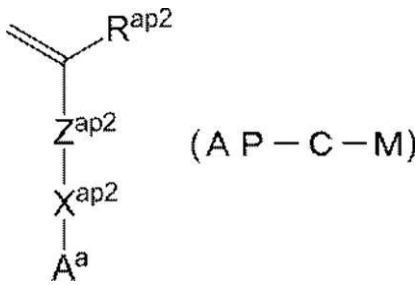
上記一般式(AP-C)で表される構造は、下記一般式(AP-C-M)で表される単

50

量体により得ることができる。

【0090】

【化18】



10

【0091】

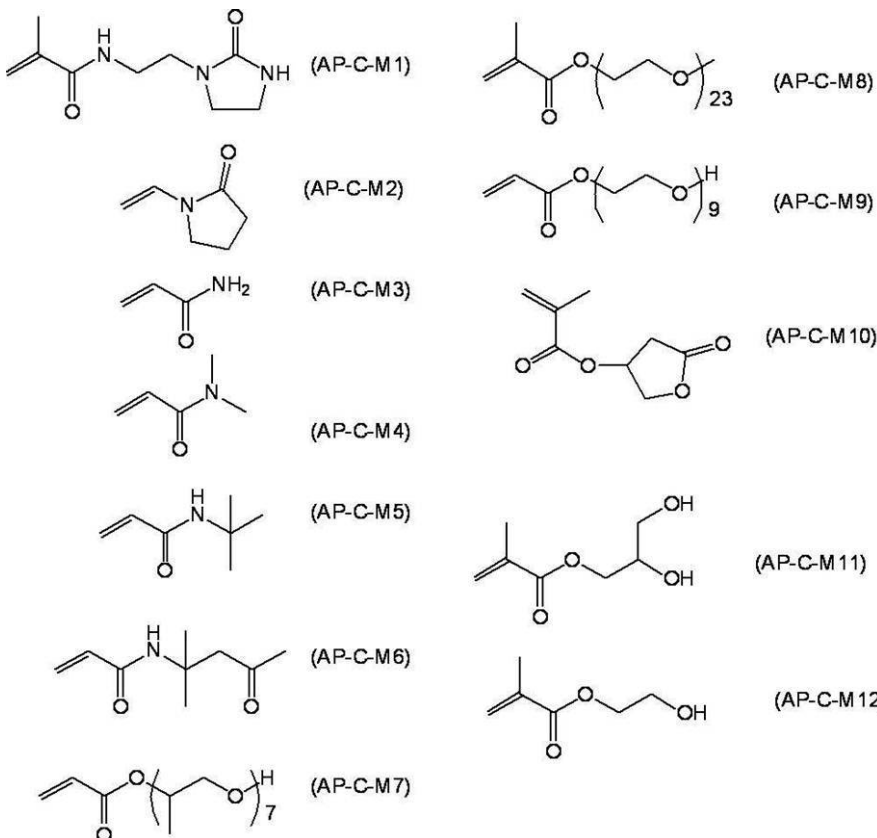
一般式 (AP-C-M) において、 $R^{ap2}$ 、 $Z^{ap2}$ 、 $X^{ap2}$ 、及び  $A^a$  は前記一般式 (AP-C) における定義と好ましい範囲も含めて同様である。

【0092】

一般式 (AP-C-M) で表される単量体の好ましい例としては、以下の化合物 (AP-C-M1) ~ (AP-C-M27) を挙げるができるが、本発明はこれらに限定されない。

【0093】

【化19】



20

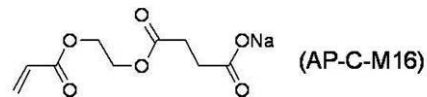
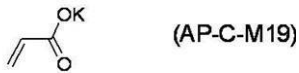
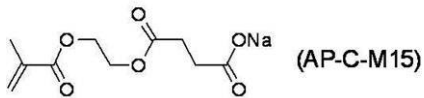
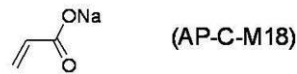
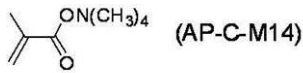
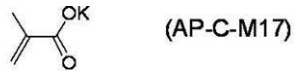
30

40

【0094】

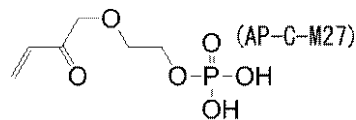
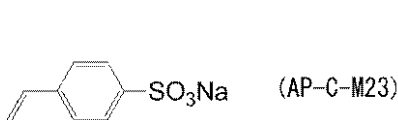
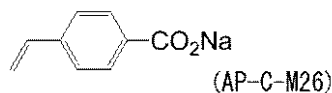
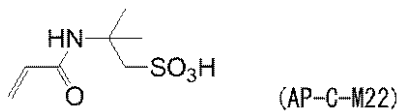
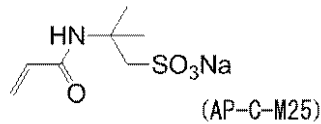
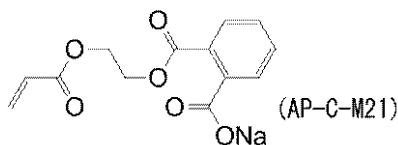
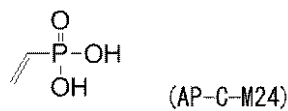
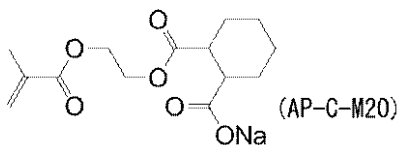


## 【化 2 0】



## 【 0 0 9 5】

## 【化 2 1】



## 【 0 0 9 6】

一般式 (AP-M) で表される単量体および一般式 (AP-C-M) に代表される構造を有する単量体と共重合し得るその他の単量体としては、スチレン、p-メトキシスチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、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、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、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、2-(2-メトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2,2,2-テトラフルオロエチル(メタ)アクリレート、1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシル(メタ)アクリレート、4-ブチルフェニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2,4,5-テトラメチルフェニル(メタ)アクリレート、4-クロロフェニル(メタ)アクリレート、フェノキシメチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジロキシブチル(メタ)アクリレート、グリシジロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ

10

20

30

40

50

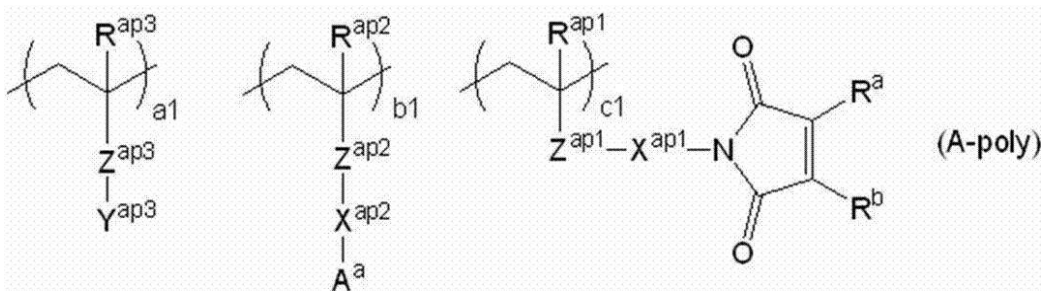
ト、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ブトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペルフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド、p-スルファモイルフェニル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。なお、上記以外の公知のモノマーを、必要に応じて使用することもできる。

【0097】

(成分a)が共重合体である場合、下記一般式(A-poly)で表される構造をしていてもよい。

【0098】

【化22】



10

20

【0099】

一般式(A-poly)中、 $R^{ap3}$ は水素原子又はメチル基を表す。 $Z^{ap3}$ は-COO-、-CONR<sup>a</sup>x<sup>3</sup>-又は単結合を表し、 $R^{ax3}$ は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 $Y^{ap3}$ は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基を表す。 $a_1$ 、 $b_1$ 及び $c_1$ は高分子化合物における共重合比を表し、 $a_1$ 、 $b_1$ 及び $c_1$ の総和は100となる。

一般式(A-poly)における $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^{ap1}$ 、 $Z^{ap1}$ 及び $X^{ap1}$ はそれぞれ、一般式(AP)における $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^{ap1}$ 、 $Z^{ap1}$ 及び $X^{ap1}$ と好ましい範囲も含めて同様である。

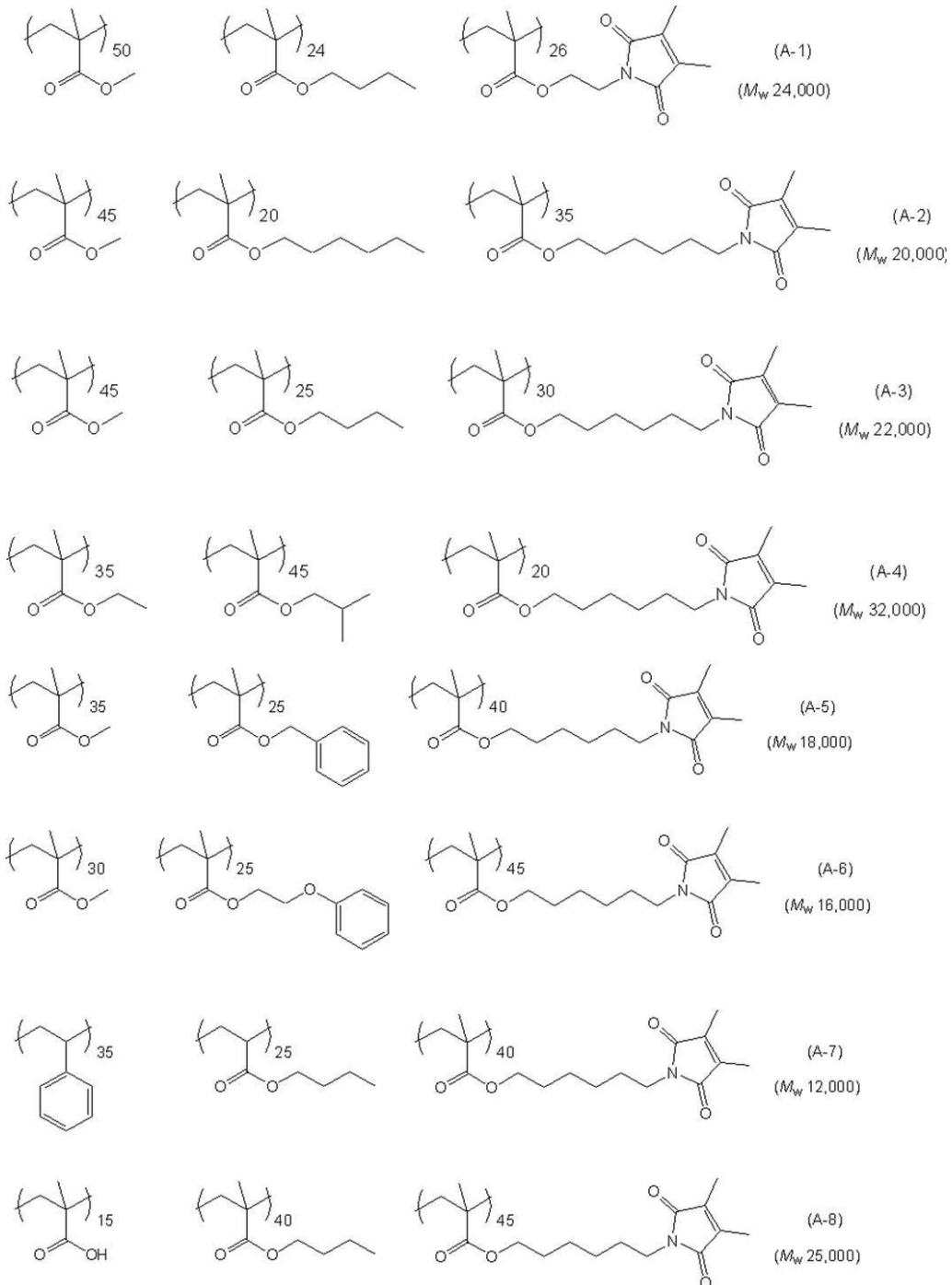
30

【0100】

(成分a)として、以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれに限定されない。

【0101】

## 【化 2 3】



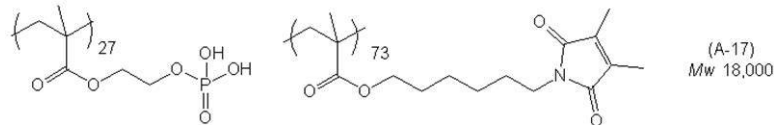
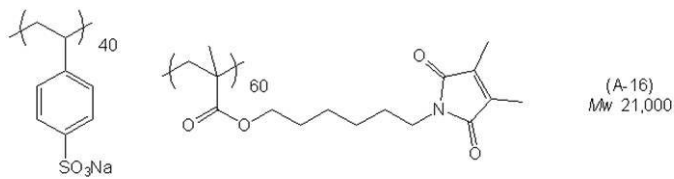
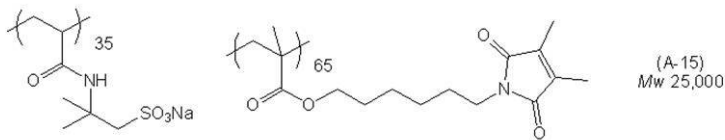
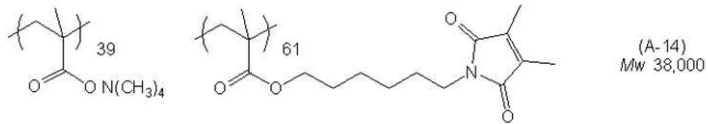
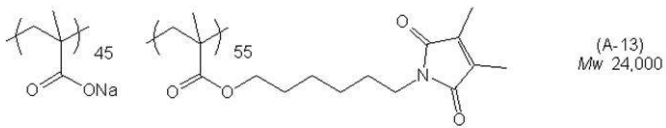
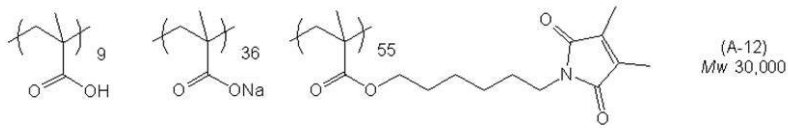
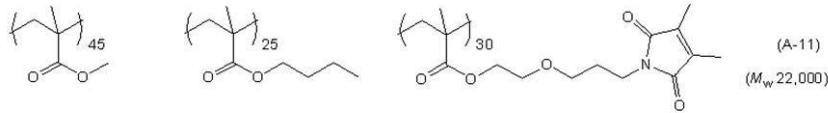
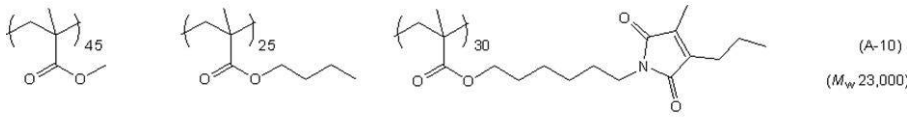
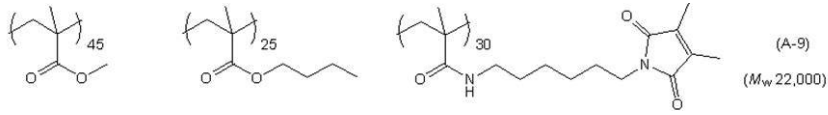
10

20

30

## 【 0 1 0 2】

【化 2 4】



【 0 1 0 3 】

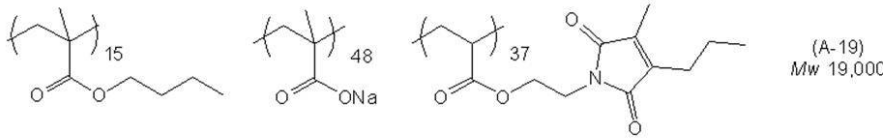
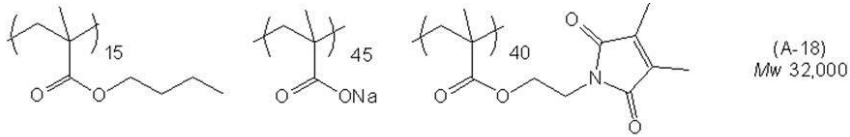
10

20

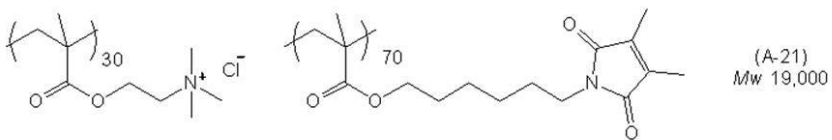
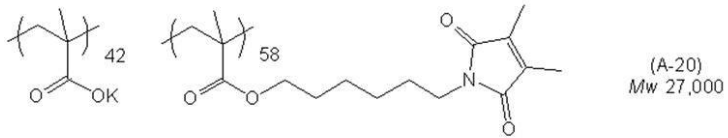
30

40

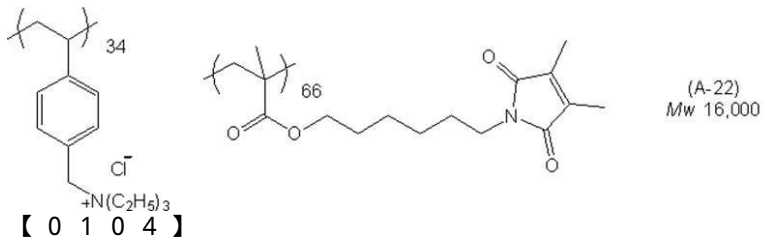
## 【化 2 5】



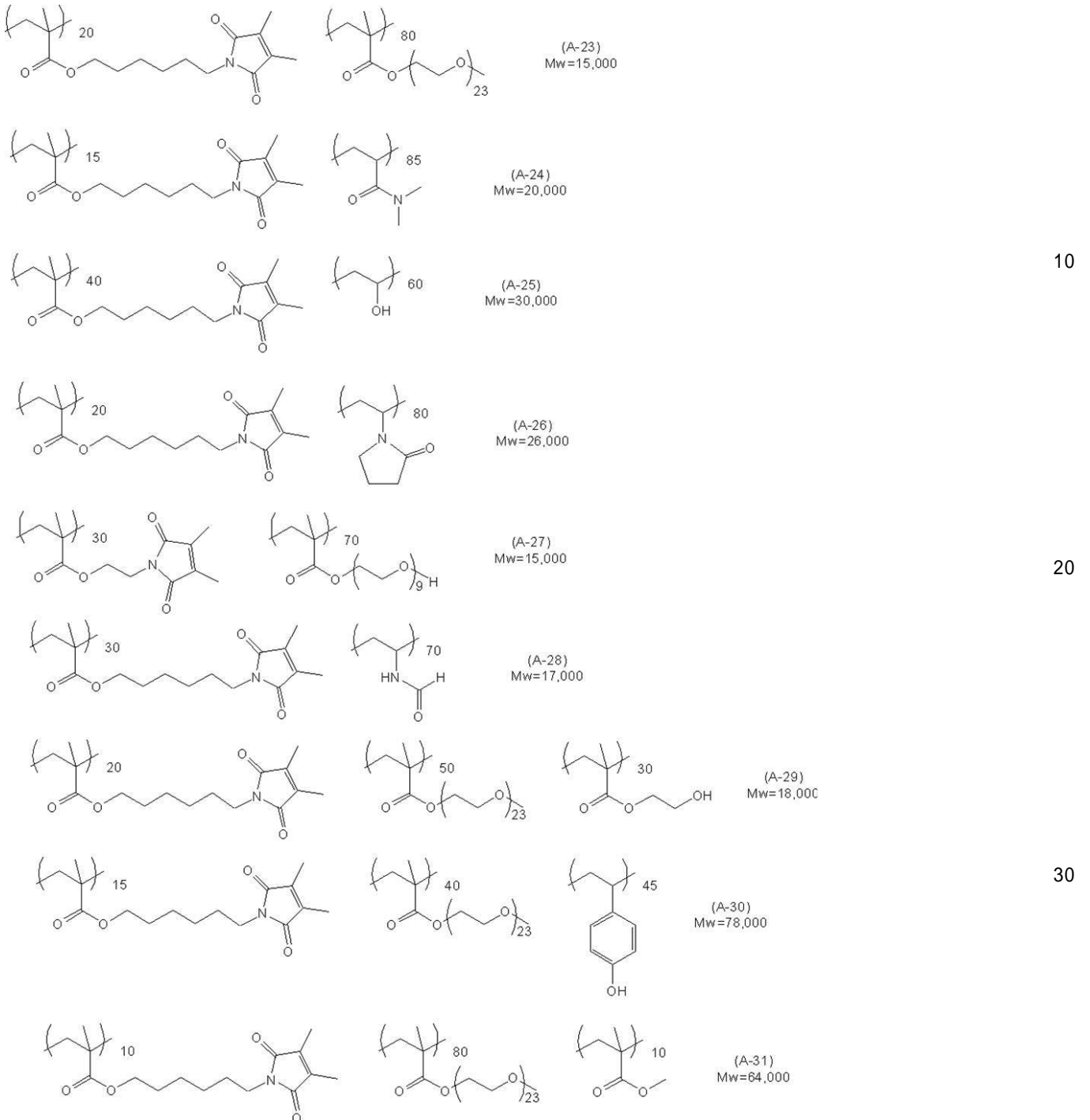
10



20



## 【化 2 6】



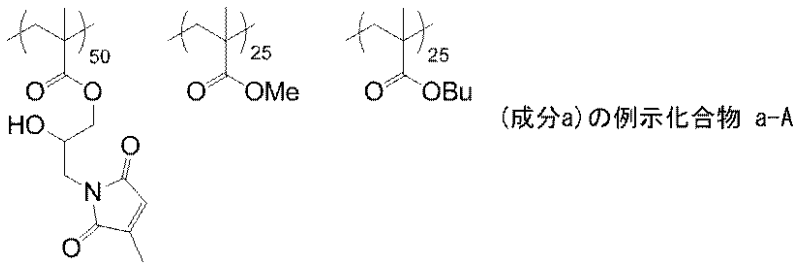
## 【0105】

さらに、下記の化合物も例示することができる。下記の例示化合物 a - A において、「Me」はメチル基を表し、「Bu」はn-ブチル基を表す。組成比は、質量基準であり、重量平均分子量は2.1万である。 40

下記化合物は、以下の合成スキームで合成することができる。下記の合成スキームで「MCPBA」はメタクロロ過安息香酸を表し、「V-601」はジメチル-2,2-アゾビス(2-メチルプロピオネート)を表す。

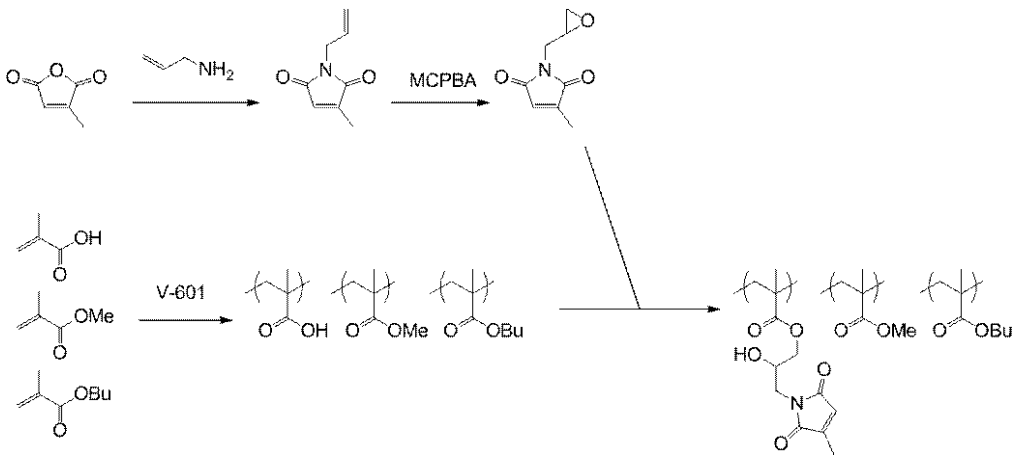
## 【0106】

【化 2 7】



【 0 1 0 7】

【化 2 8】



10

20

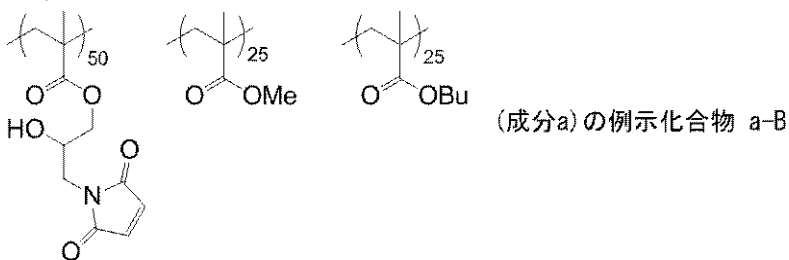
【 0 1 0 8】

また、下記の化合物も例示することができる。下記の例示化合物 a - Bにおいて、「M e」はメチル基を表し、「B u」は n - ブチル基を表す。組成比は、質量基準であり、重量平均分子量は 2 . 5 万である。

下記化合物は、以下の合成スキームで合成することができる。下記の合成スキームで「M C P B A」「V - 6 0 1」は前述の通り。

【 0 1 0 9】

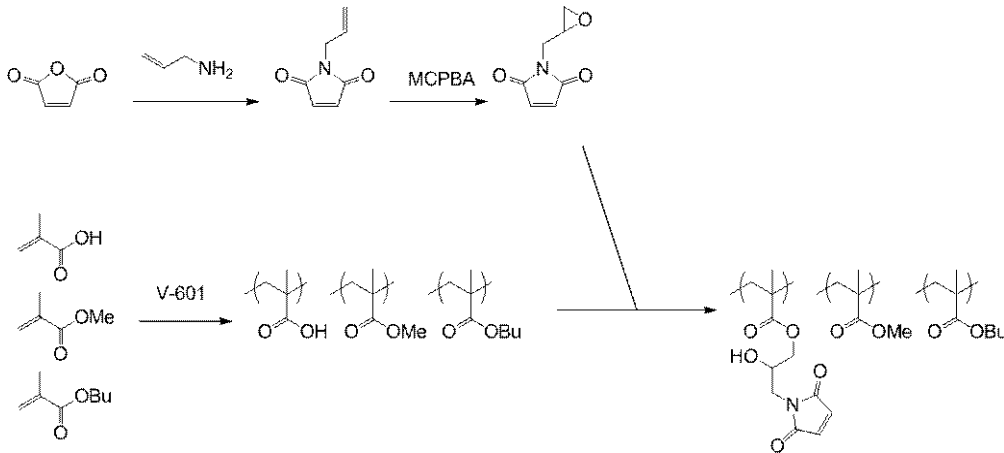
【化 2 9】



30

【 0 1 1 0】

## 【化30】



10

## 【0111】

本発明における(成分a)やその前駆体は、一般的には公知慣用の方法により製造することができる。例えば、例示化合物(AL-1)~(AL-3)のような低分子化合物は、米国特許公開公報US2009/0224203A1、Synlett 13巻2172~2176頁(2009年)、Journal of Polymer Science Part A-1 Polymer Chemistry 10巻6号1687~1699頁(1972年)等に記載の方法を参考にして製造できる。例示化合物(AP-M1)~(AP-M16)のような高分子化合物の前駆体となるアクリレート類は、特開昭52-988号公報、特開平4-251258号公報等に記載の方法を参考にして製造できる。例示化合物(AP-C-M1)~(AP-C-M27)のような高分子化合物の前駆体となる化合物は、いずれも市販の化合物、または、市販の化合物の酸性基をアルカリ金属の水酸化物等により中和したものである。例示化合物(A-1)~(A-31)のような高分子化合物は、前記の前駆体を公知の重合方法により重合し、必要に応じて酸性基をアルカリ金属の水酸化物等により中和することにより得ることができ、例えば、特開昭52-988号公報、特開昭55-154970号公報、Langmuir 18巻14号5414~5421頁(2002年)等に記載の重合方法準じた方法で製造することができる。

20

30

## 【0112】

(成分a)のインク組成物中における含有量としては、1~50質量%が好ましく、2~35質量%がより好ましく、3~30質量%がさらに好ましい。

## 【0113】

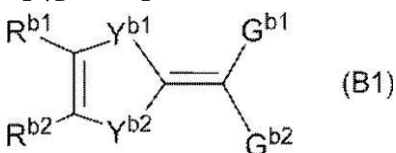
<(成分b)>

本発明のインク組成物は、(成分b)下記一般式(B1)で表される化合物及び下記一般式(B2)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む。

まず、一般式(B1)で表される化合物について詳細に説明する。

## 【0114】

## 【化31】



40

## 【0115】

一般式(B1)中、 $R^{b1}$ 及び $R^{b2}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、又は複素環基を表し、 $R^{b1}$ 及び $R^{b2}$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $Y^{b1}$ 及び $Y^{b2}$ は、各々独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{b3}-$ ( $R^{b3}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、又はアルケニル基を表す。)、 $-Se-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 及び $-CH=CH-$ からなる群より選ばれる二価の基を表す。 $G^{b1}$ 及び $G^{b2}$

50



<sup>2</sup> は、各々独立に、水素原子、シアノ基、アミド基、アルキルアミド基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はフルオロアルキルスルホニル基を表し、 $G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  は互いに結合して環を形成してもよい。ただし、 $G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  が環を形成する場合は、形成する環中に  $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-NR^{12}-$  ( $R^{12}$  は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。)、 $-N=CR^{13}-$  ( $R^{13}$  は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。)、 $-O-$  及び  $-S-$  からなる群より選ばれる二価の連結基を含んでいてもよい。 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $Y^{b1}$ 、 $Y^{b2}$ 、 $G^{b1}$ 、及び  $G^{b2}$  で表される基の少なくとも1つの基は、置換基として重合性基を含む。

10

## 【0116】

$R^{b1}$  及び  $R^{b2}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、又は複素環基を表し、 $R^{b1}$  及び  $R^{b2}$  は互いに結合して環を形成してもよい。前記アルキル基、アリール基、アルケニル基、及び複素環基は、置換基を有していても、置換基を有していなくてもよい。

$R^{b1}$  及び  $R^{b2}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアルケニル基であることが好ましく、水素原子、又はアルキル基であることがさらに好ましい。

## 【0117】

$R^{b1}$  及び  $R^{b2}$  の少なくとも一方がアルキル基である場合、炭素数1~12のアルキル基であることが好ましく、炭素数1~4のアルキル基であることがさらに好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、1,1-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

20

## 【0118】

$R^{b1}$  及び  $R^{b2}$  の少なくとも一方がアリール基である場合、炭素数6~20のアリール基であることが好ましく、炭素数6~10のアリール基であることがさらに好ましい。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、アセナフチレニル基、ピフェニル基などが挙げられる。なかでも、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが挙げられる。

30

## 【0119】

$R^{b1}$  及び  $R^{b2}$  の少なくとも一方がアルケニル基である場合、炭素数2~12のアルケニル基であることが好ましく、炭素数2~6のアルケニル基であることがさらに好ましい。アルケニル基としては、例えば、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-オクテニル基などが挙げられる。

40

## 【0120】

$R^{b1}$  及び  $R^{b2}$  の少なくとも一方が複素環基である場合、環構成原子として炭素原子以外に酸素原子、硫黄原子および窒素原子から選ばれるヘテロ原子を1ないし4個含有する5~7員の単環式非芳香族複素環基および縮合非芳香族複素環基等が挙げられる。該縮合非芳香族複素環基としては、例えば、これら5~7員の単環式非芳香族複素環基と、1ないし2個の窒素原子を含む6員環、ベンゼン環または1個の硫黄原子を含む5員環とが縮合した基等が挙げられる。非芳香族複素環基には、橋かけ環式のものも含まれる。

非芳香族複素環基の具体的な例としては、ピロリジニル(例、1-ピロリジニル、2-ピロリジニル、3-ピロリジニル)、ピペリジニル(例、ピペリジノ)、モルホリニル(例、モルホリノ)、チオモルホリニル(例、チオモルホリノ)、ピペラジニル(例、1-ピペラジニル)、ヘキサメチレンイミニル(例、ヘキサメチレンイミン-1-イル)、オ

50

キサゾリジニル（例、オキサゾリジン - 3 - イル）、チアゾリジニル（例、チアゾリジン - 3 - イル）、イミダゾリジニル（例、イミダゾリジン - 3 - イル）、オキソイミダゾリジニル（例、2 - オキソイミダゾリジン - 1 - イル）、ジオキソイミダゾリジニル（例、2, 4 - ジオキソイミダゾリジン - 3 - イル）、ジオキソオキサゾリジニル（例、2, 4 - ジオキソオキサゾリジン - 3 - イル、2, 4 - ジオキソオキサゾリジン - 5 - イル、2, 4 - ジオキソオキサゾリジン - 1 - イル）、ジオキソチアゾリジニル（例、2, 4 - ジオキソチアゾリジン - 3 - イル、2, 4 - ジオキソチアゾリジン - 5 - イル）、ジオキソイソインドリニル（例、1, 3 - ジオキソイソインドリン - 2 - イル）、オキソオキサジアゾリジニル（例、5 - オキソオキサジアゾリジン - 3 - イル）、オキソチアジアゾリジニル（例、5 - オキソチアジアゾリジン - 3 - イル）、オキソピペラジニル（例、3 - オキソピペラジン - 1 - イル）、ジオキソピペラジニル（例、2, 3 - ジオキソピペラジン - 1 - イル、2, 5 - ジオキソピペラジン - 1 - イル）、オキソジオキソリル（例、2 - オキソ - 1, 3 - ジオキソール - 4 - イル）、オキソジオキソラニル（例、2 - オキソ - 1, 3 - ジオキソラン - 4 - イル）、3 - オキソ - 1, 3 - ジヒドロ - 2 - ベンゾフラニル（例、3 - オキソ - 1, 3 - ジヒドロ - 2 - ベンゾフラン - 1 - イル）、オキソジヒドロオキサジアゾリル（例、5 - オキソ - 4, 5 - ジヒドロ - 1, 2, 4 - オキサジアゾール - 3 - イル）、オキソジヒドロピラゾリル（例、5 - オキソ - 4, 5 - ジヒドロ - 1 H - ピラゾール - 3 - イル）、4 - オキソ - 2 - チオキソ - 1, 3 - チアゾリジン - 5 - イル、4 - オキソ - 2 - チオキソ - 1, 3 - オキサゾリジン - 5 - イル、テトラヒドロピラニル（例、4 - テトラヒドロピラニル）、4 - オキソ - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 - ベンゾフラニル（例、4 - オキソ - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 - ベンゾフラン - 3 - イル）、1, 3 (2 H, 5 H) - ジオキソテトラヒドロイミダゾ [1, 5 - a] ピリジニル、1, 3 (2 H, 5 H) - ジオキソ - 10, 10 a - ジヒドロイミダゾ [1, 5 - b] イソキノリニル、アザピシクロオクチル（例、1 - アザピシクロ [2.2.2] オクタン - 2 - イル、1 - アザピシクロ [2.2.2] オクタン - 3 - イル）などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0121】

R<sup>b1</sup> 及び R<sup>b2</sup> が互いに結合して環を形成する場合は、ベンゼン環またはナフタレン環を形成することが好ましく、ベンゼン環を形成することがより好ましい。さらに、R<sup>b1</sup> 及び R<sup>b2</sup> が互いに結合して形成した環構造は置換基により置換されていてもよく、好ましい置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素等）、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、t - ブチル等の炭素数 1 ~ 12 個のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 ~ 10 個のアリール基、炭素数 3 ~ 10 個のアリル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 6 個のアルコキシ基が挙げられる。

【0122】

Y<sup>b1</sup> 及び Y<sup>b2</sup> は、各々独立に、- O -、- S -、- NR<sup>b3</sup> - (R<sup>b3</sup> は水素原子、アルキル基、アリール基又はアルケニル基を表す。)、- Se -、- C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 及び - CH = CH - からなる群より選ばれる二価の基を表す。前記アルキル基、アリール基及びアルケニル基は、置換基を有していても、置換基を有していなくてもよい。

Y<sup>b1</sup> 及び Y<sup>b2</sup> は各々独立に - O -、- S - 又は - NR<sup>b3</sup> - であることが好ましく、- S - 又は - NR<sup>b3</sup> - であることがさらに好ましく、- S - であることが特に好ましい。

【0123】

R<sup>b3</sup> がアルキル基である場合、炭素数は 1 ~ 8 であることが好ましく、1 ~ 4 であることがさらに好ましい。

R<sup>b3</sup> がアリール基である場合、炭素数は 6 ~ 10 であることが好ましく、6 であることがさらに好ましい。

R<sup>b3</sup> がアルケニル基である場合、炭素数は 2 ~ 8 であることが好ましく、2 ~ 4 であることがさらに好ましい。

R<sup>b3</sup> が有していてもよい置換基としては、カルボキシル基等が好ましい。

## 【0124】

$G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  は、各々独立に、水素原子、シアノ基、アミド基、アルキルアミド基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はフルオロアルキルスルホニル基を表し、 $G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  は互いに結合して環を形成してもよい。ただし  $G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  が環を形成する場合は、形成する環中に  $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-NR^{12}-$  ( $R^{12}$  は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。)、 $-N=CR^{13}-$  ( $R^{13}$  は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。)、 $-O-$  及び  $-S-$  からなる群より選ばれる二価の連結基を含んでいてもよい。

10

前記アミド基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基及びフルオロアルキルスルホニル基は置換基を有していても、置換基を有していなくてもよい。

$G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  は、各々独立に、アミド基、アシル基又はアルキルスルファニル基であることが好ましく、アミド基又はアルキルスルファニル基であることがさらに好ましい。

## 【0125】

$G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  の少なくとも一方がアルキルアミド基である場合、炭素数は 2 ~ 8 であることが好ましく、2 ~ 4 であることがさらに好ましい。

20

$G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  の少なくとも一方がアルコキシカルボニル基である場合、炭素数は 2 ~ 8 であることが好ましく、2 ~ 4 であることがさらに好ましい。

$G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  の少なくとも一方がアリーロキシカルボニル基である場合、炭素数は 7 ~ 15 であることが好ましく、7 ~ 11 であることがさらに好ましい。

$G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  の少なくとも一方がアシル基である場合、炭素数は 2 ~ 8 であることが好ましく、2 ~ 4 であることがさらに好ましい。

$G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  の少なくとも一方がアリールカルボニル基である場合、炭素数は 7 ~ 15 であることが好ましく、7 ~ 11 であることがさらに好ましい。

$G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  の少なくとも一方がアルキルスルファニル基である場合、炭素数は 1 ~ 8 であることが好ましく、1 ~ 4 であることがさらに好ましい。

30

$G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  の少なくとも一方がアリールスルファニル基である場合、炭素数は 6 ~ 14 であることが好ましく、6 ~ 10 であることがさらに好ましい。

$G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  の少なくとも一方がアルキルスルホニル基である場合、炭素数は 1 ~ 8 であることが好ましく、1 ~ 4 であることがさらに好ましい。

$G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  の少なくとも一方がアリールスルホニル基である場合、炭素数は 6 ~ 14 であることが好ましく、6 ~ 10 であることがさらに好ましい。

$G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  の少なくとも一方がフルオロアルキルスルホニル基である場合、炭素数は 1 ~ 8 であることが好ましく、1 ~ 4 であることがさらに好ましい。

## 【0126】

$R^{12}$  がアルキル基である場合、炭素数は 1 ~ 8 であることが好ましく、1 ~ 4 であることがさらに好ましい。 $R^{12}$  がアリール基である場合、炭素数は 6 ~ 14 であることが好ましく、6 ~ 10 であることがさらに好ましい。前記  $R^{12}$  におけるアルキル基及びアリール基は置換基を有していても有していなくてもよい。

40

$R^{13}$  がアルキル基である場合、炭素数は 1 ~ 8 であることが好ましく、1 ~ 4 であることがさらに好ましい。 $R^{13}$  がアリール基である場合、炭素数は 6 ~ 14 であることが好ましく、6 ~ 10 であることがさらに好ましい。前記  $R^{13}$  におけるアルキル基及びアリール基は置換基を有していても有していなくてもよい。

## 【0127】

$G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  が互いに結合して環を形成する場合の環としては、通常メロシアン色素で酸性核として用いられるもので、例えば以下のものを挙げることができる。

50

## 【 0 1 2 8 】

( 1 ) 1 , 3 - ジカルボニル核、例えば 1 , 3 - インダンジオン、 1 , 3 - シクロヘキサ  
ンジオン、 5 , 5 - ジメチル - 1 , 3 - シクロヘキサンジオン、 1 , 3 - ジオキサン - 4  
, 6 - ジオン、

( 2 ) ピラゾリノン核、例えば 3 - メチル - 1 - フェニル - 2 - ピラゾリン - 5 - オン、  
1 - フェニル - 2 - ピラゾリン - 5 - オン、 1 - ( 2 - ベンゾチアゾリン ) - 3 - メチル  
- 2 - ピラゾリン - 5 - オン、

( 3 ) イソオキサゾリノン核、例えば 3 - フェニル - 2 - イソオキサゾリン - 5 - オン、  
3 - メチル - 2 - イソオキサゾリン - 5 - オン等、

( 4 ) オキシインドール核、例えば 1 - アルキル - 2 , 3 - ジヒドロ - 2 - オキシイン  
ドール、

( 5 ) 2 , 4 , 6 - トリケトヘキサヒドロピリミジン核、例えばバルビツル酸又は 2 - チ  
オバルビツル酸及びその誘導体。かかる誘導体としては、 1 - メチル、 1 - エチル等の 1  
- アルキル体、 1 , 3 - ジエチル、 1 , 3 - ジブチル等の 1 , 3 - ジアルキル体、 1 , 3  
- ジフェニル、 1 , 3 - ジ ( p - クロロフェニル )、 1 , 3 - ジ ( p - エトキシカルボ  
ニルフェニル ) 等の 1 , 3 - ジアリアル体、 1 - エチル - 3 - フェニル等の 1 - アルキル -  
3 - アリアル体の他に、 1 - アリル - 3 - カルボキシペンチル、 1 , 3 - ビス ( カルボキ  
ルペンチル )、 1 - カルボキシルプロピル - 3 - フェニル、 1 - カルボキシプロピル - 3 -  
( 4 - ヒドロキシフェニル )、 1 - カルボキシフェニル - 3 - フェニル、 1 , 3 - ビス ( 20  
カルボキシフェニル )、 1 - アリル - 3 - { 2 - ( N - フェニルスルフェモイル ) エチル  
}、 1 - エチル - 3 - { 2 - ( N - ベンゾイルスルファモイル ) エチル }、 1 , 3 - ビス  
( ヒドロキシフェニル )、 1 - アリル - 3 - { 2 - ( ベンゼンスルホニルアミノスルホ  
ニル ) エチル } など 1 位及び / 又は 3 位に官能基を有するもの、

( 6 ) 2 - チオ - 2 , 4 - チアゾリジンジオン核、例えばローダニン及びその誘導体。か  
かる誘導体としては 3 - エチルローダニン、 3 - アリルローダニン等の 3 - アルキルロー  
ダニン、 3 - フェニルスーダニン等の 3 - アリ - ルローダニン、 3 - カルボキシメチルロー  
ダニン、 3 - カルボキシエチルローダニン等の 3 - カルボキシアルキルローダニン、 3  
- カルボキシフェニルローダニン等の 3 - カルボキシアリアルローダニン等が挙げられる  
。

( 7 ) 2 - チオ - 2 , 4 - オキサゾリジンジオン ( 2 - チオ - 2 , 4 - ( 3 H , 5 H ) -  
オキサゾールジオン ) 核、例えば 2 - エチル - 2 - チオ - 2 , 4 - オキサゾリジンジオン  
、

( 8 ) チアナフテノン核、例えば 3 ( 2 H ) - チアナフテノン及び 3 ( 2 H ) - チアナフ  
テノン - 1 , 1 - ジオキサイド、

( 9 ) 2 - チオ - 2 , 5 - チアゾリジンジオン核、例えば 3 - エチル - 2 - チオ - 2 , 5  
- チアゾリジンジオン、

( 1 0 ) 2 , 4 - チアゾリジンジオン核、例えば 2 , 4 - チアゾリジンジオン、 3 - エチ  
ル - 2 , 4 - チアゾリジンジオン、 3 - フェニル - 2 , 4 - チアゾリジンジオン、

## 【 0 1 2 9 】

( 1 1 ) チアゾリジノン核、例えば 4 - チアゾリジノン、 3 - エチル - 4 - チアゾリジ  
ノン、

( 1 2 ) 4 - チアゾリノン核、例えば 2 - エチルメルカプト - 5 - チアゾリン - 4 - オン  
、 2 - アルキルフェニルアミノ - 5 - チアゾリン - 4 - オン、

( 1 3 ) 2 - イミノ - 2 - オキサゾリン - 4 - オン ( 凝ヒダントイン ) 核、

( 1 4 ) 2 , 4 - イミダゾリジンジオン ( ヒダントイン ) 核、例えば、 2 , 4 - イミダ  
ゾリジンジオン、 3 - エチル - 2 , 4 - イミダゾリジンジオン、

( 1 5 ) 2 - チオ - 2 , 4 - イミダゾリジンジオン ( 2 - チオヒダントイン ) 核、例えば  
2 - チオ - 2 , 4 - イミダゾリジンジオン、 3 - エチル - 2 - チオ - 2 , 4 - イミダ  
ゾリジンジオン、

( 1 6 ) 2 - イミダゾリン - 5 - オン核、例えば 2 - n - プロピル - メルカプト - 2 - イ

10

20

30

40

50

ミダゾリン - 5 - オン、

( 17 ) フラン - 5 - オン、

( 18 ) 4 - ヒドロキシ - 2 ( 1 H ) - キノリノン核もしくは 4 - ヒドロキシ - 2 ( 1 H ) - ピリジノン核、例えば N - メチル - 4 - ヒドロキシ - 2 ( 1 H ) - キノリノン、N - n - プチル - 4 - ヒドロキシ - 2 ( 1 H ) - キノリノン、N - メチル - 4 - ヒドロキシ - 2 ( 1 H ) - ピリジノン、

( 19 ) 置換もしくは非置換の 4 - ヒドロキシ - 2 H - ピラン - 2 - オン、4 - ヒドロキシクマリン、

( 20 ) 置換もしくは非置換のチオインドキシル、例えば 5 - メチルチオインドキシル。

【 0 1 3 0 】

これらの酸性核として用いられるものの中でも、( 1 ) 1, 3 - ジカルボニル核、( 2 ) ピラゾリノン核、( 5 ) 2, 4, 6 - トリケトヘキサヒドロピリミジン核、( 6 ) 2 - チオ - 2, 4 - チアゾリジンジオン核、( 7 ) 2 - チオ - 2, 4 - オキサゾリジンジオン ( 2 - チオ - 2, 4 - ( 3 H, 5 H ) - オキサゾールジオン ) 核が好ましく、バルビツル酸又は 2 - チオバルビツル酸及びその誘導体に代表される ( 5 ) 2, 4, 6 - トリケトヘキサヒドロピリミジン核が特に好ましい。

【 0 1 3 1 】

一般式 ( B 1 ) 中、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $Y^{b1}$ 、 $Y^{b2}$ 、 $G^{b1}$ 、及び  $G^{b2}$  で表される基の少なくとも 1 つの基は、置換基として重合性基を含む。

前記重合性基としては、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、スチリル基、ビニル基、ビニルエーテル基、及びアリル基が挙げられる。これらのうち好ましくは、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、及びスチリル基であり、より好ましくはアクリレート基、及びアクリルアミド基であり、特に好ましくはアクリルアミド基である。

前記重合性基は、直接  $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $Y^{b1}$ 、 $Y^{b2}$ 、 $G^{b1}$ 、及び  $G^{b2}$  で表される基に結合してもよく、また連結基を介して結合してもよい。前記連結基としては、単結合、カルボニル基、エーテル基、エステル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 6 のポリオキシアルキレン基、炭素数 1 ~ 6 のポリアルキレンアミン基である。前記連結基としては、これらの連結基を 2 種以上含んでもよい。また、連結基はさらにヒドロキシル基、アルキル基等の置換基を有していてもよい。

【 0 1 3 2 】

一般式 ( B 1 ) で表される化合物に含まれる重合性基の数としては、1 ~ 4 個が好ましく、更に好ましくは 1 ~ 2 である。重合性基の数が 1 ~ 2 であると、これより重合性基の数が多の場合に比べて重合性基 1 個あたりの分子量が大きくなり、一般式 ( A ) で表されるジメチルマレイミドへの増感効果がより顕著であるので好ましい。

一般式 ( B 1 ) で表される化合物においては、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$  で表される基の少なくともいづれかが、置換基として重合性基を含むことが好ましい。

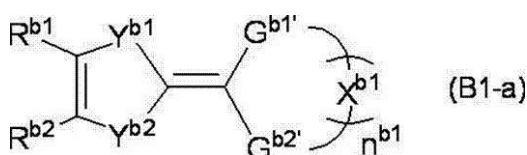
【 0 1 3 3 】

前記一般式 ( B 1 ) で表される化合物における  $G^{b1}$  及び  $G^{b2}$  が互いに結合して環を形成する場合、一般式 ( B 1 ) は下記一般式 ( B 1 - a ) の構造となる。

前記 ( 成分 b ) は、一般式 ( B 1 - a ) で表される化合物であることが好ましい。

【 0 1 3 4 】

【 化 3 2 】



【 0 1 3 5 】

一般式 ( B 1 - a ) 中、 $G^{b1'}$  及び  $G^{b2'}$  はそれぞれ、前記  $G^{b1}$  及び前記  $G^{b2}$  より水素原子を一つ除いた残基であり、 $X^{b1}$  は単結合、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$

10

20

30

40

50

、 $-NR^{12}-$  ( $R^{12}$  は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。)、 $-N=CR^{13}-$  ( $R^{13}$  は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。)、 $-O-$  又は  $-S-$  であり、複数存在する  $X^{b1}$  は同一であっても異なってもよく、 $n^{b1}$  は 1 以上の整数である。

$R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $Y^{b1}$  及び  $Y^{b2}$  はそれぞれ、前記一般式 (B1) における  $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $Y^{b1}$  及び  $Y^{b2}$  と同様である。

【0136】

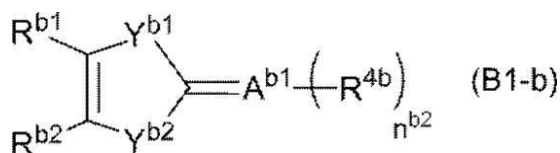
$n^{b1}$  は 1 以上の整数であり、1~4 の整数であることが好ましく、1~2 の整数であることがさらに好ましい。

【0137】

前記一般式 (B1) で表される化合物は、下記一般式 (B1-b) で表される化合物であることも好ましい。

【0138】

【化33】



【0139】

一般式 (B1-b) 中、 $A^{b1}$  は炭化水素環を有する化合物又は複素環を有する化合物から水素原子を  $(2 + n^{b2})$  個除いた残基であり、 $R^{4b}$  は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 $R^{4b}$  が複数存在する場合、 $R^{4b}$  は同一であっても互いに異なってもよい。 $n^{b2}$  は 0 以上の整数である。ただし、一般式 (B1-b) における  $A^{b1}$  と 5 員環とを連結する二重結合は、 $A^{b1}$  中の炭素原子において結合している。

$R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $Y^{b1}$ 、 $Y^{b2}$ 、 $A^{b1}$ 、及び  $R^{4b}$  で表される基の少なくとも 1 つの基は、置換基として重合性基を含む。

【0140】

前記  $A^{b1}$  における炭化水素環を有する化合物は、炭化水素環を有していればよく、単環の炭化水素環を有する化合物、炭化水素環と炭化水素環が縮環した化合物、複素環と炭化水素環が縮環した化合物等が挙げられる。

前記  $A^{b1}$  における複素環を有する化合物は、複素環を有していればよく、単環の複素環を有する化合物、炭化水素環と複素環が縮環した化合物、複素環と複素環が縮環した化合物等が挙げられる。

前記炭化水素環を有する化合物又は複素環を有する化合物の具体例としては、前述した通常メロシアニン色素で酸性核として用いられる化合物が挙げられる。

【0141】

前記  $R^{4b}$  がアルキル基である場合の炭素数は 1~8 が好ましく、1~4 であることがさらに好ましい。

前記  $R^{4b}$  がアリール基である場合の炭素数は 6~14 が好ましく、6~10 であることがさらに好ましい。

前記  $R^{4b}$  におけるアルキル基及びアリール基は置換基を有していなくてもよい。

【0142】

$n^{b2}$  は 0 以上の整数であり、0~4 の整数であることが好ましく、0~2 の整数であることがさらに好ましい。

【0143】

前記一般式 (B1) で表される化合物は、下記一般式 (B1-c) で表される化合物であることがさらに好ましい。

【0144】

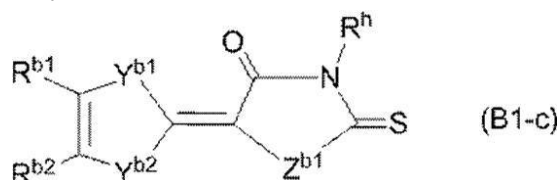
10

20

30

40

## 【化 3 4】



## 【0145】

一般式 (B1-c) 中、 $Z^{b1}$  は  $-CONR^i-$ 、 $-NR^i-$ 、 $-O-$ 、又は  $-S-$  を表し、 $R^i$  は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 $R^h$  は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $Y^{b1}$  及び  $Y^{b2}$  はそれぞれ、前記一般式 (B1) における  $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $Y^{b1}$  及び  $Y^{b2}$  と同様のものを表す。

10

## 【0146】

前記  $R^i$  がアルキル基である場合の炭素数は 1 ~ 8 が好ましく、2 ~ 4 であることがさらに好ましい。

前記  $R^i$  がアリール基である場合の炭素数は 6 ~ 14 が好ましく、6 ~ 10 であることがさらに好ましい。

前記  $R^i$  におけるアルキル基及びアリール基は置換基を有していても有していなくてもよい。

## 【0147】

前記  $R^h$  がアルキル基である場合の炭素数は 1 ~ 8 が好ましく、2 ~ 4 であることがさらに好ましい。

前記  $R^h$  がアリール基である場合の炭素数は 6 ~ 14 が好ましく、6 ~ 10 であることがさらに好ましい。

前記  $R^h$  におけるアルキル基及びアリール基は置換基を有していても有していなくてもよい。

20

## 【0148】

一般式 (B1) で表わされる化合物は、公知の方法を用いて合成することができる。例えばティー・エッチ・ジェームズ著「ザ・セオリー・オブ・フォトグラフィック・プロセス」〔T.H.James 編 “The Theory of Photographic Process” 第4版、Macmillan Co., New York (1977)〕、エフ・エム・ハマー著「ザ シアニンダイズ アンド リレイティド コムパウンズ」〔F.M.Hamer 著 “The Cyanine Dyes and Related Compounds” John Wiley & Sons Co., New York (1964)〕及び特開昭 61 - 203443 号明細書等を参考にし合成することができる。

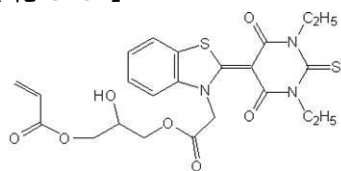
30

## 【0149】

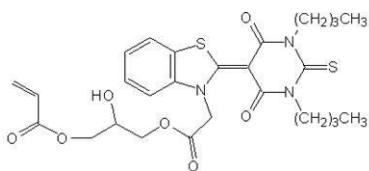
本発明で用いることのできる一般式 (B1) で表わされる化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

## 【0150】

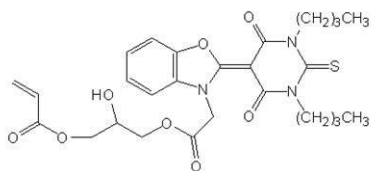
【化 3 5】



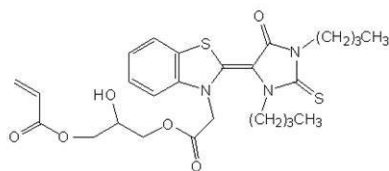
(BP-M1)



(BP-M2)

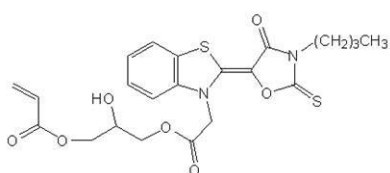


(BP-M3)

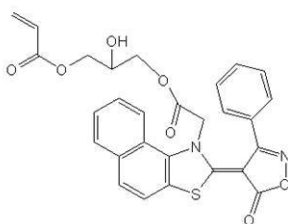


(BP-M4)

10

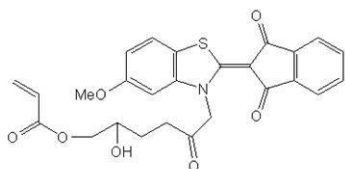


(BP-M5)

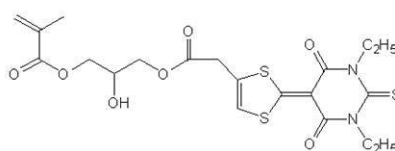


(BP-M6)

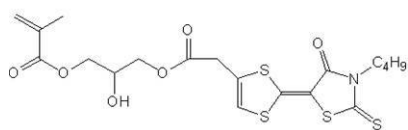
20



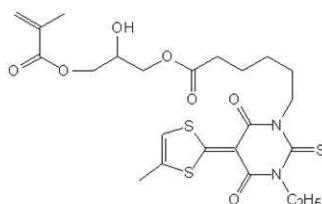
(BP-M7)



(BP-M8)



(BP-M9)

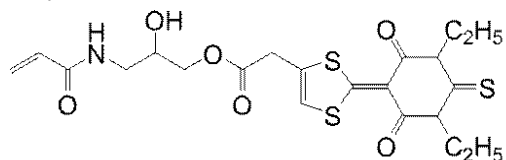


(BP-M10)

30

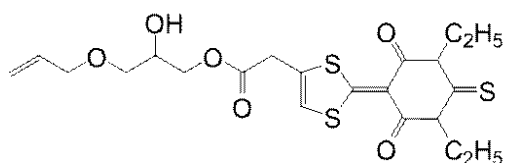
【 0 1 5 1 】

【化 3 6】



BP-M11

40



BP-M12

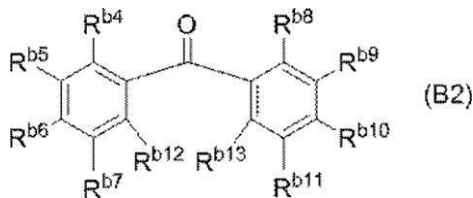
【 0 1 5 2 】

次に、一般式 ( B 2 ) で表される化合物について詳細に説明する。

【 0 1 5 3 】



## 【化 3 7】



## 【 0 1 5 4】

一般式 ( B 2 ) 中、 $R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 、 $R^{b6}$ 、 $R^{b7}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$ 、 $R^{b11}$ 、 $R^{b12}$  及び  $R^{b13}$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルスルファニル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルボキシル基、又はスルホ基を表す。 $R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 、 $R^{b6}$ 、 $R^{b7}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$ 、 $R^{b11}$ 、 $R^{b12}$  及び  $R^{b13}$  から選ばれる少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。ただし環中に - S - を介在していてもよい。 $R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 、 $R^{b6}$ 、 $R^{b7}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$ 、 $R^{b11}$ 、 $R^{b12}$  及び  $R^{b13}$  で表される基の少なくとも1つの基は、置換基として重合性基を含む。

10

## 【 0 1 5 5】

$R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 、 $R^{b6}$ 、 $R^{b7}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$  及び  $R^{b11}$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、水酸基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はカルボキシル基であることが好ましく、水素原子、アルキル基、アリール基、水酸基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はカルボキシル基であることがより好ましく、水素原子、水酸基、アルコキシカルボニル基、又はカルボキシル基であることが最も好ましい。

20

$R^{b12}$  及び  $R^{b13}$  は水素原子、又は - S - を介して互いに結合して環を形成していることが好ましい。

## 【 0 1 5 6】

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。フッ素原子又は塩素原子であることが好ましい。

前記アルキル基は、炭素数 1 ~ 8 の直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基であることが好ましい。前記アルキル基は置換基を有していても有していなくてもよい。

30

前記アリール基は、炭素数 6 ~ 10 のアリール基であることが好ましい。前記アリール基は、置換基を有していても有していなくてもよい。

前記アルキルスルファニル基は、炭素数 1 ~ 8 のアルキルスルファニル基であることが好ましい。前記アルキルスルファニル基は置換基を有していても有していなくてもよい。前記アルキルアミノ基は、炭素数 1 ~ 8 のアルキルアミノ基であることが好ましい。前記アルキルアミノ基は、置換基を有していても有していなくてもよい。

前記アルコキシ基は、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基であることが好ましい。前記アルコキシ基は置換基を有していても有していなくてもよい。

前記アルコキシカルボニル基は、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシカルボニル基であることが好ましい。前記アルコキシカルボニル基は、置換基を有していても有していなくてもよい。

40

前記アシルオキシ基は、炭素数 1 ~ 8 のアシルオキシ基であることが好ましい。前記アシルオキシ基は、置換基を有していても有していなくてもよい。

前記アシル基は、炭素数 1 ~ 8 のアシル基であることが好ましい。前記アシル基は、置換基を有していても有していなくてもよい。

## 【 0 1 5 7】

$R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 、 $R^{b6}$ 、 $R^{b7}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$ 、 $R^{b11}$ 、 $R^{b12}$  及び  $R^{b13}$  で表される基の少なくとも1つの基は、置換基として重合性基を含む。

前記重合性基としては、前記一般式 ( B 1 ) の項で述べた重合性基が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

50

また、前記重合性基は直接  $R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 、 $R^{b6}$ 、 $R^{b7}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$ 、 $R^{b11}$ 、 $R^{b12}$  及び  $R^{b13}$  で表される基に結合してもよいし、連結基を介して結合してもよい。前記連結基としては、前記一般式 (B1) の項で述べた連結基が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

一般式 (B2) で表される化合物に含まれる重合性基の数としては、1~4個が好ましく、更に好ましくは1~2である。重合性基の数が1~2であると、これより重合性基の数が多い場合に比べて重合性基1個あたりの分子量が大きくなり、一般式 (A) で表されるジメチルマレイミドへの増感効果がより顕著であるので好ましい。

【0158】

一般式 (B2) で表される化合物においては、 $R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 、 $R^{b6}$ 、 $R^{b7}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$ 、 $R^{b11}$ 、 $R^{b12}$  及び  $R^{b13}$  から選ばれる少なくとも2つが互いに結合して環を形成し、かつ、形成する環中に -S- を介在している場合、重合性基の位置としては発生するラジカル種に対して、距離が近くて反応性が高いという観点で、 $R^{b5}$ 、又は  $R^{b9}$  が好ましく、 $R^{b5}$  と  $R^{b9}$  とが共に重合性基を有していることが特に好ましい。

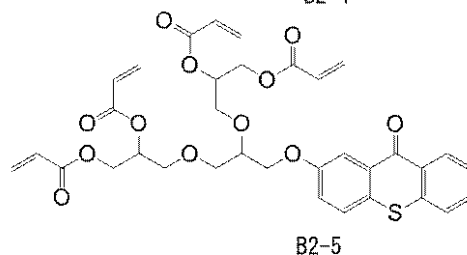
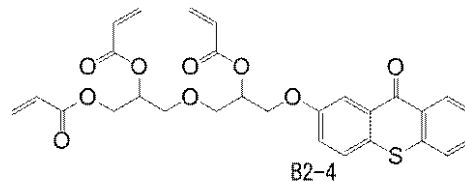
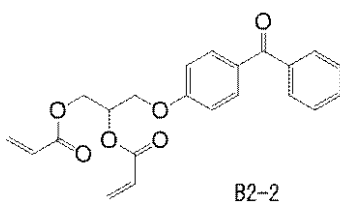
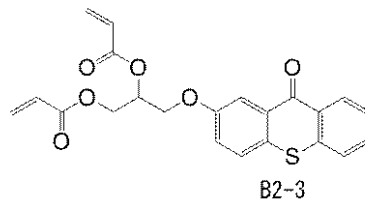
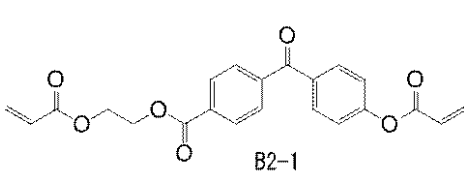
また、 $R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 、 $R^{b6}$ 、 $R^{b7}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$ 、 $R^{b11}$ 、 $R^{b12}$  及び  $R^{b13}$  から選ばれる少なくとも2つが互いに結合して環を形成しない場合は、 $R^{b5}$ 、 $R^{b6}$ 、 $R^{b7}$ 、 $R^{b9}$ 、 $R^{b10}$ 、 $R^{b11}$  に重合性基を有することが好ましい。また、 $R^{b4}$ 、 $R^{b8}$ 、 $R^{b12}$  及び  $R^{b13}$  に重合性基を有する場合は、発生するラジカルとの反応性の観点から、一元素以上を間に挟んでフェニル基と結合していることが好ましい。

【0159】

本発明で用いることのできる一般式 (B2) で表わされる化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【0160】

【化38】

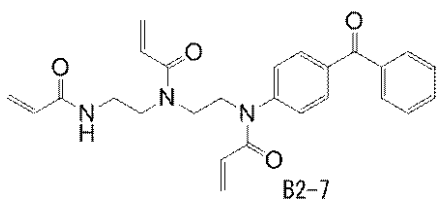
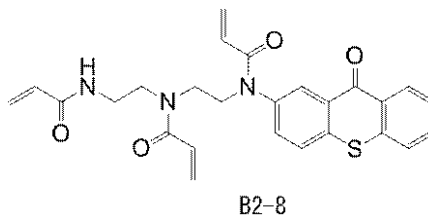
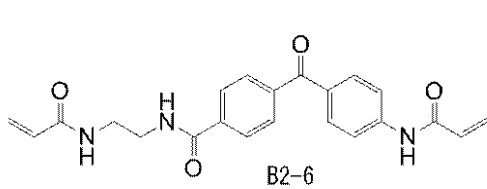


30

40

【0161】

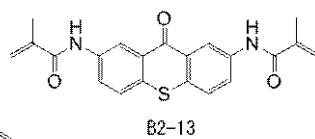
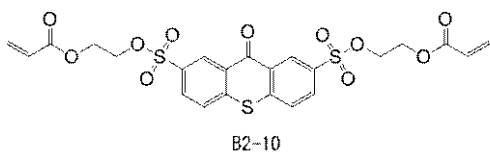
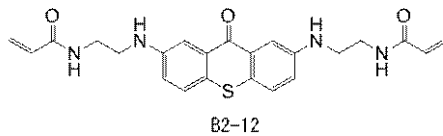
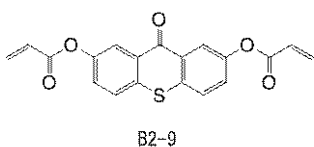
【化39】



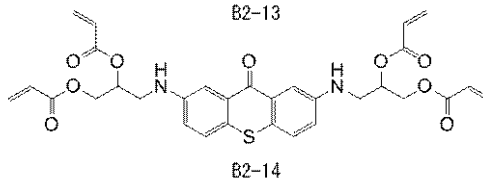
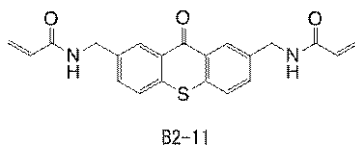
10

【0162】

【化40】

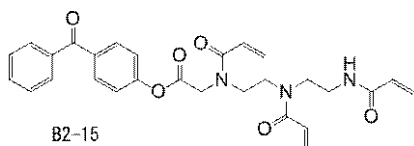


20

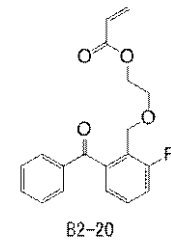
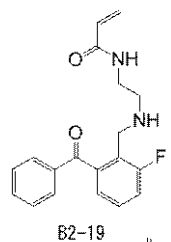
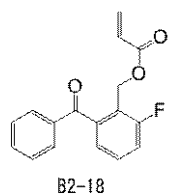
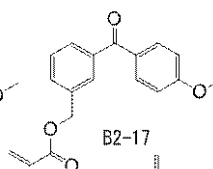
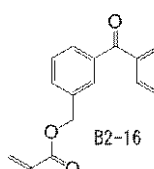


【0163】

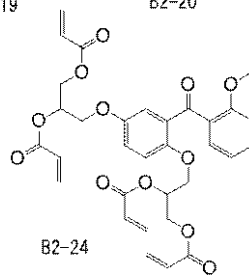
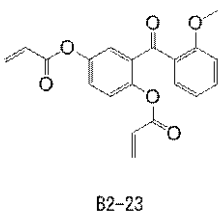
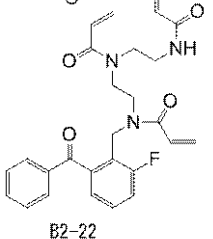
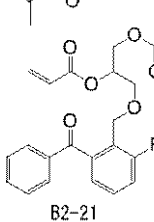
【化41】



30

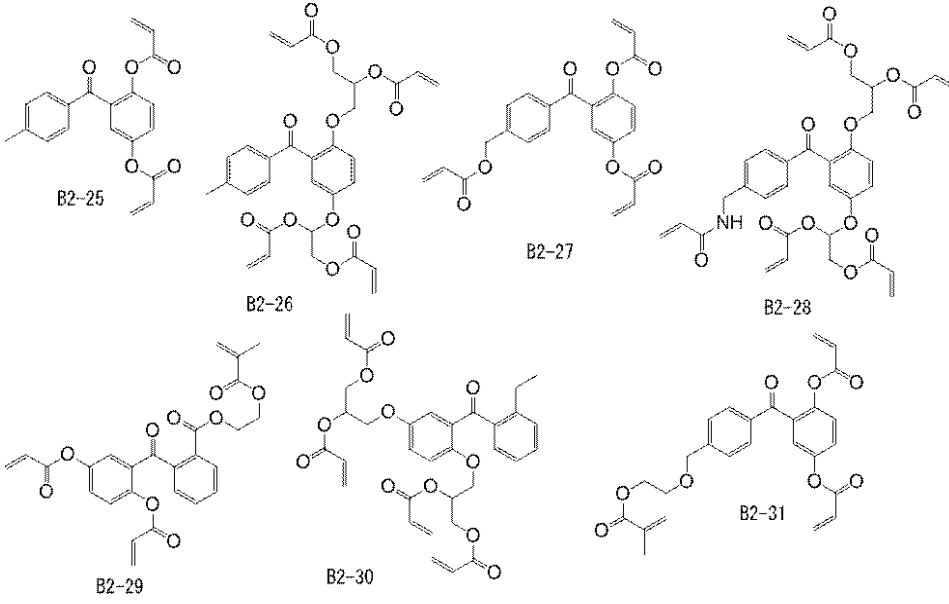


40



【0164】

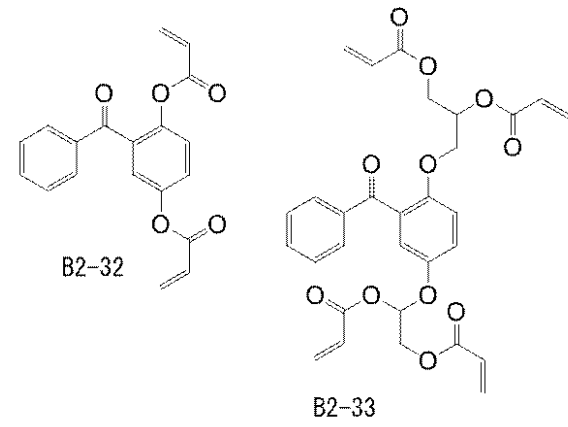
【化 4 2】



10

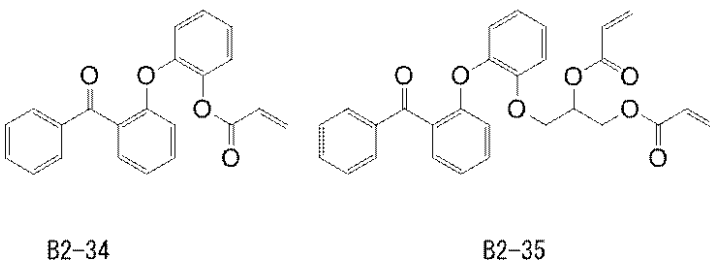
【 0 1 6 5 】

【化 4 3】



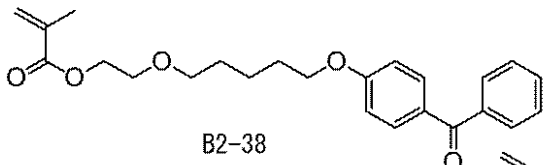
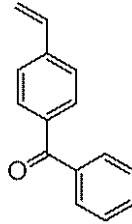
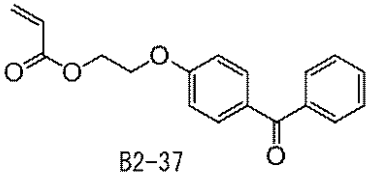
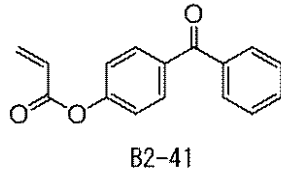
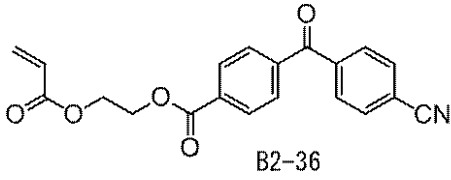
20

30

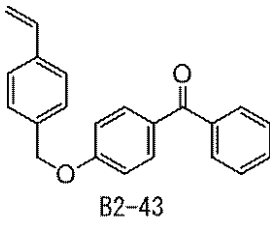
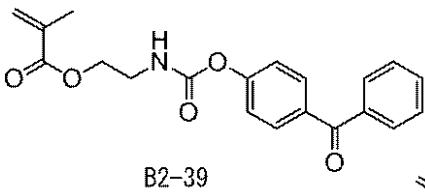


【 0 1 6 6 】

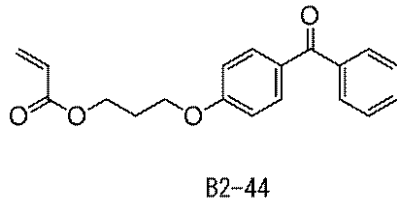
【化 4 4】



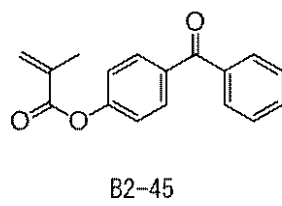
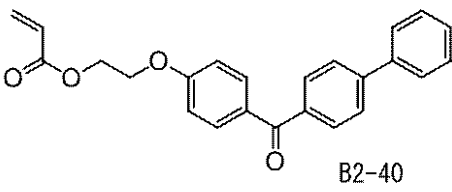
B2-42



B2-43



B2-44



B2-45

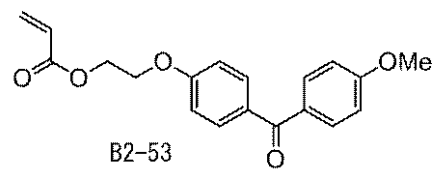
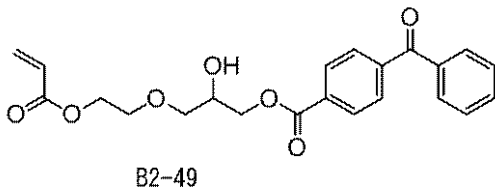
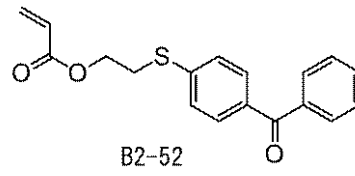
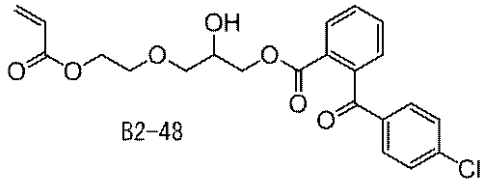
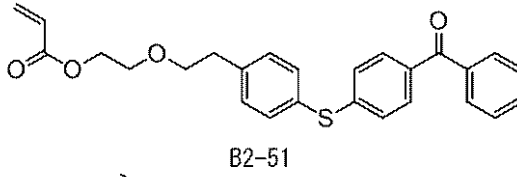
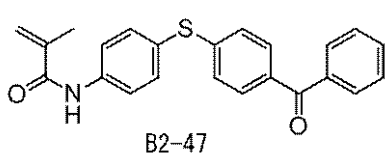
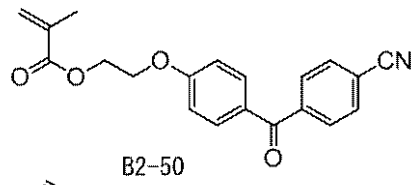
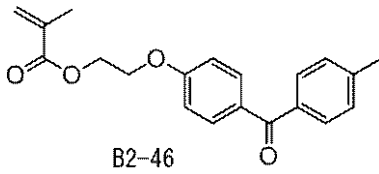
【 0 1 6 7 】

10

20

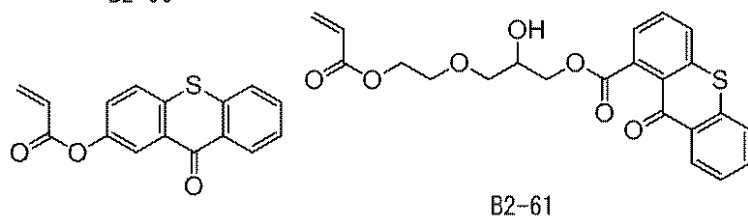
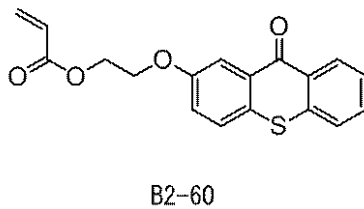
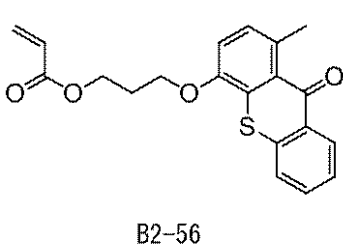
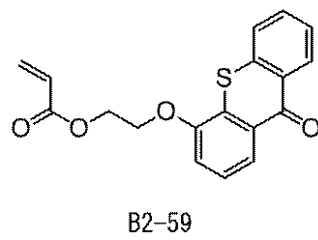
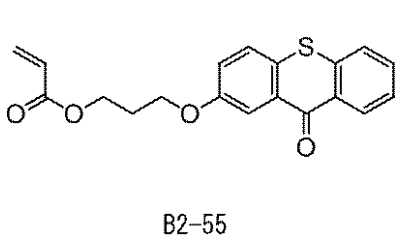
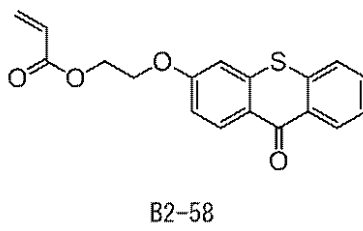
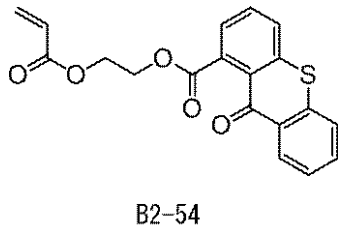
30

【化 4 5】



【 0 1 6 8 】

【化 4 6】



B2-57

【 0 1 6 9 】

10

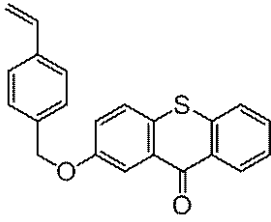
20

30

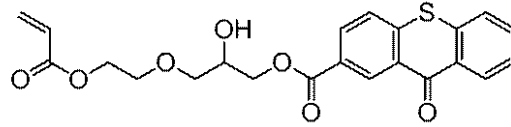
40

50

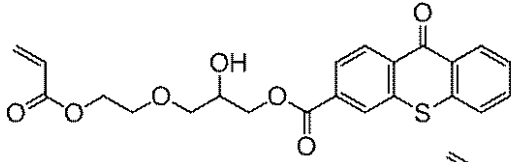
## 【化 4 7】



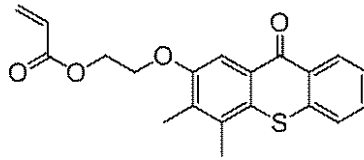
B2-62



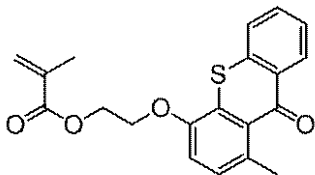
B2-65



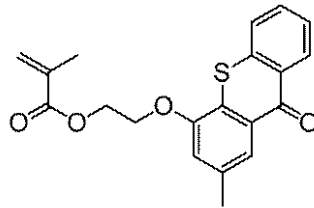
B2-63



B2-66



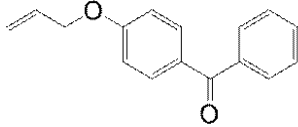
B2-64



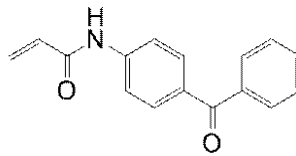
B2-67

## 【 0 1 7 0】

## 【化 4 8】



B2-68



B2-69

## 【 0 1 7 1】

また、下記の例示化合物 A ~ H の化合物も、一般式 ( B 2 ) で表される単量体の好ましい例として挙げることができる。合成のスキームとともに記載する。

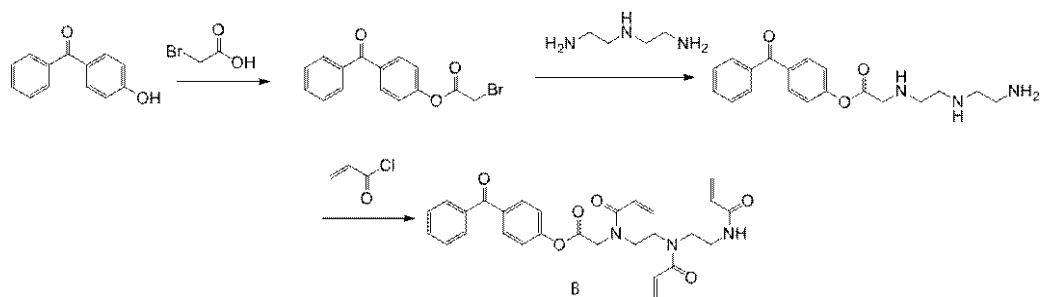
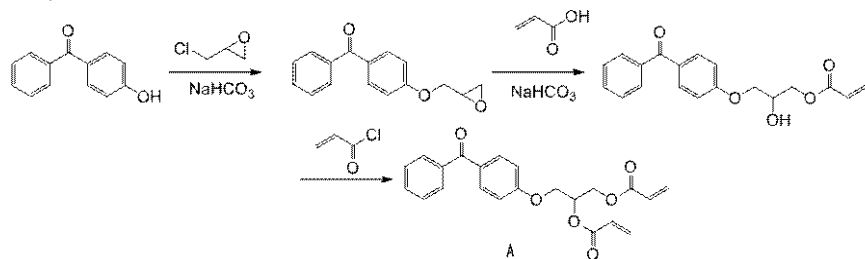
## 【 0 1 7 2】

10

20

30

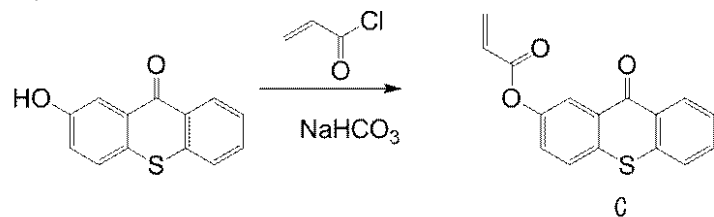
## 【化 4 9】



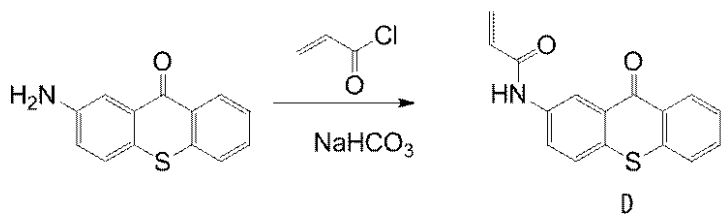
10

## 【 0 1 7 3】

## 【化 5 0】



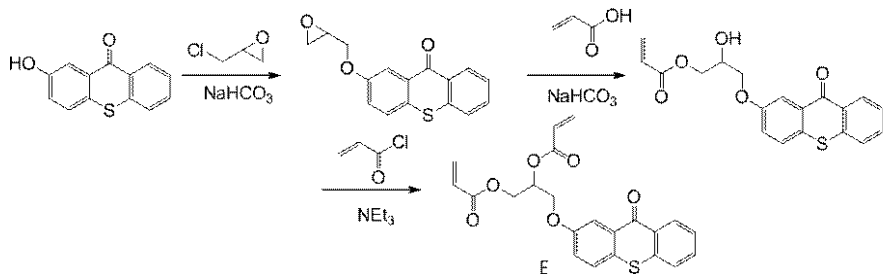
20



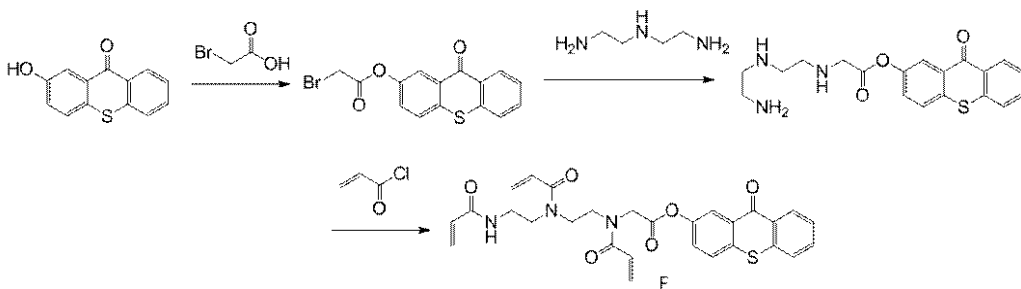
30

## 【 0 1 7 4】

## 【化 5 1】



40

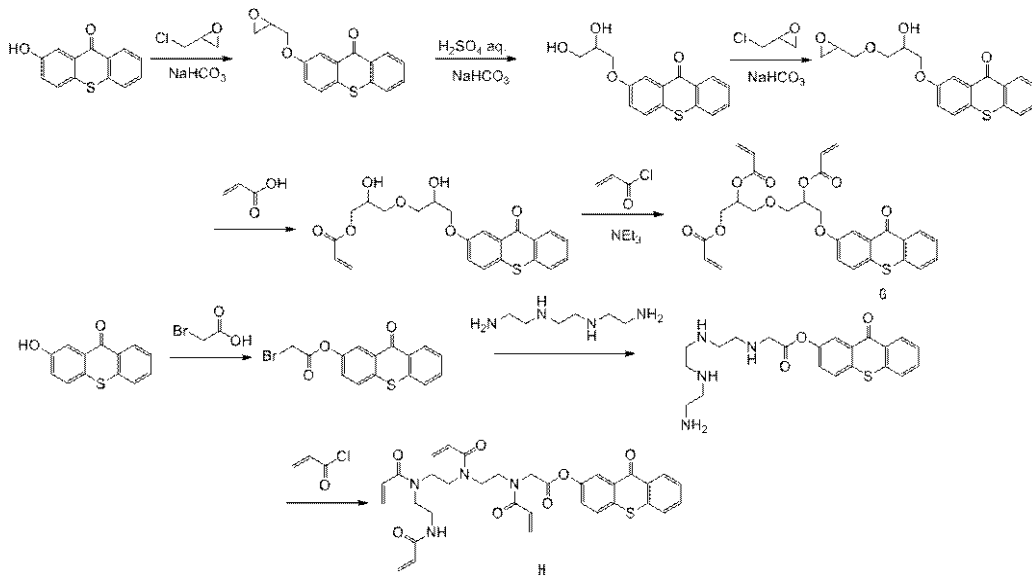


## 【 0 1 7 5】

50



## 【化52】



10

## 【0176】

本発明のインク組成物が水を含んでいる場合、(成分a)及び(成分b)の少なくとも一方が、水溶性基を有していることが望ましい。

## 【0177】

(成分b)が水溶性基を有する場合は、(成分b)は水溶性、又は、水分散性であることが好ましく、(成分b)の1gを30ml未満の水で溶解、又は、分散できることが好ましく、20ml未満の水で溶解、又は、分散できることがより好ましく、10ml未満の水で溶解、又は、分散できることが特に好ましい。

20

## 【0178】

本発明の(成分b)は水溶性基を有することが好ましく、(成分b)における水溶性基は、(成分b)の化合物に水溶性もしくは水分散性を持たせることが可能な基であれば限定されない。(成分b)が有してもよい水溶性基としては、前述の(成分a)が有していてもよい水溶性基と、好ましい範囲も含めて同様のものを挙げることができる。

## 【0179】

(成分b)のインク組成物中における含有量としては、0.1~20質量%が好ましく、0.1~15質量%がより好ましく、0.5~10質量%がさらに好ましい。

30

## 【0180】

<(成分c)色材>

本発明のインク組成物は、(成分c)色材を含有する。

本発明に用いることができる色材としては、特に制限はなく、顔料、水溶性染料、分散染料等の公知の色材から任意に選択して使用することができる。この中でも、色材としては、耐候性に優れ、色再現性に富む点から、顔料を含むことがより好ましい。

## 【0181】

(顔料)

顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知の有機顔料及び無機顔料などが挙げられ、また、染料で染色した樹脂粒子、市販の顔料分散体や表面処理された顔料(例えば、顔料を分散媒として水、液状有機化合物や不溶性の樹脂等に分散させたもの、及び、樹脂や顔料誘導体等で顔料表面を処理したもの等)も挙げられる。なお、前記顔料としては、例えば、伊藤征司郎編「顔料の辞典」(2000年、朝倉書店発行)、橋本勲著「有機顔料ハンドブック」(2006年、カラーオフィス発行)、W. Herbst, K. Hunger編「Industrial Organic Pigments」(1992年、Wiley-VHC発行)、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、特開2009-235370号公報に記載のものが挙

40

50

げられる。

【0182】

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

前記黄色顔料としては、C.I.ピグメントイエロー 1、2、3、4、5、10、65、73、74、75、97、98、111、116、130、167、205等のモノアゾ顔料、61、62、100、168、169、183、191、206、209、212等のモノアゾレーキ顔料、12、13、14、16、17、55、63、77、81、83、106、124、126、127、152、155、170、172、174、176、214、219等のジスアゾ顔料、24、99、108、193、199等のアントラキノン顔料、60等のモノアゾピラゾロン顔料、93、95、128、166等の縮合アゾ顔料、109、110、139、173、185等のイソインドリン顔料、120、151、154、175、180、181、194等のベンズイミダゾロン顔料、117、129、150、153等のアゾメチン金属錯体顔料、138等のキノフタロン顔料、213等のキノキサリン顔料が好ましい。

10

【0183】

前記赤色又はマゼンタ顔料としては、C.I.ピグメントレッド 193等のモノアゾレーキ顔料、38等のジスアゾ顔料、2、5、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、22、23、31、32、112、114、146、147、150、170、184、187、188、210、213、238、245、253、256、258、266、268、269等のナフトールAS顔料、3、4、6等のナフトール顔料、49、53、68等のナフトールレーキ顔料、237、239、247等のナフトールASレーキ顔料、41等のピラゾロン顔料、48、52、57、58、63、64：1、200等のBONAレーキ顔料、81：1、169、172等のキサンテンレーキ顔料、88、181、279等のチオインジゴ顔料、123、149、178、179、190、224等のペリレン顔料、144、166、214、220、221、242、262等の縮合アゾ顔料、168、177、182、226、263等のアントラキノン顔料、83等のアントラキノンレーキ顔料、171、175、176、185、208等のベンズイミダゾロン顔料、122、202(C.I.ピグメントバイオレット19との混合物を含む)、207、209等のキナクリドン顔料、254、255、264、270、272等のジケトピロロピロール顔料、257、271等のアゾメチン金属錯体顔料が好ましい。

20

30

【0184】

前記青色又はシアン顔料としては、C.I.ピグメントブルー 25、26等のナフトールAS顔料、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、17：1、75、79等のフタロシアニン顔料、1、24：1、56、61、62等の染付けレーキ顔料、60等のアントラキノン系顔料、63等のインジゴ顔料、80等のジオキサジン顔料が好ましい。

前記緑色顔料としては、C.I.ピグメントグリーン 1、4等の染付けレーキ顔料、7、36等のフタロシアニン顔料、8等のアゾメチン金属錯体顔料が好ましい。

40

前記橙色顔料としては、C.I.ピグメントオレンジ 1等のモノアゾ顔料、2、3、5等のナフトール顔料、4、24、38、74等のナフトールAS顔料、13、34等のピラゾロン顔料、36、60、62、64、72等のベンズイミダゾロン顔料、15、16等のジスアゾ顔料、17、46等のナフトールレーキ顔料、19等のナフタレンスルホン酸レーキ顔料、43等のペリノン顔料、48、49等のキナクリドン顔料、51等のアントラキノン系顔料、61等のイソインドリン顔料、66等のイソインドリン系顔料、68等のアゾメチン金属錯体顔料、71、73、81等のジケトピロロピロール顔料が好ましい。

【0185】

50

前記褐色顔料としては、C . I . ピグメントブラウン 5 等の B O N A レーキ顔料、23、41、42 等の縮合アゾ顔料、25、32 等のベンズイミダゾロン顔料が好ましい。

前記紫色顔料としては、C . I . ピグメントバイオレット 1、2、3、27 等の染付けレーキ顔料、13、17、25、50 等のナフトール A S 顔料、5 : 1 等のアントラキノンレーキ顔料、19 等のキナクリドン顔料、23、37 等のジオキサジン顔料、29 等のペリレン顔料、32 等のベンズイミダゾロン顔料、38 等のチオインジゴ顔料が好ましい。

前記黒色顔料としては、C . I . ピグメントブラック 1 等のインダジン顔料、7 であるカーボンブラック、10 であるグラファイト、11 であるマグネタイト、20 等のアントラキノン顔料、31、32 等のペリレン顔料が好ましい。

前記白色顔料としては、C . I . ピグメントホワイト 4 である酸化亜鉛、6 である酸化チタン、7 である硫化亜鉛、12 である酸化ジルコニウム（ジルコニウムホワイト）、18 である炭酸カルシウム、19 である酸化アルミニウム・酸化ケイ素（カオリンクレー）、21 又は 22 である硫酸バリウム、23 である水酸化アルミニウム（アルミナホワイト）、27 である酸化ケイ素、28 であるケイ酸カルシウムが好ましい。

白色顔料に使用される無機粒子は単体でもよいし、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。

中でも前記酸化チタンは、他の白色顔料と比べて比重が小さい、屈折率が高い、隠蔽力や着色力が高い、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ことから、好適に使用される。なお、前記酸化チタンに加えて他の白色顔料（上述した白色顔料以外のものであってもよい。）を併用してもよい。

#### 【0186】

顔料粒子の体積平均粒径は、好ましくは  $0.005 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.01 \mu\text{m} \sim 0.45 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは  $0.015 \mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m}$  となるよう、顔料、分散剤、媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定することが好ましい。平均粒径を上記の範囲とすることで、本発明の効果をより向上させることができる。

なお、本発明においては、粒子の平均粒子径及び粒径分布は、ナノトラック粒度分布測定装置 U P A - E X 1 5 0（日機装（株）製）等の市販の粒径測定装置を用いて、動的光散乱法により体積平均粒径を測定することにより求められるものである。

#### 【0187】

（水溶性染料）

本発明に用いることができる水溶性染料としては、例えば酸性染料や直接染料が挙げられる。酸性染料、直接染料は、可溶化基として、酸性基をもつ構造となっている。酸性基としては、スルホン酸基およびその塩、カルボン酸基およびその塩、リン酸基およびその塩が挙げられる。酸性基の数はひとつでも複数でもよく、組み合わせでもよい。水溶性染料が含有する発色団の化学構造としては、アゾ系、フタロシアニン系、トリフェニルメタン系、キサンテン系、ピラゾロン系、ニトロ系、スチルベン系、キノリン系、メチン系、チアゾール系、キノイミン系、インジゴイド系、ローダミン系、アントラキノン系、アンスラキノン系のものなどが挙げられる。

以下に限定されるものではないが、好ましい油溶性染料の具体例としては、例えば、C . I . アシッドイエロー 19、C . I . アシッドレッド 37、C . I . アシッドブルー 62、C . I . アシッドオレンジ 10、C . I . アシッドブルー 83、C . I . アシッドブラック 01、C . I . ダイレクトイエロー 44、C . I . ダイレクトイエロー 142、C . I . ダイレクトイエロー 12、C . I . ダイレクトブルー 15、C . I . ダイレクトブルー 25、C . I . ダイレクトブルー 249、C . I . ダイレクトレッド 81、C . I . ダイレクトレッド 9、C . I . ダイレクトレッド 31、C . I . ダイレクトブラック 154、C . I . ダイレクトブラック 17 等が挙げられる。

#### 【0188】

（分散染料）

また、本発明においては、分散染料を用いることもできる。

分散染料の好ましい具体例としては、C.I.ディスパースイエロー 5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184:1, 186, 198, 199, 201, 204, 224及び237; C.I.ディスパースオレンジ 13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119及び163; C.I.ディスパースレッド 54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167:1, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356及び362; C.I.ディスパースバイオレット 33; C.I.ディスパースブルー 56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365及び368;並びにC.I.ディスパースグリーン 6:1及び9等が挙げられる。

10

## 【0189】

本発明に用いることができる色材は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【0190】

(成分c)のインク組成物における含有量は、色材の物性(比重、着色力や色味等)、インク組成物を何色組み合わせるかといった条件により適宜選択することができるが、インク組成物全体の質量に対して、0.1~30質量%であることが好ましく、0.5~20質量%であることがより好ましい。

20

## 【0191】

(分散剤)

色材として顔料を用いる場合には、顔料粒子を調製する際に、必要に応じて顔料分散剤を用いてもよく、用いることのできる顔料分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミンオキシド等の活性剤、あるいはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体およびこれらの塩を挙げることができる。

30

## 【0192】

また、本発明のインク組成物には、自己分散顔料を用いることもできる。本発明でいう自己分散顔料とは、分散剤なしで分散が可能な顔料を指し、特に好ましくは、表面に極性基を有している顔料粒子である。

## 【0193】

本発明でいう表面に極性基を有する顔料粒子とは、顔料粒子表面に直接極性基で修飾させた顔料、あるいは有機顔料母核を有する有機物で直接に又はジョイントを介して極性基が結合しているもの(以下、顔料誘導体という)をいう。

40

極性基としては、例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、燐酸基、硼酸基、水酸基が挙げられるが、好ましくはスルホン酸基、カルボン酸基であり、更に好ましくは、スルホン酸基である。

## 【0194】

このような表面に極性基を有する顔料粒子を得る方法としては、例えば、W097/48769号公報、特開平10-110129号公報、特開平11-246807号公報、特開平11-57458号公報、同11-189739号公報、特開平11-323232号公報、特開2000-265094号公報等に記載の顔料粒子表面を適当な酸化剤で酸

50

化させることにより、顔料表面の少なくとも一部に、スルホン酸基もしくはその塩といった極性基を導入する方法が挙げられる。具体的には、カーボンブラックを濃硝酸で酸化したり、カラー顔料の場合は、スルフォランやN-メチル-2-ピロリドン中で、スルファミン酸、スルホン化ピリジン塩、アミド硫酸などで酸化することにより調製することができる。これらの反応で、酸化が進みすぎ、水溶性となってしまった物は除去、精製することにより、顔料分散体を得ることができる。また、酸化によりスルホン酸基を表面に導入した場合は、酸性基を必要に応じて、塩基性化合物を用いて中和してもよい。

**【0195】**

そのほかの表面に極性基を有する顔料粒子を得る方法としては、特開平11-49974号公報、特開2000-273383公報、同2000-303014公報等に記載の顔料誘導体をミリングなどの処理で顔料粒子表面に吸着させる方法、特願2000-377068、同2001-1495、同2001-234966に記載の顔料を顔料誘導体と共に溶媒で溶解した後、貧溶媒中で晶析させる方法等を挙げることができ、いずれの方法でも容易に、表面に極性基を有する顔料粒子を得ることができる。

10

**【0196】**

顔料表面における極性基は、フリーでも塩の状態でもよいし、あるいはカウンター塩を有していてもよい。カウンター塩としては、例えば、無機塩（リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ニッケル、アンモニウム）、有機塩（トリエチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、ピリジニウム、トリエタノールアンモニウム等）が挙げられ、好ましくは1価の価数を有するカウンター塩である。

20

**【0197】**

顔料の分散方法としては、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、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、ペイントシェーカー等の各種分散機を用いることができる。また、顔料分散体の粗粒分を除去する目的で、遠心分離装置を使用すること、フィルターを使用することも好ましい。

**【0198】**

インク組成物中の分散剤の好ましい添加量は、インク組成物中における顔料の質量をP、インク組成物中における高分子分散剤の質量をDとした場合、その質量比(D/P)が、0.01 D/P 2.0であることが好ましく、0.03 D/P 1.5であることがより好ましく、0.05 D/P 0.6であることが更に好ましい。

30

**【0199】**

さらに、分散時には、分散剤に加えて、一般にシナジストと呼ばれる分散助剤（例えば、ルーブリゾール社より市販されているSOLSPERSEシリーズの5000、12000、22000、BASF・ジャパン社より市販されているEFKA6745等）や、各種界面活性剤、消泡剤を添加して、顔料の分散性、濡れ性を向上させることも好ましい。

**【0200】**

本発明において、顔料の分散を行う場合には、顔料と分散剤とを混合した後、極性有機溶媒に添加して分散する、又は、極性有機溶媒と分散剤とを混合した後、顔料を添加して分散することが好ましい。分散には、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ソルトミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサー、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、ペイントシェーカー等の各分散装置を用いることができる。中でもビーズミル分散装置は、分散性に優れるので好ましい。

40

ビーズミル分散を行う際に使用するビーズは、好ましくは0.01mm~3.0mm、より好ましくは0.05mm~1.5mm、更に好ましくは0.1mm~1.0mmの体積平均径を有するものを用いることにより、安定性に優れた顔料分散物を得ることができる。

**【0201】**

50

## &lt; その他の添加剤 &gt;

本発明のインク組成物には、必須成分である（成分 a）～（成分 c）に加えて、本発明の効果を損なわない限りにおいて、公知の添加剤を併用することができる。以下、インク組成物に使用しうる添加剤について説明する。

## 【 0 2 0 2 】

## （（成分 d）水）

本発明のインク組成物は、水を含有することが好ましい。

水としては、不純物を含まないイオン交換水、蒸留水などを用いることが好ましい。

本発明のインク組成物における水の含有量は、10～97質量%であることが好ましく、30～95質量%であることがより好ましく、35～93質量%であることがさらに好ましい。

10

## 【 0 2 0 3 】

## （（成分 e）有機溶剤）

本発明のインク組成物は、目的に応じて、さらに、有機溶剤を併用することが好ましい。  
ここで有機溶剤とは、25 の水に対する溶解度が10質量%以上である有機溶剤をいう。

## 【 0 2 0 4 】

本発明で用いることのできる有機溶剤としては、例えば、下記のものが挙げられる。

## 【 0 2 0 5 】

・アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、

・多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール、2-メチルプロパンジオール等）、

・多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等）、

30

・アミン類（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等）、

40

・アミド類（例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等）、

・複素環類（例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、-ブチロラクトン、プロピオンカーボネート等）、

・スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド等）、

・スルホン類（例えば、スルホラン等）、

50

・その他（尿素、アセトニトリル、アセトン等）

【0206】

好ましい有機溶剤としては、多価アルコールエーテル類、複素環類が挙げられ、これらを併用して使用することが好ましい。多価アルコールエーテル類では、いわゆるグリコールエーテル類が好ましく、具体的には、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルが好ましい。複素環類としては、2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が好ましく、2-ピロリドンが特に好ましい。特に沸点の高い溶媒は吐出性向上の観点で好ましく用いることができ、常圧での沸点が120以上であることが好ましく、150以上であることがさらに好ましい。

10

【0207】

有機溶剤は、単独もしくは複数を併用してもよい。有機溶剤のインク組成物中の添加量としては、総量で1～60質量%であり、好ましくは2～35質量%である。

【0208】

本発明では、（成分a）、（成分b）、及び（成分c）に加えて、（成分d）及び（成分e）を含むことが好ましく、インク組成物におけるそれぞれの含有量は、（成分a）1～50質量%、（成分b）0.1～20質量%、（成分c）0.1～30質量%、（成分d）10～97質量%、（成分e）1～60質量%であることが好ましく、（成分a）2～35質量%、（成分b）0.1～15質量%、（成分c）0.5～20質量%、（成分d）30～95質量%、（成分e）2～35質量%であることがさらに好ましく、（成分a）3～30質量%、（成分b）0.5～10質量%、（成分c）0.5～20質量%、（成分d）35～93質量%、（成分e）2～35質量%であることが特に好ましい。

20

【0209】

本発明において（成分d）及び（成分e）を含有する場合、（成分d）と（成分e）の含有比率（質量基準）は、（成分d）：（成分e）=1：0.05～1：1.0であることが好ましく、1：0.1～1：5であることがさらに好ましく、1：0.2～1：2であることがさらにより好ましく、1：0.2～1：1であることが最も好ましい。

【0210】

（界面活性剤）

本発明のインク組成物には、界面活性剤を添加することができる。好ましく使用される界面活性剤としては、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。特にアニオン性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

30

【0211】

また、本発明においては、高分子界面活性剤も用いることができ、以下の水溶性樹脂が、吐出安定性の観点から好ましい高分子界面活性剤として挙げられる。水溶性樹脂として好ましく用いられるのは、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体等を挙げることができる。

40

【0212】

（ラテックス）

本発明のインク組成物には、（成分a）と異なるラテックスを添加することができる。本発明に用いるラテックスとしては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、ポリウ

50

レタン、シリコン - アクリル共重合体およびアクリル変性フッ素授脂等のラテックスが挙げられる。ラテックスは、乳化剤を用いてポリマー粒子を分散させたものであっても、また乳化剤を用いないで分散させた所謂ソープフリーラテックスであってもよい。乳化剤としては界面活性剤が多く用いられるが、スルホン酸基、カルボン酸基等の水に可溶性基を有するポリマー（例えば、可溶化基がグラフト結合しているポリマー、可溶化基を持つ単量体と不溶性の部分を持つ単量体とから得られるポリマー）を用いることも好ましい。

【0213】

本発明のインク組成物に用いられるラテックスにおけるポリマー粒子の体積平均粒径は10nm以上、300nm以下であることが好ましく、10nm以上、100nm以下であることがより好ましい。ラテックス中のポリマー粒子の平均粒子径は、光散乱法、電気泳動法、レーザードップラー法を用いた市販の粒径測定機器により求めることができる。

10

【0214】

本発明のインク組成物において、ラテックスを用いる場合、その添加量は、固形分添加量で0.1質量%以上、20質量%以下となるように添加されることが好ましく、ラテックスの固形分添加量を0.5質量%以上、10質量%以下とすることが特に好ましい。

【0215】

(水性ポリマー)

本発明のインク組成物には、(成分a)と異なる水性ポリマーを添加することができる。

水性ポリマーの好ましい例としては、天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、若しくはアルブミンなどのたんぱく質類、アラビアゴム、若しくはトラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸及びアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、若しくはアルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、若しくはエチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体が挙げられる。

20

【0216】

水性ポリマーの他の好ましい例としては、合成高分子が挙げられ、例えば、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸 - アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム - アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル - アクリル酸エステル共重合体、若しくはアクリル酸 - アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン - アクリル酸共重合体、スチレン - メタクリル酸共重合体、スチレン - メタクリル酸 - アクリル酸エステル共重合体、スチレン - - メチルスチレン - アクリル酸共重合体、若しくはスチレン - - メチルスチレン - アクリル酸 - アクリル酸エステル共重合体などのスチレンアクリル酸樹脂、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン - アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン - マレイン酸共重合体、及び酢酸ビニル - エチレン共重合体、酢酸ビニル - 脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル - マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル - クロトン酸共重合体、酢酸ビニル - アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に好ましい例としては、ポリビニルピロリドン類が挙げられる。

30

40

【0217】

本発明に用いる水溶性ポリマーの分子量は、1,000以上200,000以下が好ましい。更には、3,000以上20,000以下がより好ましい。

【0218】

水溶性ポリマーの添加量は、溶解された顔料に対して10質量%以上1,000質量%以下が好ましい。更には、50質量%以上200質量%以下がより好ましい。

【0219】

(重合開始剤)

本発明のインク組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で重合開始剤を含有してもよ

50



い。重合開始剤は水溶性であることが好ましく、水溶性の程度としては、25 において蒸留水に0.5質量%以上溶解することが好ましく、1質量%以上溶解することが好ましく、3質量%以上溶解することが特に好ましい。

また、 $\alpha$ -アミノケトン類及びアシルフォスフィンオキシド類からなる群より選択される重合開始剤を用いることが好ましい。

#### 【0220】

$\alpha$ -アミノケトン類に包含される化合物の例としては、2-メチル-1-フェニル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(ヘキシル)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-エチル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1等が挙げられる。また、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズ、例えばイルガキュア907、イルガキュア369、イルガキュア379等(以上、BASF ジャパン社製)の如き市販品としても入手可能であり、これらも $\alpha$ -アミノケトン類に包含される化合物であり、本発明に好適に使用しうる。

10

#### 【0221】

アシルフォスフィンオキシド類に包含される化合物の例としては、例えば、[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]は、Darocur TPO(BASF ジャパン社製)の商品名で入手可能であり、[ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド]は、Irgacure 819(BASF ジャパン社製)の商品名で入手可能である。

20

#### 【0222】

本発明のインク組成物は、重合開始剤として、上記したアシルフォスフィンオキシド類が重合開始剤として好ましいが、本発明の効果を損なわない限り、他の重合開始剤を用いてもよい。またアシルフォスフィンオキシド類との併用も可能である。この場合水溶性の重合開始剤を用いることが好ましい。水溶性は25 において蒸留水に0.5質量%以上溶解することが好ましく、1質量%以上溶解することが好ましく、3質量%以上溶解することが特に好ましい。

#### 【0223】

他の公知の重合開始剤としては、例えば、カンファーキノン、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン、ジアルコキシアセトフェノン類、 $\alpha$ -ヒドロキシ-又は4-アロイル-1,3-ジオキサラン類、ベンゾインアルキルエーテル類、及びベンジルケタール類、例えば、ベンジルジメチルケタール、グリオキサール酸フェニル及びその誘導体、二量体グリオキサール酸フェニル、ペルエステル類、例えば、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ペルエステル類(例えば、EP 1126,541に記載されるような)、ハロメチルトリアジン類、例えば、2-{2-(4-メトキシ-フェニル)-ビニル}-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、2-(4-メトキシ-フェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、2-(3,4-ジメトキシ-フェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、2-メチル-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、ヘキサアリアルビスイミダゾール/共同開始剤系、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾールと組合せたオルト-クロロヘキサフェニル-ビスイミダゾール;フェロセニウム化合物又はチタノセン類(titanocenes)、例えば、ジシクロペンタジエニル-ビス(2,6-ジフルオロ-3-ピロロ-フェニル)チタン;例えば、GB 2,339,571に記載されるようなO-アシルオキシムエステル化合物との混合物を使用することもできる。共同開始剤として、ホウ酸化合物を使用することもできる。

30

40

#### 【0224】

本発明のインク組成物においては重合開始剤を含んでいてもよく、重合開始剤を含む場合の重合開始剤の含有量は、インク組成物の固形分100質量部に対して、好ましくは10質量部以下が好ましく、より好ましくは5質量部以下であり、さらに好ましくは3質量

50

部以下の範囲で含有されるのが適当である。

【0225】

(増感色素)

本発明においては、低分子量の増感剤を含まないことが望ましいが、公知の増感色素である増感剤を併用することができる。この場合、活性エネルギー線照射時の硬化性向上の観点から増感色素を併用することが好ましい。溶解性としては蒸留水に対して室温において、0.5質量%以上溶解するものが好ましく、1質量%以上溶解するものがより好ましく、3質量%以上溶解するものが特に好ましい。

【0226】

併用しうる公知の増感色素の例としては、ベンゾフェノン、チオキサントン、特にイソプロピルチオキサントン、アントラキノン及び3-アシルクマリン誘導体、ターフェニル、スチリルケトン及び3-(アロイルメチレン)チアゾリン、ショウノウキノン、エオシン、ローダミン及びエリスロシンなどが挙げられる。

10

【0227】

(重合性化合物)

本発明のインク組成物は、前記(成分b)以外の構造の重合性化合物を含有してもよい。(成分b)以外の構造の重合性化合物は、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する水溶性の化合物であれば、どのようなものでもよく、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態を持つものが含まれる。(成分b)以外の構造の重合性化合物は1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するために任意の比率で2種以上を併用してもよい。好ましくは2種以上併用して用いることが、反応性、物性などの性能を制御する上で好ましい。

20

【0228】

本発明で用いられる(成分b)以外の構造の重合性化合物は、室温において蒸留水に少なくとも2質量%以上溶解するものであるが、15質量%以上溶解することが好ましく、任意の割合で水と均一に混合するものがとくに好ましい。

【0229】

(成分b)以外の構造の重合性化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらのエステル類、およびそれらの塩、エチレン性不飽和基を有する無水物、アクリロニトリル、スチレン、更に種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン、ビニルエーテル、アリルエーテル等が挙げられ、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのエステル、塩が好ましい。

30

【0230】

本発明で用いることができる(成分b)以外の構造の重合性化合物は水溶性を付与するために、ポリ(エチレンオキシ)鎖、ポリ(プロピレンオキシ)鎖、あるいはイオン性基(例えばカルボキシル基、スルホ基など)を有することが好ましい。ポリ(エチレンオキシ)鎖、ポリ(プロピレンオキシ)鎖、を有する場合はエチレンオキシ、プロピレンオキシのユニットの数は1~10の範囲であることが好ましく、より好ましくは1~5の範囲である。

40

【0231】

感度、滲み、記録媒体との密着性をより改善するためには、(成分b)以外の構造のラジカル重合性化合物として、モノアクリレートと、分子量400以上、好ましくは500以上の多官能アクリレートモノマー又は多官能アクリレートオリゴマーを併用することが好ましい。特に、PETフィルムやPPフィルムといった柔軟な記録媒体への記録に使用するインク組成物においては、上記化合物群の中から選ばれるモノアクリレートと、多官能アクリレートモノマー又は多官能アクリレートオリゴマーとの併用は、膜に可撓性を持たせて密着性を高めつつ、膜強度を高められるため好ましい。

さらに、単官能、二官能、三官能以上の多官能モノマーの少なくとも3種の(成分b)以外の構造の重合性化合物を併用する態様が、安全性を維持しつつ、更に、感度、滲み、

50

記録媒体との密着性をより改善することができるという観点から好ましい。

【0232】

本発明に係るインク組成物には、上述した各構成要素に加えて、必要に応じて、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤、固体湿潤剤、シリカ微粒子等を適宜選択して用いることができ、例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号および特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤等を挙げることができる。

10

【0233】

<インク組成物の調製方法>

本発明に係るインク組成物の調製方法としては、特に制限はなく、各成分を、ボールミル、遠心ミル、遊星ボールミルなどの容器駆動媒体ミル、サンドミルなどの高速回転ミル、攪拌槽型ミルなどの媒体攪拌ミル、ディスパーなどの簡単な分散機により攪拌、混合し、分散させることにより調製することができる。各成分の添加順序については任意である。また、分散粒子をより微細化するために、ビーズミルや高圧噴射ミルなどの分散機を用いて混合してもよい。また、顔料や高分子分散剤の種類によっては、顔料分散前のプレミックス時にアニオン性樹脂を添加するようにしてもよい。

20

【0234】

本発明のインク組成物は、25における表面張力が20~40mN/mであることが好ましい。表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z(協和界面科学(株)製)を用い、25の条件下で測定されるものである。また、粘度は、1~40mPa・sが好ましく、3~30mPa・sがより好ましい。インク組成物の粘度は、VISCOMETER TV-22(TOKI SANGYO CO.,LTD製)を用い、25の条件下で測定されるものである。

30

【0235】

画像形成方法

本発明の画像形成方法は、前記インク組成物を記録媒体上に付与するインク付与工程と、前記インク組成物に活性エネルギー線を照射する照射工程とを含むことを特徴とする。これらの工程を行うことで、記録媒体上に定着したインク組成物による画像が形成される。

【0236】

<インク付与工程>

以下、本発明の画像形成方法における、インク付与工程について説明する。本発明におけるインク付与工程は、前記インク組成物を記録媒体上に付与する工程であれば限定されない。

40

【0237】

本発明の画像形成方法に用いられるインクジェット記録装置としては、特に制限はなく、目的とする解像度を達成し得る公知のインクジェット記録装置を任意に選択して使用することができる。すなわち、市販品を含む公知のインクジェット記録装置であれば、いずれも、本発明の画像形成方法における記録媒体へのインク組成物の吐出を実施することができる。

【0238】

本発明で用いることのできるインクジェット記録装置としては、例えば、インク供給系

50

、温度センサー、加熱手段を含む装置が挙げられる。

インク供給系は、例えば、本発明のインク組成物を含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、 piezo 型のインクジェットヘッドからなる。piezo 型のインクジェットヘッドは、好ましくは  $1 \sim 100 \text{ pl}$ 、より好ましくは  $8 \sim 30 \text{ pl}$  のマルチサイズドットを、好ましくは  $320 \times 320 \sim 4,000 \times 4,000 \text{ dpi}$ 、より好ましくは  $400 \times 400 \sim 1,600 \times 1,600 \text{ dpi}$ 、さらに好ましくは  $720 \times 720 \text{ dpi}$  の解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、本発明でいう  $\text{dpi}$  とは、 $2.54 \text{ cm}$  当たりのドット数を表す。

【0239】

本発明のインク組成物は、吐出されるインク組成物を一定温度にすることが望ましいことから、インクジェット記録装置には、インク組成物温度の安定化手段を備えることが好ましい。一定温度にする部位はインクタンク（中間タンクがある場合は中間タンク）からノズル射出面までの配管系、部材の全てが対象となる。すなわち、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までは、断熱及び加温を行うことができる。

温度コントロールの方法としては、特に制約はないが、例えば、温度センサーを各配管部位に複数設け、インク組成物の流量、環境温度に応じた加熱制御をすることが好ましい。温度センサーは、インク供給タンク及びインクジェットヘッドのノズル付近に設けることができる。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体を外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断若しくは断熱されていることが好ましい。加熱に要するプリンタ立上げ時間を短縮するため、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。

【0240】

上記のインクジェット記録装置を用いて、インク組成物の吐出はインク組成物を好ましくは  $25 \sim 80$ 、より好ましくは  $25 \sim 50$  に加熱して、インク組成物の粘度を、好ましくは  $3 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは  $3 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 13 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  に下げた後に行うことが好ましい。特に、本発明のインク組成物として、 $25$  におけるインク組成物の粘度が  $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下であるものを用いると、良好に吐出が行えるので好ましい。この方法を用いることにより、高い吐出安定性を実現することができる。

【0241】

吐出時のインク組成物の温度はできるだけ一定に保つことが好ましい。本発明において、インク組成物の温度の制御幅は、好ましくは設定温度の  $\pm 5$ 、より好ましくは設定温度の  $\pm 2$ 、さらに好ましくは設定温度  $\pm 1$  とすることが適当である。

【0242】

本発明において、記録媒体としては、特に限定されず、支持体や記録材料として公知の記録媒体を使用することができる。記録媒体としては、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、ポリ塩化ビニル樹脂、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上述した金属がラミネートされ又は蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。中でも、本発明のインク組成物は密着性に優れるため、記録媒体として非吸収性記録媒体に対して好適に使用することができ、密着性の観点から、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン等のプラスチック基材が好ましく、ポリ塩化ビニル樹脂基材がより好ましく、ポリ塩化ビニル樹脂シート又はフィルムがさらに好ましい。

【0243】

< 照射工程 >

以下、本発明の画像形成方法における、照射工程について説明する。本発明における照射工程は、前記記録媒体上に付与されたインク組成物に活性エネルギー線を照射する工程であれば限定されない。本発明のインク組成物に活性エネルギー線を照射することで、イ

10

20

30

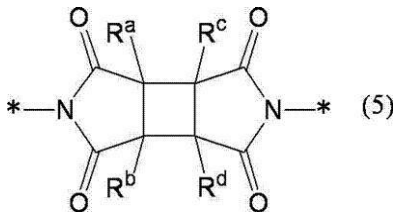
40

50

ンク組成物中の化合物の架橋反応が進行し、画像を定着させ、印画物の耐溶剤性等を向上させることが可能となる。この照射工程により、(成分 a) の架橋反応が起こり、インク組成物中に下記一般式(5)の架橋構造が形成される。

【0244】

【化53】



10

【0245】

一般式(5)中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^d$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して4~6員の脂環構造を形成してもよい。 $R^c$ 及び $R^d$ は互いに結合して4~6員の脂環構造を形成してもよい。 $R^a$ 及び $R^b$ は、好ましい範囲も含めて、一般式(A)に記載されたものと同様である。 $R^c$ は好ましい範囲も含めて一般式(A)に記載された $R^a$ と同様である。 $R^d$ は好ましい範囲も含めて一般式(A)に記載された $R^b$ と同様である。\*は結合位置を表す。

【0246】

前記照射工程で用いることができる活性エネルギー線としては、紫外線(以下、UV光とも称する)、可視光線、電子線等をあげることができ、UV光を使用することが好ましい。

20

【0247】

UV光のピーク波長は、必要に応じて用いられる増感色素の吸収特性にもよるが、例えば、200nm~405nmであることが好ましく、250nm~405nmであることがより好ましく、250nm~390nmであることが更に好ましい。

【0248】

UV光の出力は、2,000mJ/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、より好ましくは、10mJ/cm<sup>2</sup>~2,000mJ/cm<sup>2</sup>であり、更に好ましくは、20mJ/cm<sup>2</sup>~1,000mJ/cm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは、50mJ/cm<sup>2</sup>~800mJ/cm<sup>2</sup>である。

30

更に、UV光は、露光面照度が、例えば、10mW/cm<sup>2</sup>~2,000mW/cm<sup>2</sup>、好ましくは、20mW/cm<sup>2</sup>~1,000mW/cm<sup>2</sup>で照射されることが適当である。

【0249】

UV光源としては、水銀ランプやガス・固体レーザー等が主に利用されており、水銀ランプ、メタルハライドランプが広く知られている。また、GaN系半導体紫外発光デバイスへの置き換えは産業的、環境的にも非常に有用であり、LED(UV-LED)、LD(UV-LD)は小型、高寿命、高効率、低コストであり、UV光源として期待されている。

40

【0250】

本発明のインク組成物は、このようなUV光に、例えば、0.01秒間~120秒間、好ましくは、0.1秒間~90秒間照射されることが適当である。

照射条件並びに基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている。具体的には、インクの吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査する方式や、駆動を伴わない別光源によって行われ、駆動を伴わない別光源によって行われる方式が好ましい。活性放射線の照射は、インク着弾、熱定着後、一定時間(例えば、0.01秒間~60秒間、好ましくは、0.01秒間~30秒間、より好ましくは、0.01秒間~15秒間)をおいて行われることになる。

50

## 【0251】

## &lt;加熱乾燥工程&gt;

記録媒体上に吐出されたインク組成物は、加熱手段により必要に応じて併用される水及び有機溶剤が蒸発されることにより定着されることが好ましい。吐出された本発明のインク組成物に熱を加え、定着する工程について説明する。

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

加熱温度は、インク組成物中に必要に応じて併用される水及び有機溶剤が蒸発し、かつ（成分a）、（成分b）、および、必要に応じて添加されるポリマーバインダーの皮膜を形成することができれば特に制限はないが、40以上であればその効果が得られ、40～150程度が好ましく、より好ましくは、40～80程度である。

なお、乾燥/加熱時間は、インク組成物中に必要に応じて併用される水及び有機溶剤が蒸発し、かつ樹脂剤の皮膜を形成することができれば特に制限はなく、用いるインク組成物の組成・印刷速度を加味して適宜設定することができる。

## 【0252】

## &lt;印画物&gt;

本発明の印画物は、本発明の画像形成方法によって記録されたことを特徴とする。本発明の印画物は、本発明の画像形成方法によって記録された印画物であることから、記録された画像の耐溶剤性及び基材への密着性に優れた印画物となる。

## 【実施例】

## 【0253】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

## 【0254】

実施例、比較例で使用した顔料分散物、インク組成物の各成分を以下に示す。

## 【0255】

## &lt;色材分散物Aの調製&gt;

IRGALITE BLUE GLVO（シアン顔料、C.I. Pigment Blue 15：3、BASF・ジャパン社製）35部と、アジスパーPB821（ポリエステル系高分子分散剤、味の素（株）製）12.5部と、プロピレンカーボネート（4-メチル-2-オキソ-1,3-ジオキサラン、和光純薬社製）52.5部とを混合し、攪拌機で均一になるまで攪拌し、得られた予備分散液を、さらに縦型ビーズミル（アイメックス（株）製レディーミル）で0.1mmジルコニアビーズを用いて3～6時間分散し、色材分散物Aを作製した。色材分散物Aにおける色材の体積平均粒子径を、ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150（日機装（株）製）を用いて、動的光散乱法により体積平均粒子径を測定すると、190nmとなった。

## 【0256】

## &lt;色材分散物Bの調製&gt;

攪拌機、冷却管を備えた500mlの三口フラスコにメチルエチルケトン44gを加えて窒素雰囲気下で72に加熱し、ここにメチルエチルケトン25gにジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート0.43g、ベンジルメタクリレート30g、メタクリル酸5g、及びメチルメタクリレート15gを溶解した溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間反応した後、メチルエチルケトン1gにジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート0.21gを溶解した溶液を加え、78に昇温して4時間加熱した。得られた反応溶液は大過剰量のヘキサンに2回再沈殿し、析出した樹脂を乾燥し、ポリマー分散剤D-1を43g得た。

得られた樹脂の組成は、<sup>1</sup>H-NMRで確認し、GPCより求めた重量平均分子量（Mw）は42,000であった。さらに、JIS規格（JISK0070：1992）に記載の方法により酸価を求めたところ、65.4mg KOH/gであった。

ピグメント・ブルー 15 : 3 (フタロシアニンブルー A 220、大日精化(株)製) 10 部と、上記ポリマー分散剤 D - 1 を 5 部と、メチルエチルケトン 42 部と、1 mol / L NaOH 水溶液 5.5 部と、イオン交換水 87.2 部とを混合し、ビーズミルにより 0.1 mm ギルコニアビーズを用いて 2 ~ 6 時間分散した。得られた分散物を減圧下、55 でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去することにより、顔料濃度が 10.2 質量% の色材分散物 B (着色粒子) を得た。

【0257】

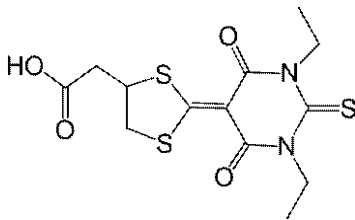
< B P M 8 の合成 >

ジクロロメタン (和光純薬製) 20 g、下記構造の化合物 10 g、グリシジルメタクリレート 4.5 g、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド 1 g を混合し、100 で 4 時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル 1 L と水 500 mL とを加え、分液した。有機層を飽和食塩水で 2 度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、カラム精製することで B P M 8 を 7 g 得た。

10

【0258】

【化54】



20

【0259】

(成分 a)

・例示化合物 A - 6 (下記構造)

・例示化合物 a - A (下記構造) 組成比は質量基準であり、重量平均分子量は 2.1 万である。

・例示化合物 a - B (下記構造) 組成比は質量基準であり、重量平均分子量は 2.5 万である。

・特開 2007 - 119449 号明細書に記載の例示化合物 30 (下記構造)

(成分 b)

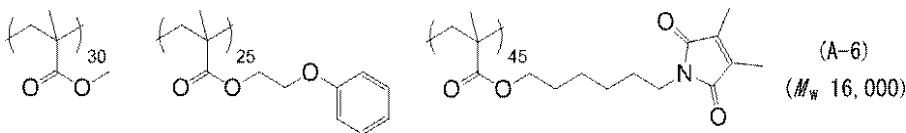
30

・例示化合物 A ~ H (下記構造)

・B P M 8 (上記合成例で得た化合物)

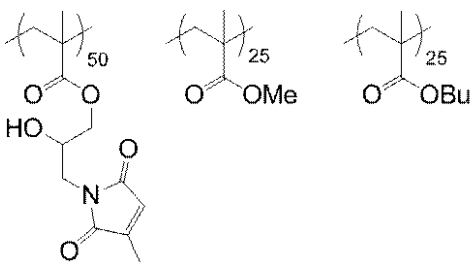
【0260】

【化55】



【0261】

【化56】

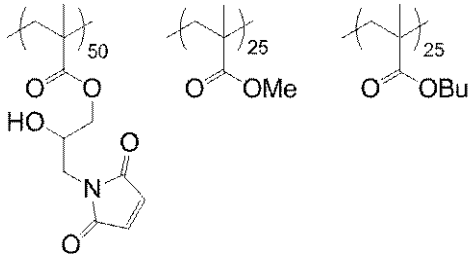


(成分a) の例示化合物 a-A

40

【0262】

## 【化 5 7】

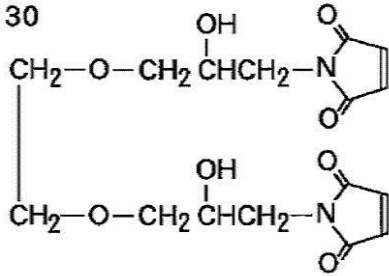


(成分a)の例示化合物 a-B

## 【 0 2 6 3】

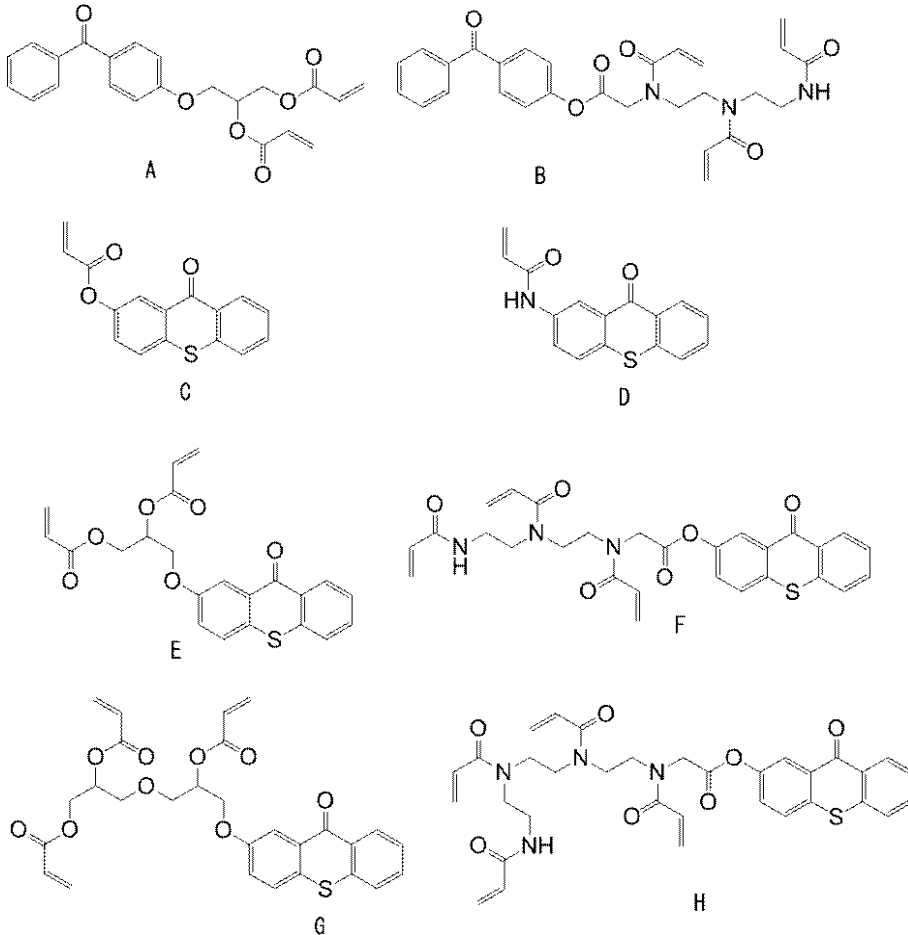
## 【化 5 8】

## 例示化合物 30



## 【 0 2 6 4】

## 【化 5 9】



## 【 0 2 6 5】

(成分 e) 有機溶剤

- ・ 2 - ピロリドン (シグマアルドリッチジャパン株式会社製)
- ・ 2 - メチルプロパジオール (シグマアルドリッチジャパン株式会社製)
- ・ プロピレングリコールモノメチルエーテル (和光純薬株式会社製)

## 【 0 2 6 6】

10

20

30

40

50



例示化合物 A - 6、例示化合物 a - A、例示化合物 a - B、及び例示化合物 A ~ H の合成方法を以下に示す。

なお、実施例及び比較例で使用する化合物のうち、製造元の記載のない化合物は、公知の方法、又は、公知の方法を応用し、合成した。

【0267】

< 例示化合物 A - 6 の合成 >

トルエン 75 g、ジメチルマレイン酸無水物 42.0 g (シグマアルドリッチジャパン社製) を Dean-Stark 蒸留管を具備した 500 ml の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) にて攪拌しながら加熱して 50 °C まで昇温した。5 - アミノ - 1 - ペンタノール 35.0 g を 30 分かけて滴下後、4 時間攪拌した。60 °C まで降温後、p - メトキシフェノール 0.042 g (和光純薬製) と硫酸 6.2 g (和光純薬製) を添加し、さらにメタクリル酸 (和光純薬製) 43.0 g を 30 分で滴下した。滴下終了後、溶媒が還流するまで昇温し、3 時間反応した。反応溶液に 50 w/v % 水酸化ナトリウム水溶液 (和光純薬製) 29 g で中和後、トルエン 200 ml と水 100 ml を加え分液した。有機層を飽和食塩水で 2 度洗浄後、有機層に p - メトキシフェノール 30 mg を加え真空減圧により溶媒留去し、ジメチルマレイミド構造を有するモノマーを 68 g 得た。目的物の生成は  $^1\text{H}$  NMR にて確認した。

10

【0268】

2 - ピロリドン (和光純薬製) 20 g を窒素置換した 200 mL の前記攪拌機を具備した三口フラスコに添加した。窒素気流下で 80 °C に昇温後、2 - ピロリドン 20 g、前記モノマー 10.0 g、メタクリル酸メチル 1.9 g (和光純薬製)、フェノキシエチルメタクリレート 4.7 g、3 -メルカプトプロピオン酸 0.030 g (東京化成工業製)、2, 2' - アゾビスイソ酪酸ジメチル (和光純薬製) 0.079 g の混合液を 3 時間かけて滴下した。滴下後、2 時間後、4 時間後にそれぞれ 0.050 g の、2, 2' - アゾビスイソ酪酸ジメチルを加え、さらに 2 時間反応を行った。得られた溶液を水再沈することにより、例示化合物 A - 6 を 10 g 得た。

20

【0269】

< 例示化合物 a - A の合成 >

トルエン 75 g、モノメチルマレイン酸無水物 39 g (シグマアルドリッチジャパン社製) を Dean-Stark 蒸留管を具備した 500 ml の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) にて攪拌しながら加熱して 50 °C まで昇温した。アリアルミン 20 g を 30 分かけて滴下後、4 時間攪拌した。反応溶液に 50 w/v % 水酸化ナトリウム水溶液 (和光純薬製) 29 g で中和後、トルエン 200 ml と水 100 ml を加え分液した。有機層を飽和食塩水で 2 度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、中間体 A 1 15 g を合成した。目的物の生成は  $^1\text{H}$  NMR にて確認した。

30

【0270】

中間体 A 1 15 g をジクロロメタン 45 g に溶解させ、5 °C に冷却しながら m - クロロパーベンゾイックアシッド (m - CPBA) を 17.3 g を添加し、室温で 5 時間反応させた。反応後、分液抽出し、有機層の溶媒留去、カラム精製を行い、中間体 A 2 を 7 g 得た。

40

1 - メトキシ - 2 - プロパノール (和光純薬製) 20 g を窒素置換した 200 mL の前記攪拌機を具備した三口フラスコに添加した。窒素気流下で 80 °C に昇温後、1 - メトキシ - 2 - プロパノール 20 g、メタクリル酸 3.3 g、メタクリル酸メチル 1.9 g (和光純薬製)、n - ブチルメタクリレート 2.7 g、3 -メルカプトプロピオン酸 0.030 g (東京化成工業製)、2, 2' - アゾビスイソ酪酸ジメチル (和光純薬製) 0.079 g の混合液を 3 時間かけて滴下した。滴下後、2 時間後、4 時間後にそれぞれ 0.050 g の、2, 2' - アゾビスイソ酪酸ジメチルを加え、さらに 2 時間反応を行った。

その後、得られた反応液に中間体 A 2 を 6.9 g、トリメチルメンジルアンモニウムクロライドを 2 g 添加し、100 °C 3 時間反応させた。最後に水再沈により得られたポリマーを精製し、目的とする例示化合物 a - A を 3.6 g 得た。

50

## 【0271】

## &lt; 例示化合物 a - B の合成 &gt;

トルエン 75 g、マレイン酸無水物 37 g (シグマアルドリッチジャパン社製) を Dean-Stark 蒸留管を具備した 500 ml の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) にて攪拌しながら加熱して 50 まで昇温した。アリルアミン 20 g を 30 分かけて滴下後、4 時間攪拌した。反応溶液に 50 w/v % 水酸化ナトリウム水溶液 (和光純薬製) 29 g で中和後、トルエン 200 ml と水 100 ml を加え分液した。有機層を飽和食塩水で 2 度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、中間体 B1 14 g を合成した。目的物の生成は  $^1\text{H}$  NMR にて確認した。

## 【0272】

中間体 B1 14 g をジクロロメタン 45 g に溶解させ、5 に冷却しながら m-クロロパーベンゾイックアシッド (m-CPBA) を 17 g を添加し、室温で 5 時間反応させた。反応後、分液抽出し、有機層の溶媒留去、カラム精製を行い、中間体 B2 を 7 g 得た。

1-メトキシ-2-プロパノール (和光純薬製) 20 g を窒素置換した 200 ml の前記攪拌機を具備した三口フラスコに添加した。窒素気流下で 80 に昇温後、1-メトキシ-2-プロパノール 20 g、メタクリル酸 3.3 g、メタクリル酸メチル 1.9 g (和光純薬製)、n-ブチルメタクリレート 2.7 g、3-メルカプトプロピオン酸 0.030 g (東京化成工業製)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル (和光純薬製) 0.079 g の混合液を 3 時間かけて滴下した。滴下後、2 時間後、4 時間後にそれぞれ 0.050 g の 2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルを加え、さらに 2 時間反応を行った。

その後、得られた反応液に中間体 A2 を 6.3 g、トリメチルメンジルアンモニウムクロライドを 2 g 添加し、100 3 時間反応させた。最後に水再沈により得られたポリマーを精製し、目的とする例示化合物 a - B を 3 g 得た。

## 【0273】

## &lt; 例示化合物 A の合成 &gt;

テトラヒドロフラン (和光純薬製) 100 g、p-ヒドロキシベンゾフェノン 50 g、エピクロロヒドリン 30 g、炭酸ナトリウム 50 g を 1 L の三口フラスコに添加した。50 に昇温後 4 時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル 1 L と水 500 ml を加え分液した。有機層を飽和食塩水で 2 度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、中間体 A-1 が 59 g 得られた。

## 【0274】

ジクロロメタン (和光純薬) 100 g、中間体 A-1 50 g、アクリル酸 14 g、炭酸水素ナトリウム 16 g を加え、室温で 6 時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル 1 L と水 500 ml を加え分液した。有機層を飽和食塩水で 2 度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、カラム精製する事で、中間体 A-2 が 37 g 得られた。

ジクロロメタン (和光純薬) 60 g、中間体 A-2 30 g、トリエチルアミン 11 g を加え、5 に冷却し、アクリル酸クロライドを 11.7 g 滴下した。滴下後、室温にもどし 3 時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル 1 L と水 500 ml を加え分液した。有機層を飽和食塩水で 2 度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、カラム精製することにより、例示化合物 A が 13 g 得られた。

## 【0275】

## &lt; 例示化合物 B の合成 &gt;

ジクロロメタン (和光純薬製) 100 g、p-ヒドロキシベンゾフェノン 50 g、WSC ((株) Dojin 製) 55 g、プロモ酢酸 35 g を 1 L の三口フラスコに添加した。室温で 12 時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル 1 L と水 500 ml を加え分液した。有機層を飽和食塩水で 2 度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、カラム精製することにより、中間体 B-1 が 37 g 得られた。

テトラヒドロフラン (和光純薬) 60 g、中間体 B-1 30 g、ジエチレントリアミン 60 g を加え、室温で 6 時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル 1 L と水 500

10

20

30

40

50

m lを加え分液した。有機層をジエチレントリアミン水溶液で1度、飽和食塩水で2度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、カラム精製することにより、中間体B - 2が18 g得られた。

酢酸エチル(和光純薬)30 g、中間体B - 2 15 g、トリエチルアミン26 gを加え、5 に冷却し、アクリル酸クロライドを17 g滴下した。滴下後、室温にもどし3時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル1 Lと水500 mlを加え分液した。有機層を飽和食塩水で2度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、カラム精製することにより、例示化合物Bが11 g得られた。

【0276】

< 例示化合物Cの合成 >

テトラヒドロフラン(和光純薬)50 g、2 - ヒドロキシチオキサントン 25 g、トリエチルアミン14 gを加え、5 に冷却し、アクリル酸クロライドを13 g滴下した。滴下後、室温にもどし3時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル1 Lと水500 mlを加え分液した。有機層を飽和食塩水で2度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、カラム精製することにより、例示化合物Cが14 g得られた。

10

【0277】

< 例示化合物Dの合成 >

テトラヒドロフラン(和光純薬)50 g、2 - アミノチオキサントン 10 g、トリエチルアミン14 gを加え、5 に冷却し、アクリル酸クロライドを8 g滴下した。滴下後、室温にもどし3時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル1 Lと水500 mlを加え分液した。有機層を飽和食塩水で2度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、カラム精製することにより、例示化合物Cが4 g得られた。

20

【0278】

< 例示化合物Eの合成 >

例示化合物Aのp - ヒドロキシベンゾフェノン50 gを2 - ヒドロキシチオキサントン58 gに替えて、例示化合物Aの合成と同様の合成方法で例示化合物Eを合成した。

【0279】

< 例示化合物Fの合成 >

例示化合物Bのp - ヒドロキシベンゾフェノン50 gを2 - ヒドロキシチオキサントン58 gに替えて、例示化合物Bの合成と同様の合成方法で例示化合物Fを合成した。

30

【0280】

< 例示化合物Gの合成 >

テトラヒドロフラン(和光純薬製)200 g、2 - ヒドロキシチオキサントン 100 g、エピクロロヒドリン40 g、炭酸水素ナトリウム37 gを1 Lの三口フラスコに添加した。50 に昇温後4時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル1 Lと水500 mlを加え分液した。有機層を飽和食塩水で2度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、中間体G - 1が180 g得られた。

テトラヒドロフラン(和光純薬)200 g、中間体A - 1 100 gに、50%硫酸水溶液を10 gを加え、室温で3時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル1 Lと水500 mlを加え分液した。有機層を飽和重曹水で1度、食塩水で2度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、カラム精製することにより、中間体G - 2が42 g得られた。

40

【0281】

テトラヒドロフラン(和光純薬製)80 g、中間体G - 3 40 g、エピクロロヒドリン12 g、炭酸ナトリウム20 gを1 Lの三口フラスコに添加した。50 に昇温後4時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル1 Lと水500 mlを加え分液した。有機層を飽和食塩水で2度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、中間体G - 3が16 g得られた。

ジクロロメタン(和光純薬)30 g、中間体G - 3 15 g、アクリル酸3 g、炭酸水素ナトリウム4 gを加え、室温で6時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル1 Lと水500 mlを加え分液した。有機層を飽和食塩水で2度洗浄後、有機層を真空減圧によ

50

り溶媒留去し、カラム精製することにより、中間体 G - 4 が 12 g 得られた。

ジクロロメタン（和光純薬）20 g、中間体 G - 4 10 g、トリエチルアミン 6 g を加え、5 に冷却し、アクリル酸クロライドを 6 g 滴下した。滴下後、室温にもどし 3 時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル 1 L と水 500 ml を加え分液した。有機層を飽和食塩水で 2 度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、カラム精製することにより、例示化合物 G が 3 g 得られた。

【0282】

< 例示化合物 H の合成 >

ジクロロメタン（和光純薬製）100 g、2 - ヒドロキシチオキサントン 58 g、WSC（（株）Dojin 製）55 g、プロモ酢酸 35 g を 1 L の三口フラスコに添加した。室温で 12 時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル 1 L と水 500 ml を加え分液した。有機層を飽和食塩水で 2 度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、カラム精製することにより中間体 H - 1 が 33 g 得られた。

テトラヒドロフラン（和光純薬）60 g、中間体 H - 1 30 g、トリエチレンテトラアミン 73 g を加え、室温で 6 時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル 1 L と水 500 ml を加え分液した。有機層をジエチレントリアミン水溶液で 1 度、飽和食塩水で 2 度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、カラム精製することにより、中間体 H - 2 が 20 g 得られた。

酢酸エチル（和光純薬）30 g、中間体 H - 2 15 g、トリエチルアミン 35 g を加え、5 に冷却し、アクリル酸クロライドを 23 g 滴下した。滴下後、室温にもどし 3 時間反応させた。得られた反応液に酢酸エチル 1 L と水 500 ml を加え分液した。有機層を飽和食塩水で 2 度洗浄後、有機層を真空減圧により溶媒留去し、カラム精製することにより、例示化合物 H が 13 g 得られた。

【0283】

〔実施例 1 ~ 23、及び比較例 1 ~ 4〕

< インク組成物の調製 >

得られた色材分散物 A、及び B を用い、下記表 1 に示す組成の実施例 1 ~ 23、及び比較例 1 ~ 4 のインク組成物を、ミキサー（シルバーソン社製 L4R）を用いて 2,500 回転/分にて 10 分間攪拌して、それぞれ調製した。得られた各インク組成物は、プラスチック製のディスポーザブルシリンジに詰め、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）製の孔径 5 μm フィルタ（ミリポア社製の Millex-SV、直径 25 mm）にて濾過して完成インクとした。なお、表 1 における各組成の配合量の各数値は、質量部を表す。

表 1 中、「-」は当該の成分が含有されていないことを表す。

また、インク組成物の粘度を、VISCOMATE VM-10A-L（CMC マテリアルズ（株）製）を用い、25 の条件下で測定したところ、実施例 1 ~ 23 の粘度は 8 mPa・s ~ 17 mPa・s であった。

〔比較例 5〕

1 - メトキシ - 2 - プロパノール（和光純薬製）20 g を窒素置換した 200 ml の前記攪拌機を具備した三口フラスコに添加した。窒素気流下で 80 に昇温後、1 - メトキシ - 2 - プロパノール 20 g、例示化合物 A 10 g、3 - メルカプトピロピオン酸（東京化成工業製）0.030 g、2,2' - アゾビスイソ酪酸ジメチル（和光純薬製）0.079 g の混合液を 3 時間かけて滴下した。滴下後、2 時間後、4 時間後にそれぞれ 0.050 g の 2,2' - アゾビスイソ酪酸ジメチルを加え、さらに 2 時間反応を行った。得られた溶液を水再沈により精製し、比較化合物 5 を得た。

実施例 1 のインク組成物において、成分 b の化合物に換えて、得られた比較化合物 5 を同量使用した以外は同様にして比較例 5 のインク組成物を得た。

【0284】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
成分a	A-6	15	15	15	15	15	15	15	15	15
成分b	例示化合物A	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	例示化合物B	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
	例示化合物C	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-
	例示化合物D	-	-	-	0.5	0.5	-	-	-	-
	例示化合物E	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-
	例示化合物F	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
	例示化合物G	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-
	例示化合物H	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
溶剤	2-ピロリドン	17	17	17	17	17	17	17	17	17
	2-メチルプロパノール	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	5.0	5.0
	アロヒングリコールモノメチルエーテル	51	51	51	51	51	51	51	51	51
色材分散物	色材分散物A	12	12	12	12	-	12	12	12	12
	色材分散物B	-	-	-	-	12	-	-	-	-

10

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
成分a	A-6	15	-	-	-	-	-	-	-	-
成分a	例示化合物a-A	-	15	15	15	-	-	-	-	-
	例示化合物a-B	-	-	-	-	15	15	15	-	-
成分b	特開2007-119449に記載の例示化合物30	-	-	-	-	-	-	-	15	15
	例示化合物A	-	0.5	-	-	0.5	-	-	0.5	-
	例示化合物G	-	-	0.5	-	-	0.5	-	-	0.5
	例示化合物H	-	-	-	-	-	-	-	-	-
溶剤	BPM8	0.5	-	-	0.5	-	-	0.5	-	-
	2-ピロリドン	17	17	17	17	17	17	17	17	17
	2-メチルプロパノール	5.0	4.5	4.5	5.0	19.5	19.5	20	4.5	4.5
	アロヒングリコールモノメチルエーテル	51	51	51	51	51	51	51	51	51
	色材分散物A	12	12	12	-	12	12	12	12	12
色材分散物B	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-

20

		実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
成分a	例示化合物a-A	-	-	-	-	-	15	-	-	-
	例示化合物a-B	-	10	20	15	15	-	-	-	-
	特開2007-119449に記載の例示化合物30	15	-	-	-	-	-	-	-	10
	特開2007-119449に記載の例示化合物26	-	-	-	-	-	-	-	-	1
成分b	例示化合物A	0.5	0.5	0.5	5	10	-	-	-	-
	BPM8	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-
溶剤	2-ピロリドン	17	17	17	17	17	17	-	17	17
	2-メチルプロパノール	5.0	19.5	19.5	19.5	19.5	4.5	-	9	9
	アロヒングリコールモノメチルエーテル	51	56	46	46.5	41.5	51	-	-	-
	アロヒンカーボネート	-	-	-	-	-	-	72.6	-	-
	蒸留水	-	-	-	-	-	-	-	51	51
水性ポリマー	A-C	-	-	-	-	-	-	-	11	-
	ELVACITE 2013	-	-	-	-	-	-	16	-	-
色材分散物	色材分散物A	12	12	12	12	12	12	11.4	-	-
	色材分散物B	-	-	-	-	-	-	-	12	12

30

## 【0285】

## &lt; インクジェット画像記録方法 &gt;

次に、インクジェット記録装置として、市販のインクジェットプリンタ（ローランドディー・ジー・社製SP-300V）を用意した。

得られた各インク組成物を上記インクジェットプリンタに装填し、ポリ塩化ビニルシート（エイブリィ・デニソン社製、AVERY 400 GLOSS WHITE PERMANENT）に画像を形成し、以下の各評価用の印画物を得た。

40

なお、比較例5のインク組成物は、吐出不良により良好な画像が形成されなかったため、その他の評価は行わなかった。

## 【0286】

さらに、発光ダイオード（UV-LED、日亜化学工業（株）製NC4U134）を用いて紫外光の照射をおこなった。前記LEDは1チップから波長365nmの紫外光を出力するものであって、電流量をコントロール（レンズを用いて集光）することにより、表面での照度を1,000mW/cm<sup>2</sup>に設定し、露光エネルギーが1000(mJ/cm<sup>2</sup>)になるように露光時間(sec)を調整した。

得られた各インク組成物及び印刷物を使用し、以下の評価を行った。評価結果を表2に示す。

50

## 【0287】

## &lt;密着性評価(クロスハッチテスト)&gt;

基材との密着性評価方法としてクロスハッチテスト(JIS K 5600-5-6)を行った。上記インクジェット画像記録方法に従い、画像部の平均膜厚が12 μmのベタ画像を描画した。

その後、各々の印刷物に対して、クロスハッチテストを実施した。なお、評価は、JIS K 5600-5-6に従い、0～5の6段階評価とした。ここで、評価0がカットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にも剥がれがないことを意味する。なお、評価3までは実用上問題のないレベルである。

## 【0288】

## &lt;耐水性評価&gt;

上記インクジェット画像記録方法に従い、平均膜厚が12 μmのベタ画像の描画を行った後、印刷物の表面を蒸留水を含浸した綿棒にてこすり、以下の基準で評価した。Cランク以上は実用上問題ないレベルである。

A：10回以上こすっても、画像に変化が認められなかった。

B：5～9回のこすり、画像の濃度が低下した。

C：2～4回のこすり、画像の濃度が低下した。

D：1回こすっただけで、画像の濃度が著しく低下した。

## 【0289】

## &lt;耐溶剤性評価&gt;

上記インクジェット画像記録方法に従い、平均膜厚が12 μmのベタ画像の描画を行った後、印刷物の表面をイソプロピルアルコールと2-ブタノンの混合溶剤(1/1(体積))を含浸した綿棒にてこすり、以下の基準で評価した。Cランク以上は実用上問題ないレベルである。

A：10回以上こすっても、画像に変化が認められなかった。

B：5～9回のこすり、画像の濃度が低下した。

C：2～4回のこすり、画像の濃度が低下した。

D：1回こすっただけで、画像の濃度が著しく低下した。

## 【0290】

## &lt;吐出性評価&gt;

上記インクジェット画像記録方法に従い、20分間吐出し、平均膜厚が12 μmのベタ画像の描画を行い、各インク組成物の吐出性を以下の基準で評価した。Aランクは問題ないレベルである。

A：インクの吐出性は良好であった。

B：インクの吐出性が不良であった。

## 【0291】

10

20

30

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
密着性	1	1	1	1	1	1	1	1	1
耐水性	C	C	C	C	C	C	C	C	C
耐溶剤性	C	C	C	C	C	C	C	C	C
吐出性	A	A	A	A	A	A	A	A	A

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
密着性	1	1	1	1	1	1	1	1	1
耐水性	C	C	A	A	A	A	A	A	A
耐溶剤性	C	C	C	C	A	A	A	A	A
吐出性	A	A	A	A	A	A	A	A	A

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
密着性	1	1	1	1	1	4	4	4	3
耐水性	A	A	A	A	A	D	C	D	D
耐溶剤性	A	A	B	A	A	D	D	C	C
吐出性	A	A	A	A	A	A	A	A	A

## 【0292】

前記表 2 に示すように、本発明における実施例では、密着性、耐水性、耐溶剤性及び吐出性のいずれにおいても優れた効果が得られた。これに対し、比較例では、密着性、耐水性、耐溶剤性及び吐出性のすべてにおいて優れた効果が得られたものはなかった。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 F 20/60

Fターム(参考) 2C056 EA13 EB15 EB30 EC21 EC29 FA04 FC01 FD20 HA15 HA44  
HA46  
2H186 AB11 BA08 DA10 FA18 FB03 FB15 FB25 FB29 FB30 FB35  
FB36 FB38 FB44 FB46 FB48 FB54 FB55  
4J039 AD19 BC50 BC54 BC71 BC73 BC74 BC79 BE01 BE02 BE12  
EA05 EA38 EA39 EA41 EA43 EA46 GA24  
4J100 AL08P AM21P BA02P BA03P BA07P BC04P BC66P CA05 DA01 JA07