

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-229284

(P2010-229284A)

(43) 公開日 平成22年10月14日(2010.10.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 2/50 (2006.01)	C08F 2/50	2H186
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00	4J011
C09D 11/00 (2006.01)	C09D 11/00	4J039
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44	Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 57 頁)

(21) 出願番号 特願2009-78189 (P2009-78189)
 (22) 出願日 平成21年3月27日 (2009.3.27)

(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
 (74) 代理人 100101719
 弁理士 野口 恭弘
 (74) 代理人 100142295
 弁理士 深海 明子
 (74) 代理人 100125139
 弁理士 岡部 洋
 (72) 発明者 梅林 励
 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

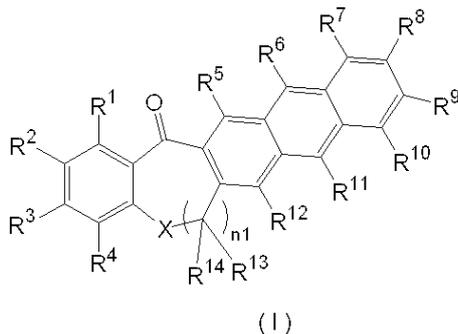
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 高温環境下及び低温環境下における保存安定性に優れた光硬化性組成物を提供すること。また、特にインクジェット記録用インク組成物に適した、高い硬化感度と安定した吐出性を両立した光硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする光硬化性組成物。式(1)中、XはO、S、又は、NR^aを表し、n1は0又は1を表し、R¹~R¹⁴及びR^aはそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。なお、R¹~R¹⁴及びR^aのうち少なくとも1つが水素原子でない。



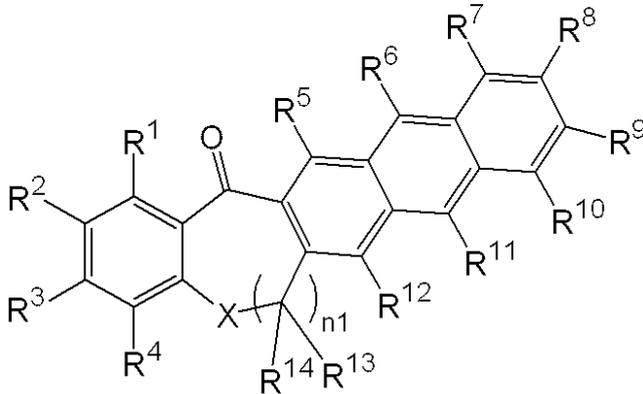
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とする
光硬化性組成物。

【化 1】



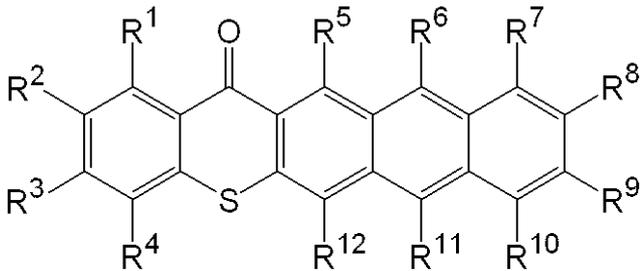
(I)

(式 (I) 中、X は O、S、又は、NR^a を表し、n₁ は 0 又は 1 を表し、R¹ ~ R¹⁴ 及び R^a はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。なお、R¹ ~ R¹⁴ 及び R^a のうち少なくとも 1 つが水素原子でない。)

【請求項 2】

前記式 (I) で表される化合物が、下記式 (II) で表される化合物である請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

【化 2】



(II)

(式 (II) 中、R¹ ~ R¹² はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。なお、R¹ ~ R¹² のうち少なくとも 1 つが水素原子でない。)

【請求項 3】

2 種類以上の前記式 (I) で表される化合物を含む請求項 1 又は 2 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 4】

光重合開始剤として、アシルホスフィンオキサイド化合物、又は、 α -アミノアセトフェノン化合物を少なくとも含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

【請求項 5】

着色剤を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

【請求項 6】

有機顔料及び高分子分散剤の分散体を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

【請求項 7】

重合性化合物として、(メタ)アクリレート化合物を含む請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 8】

インク組成物である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

【請求項 9】

インクジェット記録用インク組成物である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の光硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光硬化性組成物に関する。

【背景技術】

10

【0002】

光重合技術は、種々の用途に適用される有用な技術である。光重合技術が用いられる組成物としては、以下のようなものが挙げられる。

具体的には、色素性又は非色素性塗料、ワニス、粉末コーティング、印刷インク、インクジェット記録用インク、UVインク、版面、接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、電子工学用のフォトレジスト（例えば電気メッキレジスト、エッチングレジスト）、液状及び乾燥薄膜の双方、はんだレジストを製造するための組成物、種々の表示装置用途のカラーフィルタを製造するための組成物、プラズマ表示パネル、電気発光表示装置、及びLCDの製造工程において構造を作り出すための組成物、複合組成物、フォトレジストを含む、レジスト、カラーフィルタ材料、ブラックマトリックス、電気及び電子部品を封入するための組成物、磁気記録材料、微小機械部品、導波路、光スイッチ、めっき用マスク、エッチングマスク、カラー試験系、ガラス繊維ケーブルコーティング、スクリーン印刷用ステンシルを製造するための組成物、ステレオリトグラフィによって三次元物体を製造するための組成物、画像記録材料、特にホログラフィ記録用の画像記録材料、微細電子回路、マイクロカプセルを使用する画像記録材料用の脱色材料としての組成物、プリント回路基板の逐次積層における誘電体層形成のための組成物が例示できる。

20

【0003】

特許文献 1 及び 2 には、チオキサントン化合物を含有する紫外線硬化組成物が開示されている。さらに、特許文献 3 には、チオキサントン化合物を含有するインクジェット記録用インク組成物が開示されている。

30

一方、特許文献 4 にはアントラセン化合物を含有する光硬化性組成物が、特許文献 5 にはインクジェット記録用インク組成物が開示されている。

また、非特許文献 1 には、酸素共存下で活性ラジカルを発生する開始剤として、5-thiapentacene-14-oneが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 5 - 1 0 0 4 2 3 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 3 2 2 0 1 2 号公報

【特許文献 3】特開平 1 1 - 2 5 6 0 8 5 号公報

40

【特許文献 4】特開平 1 1 - 7 1 3 6 4 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 4 - 4 3 6 3 4 号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】Balta, D. K.; Arsu, N.; Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J., *Macromolecules*, 2007, 40 (12), pp.4138-4141

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1 ~ 5 に記載されているような従来の方法では、光感度は必ず

50

しも高くなく、特に、一般的に用いられている露光光源に多く含まれている紫外光（250 nm ~ 400 nm）に対する感度は十分ではない。特に重大な課題として、酸素分子や水分子による活性種の失活により硬化反応が停止することに起因する環境影響による感度低下が挙げられる。特に、インクジェット記録用インク組成物においては、吐出安定性のためにインク組成物のほとんどが重合性化合物単量体（モノマー）で構成されているために、環境影響による感度低下による硬化不良が顕著に現れる。

非特許文献1に記載の5-thia-pentacene-14-oneは、酸素分子による重合阻害を低減する化合物として有望であるが、重合性化合物への溶解性が低いなど、環境影響による感度低下を防ぐには不十分である。特にインクジェット記録用インクへの応用を考えた場合、不溶解成分の5-thia-pentacene-14-oneが吐出安定性に対し重大な影響を及ぼす。

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、高温環境下及び低温環境下における保存安定性に優れた光硬化性組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、特にインクジェット記録用インク組成物に適した、高い硬化感度と安定した吐出性を両立した光硬化性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

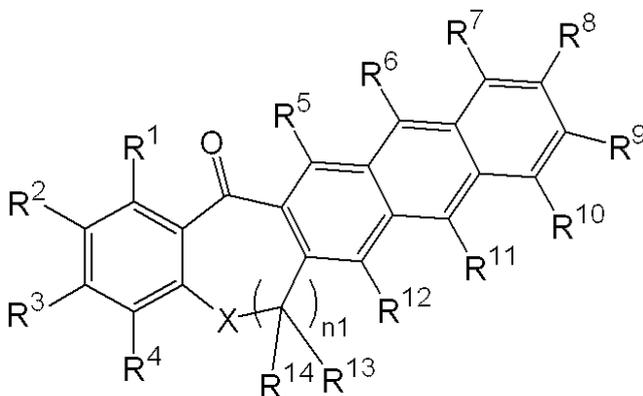
【0007】

本発明の上記課題は下記の<1>に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である<2>~<9>と共に以下に記載する。

<1>下記式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする光硬化性組成物、

【0008】

【化1】



(1)

(式(1)中、XはO、S、又は、NR^aを表し、n1は0又は1を表し、R¹~R¹⁴及びR^aはそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。なお、R¹~R¹⁴及びR^aのうち少なくとも1つが水素原子でない。)

【0009】

<2>前記式(1)で表される化合物が、下記式(11)で表される化合物である上記<1>に記載の光硬化性組成物、

【0010】

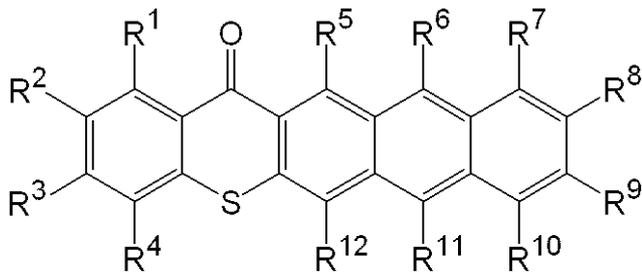
10

20

30

40

【化 2】



(II)

10

(式(II)中、R¹ ~ R¹²はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。なお、R¹ ~ R¹²のうち少なくとも1つが水素原子でない。)

【0011】

< 3 > 2種類以上の前記式(1)で表される化合物を含む上記< 1 >又は< 2 >に記載の光硬化性組成物、

< 4 > 光重合開始剤として、アシルホスフィンオキサイド化合物、又は、-アミノアセトフェノン化合物を少なくとも含む上記< 1 > ~ < 3 >のいずれか1つに記載の光硬化性組成物、

< 5 > 着色剤を含有する上記< 1 > ~ < 4 >のいずれか1つに記載の光硬化性組成物、

< 6 > 有機顔料及び高分子分散剤の分散体を含む上記< 1 > ~ < 5 >のいずれか1つに記載の光硬化性組成物、

20

< 7 > 重合性化合物として、(メタ)アクリレート化合物を含む上記< 1 > ~ < 6 >のいずれか1つに記載の光硬化性組成物、

< 8 > インク組成物である上記< 1 > ~ < 7 >のいずれか1つに記載の光硬化性組成物、

< 9 > インクジェット記録用インク組成物である上記< 1 > ~ < 8 >のいずれか1つに記載の光硬化性組成物。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高温環境下及び低温環境下における保存安定性に優れた光硬化性組成物を提供することができた。

30

また、本発明によれば、特にインクジェット記録用インク組成物に適した、高い硬化感度と安定した吐出性を両立した光硬化性組成物を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明に用いることができるインクジェット記録装置の一例を示す模式図を表す。

【図2】図1に示したインクジェット記録装置10におけるインクジェット記録用ヘッドユニット部12の拡大模式図を表す。

【発明を実施するための形態】

40

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

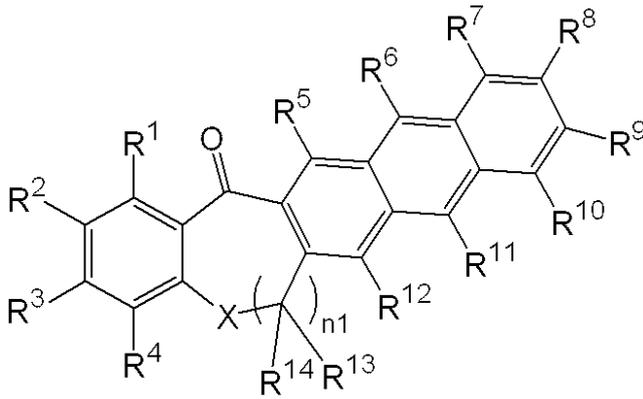
【0015】

(1) 光硬化性組成物

本発明の光硬化性組成物は、下記式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする。

【0016】

【化3】



(I)

(式(I)中、XはO、S、又は、NR^aを表し、n1は0又は1を表し、R¹~R¹⁴及びR^aはそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。なお、R¹~R¹⁴及びR^aのうち少なくとも1つが水素原子でない。)

【0017】

本発明の光硬化性化合物は、前述したような種々の用途に使用することができるが、中でも、インク組成物として好適に使用することができ、インクジョット記録用インク組成物として特に好適に使用することができる。

本発明の光硬化性組成物は、光により硬化可能な光硬化性組成物である。

本発明でいう「光」とは、その照射により光硬化性組成物中において開始種を発生させることができるエネルギーを付与することができる光(「活性放射線」ともいう。)であれば、特に制限はなく、広く線、線、X線、紫外線(UV)、可視光線、電子線などを包含するものであるが、中でも、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から紫外線及び電子線が好ましく、特に紫外線が好ましい。したがって、本発明の光硬化性組成物としては、紫外線を照射することにより硬化可能な光硬化性組成物であることが好ましい。

【0018】

本発明の光硬化性組成物は、前記式(I)で表される化合物(以下、「化合物(I)」ともいう。)を含有する。

本発明の光硬化性組成物において、前記化合物(I)は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。中でも、低温での析出を防ぐ観点からは、2種類以上の化合物(I)を併用することが好ましい。

前記光硬化性組成物が含有する前記化合物(I)の添加濃度としては、光硬化性組成物の総重量に対して、0.1~15.0重量%であることが好ましく、0.2~12.0重量%であることがより好ましく、0.5~10.0重量%であることが更に好ましい。添加量が上記範囲内であると、良好な硬化性を得ることができる。

本発明の光硬化性組成物は、前記式(I)で表される化合物とは別の光重合開始剤を含有することが好ましい。

光重合開始剤の添加濃度としては、光硬化性組成物の総重量に対して、0.1~20.0重量%であることが好ましく、0.5~18.0重量%であることがより好ましく、1.0~15.0重量%であることが更に好ましい。光重合開始剤の添加量が上記範囲内であると、硬化性に優れ、また、表面ベトツキ低減の観点から適切である。

本発明の光硬化性組成物が含有する光重合開始剤としては、アシルホスフィンオキシド化合物及び -アミノアセトフェノン化合物よりなる群から選択された少なくとも1種の化合物であることが好ましい。該光硬化性組成物には、アシルホスフィンオキシド化合物及び -アミノアセトフェノン化合物のうち、どちらか一方を含んでもよいし、両方を併用してもよい。

前記光硬化性組成物が含有するアシルホスフィンオキシド化合物及び -アミノアセ

10

20

30

40

50

トフェノン化合物よりなる群から選択された少なくとも1種の化合物の添加濃度としては、光硬化性組成物の総重量に対して、0.1~20.0重量%であることが好ましく、0.5~18.0重量%であることがより好ましく、1.0~15.0重量%であることが更に好ましい。添加量が上記範囲内であると、良好な硬化性を得ることができる。

本発明の光硬化性組成物は、少なくとも重合性化合物を含有することが好ましい。

重合性化合物はこれをインク組成物として使用する場合の画像定着性の観点から、前記光硬化性組成物への添加濃度として、光硬化性組成物の総重量に対して、40重量%以上98重量%以下であることが好ましく、50重量%以上95重量%以下であることがより好ましく、60重量%以上90重量%以下であることが特に好ましい。重合性化合物の添加量が上記範囲内であると、硬化性に優れ、また、粘度が適切であるので好ましい。

本発明の光硬化性組成物が含有する重合性化合物としては、(メタ)アクリレート化合物を好適に用いることができる。

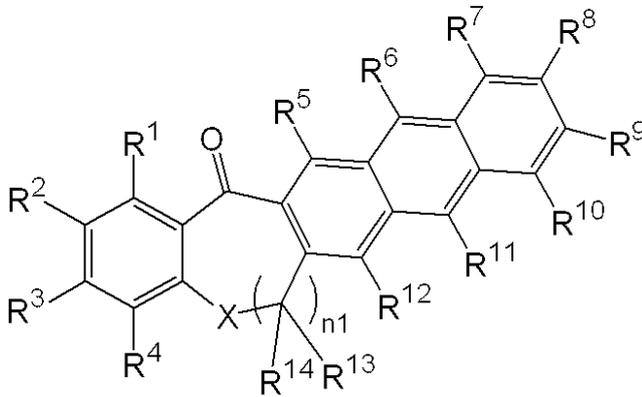
【0019】

(A)化合物(1)

本発明の光硬化性組成物は、下記式(1)で表される化合物(化合物(1))を含有する。

【0020】

【化4】



(1)

(式(1)中、XはO、S、又は、NR^aを表し、n1は0又は1を表し、R¹~R¹⁴及びR^aはそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。なお、R¹~R¹⁴及びR^aのうち少なくとも1つが水素原子でない。)

【0021】

式(1)中のXとしては、O又はSであることが好ましく、Sであることがより好ましい。

式(1)中のnとしては、0であることが好ましい。

また、式(1)中のR¹~R¹⁴及びR^aのうち少なくとも2つが水素原子でないことが好ましい。

式(1)中の、R¹~R¹⁴及びR^aにおける一価の置換基としては、ハロゲン原子、脂肪族基(例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基等の非環状又は環状の炭化水素基)芳香族基、複素環基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリーロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アシル基、カルボキシ基又はスルホ基などが挙げられる。中で

も、アルコキシ基、アルキル基又はハロゲン原子であることが好ましく、アルキル基又はハロゲン原子であることがより好ましい。

これらの一価の置換基は、さらに上記の置換基で置換されていてもよい。例えば、アルキル基は、ハロゲン原子によって置換されたハロアルキル基であってもよく、カルボキシ基で置換されたカルボキシアルキル基等であってもよい。

また、前記一価の置換基におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基のような炭素数1~4個のものが好ましく挙げられる。

同様に、前記一価の置換基におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが好ましく挙げられる。

また、前記一価の置換基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を挙げることができ、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子であることが好ましく、フッ素原子又は塩素原子であることがより好ましい。

【0022】

$R^1 \sim R^{14}$ 及び R^a のうち水素原子でない基の数は、1~10であることが好ましく、1~4であることがより好ましく、1~3であることが更に好ましく、2又は3であることが特に好ましい。

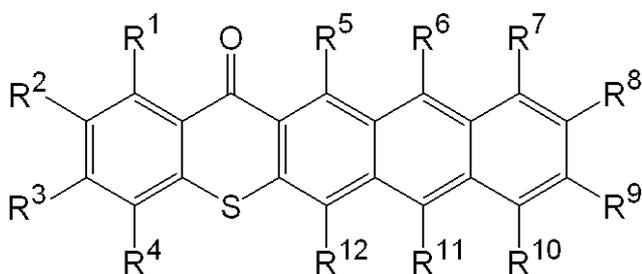
また、 $R^1 \sim R^{14}$ 及び R^a のうち水素原子でない基の位置は、特に制限はないが、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ 、 $R^{12} \sim R^{14}$ 及び R^a よりなる群から選ばれた1以上の位置であることが好ましく、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^a よりなる群から選ばれた1以上の位置であることがより好ましく、 $R^1 \sim R^4$ 及び $R^7 \sim R^{10}$ よりなる群から選ばれた1以上の位置であることが更に好ましい。

【0023】

前記式(I)で表される化合物としては、下記式(II)で表される化合物であることが好ましい。

【0024】

【化5】



(II)

(式(II)中、 $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。なお、 $R^1 \sim R^{12}$ のうち少なくとも1つが水素原子でない。)

【0025】

式(II)における $R^1 \sim R^{12}$ は、前記式(I)における $R^1 \sim R^{12}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式(II)中の $R^1 \sim R^{12}$ のうち少なくとも2つが水素原子でないことが好ましい。

また、式(II)における $R^1 \sim R^{12}$ のうち水素原子でない基の数は、1~10であることが好ましく、1~4であることがより好ましく、1~3であることが更に好ましく、2又は3であることが特に好ましい。

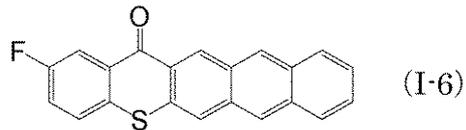
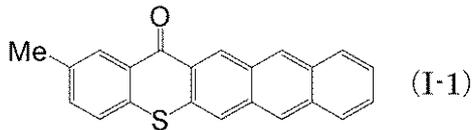
また、式(II)における $R^1 \sim R^{12}$ のうち水素原子でない基の位置は、特に制限はないが、 $R^1 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ 及び R^{12} よりなる群から選ばれた1以上の位置であることが好ましく、 $R^1 \sim R^4$ 及び $R^7 \sim R^{10}$ よりなる群から選ばれた1以上の位置であることがより好ましい。

【 0 0 2 6 】

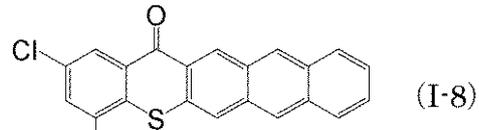
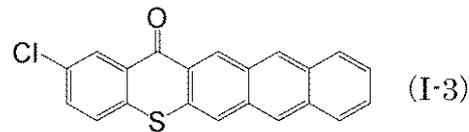
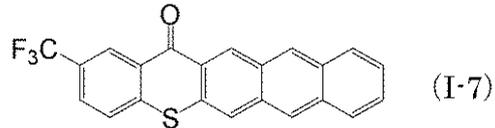
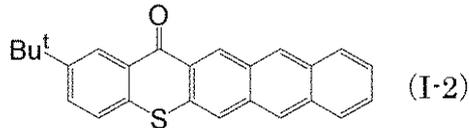
本発明に好適に用いることのできる式(1)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本発明において、構造式の一部は、炭化水素鎖を炭素(C)及び水素(H)の記号を省略した簡略構造式で記載する。また、Meはメチル基、Bu^tはtert-ブチル基、Prⁱはイソプロピル基を意味する。

【 0 0 2 7 】

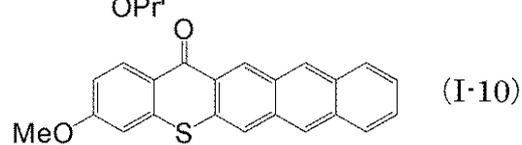
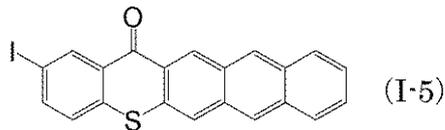
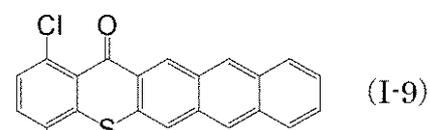
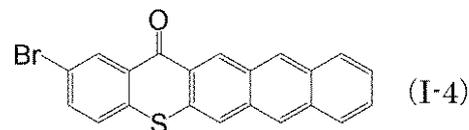
【化6】



10



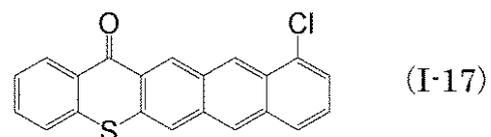
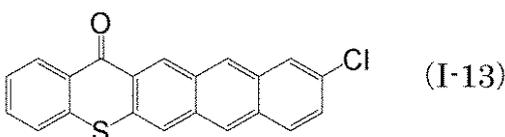
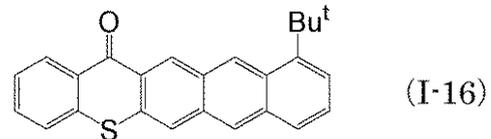
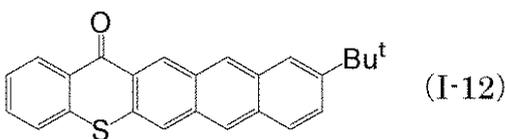
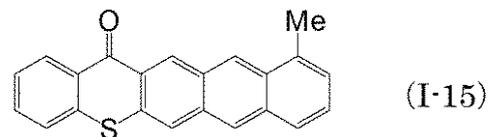
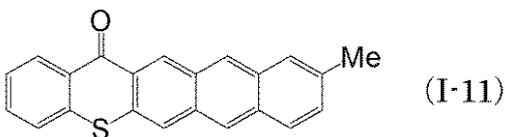
20



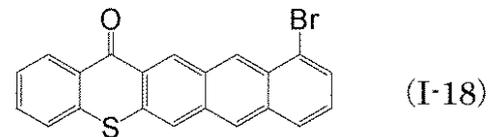
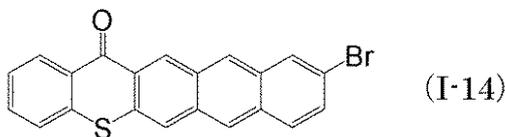
【 0 0 2 8 】

【化7】

30

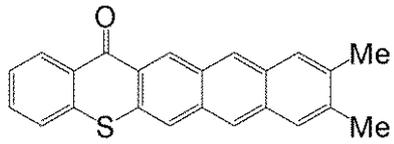


40

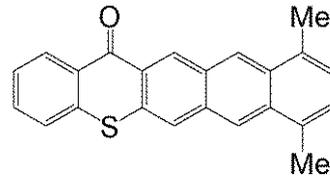


【 0 0 2 9 】

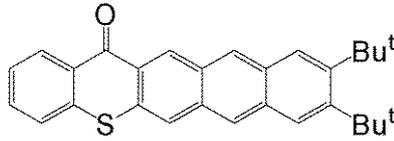
【化 8】



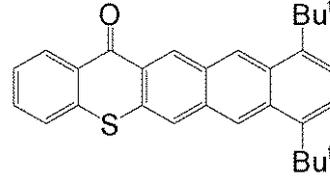
(I-19)



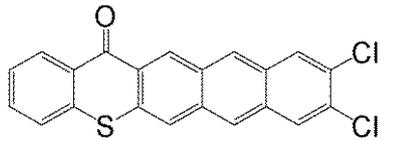
(I-23)



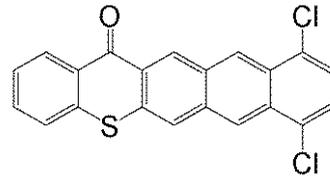
(I-20)



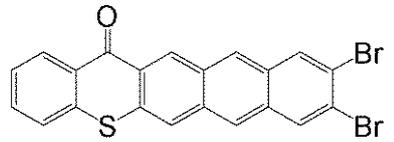
(I-24)



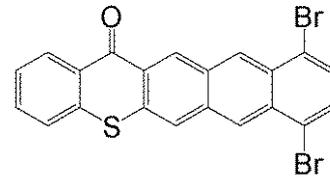
(I-21)



(I-25)



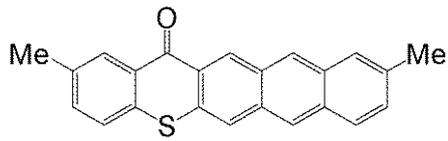
(I-22)



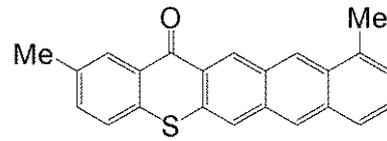
(I-26)

【 0 0 3 0 】

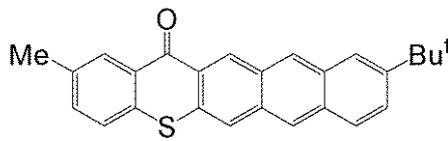
【化 9】



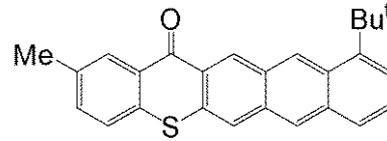
(I-27)



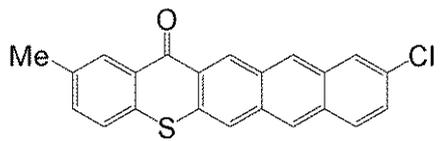
(I-31)



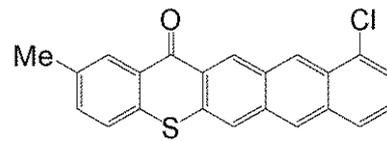
(I-28)



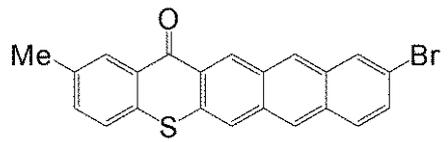
(I-32)



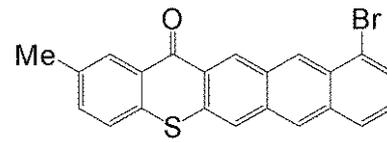
(I-29)



(I-33)



(I-30)



(I-34)

【 0 0 3 1 】

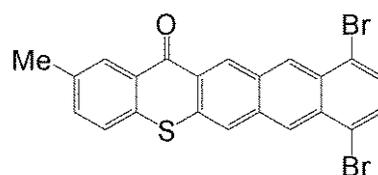
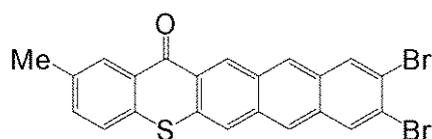
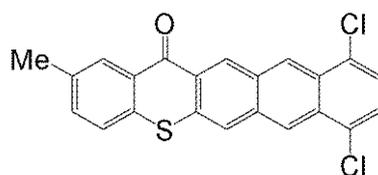
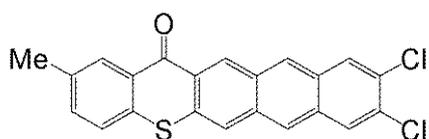
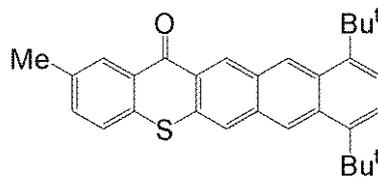
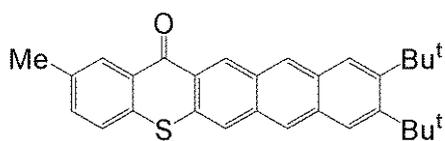
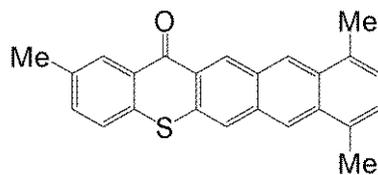
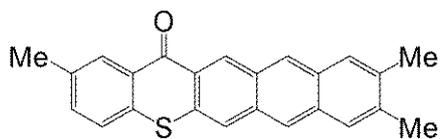
10

20

30

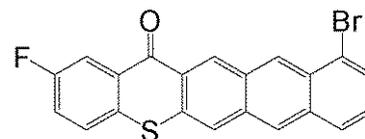
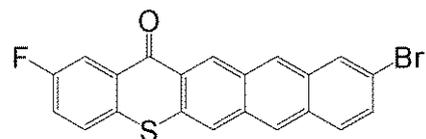
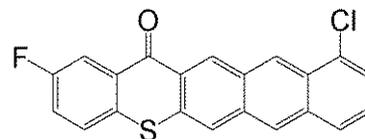
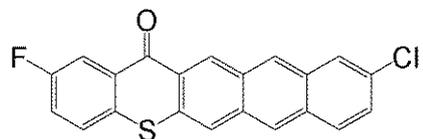
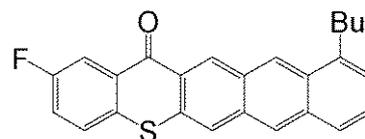
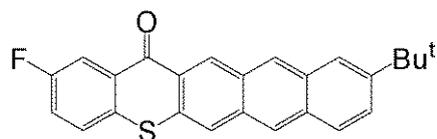
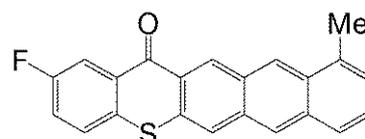
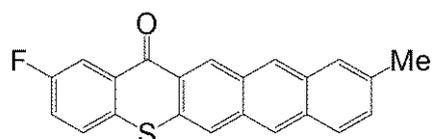
40

【化 1 0】



【 0 0 3 2】

【化 1 1】



【 0 0 3 3】

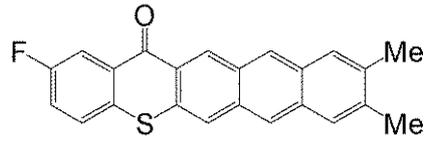
10

20

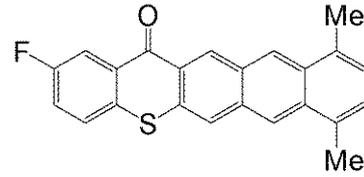
30

40

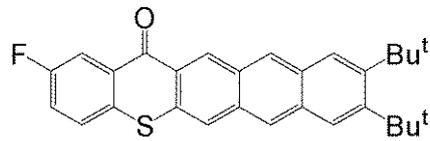
【化 1 2】



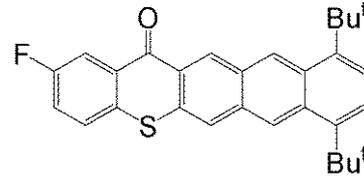
(I-51)



(I-55)

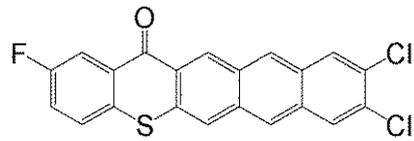


(I-52)

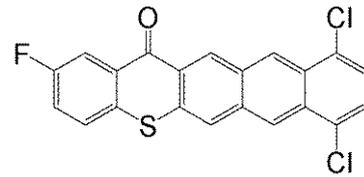


(I-56)

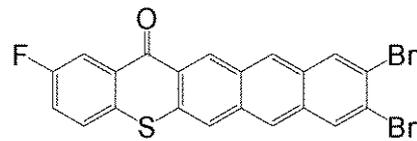
10



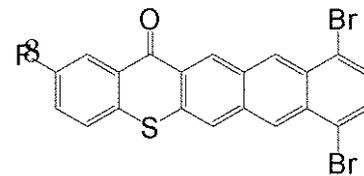
(I-53)



(I-57)



(I-54)

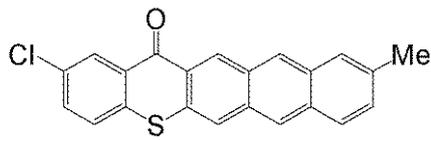


(I-58)

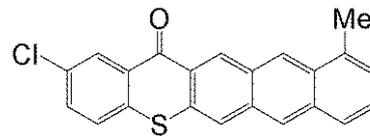
20

【 0 0 3 4】

【化 1 3】

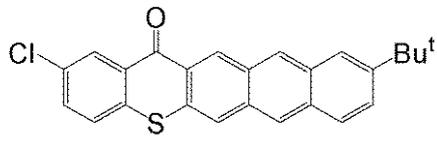


(I-59)

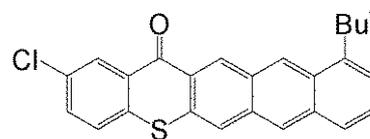


(I-63)

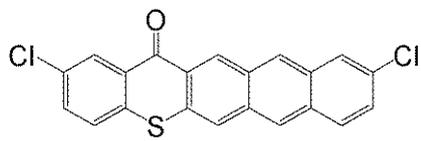
30



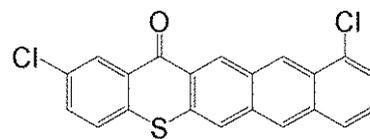
(I-60)



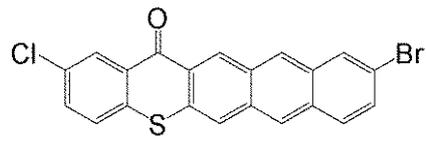
(I-64)



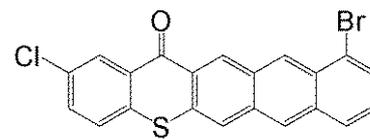
(I-61)



(I-65)



(I-62)

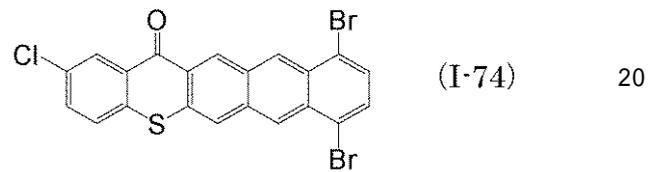
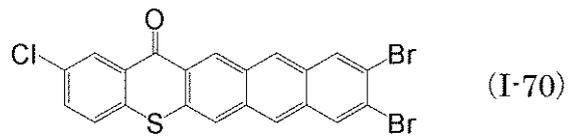
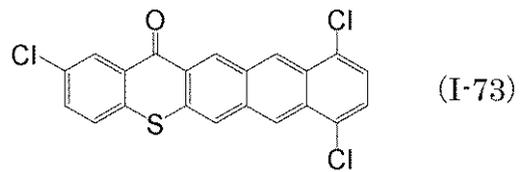
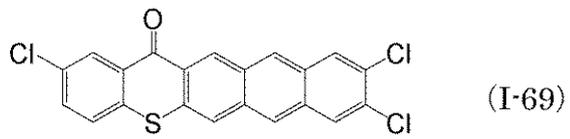
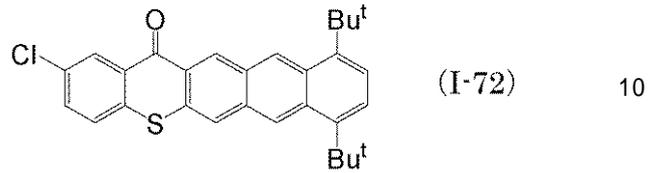
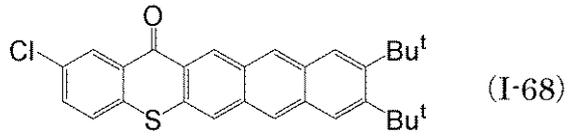
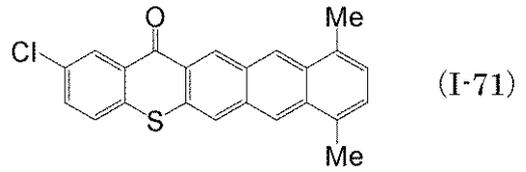
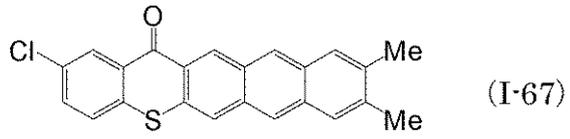


(I-66)

40

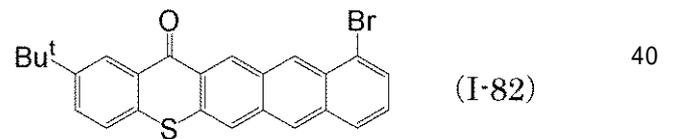
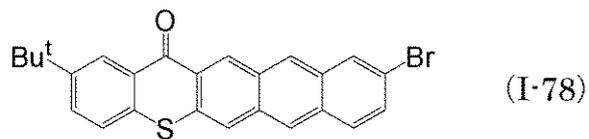
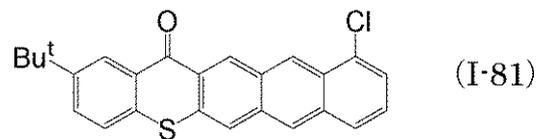
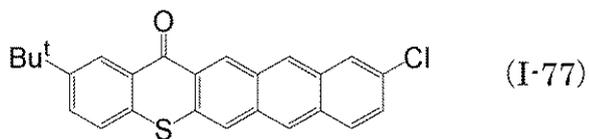
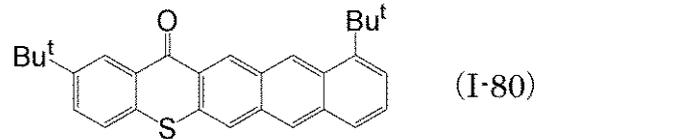
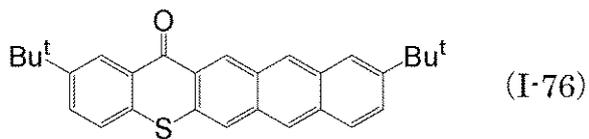
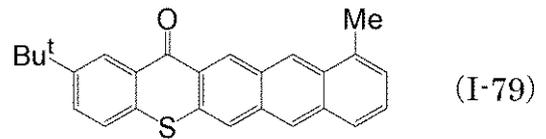
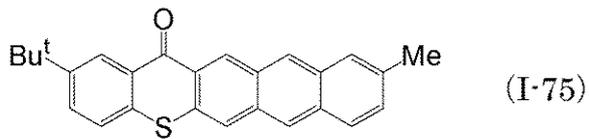
【 0 0 3 5】

【化 1 4】



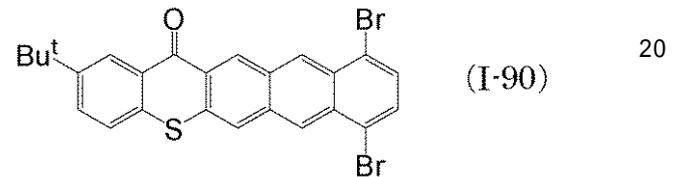
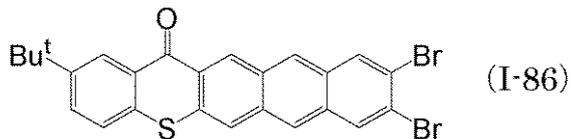
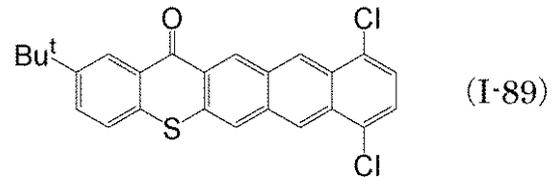
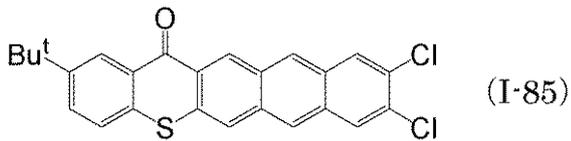
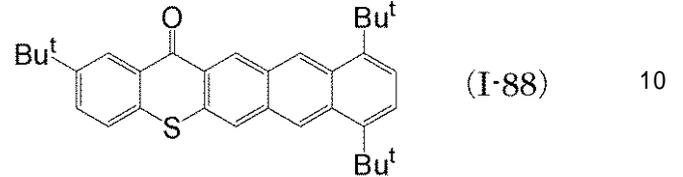
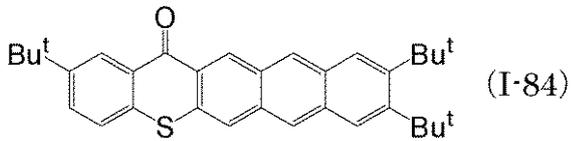
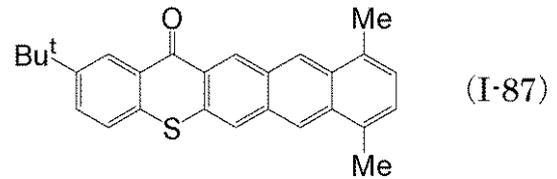
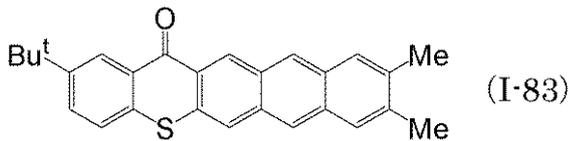
【 0 0 3 6】

【化 1 5】



【 0 0 3 7】

【化 16】



【0038】

式(1)で表される化合物の合成方法としては、特に制限はないが、例えば、アントラセン類に、サリチル酸類、2-スルファニル安息香酸類、又は、2-アミノ安息香酸類を酸性条件下又はルイス酸存在下で反応させる方法、及び、アントラセン類の2位を対応する末端カルボキシル基を有する基で置換し、分子内環化を行う方法などが挙げられる。

【0039】

(B) 重合性化合物

30

本発明の光硬化性組成物は重合性化合物を含有することが好ましい。

重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物が挙げられるが、ラジカル重合性化合物を使用することが好ましい。

【0040】

<ラジカル重合性化合物>

ラジカル重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する化合物を使用することが好ましい。具体的には、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド化合物、ビニル化合物(例えば、脂肪族ビニル化合物、芳香族ビニル化合物、N-ビニル化合物)が例示できる。

これらの中でもエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、各種(メタ)アクリレートモノマーが好ましく使用できる。

40

例えば、イソアミルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、イソアミルスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ブトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2

50

- アクリロイキシエチルコハク酸、2 - アクリロイキシエチルフタル酸、2 - アクリロイキシエチル - 2 - ヒドロキシエチルフタル酸、ラクトン変性可とう性アクリレート、t - ブチルシクロヘキシルアクリレート等の単官能モノマーが挙げられる。

【0041】

また、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、1,4 - ブタンジオールジアクリレート、1,6 - ヘキサジオールジアクリレート、1,9 - ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジメチロール - トリシクロデカンジアクリレート、ビスフェノールAのEO（エチレンオキサイド）付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのPO（プロピレンオキサイド）付加物ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多官能モノマーが挙げられる。

10

【0042】

20

この他、重合性のオリゴマー類も、モノマー同様に配合可能である。重合性オリゴマーとしては、エポキシアクリレート、脂肪族ウレタンアクリレート、芳香族ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、直鎖アクリルオリゴマー等が挙げられる。

【0043】

ラジカル重合性化合物として、環状構造を有するラジカル重合性モノマーを使用することが好ましく、環状構造を有するラジカル重合性モノマーとして、脂肪族環状構造を有する単官能ラジカル重合性モノマー及び/又は芳香族単官能ラジカル重合性モノマーを使用することが好ましい。

脂肪族環状構造を有する単官能ラジカル重合性モノマー及び芳香族単官能ラジカル重合性モノマーは、以下の式(A1)で表される単官能ラジカル重合性モノマーであることが好ましい。なお、脂肪族環状構造を有する単官能ラジカル重合性モノマーとは、ヘテロ原子を含んでもよい脂環式炭化水素基を有する単官能ラジカル重合性モノマーであり、芳香族単官能ラジカル重合性モノマーとは、芳香族基を有する単官能ラジカル重合性モノマーである。また、単官能ラジカル重合性モノマーは、重合性のあるエチレン性不飽和結合を1つのみ有する化合物であり、重合性のあるエチレン性不飽和結合を有する基としては、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基、ビニルオキシ基が好ましく例示できる。

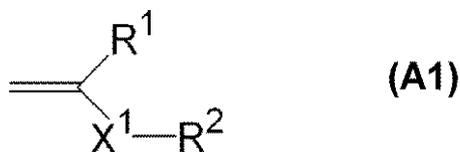
30

なお、脂肪族環状構造を有するラジカル重合性モノマーは、脂肪族環状構造の他にラジカル重合性基を有しており、脂肪族環状構造内に有するエチレン性不飽和結合は、重合性のあるエチレン性不飽和結合に該当しないものとする。

40

【0044】

【化17】



【0045】

上記式(A1)において、R¹は水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数1~4のアルキル基を表し、X¹は、単結合、エーテル結合(-O-)、エステル結合(-C(O)O

50

- 若しくは - O C (O) -)、アミド結合 (- C (O) N H - 若しくは - N H C (O) -)、カルボニル結合 (- C (O) -)、分岐を有していてもよい炭素数 20 以下のアルキレン基、又はこれらを組み合わせた第 2 の二価の連結基が結合してもよく、第 1 の二価の連結基のみ又は第 2 の二価の連結基を有する場合はエーテル結合、エステル結合及び炭素数 20 以下のアルキレン基を有するものが好ましい。

R²は単環芳香族基及び多環芳香族基を含む芳香族基又は脂環式炭化水素基であり、前記芳香族基及び脂環式炭化水素基は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、シロキサン基、炭素数 30 以下の置換基を有していてもよく、前記芳香族基又は脂環式炭化水素基の環状構造には、O、N、S 等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

【0046】

上記式 (A 1) において、R¹は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

また、X¹はエステル結合 (- C (O) O -) を有するものであることが好ましい。

すなわち、本発明において、脂肪族環状構造を有する単官能ラジカル重合性モノマー及び芳香族単官能ラジカル重合性モノマーは、アクリレート (アクリル酸エステル) 又はメタクリレート (メタクリル酸エステル) であることが好ましい。

【0047】

これらの脂肪族環状構造を有する単官能ラジカル重合性モノマー及び芳香族単官能ラジカル重合性モノマーの含有量は、光硬化性組成物の 1 . 0 ~ 80 . 0 重量%であることが好ましく、5 . 0 ~ 70 . 0 重量%であることがより好ましく、10 . 0 ~ 60 . 0 重量%であることが更に好ましい。含有量が上記範囲内であると、良好な硬化性及び硬化膜の柔軟性を得ることができる。

なお、脂肪族環状構造を有する単官能ラジカル重合性モノマーと、芳香族単官能ラジカル重合性モノマーとを併用することもできるし、いずれか一方のみを用いることも好ましい。

【0048】

〔脂肪族環状構造を有する単官能ラジカル重合性モノマー〕

式 (A 1) の R²は脂環式炭化水素基でもよい。また、O、N、S などのヘテロ原子を含む脂環式炭化水素基を有する基でもよい。

脂環式炭化水素基は、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルカン類を有する基でもよい。

上記 O、N、S などのヘテロ原子を含む脂環式炭化水素基は、具体的には、ピロリジン、ピラゾリジン、イミダゾリジン、イソオキサゾリジン、イソチアゾリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオモルフォリン、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾールから 1 つ以上の水素を除いた基が例示できる。

これらの脂環式炭化水素基及びヘテロ環を有する脂環式炭化水素基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基、シロキサン基、さらに置換基を有していてもよい総炭素数 30 以下の炭化水素基若しくは O、N、S 等のヘテロ原子を含む複素環基、又は、二価の置換基としてオキシ基 (= O) であることが好ましい。

【0049】

脂肪族環状構造を有する単官能ラジカル重合性モノマーは、下記式 (A 2) で表されるノルボルネン骨格を有する化合物であることがより好ましい。

【0050】

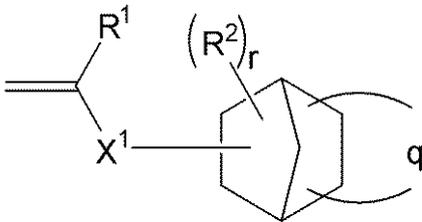
10

20

30

40

【化 18】



(A2)

【0051】

式(A2)中、R¹は水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数1~4のアルキル基を表し、X¹は二価の連結基を表し、エーテル基(-O-)、エステル基(-C(O)O-若しくは-OC(O)-)、アミド基(-C(O)NR'-)、カルボニル基(-C(O)-)、窒素原子(-NR'-)、置換基を有していてもよい炭素数1~15のアルキレン基、又は、これらを2以上組み合わせた二価の基であることが好ましい。なお、R'は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状アルキル基、又は、炭素数6~20のアリール基を表す。R²は置換基を表し、rは0~5の整数を表し、qは環状炭化水素構造を表し、前記環状炭化水素構造として炭化水素結合以外にカルボニル結合(-C(O)-)及び/又はエステル結合(-C(O)O-)を含んでいてもよく、r個存在するR²はそれぞれ同じであっても、異なってもよく、また、ノルボルナン骨格中の一炭素原子をエーテル結合(-O-)及び/又はエステル結合(-C(O)O-)で置換してもよい。

10

20

式(A2)中、R¹は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

【0052】

式(A2)におけるX¹のビニル基と結合する端部は、X¹のカルボニル炭素とビニル基とが結合するエステル基又はアミド基であることが好ましく、エステル結合であることがより好ましい。特に、H₂C=C(R¹)-C(O)O-の構造を有するものであることが好ましい。その場合、ノルボルナン骨格と結合するX¹の他の部分は、単結合であっても、前記の基から任意に選択したものであってもよい。

R¹及びX¹を含むビニル部分(H₂C=C(R¹)-X¹-)は、脂環式炭化水素構造上の任意の位置で結合することができる。なお、「脂環式炭化水素構造上」とは、式(A2)におけるノルボルナン構造上及びqを含む環状炭化水素構造上を指す。

30

また、着色剤との親和性を向上させるという観点から、式(A2)におけるX¹の脂環式炭化水素構造と結合する端部は、酸素原子であることが好ましく、エーテル性酸素原子であることがより好ましく、式(A2)におけるX¹は-C(O)O(CH₂CH₂O)_p- (pは1又は2を表す。)であることが更に好ましい。

【0053】

式(A2)におけるR²はそれぞれ独立に置換基を表し、脂環式炭化水素構造上の任意の位置で結合することができる。また、r個存在するR²はそれぞれ同じであっても、異なってもよい。

r個存在するR²は、それぞれ独立に一価又は多価の置換基であってもよく、一価の置換基として、ヒドロキシル基、置換若しくは無置換のアミノ基、チオール基、シロキサン基、さらに置換基を有していてもよい総炭素数30以下の炭化水素基若しくは複素環基、又は、二価の置換基としてオキシ基(=O)であることが好ましい。

40

R²の置換数rは0~5の整数を表す。

【0054】

式(A2)におけるqは、環状炭化水素構造を表し、その両端はノルボルナン骨格の任意の位置で置換していてもよく、単環構造であっても、多環構造であってもよく、また、前記環状炭化水素構造として炭化水素結合以外に、カルボニル結合(-C(O)-)及び/又はエステル結合(-C(O)O-)を含んでいてもよい。

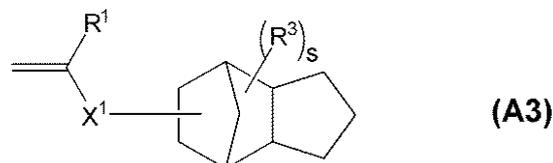
【0055】

50

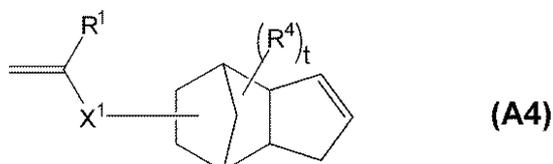
前記式(A2)で表されるモノマーとしては、式(A3)又は式(A4)で表されるモノマーであることが好ましい。なお、式(A4)中の環状炭化水素構造中の不飽和結合は、ラジカル重合性が低く、本発明において、式(A4)で表される化合物は単官能ラジカル重合性モノマーである。

【0056】

【化19】



10



【0057】

式(A3)及び式(A4)中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数1~4のアルキル基を表し、 X^1 は二価の連結基を表し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に置換基を表し、 s 及び t はそれぞれ独立に0~5の整数を表し、また、 s 個存在する R^3 及び t 個存在する R^4 はそれぞれ同じであっても、異なってもよい。

20

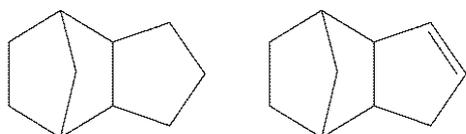
【0058】

式(A3)又は式(A4)における R^1 及び X^1 は、式(A2)における R^1 及び X^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式(A3)又は式(A4)における R^1 及び X^1 を含むビニル部分は、式(A3)又は式(A4)における下記に示す脂環式炭化水素構造上の任意の位置で結合することができる。

【0059】

【化20】



30

【0060】

式(A3)又は式(A4)における R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に置換基を表し、式(A3)、又は式(A4)における上記脂環式炭化水素構造上の任意の位置で結合することができる。 R^3 及び R^4 における置換基は、式(A2)の R^2 における置換基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式(A3)又は式(A4)における s 及び t はそれぞれ独立に0~5の整数を表し、また、 s 個存在する R^3 及び t 個存在する R^4 はそれぞれ同じであっても、異なってもよい。

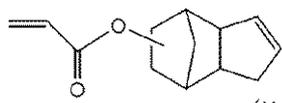
40

【0061】

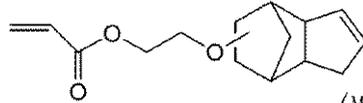
式(A2)で表されるモノマーとして、単官能アクリレートの好ましい具体例を以下に示す。

【0062】

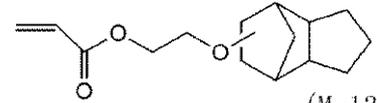
【化 2 1】



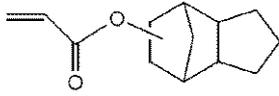
(M-10)



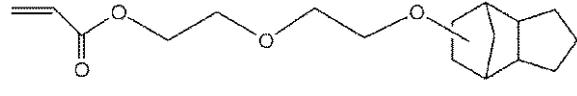
(M-11)



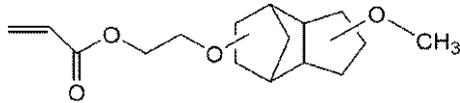
(M-12)



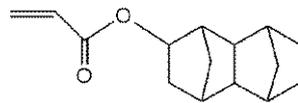
(M-13)



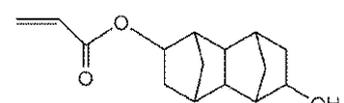
(M-14)



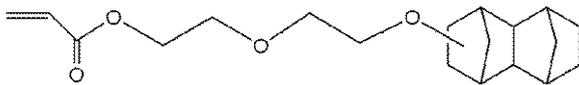
(M-20)



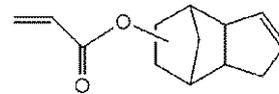
(M-22)



(M-23)



(M-25)



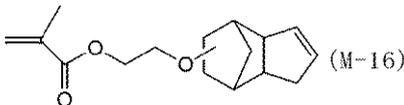
(M-29)

【 0 0 6 3 】

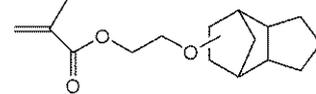
式 (A 2) で表されるモノマーとして、単官能メタクリレート的好ましい具体例を以下に示す。

【 0 0 6 4 】

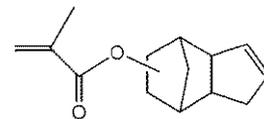
【化 2 2】



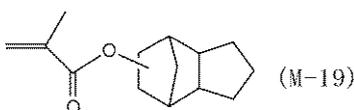
(M-16)



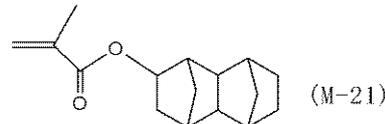
(M-17)



(M-18)



(M-19)



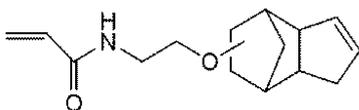
(M-21)

【 0 0 6 5 】

式 (A 2) で表されるモノマーとして、単官能アクリルアミド的好ましい具体例を以下に示す。

【 0 0 6 6 】

【化 2 3】



(M-15)

【 0 0 6 7 】

〔芳香族単官能ラジカル重合性モノマー〕

芳香族単官能ラジカル重合性モノマーは、以下の式 (A 5) で表される重合性モノマーであることが好ましい。

【 0 0 6 8 】

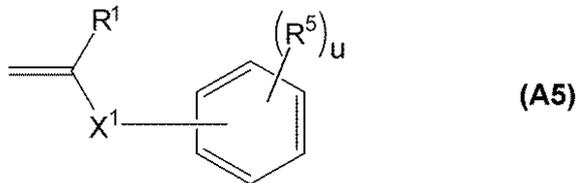
10

20

30

40

【化 2 4】



(式(A5)中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数1~4のアルキル基を表し、 X^1 は二価の連結基を表し、 R^5 は置換基を表し、 u は0~5の整数を表し、また、 u 個存在する R^5 はそれぞれ同じであっても、異なってもよく、複数の R^5 がお互いに結合して環を形成してもよく、その環は芳香環であってもよい。)

10

【0069】

式(A5)中、 R^1 は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

X^1 は式(A2)における X^1 と同義であり、その好ましい範囲も同じである。

u 個存在する R^5 は、それぞれ独立に一価又は多価の置換基であってもよく、一価の置換基として、ヒドロキシル基、置換若しくは無置換のアミノ基、チオール基、シロキサン基、又は、さらに置換基を有していてもよい総炭素数30以下の炭化水素基若しくは複素環基であることが好ましい。

【0070】

式(A5)中、複数の R^5 は、お互いに結合して環を形成している場合には、芳香環を形成していることが好ましい。

20

すなわち、式(A5)中、芳香族基として好ましいものは、単環芳香族であるベンゼンから1つ以上の水素を除いた基(フェニル基、フェニレン基等)のほか、2~4つの環を有する多環芳香族基であり、限定されるものではない。具体的には、ナフタレン、アントラセン、1H-インデン、9H-フルオレン、1H-フェナレン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、ナフタセン、テトラフェニレン、ピフェニレン、*a*s-インダセン、*s*-インダセン、アセナフチレン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、クリセン、プレイアンデン等から1つ以上の水素原子を除いた基が例示できる。

【0071】

これらの芳香族基は、O、N、S等のヘテロ原子を含む芳香族複素環基であってもよい。具体的には、フラン、チオフェン、1H-ピロール、2H-ピロール、1H-ピラゾール、1H-イミダゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、2H-ピラン、2H-チオピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール等の単環芳香族複素環化合物から、少なくとも1つの水素原子を除いた基が挙げられる。

30

【0072】

また、チアントレン、イソベンゾフラン、イソクロメン、4H-クロメン、キサンテン、フェノキサチン、インドリジン、イソインドール、インドール、インダゾール、プリン、4H-キノリジン、イソキノリン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルバゾール、 β -カルボリン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピロリジン等の多環芳香族複素環化合物から、少なくとも1つの水素原子を除いた基が挙げられる。

40

【0073】

上記の芳香族基は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基、シロキサン基、炭素数30以下の置換基を1又は2以上有していてもよい。例えば無水フタル酸や無水フタルイミドのように芳香族基が有する2以上の置換基でO、N、S等のヘテロ原子を含む環状構造を形成してもよい。

【0074】

50

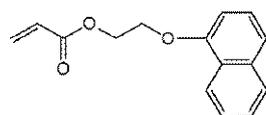
本発明において、多環芳香族基としてさらに好ましいものは、2～3つの環を有する多環芳香族基であり、特に好ましいものは、ナフチル基である。

【0075】

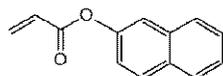
芳香族単官能ラジカル重合性モノマーの具体例として[L-1]～[L-69]が好ましく挙げられるが、下記に限定されたものではない。

【0076】

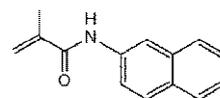
【化25】



[L-1]

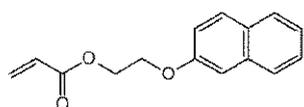


[L-2]

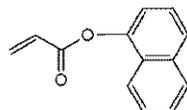


[L-3]

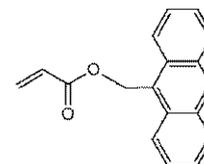
10



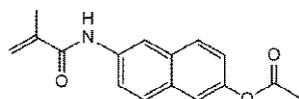
[L-4]



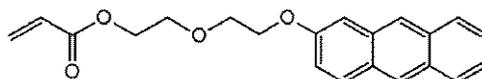
[L-5]



[L-6]

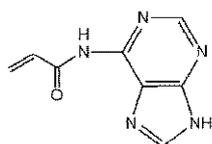


[L-7]

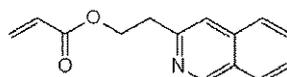


[L-8]

20



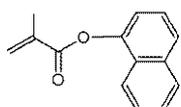
[L-9]



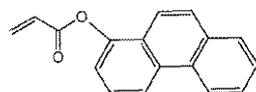
[L-10]

【0077】

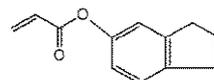
【化26】



[L-11]

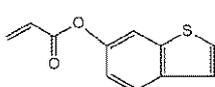


[L-12]

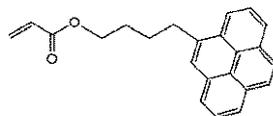


[L-13]

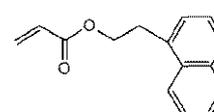
30



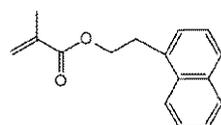
[L-14]



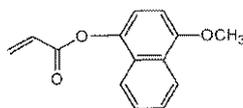
[L-15]



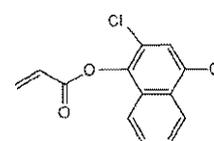
[L-16]



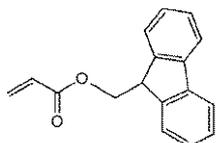
[L-17]



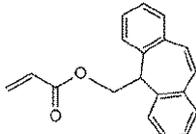
[L-18]



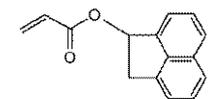
[L-19]



[L-20]

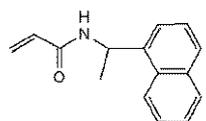


[L-21]

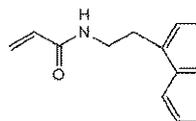


[L-22]

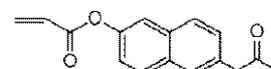
40



[L-23]



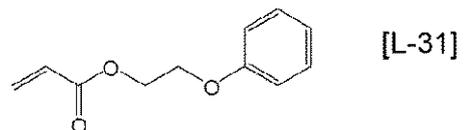
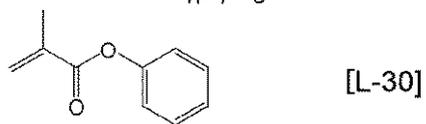
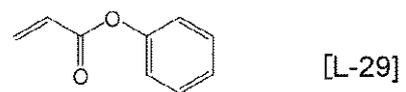
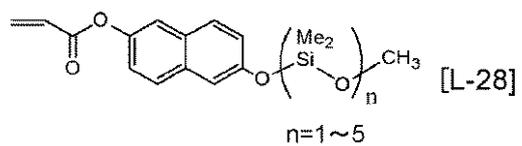
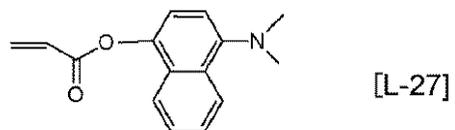
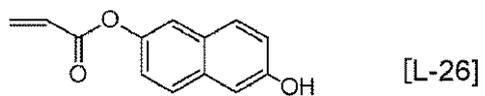
[L-24]



[L-25]

【0078】

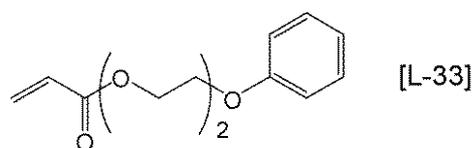
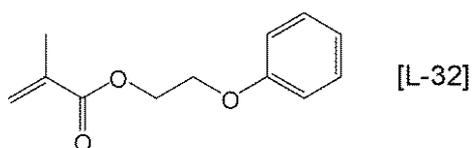
【化 2 7】



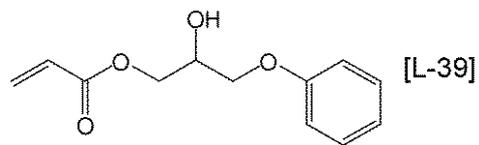
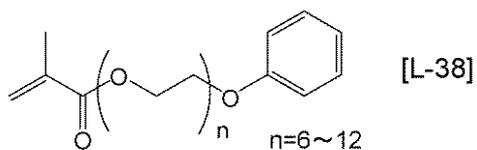
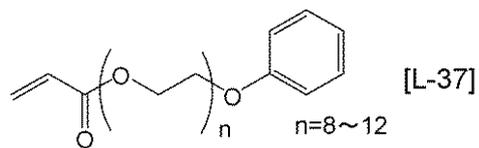
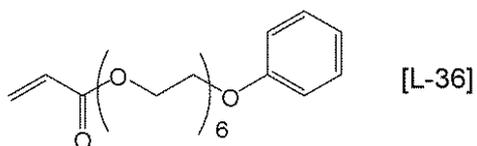
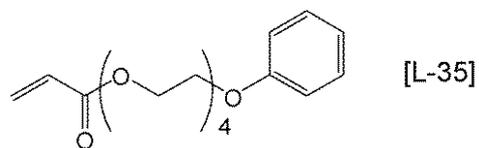
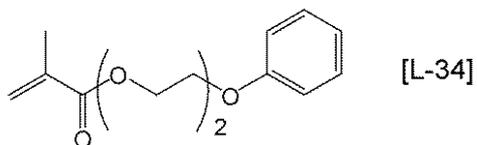
10

【 0 0 7 9】

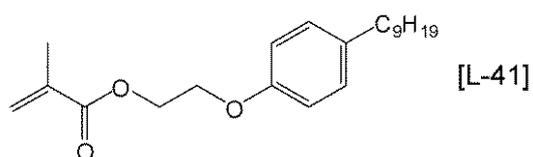
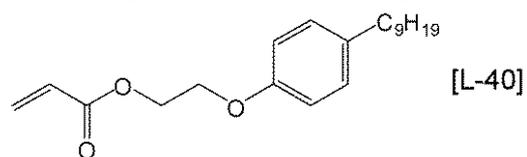
【化 2 8】



20

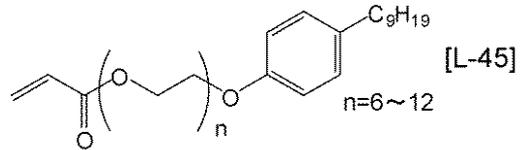
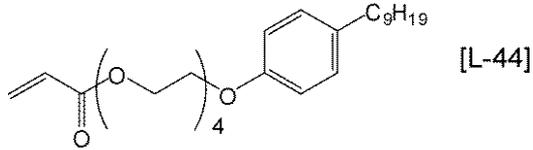
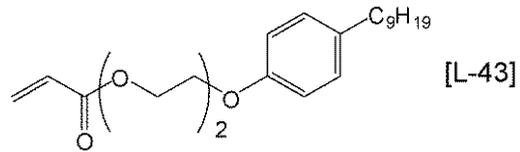
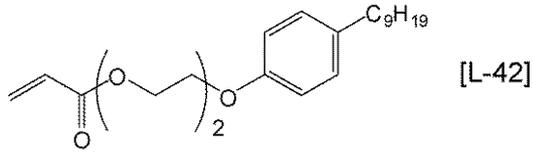


30

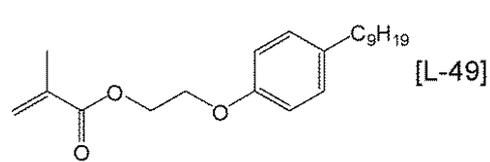
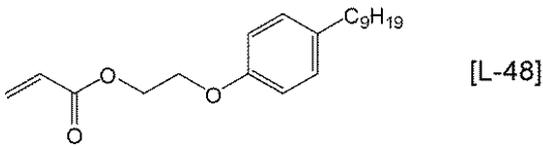
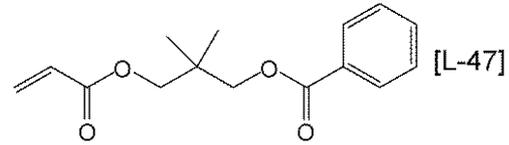
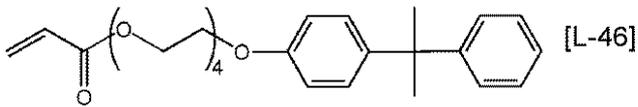


【 0 0 8 0】

【化 2 9】



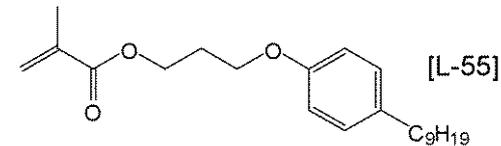
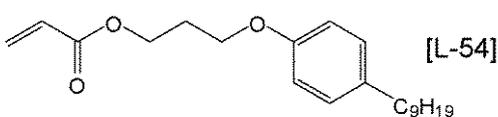
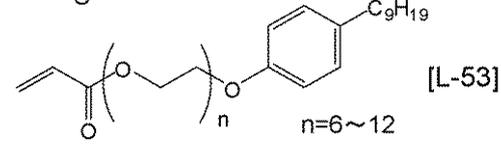
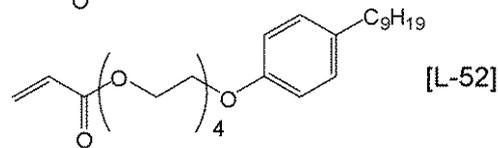
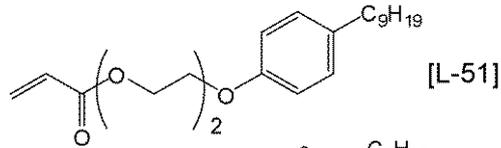
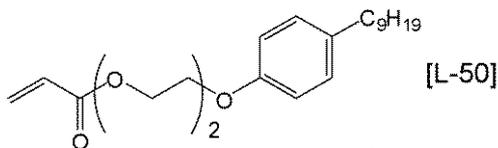
10



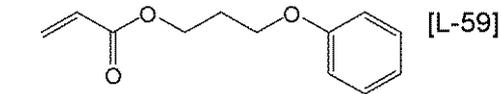
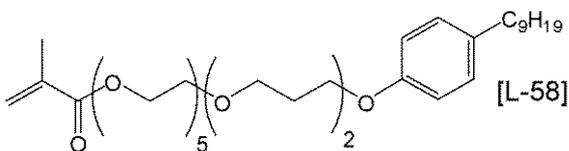
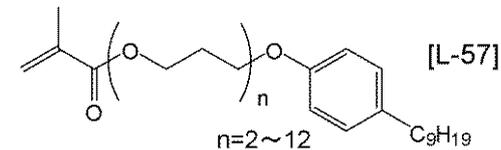
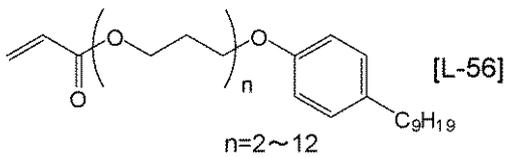
【 0 0 8 1】

【化 3 0】

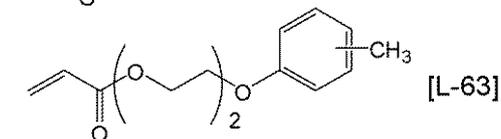
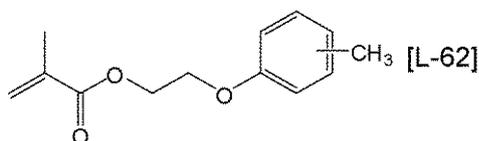
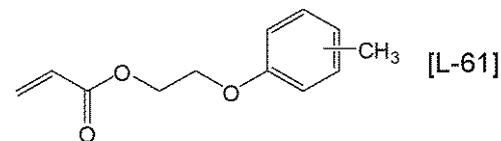
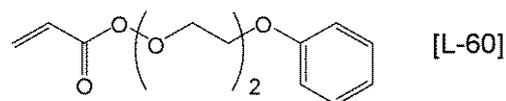
20



30



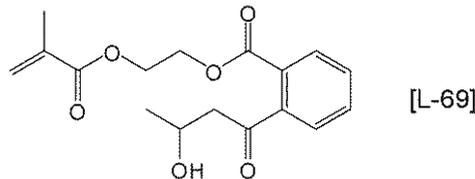
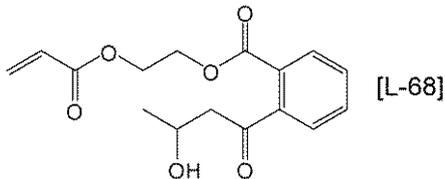
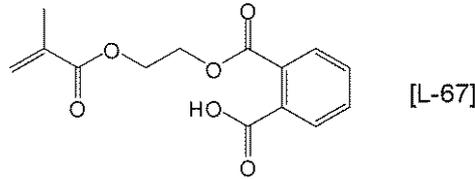
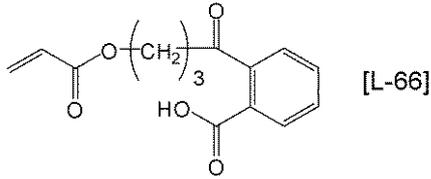
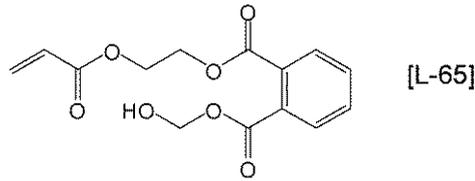
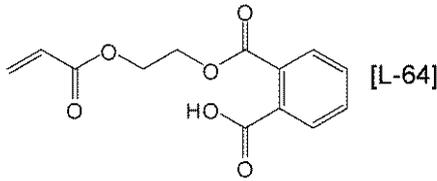
40



【 0 0 8 2】

50

【化 3 1】



10

【0083】

(C) 光重合開始剤

本発明の光硬化性組成物は、光重合開始剤を含有することが好ましい。

20

光重合開始剤は、アシルホスフィンオキサイド化合物及び / 又は α -アミノアセトフェノン化合物を含むことが好ましい。

光重合開始剤としては、アシルホスフィンオキサイド化合物及び α -アミノアセトフェノン化合物以外にも公知のラジカル重合開始剤を併用して使用することができる。

また、本発明のインク組成物は、3種以上の光重合開始剤を含有することが好ましく、3～5種の光重合開始剤を含有することがより好ましく、3又は4種の光重合開始剤を含有することが更に好ましい。

さらに、本発明のインク組成物は、2種以上のアシルホスフィンオキサイド化合物を含有することが好ましく、2～4種のアシルホスフィンオキサイド化合物を含有することがより好ましく、2種のアシルホスフィンオキサイド化合物を含有することが更に好ましい。

30

本発明に用いることのできる光重合開始剤は、光の照射により重合開始種を生成する化合物である。光としては、 γ 線、 β 線、電子線、紫外線、可視光線、赤外線が例示できるが、装置コストや操作上の安全性の観点から、紫外線又は可視光線が好ましい。

【0084】

光重合開始剤としては、アシルホスフィンオキサイド化合物及び α -アミノアセトフェノン化合物よりなる群から選択された少なくとも1種の化合物を含有する。光重合開始剤として、アシルホスフィンオキサイド化合物及び / 又は α -アミノアセトフェノン化合物を使用することにより、硬化性を高めることができる。特に、これらの光重合開始剤を使用することにより、膜内部での硬化性を高めることができる。

40

また、本発明において、光重合開始剤として、少なくとも1種のアシルホスフィンオキサイド化合物、及び、少なくとも1種の α -アミノアセトフェノン化合物を併用することがより好ましい。

好ましく用いることができるアシルホスフィンオキサイド化合物及び α -アミノアセトフェノン化合物は以下の通りである。

【0085】

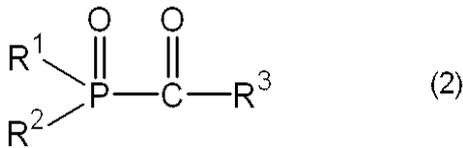
<アシルホスフィンオキサイド化合物>

アシルホスフィンオキサイド化合物としては、下記式(2)又は下記式(3)で表される化合物であることが好ましい。

【0086】

50

【化 3 2】



【 0 0 8 7】

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

10

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

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

20

前記置換アルキル基の置換基としては、 $-\text{COOH}$ (カルボキシル基)、 $-\text{SO}_3\text{H}$ (スルホ基)、 $-\text{CN}$ (シアノ基)、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、 $-\text{OH}$ (ヒドロキシ基)、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基)、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基、炭素数30以下のアリールスルホニルアミノカルボニル基、炭素数30以下のアルキルスルホニル基、炭素数30以下のアリールスルホニル基、炭素数30以下のアシルアミノスルホニル基、炭素数30以下のアルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシエトキシ基、フェネチルオキシ基等)、炭素数30以下のアルキルチオ基 (例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、メチルチオエチルチオエチル基等)、炭素数30以下のアリーロキシ基 (例えば、フェノキシ基、*p*-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等)、ニトロ基、炭素数30以下のアルコキシカルボニルオキシ基、炭素数30以下のアリーロキシカルボニルオキシ基、炭素数30以下のアシルオキシ基 (例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等)、炭素数30以下のアシル基 (例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、炭素数30以下のカルバモイル基 (例えば、カルバモイル基、*N,N*-ジメチルカルバモイル基、炭素数30以下のモルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等)、炭素数30以下のスルファモイル基 (例えば、スルファモイル基、*N,N*-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等)、炭素数30以下のアリール基 (例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、 β -ナフチル基等)、炭素数30以下の置換アミノ基 (例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アシルアミノ基等)、炭素数30以下の置換ウレイド基、炭素数30以下の置換ホスホノ基、炭素数30以下の複素環基等が挙げられる。ここで、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基は、塩の状態であってもよい。その際、塩を形成するカチオンは、陽イオンを形成し得る基であり、有機カチオン性化合物、遷移金属配位錯体カチオン (特許第2791143号公報に記載の化合物等) 又は金属カチオン (例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 等) が好ましい。

30

40

50

【 0 0 8 8 】

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

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

10

【 0 0 8 9 】

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

20

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

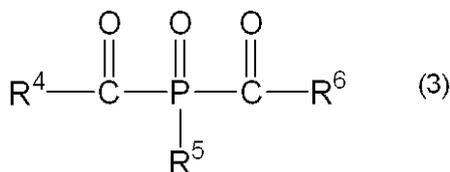
前記 R^1 又は R^2 で表される芳香族オキシ基としては、炭素数6以上30以下のアリールオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシ基、メチルフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、オクチルオキシフェニルオキシ基等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

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

30

【 0 0 9 0 】

【 化 3 3 】



【 0 0 9 1 】

前記式(3)中の R^4 及び R^6 は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基を表し、 R^5 は、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環基を表す。

40

前記 R^4 、 R^5 又は R^6 で表される、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基及びアリールオキシ基は、置換基を有していてもよく、前記置換基としては、前記式(2)における場合と同様の置換基が挙げられる。

前記式(3)におけるアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基及びアリールオキシ基としては、前記式(2)における場合と同義である。

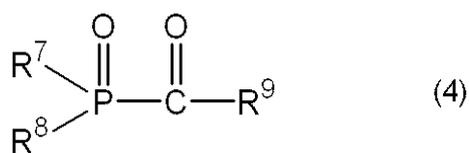
【 0 0 9 2 】

前記式(2)で表される化合物は、下記式(4)で表される化合物であることがより好ましい。

50

【 0 0 9 3 】

【 化 3 4 】



【 0 0 9 4 】

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

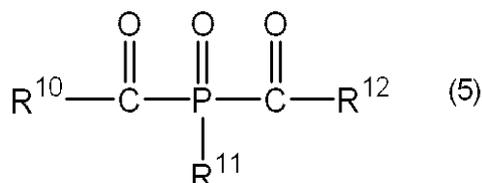
10

【 0 0 9 5 】

前記式(3)で表される化合物は、下記式(5)で表される化合物であることがより好ましい。

【 0 0 9 6 】

【 化 3 5 】



20

【 0 0 9 7 】

式(5)中、 R^{10} 及び R^{12} はそれぞれ独立に、2,4,6-トリメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、又は、2,6-ジメトキシフェニル基を表し、 R^{11} はフェニル基、又は、2,4,4-トリメチルペンチル基を表す。

【 0 0 9 8 】

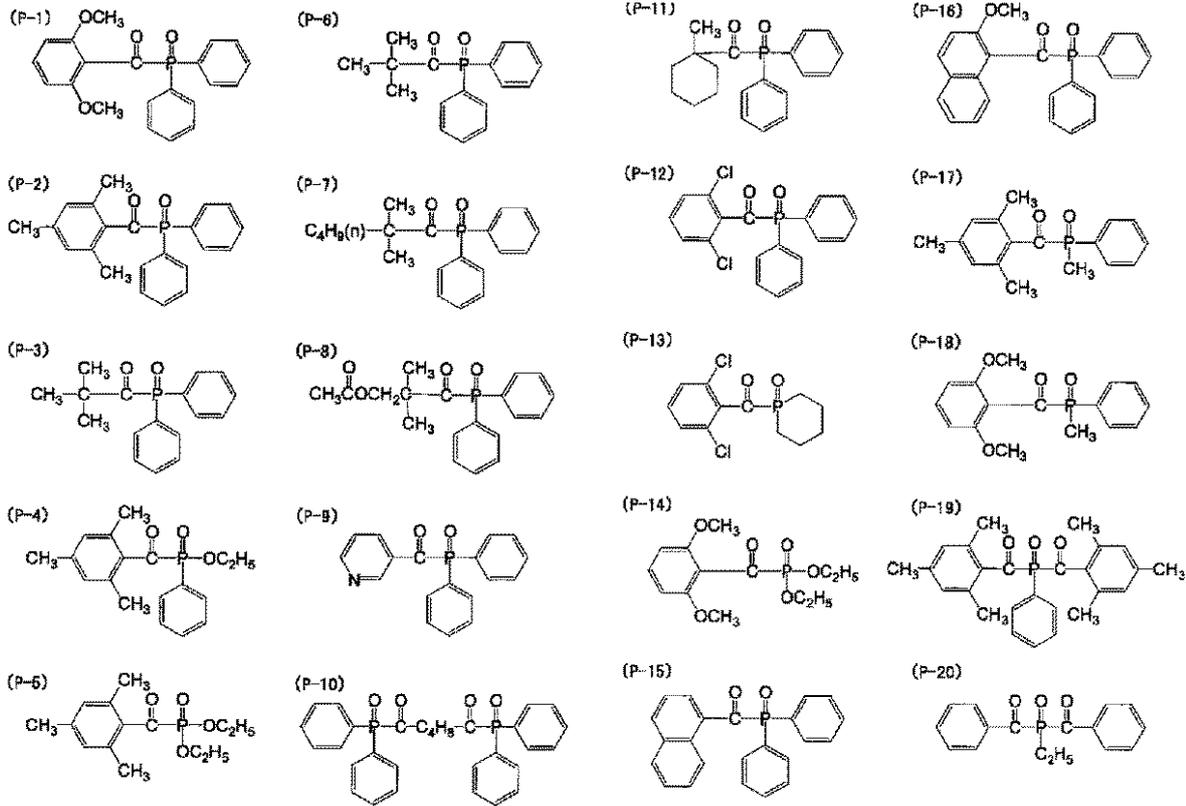
前記式(2)又は(3)で表されるアシルホスフィンオキサイド化合物としては、例えば、特公昭63-40799号公報、特公平5-29234号公報、特開平10-95788号公報、特開平10-29997号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

具体的なアシルホスフィンオキサイド化合物の例としては、以下に示す化合物(例示化合物(P-1)~(P-26))が挙げられるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

30

【 0 0 9 9 】

【化 3 6】

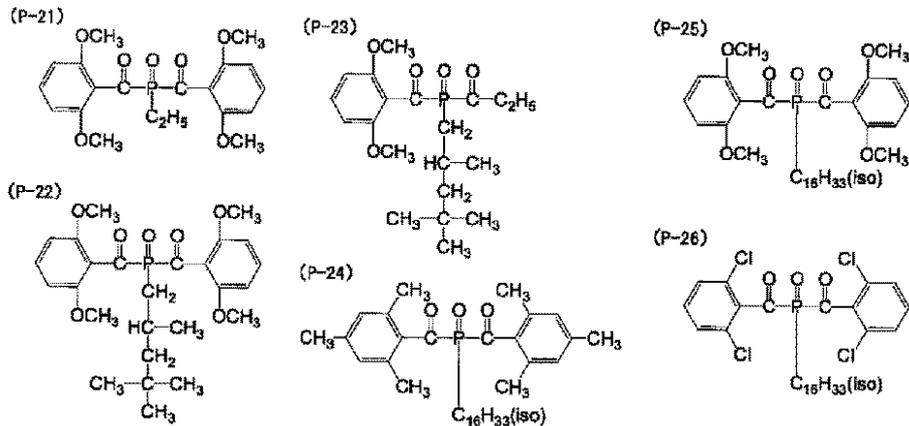


10

20

【 0 1 0 0】

【化 3 7】



30

【 0 1 0 1】

アシルホスフィンオキサイド化合物としては、モノアシルホスフィンオキサイド化合物及びビスアシルホスフィンオキサイド化合物等を使用することができ、モノアシルホスフィンオキサイド化合物としては、公知のモノアシルホスフィンオキサイド化合物を使用することができる。例えば、特公昭60-8047号公報、特公昭63-40799号公報に記載のモノアシルホスフィンオキサイド化合物が挙げられる。

40

具体例としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、イソブチリル-メチルホスフィン酸メチルエステル、イソブチリル-フェニルホスフィン酸メチルエステル、ピバロイル-フェニルホスフィン酸メチルエステル、2-エチルヘキサノイル-フェニルホスフィン酸メチルエステル、ピバロイル-フェニルホスフィン酸イソプロピルエステル、p-トルイル-フェニルホスフィン酸メチルエステル、o-トルイル-フェニルホスフィン酸メチルエステル、2, 4-ジメチルベンゾイル-フェニルホス

50

フィン酸メチルエステル、p - t - ブチルベンゾイル - フェニルホスフィン酸イソプロピルエステル、アクリロイル - フェニルホスフィン酸メチルエステル、イソブチリル - ジフェニルホスフィンオキシド、2 - エチルヘキサノイル - ジフェニルホスフィンオキシド、o - トルイル - ジフェニルホスフィンオキシド、p - t - ブチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキシド、3 - ピリジルカルボニル - ジフェニルホスフィンオキシド、アクリロイル - ジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキシド、ピバロイル - フェニルホスフィン酸ビニルエステル、アジポイル - ビス - ジフェニルホスフィンオキシド、ピバロイル - ジフェニルホスフィンオキシド、p - トルイル - ジフェニルホスフィンオキシド、4 - (t - ブチル) - ベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキシド、2 - メチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキシド、2 - メチル - 2 - エチルヘキサノイル - ジフェニルホスフィンオキシド、1 - メチル - シクロヘキサノイル - ジフェニルホスフィンオキシド、ピバロイル - フェニルホスフィン酸メチルエステル及びピバロイル - フェニルホスフィン酸イソプロピルエステル等が挙げられる。

10

20

30

40

【0102】

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

【0103】

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

【0104】

50

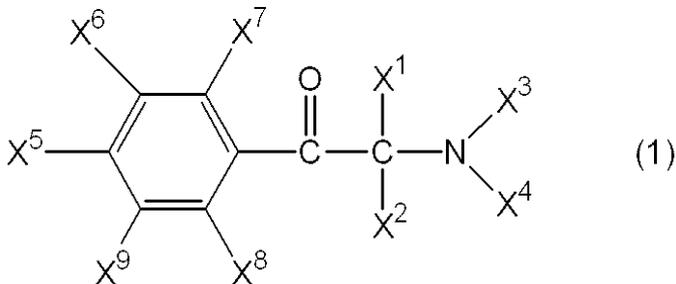
< - アミノアセトフェノン化合物 >

- アミノアセトフェノン化合物は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

前記 - アミノアセトフェノン化合物としては、下記の式(1)で表される化合物を好ましく用いることができる。

【0105】

【化38】

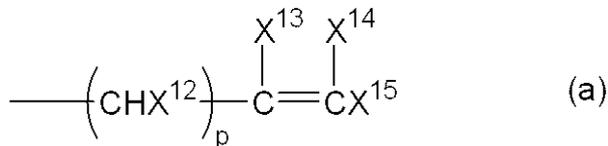


10

(式中 X¹ は下記式 (a)、(b) 又は (c) で表される基を表す。)

【0106】

【化39】

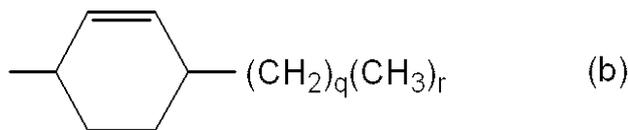


20

(式中 p は 0 又は 1 である。)

【0107】

【化40】



(式中 q は 0 乃至 3 の整数であり、r は 0 又は 1 である。)

30

【0108】

【化41】



(式中、Y は水素原子、ハロゲン原子、OH基、炭素数1以上12以下のアルキル基(なお、特に断りのない場合、アルキル基とは直鎖状又は分岐状のアルキル基を意味する。本発明において、同様。)、炭素数1以上12以下のアルコキシ基、芳香環基、又は、複素環基を表す。)

40

【0109】

前記芳香環基としては、フェニル基、又は、ナフチル基が好ましく例示できる。

また、前記複素環基としては、フリル基、チエニル基、又は、ピリジル基が好ましく例示できる。

Yにおけるアルキル基、アルコキシ基、芳香環基、及び、複素環基は置換基を有していてもよい。

Yにおけるアルキル基が有していてもよい置換基としては、OH基、ハロゲン原子、-N(X¹⁰)₂(X¹⁰は水素原子、炭素数1以上8以下のアルキル基、炭素数3以上5以下のアルケニル基、炭素数7以上9以下のフェニルアルキル基、炭素数1以上4以下のヒドロキシアルキル基又はフェニル基を表す。)、炭素数1以上12以下のアルコキシ基、-

50

COOR (Rは炭素数1以上18以下のアルキル基を表す。)、 $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ (nは1以上20以下の整数を表す。)、又は、 $-OCOR$ (Rは炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。)が挙げられる。

Yにおけるアルコキシ基が有していてもよい置換基としては、 $-COOR$ (Rは炭素数1以上18以下のアルキル基を表す。)、又は、 $-CO(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ (nは1以上20以下の整数を表す。)が挙げられる。

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

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

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

【0110】

式中 X^2 は前記式(a)、(b)若しくは(c)で表される基、炭素数5若しくは6のシクロアルキル基、炭素数1以上12以下のアルキル基、又は、フェニル基を表す。

X^2 におけるアルキル基、及び、フェニル基は置換基を有していてもよい。

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

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

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

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

【0111】

【化42】



【0112】

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

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

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

X^4 におけるアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、フェニルアルキル基、及び、フェニル基は置換基を有していてもよい。

X^4 におけるアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、及び、フェニルアルキル

10

20

30

40

50

基が有していてもよい置換基としては、OH基、炭素数1以上4以下のアルコキシル基、
-CN、又は、-COOR（Rは炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。）が挙げられる。
また、X⁴におけるアルキル基が置換基を有する場合、置換されるアルキル基の炭素
数は2以上4以下であることが好ましい。

X⁴におけるフェニル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1
以上12以下のアルキル基、炭素数1以上4以下のアルコキシ基、又は、-COOR（R
は炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。）が挙げられる。

ここで、X²とX⁴とは架橋して炭素数1以上7以下のアルキレン基、炭素数7以上10
以下のフェニルアルキレン基、o-キシリレン基、2-ブテニレン基、又は、炭素数2若
しくは3のオキサ-若しくはアザ-アルキレン基を形成してもよい。

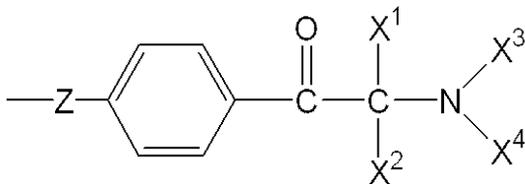
また、X³とX⁴とは架橋して炭素数3以上7以下のアルキレン基を形成してもよい。

X³とX⁴とが架橋して形成するアルキレン基は、置換基として、OH基、炭素数1以上
4以下のアルコキシ基、又は、-COOR（Rは炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。
）を有していてもよく、また、結合中に-O-、-S-、-CO-、又は、-N(X¹⁶)
-（X¹⁶は水素原子、炭素数1以上12以下のアルキル基、又は、結合鎖中に1若しくは
2以上の-O-を介在させた炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数3以上5以下の
アルケニル基、炭素数7以上9以下のフェニルアルキル基、炭素数1以上4以下のヒドロ
キシアルキル基、-CH₂CH₂CN、-CH₂CH₂COOR（Rは炭素数1以上4以下の
アルキル基を表す。）、炭素数2以上8以下のアルカノイル基若しくはベンゾイル基を介
在させた炭素数1以上12以下のアルキル基を表す。）を介在させてもよい。

式中X⁵、X⁶、X⁷、X⁸、X⁹は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1
以上12以下のアルキル基、炭素数5若しくは6のシクロアルキル基、フェニル基、ベン
ジル基、ベンゾイル基、-OX¹⁷基、-SX¹⁸基、-SO-X¹⁸基、-SO₂-X¹⁸基、
-N(X¹⁹)(X²⁰)基、-NH-SO₂-X²¹基、又は、次式で表される基を表す。

【0113】

【化43】

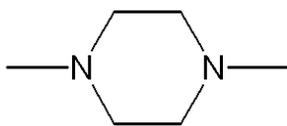


【0114】

式中、Zは-O-、-S-、-N(X¹⁰)-X¹¹-N(X¹⁰)-、又は、次式で表され
る基を表す。X¹、X²、X³及びX⁴はそれぞれ独立に、前記式(1)と同義である。

【0115】

【化44】



【0116】

式中X¹⁰は前記と同義であり、X¹¹は炭素数が2以上16以下の直鎖状若しくは分岐状
のアルキレン基、又は、これらの鎖中に1以上の-O-、-S-若しくは-N(X¹⁰)-
が介在する炭素数が2以上16以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基（X¹⁰は前記
と同義である。）を表す。

X¹⁷は水素原子、炭素数1以上12以下のアルキル基、-(CH₂CH₂O)_nH（nは
2以上20以下の整数を表す。）、炭素数2以上8以下のアルカノイル基、炭素数3以上
12以下のアルケニル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、フェニル基
、炭素数7以上9以下のフェニルアルキル基、又は、-Si(R⁴)_r(R⁵)_{3-r}（R⁴は
炭素数1以上8以下のアルキル基を表し、R⁵はフェニル基を表し、rは1、2又は3を

10

20

30

40

50

表す。)を表す。

X^{17} におけるアルキル基、及び、フェニル基は置換基を有していてもよい。

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

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

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

X^{18} におけるアルキル基、及び、フェニル基は置換基を有していてもよい。

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

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

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

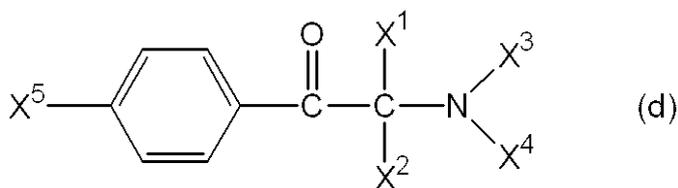
X^{21} は炭素数1以上18以下のアルキル基；フェニル基；ナフチル基；又は、ハロゲン原子、炭素数1以上12以下のアルキル基若しくは炭素数1以上8以下のアルコキシ基によって置換されたフェニル基若しくはナフチル基を表す。

【0117】

式(1)は、式(d)で表されることがより好ましい。

【0118】

【化45】



【0119】

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

10

20

30

40

50

【0120】

さらに、 α -アミノアセトフェノン化合物として、前記式(1)で表される化合物の酸付加物塩を使用することもできる。

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

【0121】

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

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

【0122】

<その他の重合開始剤>

本発明の光硬化性組成物は、その他の光重合開始剤を含有することができる。重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。

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

【0123】

(D)着色剤

本発明の光硬化性組成物は、着色剤を含有することが好ましい。特に、本発明の光硬化性組成物をインク組成物として使用する場合、着色剤を含有することが好ましい。

また、本発明の光硬化性組成物は、有機顔料、及び、後述する高分子分散剤の分散体を含むことがより好ましい。

本発明において用いることのできる着色剤には、特に制限はなく、用途に応じて公知の種々の顔料、染料を適宜選択して用いることができる。中でも、着色剤としては、特に耐光性に優れるとの観点から顔料であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0124】

本発明に好ましく使用される顔料について述べる。

顔料としては、特に限定されるものではなく、一般に市販されているすべての有機顔料及び無機顔料、また、樹脂粒子を染料で染色したものの等も用いることができる。さらに、市販の顔料分散体や表面処理された顔料、例えば、顔料を分散媒として不溶性の樹脂等に分散させたもの、あるいは顔料表面に樹脂をグラフト化したもの等も、本発明の効果を損なわない限りにおいて用いることができる。

これらの顔料としては、例えば、伊藤征司郎編「顔料の辞典」(2000年刊)、W. Herbst, K. Hunger, Industrial Organic Pigments、特開2002-12607号公報、特開2002-188025号公報、特開2003-26978号公報、特開2003-342503号公報に記載の顔料が挙げられる。

10

【0125】

本発明において使用できる有機顔料及び無機顔料の具体例としては、例えば、イエロー色を呈するものとして、C. I. ピグメントイエロー1(ファストイエローG等)、C. I. ピグメントイエロー74の如きモノアゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー12(ジスアジイエローAAA等)、C. I. ピグメントイエロー17の如きジスアゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー200(NOVOPERM YELLOW 2HG)の如き非ベンジジン系のアゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー100(タートラジンイエローレーキ等)の如きアゾレーキ顔料、C. I. ピグメントイエロー95(縮合アゾイエローGR等)の如き縮合アゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー115(キノリンイエローレーキ等)の如き酸性染料レーキ顔料、C. I. ピグメントイエロー18(チオフラビンレーキ等)の如き塩基性染料レーキ顔料、フラバントロンイエロー(Y-24)の如きアントラキノン系顔料、イソインドリノンイエロー3RLT(Y-110)の如きイソインドリノン顔料、キノフタロンイエロー(Y-138)の如きキノフタロン顔料、イソインドリンイエロー(Y-139)の如きイソインドリン顔料、C. I. ピグメントイエロー153(ニッケルニトロソイエロー等)の如きニトロソ顔料、C. I. ピグメントイエロー117(銅アゾメチンイエロー等)の如き金属錯塩アゾメチン顔料等が挙げられる。

20

【0126】

赤あるいはマゼンタ色を呈するものとして、C. I. ピグメントレッド3(トルイジンレッド等)の如きモノアゾ系顔料、C. I. ピグメントレッド38(ピラゾロンレッドB等)の如きジスアゾ顔料、C. I. ピグメントレッド53:1(レーキレッドC等)やC. I. ピグメントレッド57:1(ブリリアントカーミン6B)の如きアゾレーキ顔料、C. I. ピグメントレッド144(縮合アゾレッドBR等)の如き縮合アゾ顔料、C. I. ピグメントレッド174(フロキシシンBレーキ等)の如き酸性染料レーキ顔料、C. I. ピグメントレッド81(ローダミン6G'レーキ等)の如き塩基性染料レーキ顔料、C. I. ピグメントレッド177(ジアントラキノニルレッド等)の如きアントラキノン系顔料、C. I. ピグメントレッド88(チオインジゴボルドー等)の如きチオインジゴ顔料、C. I. ピグメントレッド194(ペリノンレッド等)の如きペリノン顔料、C. I. ピグメントレッド149(ペリレンスカーレット等)の如きペリレン顔料、C. I. ピグメントバイオレット19(無置換キナクリドン、CINQUASIA MAGENTA RT-355T;チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)、C. I. ピグメントレッド122(キナクリドンマゼンタ等)の如きキナクリドン顔料、C. I. ピグメントレッド180(イソインドリノンレッド2BLT等)の如きイソインドリノン顔料、C. I. ピグメントレッド83(マダーレーキ等)の如きアリザリンレーキ顔料等が挙げられる。

30

40

【0127】

青あるいはシアン色を呈する顔料として、C. I. ピグメントブルー25(ジアニジンプルー等)の如きジスアゾ系顔料、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:3(IRGALITE BLUE GLO;チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)(フタロシアニンプルー等)の如きフタロシアニン顔料、C. I. ピグメン

50

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

緑色を呈する顔料として、C . I . ピグメントグリーン 7 (フタロシアニングリーン) 、C . I . ピグメントグリーン 36 (フタロシアニングリーン) の如きフタロシアニン顔料、C . I . ピグメントグリーン 8 (ニトロソグリーン) 等の如きアゾ金属錯体顔料等が挙げられる。

オレンジ色を呈する顔料として、C . I . ピグメントオレンジ 66 (イソインドリンオレンジ) の如きイソインドリン系顔料、C . I . ピグメントオレンジ 51 (ジクロロピラントロンオレンジ) の如きアントラキノン系顔料が挙げられる。

【0128】

黒色を呈する顔料として、カーボンブラック、チタンブラック、アニリンブラック等が挙げられる。カーボンブラックとしては、S P E C I A L B L A C K 250 (デグサ社製) が例示できる。

【0129】

白色顔料の具体例としては、塩基性炭酸鉛 ($2PbCO_3Pb(OH)_2$ 、いわゆる、シルバーホワイト)、酸化亜鉛 (ZnO 、いわゆる、ジンクホワイト)、酸化チタン (TiO_2 、いわゆる、チタンホワイト)、チタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$ 、いわゆる、チタンストロンチウムホワイト) などが利用可能である。

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

【0130】

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

着色剤の分散を行う際には、界面活性剤等の分散剤を添加することができる。

また、着色剤を添加するにあたっては、必要に応じて、分散助剤として、各種着色剤に応じたシナージストを用いることも可能である。分散助剤は、着色剤 100 重量部に対し、1 重量部以上 50 重量部以下添加することが好ましい。

【0131】

着色剤などの諸成分の分散媒としては、溶剤を添加してもよく、また、無溶媒で、低分子量成分である前記重合性化合物を分散媒として用いてもよいが、本発明の光硬化性組成物、特に本発明のインク組成物は、光硬化型の液体であることが好ましく、光硬化性組成物は被記録媒体上に適用後、硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。これは、硬化された光硬化性組成物により形成された硬化物中に、溶剤が残留すると、耐溶剤性が劣化したり、残留する溶剤の VOC (V o l a t i l e O r g a n i c C o m p o u n d) の問題が生じるためである。このような観点から、分散媒としては、重合性化合物を用いることが好ましい。中でも、最も粘度が低い重合性化合物を選択することが分散適性や光硬化性組成物のハンドリング性向上の観点からより好ましい。

【0132】

着色剤の平均粒径は、微細なほど発色性に優れるため、 $0.01\mu m$ 以上 $0.4\mu m$ 以下であることが好ましく、 $0.02\mu m$ 以上 $0.2\mu m$ 以下であることがより好ましい。最大粒径は好ましくは $3\mu m$ 以下、より好ましくは $1\mu m$ 以下となるよう、着色剤、分散剤、分散媒の選定、分散条件、ろ過条件を設定することが好ましい。この粒径管理によっ

10

20

30

40

50

て、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、光硬化性組成物の保存安定性、透明性及び硬化感度を維持することができる。本発明においては分散性、安定性に優れた前記分散剤を用いることにより、微粒子着色剤を用いた場合でも、均一で安定な分散物が得られる。

光硬化性組成物中における着色剤の粒径は、公知の測定方法で測定することができる。具体的には遠心沈降光透過法、X線透過法、レーザー回折・散乱法、動的散乱法により測定することができる。本発明においては、レーザー回折・散乱法を用いた測定により得られた値を採用する。

【0133】

(E) 界面活性剤

本発明の光硬化性組成物は、界面活性剤を含有することが好ましい。特に、本発明の光硬化性組成物をインク組成物として使用する場合、界面活性剤を含有することが好ましい。

10

本発明に用いることができる界面活性剤は、下記の界面活性剤が例示できる。

例えば、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。具体的には、例えば、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リルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類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。なお、前記公知の界面活性剤として、有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれ、特公昭57-9053号（第8から17欄）、特開昭62-135826号の各公報に記載されたものが挙げられる。

20

特に本発明に用いることができる界面活性剤は、上記界面活性剤に限定されることなく、添加濃度に対して効率的に表面張力を低下させる能力のある添加剤であればよい。

【0134】

(F) その他の添加剤

本発明の光硬化性組成物には、前記各成分に加え、目的に応じて種々の添加剤を併用することができる。

30

【0135】

本発明の光硬化性組成物は、特定の活性エネルギー線を吸収して、前記光重合開始剤の分解を促進させるために、増感剤を含有していてもよい。

増感剤は、特定の活性エネルギー線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感剤は、光重合開始剤と接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより光重合開始剤は化学変化を起こして分解し、ラジカル、酸又はカチオンなどの重合活性種を生成する。

好ましい増感剤の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ350～450nm域に吸収波長を有するものを挙げることができる。

多核芳香族類（例えば、アントラセン、9,10-ジアルコキシアントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベنگル）、チオキサントン類（例えば、イソプロピルチオキサントン）、シアニン類（例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン）。

40

【0136】

本発明の光硬化性組成物中における増感剤の含有量は、使用目的により適宜選択される

50

が、光硬化性組成物全体の重量に対し、0.05～4重量%であることが好ましい。

【0137】

本発明の光硬化性組成物は、共増感剤（「強増感剤」、又は、「強色増感剤」という場合もある。）を含有してもよい。本発明において共増感剤は、増感剤の活性放射線に対する感度を一層向上させる、又は、酸素による重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

この様な共増感剤の例としては、アミン類、例えばM. R. Sanderら著、Journal of Polymer Society, 第10巻, 3173頁(1972)、特公昭44-20189号公報、特開昭51-82102号公報、特開昭52-134692号公報、特開昭59-138205号公報、特開昭60-84305号公報、特開昭62-18537号公報、特開昭64-33104号公報、Research Disclosure 33825号記載の化合物等が挙げられる。

10

具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン等が挙げられる。

【0138】

共増感剤の別の例としては、チオール及びスルフィド類、例えば、特開昭53-702号公報、特公昭55-500806号公報、特開平5-142772号公報記載のチオール化合物、特開昭56-75643号公報記載のジスルフィド化合物等が挙げられる。

具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、2-メルカプトナフタレン等が挙げられる。

20

【0139】

また別の例としては、アミノ酸化合物（例、N-フェニルグリシン等）、特公昭48-42965号公報記載の有機金属化合物（例、トリブチル錫アセテート等）、特公昭55-34414号公報記載の水素供与体、特開平6-308727号公報記載のイオウ化合物（例、トリチアン等）、特開平6-250387号公報記載のリン化合物（ジエチルホスファイト等）、特開平8-54735号公報記載のSi-H、Ge-H化合物等が挙げられる。

本発明の光硬化性組成物中における共増感剤の含有量は、使用目的により適宜選択されるが、光硬化性組成物全体の重量に対し、0.05～4重量%であることが好ましい。

30

【0140】

また、本発明の光硬化性組成物は、アミン化合物等の塩基性化合物を含有してもよい。

塩基性化合物としては、第三級アミン化合物（第三級アミン構造を有する）であることが好ましい。また、光硬化性組成物の長期保存安定性、着色防止、及び、非硬化成分の硬化膜からの染み出しを防止する観点から、塩基性化合物は、エチレン性不飽和結合等の重合性基を有する第三級アミン化合物であることがより好ましく、重合性基及び環状アミン構造を有する第三級アミン化合物であることが特に好ましい。

【0141】

また、例えば、本発明の光硬化性組成物は、硬化後における耐候性向上の観点から、紫外線吸収剤を用いることができる。また、光硬化性組成物の安定性向上のため、酸化防止剤を添加することができる。

40

さらに、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤、吐出物性の制御を目的としたチオシアン酸カリウム、硝酸リチウム、チオシアン酸アンモニウム、ジメチルアミン塩酸塩などの導電性塩類、基材との密着性を改良するため、極微量の有機溶剤を添加することができる。

【0142】

また、膜物性を調整するため、各種高分子化合物を添加することができる。

高分子化合物としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニ

50

ル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類、その他の天然樹脂等が使用できる。また、これらは2種以上併用してもよい。

この他にも、必要に応じて、例えば、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのワックス類、ポリオレフィンやポリエチレンテレフタレート（PET）等への密着性を改善するために、重合を阻害しないタッキファイヤー（粘着付与剤）などを含有させることができる。

【0143】

(2) インク組成物

本発明の光硬化性組成物は、インク組成物（以下、単に「インク」ともいう。）として好適に使用することができる。

すなわち、本発明のインク組成物は、前記式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする。

特に、インクジェット記録用インク組成物や紫外線硬化型印刷用インク組成物として使用することが好ましい。中でも、本発明の光硬化性組成物は、インクジェット記録用インク組成物として特に好適に使用することができる。

本発明の光硬化性組成物を、インク組成物として使用する場合、着色剤を含有することが好ましい。

本発明の光硬化性組成物をインク組成物として使用する場合、光硬化性組成物は、室温で液体であることが好ましく、インクジェットによる打滴適正の観点から、25における粘度は100 mPa・s以下又は60における粘度が30 mPa・s以下であることがより好ましく、25における粘度は60 mPa・s以下又は60における粘度が20 mPa・s以下であることが更に好ましく、25における粘度は40 mPa・s以下又は60における粘度が15 mPa・s以下であることが特に好ましい。

同じく、本発明の光硬化性組成物をインク組成物として使用する場合、インクジェットによる打滴適正の観点から、光硬化性組成物の25における表面張力は18 mN/m以上40 mN/m以下が好ましく、20 mN/m以上35 mN/m以下がより好ましく、22 mN/m以上32 mN/m以下が更に好ましい。

ここでの「粘度」は、東機産業（株）製のRE80型粘度計を用いて求めた粘度である。RE80型粘度計は、E型に相当する円錐ロータ/平板方式粘度計であり、ロータコードNo.1番のロータを用い、10 rpmの回転数にて測定を行う。ただし、60 mPa・sより高粘度なものについては、必要により回転数を5 rpm、2.5 rpm、1 rpm、0.5 rpm等に変化させて測定を行う。

また、ここで、前記表面張力は、一般的に用いられる表面張力計（例えば、協和界面科学（株）製、表面張力計CBVP-Z等）を用いて、ウィルヘルミー法で液温25にて測定した値である。

【0144】

(3) 光硬化物及びその製造方法、光硬化装置、インクジェット記録方法、インクジェット記録装置、並びに、印刷物

< 光硬化物及びその製造方法及び光硬化装置 >

本発明の光硬化物は、本発明の光硬化性化合物を硬化させたものである。

本発明の光硬化物の製造方法は、本発明の光硬化性化合物に光を照射し硬化させる工程を含む方法であり、本発明の光硬化性化合物に発光ピーク波長が340 nm以上400 nm以下の波長範囲の光を照射し硬化させる工程を含む方法であることが好ましい。

なお、上記光硬化物の製造方法に好適に使用できる光硬化装置は、本発明の光硬化性組成物を搭載し、光源を具備する光硬化装置であり、少なくとも340～400 nmにピーク波長を有する光源を具備することが好ましい。

【0145】

< インクジェット記録方法、インクジェット記録装置及び印刷物 >

本発明の光硬化性組成物は、インク組成物として好適に使用され、特に、インクジェット記録用インク組成物として好適に使用される。

10

20

30

40

50

本発明のインクジェット記録方法は、本発明の光硬化性組成物（インク組成物）を被記録媒体（支持体、記録材料等）上に吐出し、被記録媒体上に吐出された光硬化性組成物（インク組成物）に光を照射し、光硬化性組成物（インク組成物）を硬化して画像を形成する方法である。

【0146】

より具体的には、本発明のインクジェット記録方法は、(a¹)被記録媒体上に、本発明の光硬化性組成物（インク組成物）を吐出する工程、及び、(b¹)吐出された光硬化性組成物（インク組成物）に光を照射して、前記光硬化性組成物（インク組成物）を硬化する工程、を含むことが好ましい。

また、前記光は、340nm以上400nm以下の波長範囲に、ピーク波長を有する光であることが好ましい。

本発明のインクジェット記録方法は、上記(a¹)及び(b¹)工程を含むことにより、被記録媒体上において硬化したインク組成物により画像が形成されることが好ましい。

また、本発明の印刷物は、本発明の光硬化性組成物によって印刷された印刷物である。

【0147】

本発明のインクジェット記録方法における(a¹)工程等には、以下に詳述するインクジェット記録装置が用いることができる。

【0148】

〔インクジェット記録装置〕

本発明のインクジェット記録方法に用いることができ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することができ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、本発明のインクジェット記録方法の(a¹)工程における被記録媒体への光硬化性組成物（インク組成物）の吐出を実施することができる。

【0149】

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、温度センサー、光源を含む装置が挙げられる。

インク供給系は、例えば、本発明の光硬化性組成物（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、ピエゾ型のインクジェットヘッドからなる。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、好ましくは1~100pl、より好ましくは8~30plのマルチサイズドットを、好ましくは320×320~4,000×4,000dpi、より好ましくは400×400~1,600×1,600dpi、さらに好ましくは720×720dpi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dpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す。

【0150】

上述したように、本発明の光硬化性組成物（インク組成物）のような放射線硬化型インク組成物は、吐出されるインク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、光硬化性組成物（インク組成物）の温度の安定化手段を備えることが好ましい。一定温度にする部位はインクタンク（中間タンクがある場合は中間タンク）からノズル射出面までの配管系、部材の全てが対象となる。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、光硬化性組成物（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ー立上げ時間を短縮するため、又は、熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行うとともに、加熱ユニット全体の熱容量を小さくすることが好ましい。

【0151】

10

20

30

40

50

上記のインクジェット記録装置を用いて、本発明の光硬化性組成物（インク組成物）の吐出は、光硬化性組成物（インク組成物）を、好ましくは25～80、より好ましくは25～50に加熱して、光硬化性組成物（インク組成物）の粘度を、好ましくは3～15 mPa・s、より好ましくは3～13 mPa・sに下げた後に行うことが好ましい。特に、本発明の光硬化性組成物（インク組成物）として、25におけるインク粘度が50 mPa・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。

本発明の光硬化性組成物（インク組成物）のような放射線硬化型インク組成物は、概して通常インクジェット記録用インク組成物で使用される水性インク組成物より粘度が高いため、吐出時の温度変動による粘度変動が大きい。インク組成物の粘度変動は、液滴サイズの変化及び液滴吐出速度の変化に対して大きな影響を与え、ひいては画質劣化を引き起こす。したがって、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必要である。よって、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±5、より好ましくは設定温度の±2、さらに好ましくは設定温度±1とすることが適当である。

【0152】

次に、(b¹)吐出された光硬化性組成物（インク組成物）に光を照射して、該インク組成物を硬化する工程について説明する。

被記録媒体上に吐出された光硬化性組成物（インク組成物）は、光を照射することによって硬化する。これは、本発明の光硬化性組成物（インク組成物）に含まれる化合物(1)及び/又は光重合開始剤が光の照射により分解して、ラジカル、酸、塩基などの開始種を発生し、その開始種の機能にラジカル重合性化合物の重合反応が、生起、促進されるためである。このとき、光硬化性組成物（インク組成物）において重合開始剤と共に増感剤が存在すると、系中の増感剤が光を吸収して励起状態となり、重合開始剤と接触することによって重合開始剤の分解を促進させ、より高感度の硬化反応を達成させることができる。

【0153】

ここで、使用される光は、線、線、電子線、X線、紫外線、可視光又は赤外光などが使用され得る。光のピーク波長は、増感剤の吸収特性にもよるが、例えば、200～600 nmであることが好ましく、300～450 nmであることがより好ましく、320～420 nmであることが更に好ましく、340～400 nmの範囲の紫外線であることが特に好ましい。

【0154】

また、本発明の光硬化性組成物（インク組成物）の、重合開始系は、低出力の光であっても十分な感度を有するものである。したがって、露光面照度が、好ましくは10～4,000 mW/cm²、より好ましくは20～2,500 mW/cm²で硬化させることが適当である。

【0155】

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、紫外線光硬化型インクジェット記録用インクの硬化に使用される光源としては、水銀ランプ、メタルハライドランプが広く知られている。しかしながら、現在環境保護の観点から水銀フリー化が強く望まれており、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る。さらに、LED(UV-LED)、LD(UV-LD)は小型、高寿命、高効率、低コストであり、光硬化型インクジェット用光源として期待されている。

また、発光ダイオード(LED)及びレーザーダイオード(LD)を光源として用いることが可能である。特に、紫外線源を要する場合、紫外LED及び紫外LDを使用することができる。例えば、日亜化学(株)は、主放出スペクトルが365 nmと420 nmとの間の波長を有する紫色LEDを上市している。さらに一層短い波長が必要とされる場合、米国特許第6,084,250号明細書は、300 nmと370 nmとの間に中心付け

10

20

30

40

50

された光を放出し得るLEDを開示している。また、他の紫外LEDも、入手可能であり、異なる紫外線帯域の放射を照射することができる。本発明で特に好ましい光源はUV-LEDであり、特に好ましくは340~400nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

なお、LEDの被記録媒体上での最高照度は10~2,000mW/cm²であることが好ましく、20~1,000mW/cm²であることがより好ましく、50~800mW/cm²であることが特に好ましい。

【0156】

本発明の光硬化性組成物（インク組成物）は、このような光に、好ましくは0.01~120秒、より好ましくは0.1~90秒照射されることが適当である。

10

光の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ことによって行われる。光の照射は、光硬化性組成物（インク組成物）の着弾後、一定時間（好ましくは0.01~0.5秒、より好ましくは0.01~0.3秒、更に好ましくは0.01~0.15秒）をおいて行われることになる。このように光硬化性組成物（インク組成物）の着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、被記録媒体に着弾したインク組成物が硬化前に滲むことを防止することが可能となる。また、多孔質な被記録媒体に対しても光源の届かない深部まで光硬化性組成物（インク組成物）が浸透する前に露光することができるため、未反応モノマーの残留を抑えることができるので好ましい。

20

さらに、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させてもよい。国際公開第99/54415号パンフレットでは、照射方法として、光ファイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されており、このような硬化方法もまた、本発明のインクジェット記録方法に適用することができる。

【0157】

上述したようなインクジェット記録方法を採用することにより、表面の濡れ性が異なる様々な被記録媒体に対しても、着弾した光硬化性組成物（インク組成物）のドット径を一定に保つことができ、画質が向上する。なお、カラー画像を得るためには、明度の低い色から順に重ねていくことが好ましい。明度の低い光硬化性組成物（インク組成物）から順に重ねることにより、下部の光硬化性組成物（インク組成物）まで光が到達しやすくなり、良好な硬化感度、残留モノマーの低減、密着性の向上が期待できる。また、照射は、全色を吐出してまとめて露光することが可能だが、1色毎に露光するほうが、硬化促進の観点で好ましい。

30

このようにして、本発明の光硬化性組成物（インク組成物）は、光の照射により高感度で硬化することで、被記録媒体表面に画像を形成することができる。

【0158】

本発明のインクジェット記録方法には、本発明の光硬化性組成物（インク組成物）を1種以上含むインクセットを好適に使用することができる。吐出する各着色インク組成物の順番は、特に限定されるわけではないが、明度の低い着色インク組成物から被記録媒体に付与することが好ましく、イエロー、シアン、マゼンタ及びブラックを使用する場合には、イエロー シアン マゼンタ ブラックの順で被記録媒体上に付与することが好ましい。また、これにホワイトを加えて使用する場合にはホワイト イエロー シアン マゼンタ ブラックの順で被記録媒体上に付与することが好ましい。さらに、本発明はこれに限定されず、ライトシアン、ライトマゼンタの淡色インク組成物とシアン、マゼンタ、ブラック、ホワイト、イエローの濃色インク組成物の計7色が少なくとも含まれるインクセットを好ましく使用することもでき、その場合には、ホワイト ライトシアン ライトマゼンタ イエロー シアン マゼンタ ブラックの順で被記録媒体上に付与することが好ましい。

40

【0159】

50

本発明において、被記録媒体としては、特に限定されず、支持体や記録材料として公知の被記録媒体を使用することができる。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、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若しく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。また、本発明における被記録媒体として、非吸収性被記録媒体が好適に使用することができる。

【0160】

光硬化性組成物（インク組成物）は、吐出される光硬化性組成物（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、熱的に遮断又は断熱されていることが好ましい。加熱に要するプリンター立上げ時間を短縮するため、又は、熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行うと共に、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。

少なくとも340nm～400nmの波長範囲の光を発する光源としては、特に制限されることはないが、市販の紫外線光源が好適に用いることができる。市販の紫外線光源としては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、LED（UV-LED）、LD（UV-LD）、紫外線陰極管などが挙げられるが、小型、高寿命、高効率、低コストであるという観点から、LEDが好ましく用いることができる。

【0161】

本発明に用いることができるインクジェット記録装置としては、例えば、図1に示すインクジェット記録装置10が例示できる。

図1は、本発明に用いることができるインクジェット記録装置の一例を示す模式図を表す。

インクジェット記録装置10は、光硬化性組成物（インク組成物）の吐出及び紫外線の照射を行うことができるインクジェット記録用ヘッドユニット部12、インクジェットヘッドの保守やクリーニングを行うことができるヘッドメンテナンス・クリーニング用ボックス14、光硬化性組成物（インク組成物）を供給するチューブやインクジェットヘッドを作動させるための電気系統ケーブルを内蔵したヘッド往復運動動力部16、インクジェットヘッドと被記録媒体との距離を固定するヘッド用固定軸18、インクジェットヘッドの作動や光硬化性組成物（インク組成物）の供給、被記録媒体26の供給等のようなインクジェット記録装置10の全般の動作を制御するコントロール用パーソナルコンピューター20、被記録媒体26へのインクジェット記録を行う被記録媒体吸引ステージ22、インク組成物を保管するインクタンク24、並びに、運動して被記録媒体を被記録媒体吸引ステージ22への供給などを行う被記録媒体搬送用ローラー28及び被記録媒体巻取り用ローラー30を備えている。

コントロール用パーソナルコンピューター20と、インクジェット記録装置10の各部分とは、ヘッド往復運動動力部16内の電気系統ケーブルを含む各種ケーブル等（不図示）により接続されている。

また、インクタンク24は、5種のインク組成物を保管することができる。

被記録媒体26は、被記録媒体搬送用ローラー28及び被記録媒体巻取り用ローラー30によって被記録媒体吸引ステージ22上に供給され、被記録媒体吸引ステージ22上でインクジェット記録用ヘッドユニット部12によりインクジェット記録が行われる。

【0162】

10

20

30

40

50

図2は、図1に示したインクジェット記録装置10におけるインクジェット記録用ヘッドユニット部12の拡大模式図を表す。

インクジェット記録用ヘッドユニット部12は、各色用の5つのインクジェットヘッド（ホワイトインク組成物用インクジェットヘッドW、シアンインク組成物用インクジェットヘッドC、マゼンタインク組成物用インクジェットヘッドM、イエローインク組成物用インクジェットヘッドY、ブラックインク組成物用インクジェットヘッドK）、及び、その5つのインクジェットヘッドの両側にそれぞれ紫外線照射用メタルハライドランプ32を備えており、各色用の5つのインクジェットヘッド（W、C、M、Y、K）と2つの紫外線照射用メタルハライドランプ32とは一体で、ヘッド固定用軸18を移動する。

各インクジェットヘッドへは、インクタンク24からヘッド往復運動動力部16内のチューブを通して、各色の光硬化性組成物（インク組成物）がそれぞれ供給される。

各色用の5つのインクジェットヘッド（W、C、M、Y、K）から被記録媒体26に吐出された光硬化性組成物（インク組成物）は、いずれの側の紫外線照射用メタルハライドランプ32によっても硬化することができる。

【0163】

本発明の光硬化性組成物の用途はこれに限定されるものではなく、塗料、ワニス、粉末コーティング、版面、接着剤、歯科用組成物、ゲルコート、電子工学用のフォトレジスト（例えば電気メッキレジスト、エッチングレジスト）、はんだレジストを製造するための組成物、種々の表示装置用途のカラーフィルタを製造するための組成物、プラズマ表示パネル、電気発光表示装置、及びLCDの製造工程において構造を作り出すための組成物、複合組成物、フォトレジストを含む、レジスト、カラーフィルタ材料、ブラックマトリックス、電気及び電子部品を封入するための組成物、磁気記録材料、微小機械部品、導波路、光スイッチ、めっき用マスク、エッチングマスク、カラー試験系、ガラス繊維ケーブルコーティング、スクリーン印刷用ステンシルを製造するための組成物、ステレオリトグラフィによって三次元物体を製造するための組成物、画像記録材料、特にホログラフィ記録用の画像記録材料、微細電子回路、マイクロカプセルを使用する画像記録材料用の脱色材料としての組成物、プリント回路基板の逐次積層における誘電体層形成のための組成物にも応用可能である。

【実施例】

【0164】

以下、本発明を、実施例を挙げてより詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0165】

<化合物(1)の合成>

氷酢酸溶液（50 mL）に、アントラセン化合物A（ 1.5×10^{-3} mol）をゆっくりと添加した。その後、上記溶液を50～80 程度に熱し、安息香酸化合物A（ 4×10^{-3} mol）及び濃硫酸（10 mL）を徐々に添加した。溶液を100～130 の間に保持した上で、5時間程度攪拌し、反応液を得た。反応液を室温に戻し、12～15時間静置した。

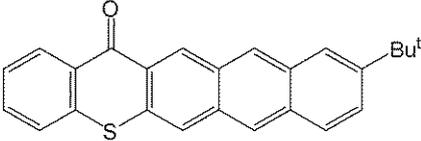
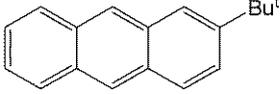
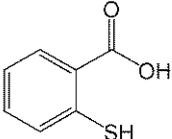
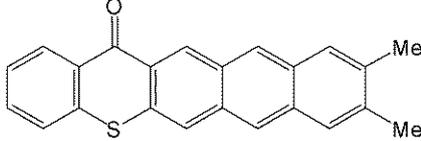
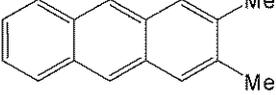
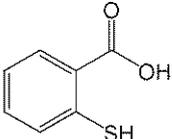
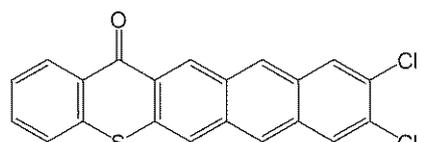
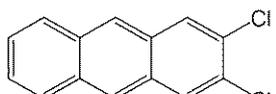
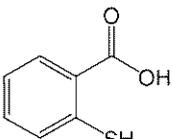
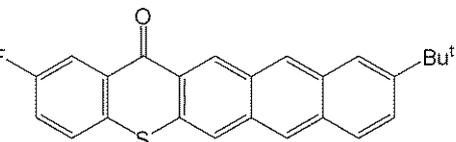
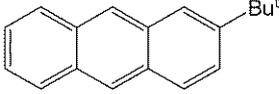
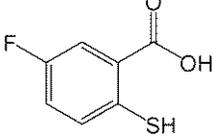
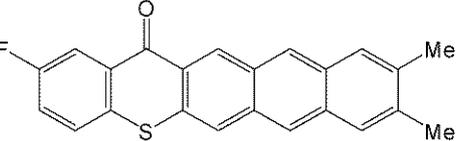
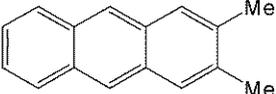
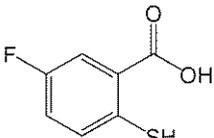
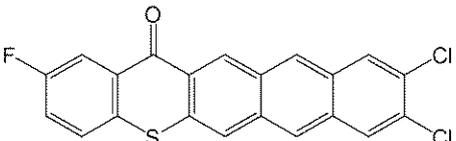
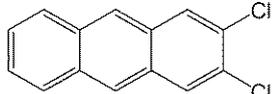
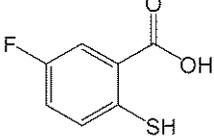
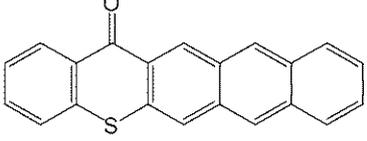
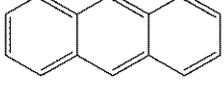
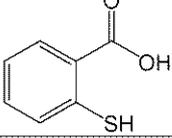
静置した反応液（40 mL）を沸騰水（約500 mL）にゆっくりと添加し、5～10分間攪拌した。攪拌後、液を室温まで下げて、ろ過し、残留物をジオキサソール-水から再結晶し、化合物(1-12)を得た。

また、アントラセン化合物A及び/又は安息香酸化合物Aを表1に示す化合物に置き換えた以外は、上記の同様の手順で、化合物(1-19)、(1-21)、(1-44)、(1-51)、(1-53)、及び、比較化合物Aを得た。

なお、これらの合成に使用した化合物や試薬は、シグマアルドリッチ社、東京化成工業（株）、又は、和光純薬工業（株）から入手した。

【0166】

【表 1】

化合物(I-12) 	アントラセン化合物A 2-(tert-Butyl)anthracene 	安息香酸化合物A 2-sulfanylbenzoic acid 	
化合物(I-19) 	アントラセン化合物B 2,3-ジメチルアントラセン 	安息香酸化合物A 2-sulfanylbenzoic acid 	10
化合物(I-21) 	アントラセン化合物C 1,4-ジクロロアントラセン 	安息香酸化合物A 2-sulfanylbenzoic acid 	
化合物(I-44) 	アントラセン化合物A 2-(tert-Butyl)anthracene 	安息香酸化合物B 5-Fluoro-2-mercaptobenzoic acid 	20
化合物(I-51) 	アントラセン化合物B 2,3-ジメチルアントラセン 	安息香酸化合物B 5-Fluoro-2-mercaptobenzoic acid 	
化合物(I-53) 	アントラセン化合物C 1,4-ジクロロアントラセン 	安息香酸化合物B 5-Fluoro-2-mercaptobenzoic acid 	30
比較化合物A 	アントラセン化合物D アントラセン 	安息香酸化合物A 2-sulfanylbenzoic acid 	40

【0167】

< 顔料分散物の作製 >

表 2 に示す成分を混合し、1 時間スターラーで攪拌した。攪拌後の混合物をビーズミル分散にて分散し、顔料分散物を得た。分散条件は直径 0.65 mm のジルコニアビーズを 70% の充填率で充填し、周速を 9 m/s とし、分散時間は、2 ~ 4 時間で行った。

【0168】

【表 2】

	シアン 顔料A (重量部)	マゼンタ 顔料A (重量部)	イエロー 顔料A (重量部)	カーボン ブラック (重量部)	二酸化 チタン (重量部)	分散剤A (重量部)	分散剤B (重量部)	重合性 化合物A (重量部)
シアン顔料分散物A	30	—	—	—	—	20	—	50
マゼンタ顔料分散物A	—	30	—	—	—	20	—	50
イエロー顔料分散物A	—	—	30	—	—	20	—	50
ブラック顔料分散物A	—	—	—	40	—	25	—	35
ホワイト顔料分散物A	—	—	—	—	60	—	5	35

10

【0169】

表 2 にて使用した顔料、分散剤及び重合性化合物は、以下の通りである。

- ・シアン顔料 A : C . I . ピグメントブルー 15 : 3 (P B 15 : 3 ; I R G A L I T E B L U E G L O ; チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- ・マゼンタ顔料 A : C . I . ピグメントバイオレット 19 (P V 19 ; C I N Q U A S I A M A G E N T A R T - 3 5 5 D ; チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- ・イエロー顔料 A : C . I . ピグメントイエロー 155 (P Y 155 ; N O V O P E R M Y E L L O W 4 G - 0 1 ; クラリアント社製)
- ・カーボンブラック : S P E C I A L B L A C K 2 5 0 (デグサ社製)
- ・二酸化チタン : C R 6 0 - 2 (石原産業 (株) 製)
- ・分散剤 A : B Y K - 1 6 8 (ビックケミー社製)
- ・分散剤 B : ソルスパー S 3 6 0 0 0 (ノベオン社製)
- ・重合性化合物 A : P E A (フェノキシエチルアクリレート ; 第一工業製薬 (株) 製)

20

【0170】

< インク組成物の作製 >

表 3 ~ 表 1 3 に示す各成分 (単位は重量部) を攪拌混合溶解し、各色インク組成物 (マゼンタインク組成物 M 1 ~ M 1 1、シアンインク組成物 C 1 ~ C 1 1、イエローインク組成物 Y 1 ~ Y 1 1、ホワイトインク組成物 W 1 ~ W 1 1、及び、インク組成物 B k 1 ~ B k 1 1)、及び、これらをインクセットとしたインクセット 1 ~ 1 1 を得た。なお、これらのインク組成物の表面張力を、表面張力計 (協和界面科学 (株) 製、表面張力計 C B V P - Z 等) を用いて、ウィルヘルミー法で液温 2 5 にて測定したところ、いずれのインク組成物の表面張力も、2 3 ~ 2 5 m N / m の範囲内であった。

30

【0171】

【表 3】

組成(重量部)	インク組成物(インクセット1)				
	M1	C1	Y1	W1	Bk1
マゼンタ顔料分散物A	18.0	—	—	—	—
シアン顔料分散物A	—	7.0	—	—	—
イエロー顔料分散物A	—	—	15.0	—	—
ホワイト顔料分散物A	—	—	—	9.6	—
ブラック顔料分散物A	—	—	—	—	9.0
重合性化合物A	24.3	35.3	27.3	32.7	33.3
重合性化合物B	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
重合性化合物C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合性化合物D	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光重合開始剤A	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
光重合開始剤B	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
光重合開始剤C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
化合物(I-12)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

10

20

【 0 1 7 2 】

【表 4】

組成(重量部)	インク組成物(インクセット2)				
	M2	C2	Y2	W2	Bk2
マゼンタ顔料分散物A	18.0	—	—	—	—
シアン顔料分散物A	—	7.0	—	—	—
イエロー顔料分散物A	—	—	15.0	—	—
ホワイト顔料分散物A	—	—	—	9.6	—
ブラック顔料分散物A	—	—	—	—	9.0
重合性化合物A	24.3	35.3	27.3	32.7	33.3
重合性化合物B	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
重合性化合物C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合性化合物D	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光重合開始剤A	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
光重合開始剤B	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
光重合開始剤C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
化合物(I-19)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

30

40

【 0 1 7 3 】

【表 5】

組成(重量部)	インク組成物(インクセット3)				
	M3	C3	Y3	W3	Bk3
マゼンタ顔料分散物A	18.0	—	—	—	—
シアン顔料分散物A	—	7.0	—	—	—
イエロー顔料分散物A	—	—	15.0	—	—
ホワイト顔料分散物A	—	—	—	9.6	—
ブラック顔料分散物A	—	—	—	—	9.0
重合性化合物A	24.3	35.3	27.3	32.7	33.3
重合性化合物B	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
重合性化合物C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合性化合物D	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光重合開始剤A	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
光重合開始剤B	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
光重合開始剤C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
化合物(I-21)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

10

20

【 0 1 7 4 】

【表 6】

組成(重量部)	インク組成物(インクセット4)				
	M4	C4	Y4	W4	Bk4
マゼンタ顔料分散物A	18.0	—	—	—	—
シアン顔料分散物A	—	7.0	—	—	—
イエロー顔料分散物A	—	—	15.0	—	—
ホワイト顔料分散物A	—	—	—	9.6	—
ブラック顔料分散物A	—	—	—	—	9.0
重合性化合物A	24.3	35.3	27.3	32.7	33.3
重合性化合物B	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
重合性化合物C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合性化合物D	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光重合開始剤A	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
光重合開始剤B	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
光重合開始剤C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
化合物(I-44)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

30

40

【 0 1 7 5 】

【表 7】

組成(重量部)	インク組成物(インクセット5)				
	M5	C5	Y5	W5	Bk5
マゼンタ顔料分散物A	18.0	—	—	—	—
シアン顔料分散物A	—	7.0	—	—	—
イエロー顔料分散物A	—	—	15.0	—	—
ホワイト顔料分散物A	—	—	—	9.6	—
ブラック顔料分散物A	—	—	—	—	9.0
重合性化合物A	24.3	35.3	27.3	32.7	33.3
重合性化合物B	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
重合性化合物C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合性化合物D	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光重合開始剤A	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
光重合開始剤B	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
光重合開始剤C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
化合物(I-51)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

10

20

【 0 1 7 6 】

【表 8】

組成(重量部)	インク組成物(インクセット6)				
	M6	C6	Y6	W6	Bk6
マゼンタ顔料分散物A	18.0	—	—	—	—
シアン顔料分散物A	—	7.0	—	—	—
イエロー顔料分散物A	—	—	15.0	—	—
ホワイト顔料分散物A	—	—	—	9.6	—
ブラック顔料分散物A	—	—	—	—	9.0
重合性化合物A	24.3	35.3	27.3	32.7	33.3
重合性化合物B	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
重合性化合物C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合性化合物D	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光重合開始剤A	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
光重合開始剤B	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
光重合開始剤C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
化合物(I-53)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

30

40

【 0 1 7 7 】

50

【表 9】

組成(重量部)	インク組成物(インクセット7)				
	M7	C7	Y7	W7	Bk7
マゼンタ顔料分散物A	18.0	—	—	—	—
シアン顔料分散物A	—	7.0	—	—	—
イエロー顔料分散物A	—	—	15.0	—	—
ホワイト顔料分散物A	—	—	—	9.6	—
ブラック顔料分散物A	—	—	—	—	9.0
重合性化合物A	24.3	35.3	27.3	32.7	33.3
重合性化合物B	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
重合性化合物C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合性化合物D	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光重合開始剤A	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
光重合開始剤B	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
光重合開始剤C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
比較化合物A	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

10

20

【 0 1 7 8 】

【表 10】

組成(重量部)	インク組成物(インクセット8)				
	M8	C8	Y8	W8	Bk8
マゼンタ顔料分散物A	18.0	—	—	—	—
シアン顔料分散物A	—	7.0	—	—	—
イエロー顔料分散物A	—	—	15.0	—	—
ホワイト顔料分散物A	—	—	—	9.6	—
ブラック顔料分散物A	—	—	—	—	9.0
重合性化合物A	28.3	39.3	31.3	36.7	37.3
重合性化合物B	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
重合性化合物C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合性化合物D	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光重合開始剤D	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
化合物(I-12)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
化合物(I-21)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

30

40

【 0 1 7 9 】

【表 1 1】

組成(重量部)	インク組成物(インクセット9)				
	M9	C9	Y9	W9	Bk9
マゼンタ顔料分散物A	18.0	—	—	—	—
シアン顔料分散物A	—	7.0	—	—	—
イエロー顔料分散物A	—	—	15.0	—	—
ホワイト顔料分散物A	—	—	—	9.6	—
ブラック顔料分散物A	—	—	—	—	9.0
重合性化合物A	27.8	38.8	30.8	36.2	36.8
重合性化合物B	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
重合性化合物C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合性化合物D	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光重合開始剤D	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
光重合開始剤E	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

10

20

【 0 1 8 0 】

【表 1 2】

組成(重量部)	インク組成物(インクセット10)				
	M10	C10	Y10	W10	Bk10
マゼンタ顔料分散物A	18.0	—	—	—	—
シアン顔料分散物A	—	7.0	—	—	—
イエロー顔料分散物A	—	—	15.0	—	—
ホワイト顔料分散物A	—	—	—	9.6	—
ブラック顔料分散物A	—	—	—	—	9.0
重合性化合物A	25.8	36.8	28.8	34.2	34.8
重合性化合物B	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
重合性化合物C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合性化合物D	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光重合開始剤D	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
光重合開始剤E	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
アミン化合物1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

30

40

【 0 1 8 1 】

【表 1 3】

組成(重量部)	インク組成物(インクセット11)				
	M11	C11	Y11	W11	Bk11
マゼンタ顔料分散物A	18.0	—	—	—	—
シアン顔料分散物A	—	7.0	—	—	—
イエロー顔料分散物A	—	—	15.0	—	—
ホワイト顔料分散物A	—	—	—	9.6	—
ブラック顔料分散物A	—	—	—	—	9.0
重合性化合物A	23.8	34.8	26.8	32.2	32.8
重合性化合物B	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
重合性化合物C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合性化合物D	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光重合開始剤A	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
光重合開始剤B	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
光重合開始剤C	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
化合物(I-12)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
化合物(I-21)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

10

20

【 0 1 8 2】

表 3 ~ 表 1 3 にて使用した素材は、以下の通りである。

- ・重合性化合物 A : P E A (フェノキシエチルアクリレート ; 第一工業製薬 (株) 製)
- ・重合性化合物 B : D P G D A (ジプロピレングリコールジアクリレート ; ダイセル・サイテック (株) 製)
- ・重合性化合物 C : A - T M P T (トリメチロールプロパントリアクリレート ; 新中村化学工業 (株) 製)
- ・重合性化合物 D : F A - 5 1 2 A (ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート ; 新中村化学工業 (株) 製)
- ・界面活性剤 A : B Y K - 3 0 7 (ビッケミー社製、界面活性剤)
- ・重合禁止剤 A : F I R S T C U R E S T - 1 (A l b e m a r l e 社製)
- ・光重合開始剤 A : 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サイド (アシルホスフィンオキサイド類 ; I R G A C U R E 8 1 9、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- ・光重合開始剤 B : 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 (アシルホスフィンオキサイド類 ; D A R O C U R T P O、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- ・光重合開始剤 C : 2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン (- アミノアセトフェノン類 ; I R G A C U R E 9 0 7、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- ・光重合開始剤 D : 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン (- ヒドロキシアセトフェノン類 ; I R G A C U R E 1 8 4、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- ・光重合開始剤 E : S p e e d c u r e I T X (2 - イソプロピルチオキサントンと 4 - イソプロピルチオキサントンとの混合物 ; L a m b s o n 社製)

30

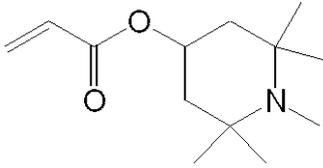
40

50

・アミン化合物 1 (下記化合物)

【0183】

【化46】



【0184】

<画像記録装置>

10

印刷に使用したインクジェット記録用プリンターの概略図を図1に示す。

インクジェット記録用ヘッドユニット部は、市販ヘッド(東芝テック(株)製ヘッドCA4)を1色当たり2つ配列して600dpiにしたヘッドセットを8組と、市販紫外線硬化型ランプ(メタルハライドランプ)2基で構成した。前記インクジェット記録用ヘッドユニット部は、長軸の金属軸で固定し、往復運動が可能な動力部によって、可変スピードで往復運動を行う。なお、往復運動が可能な動力部には、インク組成物供給用チューブとヘッド制御用の電気配線が内蔵されている。

前記インクジェット記録用ヘッドユニット部の固定軸の両端には、ヘッドのメンテナンス及びクリーニングを実施するためのボックスを具備する。さらにこれらの外側には、インクジェット記録用プリンターをコントロールするためのパーソナルコンピューター(PC)、及び、インクタンクを配置した。

20

ヘッドの直下には、被記録媒体を吸引固定可能な被記録媒体吸引ステージを配置した。被記録媒体は、複数本の被記録媒体搬送用ローラーと被記録媒体巻取り用ローラーとによって、ヘッドの往復運動とは垂直方向に搬送する機構となっている。

ヘッドの吐出周波数とヘッド往復運動のスピードを制御し、常に600×600dpiの打滴密度で画像を印刷するように設定した。また、メタルハライドランプからの照射強度は被記録媒体上で約1,000mW/cm²と一定にし、照射量は6段階(300mJ/cm²、600mJ/cm²、900mJ/cm²、1,200mJ/cm²、1,500mJ/cm²、1,800mJ/cm²)の可変となるように往復運動のスピードとメタルハライドランプに内蔵しているスリット開口幅とを調整した。

30

被記録媒体は白色ポリ塩化ビニル(PVC)シートと透明PETシートを使用した。白色PVCシートに印刷する場合は、ホワイトインク組成物を使用しなかった。透明PETシートに印刷する場合は、下地にホワイトインク組成物を使用し、他の色で画像を形成した。

【0185】

<実施例1~8、及び、比較例1~3>

実施例1においては、上記画像記録装置にインクセット1を充填し印刷物を得て、インクジェット適正(吐出性)と硬化感度とを評価した。また、インクの長期保存安定性については、恒温恒湿槽を用いて評価した。

インクジェット適正(吐出性)、硬化感度、インク組成物の長期保存安定性の評価手順及び評価基準は下記の通りである。

40

実施例2~8、及び、比較例1~3では、表14に示すインクセットに置き換えた以外は、実施例1と同等に評価した。

これら実施例1~8、及び、比較例1~3の評価結果は、表14に示すとおりであった。

【0186】

<インク組成物の長期保存安定性(高温)>

50cc(cm³)のインク組成物をガラス製のねじ口瓶(100cc)に入れしっかりと蓋をし、温度60℃、湿度45%RHに設定した恒温恒湿槽に30日間保管し、粘度と平均粒子径の変化率によってインク組成物の長期安定性を評価した。

50

インク組成物の長期保存安定性（高温）の評価基準は下記の通りであり、ここでExcellent（優）、Good（良）、及び、Acceptable（可）が要求性能範囲である。

Excellent（優）：すべての色のインク組成物で粘度と平均粒子径の変化率は両方とも10%未満であった。

Good（良）：すべての色のインク組成物で粘度の変化率は10%未満であった。また、3色以上のインク組成物で平均粒子径の変化率が10%未満であり、10%以上の変化率が見られた色でも変化率は50%未満であった。

Acceptable（可）：すべての色のインク組成物で粘度の変化率は10%未満であった。また、平均粒子径の変化率が10%未満であったインク組成物は3色未満であったが、10%以上の変化率が見られた色でも変化率は50%未満であった。

Poor（不適）：いずれかの色のインク組成物で粘度の変化率が10%以上か、又は、平均粒子径の変化率が50%以上であった。

【0187】

<インク組成物の長期保存安定性（低温）>

50ccのインク組成物をガラス製のねじ口瓶（100cc）に入れしっかりと蓋をし、温度-15℃に設定した恒温恒湿槽に7日間保管し、沈殿物の有無を目視で観察した。インク組成物の長期保存安定性（低温）の評価基準は下記の通りであり、ここでExcellent（優）が要求性能範囲である。

Excellent（優）：すべての色のインク組成物で沈殿物は確認できなかった。

Poor（不適）：いずれかの色のインク組成物で沈殿物が確認された。

【0188】

<インクジェット適正（吐出性）>

前記の画像記録装置を用いて、6.2kHzの吐出周波数、600×600dpiの打滴密度にて、30分間連続印刷を実施し、不吐出の有無によってインクジェット適正（吐出性）を評価した。ここで、一画素当たりの液滴サイズは約42ピコリットル（7ドロップ設定）になるように駆動電圧を設定した。

インクジェット適正（吐出性）の評価基準は下記の通りであり、ここでExcellent（優）、Good（良）及びAcceptable（可）が要求性能範囲である。

Excellent（優）：いずれの色のインク組成物でも不吐出が発生したノズルは無かった。

Good（良）：1～2色のインク組成物で不吐出が発生したが、発生ノズルは1色あたり3個以下であった。

Acceptable（可）：3色以上のインク組成物で不吐出が発生したが、発生ノズルは1色あたり3個以下であった。

Poor（不適）：いずれかの色のインク組成物で不吐出が発生し、発生ノズルは1色あたり4個以上であった。

【0189】

<硬化性試験>

印刷後の表面のベトツキと爪擦りによる膜剥がれが無くなる露光エネルギーによって硬化性を定義した。印刷後の表面のベトツキの有無は、印刷直後に普通紙（富士ゼロックス（株）製コピー用紙C2）を押し付け、インク組成物の移りが起きる場合はベトツキ有り、移りが起きない場合はベトツキ無しと判断した。

印刷後の爪擦りによる膜剥がれの有無は、印刷直後にインク硬化膜を一定加重にて爪で擦り、膜剥がれが起きる場合は爪剥がれ有り、膜剥がれが起きない場合は爪剥がれ無しと判断した。

露光エネルギーは、300mJ/cm²、600mJ/cm²、900mJ/cm²、1,200mJ/cm²、1,500mJ/cm²、1,800mJ/cm²と変化させた。硬化性の評価基準は下記の通りであり、ここで6～3（1,200mJ/cm²以下）が要求性能範囲である。

6：300mJ/cm²の露光でベトツキ、爪剥がれが無くなった。

- 5 : 600 mJ / cm² の露光でベトナム、爪剥がれが無くなった。
- 4 : 900 mJ / cm² の露光でベトナム、爪剥がれが無くなった。
- 3 : 1,200 mJ / cm² の露光でベトナム、爪剥がれが無くなった。
- 2 : 1,500 mJ / cm² の露光でベトナム、爪剥がれが無くなった。
- 1 : 1,800 mJ / cm² の露光でベトナム、爪剥がれが無くなった。

【0190】

【表14】

		インク組成物の主な組成			評価結果			
		使用した光重合開始剤	使用した化合物(I)	高温保存安定性	低温保存安定性	インクジェット適正(吐出性)	硬化性	
実施例1	インクセット1	アシルホスフィンオキサライド(光重合開始剤A、B) α-アミノアセトフェノン(光重合開始剤C)	化合物(I-12)	Excellent	Excellent	Excellent	5	
実施例2	インクセット2	アシルホスフィンオキサライド(光重合開始剤A、B) α-アミノアセトフェノン(光重合開始剤C)	化合物(I-19)	Excellent	Excellent	Excellent	5	
実施例3	インクセット3	アシルホスフィンオキサライド(光重合開始剤A、B) α-アミノアセトフェノン(光重合開始剤C)	化合物(I-21)	Excellent	Excellent	Excellent	5	
実施例4	インクセット4	アシルホスフィンオキサライド(光重合開始剤A、B) α-アミノアセトフェノン(光重合開始剤C)	化合物(I-44)	Excellent	Excellent	Excellent	5	
実施例5	インクセット5	アシルホスフィンオキサライド(光重合開始剤A、B) α-アミノアセトフェノン(光重合開始剤C)	化合物(I-51)	Excellent	Excellent	Excellent	5	
実施例6	インクセット6	アシルホスフィンオキサライド(光重合開始剤A、B) α-アミノアセトフェノン(光重合開始剤C)	化合物(I-53)	Excellent	Excellent	Excellent	5	
比較例1	インクセット7	アシルホスフィンオキサライド(光重合開始剤A、B) α-アミノアセトフェノン(光重合開始剤C)	なし (比較化合物A)	Excellent	Poor	Poor	4	
実施例7	インクセット8	α-ヒドロキシアセトフェノン(光重合開始剤D)	化合物(I-12) 化合物(I-21)	Excellent	Excellent	Excellent	3	
比較例2	インクセット9	α-ヒドロキシアセトフェノン(光重合開始剤D) チオキサントン(光重合開始剤E)	なし	Excellent	Excellent	Excellent	1	
比較例3	インクセット10	α-ヒドロキシアセトフェノン(光重合開始剤D) チオキサントン(光重合開始剤E)	なし	Poor	Excellent	Excellent	3	
実施例8	インクセット11	アシルホスフィンオキサライド(光重合開始剤A、B) α-アミノアセトフェノン(光重合開始剤C)	化合物(I-12) 化合物(I-21)	Excellent	Excellent	Excellent	6	

10

20

30

40

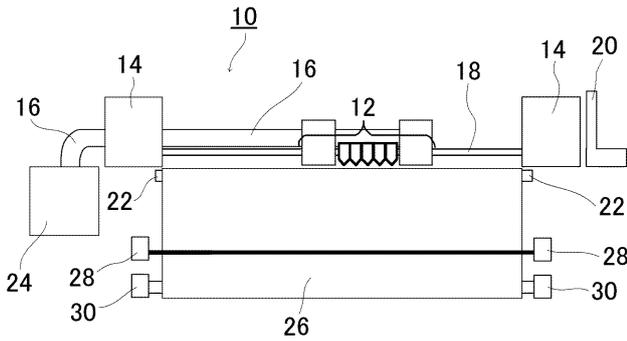
50

【符号の説明】

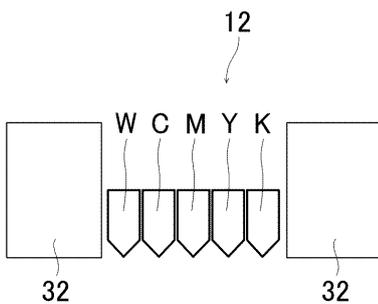
【0191】

- 10：インクジェット記録装置
- 12：インクジェット記録用ヘッドユニット部
- 14：ヘッドメンテナンス・クリーニング用ボックス
- 16：ヘッド往復運動動力部
- 18：ヘッド用固定軸
- 20：コントロール用パーソナルコンピューター
- 22：被記録媒体吸引ステージ
- 24：インクタンク
- 26：被記録媒体
- 28：被記録媒体搬送用ローラー
- 30：被記録媒体巻取り用ローラー
- 32：紫外線照射用メタルハライドランプ
- W：ホワイトインク組成物用インクジェットヘッド
- C：シアンインク組成物用インクジェットヘッド
- M：マゼンタインク組成物用インクジェットヘッド
- Y：イエローインク組成物用インクジェットヘッド
- K：ブラックインク組成物用インクジェットヘッド

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H186 AB11 BA08 DA09 DA10 FA04 FA07 FB04 FB11 FB15 FB34
FB36 FB38 FB44 FB46 FB48 FB54 FB56 FB57
4J011 AA05 PA03 PA04 PB25 QA03 QA40 QA48 SA05 SA84 WA01
WA05
4J039 AD21 BC50 BC53 BC55 BC69 BC74 BE01 BE02 BE22 BE27
EA05 GA24