

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/004228

発行日 令和3年8月2日 (2021. 8. 2)

(43) 国際公開日 令和2年1月2日 (2020. 1. 2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/328 (2014.01)	C O 9 D 11/328	2 C O 5 6
C09D 11/54 (2014.01)	C O 9 D 11/54	2 H 1 8 6
C09D 11/40 (2014.01)	C O 9 D 11/40	4 H 1 5 7
D06P 5/30 (2006.01)	D O 6 P 5/30	4 J O 3 9
C09B 67/46 (2006.01)	C O 9 B 67/46 A	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 47 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2020-527460 (P2020-527460)	(71) 出願人	306037311
(21) 国際出願番号	PCT/JP2019/024546		富士フイルム株式会社
(22) 国際出願日	令和1年6月20日 (2019. 6. 20)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(31) 優先権主張番号	特願2018-121347 (P2018-121347)	(74) 代理人	110002505
(32) 優先日	平成30年6月26日 (2018. 6. 26)		特許業務法人航栄特許事務所
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	児玉 邦彦
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	小林 博美
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	藤江 賀彦
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 インク、インクカートリッジ、インクセット、インクジェットプリンタ及びインクジェット捺染方法

(57) 【要約】

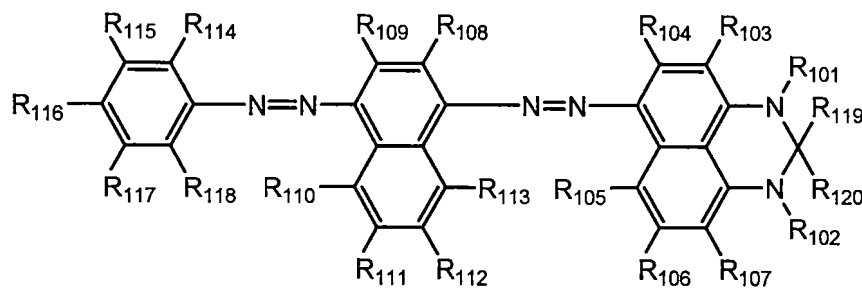
本発明は、水、水性有機溶剤、及び着色樹脂粒子を含み、上記樹脂粒子が特定の構造で表される染料（A）、及び樹脂（B）を含み、上記染料（A）と上記樹脂（B）の質量比（染料（A））／（樹脂（B））が1.2以上であるインク、上記インクを充填したインクカートリッジ、インクセット、インクジェットプリンタ、及び上記インクをインクジェット方式で布帛に印捺する工程を有するインクジェット捺染方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水、水性有機溶剤、及び着色樹脂粒子を含み、前記着色樹脂粒子が下式（１）で表される染料（Ａ）、及び樹脂（Ｂ）を含み、前記染料（Ａ）と前記樹脂（Ｂ）の質量比（染料（Ａ））／（樹脂（Ｂ））が１．２以上であるインク。

【化 １】



10

(1)

式（１）中、

$R_{101} \sim R_{120}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

20

【請求項 2】

前記染料（Ａ）と前記樹脂（Ｂ）の質量比（染料（Ａ））／（樹脂（Ｂ））が２～９である、請求項 1 に記載のインク。

【請求項 3】

前記樹脂が、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、ポリアルキレンオキシ構造から選ばれる少なくとも１種を有する、請求項 1 又は 2 に記載のインク。

【請求項 4】

前記樹脂がウレタン樹脂、及び（メタ）アクリレート繰り返し単位を有する樹脂から選ばれる少なくとも１種である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のインク。

【請求項 5】

前記水性有機溶剤が炭素原子、水素原子、酸素原子のみからなる１気圧における沸点が 150 以上の溶剤をインクに対し 17 質量％以上含有するか、または、炭素原子、水素原子、酸素原子のみからなる１気圧における沸点が 200 以上の溶剤をインクに対し 15 質量％以上含有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のインク。

30

【請求項 6】

前記水性有機溶剤がテトラエチレングリコールを含有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のインク。

【請求項 7】

更に架橋剤を含有する、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のインク。

【請求項 8】

更にワックスを含有する、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のインク。

40

【請求項 9】

更に顔料を含有する、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のインク。

【請求項 10】

前記インクがインクジェット用である請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のインク。

【請求項 11】

前記インクが捺染用である請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のインク。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載のインクをインクジェット方式で布帛に印捺する工程を有するインクジェット捺染方法。

【請求項 13】

50

更に熱処理工程を有する、請求項 1 2 に記載のインクジェット捺染方法。

【請求項 1 4】

凝集剤を含む水性前処理液を布帛に付与して、前処理された布帛を得る前処理工程を有する請求項 1 2 又は 1 3 に記載のインクジェット捺染方法。

【請求項 1 5】

前記凝集剤がアンモニウムカチオンポリマーである請求項 1 4 に記載のインクジェット捺染方法。

【請求項 1 6】

前記布帛が綿及びポリエステル of 少なくとも 1 種を含む、請求項 1 2 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット捺染方法。

10

【請求項 1 7】

ブラックインク、イエローインク、マゼンタインク、シアンインクを少なくとも含有するインクセットであって、前記ブラックインクが、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載のインクである、インクセット。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載のインクを充填したインクカートリッジ。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載のインクを充填したインクジェットプリンタ。

【請求項 2 0】

染料と樹脂を含有する着色樹脂粒子が水中に分散してなる着色樹脂粒子水分散物の製造方法であって、下記工程 (1) 及び (2) を含む着色樹脂粒子水分散物の製造方法。

20

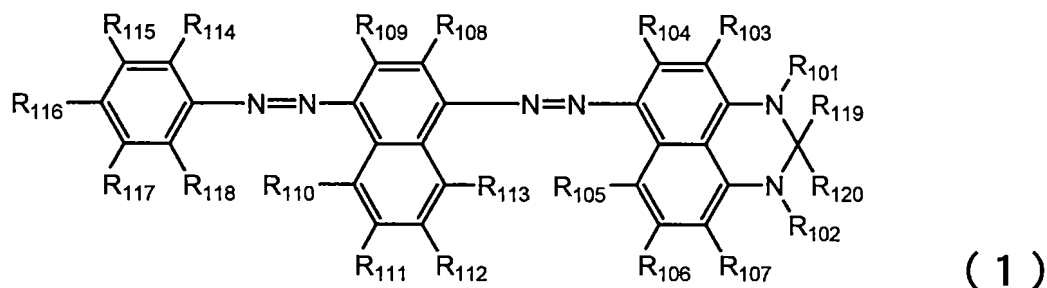
工程 (1) : 下式 (1) で表される染料 (a) 、樹脂 (b) 、水 (c) 、並びに有機溶剤 (d) を含有する混合物を乳化処理して乳化物を得る工程

工程 (2) : 前記工程 (1) で得られた前記乳化物から前記有機溶剤 (d) を除去する工程

ただし、前記工程 (1) の前記混合物における前記染料 (a) と前記樹脂 (b) の質量比 (a) / (b) は 1 . 2 以上であり、前記工程 (1) の前記混合物における前記染料 (a) と前記有機溶剤 (d) の質量比 (a) / (d) は 1 / 9 ~ 1 / 1 である。

【化 2】

30



式 (1) 中、

$R_{101} \sim R_{120}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インク、インクカートリッジ、インクセット、インクジェットプリンタ及びインクジェット捺染方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、布帛の着色に用いられる着色剤は染料又は顔料のいずれかであり、これらの

50

着色剤を用いて、布帛を工業的に着色する方法として、スクリーン印刷方式、ローラー印刷方式、転写方式、インクジェット方式等が行われてきた。特に、インクジェット方式は、他の方式に比べて版を作製する必要がなく、手早く階調性に優れた画像を形成でき、更に、形成画像として必要な量のインクのみを使用するため、廃液が少ないなどの環境的な利点を有する優れた画像形成方法であるといえる。

【 0 0 0 3 】

特許文献 1 には、高分子化合物により色材が包含されてなる着色剤、水および水溶性有機溶剤を含む捺染用インクが記載されている。

特許文献 2 には、分散体と分散染料を含むインクジェット用の水系インクが記載されている。

特許文献 3 には、水性媒体中に熱反応性複合樹脂粒子を含むインクジェット印刷液が開示されている。

また、特許文献 4 には、一つ以上の熱硬化性化合物を含むコアと上記コアを囲むポリマーシェルから構成されるカプセルと水性媒体を含むインクジェットインクが記載されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 日本国特開 2 0 0 8 - 6 9 2 0 3 号公報

【 特許文献 2 】 日本国特開平 1 0 - 1 6 8 1 5 1 号公報

【 特許文献 3 】 国際公開 2 0 1 7 / 0 2 1 2 7 8 号

【 特許文献 4 】 欧州特許 2 9 3 3 3 7 4 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、これらの方法においても、画像の発色性、インクジェット吐出性、経時安定性、染色堅牢性（耐洗濯性、耐摩擦性、及び耐汗性）を同時に満たすという観点においては不十分であり、改善が求められている

【 0 0 0 6 】

本発明の課題は、様々な種類の布帛を着色することができ、かつ得られる画像の発色性、インクジェット吐出性、経時安定性、染色堅牢性（耐洗濯性、耐摩擦性、及び耐汗性）に優れたインク、上記インクを充填したインクカートリッジ、インクセット、インクジェットプリンタ、及び上記インクを用いるインクジェット捺染方法を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明の課題は、具体的には下記的手段によって達成された。

【 0 0 0 8 】

[1]

水、水性有機溶剤、及び着色樹脂粒子を含み、上記着色樹脂粒子が下式（ 1 ）で表される染料（ A ）、及び樹脂（ B ）を含み、上記染料（ A ）と上記樹脂（ B ）の質量比（染料（ A ）） / （樹脂（ B ））が 1 . 2 以上であるインク。

【 0 0 0 9 】

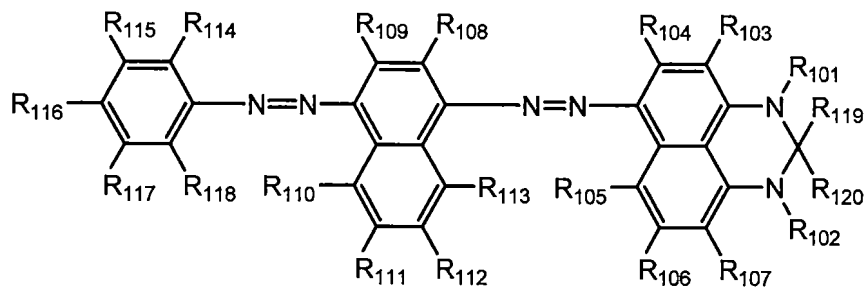
10

20

30

40

【化 1】



(1)

10

【0010】

式(1)中、

R₁₀₁ ~ R₁₂₀ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

【0011】

[2]

上記染料(A)と上記樹脂(B)の質量比(染料(A))/(樹脂(B))が2~9である、[1]に記載のインク。

【0012】

[3]

上記樹脂が、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、ポリアルキレンオキシ構造から選ばれる少なくとも1種を有する、[1]又は[2]に記載のインク。

20

【0013】

[4]

上記樹脂がウレタン樹脂、及び(メタ)アクリレート繰り返し単位を有する樹脂から選ばれる少なくとも1種である、[1]~[3]のいずれか1項に記載のインク。

【0014】

[5]

上記水性有機溶剤が炭素原子、水素原子、酸素原子のみからなる1気圧における沸点が150以上の溶剤をインクに対し17質量%以上含有するか、または、炭素原子、水素原子、酸素原子のみからなる1気圧における沸点が200以上の溶剤をインクに対し15質量%以上含有する、[1]~[4]のいずれか1項に記載のインク。

30

【0015】

[6]

上記水性有機溶剤がテトラエチレングリコールを含有する、[1]~[5]のいずれか1項に記載のインク。

【0016】

[7]

更に架橋剤を含有する、[1]~[6]のいずれか1項に記載のインク。

[8]

更にワックスを含有する、[1]~[7]のいずれか1項に記載のインク。

40

[9]

更に顔料を含有する、[1]~[8]のいずれか1項に記載のインク。

【0017】

[10]

上記インクがインクジェット用である[1]~[9]のいずれか1項に記載のインク。

[11]

上記インクが捺染用である[1]~[9]のいずれか1項に記載のインク。

【0018】

[12]

[1]~[11]のいずれか1項に記載のインクをインクジェット方式で布帛に印捺す

50

る工程を有するインクジェット捺染方法。

[1 3]

更に熱処理工程を有する、[1 2]に記載のインクジェット捺染方法。

[1 4]

凝集剤を含む水性前処理液を布帛に付与して、前処理された布帛を得る前処理工程を有する[1 2]又は[1 3]に記載のインクジェット捺染方法。

[1 5]

上記凝集剤がアンモニウムカチオンポリマーである[1 4]に記載のインクジェット捺染方法。

[1 6]

上記布帛が綿及びポリエステル少なくとも１種を含む、[1 2]～[1 5]のいずれか１項に記載のインクジェット捺染方法。

【 0 0 1 9 】

[1 7]

ブラックインク、イエローインク、マゼンタインク、シアンインクを少なくとも含有するインクセットであって、上記ブラックインクが、[1]～[1 1]のいずれか１項に記載のインクである、インクセット。

[1 8]

[1]～[1 1]のいずれか１項に記載のインクを充填したインクカートリッジ。

[1 9]

[1]～[1 1]のいずれか１項に記載のインクを充填したインクジェットプリンタ。

[2 0]

染料と樹脂を含有する着色樹脂粒子が水中に分散してなる着色樹脂粒子水分散物の製造方法であって、下記工程(1)及び(2)を含む着色樹脂粒子水分散物の製造方法。

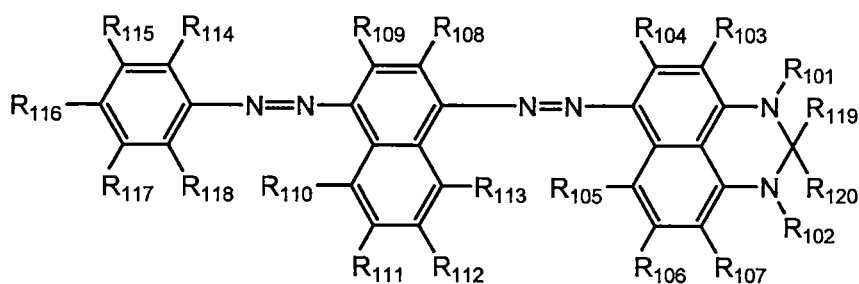
工程(1)：下式(1)で表される染料(a)、樹脂(b)、水(c)、並びに有機溶剤(d)を含有する混合物を乳化処理して乳化物を得る工程

工程(2)：前記工程(1)で得られた上記乳化物から上記有機溶剤(d)を除去する工程

ただし、上記工程(1)の上記混合物における上記染料(a)と樹脂(b)の質量比(a) / (b)は1 . 2 以上であり、上記工程(1)の上記混合物における上記染料(a)と上記有機溶剤(d)の質量比(a) / (d)は1 / 9 ～1 / 1 である。

【 0 0 2 0 】

【化 2】



(1)

【 0 0 2 1 】

式(1)中、

$R_{101} \sim R_{120}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

【発明の効果】

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、様々な種類の布帛を着色することができ、極めて高い発色性と、インクジェット吐出性、経時安定性を両立し、更には、染色堅牢性(耐洗濯性、耐摩擦性、及

10

20

30

40

50

び耐汗性)に優れた、インク、上記インクを充填したインクカートリッジ、インクセット、インクジェットプリンタ、及びインクを用いるインクジェット捺染方法を提供することができる。

本発明においては、特定の染料を用い、これを高濃度で着色樹脂粒子中に含有させることで、インク中の固形分濃度を抑えながら、インク中の染料濃度を高めることができ、これにより極めて高い発色性とインクジェット吐出性、経時安定性を両立できているものと推測する。更には、着色樹脂粒子に含まれる、水分散性の樹脂の含有量が少ないため、洗濯、汗、湿摩擦などの水と接触する堅牢性試験においても良好な特性を発現する。

【発明を実施するための形態】

【0023】

10

以下、本発明について詳細に説明する。

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

本明細書において、「置換基群A」とは、国際公開第2017/131107号の[0117]に記載された置換基を示す。

また、本明細書において置換基群A1は下記の置換基を含むものとする。

【0024】

(置換基群A1)

ハロゲン原子、アルキル基(好ましくは炭素数1～30)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3～30)、アリール基(好ましくは炭素数6～30)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数3～30)、アシル基(好ましくは炭素数2～30)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～30)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～30)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2～30)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～30)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～30)、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1～30)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6～30)、アミノ基、アシルアミノ基(好ましくは炭素数1～30)、アルキルスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～30)、アリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数6～30)、及びこれらを2つ以上組み合わせる置換基。

20

【0025】

30

本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート及びメタクリレートのいずれか一方又は双方」の意味で使用される。「(メタ)アクリル基」、「(メタ)アクリル酸」、「(メタ)アクリルアミド」、「(メタ)アクリロイル基」、「(メタ)アクリル系」なども同様である。

【0026】

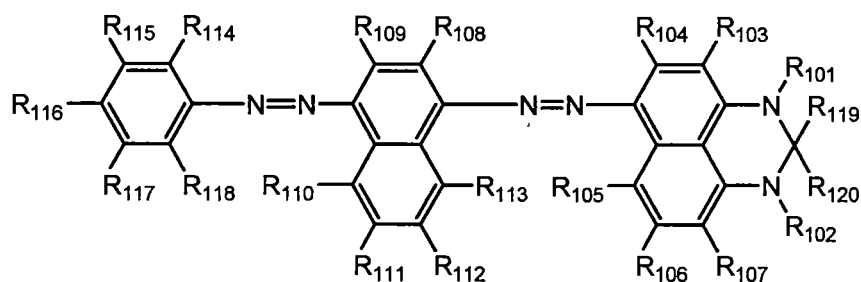
[インク]

本発明のインクは、(a)水、(b)水性有機溶剤、及び(c)着色樹脂粒子を含み、上記着色樹脂粒子が下式(1)で表される染料(A)、及び樹脂(B)を含み、下式(1)で表される染料と樹脂の質量比(染料(A))/(樹脂(B))が1.2以上である、インクである。

40

【0027】

【化 3】



(1)

10

【0028】

式(1)中、

R₁₀₁ ~ R₁₂₀ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

【0029】

<(a) 水>

本発明のインクは、水を含む。水としては、特に制限されることはなく、イオン交換水、限外ろ過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることが出来るが、超純水を用いることがより好ましい。

本発明のインク中の水の含有量は、好ましくは40 ~ 80 質量%であり、より好ましくは45 ~ 75 質量%であり、特に好ましくは50 ~ 75 質量%である。水の含有量が上記範囲内であると、インクの安定性に優れ(沈降などが起こりにくく)、インクジェットインクとしての吐出安定性にも優れる。

20

【0030】

<(b) 水性有機溶剤>

本発明のインクは、水性有機溶剤を含む。

水性有機溶剤としては、25℃における水への溶解度として10 g / 100 g - H₂O以上であるものが好ましく、20 g / 100 g - H₂O以上であるものがより好ましく、水と任意の割合で混和するものが特に好ましい。水性有機溶剤としては、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、ニトリル系溶剤が挙げられる。例えば、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール、tert - ブタノール、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニトリルなどが挙げられる。好ましくはトリメチロールプロパン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、2 - ピロリドン、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、エチレングリコールモノブチルエーテルであり、より好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、2 - ピロリドン、エチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールであり、特に好ましくはエチレングリコール、グリセリン、2 - ピロリドン、テトラエチレングリコールである。

30

40

上記水性有機溶剤はテトラエチレングリコールを含有することが好ましい。

【0031】

インク中の水性有機溶剤の含有量は、好ましくは5 ~ 50 質量%であり、より好ましくは5 ~ 40 質量%であり、更に好ましくは10 ~ 30 質量%である。水性有機溶剤の含有量が上記範囲内であると、インクの安定性に優れ(沈降などが起こりにくく)、インクジェットインクとしての吐出安定性にも優れる。

50

【 0 0 3 2 】

また、変色抑制の観点からは、水溶性有機溶剤は炭素原子、水素原子、酸素原子のみからなる溶剤を含有していることが好ましく、炭素原子、水素原子、酸素原子のみからなる溶剤を水溶性有機溶剤に対し 30 質量 % 以上含有していることがより好ましい。

【 0 0 3 3 】

更に、水溶性有機溶剤は、炭素原子、水素原子、酸素原子のみからなり、1 気圧における沸点が 150 以上の溶剤をインクに対し 17 質量 % 以上含有するか、または、炭素原子、水素原子、酸素原子のみからなり、1 気圧における沸点が 200 以上の溶剤をインクに対し 15 質量 % 以上含有することが好ましい。上記沸点の溶剤を規定量以上用いることで、布帛上で式 (1) の染料が会合することを抑制でき、染色濃度が向上する。

10

なお、1 気圧 = 101325 Pa である。

【 0 0 3 4 】

上記炭素原子、水素原子、酸素原子のみからなる溶剤としては、プロピレングリコール (沸点 188.2)、エチレングリコール (沸点 197.3)、ジエチレングリコール (沸点 244.3)、ジエチレングリコール (沸点 244.3)、トリエチレングリコール (沸点 276)、テトラエチレングリコール (沸点 314)、グリセリン (沸点 290) が好ましい。

【 0 0 3 5 】

< (c) 着色樹脂粒子 >

本発明のインクは、着色樹脂粒子を含む。

20

上記着色樹脂粒子の平均粒子径は、200 nm 以下であることが好ましく、20 ~ 200 nm であることがより好ましく、40 ~ 150 nm であることが更に好ましい。上記着色樹脂粒子の平均粒子径が 200 nm 以下であると、インクジェット法により布帛に直接印捺することが容易となる。

着色樹脂粒子の平均粒子径は、粒度分布測定装置 (ナノトラック UPA EX150、日機装株式会社製、商品名) を用いて測定した体積平均粒子径 (MV) の値を用いた。

【 0 0 3 6 】

本発明のインクでは、着色樹脂粒子が分散して存在している。

着色樹脂粒子は、分散時において、着色樹脂粒子自体の性質として、又は分散剤を併用することにより、水となじみやすく (濡れやすく)、静電反発 (斥力) 又は立体反発により着色樹脂粒子の再凝集を防止し、沈降生成の抑制の機能を有する。

30

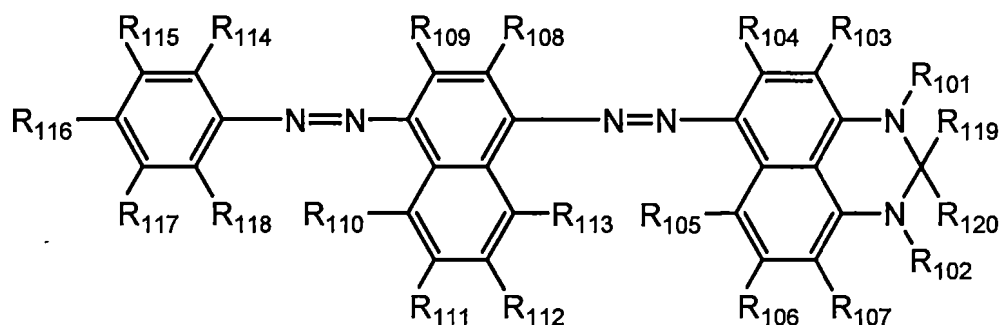
着色樹脂粒子を分散させる方法としては公知の方法を用いることができる。

【 0 0 3 7 】

本発明のインクにおける着色樹脂粒子は、下式 (1) で表される染料 (A)、及び樹脂 (B) を含み、下式 (1) で表される染料と樹脂の質量比 (染料 (A)) / (樹脂 (B)) が 1.2 以上である。

【 0 0 3 8 】

【 化 4 】



(1)

40

50

【0039】

式(1)中、

$R^{101} \sim R^{120}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表す。

【0040】

(式(1)で表される染料(A))

式(1)中、

$R^{101} \sim R^{120}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表す。

上記置換基としては上記置換基群Aから選ばれる置換基(好ましくは上記置換基群A1から選ばれる置換基)が挙げられる。

【0041】

R^{101} 及び R^{102} は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表すことが好ましい。アルキル基は、炭素数1~30のアルキル基がより好ましく、炭素数1~10のアルキル基が更に好ましく、炭素数1~6のアルキル基が特に好ましく、メチル基を表すことが最も好ましい。

R^{101} 及び R^{102} は、水素原子を表すことが好ましい。

【0042】

$R_{103} \sim R_{118}$ における置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アリール基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基が更に好ましい。

$R_{103} \sim R_{118}$ は、好ましくは水素原子を表す。

【0043】

R^{119} 及び R^{120} は、各々独立に、好ましくはアルキル基を表し、炭素数1~30のアルキル基を表すことがより好ましく、炭素数1~10のアルキル基を表すことが更に好ましく、炭素数1~6のアルキル基を表すことが特に好ましく、メチル基を表すことが最も好ましい。

【0044】

$R^{101} \sim R^{120}$ は各々独立に置換基を表す場合、各置換基は更なる置換基を有していても良い。更なる置換基としては特に限定されないが、上記置換基群A1から選ばれる置換基を挙げることができる。

【0045】

上式(1)で表される染料(A)としては、C.I.Solvent Black 3が好ましい。C.I.Solvent Black 3は市販品を用いることができ、たとえばOil Black HBB, Oil Black 860(いずれもオリエント化学工業社製)が挙げられる。

【0046】

(樹脂(B))

樹脂(B)は、上記染料(A)を水中に分散できるものであればいずれのものを用いても良いが、好ましい樹脂としては、ウレタン樹脂、(メタ)アクリレート繰り返し単位を有する樹脂、ポリビニルアルコール、およびそのアセタール体、芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物、などが挙げられ、染色堅牢性の観点から樹脂(B)は、ウレタン樹脂、及び(メタ)アクリル繰り返し単位を有する樹脂から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0047】

上記樹脂(B)としては、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、ポリアルキレンオキシ構造から選ばれる少なくとも1種を有する樹脂であることが好ましい。これらの官能基を有していることで、良好なインク安定性を有し、かつ、洗濯耐性、耐汗性が良好となる。

【0048】

(ウレタン樹脂)

ウレタン樹脂は公知の方法で合成してもよいし、市販品を用いてもよい。

ウレタン樹脂としては、ポリイソシアネートとポリオールを反応させたものが好ましい

10

20

30

40

50

。ポリイソシアネートとしては、1分子中にイソシアネート基を2つ以上含有するポリイソシアネートであれば特に限定されない。ポリイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリメチルヘキサンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、メチルシクロヘキサン-2,4-(または2,6-)ジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)などの芳香族、脂肪族、脂環族系有機ジイソシアネート、またはこれらのビュレット体、イソシアヌレート体等の多官能イソシアネート基を含有する多量体、またはこれらのイソシアネートの単独または混合物が挙げられる。

10

特に耐候性の点から、脂肪族および/または脂環族有機ジイソシアネート化合物であることが好ましく、具体的には、HDI、IPDI、ドデカンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの脂肪族、脂環族ジイソシアネート、またはこれらのイソシアネートの混合物がより好ましい。

【0049】

ポリオールとしては、1分子中にヒドロキシル基を2つ以上含有するポリオールであれば特に限定されず、例えばポリマーポリオールや低分子量ポリオールを使用することができる。ポリマーポリオールの例としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が使用できる。

20

上記ポリエーテルポリオールに特に制限はなく、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシド、エチレンオキシドとブチレンオキシドとのランダム共重合体やブロック共重合体などを挙げることができる。さらに、エーテル結合とエステル結合とを有するポリエーテルポリエステルポリオールなどを用いることもできる。

上記ポリエステルポリオールとしては、特に制限はないが、例えば、ポリエチレンアジペートポリオール、ポリブチレンアジペートポリオール、ポリエチレンブチレンアジペートポリオール、ポリヘキサメチレンイソフタレートアジペートポリオール、ポリエチレンサクシネートポリオール、ポリブチレンサクシネートポリオール、ポリエチレンセバケートポリオール、ポリブチレンセバケートポリオール、ポリ-ε-カプロラクトンポリオール、ポリ(3-メチル-1,5-ペンチレンアジペート)ポリオールなどを挙げることができる。

30

上記ポリカーボネートポリオールとしては、直鎖状脂肪族ポリカーボネートポリオール、分岐鎖状脂肪族ポリカーボネートポリオール、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール、主鎖に芳香環を有するポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

上記低分子量ポリオールとしては特に制限はないが、低分子量ジオールを用いることができ、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の炭素数2~9の脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサングリコール、1,4-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、2,7-ノルボルナンジオール、テトラヒドロフランジメタノール、2,5-ビス(ヒドロキシメチル)-1,4-ジオキサン等の炭素数6~12の脂環式構造を有するジオールなどを挙げることができる。また、上記低分子量ポリオールとして、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの低分子量多価アルコールを用いてもよい。

40

【0050】

ポリオールとして、ヒドロキシル基を2個以上含有する化合物であって、例えばエチレ

50

ングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 2 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 2 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 8 - オクタンジオール、1, 2 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール等の直鎖脂肪族グリコール；ネオペンチルグリコール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジブチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール等の脂肪族分岐グリコール；1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリブチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多官能グリコール；が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を併用して使用することができ、さらに2種以上の共重合体として使用することもできる。

【0051】

（酸性基含有ポリオールまたはその塩）

下記着色樹脂粒子分散物の製造方法に用いることができる酸性基含有のポリオールは、一分子中に2個以上の水酸基と1個以上の酸性基を有する化合物である。着色樹脂を水中に自己乳化させること、および着色樹脂粒子分散物の分散安定性を付与することを目的として、カルボキシレート基またはスルホネート基導入のために使用される。カルボキシル基含有ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば2, 2 - ジメチロールプロピオン酸（DMPA）、2, 2 - ジメチロールブタン酸、2, 2 - ジメチロールヘブタン酸、2, 2 - ジメチロールオクタン酸などが挙げられる。また、スルホン基含有ポリオールとしては、例えば、スルホン酸ジオール{3 - (2, 3 - ジヒドロキシプロポキシ) - 1 - プロパンスルホン酸}およびスルファミン酸ジオール{N, N - ビス(2 - ヒドロキシルキル)スルファミン酸}およびそのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。これらのカルボキシル基および/またはスルホン基含有ポリオールの塩としては、特に限定されないが、例えば、アンモニウム塩、アミン塩[炭素数1 ~ 12の1級アミン(1級モノアミン、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミンおよびオクチルアミン)塩、2級モノアミン(ジメチルアミン、ジエチルアミンおよびジブチルアミン)塩、3級モノアミン(トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミンおよびN, N - ジメチルエタノールアミン等の脂肪族3級モノアミン；N - メチルピペリジンおよびN - メチルモルホリン等の複素環式3級モノアミン；ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルジメチルアミン；およびN - ジメチルアニリン等の芳香環含有3級モノアミン)塩]、アルカリ金属(ナトリウム、カリウムおよびリチウムカチオン)塩、ならびにこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0052】

ポリオールが塩ではなく、カルボキシル基および/またはスルホン基含有ポリオールの場合は、中和剤を使用してカルボキシル基および/またはスルホン酸基を中和してカルボキシレート基および/またはスルホネート基とすることができる。使用する中和剤の量としては樹脂が含有するカルボキシル基および/またはスルホン酸基の10 ~ 100 mol %が中和される量を用いることが好ましく、50 ~ 98 mol %、更に好ましくは70 ~ 95 mol %である。

【0053】

（中和剤）

中和剤としては、特に限定されないが、上記カルボキシル基および/またはスルホン基を中和できるアルカリ性化合物が挙げられる。例えば、アンモニア、アミン[炭素数1 ~ 12の1級アミン(1級モノアミン、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミンおよびオクチルアミン)、2級モノアミン(ジメチルアミン、ジエチルアミンおよびジ

ブチルアミン)、3級モノアミン(トリメチルアミン、トリエチルアミントリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミンおよびN,N-ジメチルエタノールアミン等の脂肪族3級モノアミン;N-メチルピペリジンおよびN-メチルモルホリン等の複素環式3級モノアミン;ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルジメチルアミン;およびN-ジメチルアニリン等の芳香環含有3級モノアミン)]、アルカリ金属(ナトリウム、カリウムおよびリチウムカチオン)、アルカリ金属水酸化物、ならびにこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0054】

(鎖延長剤)

鎖延長剤としては、特に限定されないが、例えば、水、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールなどの短鎖ジオール、ヒドラジン、エチレンジアミン、ジエチルトリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキレンジアミンなどのポリアミン類が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0055】

ウレタン樹脂は架橋構造を有していてもよい。

架橋構造とは、少なくとも一つの単量体として、分子内にヒドロキシル基及びイソシアネート基を合計で3つ以上有する化合物を用いることで得られる構造を表す。

分子内にヒドロキシル基及びイソシアネート基を合計で3つ以上有する化合物としては、例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

20

【0056】

上記ウレタン樹脂は、更にウレア結合を有しても良い。ウレタン結合とウレア結合を有する樹脂を「ウレタン/ウレア樹脂」とも呼ぶ。

本発明における染料ポリマーの好ましい形態の1種として、ウレタン結合を含む第1の部分構造と、ウレタン結合を含む第2の部分構造とがウレア結合により結合したウレタン/ウレア樹脂が挙げられる。

【0057】

上記着色樹脂粒子は、分散物として用いることが好ましい。

30

樹脂(B)として、例えばウレタン樹脂を用いた着色樹脂粒子分散物の製造方法は、特に限定されないが、例えば以下のような方法が挙げられる。分子内に活性水素含有基を含まない有機溶剤(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド等)の存在下または非存在下で、1分子中にイソシアネート基を2つ以上有するポリイソシアネート、1分子中にヒドロキシル基を2つ以上有するポリオール、酸性基含有ポリオールまたはその塩と、をワンショット法または多段法によりウレタン化反応させてウレタン樹脂を合成し、必要に応じて上記ウレタン樹脂を中和剤で中和した後、染料を添加し、上記反応液を強撹拌しているところに水を滴下させた後、必要に応じて溶媒を除去することにより着色樹脂粒子分散物が得られる。

【0058】

40

また、着色樹脂粒子分散物の製造方法としては、予め、1分子中にイソシアネート基を2つ以上有するポリイソシアネート、1分子中にヒドロキシル基を2つ以上有するポリオール、酸性基含有ポリオールまたはその塩と、をイソシアネート過剰の条件にてプレポリマーを合成し、染料を添加し、水に分散させた後、鎖延長剤を加えて着色樹脂粒子分散物とすることも可能である。

【0059】

ポリイソシアネート、ポリオール、酸性基含有ポリオールまたはその塩、中和剤、及び鎖延長剤については、上述したポリイソシアネート、酸性基含有ポリオールまたはその塩、中和剤、及び鎖延長剤を使用することができる。

【0060】

50

((メタ) アクリレート繰り返し単位を有する樹脂)

(メタ) アクリレート繰り返し単位を有する樹脂としては(メタ) アクリレート繰り返し単位を有していればいずれの樹脂でもよいが、(メタ) アクリレート繰り返し単位のみからなる樹脂、(メタ) アクリレートと共重合可能な単量体との共重合体からなる樹脂が挙げられる。

(メタ) アクリレート繰り返し単位を有する樹脂としては親水性繰り返し単位と疎水性繰り返し単位を有する樹脂が好ましい。

【 0 0 6 1 】

疎水性繰り返し単位としては、直鎖アルキル(メタ) アクリレート(好ましくは炭素数 3 ~ 18 の直鎖アルキル(メタ) アクリレート)、分岐アルキル(メタ) アクリレート(好ましくは炭素数 3 ~ 18 の分岐アルキル(メタ) アクリレート、より好ましくはイソブチル(メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ) アクリレート)、環構造を有する脂肪族(メタ) アクリレート(好ましくはシクロヘキシル(メタ) アクリレート、シクロヘキシルメチル(メタ) アクリレート、イソボロニル(メタ) アクリレート、アダマンチル(メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ) アクリレートなどが挙げられる。芳香族基を有する(メタ) アクリレート(好ましくはフェニル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、フェネチル(メタ) アクリレート、フェノキシエチル(メタ) アクリレート、ナフチル(メタ) アクリレート)、(メタ) アクリレートと共重合可能なスチレン誘導体(好ましくはスチレン)などが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

親水性繰り返し単位としては、親水基として水酸基、酸基(好ましくはカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基)またはその塩、ポリオキシアルキレン基から選ばれる親水基を有する繰り返し単位が好ましい。

具体的には、2 - ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、2 - (メタ) アクリロイロキシエチルコハク酸、2 - (メタ) アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ) アクリレート、スチレンカルボン酸、スチレンスルホン酸などが挙げられる。

これらの中でも、疎水(メタ) アクリレートおよび酸基を有するメタアクリレートを少なくとも有する共重合体、スチレンおよび酸基を有する(メタ) アクリレートを少なくとも有する共重合体が好ましい。

【 0 0 6 3 】

樹脂(B)として(メタ) アクリレート繰り返し単位を有する樹脂を用いた着色樹脂粒子分散物の製造方法は、特に限定されないが、例えば以下のような方法が挙げられる。

(メタ) アクリレートモノマーを含むモノマーを有機溶剤中にて既知の手法(例えばラジカル重合法)を用いて重合し、樹脂溶液を得たのち、染料(A)、水、必要に応じて中和剤、界面活性剤を添加して乳化を行い、その後溶剤を除去する方法、あるいは、染料(A)、モノマー、乳化剤(例えば界面活性剤)を水中で乳化させ、重合開始剤の存在下、モノマーを重合することにより着色樹脂粒子分散物を得る方法。

【 0 0 6 4 】

上記(メタ) アクリレート繰り返し単位を有する樹脂における疎水性繰り返し単位の含有量は、上記(メタ) アクリレート繰り返し単位を有する樹脂の全繰り返し単位に対して、30 モル% ~ 95 モル%が好ましく、50 モル% ~ 90 モル%が更に好ましい。

上記(メタ) アクリレート繰り返し単位を有する樹脂における親水性繰り返し単位の含有量は、上記(メタ) アクリレート繰り返し単位を有する樹脂の全繰り返し単位に対して、5 モル% ~ 70 モル%が好ましく、10 モル% ~ 50 モル%が更に好ましい。

【 0 0 6 5 】

また、樹脂(B)の重量平均分子量(M_w)は、1500 ~ 1000000が好ましく、2000 ~ 500000がより好ましく、5000 ~ 200000が更に好ましい。樹脂(B)の数平均分子量(M_n)、及び重量平均分子量(M_w)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定することができる。

10

20

30

40

50

本明細書において、GPCは、特に断らない限り、HLC-8220GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムをTSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ2000（東ソー（株）製）で測定し、数平均分子量（ M_n ）、及び重量平均分子量（ M_w ）はポリスチレン換算により算出した。

【0066】

樹脂の酸価は5～200mg KOH/gであることが好ましく、10～150であることがより好ましく、20～130mg KOH/gであることが更に好ましく、30～120mg KOH/gであることが特に好ましい。

酸価が5mg KOH/g以上であれば、着色樹脂粒子を分散物として用いた場合、上記分散物の分散性が維持でき、インクの安定性が低下しないため好ましい。一方、酸価が200mg KOH/g以下であれば、加熱定着後の着色樹脂粒子の分散物のインク膜の親水性が高くなり、耐洗濯性及び耐汗性等の染色堅牢性が低下しないため好ましい。

ここで、樹脂の酸価は、中和前の樹脂の酸価で規定する。例えば、樹脂が塩基により中和されたカルボキシレートあるいはスルホネートを含有する場合、中和されていないカルボン酸、あるいはスルホン酸を含有するものとして酸価を算出する。

酸価はJIS K 1557の指示薬滴定法に準拠して測定することが出来る。

【0067】

本発明では着色樹脂粒子における上記式（1）で表される染料（A）と樹脂（B）の質量比（染料（A））/（樹脂（B））が1.2以上である。好ましくは（染料（A））/（樹脂（B））が1.5以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは2.5以上である。（染料（A））/（樹脂（B））を1.2以上とすることで、インク中の固形分濃度を増やさずに染料の濃度を高めることができ、高い染色濃度を達成できるとともに、着色樹脂粒子間の凝集を抑制することができ、インクジェット吐出性、経時安定性を両立できる。（染料（A））/（樹脂（B））の上限として好ましくは19以下、より好ましくは9以下、更に好ましくは7以下、特に好ましくは5.5以下である。（染料（A））/（樹脂（B））を適切な上限値とすることで着色樹脂粒子の分散安定性が向上し、インクジェット吐出性、経時安定性が更に良好となる。

【0068】

本発明のインクにおける着色樹脂粒子の含有量は吐出安定性と発色性担保という理由から、インク全量に対し、1～20質量%が好ましく、2～15質量%がより好ましく、3～12質量%が更に好ましい。

本発明のインクにおける、上記染料（A）の含有量はインク全量に対し、0.5～15質量%が好ましく、1～12質量%が好ましく、2～10質量%が更に好ましい。

【0069】

本発明のインクジェット捺染方法において、布帛と樹脂との密着性をより強固にして、画像の堅牢性を向上させるために、後述する架橋剤を用いることができる。したがって、樹脂が、架橋剤の架橋性基と反応できる基としてカルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホン酸基、アミド基等を有することが好ましい。

なお、捺染用インクジェットインクにおいて、架橋剤を用いないことも好ましい。捺染用インクジェットインクの着色微粒子が、架橋剤を含まないことも好ましい。更に、樹脂が、架橋剤の架橋性基と反応できる基を有さないことも好ましい。

【0070】

本発明のインクの着色樹脂粒子では、特定染料は、樹脂に被覆された形で、存在していることが好ましい。ポリマーと染料とは共有結合で結合していないことが好ましい。ポリマーと染料とは共有結合で結合していないことで、染料の運動性が高まり、高い発色濃度を示すことができる。

着色樹脂粒子は、染料がポリマー中に内包された形態、すなわち、コア-シェル構造を有していることが好ましい。コアは上記特定染料により構成され、シェルは上記樹脂により構成される。

10

20

30

40

50

コア・シェル構造は、透過型電子顕微鏡（TEM）により確認することができる。

【0071】

<（d）架橋剤>

本発明のインクは、更に架橋剤を含んでいても良い。

前述のように、本発明のインクジェット捺染方法では、布帛と樹脂との密着性をより強固にして、画像の堅牢性を向上させるために、架橋剤を用いることが好ましい。架橋剤により、樹脂と布帛を構成する成分とが結合することが好ましい。

架橋剤は、架橋性基を少なくとも2つ有する化合物であることが好ましい。

架橋剤が有する架橋性基としては、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホン酸基、アミド基等が好ましい。

架橋剤としては、ブロック化イソシアネート系化合物、オキサゾリン系化合物、カルボジイミド化合物などが挙げられるが、中でも、HDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）、H6XDI（水添キシリレンジイソシアネート）、IPDI（イソホロンジイソシアネート）、又はH12MDI（ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート）のTMP（トリメチロールプロパン）アダクト体又はイソシアヌレート体をブロック剤によりブロックしたブロック化イソシアネート系化合物が好ましく、ブロック剤は、その解離温度から、DEM（マロン酸ジエチル）、DIPA（ジイソプロピルアミン）、TRIA（1, 2, 4-トリアゾール）、DMP（3, 5-ジメチルピラゾール）、MEKO（ブタノンオキシム）が好適に用いることが出来る。なお、これらのブロック化イソシアネート系化合物は、そのイソシアネート基の一部をポリオール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエーテルなどと反応させたオリゴマーとして用いることもできる。

架橋剤の解離温度としては、架橋効率の観点で、低いほど好ましい一方、保存安定性の観点で高いほど好ましく、それらのバランスを適宜とって選定することができる。解離温度としては、90～180の範囲にあることが好ましく、90～120の範囲がより好ましく、110～120の範囲が特に好ましい。

また、架橋剤は、親水基を付与することで、水溶性又は自己乳化性があるものとしてインクに配合するのが好ましい。この状態であれば、配合したインク粘度を低粘度とすることができ、再分散性に優れたものとすることができる。

【0072】

上記架橋剤は、本発明のインク中で粒子の形態で存在することが好ましい。粒子の形態の架橋剤を「架橋剤粒子」と呼ぶ。

【0073】

架橋剤粒子としては、インクジェットでの吐出性向上の観点で、体積平均粒子径（MV）が200nm以下であることが好ましい。

体積平均粒子径は、上述の着色樹脂粒子と同様の方法にて測定できる。

【0074】

架橋剤粒子としては、これを以って、特に限定されないが、例えば、エラストロンBN-77（ブロックイソシアネート、体積平均粒子径19nm、解離温度120以上、第一工業製薬社製）、エラストロンBN-27（ブロックイソシアネート、体積平均粒子径108nm、解離温度180以上、第一工業製薬社製）、デュラネートWM44-70G（ブロックイソシアネート、体積平均粒子径42nm、解離温度約90、旭化成社製）、TRIXENE AQUA BI200（ブロックイソシアネート、体積平均粒子径94nm、解離温度110-120、BAXENDEN製）などが挙げられる。

【0075】

インク中の架橋剤の含有量は、樹脂および布帛を反応させるのに十分な架橋基性官能基を配合する必要があることから、0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～8質量%であることがより好ましく、1～5質量%であることが更に好ましい。

【0076】

<（e）顔料>

本発明のインクは、更に顔料を含むことも好ましい。上記顔料は本発明のインク中で分

10

20

30

40

50

散していることが好ましい。

前述のように、本発明のインクジェット捺染方法では、樹脂が布帛上で膜を形成するが、色によっては、更にこの膜中に顔料が分散することで、色相を調整したり、色濃度をより高くしたりすることができるため好ましい。顔料は１種のみ用いても良いし、２種以上を用いても良い。

【００７７】

本発明に用いることができる顔料は特に限定されないが、たとえば、カーボンブラック、アニリンブラック、などが挙げられる。顔料としては分散剤を用いて顔料を水中に分散させた顔料の水分散体あるいは自己分散顔料いずれも好ましく用いることができるが、自己分散顔料が好ましい。使用し得る自己分散型顔料としては、自己分散型カーボンブラック C A B - O - J E T 200、同 300、同 400（以上、キャボット社製）、B O N J E T C W - 1（カルボキシ基として $500 \mu\text{mol/g}$ ）、同 C W - 2（カルボキシ基として $470 \mu\text{mol/g}$ ）（以上、オリエント化学工業株式会社製）、東海カーボン株式会社の A q u a - B l a c k 162（カルボキシル基として約 $800 \mu\text{mol/g}$ ）等の市販品が挙げられる。

10

【００７８】

本発明の捺染用インクジェットインクが顔料を含む場合、捺染用インクジェットインク中の顔料の含有量は、 $0.1 \sim 10$ 質量％が好ましく、 $0.2 \sim 8$ 質量％がより好ましく、 $0.5 \sim 5$ 質量％が更に好ましい。

20

【００７９】

<ワックス>

本発明のインクは、ワックスを含有させることが好ましい。得られるインク膜表面の摩擦抵抗を低減することでき、摩擦性を向上させることができる。

【００８０】

上記ワックスは、本発明のインク中で粒子の形態で存在することが好ましい。粒子の形態のワックスを「ワックス粒子」と呼ぶ。

ワックス粒子としては、ワックスが水中で分散された分散体を使用することが好ましく、ワックスとしては、ポリエチレン（オレフィンとも表現される）、パラフィン、カルナバ（エステルとも表現される）が好ましく、より好ましくは、摩擦性向上、発色濃度向上の観点で、カルナバが挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、２種以上併用してもよく、また、２種以上をそれら混合物の粒子として用いてもよい。

30

ワックス粒子の分散形態としては、アニオン性、ノニオン性が好ましいが、ノニオン性であることが特に好ましい。ノニオン性であることで、本発明においては、インク膜表面上にワックス成分が偏在しやすくなると考えられるが、摩擦性向上に効果的であり、好ましい。また、通常、着色剤以外の無色成分をインクに含ませると、着色剤と布帛上の前処理剤との相互作用を阻害し、発色濃度を悪化させる場合があるが、ノニオン性のワックス粒子を用いることで発色濃度の悪化を抑制することができるものと推察される。

【００８１】

ワックスの融点としては、安定性と摩擦性向上の観点で、 $60 \sim 120$ の範囲にあることが好ましく、 $60 \sim 100$ の範囲がより好ましい。融点を高くすることで捺染インクの安定性を向上させることができる一方、融点を必要以上に高くしないことが、摩擦性向上に効果的である。

40

ワックスの融点は、一般的な融点測定機にて測定することができる。

【００８２】

ワックス粒子の体積平均粒子径（M V）としては、インクジェットでの吐出性の観点で、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

【００８３】

ワックスの含有量としては、インク中 $0.1 \sim 10$ 質量％が好ましく、 $0.5 \sim 8$ 質量％がより好ましく、 $1 \sim 5$ 質量％が更に好ましい。

50

【0084】

上記ワックス粒子としては、市販品を用いてもよく、これを以って特に限定されないが、例えば、ポリロンL-787（中京油脂社製、ポリエチレン、ノニオン、融点102、体積平均粒子径0.1 μ m）、ハイドリン-703（中京油脂社製、パラフィン、アニオン、融点75、体積平均粒子径0.1 μ m）、R108（中京油脂社製、パラフィン、ノニオン、融点66、平均粒子径0.2 μ m）、セロゾール524（中京油脂社製、カルナバ、ノニオン、融点83、体積平均粒子径0.07 μ m）などが挙げられるが、より好ましくは、R108（中京油脂社製、パラフィン、ノニオン、融点66、体積平均粒子径0.2 μ m）、セロゾール524（中京油脂社製、カルナバ、ノニオン、融点83、体積平均粒子径0.07 μ m）が挙げられ、特に好ましくは、セロゾール524（中京油脂社製、カルナバ、ノニオン、融点83、体積平均粒子径0.07 μ m）が挙げられる。

10

【0085】

<その他の成分>

本発明のインクは、上記した以外の成分を含んでもよい。

その他の成分としては、たとえば、上記染料及び顔料以外の着色剤、有機溶媒、界面活性剤、pH調整剤、蛍光増白剤、表面張力調整剤、消泡剤、乾燥防止剤、潤滑剤、増粘剤、紫外線吸収剤、退色防止剤、帯電防止剤、マット剤、酸化防止剤、比抵抗調整剤、防錆剤、無機顔料、還元防止剤、防腐剤、防黴剤、及びキレート剤等が挙げられる。

20

【0086】

本発明のインクは、インクジェット用インク（インクジェットインク）であることが好ましい。

また、本発明のインクは、捺染用インクであることが好ましく、捺染用インクジェットインクであることが特に好ましい。

【0087】

<インクの調製方法>

本発明のインクの調製方法は特に限定されない。たとえば、まず、着色樹脂粒子の分散体を得て、その後、この着色樹脂粒子の分散体に、水性有機溶剤、水、及び必要に応じて界面活性剤等を混合して、インクを調製する方法が挙げられる。

30

【0088】

本発明のインクは、前処理剤が塗布されていない布帛にもにじまずに直接印画することができるため、作業性の観点でも有用である。

【0089】

本発明のインクをインクジェット用（インクジェットインク）として用いる場合には、25におけるインクの表面張力を、20mN/m～70mN/mに調整することが好ましく、25mN/m～60mN/mに調整することがより好ましい。また、インクをインクジェット用として用いる場合には、インクの粘度を、40mPa・s以下に調整することが好ましく、30mPa・s以下に調整することがより好ましく、20mPa・s以下に調整することが特に好ましい。尚、粘度はE型回転粘度計を用い、25に制御して測定する。

40

表面張力及び粘度は、種々の添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防黴剤、防錆剤、分散剤、及び界面活性剤等を添加することによって、調整することができる。

【0090】

[インクカートリッジ]

本発明のインクカートリッジは、上記本発明のインク（好ましくは捺染用インクジェットインク）を充填したインクカートリッジである。

【0091】

[インクジェットプリンタ]

本発明のインクジェットプリンタは、上記本発明のインク（好ましくは捺染用インクジ

50

ェットインク)を充填したインクジェットプリンタである。

【0092】

[インクセット]

本発明のインク(好ましくは捺染用インクジェットインク)を含むインクセットを用いることで、多色印刷を行った際に、より鮮明な画像が得られる。インクセットにおいて、ブラックインクと、シアンインク、マゼンタインク、イエローインクから選ばれる少なくとも1種を含有していることが好ましく、ブラックインクおよび、シアンインク、マゼンタインク、イエローインク全てを含有していることが好ましい。これらのうち、ブラックインクが本発明のインクであることで特に画像鮮明性に優れる。

【0093】

10

本発明のインクセットに用いられる、シアンインク、マゼンタインク、イエローインクおよび他のカラーインクとしては染料あるいは顔料インクが好ましい。

【0094】

染料としては、特に限定はないが、特に以下の染料が好ましい。なお、「C.I.」は「カラーインデックス」の略である。また、「Disperse」と記載されているものは分散染料であり、「Solvent」と記載されているものは油性染料である。

【0095】

C.I. Disperse Yellow 3, 7, 8, 23, 39, 51, 54, 60, 71, 86、

C.I. Solvent Yellow 2, 14, 16, 21, 33, 43, 44, 56, 82, 85, 93, 98, 114, 131, 135, 157, 160, 163, 167, 176, 179, 185, 189、

20

C.I. Disperse Red 11, 50, 53, 55, 55:1, 59, 60, 65, 70, 75, 93, 146, 158, 190, 190:1, 207, 239, 240、

C.I. Solvent Red 8, 23, 24, 25, 49, 52, 109, 111, 119, 122, 124, 135, 146, 149, 150, 168, 169, 172, 179, 195, 196, 197, 207, 222, 227, 312, 313、

C.I. Disperse Blue 3, 5, 19, 26, 26:1, 35, 55, 56, 58, 64, 64:1, 72, 72:1, 81, 81:1, 91, 95, 108, 131, 141, 145, 359, 360、

30

C.I. Solvent Blue 3, 4, 5, 35, 36, 38, 44, 45, 59, 63, 67, 68, 70, 78, 83, 97, 101, 102, 104, 105, 111, 122、

C.I. Disperse Orange 1, 1:1, 5, 7, 20, 23, 25, 25:1, 33, 56, 76、

C.I. Solvent Orange 3, 14, 54, 60, 62, 63, 67, 86, 107、

C.I. Disperse Violet 8, 11, 17, 23, 26, 27, 28, 29, 36, 57、

40

C.I. Solvent Violet 8, 9, 11, 13, 14, 26, 28, 31, 36, 59、

C.I. Solvent Green 3, 5, 7, 28、

C.I. Disperse Brown 2、

C.I. Solvent Brown 53が挙げられる。

【0096】

顔料としては、

C.I. ピグメントイエロー 3、12、53、55、74、81、83、93、94、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、128、138、153、155、180、185、

50

C．I．ピグメントレッド 112、114、122、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、202、206、209、219、

C．I．ピグメントバイオレット 19、23、

C．I．ピグメントオレンジ 36、43、64、

C．I．ピグメントブルー 15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、17：1、56、60、63、

C．I．ピグメントグリーン 36 から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0097】

[インクジェット捺染方法]

本発明のインクジェット捺染方法は、本発明のインク（好ましくは捺染用インクジェットインク）を、インクジェット方式で直接布帛に印捺する工程を有するインクジェット捺染方法である。

本発明のインクジェット捺染方法は、布帛が、凝集剤を含む水性前処理液により前処理された布帛であってもよい。すなわち、本発明のインクジェット捺染方法は、凝集剤を含む水性前処理液を布帛に付与して、前処理された布帛を得る前処理工程を有していてもよい。

なお、本発明において、捺染用インクジェットインクを、インクジェット方式で布帛に「直接印捺する」とは、転写工程が不要であり、捺染糊を付与する工程が不要で捺染用インクジェットインクが直接布帛に印捺されることを指す。

本発明のインクジェット捺染方法は、廃水及び転写紙などの廃材を出さず、簡便な方法であり、有用である。

【0098】

（前処理工程）

上記第 2 態様における前処理工程は、凝集剤を含む水性前処理液を布帛に付与して、前処理された布帛を得る工程である。水性前処理液を布帛に付与する方法としては、特に限定されるものではないが、コーティング法、パディング法、インクジェット法、スプレー法、スクリーン印刷法などが挙げられる。

水性前処理液に含まれる凝集剤としては、染料、樹脂もしくは顔料の水分散体を凝集させる作用を有するものであれば、特に限定されないが、有機酸、多価金属塩、及びカチオン性化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

特に、凝集剤がカチオン性化合物又は多価金属塩であって、着色樹脂粒子がアニオン性基（好ましくは酸基）を有する場合に、上記インクジェット捺染方法にて印画すると、高濃度の着色布を得ることができる。これは、予め前処理されたカチオン性化合物又は多価金属塩が、アニオン性基を有する着色樹脂粒子を含むインクと接触した瞬間に凝集するために、布帛表面に留まるために、結果的に表面に存在する染料の量が多くなり、高濃度化できるものと考えられる。凝集剤はカチオン性化合物であることがより好ましい。

【0099】

多価金属塩

多価金属塩とは、2 価以上の金属イオンとアニオンから構成される化合物である。具体的には、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、塩化バリウム、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、硝酸銅等が挙げられる。

【0100】

カチオン性化合物

カチオン性化合物としては、特に限定されず、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。

低分子のカチオン性化合物としては、例えば、（2 - ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムクロリド、ベンゾイルコリンクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロ

10

20

30

40

50

リド、トリメチルアセトヒドラジドアンモニウムクロリド、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムクロリド、3-ヒドロキシ-4-(トリメチルアンモニオ)ブチレート塩酸塩、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、L-カルニチン塩酸塩等が挙げられる。

高分子のカチオン性化合物としては、例えば、ポリアリルアミン又はその誘導体、アミン-エピハロヒドリン共重合体、又は他の第4級アンモニウム塩型カチオンポリマーなどの、水に可溶であり、かつ水中で正に荷電するカチオン性高分子が挙げられる。なお、場合によっては水分散性カチオンポリマーを用いることもできる。

【0101】

凝集剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

水性前処理液には、水、及び水性有機溶剤などの他に、例えば、界面活性剤、樹脂などが含まれていてもよい。

【0102】

<熱処理工程>

本発明のインクジェット捺染方法は、更に、熱処理工程を含むことが好ましい。特に、布帛に印捺した後に、熱処理工程を行うことで、樹脂が膜を形成しやすくなる。

熱処理工程は、着色布を加熱することにより行われることが好ましい。

熱処理工程の温度は、100～220 が好ましく、130～200 がより好ましい。熱処理工程の加熱時間は、20秒～300秒が好ましく、30～240秒がより好ましく、40～180秒が更に好ましい。

【0103】

<後処理>

本発明の捺染用インクジェットインクにより着色した布帛は、必要に応じて、着色布に後処理剤を全面にパディング処理することで、風合いの柔軟性及び堅牢性（特に耐摩擦性）が、更に向上した着色布を得ることができる。柔軟化を目的とした後処理剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、ジメチルシリコンオイル、アミノシリコンオイル、カルボキシ変性シリコンオイル、ヒドロキシ変性シリコンオイル、脂肪酸、脂肪酸アמיד、鉱物油、植物油、動物油、可塑剤などが挙げられる。

また、着色布表面のスベリ性を向上させる目的の後処理剤としては、金属石鹸、パラフィンワックス、カルナバワックス、マイクロスタリンワックス、ジメチルシリコンオイル、アミノシリコンオイル、カルボキシ変性シリコンオイル、ヒドロキシ変性シリコンオイルなどが挙げられる。

パディング処理は、これらの後処理剤を水溶媒にミキサー攪拌により乳化、熱乳化、又は分散したものに、着色布を浸漬しマングル等で絞り乾燥、熱処理を加えて処理する。

また、後処理剤中に固着剤として樹脂エマルジョンを少量配合することにより、着色布の耐摩擦性を向上させることができる。後処理剤に対しての配合量は5%未満が好ましく、これにより着色布の風合いの柔らかさが損なわれにくい。好ましい。

後処理剤に固着剤として配合する樹脂エマルジョンとしては、特に限定するものではないが、アクリル酸エステル樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂（EVA樹脂）エマルジョン、シリコン/アクリル樹脂エマルジョン、ポリエステル樹脂エマルジョンなどを用いることができ、着色布の風合いを柔らかくするために、これ等の樹脂エマルジョンのガラス転移点が0 以下であることが好ましい。

【0104】

<布帛>

本発明のインクジェット捺染方法は、様々な種類の布帛に適用できる。たとえば、生地布帛（繊維種）としては、ナイロン、ポリエステル、アクリロニトリル等の合成繊維、アセテート、レーヨン等の半合成繊維、綿、絹、毛等の天然繊維、及びこれらの混合繊維、織物、編み物、不織布等が挙げられる。

この中でも、綿及びポリエステルから選ばれる少なくとも1種を含む布帛（具体的には

10

20

30

40

50

綿、ポリエステル、および綿／ポリエステルの混紡）に適用した際に本発明の効果が顕著に発現する。

衣料品としては、Ｔシャツ、トレーナー、ジャージ、パンツ、スウェットスーツ、ワンピース、ブラウスなどが挙げられる。また、寝具、ハンカチなどにも好適である。

【実施例】

【０１０５】

以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されない。

【０１０６】

（ウレタン樹脂Ｕ－１の合成）

温度計および攪はん機を備えた密閉反応槽に、ポリ（カプロラクトン）ジオール（数平均分子量５２０）５０質量部、２，２－ジメチロールブタン酸（ＤＭＢＡ）１５．２質量部、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）８０質量部、トリメチロールプロパン２質量部、および酢酸エチル９８．４質量部を仕込み、触媒としてネオスタンＵ－６００（日東化成工業（株）製、商品名）を０．０８重量部加えた。反応系を窒素ガスで置換したのち、攪はん下７０℃で１２時間反応した。、残存イソシアネート基を末端に有するウレタン樹脂（Ｕ－１）を合成した。なお、残存イソシアネート基があることは、電位差滴定法により確認した。これに酢酸エチルを加えて固形分濃度を３０質量％としたものを用いた。得られたウレタン樹脂（Ｕ－１）のポリスチレン換算における重量平均分子量は６４００、酸価は３９ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

10

20

【０１０７】

（着色樹脂粒子分散物ＲＵ－１の合成）

Ｃ．Ｉ．Ｓｏｌｖｅｎｔ　Ｂｌａｃｋ　３（商品名：Ｏｉｌ　Ｂｌａｃｋ　８６０、オリエント化学工業製）を３０質量％の濃度で酢酸エチルに溶解させた溶液１７．６質量部、得られたウレタン樹脂（Ｕ－１）の３０質量％酢酸エチル溶液３．２質量部、トリエチルアミンをカルボキシル基に対し０．９当量、酢酸エチル１０．４質量部を混合した。これに、１％ドデシル硫酸ナトリウム水溶液４７．４質量部混合し、ホモジナイザー（日本精機社製ＥＤ－１）を用いて１６０００回転、１２分間の条件にて乳化させた。得られた乳化物を１ミクロンフィルターを用いてろ過した後、送風攪拌条件化４５℃に加熱し、有機溶剤及び水の一部を留去、０．８ミクロンのフィルターでろ過し、固形分濃度２０質量％の着色樹脂粒子分散物（ＲＵ－１）を得た。

30

着色樹脂粒子分散物（ＲＵ－１）における樹脂の酸価は３９ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

【０１０８】

（着色樹脂粒子分散物ＲＵ－２の合成）

Ｃ．Ｉ．Ｓｏｌｖｅｎｔ　Ｂｌａｃｋ　３の３０質量％酢酸エチル溶液１１．４質量部、ウレタン樹脂（Ｕ－１）の３０質量％酢酸エチル溶液９．４質量部に替えた以外は着色樹脂粒子分散物ＲＵ－１の合成と同じ手法を用いて、着色樹脂粒子分散物ＲＵ－２を合成した。

着色樹脂粒子分散物（ＲＵ－２）における樹脂の酸価は３９ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

【０１０９】

（着色樹脂粒子分散物ＲＵ－３の合成）

Ｃ．Ｉ．Ｓｏｌｖｅｎｔ　Ｂｌａｃｋ　３の３０質量％酢酸エチル溶液１３．９質量部、ウレタン樹脂（Ｕ－１）の３０質量％酢酸エチル溶液６．９質量部に替えた以外は着色樹脂粒子分散物ＲＵ－１の合成と同じ手法を用いて、着色樹脂粒子分散物ＲＵ－３を合成した。

着色樹脂粒子分散物（ＲＵ－３）における樹脂の酸価は３９ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

【０１１０】

（着色樹脂粒子分散物ＲＵ－４の合成）

Ｃ．Ｉ．Ｓｏｌｖｅｎｔ　Ｂｌａｃｋ　３の３０質量％酢酸エチル溶液１４．９質量部、ウレタン樹脂（Ｕ－１）の３０質量％酢酸エチル溶液５．９質量部に替えた以外は着色

40

50

樹脂粒子分散物 R U - 1 の合成と同じ手法を用いて、着色樹脂粒子分散物 R U - 4 を合成した。

着色樹脂粒子分散物 (R U - 4) における樹脂の酸価は 3 9 m g K O H / g であった。

【 0 1 1 1 】

(着色樹脂粒子分散物 R U - 5 の合成)

C . I . S o l v e n t B l a c k 3 の 3 0 質量 % 酢酸エチル溶液 1 8 . 2 質量部、ウレタン樹脂 (U - 1) の 3 0 質量 % 酢酸エチル溶液 2 . 6 質量部に替えた以外は着色樹脂粒子分散物 R U - 1 の合成と同じ手法を用いて、着色樹脂粒子分散物 R U - 5 を合成した。

着色樹脂粒子分散物 (R U - 5) における樹脂の酸価は 3 9 m g K O H / g であった。

10

【 0 1 1 2 】

(着色樹脂粒子分散物 R U - 6 の合成)

C . I . S o l v e n t B l a c k 3 の 3 0 質量 % 酢酸エチル溶液 1 8 . 9 質量部、ウレタン樹脂 (U - 1) の 3 0 質量 % 酢酸エチル溶液 2 . 1 質量部に替えた以外は着色樹脂粒子分散物 R U - 1 の合成と同じ手法を用いて、着色樹脂粒子分散物 R U - 6 を合成した。

着色樹脂粒子分散物 (R U - 6) における樹脂の酸価は 3 9 m g K O H / g であった。

【 0 1 1 3 】

(着色樹脂粒子分散物 R U - 7 の合成)

C . I . S o l v e n t B l a c k 3 の 3 0 質量 % 酢酸エチル溶液 1 9 . 3 質量部、ウレタン樹脂 (U - 1) の 3 0 質量 % 酢酸エチル溶液 1 . 5 質量部に替えた以外は着色樹脂粒子分散物 R U - 1 の合成と同じ手法を用いて、着色樹脂粒子分散物 R U - 7 を合成した。

20

着色樹脂粒子分散物 (R U - 7) における樹脂の酸価は 3 9 m g K O H / g であった。

【 0 1 1 4 】

(比較用 着色樹脂粒子分散物 X - 1 の合成)

C . I . S o l v e n t B l a c k 3 の 3 0 質量 % 酢酸エチル溶液 1 0 . 4 質量部、ウレタン樹脂 (U - 1) の 3 0 % 酢酸エチル溶液 1 0 . 4 質量部に替えた以外は着色樹脂粒子分散物 R U - 1 の合成と同じ手法を用いて、着色樹脂粒子分散物 X - 1 を合成した。

30

着色樹脂粒子分散物 (X - 1) における樹脂の酸価は 3 9 m g K O H / g であった。

【 0 1 1 5 】

得られた着色樹脂粒子分散物の染料 / 樹脂 (質量比) 、平均粒子径 (M V) は下記表 1 の値であった。また、用いた樹脂又はプレポリマーについても記載する。

【 0 1 1 6 】

【表 1】

表 1

着色樹脂粒子 分散物	用いた樹脂又は プレポリマー	染料／樹脂 (質量比)	平均粒子径 (M V) (n m)
R U - 1	U - 1	5 . 5	9 8
R U - 2	U - 1	1 . 2	1 5 0
R U - 3	U - 1	2 . 0	1 3 9
R U - 4	U - 1	2 . 5	1 2 7
R U - 5	U - 1	7 . 0	1 4 0
R U - 6	U - 1	9 . 0	1 6 7
R U - 7	U - 1	1 2 . 9	1 7 0
X - 1 (比較用)	U - 1	1 . 0	1 3 0

10

【 0 1 1 7 】

((メタ) アクリレート繰り返し単位を有する樹脂 A - 1 の合成)

20

窒素気流下、酢酸エチル 7.8 g を 75 に加熱した。これにベンジルメタクリレート (M - 1) 86.3 g、メタクリル酸 (M - 4) 18.1 g、重合開始剤として和光純薬製 V - 65 を 3.5 g を酢酸エチル 7.8 g に溶解させた溶液を 2 時間かけて滴下した。75 にて 1 時間反応させた後、V - 65 を 1.7 g 添加し、更に 2 時間反応させた後、酢酸エチルを加えて濃度調整し、ベンジルメタクリレート / メタクリル酸 (モル比 70 / 30) 共重合ポリマー (A - 1) の 30 質量 % 酢酸エチル溶液 (樹脂 (A - 1) の 30 質量 % 酢酸エチル溶液) を得た。GPC におけるポリスチレン換算の重量平均分子量は 12000、分散度は 1.8 であった。得られたポリマーの酸価は 113 mg KOH / g であった。¹H - NMR から求めた残存モノマー総量はポリマーに対し 0.8 質量 % であった。

【 0 1 1 8 】

30

下記表 2 に示すモノマーを下記モル比にて用い、同様の手法にて下記モノマー重合し、樹脂 A - 1 ~ A - 6 をそれぞれ得た。樹脂 A - 1 ~ A - 6 は、それぞれ (メタ) アクリレート繰り返し単位を有する。

得られた樹脂の重量平均分子量 (Mw)、分散度、及び酸価 (mg KOH / g) も示す。

【 0 1 1 9 】

【表 2】

表 2

		樹脂					
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
モノマー (モル比)	M-1	70	80		80	90	80
	M-2			20			
	M-3			65			
	M-4	30	20				
	M-5			15			10
	M-6				20		
	M-7					10	
	M-8						10
物性	重量平均 分子量	12000	9800	46000	14000	22000	12000
	分散度	1.8	1.9	2.2	1.9	2.0	1.9
	酸価	113	82	94	60	48	28

【 0 1 2 0 】

モノマー (M - 1) ~ (M - 8) は下記の通りである。

M - 1 : ベンジルメタクリレート

M - 2 : ブチルアクリレート

M - 3 : スチレン

M - 4 : メタクリル酸

M - 5 : アクリル酸

M - 6 : 2 - メタクリロイロキシエチルコハク酸 (共栄社化学社製ライトエステル H O - M S (N))

M - 7 : 2 - メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート (共栄社化学社製ライトエステル P - 1 M)

M - 8 : ポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート (エチレンオキシ繰り返し単位を平均で 9 個有する) (共栄社化学社製ライトエステル 1 3 0 M A)

【 0 1 2 1 】

(着色樹脂粒子分散物 R A - 1 の合成)

ウレタン樹脂 (U - 1) の 3 0 質量 % 酢酸エチル溶液のかわりに樹脂 A - 1 の 3 0 質量 % 酢酸エチル溶液を用い、トリエチルアミンのかわりに水酸化ナトリウムを用いた以外は、着色樹脂粒子分散物 (R U - 1) の合成と同じ手法を用い、固形分濃度 2 0 質量 % の着色樹脂粒子分散物 (R A - 1) を得た。

着色樹脂粒子分散物 (R A - 1) の樹脂の酸価は、 1 1 3 m g K O H / g であった。

【 0 1 2 2 】

(着色樹脂粒子分散物 R A - 2 の合成)

ウレタン樹脂 (U - 1) の 3 0 質量 % 酢酸エチル溶液のかわりに樹脂 A - 2 の 3 0 質量 % 酢酸エチル溶液を用い、トリエチルアミンのかわりに水酸化ナトリウムを用いた以外は、着色樹脂粒子分散物 (R U - 1) の合成と同じ手法を用い、固形分濃度 2 0 質量 % の着色樹脂粒子分散物 (R A - 2) を得た。

着色樹脂粒子分散物 (R A - 2) の樹脂の酸価は、82 mg KOH / g であった。

【0123】

(着色樹脂粒子分散物 R A - 3 の合成)

ウレタン樹脂 (U - 1) の30質量%酢酸エチル溶液のかわりに樹脂 A - 3 の30質量%酢酸エチル溶液を用い、トリエチルアミンのかわりに水酸化ナトリウムを用いた以外は、着色樹脂粒子分散物 (R U - 4) の合成と同じ手法を用い、固形分濃度20質量%の着色樹脂粒子分散物 (R A - 3) を得た。

着色樹脂粒子分散物 (R A - 3) の樹脂の酸価は、94 mg KOH / g であった。

【0124】

(着色樹脂粒子分散物 R A - 4 の合成)

ウレタン樹脂 (U - 1) の30質量%酢酸エチル溶液のかわりに樹脂 A - 4 の30質量%酢酸エチル溶液を用い、トリエチルアミンのかわりに水酸化ナトリウムを用いた以外は、着色樹脂粒子分散物 (R U - 1) の合成と同じ手法を用い、固形分濃度20質量%の着色樹脂粒子分散物 (R A - 4) を得た。

着色樹脂粒子分散物 (R A - 4) の樹脂の酸価は、60 mg KOH / g であった。

【0125】

(着色樹脂粒子分散物 R A - 5 の合成)

ウレタン樹脂 (U - 1) の30質量%酢酸エチル溶液のかわりに樹脂 A - 5 の30質量%酢酸エチル溶液を用い、トリエチルアミンのかわりに水酸化ナトリウムを用いた以外は、着色樹脂粒子分散物 (R U - 3) の合成と同じ手法を用い、固形分濃度20質量%の着色樹脂粒子分散物 (R A - 5) を得た。

着色樹脂粒子分散物 (R A - 5) の樹脂の酸価は、48 mg KOH / g であった。

【0126】

(着色樹脂粒子分散物 R A - 6 の合成)

ウレタン樹脂 (U - 1) の30質量%酢酸エチル溶液のかわりに樹脂 A - 6 の30質量%酢酸エチル溶液を用い、トリエチルアミンのかわりに水酸化ナトリウムを用いた以外は、着色樹脂粒子分散物 (R U - 4) の合成と同じ手法を用い、固形分濃度20質量%の着色樹脂粒子分散物 (R A - 6) を得た。

着色樹脂粒子分散物 (R A - 6) の樹脂の酸価は、28 mg KOH / g であった。

【0127】

(着色樹脂粒子分散物 R A - 7 の合成)

ウレタン樹脂 (U - 1) の30質量%酢酸エチル溶液のかわりに樹脂 A - 1 の30質量%酢酸エチル溶液を用い、トリエチルアミンのかわりに水酸化ナトリウムを用いた以外は、着色樹脂粒子分散物 (R U - 2) の合成と同じ手法を用い、固形分濃度20質量%の着色樹脂粒子分散物 (R A - 7) を得た。

着色樹脂粒子分散物 (R A - 7) の樹脂の酸価は、113 mg KOH / g であった。

【0128】

(比較用 着色樹脂粒子分散物 X - 2 の合成)

ウレタン樹脂 (U - 1) の30質量%酢酸エチル溶液のかわりに樹脂 A - 1 の30質量%酢酸エチル溶液を用い、トリエチルアミンのかわりに水酸化ナトリウムを用いた以外は、着色樹脂粒子分散物 (X - 1) の合成と同じ手法を用い、固形分濃度20質量%の着色樹脂粒子分散物 (X - 2) を得た。

着色樹脂粒子分散物 (X - 2) の樹脂の酸価は、113 mg KOH / g であった。

【0129】

(着色樹脂粒子分散物 R S - 1 の合成)

C . I . S o l v e n t B l a c k 3 (商品名: O i l B l a c k 860、オリエント化学工業製) 16.9質量部、樹脂 S - 1 (ナフタレンスルホン酸ソーダのホルマリン縮合物 (花王社製、デモールN)) 3.1質量部、水80質量部を混合し、サンドグライnderを用いて分散した。得られた分散物を1ミクロンフィルター次いで、0.8ミクロンフィルターでろ過し、固形分濃度20%の着色樹脂粒子分散物 R S - 1 を得た。

【 0 1 3 0 】

(着色樹脂粒子分散物 R S - 2 の合成)

C . I . S o l v e n t B l a c k 3 (商品名 : O i l B l a c k 8 6 0 、オリエント化学工業製) 1 4 . 3 質量部、樹脂 S - 1 (ナフタレンスルホン酸ソーダのホルマリン縮合物 (花王社製、デモール N)) 5 . 7 質量部を用いた以外は、着色樹脂粒子分散物 (R S - 1) の合成と同じ手法を用い、固形分濃度 2 0 質量 % の着色樹脂粒子分散物 (R S - 2) を得た。

【 0 1 3 1 】

(比較用 着色樹脂粒子分散物 X - 3 の合成)

C . I . S o l v e n t B l a c k 3 (商品名 : O i l B l a c k 8 6 0 、オリエント化学工業製) 1 0 質量部、樹脂 S - 1 (ナフタレンスルホン酸ソーダのホルマリン縮合物 (花王社製、デモール N)) 1 0 質量部以外は、着色樹脂粒子分散物 (R S - 1) の合成と同じ手法を用い、固形分濃度 2 0 質量 % の着色樹脂粒子分散物 (X - 3) を得た。

10

【 0 1 3 2 】

得られた着色樹脂粒子分散物の染料 / 樹脂 (質量比) 、平均粒子径 (M V) は下記表 3 の値であった。また、用いた樹脂も下記表 3 に示す。

【 0 1 3 3 】

【表 3】

20

表 3

着色樹脂粒子分散物	用いた樹脂	染料 / 樹脂 (質量比)	平均粒子径 (M V) (n m)
R A - 1	A - 1	5 . 5	1 1 4
R A - 2	A - 2	5 . 5	9 9
R A - 3	A - 3	2 . 5	1 4 0
R A - 4	A - 4	5 . 5	1 4 5
R A - 5	A - 5	2 . 0	1 6 8
R A - 6	A - 6	2 . 5	1 0 2
R A - 7	A - 1	1 . 2	1 1 9
X - 2 (比較用)	A - 1	1 . 0	1 2 3
R S - 1	S - 1	5 . 5	1 9 8
R S - 2	S - 1	2 . 5	1 4 8
X - 3 (比較用)	S - 1	1 . 0	1 3 0

30

40

【 0 1 3 4 】

(捺染用インクジェットインクの調製)

上記で得られた着色樹脂粒子分散物を下記表 4 に示す質量部 (固形分) 、自己分散型カーボンブラック顔料 C A B - O - J E T 2 0 0 (キャボット社製) 1 . 2 質量部 (固形分) 、エラストロン B N - 7 7 (ブロックイソシアネート、体積平均粒子径 1 9 n m 、解離温度 1 2 0 以上、第一工業製薬社製) 4 . 5 質量部 (固形分) 、サーフィノール 1 0 4 (日信化学工業社製) 1 質量部 (固形分) 、カルナバワックス 3 . 5 質量部 (固形分) 、下記表 4 に示す溶剤および超純水を全体が 1 0 0 質量部となるように混合して調製した

50

。これをセルロースアセテート製メンブレンフィルター（孔径：0.8 μm）でろ過し、下記表3に示す捺染用インクジェットインク（BI-1）～（BI-26）、（HI-1）～（HI-5）をそれぞれ調製した。

【0135】

【表4】

表4

捺染用 インクジェ ットインク	着色樹脂粒子 分散物		溶剤1		溶剤2	
	種類	質量部 (固形分)	種類	質量部	種類	質量部
BI-1	RU-1	5	TET	35	—	—
BI-2	RU-2	5	TET	35	—	—
BI-3	RU-3	5	TET	35	—	—
BI-4	RU-4	5	TET	35	—	—
BI-5	RU-5	5	TET	35	—	—
BI-6	RU-6	5	TET	35	—	—
BI-7	RU-7	5	TET	35	—	—
BI-10	RA-1	5	TET	35	—	—
BI-11	RA-2	5	TET	35	—	—
BI-12	RA-3	5	TET	35	—	—
BI-13	RA-4	5	TET	35	—	—
BI-14	RA-5	5	TET	35	—	—
BI-15	RA-6	5	TET	35	—	—
BI-16	RS-1	5	TET	35	—	—
BI-17	RS-2	5	TET	35	—	—
BI-18	RU-1	5	GLY	10	PG	7
BI-19	RA-1	5	GLY	10	PG	7
BI-20	RS-1	5	GLY	10	PG	7
BI-21	RU-1	5	GLY	10	PG	7
BI-22	RU-1	5	GLY	10	PG	5
BI-23	RU-1	5	GLY	10	DEG	5
BI-24	RU-1	3	TET	35	—	—
BI-25	RU-1	7	TET	20	—	—
BI-26	RA-7	5	TET	35	—	—
HI-1	X-1	5	TET	35	—	—
HI-2	X-2	5	TET	35	—	—
HI-3	X-3	5	TET	35	—	—
HI-4	X-1	3	TET	35	—	—
HI-5	X-1	7	TET	20	—	—
HI-6	X-1	15	TET	35	—	—
HI-7	X-2	15	TET	35	—	—
HI-8	X-3	15	TET	35	—	—

10

20

30

40

【0136】

50

表中の略号を以下に記載する。

T E T : テトラエチレングリコール

G L Y : グリセリン

D E G : ジエチレングリコール

P G : プロピレングリコール

【 0 1 3 7 】

実施例 1 ~ 7、10 ~ 32、比較例 1 ~ 14 (インクジェット捺染)

カチオマスター PD - 7 (アミン・エピクロロヒドリン縮合型のアンモニウムカチオンポリマー凝集剤; 四日市合成株式会社製、固形分 50 質量%) (50 質量部)、BYK 348 (ビックケミー・ジャパン株式会社製) (5 質量部)、グリセリン (100 質量部)、水 (845 質量部) を混合し、攪拌することにより、水性前処理液を調製した。

調製した水性前処理液を、パディング法によりコットン布帛 (綿ブロードシル付、株式会社色染社製、商品コード A02 - 01002) (下表では「綿」と呼ぶ)、ポリエステル布帛 (株式会社色染社製、商品コード A02 - 01019) (下表では「ポリエステル」と呼ぶ)、及びポリエステル 65% コットン 35% 混紡 (混紡ポリエステル 65 / 綿 35 ブロード、株式会社色染社製、商品コード A02 - 01030) (下表では「混紡」と呼ぶ) それぞれに絞り率 70% で絞って 24 時間乾燥させ、前処理を施した布帛を得た。なお、絞り率 (%) は、水性処理液を含んだ布帛を絞った後の、布帛に対する水性処理液の残存量 (質量比率) を表す。

【 0 1 3 8 】

上記で得られた捺染用インクジェットインクを、インクカートリッジに充填し、インクジェットプリンタ (PX - 045A、セイコーエプソン株式会社製) を用いて、上記前処理を施した下表の布帛に画像を記録して着色布を得た。

【 0 1 3 9 】

(加熱処理)

得られた着色布を 20 で 12 時間乾燥後、ヒートプレス機 (卓上自動平プレス機 AF - 54TEN 型、アサヒ繊維機械株式会社製) を用いて 200、60 秒の条件で加熱し、インクを定着させた。

【 0 1 4 0 】

(評価方法)

得られた着色布の画像の染色特性を、測色機 (Gretag Macbeth Spectrolino, X-Rite 社製) を用いて評価した。

【 0 1 4 1 】

< 発色性 >

発色性は、OD (Optical Density) 値により以下の基準で評価した。

SS : OD 値 1.6 以上

S : OD 値 1.4 以上 1.6 未満

A : OD 値 1.2 以上 1.4 未満

B : OD 値 1.0 以上 1.2 未満

C : OD 値 1.0 未満

【 0 1 4 2 】

得られた着色布について、下記のように、耐洗濯性、耐汗性、耐摩擦性、吐出安定性及び経時安定性について評価した。

【 0 1 4 3 】

< 耐洗濯性 >

耐洗濯性は、JIS L - 0844 A - 2 号 (2011 年改定) に基づいて評価した。耐洗濯性の評価結果は数値が大きい方が堅牢性に優れることを示す。

< 耐汗性 >

耐汗性は、JIS L - 0848 (2004 年改定) に基づいて評価した。耐汗性の評価結果は数値が大きい方が堅牢性に優れることを示す。

< 耐摩擦性 >

耐摩擦性は、J I S L - 0 8 4 9 I I 形 (2 0 1 3 年改定) に基づいて評価した。
耐摩擦性の評価結果は数値が大きい方が堅牢性に優れることを示す。

【 0 1 4 4 】

< 吐出安定性 >

A 4 の布帛全面に打滴し、画像のかすれ、インクジェットヘッドのノズル詰まりなく印画できる枚数を以下の基準で評価した。

A : 4 枚以上印画可能

B : 3 枚以上 4 枚未満印画可能

C : 2 枚以上 3 枚未満印画可能

D : 1 枚以上 2 枚未満印画可能

E : 1 枚印画不可

< 経時安定性 >

インクを密閉容器内で 5 0 1 カ月加熱経時を行った後、吐出安定性を同様に評価した。

【 0 1 4 5 】

実施例 1 ~ 7、1 0 ~ 3 2、比較例 1 ~ 1 4 の評価結果を以下の表 5 に示す。

【 0 1 4 6 】

【表 5】

表 5

実施例	インク	布帛	発色性	耐洗濯性	耐汗性		耐摩擦性		吐出安定性	経時安定性
					酸	アルカリ	乾燥	湿潤		
1	BI-1	綿	SS	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
2	BI-2	綿	A	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
3	BI-3	綿	A	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
4	BI-4	綿	S	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
5	BI-5	綿	SS	3-4	3-4	3-4	4	2-3	A	A
6	BI-6	綿	SS	3-4	3-4	3-4	4	2-3	A	B
7	BI-7	綿	SS	3-4	3-4	3-4	3-4	2-3	A	B
10	BI-10	綿	SS	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
11	BI-11	綿	SS	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
12	BI-12	綿	S	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
13	BI-13	綿	SS	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
14	BI-14	綿	A	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
15	BI-15	綿	S	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
16	BI-16	綿	S	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	A	B
17	BI-17	綿	A	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	A	B
18	BI-18	綿	S	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
19	BI-19	綿	S	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
20	BI-20	綿	S	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	B
21	BI-21	綿	S	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
22	BI-22	綿	A	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
23	BI-23	綿	S	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
24	BI-24	綿	A	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
25	BI-25	綿	SS	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A

【 0 1 4 7 】

10

20

30

40

【表 6】

表 5 (続き)

実施例	インク	布帛	発色性	耐洗濯性	耐汗性		耐摩擦性		吐出安定性	経時安定性
					酸	ｱﾙカリ	乾燥	湿潤		
26	B1-1	ポリエステル	SS	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
27	B1-10	ポリエステル	SS	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
28	B1-16	ポリエステル	SS	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
29	B1-1	混紡	SS	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
30	B1-10	混紡	SS	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
31	B1-16	混紡	SS	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	B
32	B1-26	綿	A	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	A	A
比較例 1	H1-1	綿	B	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	A	B
比較例 2	H1-2	綿	B	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	A	B
比較例 3	H1-3	綿	B	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	A	B
比較例 4	H1-4	綿	C	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	A	B
比較例 5	H1-5	綿	B	3-4	3-4	3-4	3	1-2	A	B
比較例 6	H1-1	ポリエステル	C	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	A	B
比較例 7	H1-2	ポリエステル	C	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	A	B
比較例 8	H1-3	ポリエステル	C	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	A	B
比較例 9	H1-1	混紡	B	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	A	B
比較例 10	H1-2	混紡	B	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	A	B
比較例 11	H1-3	混紡	B	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	A	B
比較例 12	H1-6	綿	A	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	C	E
比較例 13	H1-7	綿	A	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	C	E
比較例 14	H1-8	綿	A	3-4	3-4	3-4	4-5	2-3	D	E

【0148】

(捺染用インクジェットインクの調製)

下記表 6 に示す成分、界面活性剤としてサーフィノール 104 (日信化学工業社製) 1 質量部 (固形分) および超純水をインク総量が 100 質量部となるように混合し、セルロースアセテートフィルター (孔径: 0.8 μm) でろ過し、下表に示す捺染用インクジェ

10

20

30

40

50

ットインク（BI-27）～（BI-34）をそれぞれ調製した。

【0149】

【表7】

表6 捺染用 インクジェ ットインク	着色樹脂粒子 分散物		溶剤1		溶剤2		顔料		ワックス		架橋剤	
	種類	質量部 (固形分)	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部 (固形分)	種類	質量部 (固形分)	種類	質量部 (固形分)
BI-27	RU-1	5	GLY	10	PG	7	—	—	—	—	—	—
BI-28	RU-1	5	GLY	10	PG	7	P1	1.2	—	—	—	—
BI-29	RU-1	5	GLY	10	PG	7	—	—	W1	3.5	—	—
BI-30	RU-1	5	GLY	10	PG	7	—	—	—	—	CL1	4.5
BI-31	RA-1	5	GLY	10	PG	7	—	—	—	—	—	—
BI-32	RA-1	5	GLY	10	PG	7	P1	1.2	—	—	—	—
BI-33	RA-1	5	GLY	10	PG	7	—	—	W1	3.5	—	—
BI-34	RA-1	5	GLY	10	PG	7	—	—	—	—	CL1	4.5

【0150】

表中の略号を以下に記載する。

GLY：グリセリン

10

20

30

40

50

P G : プロピレングリコール

P 1 : 自己分散型カーボンブラック顔料 C A B - O - J E T 2 0 0 (キャボット社製)

W 1 : カルナバワックス

C L 1 : エラストロン B N - 7 7 (ブロックイソシアネート、体積平均粒子径 1 9 n m 、解離温度 1 2 0 以上、第一工業製薬社製)

【 0 1 5 1 】

実施例 3 3 ~ 4 0

得られた捺染用インクジェットインク (B I - 2 7) ~ (B I - 3 4) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして着色布を得て、評価を行った。

10

実施例 3 3 ~ 4 0 の評価結果を以下の表 7 に示す。

【 0 1 5 2 】

【表 8】

表 7

実施例	インク	布帛	発色性	耐洗濯性	耐汗性		耐摩擦性		吐出安定性	経時安定性
					酸	7/11	乾燥	湿潤		
33	B1-27	綿	A	4-5	3-4	3-4	3-4	2	A	A
34	B1-28	綿	S	4-5	3-4	3-4	3-4	2	A	A
35	B1-29	綿	A	4-5	3-4	3-4	4-5	2	A	A
36	B1-30	綿	A	4-5	4-5	4-5	3-4	2-3	A	A
37	B1-31	綿	A	4-5	3-4	3-4	3-4	2	A	A
38	B1-32	綿	S	4-5	3-4	3-4	3-4	2	A	A
39	B1-33	綿	A	4-5	3-4	3-4	4-5	2	A	A
40	B1-34	綿	A	4-5	4-5	4-5	3-4	2-3	A	A

10

20

30

40

【0153】

実施例 IS - 1 ~ IS - 3、比較例 IS - 1C

〔インクジェットインク (Qm) の作成〕

(顔料分散液の調製)

50

スチレン - アクリル酸共重合体 (ジョンクリル 6 7 8、B A S F 製、商品名) 3 g、ジメチルアミノエタノール 1 . 3 g、イオン交換水 8 0 . 7 g を 7 0 ℃ で攪拌し混合した。次いで、C . I . ピグメントレッド 1 1 2 を 1 5 g、粒径 0 . 5 μ m のジルコニアビーズを体積率で 5 0 % 充填し、サンドグライNDERミルを用いて分散し、顔料の含有量が 1 5 質量 % の顔料分散液を得た。

【 0 1 5 4 】

(水性バインダーの調製)

2 - ブタノン 5 0 g を三口フラスコに入れ、内温を 7 5 ℃ に加温し、そこへ n - ブチルメタクリレート 8 0 g、アクリル酸 2 0 g、2 - ブタノン 5 0 g、アゾイソブチロニトリル 0 . 5 g の混合物を 3 時間かけて滴下した。滴下後、5 時間加熱還流し、室温まで冷却し、減圧加熱することで重合物の残渣を得た。ここへイオン交換水 3 5 0 m L、モノマーとして添加したアクリル酸の 1 . 0 5 倍モルの水酸化ナトリウムを加えて溶解させた。全量が 5 0 0 g となるようにイオン交換水で希釈し、水性バインダーの 2 0 質量 % 水溶液を得た。

10

【 0 1 5 5 】

(顔料インクの調製)

上記顔料分散液 4 6 . 6 g、上記水性バインダーの 2 0 質量 % 水溶液 1 5 g、P D X - 7 6 6 4 A (B A S F 社製、商品名) 2 . 9 g、トリエチレングリコールモノブチルエーテル 1 0 g、1 , 2 - ヘキサンジオール 5 g、ジエチレングリコール 1 1 . 2 g、オルフィン 4 6 5 (日信化学工業製、商品名) 0 . 6 g を混合し、ここへイオン交換水を加えて全量を 1 0 0 g に調製し、0 . 8 μ m のフィルターでろ過してインクジェットインク (Q m) を得た。インクジェットインク (Q m) はマゼンタインクである。

20

【 0 1 5 6 】

[インクジェットインク (Q c) の作成]

C . I . ピグメントレッド 1 1 2 に代えて、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 4 を用いた以外は、インクジェットインク (Q m) の作成と同様にして、インクジェットインク (Q c) を作成した。インクジェットインク (Q c) はシアンインクである。

【 0 1 5 7 】

[インクジェットインク (Q y) の作成]

C . I . ピグメントレッド 1 1 2 に代えて、C . I . ピグメントイエロー 1 8 0 を用いた以外は、インクジェットインク (Q m) の作成と同様にして、インクジェットインク (Q y) を作成した。インクジェットインク (Q y) はイエローインクである。

30

【 0 1 5 8 】

[インクジェットインク (Q b) の作成]

C . I . ピグメントレッド 1 1 2 に代えて、カーボンブラックを用いた以外は、インクジェットインク (Q m) の作成と同様にして、インクジェットインク (Q b) を作成した。インクジェットインク (Q b) はブラックインクである。

【 0 1 5 9 】

[インクジェット捺染用インクセットの作成]

下表に示すインクジェットインクの組み合わせで、インクジェット捺染用インクセット S 1 ~ S 3、及び X 1 を作成した。

40

【 0 1 6 0 】

(インクセット評価方法)

(凝集剤を含む水性前処理液の調製)

カチオマスター P D - 7 (含凝集剤 ; 四日市合成株式会社製、固形分 5 0 質量 %) (5 0 質量部)、B Y K 3 4 8 (ビックケミー・ジャパン株式会社製) (5 質量部)、グリセリン (1 0 0 質量部)、水 (8 4 5 質量部) を混合し、攪拌することにより、水性前処理液を調製した。

(前処理工程)

上記調製した水性前処理液を、パディング法により、ポリエステル布帛 (ポリエステル

50

トロピカル（帝人株式会社製）、株式会社色染社製、商品コードA02-01019）、コットン布帛（綿ブロードシル付、株式会社色染社製、商品コードA02-01002）、及びポリエステル65%コットン35%混紡（混紡ポリエステル65/綿35ブロード、株式会社色染社製、商品コードA02-01030）にそれぞれ絞り率70%で絞って24時間乾燥させた。なお、絞り率（%）は、水性処理液を含んだ布帛を絞った後の、布帛に対する水性処理液の残存量（質量比率）を表す。

【0161】

（インクジェット捺染、加熱処理および評価）

インクジェット捺染用インクセットS1～S3、及びX1を、インクカートリッジに充填し、インクジェットプリンタ（セイコーエプソン株式会社製カラリオPX-045A、商品名）を用いて、前処理工程後のポリエステル布帛（ポリエステルトロピカル（帝人株式会社製）、株式会社色染社製、商品コードA02-01019）、前処理工程後のコットン布帛（綿ブロードシル付、株式会社色染社製、商品コードA02-01002）、及び前処理工程後のポリエステル65%コットン35%混紡（混紡ポリエステル65/綿35ブロード、株式会社色染社製、商品コードA02-01030）にそれぞれ画像を印捺し、室温で12時間乾燥させた。乾燥後、ヒートプレス（アサヒ繊維機械株式会社製、商品名：卓上自動平プレス機AF-54TEN型）を用いて、温度200、圧力0.20N/cm²、時間60秒間、熱処理を行い、着色布を得た。

【0162】

得られた着色布について目視による官能評価を行った。

3種類の布帛とも鮮明な場合をA、2種類で鮮明な場合をB、1種類のみ鮮明な場合をC、鮮明な画像なしをDの4段階で評価した。結果を下記表8に示した。

【0163】

【表9】

表8

実施例	IS-1	IS-2	IS-3	比較例 IS-1C
インクジェット捺染用インクセット	S1	S2	S3	X1
マゼンタインク	(Qm)	(Qm)	(Qm)	(Qm)
イエローインク	(Qy)	(Qy)	(Qy)	(Qy)
シアンインク	(Qc)	(Qc)	(Qc)	(Qc)
ブラックインク	B1-1	B1-10	B1-16	(Qb)
凝集剤前処理	あり	あり	あり	あり
画像鮮明性	A	A	A	D

【0164】

本発明のインクセットを用いた場合、比較用のインクセットに比べ3種類の布帛いずれにおいても鮮明な画像が得られた。本発明のブラックインクを用いることで、カラーインクの画像を引き締める効果が発現し、鮮明な画像が得られたものと推測する。

【産業上の利用可能性】

【0165】

本発明によれば、様々な種類の布帛を着色することができ、かつ得られる画像の発色性、インクジェット吐出性、経時安定性、染色堅牢性（耐洗濯性、耐摩擦性、及び耐汗性）に優れたインク、上記インクを充填したインクカートリッジ、インクセット、インクジェットプリンタ、及び上記インクを用いるインクジェット捺染方法を提供することができる。

【 0 1 6 6 】

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2018年6月26日出願の日本特許出願（特願2018-121347）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【 手 続 補 正 書 】

【 提 出 日 】 令和1年10月30日 (2019.10.30)

【 手 続 補 正 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 特 許 請 求 の 範 囲

【 補 正 対 象 項 目 名 】 全 文

【 補 正 方 法 】 変 更

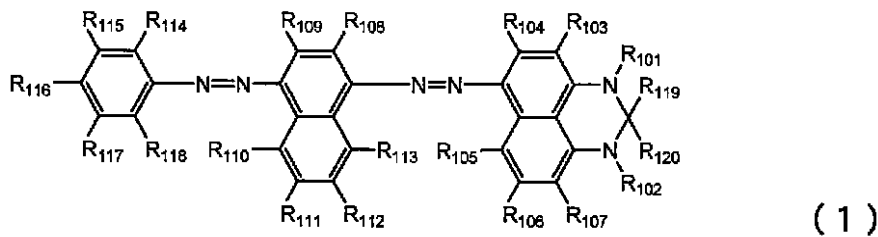
【 補 正 の 内 容 】

【 特 許 請 求 の 範 囲 】

【 請 求 項 1 】

水、水性有機溶剤、及び着色樹脂粒子を含み、前記着色樹脂粒子が下式（1）で表される染料（A）、及び樹脂（B）を含み、前記染料（A）と前記樹脂（B）の質量比（染料（A））／（樹脂（B））が1．2以上である捺染用インク。

【 化 1 】



式（1）中、

$R_{101} \sim R_{120}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

【 請 求 項 2 】

前記染料（A）と前記樹脂（B）の質量比（染料（A））／（樹脂（B））が2～9である、請求項1に記載の捺染用インク。

【 請 求 項 3 】

前記樹脂が、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、ポリアルキレンオキシ構造から選ばれる少なくとも1種を有する、請求項1又は2に記載の捺染用インク。

【 請 求 項 4 】

前記樹脂がウレタン樹脂、及び（メタ）アクリレート繰り返し単位を有する樹脂から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか1項に記載の捺染用インク。

【 請 求 項 5 】

前記水性有機溶剤が炭素原子、水素原子、酸素原子のみからなる1気圧における沸点が150以上の溶剤をインクに対し17質量％以上含有するか、または、炭素原子、水素原子、酸素原子のみからなる1気圧における沸点が200以上の溶剤をインクに対し15質量％以上含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の捺染用インク。

【 請 求 項 6 】

前記水性有機溶剤がテトラエチレングリコールを含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の捺染用インク。

【 請 求 項 7 】

更に架橋剤を含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の捺染用インク。

【 請 求 項 8 】

更にワックスを含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の捺染用インク。

【請求項 9】

更に顔料を含有する、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の捺染用インク。

【請求項 10】

前記インクがインクジェット用である請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の捺染用インク。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の捺染用インクをインクジェット方式で布帛に印捺する工程を有するインクジェット捺染方法。

【請求項 12】

更に熱処理工程を有する、請求項 11 に記載のインクジェット捺染方法。

【請求項 13】

凝集剤を含む水性前処理液を布帛に付与して、前処理された布帛を得る前処理工程を有する請求項 11 又は 12 に記載のインクジェット捺染方法。

【請求項 14】

前記凝集剤がアンモニウムカチオンポリマーである請求項 13 に記載のインクジェット捺染方法。

【請求項 15】

前記布帛が綿及びポリエステル少なくとも 1 種を含む、請求項 11 ～ 14 のいずれか 1 項に記載のインクジェット捺染方法。

【請求項 16】

ブラックインク、イエローインク、マゼンタインク、シアンインクを少なくとも含有するインクセットであって、前記ブラックインクが、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の捺染用インクである、インクセット。

【請求項 17】

請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の捺染用インクを充填したインクカートリッジ。

【請求項 18】

請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の捺染用インクを充填したインクジェットプリンタ。

【請求項 19】

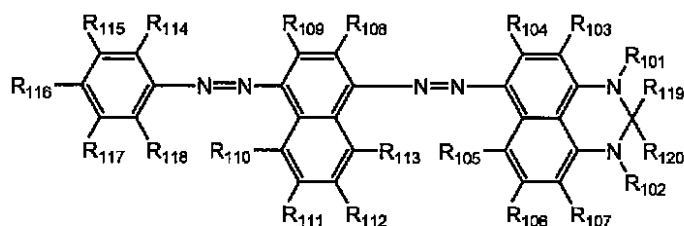
染料と樹脂を含有する着色樹脂粒子が水中に分散してなる着色樹脂粒子水分散物の製造方法であって、下記工程 (1) 及び (2) を含む着色樹脂粒子水分散物の製造方法。

工程 (1) : 下式 (1) で表される染料 (a)、樹脂 (b)、水 (c)、並びに有機溶剤 (d) を含有する混合物を乳化処理して乳化物を得る工程

工程 (2) : 前記工程 (1) で得られた前記乳化物から前記有機溶剤 (d) を除去する工程

ただし、前記工程 (1) の前記混合物における前記染料 (a) と前記樹脂 (b) の質量比 (a) / (b) は 1.2 以上であり、前記工程 (1) の前記混合物における前記染料 (a) と前記有機溶剤 (d) の質量比 (a) / (d) は 1 / 9 ～ 1 / 1 である。

【化 2】



(1)

式 (1) 中、

$R_{101} \sim R_{120}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

【請求項 20】

(削除)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2019/024546									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. see extra sheet According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C09D11/328, B41J2/01, B41M5/00, C09B67/08, C09B67/20, C09B67/46, C09D11/322, C09D11/38, C09D11/40, D06P3/52, D06P3/60, D06P5/30, C09B31/14, C09D11/54 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2005-154607 A (KAO CORP.) 16 June 2005, claims, paragraphs [0064], [0068], [0087], [0098], production example 21, example 5 (Family: none)</td> <td>1-4, 10, 17-20 1-20</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2002-338783 A (KAO CORP.) 27 November 2002, claims, paragraphs [0021], [0027], [0078], [0080], production example 4 (Family: none)</td> <td>1-4, 10, 17-20 1-20</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	JP 2005-154607 A (KAO CORP.) 16 June 2005, claims, paragraphs [0064], [0068], [0087], [0098], production example 21, example 5 (Family: none)	1-4, 10, 17-20 1-20	X Y	JP 2002-338783 A (KAO CORP.) 27 November 2002, claims, paragraphs [0021], [0027], [0078], [0080], production example 4 (Family: none)	1-4, 10, 17-20 1-20
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X Y	JP 2005-154607 A (KAO CORP.) 16 June 2005, claims, paragraphs [0064], [0068], [0087], [0098], production example 21, example 5 (Family: none)	1-4, 10, 17-20 1-20									
X Y	JP 2002-338783 A (KAO CORP.) 27 November 2002, claims, paragraphs [0021], [0027], [0078], [0080], production example 4 (Family: none)	1-4, 10, 17-20 1-20									
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.											
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family							
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family										
Date of the actual completion of the international search 23 August 2019 (23.08.2019)		Date of mailing of the international search report 03 September 2019 (03.09.2019)									
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024546

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/074609 A1 (CANON INC.) 12 September 2003, claims, pp. 24-28, 30, examples 24-26 & JP 4307266	1-4, 7, 10, 17-20
Y	B2 & US 2005/0037160 A1, claims, examples 24-26, pp. 7-9 & EP 1484363 A1 & CN 1643057 A	1-20
X	JP 2002-241649 A (CANON INC.) 28 August 2002, claims, paragraphs [0007]-[0013], [0025]-[0027],	1-4, 9, 10, 17-20
Y	examples 4, 8, 9 (Family: none)	1-20
Y	JP 2012-167248 A (CANON INC.) 06 September 2012, claims, paragraphs [0002], [0020], [0023], example 1, paragraphs [0099], [0100] & US 2012/0190788 A1, paragraph [0026], examples	1-20
Y	JP 2004-75920 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 11 March 2004, claims, paragraphs [0026], [0034]-[0037], [0096], [0110], [0113], examples (Family: none)	6, 11-13, 16
Y	JP 2017-171907 A (FUJIFILM CORP.) 28 September 2017, claims, paragraphs [0028], [0039], examples (Family: none)	11-16
Y	WO 2018/043414 A1 (FUJIFILM CORP.) 08 March 2018, claims, paragraphs [0010], [0044], [0176] (Family: none)	11-16
Y	JP 2009-221459 A (SEIKO EPSON CORP.) 01 October 2009, claim 5, examples & JP 2015-91976 A & US 2010/0222498 A1, claims, examples & WO 2009/063996 A1 & EP 2213707 A1 & KR 10-2010-0070369 A & CN 101861367 A	8
P, X	WO 2019/004327 A1 (FUJIFILM CORP.) 03 January 2019, entire text (Family: none)	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024546

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/328(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i,
C09B67/08(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i,
C09D11/322(2014.01)i, C09D11/38(2014.01)i, C09D11/40(2014.01)i,
D06P3/52(2006.01)i, D06P3/60(2006.01)i, D06P5/30(2006.01)i,
C09B31/14(2006.01)n, C09D11/54(2014.01)n

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 2 4 5 4 6	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 特別ページ参照			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D11/328, B41J2/01, B41M5/00, C09B67/08, C09B67/20, C09B67/46, C09D11/322, C09D11/38, C09D11/40, D06P3/52, D06P3/60, D06P5/30, C09B31/14, C09D11/54			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X Y	JP 2005-154607 A (花王株式会社) 2005.06.16, 請求項、[0064]、 [0068]、[0087]、[0098]、製造例21、実施例5 (ファミリーなし)	1-4, 10, 17-20 1-20	
X Y	JP 2002-338783 A (花王株式会社) 2002.11.27, 請求項、[0021]、 [0027]、[0078]、[0080]、製造例4 (ファミリーなし)	1-4, 10, 17-20 1-20	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 23.08.2019		国際調査報告の発送日 03.09.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 田村 直寛 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 4041

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 2 4 5 4 6
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 03/074609 A1 (キヤノン株式会社) 2003.09.12, 請求項、第24-28頁、第30頁、実施例24-26	1-4, 7, 10, 17-20
Y	& JP 4307266 B2 & US 2005/0037160 A1, Claims, Example24-26, pp.7-9 & EP 1484363 A1 & CN 1643057 A	1-20
X	JP 2002-241649 A (キヤノン株式会社) 2002.08.28, 請求項、[0007]-[0013]、[0025]-[0027]、実施例4, 8, 9	1-4, 9, 10, 17-20
Y	(ファミリーなし)	1-20
Y	JP 2012-167248 A (キヤノン株式会社) 2012.09.06, 請求項、[0002]、[0020]、[0023]、実施例1、[0099]、[0100]	1-20
	& US 2012/0190788 A1, [0026], Example	
Y	JP 2004-75920 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.03.11, 請求項、[0026]、[0034]-[0037]、[0096]、[0110]、[0113]、実施例	6, 11-13, 16
	(ファミリーなし)	
Y	JP 2017-171907 A (富士フイルム株式会社) 2017.09.28, 請求項、[0028]、[0039]、実施例	11-16
	(ファミリーなし)	
Y	WO 2018/043414 A1 (富士フイルム株式会社) 2018.03.08, 請求項、[0010]、[0044]、[0176]	11-16
	(ファミリーなし)	
Y	JP 2009-221459 A (セイコーエプソン株式会社) 2009.10.01, 請求項5、実施例	8
	& JP 2015-91976 A & US 2010/0222498 A1, Claims, Example & WO 2009/063996 A1 & EP 2213707 A1 & KR 10-2010-0070369 A & CN 101861367 A	
P, X	WO 2019/004327 A1 (富士フイルム株式会社) 2019.01.03, 全文	1-20
	(ファミリーなし)	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2019/024546

発明の属する分野の分類

C09D11/328(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09B67/08(2006.01)i,
C09B67/20(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i, C09D11/38(2014.01)i,
C09D11/40(2014.01)i, D06P3/52(2006.01)i, D06P3/60(2006.01)i, D06P5/30(2006.01)i,
C09B31/14(2006.01)n, C09D11/54(2014.01)n

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
C 0 9 B 67/20 (2006.01)	C 0 9 B	67/20	K	
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J	2/01	5 0 1	
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 2 0	
C 0 9 B 31/14 (2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 1 4	
	B 4 1 M	5/00	1 0 0	
	B 4 1 M	5/00	1 3 2	
	C 0 9 B	31/14		

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72) 発明者 水村 理俊
神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

(72) 発明者 大元 誠
神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2C056 FB03 FC01

2H186	AB01	AB02	AB06	AB12	AB13	AB23	AB35	AB41	AB54	AB56
	BA08	DA17	FB11	FB15	FB16	FB17	FB22	FB25	FB29	FB43
	FB48	FB53	FB55	FB58						
4H157	AA02	BA08	BA24	BA43	CA14	CA29	CB08	CC01	DA01	DA17
	DA24	DA34	GA06	JA10	JA14	JB03				
4J039	AB12	AD09	AE04	BC10	BC12	BC19	BD02	BE01	BE02	BE12
	BE25	EA47	GA24							

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。