

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7437571号
(P7437571)

(45)発行日 令和6年2月22日(2024.2.22)

(24)登録日 令和6年2月14日(2024.2.14)

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 D 11/322 (2014.01)	C 0 9 D 11/322
D 0 6 P 5/30 (2006.01)	D 0 6 P 5/30
D 0 6 P 1/44 (2006.01)	D 0 6 P 1/44 H
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
請求項の数 8 (全17頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2023-556682(P2023-556682)	(73)特許権者	000006633
(86)(22)出願日	令和4年10月28日(2022.10.28)		京セラ株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/040461		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(87)国際公開番号	WO2023/074865	(74)代理人	100115381
(87)国際公開日	令和5年5月4日(2023.5.4)		弁理士 小谷 昌崇
審査請求日	令和5年10月19日(2023.10.19)	(74)代理人	100162765
(31)優先権主張番号	特願2021-176658(P2021-176658)		弁理士 宇佐美 綾
(32)優先日	令和3年10月28日(2021.10.28)	(72)発明者	通山 剛
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
早期審査対象出願		(72)発明者	京セラ株式会社内
		(72)発明者	杉本 博子
			京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
		(72)発明者	京セラ株式会社内
			保母 純平
			京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 捺染用インク組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂と、顔料と、水性媒体と、有機溶剤とを含み、
前記樹脂は、伸度が500%以上750%以下、かつ、引張強度が25MPa以上40MPa以下である第一樹脂と、伸度が250%以上550%以下、かつ、引張強度が55MPa以上90MPa以下である第二樹脂とを含有し、
第一樹脂と第二樹脂との重量比(第二樹脂/第一樹脂)が、0.6~1.7である、捺染用インク組成物。

【請求項2】

第二樹脂の引張強度が、60MPa以上90MPa以下である、請求項1に記載の捺染用インク組成物。

【請求項3】

第一樹脂および第二樹脂がポリウレタン樹脂である、請求項1に記載の捺染用インク組成物。

【請求項4】

第一樹脂および第二樹脂がポリウレタン樹脂である、請求項2に記載の捺染用インク組成物。

【請求項5】

前記樹脂の含有量が、インク組成物全体に対して、6質量%以上、9質量%以下である、請求項1に記載の捺染用インク組成物。

【請求項 6】

前記樹脂の含有量が、インク組成物全体に対して、6質量%以上、9質量%以下である、請求項2に記載の捺染用インク組成物。

【請求項 7】

前記樹脂の含有量が、インク組成物全体に対して、6質量%以上、9質量%以下である、請求項3に記載の捺染用インク組成物。

【請求項 8】

インクジェット捺染に使用される、請求項1～7のいずれかに記載の捺染用インク組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本開示は、捺染用インク組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、綿や、絹、ポリエステル等の布帛に捺染を行う方法としては、スクリーン捺染法やローラー捺染法などが広く用いられていた。これらの捺染方法は、図柄毎にスクリーン枠や彫刻ローラーなどを用意する必要があるため、多品種少量生産の捺染には不向きであった。また、糊剤等を洗い落とす必要があり大量の廃水を排出するため環境負荷の増大が課題になっていた。これに対して、インクジェット捺染方法は、スクリーン枠や彫刻ローラーなどの製版作業が不要であり、デジタルデータを変更するだけで図柄や色を変更することができるため、多品種少量生産に向いており、廃水の排出量も大幅に低減できることで近年広く用いられてきている。

20

【0003】

インクジェット捺染方法には、これまでも顔料及び樹脂を含有するインクジェット用インクが用いられており、例えば、特許文献1には、樹脂粒子と水と有機溶剤とを含有する顔料捺染インク組成物が開示されており、前記樹脂粒子は、ガラス転移温度が5以下であり、前記インク組成物の総量に対して6.5質量%以上含有されていること、並びに、皮膜伸度が400%以上600%以下であり、被膜強度が50MPa以上であることが記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2020-104362号公報

【発明の概要】

【0005】

本開示の一面に関する捺染用インク組成物は、樹脂と、顔料と、水性媒体と、有機溶剤とを含み、前記樹脂は、伸度が500%以上750%以下、かつ、引張強度が25MPa以上40MPa以下である第一樹脂と、伸度が250%以上550%以下、かつ、引張強度が55MPa以上90MPa以下である第二樹脂とを含有している。

40

【発明を実施するための形態】

【0006】

上述したような特許文献1に記載の発明は、捺染用インク組成物に、上述したような樹脂粒子を含有させることで、布帛の伸縮に対して追従性が良好であり、耐擦性等に優れた画像を形成できるとしている。

【0007】

しかしながら、捺染に使用されるインクジェット記録の場合、追従性の向上だけでなく、摩擦堅ろう性の向上、さらに、捺染対象の生地のごわつきを抑え、肌触りなどの風合いを良好にすること等が求められている。この点、上述したような所定の皮膜伸度及び被膜強度を有する樹脂粒子を使用するだけでは、当該インク組成物で画像を形成した捺染物に

50

において十分な摩擦堅ろう性や風合いを得ることができないおそれがある。

【 0 0 0 8 】

以下、本開示に係る実施形態について具体的に説明するが、本開示は、これらに限定されるものではない。

【 0 0 0 9 】

[捺染用インク組成物]

本開示の一実施形態に係る捺染用インク組成物（以下、単に「インク組成物」と称することもある）は、樹脂と、顔料と、水性媒体と、有機溶剤とを含む。そして、前記樹脂は、伸度が500%以上750%以下、かつ、引張強度が25MPa以上40MPa以下である第一樹脂と、伸度が250%以上550%以下、かつ、引張強度が55MPa以上90MPa以下である第二樹脂とを含有する。このようなインク組成物を使用することによって、優れた乾燥摩擦堅ろう性及び湿潤摩擦堅ろう性を有する捺染物を得ることができ、さらに、捺染対象の生地（生地）の風合いも良好になる。

10

【 0 0 1 0 】

（樹脂）

本実施形態の樹脂は少なくとも2種の樹脂を有する。第一樹脂は、伸度が500%以上750%以下、かつ、引張強度が25MPa以上40MPa以下である。第二樹脂は、伸度が250%以上550%以下、かつ、引張強度が55MPa以上90MPa以下である。

【 0 0 1 1 】

このように伸度が大きく、かつ、引張強度が比較的低い第一の樹脂と、伸度が比較的小さく、かつ、引張強度が高い第二の樹脂を組み合わせることにより、得られる捺染物において摩擦堅ろう性と風合いを両立させることができると考えられる。

20

【 0 0 1 2 】

本実施形態において、「伸度」および「引張強度」とは、それぞれ、後述する実施例に示す測定方法において計った値のことである。

【 0 0 1 3 】

第一樹脂における、より好ましい伸度は600%以上、700%以下であり、より好ましい引張強度は35MPa以上、40MPa以下である。

【 0 0 1 4 】

第一樹脂としては、上述したような伸度および引張強度を有する樹脂であれば特に限定なく使用できるが、水性のエマルジョンの状態（状態）で供給されたものを用いることが好ましい。顔料や溶媒及び水と配合してインクを調整する作業の容易性や、インク中に可能な限り均一に分散させること等を考慮すると、樹脂が水を分散媒として安定に分散した状態である、樹脂エマルジョンの状態（状態）でインクに添加することが好ましい。

30

【 0 0 1 5 】

本実施形態で使用できる水分散性樹脂としては、例えば、ポリウレタン樹脂、スチレンアクリル樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等（等）が挙げられる。また、スチレンアクリル樹脂 - ポリエステル樹脂共重合体、スチレンアクリル樹脂 - ウレタン樹脂共重合体等の、上記の樹脂の二種類以上が共重合された共重合体も使用可能である。

【 0 0 1 6 】

また、上記樹脂は反応性官能基を有していてもよく、また、架橋剤を含む重合体であってもよい。それにより、布帛への転写時に樹脂の一部が架橋及び布帛との強い結合により、分子量の増大または硬化反応を起こし、密着性により優れると考えられる。

40

【 0 0 1 7 】

また、布帛に対するインクの密着安定性を高めるために定着樹脂の添加量を増加すると、画像が転写された布帛の屈曲性が低下してゴワゴワした質感となり、風合いが劣化するおそれがある。そこで、ウレタン樹脂のように硬化後も柔軟性を有する分子構造をもつ樹脂を用いることがより好ましい。

【 0 0 1 8 】

具体的なウレタン樹脂としては、特に限定はなく、ポリオールとポリイソシアネートを

50

反応させて得られるポリウレタン樹脂などが挙げられる。より具体的には、例えば、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(ジエチレンアジペート)、ポリ(プロピレンアジペート)、ポリ(テトラメチレンアジペート)、ポリ(ヘキサメチレンアジペート)、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)、シリコーンポリオールなどのポリオールと、トリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタ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、水素化トリレンジイソシアネート、水素化4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどのイソシアネートのウレタン結合による重合体、或いはそれらのブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体等を用いることができる。

10

【0019】

スチレンアクリル樹脂としては、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体から選ばれた1種以上を組み合わせ使用することができる。上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール(メタ)アクリレート、フェノールEO変性(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート等を用いることができる。

20

【0020】

シリコーン樹脂としては、側鎖型、片末端型、両末端型、側鎖両末端型の変性シリコーンオイル等を用いることができる。

【0021】

ポリエステル樹脂としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,10-デカンジカルボン酸、ダイマー酸等の二価カルボン酸、トリメリット酸、ピロリメット酸などの三価以上の多価カルボン酸と、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、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、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリテトラエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物などの二価アルコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの三価以上の多価アルコールのエステル結合による重合体、或いはそれらのブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体などを使用することができる。

30

【0022】

第二樹脂における、より好ましい伸度は250%以上、300%以下であり、より好ましい引張強度は60MPa以上、90MPa以下である。

40

【0023】

第二樹脂としては、上述したような伸度および引張強度を有する樹脂であれば特に限定なく使用できるが、具体的には、上述の第一樹脂として挙げた各種樹脂を使用することができる。

【0024】

第一樹脂と第二樹脂とは、同じ種類の樹脂を用いても、異なる種類の樹脂を用いてもよい。第一樹脂と第二樹脂とを同じ種類の樹脂を用いた場合、樹脂同士の相溶性を高めることができ、均一な塗膜を得ることができる。

50

【 0 0 2 5 】

本実施形態のインク組成物が含有する樹脂において、第一樹脂と第二樹脂の重量比（第二樹脂／第一樹脂）は、0.6～1.7程度であることが好ましい。それにより、摩擦堅ろう性と風合いの両立をはかることができ、特に乾燥摩擦堅ろう度に優れると考えられる。前記重量比のより好ましい範囲は、0.8以上1.2以下である。

【 0 0 2 6 】

なお、本実施形態の樹脂は、前記第一樹脂と第二樹脂を含んでいる限り、本開示の効果を阻害しない範囲で、前記第一樹脂と第二樹脂以外にさらに別の樹脂を含んでいてもよい。

【 0 0 2 7 】

本実施形態のインク組成物中の前記樹脂（第一樹脂および第二樹脂の合計）の含有量は、高い摩擦堅ろう性を得るという観点から、インク組成物全体に対して、6質量%以上、風合いを良くするという観点から9質量%以下であることが好ましい。さらに好ましい含有量は、7質量%以上、8質量%以下である。

10

【 0 0 2 8 】

（顔料）

本実施形態のインク組成物に配合する顔料は、例えば、水に分散して存在する分散性顔料を使用できる。画像濃度、色相、及び色の安定性に優れたインクを得る観点から、顔料の体積中位径（ D_{50} ）は、30nm以上250nm以下であることが好ましく、70nm以上160nm以下であることがより好ましい。

【 0 0 2 9 】

なお、本明細書において、体積中位径（ D_{50} ）の測定値は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（株式会社堀場製作所製「LA-950」）を用いて測定されたメディアン径である。

20

【 0 0 3 0 】

本実施形態の顔料としては、従来公知の有機及び無機顔料が使用できる。例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられる。

30

【 0 0 3 1 】

顔料のより具体的な例を挙げると、マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントレッド15、C.I.ピグメントレッド16、C.I.ピグメントレッド48：1、C.I.ピグメントレッド53：1、C.I.ピグメントレッド57：1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド139、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド178、C.I.ピグメントレッド222等が挙げられる。

40

【 0 0 3 2 】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C.I.ピグメントオレンジ31、C.I.ピグメントオレンジ43、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー128、C.I.ピグメントイエロー138等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

グリーンまたはシアン用の顔料としては、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピ

50

グメントブルー 15 : 2、C . I . ピグメントブルー 15 : 3、C . I . ピグメントブルー 16、C . I . ピグメントブルー 60、C . I . ピグメントグリーン 7 等が挙げられる。

【0034】

本実施形態の顔料の含有量は、インク組成物全体の重量に対して、1質量%以上12質量%以下であることが好ましく、1質量%以上7質量%以下であることがより好ましい。顔料の含有量が1質量%以上であることで、形成される記録物の画像濃度を向上できる。また、顔料の含有量が12質量%以下であることで、流動性の高いインクが得られる。

【0035】

さらに、本実施形態のインク組成物は、アニオン性の顔料を含有していることが好ましい。それにより、インク組成物と合わせて捺染に使用される処理液に含まれるカチオン性ポリマーと、アニオン性顔料が、記録対象の表面で電氣的に反応凝集を起こすため、インクに含まれる樹脂が捺染物に浸透することを抑制できる。つまり、樹脂が繊維の隙間に浸透し、繊維同士を結着してしまふことを防ぐことができ、それにより、捺染対象の生地₁₀の風合い(肌触り等)を高めることができる。

【0036】

本実施形態では、前記顔料は、顔料分散用樹脂を含む分散液に分散させ、顔料分散液として使用することが好ましい。

【0037】

本実施形態で使用できる顔料分散用樹脂としては、例えば、スチレン - アクリル酸共重合体、スチレン - アクリル酸 - アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸 - アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン - メタクリル酸共重合体、スチレン - メタクリル酸 - アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン - マレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン - アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン - マレイン酸共重合体等のアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。必要に応じて、これらを1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0038】

(水性媒体)

本実施形態のインク組成物に含有される水性媒体は、水を主成分とする媒体である。水性媒体は、溶媒として機能してもよく、分散媒として機能してもよい。水性媒体の具体例としては、水、又は水と極性溶媒との混合液が挙げられる。水性媒体に含有される極性溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、及びメチルエチルケトンが挙げられる。

【0039】

(有機溶剤)

本実施形態のインク組成物に含有される有機溶剤は、特に限定はされないが、ポリオール、グリコールエーテル等が挙げられる。

【0040】

特に、インク組成物がポリオールを含有することで、インクの粘度が好適に調整されるため好ましい。インク組成物に含有されるポリオールとしては、ジオール又はトリオールが好ましい。ジオールとしては、例えば、グリコール化合物が挙げられ、より具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及びテトラエチレングリコールが挙げられる。トリオールとしては、例えば、グリセリンが挙げられる。

【0041】

(添加剤および製造方法)

本実施形態に係るインク組成物は、上述した必須成分(樹脂、顔料、水性媒体、有機溶媒)以外に界面活性剤を含んでいてもよい。好ましい界面活性剤の例としては、アセチレングリコール系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などが挙げられる。

【0042】

10

20

30

40

50

前記界面活性剤のインク組成物中の含有量は、インク組成物全体に対して、通常0.01～3.0質量%程度であることが好ましく、より好ましくは0.1～1.0質量%である。

【0043】

さらに本実施形態のインク組成物は、必要に応じて、公知の添加剤（より具体的には、溶解安定剤、乾燥防止剤、酸化防止剤、粘度調整剤、pH調整剤、及び防カビ剤等）を更に含有してもよい。

【0044】

インク組成物がpH調整剤を含有する場合、pH調整剤としては特に限定されないが、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール等を例示することができる。インク組成物がpH調整剤を含有することにより、インク組成物を所望のpHに調整することが可能となる。

【0045】

本開示のインク組成物におけるpH調整剤の含有割合としては、0.01質量%以上1質量%以下が好ましく、0.05質量%以上0.2質量%以下がさらに好ましい。ただし、pH調整剤の含有割合は前記範囲に限定されるわけではなく、例えば、求められるインク組成物のpHに応じて適宜調整すればよい。

【0046】

本実施形態で使用するインク組成物は、例えば、攪拌機を用いて、樹脂と、顔料と、水性媒体と、有機溶剤と、必要に応じて添加される成分（例えば、界面活性剤等）とを混合することにより製造される。混合時間は、例えば、1分以上30分以下である。混合後、混合液を遠心分離して異物やゴミ等の粗大粒子を除去し、濾過して微小粒子を除去し、本実施形態のインク組成物を得ることができる。

【0047】

このようにして得られた本実施形態に係るインク組成物は、インクジェット向けにインクの物性を調整しているため、特に、インクジェット捺染への使用に適しているが、インクジェット捺染以外の捺染機にも用いることができる。

【実施例】

【0048】

以下に、実施例により本開示をさらに具体的に説明するが、本開示は実施例により何ら限定されるものではない。

【0049】

〔実施例1〕

（顔料分散液の調製）

容量1000mLの四つ口フラスコに、スターラー、窒素導入管、コンデンサー（攪拌機）、及び滴下ロートをセットした。続けて、フラスコ内に、イソプロピルアルコール100g及びメチルエチルケトン300gを入れた。そして、フラスコ内容物について、窒素ガスでバブリングしながら温度70℃で加熱還流を行った。

【0050】

また、スチレン（ST）40gと、メタクリル酸（MAA）10gと、アクリル酸ブチル（BA）10gと、メタクリル酸メチル（MMA）40gと、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.4gとを混合して、溶液を得た。続けて、得られた溶液を滴下ロートに入れた。続けて、滴下ロート内の溶液を、加熱還流中の上記フラスコ内容物に対して2時間かけて滴下した。そして、滴下終了後、フラスコ内容物について、さらに6時間の加熱還流を行った。

【0051】

続けて、AIBN0.2gを含むメチルエチルケトン50mlを15分間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、フラスコ内容物について、さらに5時間の加熱還流を行った。その結果、質量平均分子量（Mw）20000、酸価100mg KOH/gのスチレン-アクリル酸系樹脂を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

メディア型分散機（ウィリー・エ・バッコフエン（W A B）社製「D Y N O（登録商標）- M I L L」）の容量 0 . 6 L のベッセルに、シアン色顔料（トーヨーカラー株式会社製「リオノール（登録商標）ブルー F G - 7 3 3 0」）、成分：銅フタロシアニン、カラーインデックス：ピグメントブルー 1 5 : 3）1 5 質量部と、樹脂 6 質量部と、1 , 2 - オクタンジオール 0 . 5 質量部と、水（イオン交換水）7 8 . 5 質量部とを入れた。また、樹脂の中和に必要な量の水酸化ナトリウム（N a O H）をベッセル内に加えた。得られた顔料分散液中の顔料の含有率は 1 4 . 5 質量%である。

【 0 0 5 3 】

上記樹脂の中和では、ベッセル内容物の pH が 8 になるように N a O H 水溶液を添加した。詳しくは、中和当量の 1 . 1 倍の質量の N a O H 水溶液をベッセル内に加えた。ベッセル内に加えるべき N a の質量は、樹脂の質量に基づいて計算した。また、ベッセル内に加えるべき水の質量は、N a O H 水溶液に含まれる水の質量と中和反応で生じた水の質量との合計に基づいて計算した。

10

【 0 0 5 4 】

続けて、ベッセル容量に対して 7 0 体積%となるようにメディア（直径 0 . 5 m m のジルコニアビーズ）を上記分散機のベッセル内に充填した。続けて、メディアが充填された分散機を用いて、温度 1 0 ° C かつ周速 8 m / 秒の条件で、ベッセル内容物を 2 4 0 分混練した。その結果、多数の顔料粒子を含む顔料分散液が得られた。顔料分散液に含まれる顔料粒子の体積中位径（ D_{50} ）は 1 0 0 n m であった。顔料分散液に含まれる顔料粒子の体積中位径（ D_{50} ）の測定は、測定装置として動的光散乱式粒径分布装置（シスメックス株式会社製「ゼータサイザー ナノ」）を用いて、顔料分散液をイオン交換水で 3 0 0 倍に希釈した液を測定対象として行った。

20

【 0 0 5 5 】

（顔料分散液と他の成分との混合）

顔料分散液 2 0 質量部、プロピレングリコール 3 0 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「ハイドラン A P - 1 0」（D I C 株式会社製、引張強度 3 6 M P a、伸度 5 2 0 %）4 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「E T E R N A C O L L U W - 1 5 2 7 D F」（宇部興産株式会社製、引張強度 9 0 M P a、伸度 2 7 0 %）4 質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）4 2 0」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0 . 5 質量部、イオン交換水 4 1 . 5 質量部とを、攪拌機（新東科学株式会社製「スリーワンモーター B L - 6 0 0」）を用いて回転速度 4 0 0 r p m で攪拌して均一に混合した。続けて、得られた混合液を、孔径 5 μ m のフィルターを用いてろ過して、混合液中の異物及び粗大粒子を除去した。その結果、実施例 1 のインク組成物が得られた。

30

【 0 0 5 6 】

〔実施例 2〕

顔料分散液 2 0 質量部、プロピレングリコール 3 0 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス（S F）4 6 0」（第一工業製薬株式会社製、引張強度 2 5 M P a、伸度 7 5 0 %）4 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「E T E R N A C O L L U W - 1 5 2 7 D F」（宇部興産株式会社製、引張強度 9 0 M P a、伸度 2 7 0 %）4 質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）4 2 0」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0 . 5 質量部、イオン交換水 4 1 . 5 質量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 のインクを得た。

40

【 0 0 5 7 】

〔実施例 3〕

顔料分散液 2 0 質量部、プロピレングリコール 3 0 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス 4 7 0」（第一工業製薬株式会社製、引張強度 4 0 M P a、伸度 6 4 0 %）4 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「E T E R N A C O L L U W - 1 5 2 7 D F」（宇部興産株式会社製、引張強度 9 0 M P a、伸度 2 7 0 %）4 質量部と

50

、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0.5質量部、イオン交換水41.5質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例3のインクを得た。

【0058】

〔実施例4〕

顔料分散液20質量部、プロピレングリコール30質量部、第1の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス470」（第一工業製薬株式会社製、引張強度40MPa、伸度640%）4質量部、第2の樹脂としてウレタン樹脂「タケラックW-6110」（三井化学株式会社製、引張強度55MPa、伸度550%）4質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0.5質量部、イオン交換水41.5質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例4のインクを得た。

10

【0059】

〔実施例5〕

顔料分散液20質量部、プロピレングリコール30質量部、第1の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス470」（第一工業製薬株式会社製、引張強度40MPa、伸度640%）5質量部、第2の樹脂としてウレタン樹脂「ETERNACOLL UW-1527DF」（宇部興産株式会社製、引張強度90MPa、伸度270%）3質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0.5質量部、イオン交換水41.5質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例5のインクを得た。

20

【0060】

〔実施例6〕

顔料分散液20質量部、プロピレングリコール30質量部、第1の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス470」（第一工業製薬株式会社製、引張強度40MPa、伸度640%）3質量部、第2の樹脂としてウレタン樹脂「ETERNACOLL UW-1527DF」（宇部興産株式会社製、引張強度90MPa、伸度270%）5質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0.5質量部、イオン交換水41.5質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例6のインクを得た。

30

【0061】

〔実施例7〕

顔料分散液20質量部、プロピレングリコール30質量部、第1の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス470」（第一工業製薬株式会社製、引張強度40MPa、伸度640%）4質量部、第2の樹脂としてウレタン樹脂「タケラックW-6020」（三井化学株式会社製、引張強度60MPa、伸度480%）4質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0.5質量部、イオン交換水41.5質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例7のインクを得た。

【0062】

〔実施例8〕

顔料分散液20質量部、プロピレングリコール30質量部、第1の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス470」（第一工業製薬株式会社製、引張強度40MPa、伸度640%）5.3質量部、第2の樹脂としてウレタン樹脂「ETERNACOLL UW-1527DF」（宇部興産株式会社製、引張強度90MPa、伸度270%）2.7質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0.5質量部、イオン交換水41.5質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例8のインクを得た。

40

【0063】

〔実施例9〕

50

顔料分散液 20 質量部、プロピレングリコール 30 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス 470」（第一工業製薬株式会社製、引張強度 40 MPa、伸度 640%）2.9 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「ETERNACOLL UW-1527DF」（宇部興産株式会社製、引張強度 90 MPa、伸度 270%）5.1 質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0.5 質量部、イオン交換水 41.5 質量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 9 のインクを得た。

【0064】

〔実施例 10〕

顔料分散液 20 質量部、プロピレングリコール 30 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス 470」（第一工業製薬株式会社製、引張強度 40 MPa、伸度 640%）3 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「ETERNACOLL UW-1527DF」（宇部興産株式会社製、引張強度 90 MPa、伸度 270%）3 質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0.5 質量部、イオン交換水 43.5 質量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 10 のインクを得た。

10

【0065】

〔実施例 11〕

顔料分散液 20 質量部、プロピレングリコール 30 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス 470」（第一工業製薬株式会社製、引張強度 40 MPa、伸度 640%）4.5 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「ETERNACOLL UW-1527DF」（宇部興産株式会社製、引張強度 90 MPa、伸度 270%）4.5 質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0.5 質量部、イオン交換水 40.5 質量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 11 のインクを得た。

20

【0066】

〔実施例 12〕

顔料分散液 20 質量部、プロピレングリコール 30 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス 470」（第一工業製薬株式会社製、引張強度 40 MPa、伸度 640%）2.5 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「ETERNACOLL UW-1527DF」（宇部興産株式会社製、引張強度 90 MPa、伸度 270%）2.5 質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0.5 質量部、イオン交換水 44.5 質量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 12 のインクを得た。

30

【0067】

〔実施例 13〕

顔料分散液 20 質量部、プロピレングリコール 30 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス 470」（第一工業製薬株式会社製、引張強度 40 MPa、伸度 640%）5 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「ETERNACOLL UW-1527DF」（宇部興産株式会社製、引張強度 90 MPa、伸度 270%）5 質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0.5 質量部、イオン交換水 39.5 質量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 13 のインクを得た。

40

【0068】

〔比較例 1〕

顔料分散液 20 質量部、プロピレングリコール 30 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「タケラック W-6355」（三井化学株式会社製、引張強度 35 MPa、伸度 450%）4 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「ETERNACOLL UW-1527DF」（宇部興産株式会社製、引張強度 90 MPa、伸度 270%）4 質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）420」、成分

50

：アセチレン基を有するグリコール化合物) 0.5 質量部、イオン交換水 4 1. 5 質量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 のインクを得た。

【0069】

〔比較例 2〕

顔料分散液 20 質量部、プロピレングリコール 30 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス 460S」(第一工業製薬株式会社製、引張強度 30 MPa、伸度 790%) 4 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「ETERNACOLL UW-1527DF」(宇部興産株式会社製、引張強度 90 MPa、伸度 270%) 4 質量部と、ノニオン界面活性剤(日信化学工業株式会社製「サーフィノール(登録商標) 420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物) 0.5 質量部、イオン交換水 4 1. 5 質量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 2 のインクを得た。

10

【0070】

〔比較例 3〕

顔料分散液 20 質量部、プロピレングリコール 30 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス E-4800」(第一工業製薬株式会社製、引張強度 19 MPa、伸度 720%) 4 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「ETERNACOLL UW-1527DF」(宇部興産株式会社製、引張強度 90 MPa、伸度 270%) 4 質量部と、ノニオン界面活性剤(日信化学工業株式会社製「サーフィノール(登録商標) 420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物) 0.5 質量部、イオン交換水 4 1. 5 質量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 3 のインクを得た。

20

【0071】

〔比較例 4〕

顔料分散液 20 質量部、プロピレングリコール 30 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「タケラック WS-5000」(三井化学株式会社製、引張強度 50 MPa、伸度 500%) 4 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「ETERNACOLL UW-1527DF」(宇部興産株式会社製、引張強度 90 MPa、伸度 270%) 4 質量部と、ノニオン界面活性剤(日信化学工業株式会社製「サーフィノール(登録商標) 420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物) 0.5 質量部、イオン交換水 4 1. 5 質量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 4 のインクを得た。

【0072】

〔比較例 5〕

顔料分散液 20 質量部、プロピレングリコール 30 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス 470」(第一工業製薬株式会社製、引張強度 40 MPa、伸度 640%) 4 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「タケラック WPB-341」(三井化学株式会社製、引張強度 60 MPa、伸度 50%) 4 質量部と、ノニオン界面活性剤(日信化学工業株式会社製「サーフィノール(登録商標) 420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物) 0.5 質量部、イオン交換水 4 1. 5 質量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 5 のインクを得た。

30

【0073】

〔比較例 6〕

顔料分散液 20 質量部、プロピレングリコール 30 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン樹脂「スーパーフレックス 470」(第一工業製薬株式会社製、引張強度 40 MPa、伸度 640%) 4 質量部、第 2 の樹脂としてウレタン樹脂「タケラック WS-5984」(三井化学株式会社製、引張強度 55 MPa、伸度 600%) 4 質量部と、ノニオン界面活性剤(日信化学工業株式会社製「サーフィノール(登録商標) 420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物) 0.5 質量部、イオン交換水 4 1. 5 質量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 6 のインクを得た。

40

【0074】

〔比較例 7〕

顔料分散液 20 質量部、プロピレングリコール 30 質量部、第 1 の樹脂としてウレタン

50

樹脂「スーパーフレックス470」（第一工業製薬株式会社製、引張強度40MPa、伸度640%）4質量部、第2の樹脂としてウレタン樹脂「タケラックWS-5000」（三井化学株式会社製、引張強度50MPa、伸度500%）4質量部と、ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール（登録商標）420」、成分：アセチレン基を有するグリコール化合物）0.5質量部、イオン交換水41.5質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして比較例7のインクを得た。

【0075】

以上により得られた実施例および比較例のインク組成物の組成を表1にまとめる。

【0076】

【表1】

	顔料分散液	有機溶媒 プロピレン グリコール	第1樹脂								第2樹脂				界面 活性剤	イオン 交換水	樹脂比率		
			AP-10	SF460	SF470	W-6355	SF460s	E-4800	WS-5000	UW-1527DF	W-6110	WPB-341	WS-5984	WS-5000			W-6020	合計	第2樹脂量/ 第1樹脂量
実施例1	20	30	4													4	41.5	100	1
実施例2	20	30		4												4	41.5	100	1
実施例3	20	30			4											4	41.5	100	1
実施例4	20	30			4								4				41.5	100	1
実施例5	20	30			5							3					41.5	100	0.6
実施例6	20	30			3							5					41.5	100	1.7
実施例7	20	30			4										4		41.5	100	1
実施例8	20	30			5.3											2.7	41.5	100	0.5
実施例9	20	30			2.9											5.1	41.5	100	1.8
実施例10	20	30				3										3	43.5	100	1
実施例11	20	30				4.5										4.5	40.5	100	1
実施例12	20	30				2.5										2.5	44.5	100	1
実施例13	20	30				5										5	39.5	100	1
比較例1	20	30					4									4	41.5	100	1
比較例2	20	30						4								4	41.5	100	1
比較例3	20	30							4							4	41.5	100	1
比較例4	20	30								4						4	41.5	100	1
比較例5	20	30				4								4			41.5	100	1
比較例6	20	30				4									4		41.5	100	1
比較例7	20	30				4										4	41.5	100	1

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

(引張強度・伸度の測定)

実施例および比較例で使用した各樹脂の引張強度と伸度は、次のように測定した。

【 0 0 7 8 】

まず、乾燥後の膜厚が 5 0 0 μ m となるように、PETフィルム上に各樹脂を塗布し、25・50%RHで12時間乾燥した。次に150で20分の乾燥を行った後、シートから剥離し、樹脂フィルムを作成した。

【 0 0 7 9 】

続いて引っ張り試験機を用いて、測定温度20、測定スピード200mm/minで、得られた樹脂フィルムの伸度を測定した。伸度の測定は、樹脂フィルムを伸長させ、樹脂フィルムが破断したときに伸長する長さを測定し、その割合をパーセントで伸度として表した。

10

【 0 0 8 0 】

また、樹脂の引張強度は、樹脂の破断時の引っ張り強度を測定することにより得た。

【 0 0 8 1 】

本評価において、引っ張り試験機は、株式会社オリエンテック社製、商品名「テンシロン万能試験機RTC-1210A」等を用いておこなった。

【 0 0 8 2 】

樹脂として用いた、各樹脂の引張強度および伸度を表2にまとめる。

【 0 0 8 3 】

20

30

40

50

【表 2】

		樹脂												
		第 1 樹脂						第 2 樹脂						
		AP-10	SF460	SF470	W-6355	SF460s	E-4800	WS-5000	UW-1527DF	W-6110	WPB-341	WS-5984	WS-5000	W-6020
引張強度 (MPa)		36	25	40	35	30	19	50	90	55	60	55	50	60
伸度 (%)		520	750	640	450	790	720	500	270	550	50	600	500	480

10

20

30

40

【 0 0 8 4 】

< 評価試験 >

前記実施例および比較例で得たインク組成物を用いて、下記の評価試験を行った。

【 0 0 8 5 】

(風合い評価)

評価機として画像形成装置(ラインヘッド搭載インクジェット記録装置、京セラドキュメントソリューションズ株式会社製)を用いて、25、50%RH環境下で行った。被記録媒体としてポリエステル トロピカル 120 g / m² (東レ株式会社製)を用いた。

【 0 0 8 6 】

50

記録ヘッドから、被記録媒体へ吐出するインクの量が35 pL（1画素当たり）となるように28 cm × 3 cmのベタ画像を形成した。続いて印刷した評価画像を160 で3分間、乾燥した。

【0087】

生地および印字画像を半分に折り、縦方向に対して垂直方向に曲げた時の生地の高さを測定/記録し、評価数値として、下記の基準で風合いを評価した。

【0088】

評価基準：

- ：折り曲げ高さが26 mm未満
- ：折り曲げ高さが26 mm～27 mm
- ×：折り曲げ高さが28 mm以上

10

【0089】

（摩擦堅ろう度評価）

評価機として画像形成装置（ラインヘッド搭載インクジェット記録装置、京セラドキュメントソリューションズ株式会社製）を用いて、25、50%RH環境下で行った。被記録媒体としてポリエステル トロピカル120 g/m²（東レ株式会社製）を用いた。

【0090】

記録ヘッドから、被記録媒体へ吐出するインクの量が35 pL（1画素当たり）となるように28 cm × 3 cmのベタ画像を形成した。続いて印刷した評価画像を160 で3分間、乾燥した。

20

【0091】

その後、印刷物を、JIS L-0849：2013（摩擦に対する染色堅ろう度試験方法）に記載の摩擦試験機II形（学振形）法の乾燥試験及び湿潤試験に従って評価した。

【0092】

使用した摩擦布は綿布（カナキン3号）であり、摩擦は摩擦試験装置（商品名：RT-200、株式会社大栄科学精器製作所製）を用いた。摩擦後、綿布への色移り部のうち、色移り濃度が濃い所を3箇所目視で判定し、測色計（商品名：ポータブル反射濃度計RD-19（グレッタグマクベス社製））で測色し、その光学濃度（シアン）の平均値で色の移り度合い、すなわち摩擦堅ろう度を評価した。本試験においては、乾燥摩擦堅ろう度の評価がC以上かつ湿潤摩擦堅ろう度の評価がE以上の場合を実用可能であると判断した。

30

【0093】

評価基準：

- A：摩擦後の綿布における色移りの光学濃度（シアン）が0.15未満
- B：摩擦後の綿布における色移りの光学濃度（シアン）が0.15以上0.20未満
- C：摩擦後の綿布における色移りの光学濃度（シアン）が0.20以上0.25未満
- D：摩擦後の綿布における色移りの光学濃度（シアン）が0.25以上0.30未満
- E：摩擦後の綿布における色移りの光学濃度（シアン）が0.30以上0.35未満
- F：摩擦後の綿布における色移りの光学濃度（シアン）が0.35以上

【0094】

以上の評価試験の結果を表3にまとめる。

40

【0095】

【表 3】

実施例・比較例	風合い	乾燥摩擦堅牢度	湿潤摩擦堅牢度
実施例 1	○	B	E
実施例 2	○	C	E
実施例 3	○	A	C
実施例 4	○	C	E
実施例 5	○	B	E
実施例 6	△	A	D
実施例 7	○	B	E
実施例 8	○	C	E
実施例 9	△	C	E
実施例 10	○	A	D
実施例 11	○	A	D
実施例 12	○	B	E
実施例 13	△	A	D
比較例 1	△	C	F
比較例 2	△	C	F
比較例 3	○	D	F
比較例 4	×	B	D
比較例 5	○	D	E
比較例 6	○	D	E
比較例 7	○	D	E

10

20

30

【0096】

(考察)

表3の結果から、本開示のインク組成物を用いることにより、風合いが良好であり、優れた摩擦堅ろう性を有する捺染物が得られることが確認できた。特に、実施例5～6と実施例8～9の比較から、第二樹脂/第一樹脂の比率が0.6以上であれば、乾燥摩擦堅ろう度により優れることがわかった。また、前記樹脂比率が1.7以下であれば、乾燥摩擦堅ろう度により優れることもわかった。

【0097】

さらに、実施例10～11と実施例12～13の比較から前記樹脂の含有量が、インク組成物全体に対して、6質量%以上であれば乾燥摩擦堅ろう度により優れることがわかった。また、前記樹脂の含有量が、インク組成物全体に対して9質量%以下であれば風合いにより優れることが分かった。

40

【0098】

一方、樹脂に含まれる第一樹脂および第二樹脂のうち少なくとも一つが本発明の規定を満たしていなかった比較例1～7のインク組成物を用いた場合は、風合い、乾燥摩擦堅ろう性および湿潤摩擦堅ろう性のうち少なくとも一つの評価試験において合格水準を満たすことができなかった。

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 4 1 M

5/00

1 1 4

京セラ株式会社内

(72)発明者 日置 潤

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地 京セラ株式会社内

審査官 井上 恵理

(56)参考文献 特開 2 0 2 1 - 0 3 8 2 7 9 (J P , A)

特開 2 0 2 0 - 0 0 7 5 4 3 (J P , A)

特開 2 0 2 0 - 1 0 4 3 6 2 (J P , A)

特開 2 0 2 0 - 1 5 2 7 8 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 D 1 1 / 0 0

D 0 6 P