

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5979727号
(P5979727)

(45) 発行日 平成28年8月31日(2016.8.31)

(24) 登録日 平成28年8月5日(2016.8.5)

(51) Int. Cl.

F 1

C09D 11/328	(2014.01)	C09D 11/328	
C09B 62/085	(2006.01)	C09B 62/085	C
C09B 67/20	(2006.01)	C09B 67/20	K
C09B 67/22	(2006.01)	C09B 67/22	B
C09B 67/44	(2006.01)	C09B 67/44	A

請求項の数 7 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-528054 (P2013-528054)
 (86) (22) 出願日 平成24年8月8日(2012.8.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2012/070261
 (87) 国際公開番号 W02013/022044
 (87) 国際公開日 平成25年2月14日(2013.2.14)
 審査請求日 平成27年8月7日(2015.8.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-173665 (P2011-173665)
 (32) 優先日 平成23年8月9日(2011.8.9)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (72) 発明者 清水 慎介
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 機能化学品研究所内
 (72) 発明者 田部 忠彦
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 機能化学品研究所内
 (72) 発明者 梅田 真理子
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 機能化学品研究所内

最終頁に続く

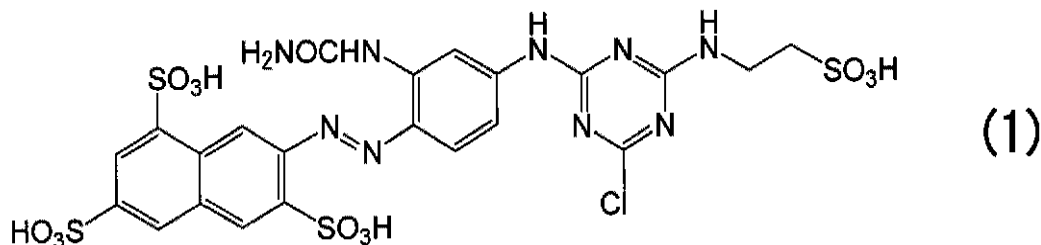
(54) 【発明の名称】 インクジェット捺染用グレーインク組成物及びそれを用いた繊維の捺染方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

色素中に、下記式(1)で表される化合物又はその塩、及びC.I. Reactive Black 8を含有するインクジェット捺染用グレーインク組成物。

【化1】



10

【請求項2】

更に、水溶性有機溶剤を含有する請求項1に記載のインクジェット捺染用グレーインク組成物。

【請求項3】

更に、pH調整剤としてトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンを含有する請求項1又は2に記載のインクジェット捺染用グレーインク組成物。

【請求項4】

20

25 における粘度が3～20 mPa・sである請求項1乃至3のいずれか一項に記載のインクジェット捺染用グレーインク組成物。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれか一項に記載のインクジェット捺染用グレーインク組成物、シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物、及びブラックインク組成物を有するインクジェット捺染用インクセット。

【請求項6】

請求項1乃至4のいずれか一項に記載のインクジェット捺染用グレーインク組成物をインクとして用い、インクジェットプリンタによりセルロース系繊維に該インクを付与する工程Aと、

前記工程Aにより付与したインク中の色素を熱により前記セルロース系繊維に反応固着させる工程Bと、

前記セルロース系繊維中に残存する未固着の色素を洗浄する工程Cと、を含むセルロース系繊維の捺染方法。

【請求項7】

1種以上の糊材、アルカリ性物質、還元防止剤、及びヒドロトロピー剤を少なくとも含む水溶液を、インクを付与する前の前記セルロース系繊維に付与する、繊維の前処理工程Dを更に含む請求項6に記載のセルロース系繊維の捺染方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット捺染用インク組成物及びそれを用いたインクジェット捺染方法に関し、更に詳しくは発色性に優れるインクジェット捺染用の反応染料インクに関し、特にグレーの色相範囲での色再現性に優れ、吐出安定性が良好なインクジェット捺染用インク組成物、及びそれを用いたセルロース系繊維のインクジェット捺染方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェットプリンタを用いた繊維のインクジェット捺染は、スクリーン捺染、ローラー捺染、ロータリー捺染等の捺染方法に比べ、製版工程が不要であり工程が短縮できること；デジタル化されたデザインを、コンピューターを介してそのままプリントできること；多品種の製品を少量ずつであっても生産することが可能であること；染料色糊の廃液等が大幅に削減できること；等の多くのメリットがある。その一方で、従来の製版捺染に比べ、プリント加工速度が遅いこと；濃色を再現し難いこと；等の課題があり、見本版の製造や少量生産の範囲で使用されることが多かった。

【0003】

近年、コンピューターの画像処理やプリントヘッド製造の技術的進歩によりインクジェットプリンタのプリント速度が大幅に向上されてきたこと；プリントデザインのデジタル化、プリント加工の多様化、及び小ロット化が市場で要求されてきたこと；等を背景に、インクジェット捺染の普及が進んでいる。

インクジェット捺染用の染料インクとしては、シルク、ナイロン等のポリアミド系繊維用の酸性染料インク；ポリエステル系繊維用の分散染料インク；綿、レーヨン等のセルロース系繊維用の反応性染料（反応染料）インク；等が販売されている。

【0004】

反応染料を用いたインクジェット捺染においては、ブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアンの4色の染料インクを備えたインクセットが用いられているが、通常、これにライトマゼンタ、ライトシアン、グレー（ライトブラック）、ゴールドイエロー、オレンジ、レッド、ブルー、バイオレット、グリーン等の特色を加えて印刷するのが一般的であり、高画質、高堅牢性の印捺物の提供が可能で、且つ吐出安定性にも優れたインクセットの開発が要望されている。この要望に対しこれまで種々のインクジェット捺染用グレーイ

10

20

30

40

50

ンクが提案されてきたが、従来のグレーインクでは、スチーミング時間に対して発色時の濃度に差がでるといった問題があった。ブラックインクとしては特許文献1～3、グレーインクとしては特許文献4のものが提案されているが、色素として反応染料を含有し、且つ十分な色再現性を有するグレーインクは未だ提供されていない。

【0005】

なお、捺染用反応染料インクに適したグレー用の色素としては、例えば特許文献1～6に記載のC.I. Reactive Yellow 95、C.I. Reactive Orange 12、C.I. Reactive Red 31、C.I. Reactive Blue 15:1、C.I. Reactive Black 8等が知られている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平8-127730号公報

【特許文献2】特開平8-259866号公報

【特許文献3】国際公開第2009/104547号

【特許文献4】国際公開第2010/013649号

【特許文献5】特公平3-32584号公報

【特許文献6】特公平7-94617号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、発色の高再現性を有し、特にグレーの色相範囲での色再現性が非常に良く、吐出安定性も良好なインクジェット捺染用のグレーインク組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の反応染料を色素として含有する捺染用グレーインク組成物が、特にグレーの色相範囲での色再現性に優れると共に、吐出安定性にも優れることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

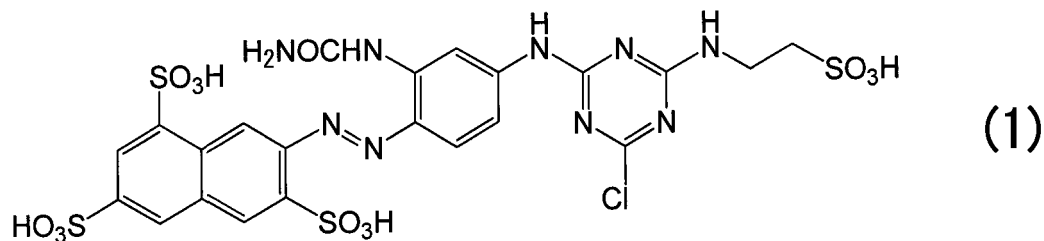
30

すなわち、本発明は、

1)

色素中に、下記式(1)で表される化合物又はその塩を含有するインクジェット捺染用グレーインク組成物、

【化1】



40

2)

色素中に、更にC.I. Reactive Black 8を含有する上記1)に記載のインクジェット捺染用グレーインク組成物、

3)

更に、水溶性有機溶剤を含有する上記1)又は2)に記載のインクジェット捺染用グレーインク組成物、

4)

更に、pH調整剤としてトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンを含有する上記1)

50

乃至 3) のいずれか一項に記載のインクジェット捺染用グレーインク組成物、

5)

25) における粘度が $3 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である上記 1) 及至 4) のいずれか一項に記載のインクジェット捺染用グレーインク組成物、

6)

上記 1) 乃至 5) のいずれか一項に記載のインクジェット捺染用グレーインク組成物、シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物、及びブラックインク組成物を有するインクジェット捺染用インクセット、

7)

上記 1) 乃至 5) のいずれか一項に記載のインクジェット捺染用グレーインク組成物をインクとして用い、インクジェットプリンタによりセルロース系繊維に該インクを付与する工程 A と、

10

上記工程 A により付与したインク中の色素を熱により上記セルロース系繊維に反応固着させる工程 B と、

上記セルロース系繊維中に残存する未固着の色素を洗浄する工程 C と、を含むセルロース系繊維の捺染方法、

8)

1 種以上の糊材、アルカリ性物質、還元防止剤、及びヒドロトロピー剤を少なくとも含む水溶液を、インクを付与する前の上記セルロース系繊維に付与する、繊維の前処理工程 D を更に含む上記 7) に記載のセルロース系繊維の捺染方法、

20

【発明の効果】

【0010】

本発明のインクジェット捺染用グレーインク組成物及びインクジェット捺染用インクセットは、特にグレーの色相範囲での色再現性に優れると共に、吐出安定性にも優れる。したがって、これを用いた捺染方法によれば、色再現性が高い染布を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明を詳細に説明する。

本発明は、上記の通り、式(1)で表される化合物又は該化合物の塩を含むものであるが、両者を常に「化合物又はその塩」等と併記するのは煩雑である。このため、特に断りがない限り、便宜上、「化合物又はその塩」の両者を含めて単に「化合物」と簡略して、以下記載する。また、「グレーインク組成物」についても同様に、単に「インク組成物」と以下記載する。

30

【0012】

本発明のインク組成物は、セルロース系繊維及び該繊維からなる布帛(以下、便宜上、この両者を含めて「セルロース系繊維」と記載する。)等のインクジェット捺染に用いられる。

【0013】

本発明のインク組成物は、色素中に、上記式(1)で表される化合物を含有する。この化合物を含有することにより、本発明のインク組成物は、グレーの色相範囲での、発色の高再現性、高画質の染色を実現することができる。この化合物は、特公平7-94617号公報に記載の方法により合成することができる。

40

【0014】

本発明のインク組成物の総質量中、上記式(1)で表される化合物の含有量は $0.01 \sim 1$ 質量%であることが好ましく、更に好ましくは $0.02 \sim 0.5$ 質量%である。

【0015】

本発明のインク組成物は、色調調整の目的で、他の色素を含有する。色調調整に使用される色素(反応染料)としては、C.I. Reactive Orange 5、9、12、13、35、45、99等のオレンジ系の染料; C.I. Reactive Bro

50

wn 2、8、9、17、33等のブラウン系の染料；C.I. Reactive Red 3、3：1、4、13、24、29、31、33、125、151、206、218、226、245等のレッド系の染料；C.I. Reactive Violet 1、24等のバイオレット系の染料；C.I. Reactive Blue 2、5、10、13、14、15、15：1、49、63、71、72、75、162、176等のブルー系の染料；C.I. Reactive Green 5、8、19等のグリーン系の染料；C.I. Reactive Black 1、8、23、39等のブラック系の染料が挙げられ、特にオレンジ系、レッド系、ブルー系、ブラック系の染料を配合することが好ましい。更に好ましい態様としては、C.I. Reactive Blue 2、5、10、13、14、15、15：1、49、63、71、72、75、162、176等のブルー系の染料を主体として、C.I. Reactive Red 3、3：1、4、13、24、29、31、33、125、151、206、218、226、245等のレッド系の染料やC.I. Reactive Violet 1、24等のバイオレット系の染料を少なくとも2～3種類配合した紫～青味のブラックを使用する場合である。また、色の調整が容易な観点から、C.I. Reactive Black 1、8、23、39等のブラック系の染料を使用することも同様に好ましい。このうち特にC.I. Reactive Black 8は、少量の添加で好みの色調を容易に調整でき、グレーの色相の範囲での色再現性に優れるため有用である。

【0016】

本発明のインク組成物の総質量中、他の色素の含有量は0.5～10質量%であることが好ましく、更に好ましくは1～5質量%である。

【0017】

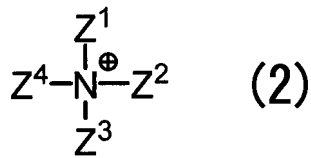
上記の反応染料としては、粉末状；塊状；ウェットケーキ；等の染料を使用することができる。市販の反応染料には、工業染色用粉末、捺染用液状品、インクジェット捺染用の各種の品質があり、製造方法、純度等がそれぞれ異なり、中には塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を相当量（製品の総質量中において、およそ10～40質量%）含有するものもある。本発明のインク組成物は、保存安定性及びインクジェットプリンタからの吐出精度への悪影響を少なくするため、できるだけ不純物の少ない材料を使用して調製するのが好ましい。また、特に精製操作を行わない水等は、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等の金属イオンを含むため、このような水等をインク組成物の調製に使用した場合にも、微量ながら該イオン等が混入する。上記の無機塩及び金属イオンを含めて、本明細書においては便宜上、「無機不純物」と以下記載する。これらの無機不純物は、染料のインク組成物に対する溶解度及び貯蔵安定性を著しく悪くするだけでなく、インクジェットプリンタヘッドの腐食・磨耗の原因ともなる。これらの無機不純物を除去するために、限外濾過法、逆浸透法、イオン交換法等の公知の方法を利用し、インク組成物中に含有する無機不純物をできるだけ除去することが好ましい。インク組成物の総質量中に含有する無機不純物の含有量は、通常1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下である。

【0018】

上記式(1)で表される化合物の塩は、無機又は有機の陽イオンの塩である。そのうち無機塩の具体例としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及びアンモニウム塩が挙げられ、好ましい無機塩は、リチウム、ナトリウム、カリウムの塩、及びアンモニウム塩である。また、有機の陽イオンの塩としては、例えば下記式(2)で表される4級アンモニウムイオンの塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、遊離酸、その互変異性体、それらの各種の塩が混合物であってもよい。例えば、ナトリウム塩とアンモニウム塩との混合物、遊離酸とナトリウム塩との混合物、リチウム塩、ナトリウム塩、及びアンモニウム塩の混合物など、いずれの組み合わせを用いてもよい。塩の種類によって溶解性等の物性値が異なる場合もあり、必要に応じて適宜塩の種類を選択したり、複数の塩等を含む場合にはその比率を変化させたりすることにより、目的に合う物性を有する混合物を得ることもできる。

【 0 0 1 9 】

【 化 2 】



【 0 0 2 0 】

上記式(2)において Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びヒドロキシアルコキシアルキル基よりなる群から選択される基を表す。

上記式(2)における Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル等が挙げられ、ヒドロキシアルキル基の具体例としては、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル等のヒドロキシC1-C4アルキル基が挙げられ、ヒドロキシアルコキシアルキル基の例としては、ヒドロキシエトキシメチル、2-ヒドロキシエトキシエチル、3-ヒドロキシエトキシプロピル、2-ヒドロキシエトキシプロピル、4-ヒドロキシエトキシブチル、3-ヒドロキシエトキシブチル、2-ヒドロキシエトキシブチル等のヒドロキシC1-C4アルコキシC1-C4アルキル基が挙げられる。これらのうち、ヒドロキシエトキシC1-C4アルキルが好ましい。特に好ましいものとしては、水素原子；メチル；ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル等のヒドロキシC1-C4アルキル基；ヒドロキシエトキシメチル、2-ヒドロキシエトキシエチル、3-ヒドロキシエトキシプロピル、2-ヒドロキシエトキシプロピル、4-ヒドロキシエトキシブチル、3-ヒドロキシエトキシブチル、2-ヒドロキシエトキシブチル等のヒドロキシエトキシC1-C4アルキル基；等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

上記式(2)で表される好ましい化合物における Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 の組み合わせの具体例を下記表1に示す。

【 0 0 2 2 】

【 表 1 】

化合物 No.	Z^1	Z^2	Z^3	Z^4
1-1	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1-3	H	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH
1-4	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH
1-5	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-6	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-7	H	-C ₂ H ₄ OH	H	-C ₂ H ₄ OH
1-8	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	H	-C ₂ H ₄ OH
1-9	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-10	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-11	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH
1-12	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃

【 0 0 2 3 】

本発明の式(1)で表される化合物を所望の塩とするには、反応後、所望の無機塩又は有機の陽イオンの塩を反応液に添加することにより塩析するか、あるいは塩酸等の鉱酸の

10

20

30

40

50

添加により遊離酸の形で単離し、これを水、酸性の水、水性有機媒体等を必要に応じ用いて洗浄することにより無機塩を除去後、水性の媒体中で所望の無機又は有機の塩基により中和することで対応する塩の溶液とすることができる。ここで酸性の水とは、例えば硫酸、塩酸等の鉱酸や酢酸等の有機酸を水に溶解し、酸性にしたものをいう。また、水性有機媒体とは、水を含有する水と混和可能な有機物質、水と混和不可能ないわゆる有機溶剤等をいい、具体例としては後述する水溶性有機溶剤等が挙げられるが、通常溶剤として分類されない有機物質であっても水と混和可能なものであれば必要に応じて使用することが可能である。この通常溶剤として分類されない有機物質の例としては、尿素や糖類等を挙げることができる。

無機塩の例としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム等のアンモニウム塩が挙げられる。有機の陽イオンの塩の例としては、有機アミンのハロゲン塩等が挙げられる。無機の塩基の例としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。有機の塩基の例としては、有機アミン、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の上記式(2)で表される4級アンモニウム類の塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

本発明のインク組成物は水を媒体として調製され、本発明の効果を害しない範囲内において必要に応じ、水溶性有機溶剤やインク調製剤を適宜含有してもよい。

【0025】

水溶性有機溶剤は、粘度調整剤や乾燥防止剤としての機能を有する場合もあるため、本発明のインク組成物中には含有する方が好ましい。また、本発明のインク組成物は反応染料を含有するインク組成物で構成されるため、インク組成物中において該染料と反応せず、またインクジェットプリンタにおけるノズルでの目詰まりの防止等を目的とし、湿潤効果の高いものが好ましい。

【0026】

インク調製剤としては、例えば、防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、紫外線吸収剤、粘度調整剤、染料溶解剤、褪色防止剤、表面張力調整剤、消泡剤等の公知の添加剤が挙げられる。なお、インク組成物の表面張力は各種の界面活性剤、すなわちアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤等で調整するのが好ましい。

【0027】

本発明のインク組成物の総質量に対して、水溶性有機溶剤の含有量は0～60質量%、好ましくは10～50質量%であり、インク調製剤の含有量は0～10質量%、好ましくは0.05～10質量%である。本発明のインク組成物において、上記式(1)で表される化合物、その他の色素、水溶性有機溶剤、及びインク調製剤以外の残部は水である。

【0028】

上記の水溶性有機溶剤としては、多価アルコール類、ピロリドン類等を挙げることができる。多価アルコール類としては、例えばアルコール性水酸基を2～3個有するC2-C6多価アルコール、繰り返し単位が4以上で、分子量20,000程度以下のポリC2-C3アルキレングリコール、好ましくは液状のポリアルキレングリコール等が挙げられる。これらの中ではC2-C3アルキレングリコール及びピロリドン類が好ましく、前者がより好ましい。

【0029】

なお、上記の水溶性有機溶剤には、例えばトリメチロールプロパン等のように、常温で固体の物質も含まれている。該物質等は固体であっても水溶性を示し、更に該物質等を含有する水溶液は水溶性有機溶剤と同様の性質を示し、同じ効果を期待して使用することができる。このため本明細書においては、便宜上、このような固体の物質であっても上記と同じ効果を期待して使用できる限り、水溶性有機溶剤の範疇に含むこととする。

10

20

30

40

50

【0030】

水溶性有機溶剤の具体例としては、グリセリン、1,3-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール等のアルコール性水酸基を2~3個有するC2-C6多価アルコール；ジグリセリン、ポリグリセリン等のポリグリセリルエーテル；ポリオキシエチレンポリグリセリルエーテル、ポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテル等のポリオキシC2-C3アルキレンポリグリセリルエーテル；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、ポリエチレングリコール等の、モノ、ジ、又はトリC2-C3アルキレングリコール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリC2-C3アルキレングリコール；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のピロリドン類；等が挙げられる。これらの中ではプロピレングリコール及び2-ピロリドンが特に好ましい。水溶性有機溶剤は、単独又は併用して使用される。

10

【0031】

上記の防腐防黴剤としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアシルスルホン系、ヨードプロパギル系、N-ハロアルキルチオ系、ベンゾチアゾール系、ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオキシド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。

20

有機ハロゲン系化合物としては、例えば、ペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられる。

ピリジンオキシド系化合物としては、例えば、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウムが挙げられる。

イソチアゾリン系化合物としては、例えば、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。

30

その他の防腐防黴剤としては、酢酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム等；更にはアーケミカル社製の商品名プロクセル^{RTM} GXL(S)、プロクセル^{RTM} XL-2(S)；等が、それぞれ挙げられる。なお、本明細書中において、上付きの「RTM」は登録商標を意味する。

【0032】

pH調整剤は、インクの保存安定性を向上させる目的で、インクのpHを6.0~11.0の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化アンモニウム；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩；タウリン等のアミノスルホン酸；等が挙げられる。特に好ましいpH調整剤としてはトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンが挙げられる。また、本発明のインク組成物の総質量中におけるトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンの含有量は、通常0.1~2質量%、好ましくは0.3~1.5質量%である。

40

【0033】

キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウム等が挙げられる。

【0034】

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アン

50

モニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト等が挙げられる。

【0035】

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物、スチルベン系化合物が挙げられる。また、ペンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤等も使用できる。

【0036】

粘度調整剤としては、水溶性有機溶剤の他に、水溶性高分子化合物が挙げられ、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等が挙げられる。

10

【0037】

染料溶解剤としては、例えば、尿素、 ϵ -カプロラクタム、エチレンカーボネート等が挙げられる。その中でも尿素を使用するのが好ましい。

【0038】

褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類等が挙げられ、金属錯体としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体等が挙げられる。

【0039】

表面張力調整剤としては、界面活性剤が挙げられ、例えば、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤等が挙げられる。

20

【0040】

アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸及びその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ロジン酸石鹸、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型燐酸エステル、アルキル型燐酸エステル、アルキルアリアルスルホン酸塩、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルスルホ琥珀酸塩、ジオクチルスルホ琥珀酸塩等が挙げられる。

30

【0041】

カチオン界面活性剤としては、2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体等が挙げられる。

【0042】

両性界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

【0043】

ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレングリコール（アルコール）系；日信化学工業株式会社製の商品名サーフィノール^{RTM}104、同82、同440、同465、オルフィン^{RTM}STG；SIGMA-ALDRICH社製

40

50

の商品名 T e r g i t o l^{R T M} 1 5 - S - 7 ; 等が挙げられる。これらのうち、好ましくはサーフィノール系、より好ましくはサーフィノール^{R T M} 4 4 0 である。

【 0 0 4 4 】

消泡剤としては、高酸化油系、グリセリン脂肪酸エステル系、フッ素系、シリコン系化合物等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

これらのインク調製剤は、単独又は混合して用いられる。なお、本発明のインク組成物の表面張力は通常 2 0 ~ 4 0 m N / m、より好ましくは 2 5 ~ 3 5 m N / m である。

【 0 0 4 6 】

本発明のインク組成物の粘度は 3 ~ 2 0 m P a · s である場合が好ましく、更に好ましくは 3 ~ 8 m P a · s である。また、使用するプリンタの吐出量、応答速度、インク液滴の飛行特性、インクジェットヘッドの特性等を考慮し、上記の範囲で適切な値に調整するのがよい。

10

【 0 0 4 7 】

本発明のインク組成物の製造において、添加剤等の各薬剤を溶解させる順序には特に制限はない。インク組成物の調製に用いる水は、イオン交換水、蒸留水等の不純物が少ないものが好ましい。また、必要に応じインク組成物の調製後に、メンブランフィルター等を用いて精密濾過を行って、インク組成物中の夾雑物を除いてもよい。特に、本発明のインク組成物をインクジェット記録用のインクとして使用する場合には、精密濾過を行うことが好ましい。精密濾過に使用するフィルターの孔径は通常 1 ~ 0 . 1 μ m、好ましくは 0 . 8 ~ 0 . 1 μ m である。

20

【 0 0 4 8 】

本発明のインク組成物を使用する場合に、他に、シアン、マゼンタ、イエロー、及びブラックを加えた 5 色のインク組成物を備えるインクセットとすることにより、フルカラーの捺染を実現できる。シアン、マゼンタ、イエロー、及びブラックインク組成物に含有する色素は公知のものでよく、特に制限されないが、顔料よりも染料であることが好ましく、反応染料であることが更に好ましい。

【 0 0 4 9 】

上記 5 色のインク組成物を備えるインクセットとして用いる場合に使用できるイエローインク組成物に含有される色素としては、例えば C . I . R e a c t i v e Y e l l o w 2、3、1 8、8 1、8 4、8 5、9 5、9 9、1 0 2 等が挙げられ、C . I . R e a c t i v e Y e l l o w 2、9 5 が好ましい。また、イエローインク組成物の総質量中における該色素の含有量は、通常 0 . 5 ~ 2 0 質量%、好ましくは 7 ~ 1 5 質量% である。

30

【 0 0 5 0 】

上記 5 色のインク組成物を備えるインクセットとして用いる場合に使用できるシアンインク組成物に含有される色素としては、例えば C . I . R e a c t i v e B l u e 2、5、1 0、1 3、1 4、1 5、1 5 : 1、4 9、6 3、7 1、7 2、7 5、1 6 2、1 7 6 等が挙げられ、C . I . R e a c t i v e B l u e 1 5 : 1 が好ましい。また、シアンインク組成物の総質量中における該色素の含有量は、通常 0 . 5 ~ 2 0 質量%、好ましくは 7 ~ 1 5 質量% である。

40

【 0 0 5 1 】

上記 5 色のインク組成物を備えるインクセットとして用いる場合に使用できるマゼンタインク組成物に含有される色素としては、例えば C . I . R e a c t i v e R e d 3、3 : 1、4、1 3、2 4、2 9、3 1、3 3、1 2 5、1 5 1、2 0 6、2 1 8、2 2 6、2 4 5 等が挙げられ、C . I . R e a c t i v e R e d 3 1、2 4 5 が好ましい。また、マゼンタインク組成物の総質量中における該色素の含有量は、通常 0 . 5 ~ 2 0 質量%、好ましくは 7 ~ 1 5 質量% である。

【 0 0 5 2 】

上記 5 色のインク組成物を備えるインクセットとして用いる場合に使用できるブラック

50

インク組成物に含有される色素としては、例えばC . I . R e a c t i v e B l a c k 1、8、23、39等のブラック系の染料が挙げられ、特にC . I . R e a c t i v e B l a c k 8が好ましい。また、ブラックインク組成物の総質量中における該色素の含有量は、通常0.5～20質量%、好ましくは10～20質量%である。このブラックインク組成物においてはブルー系染料を主体とし、オレンジ系及びレッド系染料を配合した混合染料も色素として用いることができる。また、ブラックインク組成物には色調調整の目的で、更に他の染料を配合してもよい。

【0053】

上記ブラックインク組成物に配合される色素としては、C . I . R e a c t i v e O r a n g e 5、9、12、13、35、45、99等のオレンジ系の染料；C . I . R e a c t i v e B r o w n 2、8、9、17、33等のブラウン系の染料；C . I . R e a c t i v e R e d 3、3：1、4、13、24、29、31、33、125、151、206、218、226、245等のレッド系の染料；C . I . R e a c t i v e V i o l e t 1、24等のバイオレット系の染料；C . I . R e a c t i v e B l u e 2、5、10、13、14、15、15：1、49、63、71、72、75、162、176等のブルー系の染料；C . I . R e a c t i v e G r e e n 5、8、19等のグリーン系の染料が挙げられ、特にオレンジ系、レッド系、ブルー系の染料の配合が好ましい。また、ブラックインク組成物の総質量中における色素の総含有量は、これらの配合可能な色素も含めて上記の範囲でよい。

【0054】

上記の5色のインクセット、すなわちグレー、シアン、マゼンタ、イエロー、及びブラックの各インク組成物を備えるインクセットに、必要に応じて更にライトイエロー、ライトマゼンタ、ライトシアン、ブルー、バイオレット、レッド、オレンジ、グリーン、ゴールドイエロー等の、一般に「特色」とも呼称されるインク組成物を加えた6～14色のインクセットとし、より色相に富んだ捺染を実現することもできる。

【0055】

上記特色のうち、ライトイエロー、ライトマゼンタ、ライトシアンのインク組成物としては、上記の3色のインク組成物、すなわちイエロー、マゼンタ、シアンの各インク組成物中に含まれる染料濃度をそれぞれ低減して調整したインク組成物を使用するのがよい。ライトイエロー、ライトマゼンタ、ライトシアンの各インク組成物における染料濃度は、イエロー、マゼンタ、シアンの各インク組成物における染料濃度に対して、質量基準で通常1/2以下、好ましくは1/4以下、より好ましくは1/6以下であり、下限はおおよそ1/20、好ましくは1/10である。

また、ライトイエローインク、ライトマゼンタインク、ライトシアンインクのインク組成物に含有される色素は上記の3色のインクセット、すなわちイエロー、マゼンタ、シアンの各インク組成物と同じものがよい。

【0056】

上記特色のうち、オレンジインク組成物に含有される色素としては、例えばC . I . R e a c t i v e O r a n g e 5、9、12、13、35、45、99等が挙げられ、C . I . R e a c t i v e O r a n g e 12、13が好ましい。また、オレンジインク組成物の総質量中における該色素の含有量は、通常0.5～20質量%、好ましくは7～15質量%である。

【0057】

上記特色のうち、ゴールドイエローインク組成物に含有される色素としては、例えばC . I . R e a c t i v e O r a n g e 5、9、12、13、35、45、99等が挙げられ、C . I . R e a c t i v e O r a n g e 12、13が好ましい。また、ゴールドイエローインク組成物の総質量中における該色素の含有量は、通常0.5～20質量%、好ましくは7～15質量%である。

【0058】

上記特色のうち、レッドインク組成物に含有される色素としては、例えばC . I . R e

active Red 3、3：1、4、13、24、29、31、33、125、151、206、218、226、245等が挙げられ、C.I. Reactive Red 3：1、24が好ましい。また、レッドインク組成物の総質量中における該色素の含有量は、通常0.5～20質量%、好ましくは7～15質量%である。

【0059】

上記特色のうち、ブルーインク組成物に含有される色素としては、例えばC.I. Reactive Blue 2、5、10、13、14、15、15：1、49、63、71、72、75、162、176等が挙げられ、C.I. Reactive Blue 49が好ましい。また、ブルーインク組成物の総質量中における該色素の含有量は、通常0.5～20質量%、好ましくは7～15質量%である。

10

【0060】

上記特色のうち、グリーンインク組成物に含有される色素としては、例えばC.I. Reactive Green 5、8、19等が挙げられる。また、グリーンインク組成物の総質量中における該色素の含有量は、通常0.5～20質量%、好ましくは7～15質量%である。

【0061】

上記特色のうち、バイオレットインク組成物に含有される色素としては、例えばC.I. Reactive Violet 1、24等が挙げられる。また、バイオレットインク組成物の総質量中における該色素の含有量は、通常0.5～20質量%、好ましくは7～15質量%である。

20

【0062】

上記インクセットに用いるシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックのインク組成物やライトイエロー、ライトマゼンタ、ライトシアン、ブルー、バイオレット、レッド、オレンジ、グリーン、ゴールドイエロー等の特色のインク組成物も、本発明のインク組成物と同様に、水溶性有機溶剤、インク調整剤を含有してもよい。これらのインク組成物が含有する水溶性有機溶剤及びインク調製剤の種類は、それぞれ独立に上記の中から選択してもよいが、同一のものを使用するのが好ましい。また、各インク組成物中における色素、水溶性有機溶剤、インク調製剤等の含有量については、各色で同一である必要は無く、含有する色素の性質等に応じて、該組成物の粘度等を考慮しながら適宜調整するのが好ましい。

30

【0063】

本発明のインクジェット捺染方法は、本発明のインク組成物を用いてセルロース系繊維、好ましくは該繊維よりなる布帛に捺染する方法である。その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。布帛については、セルロース系繊維を主体とするものが好ましく、例えば木綿、麻等の天然繊維、レーヨン等の再生のセルロース繊維、これらを含む混紡繊維等が挙げられる。

【0064】

本発明のインク組成物を用いてセルロース系繊維に捺染する方法としては、例えば、本発明のインク組成物をインクとして用い、インクジェットプリンタによりセルロース系繊維に該インクを付与する工程（工程A）；工程Aにより付与したインク中の色素を熱により上記セルロース系繊維に反応固着させる工程（工程B）；上記セルロース系繊維中に残存する未固着の色素を洗浄する工程（工程C）；の3工程を順次行う方法等が挙げられる。好ましくは、セルロース系繊維に対してにじみ防止等の前処理を施す工程（工程D）を更に含む。

40

【0065】

上記の工程Aとしては、例えば上記のインク組成物が充填された容器をインクジェットプリンタの所定位置に装填し、通常のインクジェット記録方法で、各インク組成物をインクとして用い、記録信号に応じて該インクのインク滴を吐出させて、セルロース系繊維にインクを付与すればよい。インクジェット記録方法は、本発明のインク組成物と共に、イエロー、マゼンタ、シアン、及びブラック、更には必要に応じて、ライトイエロー、ライ

50

トマゼンタ、ライトシアン、オレンジ、ブルー、バイオレット、レッド、グリーン、ゴールドイエロー等の各インク組成物を併用し得る。この場合、各色のインク組成物は、それぞれの容器に注入され、それらの容器をインクジェットプリンタの所定位置に装填して使用すればよい。

インクジェットプリンタには、例えば機械的振動を利用したピエゾ方式；加熱により生ずる泡を利用したバブルジェット（登録商標）方式；等を利用したものがある。本発明のインクジェット捺染方法では、いかなる方式であっても使用が可能である。

【0066】

上記の工程B、すなわち、色素を反応固着させる工程としては、例えば、上記のようにしてセルロース系繊維にインクを付与した後、該繊維を室温～130℃に0.5～30分間放置して予備乾燥させ、その後、スチーミング処理を施して、湿熱条件下に該繊維に色素を固着させる方法等が挙げられる。スチーミング処理としては、湿度80～100%、温度95～105℃の環境に、5～20分間置くことが好ましい。

10

【0067】

上記の工程C、すなわち、未固着の色素を洗浄する工程としては、スチーミング処理後のセルロース系繊維を温水、更に必要に応じて水により洗浄することが好ましく、該（温）水中には界面活性剤を含んでもよい。その後、該繊維を50～120℃で、5～30分間乾燥することにより捺染物を得ることができる。

【0068】

上記の工程D、すなわち、セルロース系繊維に対して前処理を施す工程は、本発明の捺染方法において必須ではないが、捺染物における色素のにじみを防止すること等の観点からは、工程Dにより前処理を施したセルロース系繊維に対して上記の工程A乃至Cの3工程を行うのが好ましい。前処理を施す工程としては、糊剤、アルカリ性物質、還元防止剤、及びヒドロトロピー剤を含む前処理剤の水溶液を前処理液として用い、セルロース系繊維に付与、好ましくは該繊維を前処理液に含浸させて付与するのが好ましい。

20

【0069】

上記糊剤としては、グアー、ローカストビーン等の天然ガム類、澱粉類、アルギン酸ソーダ、ふのり等の海藻類、ペクチン酸等の植物皮類、メチル繊維素、エチル繊維素、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の繊維素誘導体、カルボキシメチル澱粉等の加工澱粉、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸エステル等の合成糊等が挙げられる。好ましくはアルギン酸ソーダが挙げられる。

30

【0070】

上記アルカリ性物質としては、例えば無機酸又は有機酸のアルカリ金属塩；アルカリ土類金属の塩；加熱した際にアルカリを遊離する化合物；等が挙げられ、無機又は有機の、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム化合物及びカリウム化合物等が挙げられる。具体例としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸ナトリウム等の無機化合物のアルカリ金属塩；蟻酸ナトリウム、トリクロル酢酸ナトリウム等の有機化合物のアルカリ金属塩；等が挙げられる。好ましくは、炭酸水素ナトリウムが挙げられる。

40

【0071】

上記還元防止剤としては、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

【0072】

上記ヒドロトロピー剤としては、尿素、ジメチル尿素等の尿素類等が挙げられ、好ましくは尿素である。

【0073】

上記糊剤、アルカリ性物質、還元防止剤、及びヒドロトロピー剤の4種の前処理剤は、単独で用いても併用してもよいが、併用するのが好ましい。また、各前処理剤のそれぞれについては単独で使用しても併用してもよい。

【0074】

50

前処理液の総質量中における各前処理剤の混合比率は、例えば、いずれも質量基準で、糊剤が0.5～5%、炭酸水素ナトリウムが0.5～5%、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムが0～5%、尿素が1～20%、残部が水である。

前処理剤のセルロース系繊維への付与は、例えばパディング法が挙げられる。パディングの絞り率は40～90%程度が好ましく、より好ましくは60～80%程度である。

【0075】

上記式(1)で表される化合物は、水や水溶性有機溶剤に対する溶解性に優れる。また、本発明のインク組成物を製造する過程での、例えばメンブランフィルターに対する濾過性が良好であるという特徴を有する。また、本発明のインク組成物は長期間保存後の固体析出、物性変化、色相変化等もなく、貯蔵安定性が極めて良好である。

本発明のインク組成物をインクジェットインクとして使用しても、ノズル付近におけるインク組成物の乾燥による固体析出は非常に起こりにくく、噴射器(記録ヘッド)を閉塞することもない。また、本発明のインク組成物は連続式インクジェットプリンタを用い、比較的長い時間間隔においてインクを再循環させて使用する場合においても、又はオンデマンド式インクジェットプリンタによる断続的な使用においても、物理的性質の変化を起こさない。

更に、本発明のインク組成物により捺染された布帛は、特に耐水性、耐光性が良好であり、この理由から、染布の長期保存安定性にも優れている。また、従来のインクと比較して発色の再現性が良く、特にグレーの色相範囲での色再現性が非常に優れている。

このように、本発明のインク組成物は、各種の記録インク用途、特にセルロース系繊維のインクジェット捺染に極めて有用である。

【実施例】

【0076】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、これら実施例により本発明が限定されるものではない。実施例において特に断りがない限り、「部」は質量部を、「%」は質量%をそれぞれ意味する。また、反応温度は内温であり、合成した化合物のうち、 λ_{max} (最大吸収波長)を測定したものについては、pH7～8の水溶液中での測定値を示した。

【0077】

[合成例1]

2-ナフチルアミン-3,6,8-トリスルホン酸38.3部を水300部中に中性で溶解し、氷を加えて15～20とし、亜硝酸ナトリウム7.0部及び塩酸23部によりジアゾ化した。これにより得られたジアゾニウム塩の溶液に(3-アミノフェニル)尿素15.1部を加え、10%炭酸ナトリウム水溶液を添加してpH5.0～6.0に保ちながら15～20でカップリングさせた。カップリング終了後、氷を加えて0～5とし、分散剤0.2部を加え、次いで塩化シアヌル18.5部を加え、10%炭酸ナトリウム水溶液の添加によりpH6.0～7.0を保ちながら0～5で縮合させた。反応終了を確認した後、タウリン12.5部を加え、10%炭酸ナトリウム水溶液の添加によりpH6.0～7.0を保ちながら55～60で反応を終了させた。反応終了を確認した後、塩化ナトリウムを加えて塩析、濾過し、80以下で乾燥することにより、上記式(1)で表されるゴールデンイエロー染料の赤味黄色粉末を得た。この赤味黄色粉末を10質量倍の水中で逆浸透法により精製を行い、80以下で乾燥して、無機塩の極めて少ない上記式(1)で表されるゴールデンイエロー染料の赤味黄色結晶($\lambda_{max} = 420\text{nm}$; 水中)を得た。

【0078】

[インク組成物の調製]

下記表2に示した組成比で染料を混合し、固形分が溶解するまでおよそ1時間攪拌することによりインク組成物を得た後、0.45 μm のメンブランフィルター(商品名、セルロースアセテート系濾紙、アドバンテック社製)で濾過することにより試験用のインク組成物を調製した。

【 0 0 7 9 】

【表 2】

インク組成	組成割合
染料	X部
プロピレングリコール	25部
トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン	0.5部
サーフィノール440	0.1部
プロクセルGXL(S)	0.1部
水	残部
合計	100部

10

【 0 0 8 0 】

[参考例 1]

上記式(1)で表される化合物(イエロー系) : X = 10部

[参考例 2]

C. I. Reactive Black 8 (ブラック系) : X = 10部

【 0 0 8 1 】

20

[比較例 1 ~ 4]

参考例1で用いたイエロー系の染料の代わりにC. I. Reactive Yellow 95、C. I. Reactive Orange 12を、レッド系の染料としてC. I. Reactive Red 31を、ブルー系の染料としてC. I. Reactive Blue 15 : 1をそれぞれ使用する以外は参考例1と同様にして、比較例1~4のインク組成物を調製した。

【 0 0 8 2 】

[比較例 1]

C. I. Reactive Yellow 95 (イエロー系) : X = 10部

[比較例 2]

30

C. I. Reactive Orange 12 (イエロー系) : X = 10部

[比較例 3]

C. I. Reactive Red 31 (レッド系) : X = 10部

[比較例 4]

C. I. Reactive Blue 15 : 1 (ブルー系) : X = 10部

【 0 0 8 3 】

[単一染料インク組成物での試験染布の調製]

アルギン酸ナトリウム、尿素、炭酸水素ナトリウム、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む水溶液を用いてパディング法にて前処理を行った木綿布に、参考例1、2のインクを使用してインクジェットプリンタPX-101(セイコーエプソン社製)にてベタ柄を捺染した。この捺染物を60~80℃で中間乾燥後、100~103℃で2、5、8、15、20分間スチーミング処理を行った。水洗後、95~100℃の沸騰水で10分間洗浄し、水洗、乾燥することにより試験染布を得た。この試験染布を「参考染布1-1、1-2、1-3、1-4、1-5、2-1、2-2、2-3、2-4、2-5」とする。

40

参考例1、2のインク組成物の代わりに、比較例1~4のインク組成物を用いる以外はそれぞれ上記と同様にして各試験染布をそれぞれ得た。これらをそれぞれ「比較染布1-1、1-2、1-3、1-4、1-5、2-1、2-2、2-3、2-4、2-5、3-1、3-2、3-3、3-4、3-5、4-1、4-2、4-3、4-4、4-5」とする。

50

【 0 0 8 4 】

[各染布の色相評価]

上記のようにして得た各試験染布の色相について評価を行った。色相は、G R E T A G - M A C B E T H社製の測色機、商品名S p e c t r o E y eを用いて、染布を測色することにより a^* 、 b^* 及び各色の反射濃度D値を測定した。また、スチーミング時間への依存性を分かり易く表現する目的として、それぞれのD値についてスチーミング時間が8分のD値を100%としてその割合を%表記した。結果を下記表3に示す。

【 0 0 8 5 】

【表 3】

試験染布	スチーミング 時間 (分)	a*	b*	D値	%
参考染布 1-1	2	21.1	81.2	1.20	90%
1-2	5	27.9	86.5	1.33	100%
1-3	8	28.3	87.1	1.33	100%
1-4	15	27.9	86.8	1.32	99%
1-5	20	27.7	87.2	1.33	100%
参考染布 2-1	2	-4.9	-10.0	0.62	77%
2-2	5	-5.5	-10.7	0.74	91%
2-3	8	-6.3	-10.9	0.81	100%
2-4	15	-6.4	-11.0	0.81	100%
2-5	20	-6.7	-11.2	0.82	101%
比較染布 1-1	2	-8.2	79.0	1.04	97%
1-2	5	-8.5	79.5	1.09	102%
1-3	8	-7.9	79.8	1.07	100%
1-4	15	-8.3	76.2	0.99	93%
1-5	20	-8.1	74.8	0.97	91%
比較染布 2-1	2	24.6	87.3	1.30	93%
2-2	5	29.7	90.8	1.44	103%
2-3	8	28.6	89.0	1.40	100%
2-4	15	28.3	89.2	1.36	97%
2-5	20	27.4	88.1	1.34	96%
比較染布 3-1	2	68.5	-3.4	1.29	103%
3-2	5	68.1	-4.3	1.28	102%
3-3	8	67.4	-5.8	1.25	100%
3-4	15	65.6	-7.3	1.14	91%
3-5	20	64.3	-8.3	1.10	88%
比較染布 4-1	2	-36.8	-36.6	1.12	85%
4-2	5	-36.9	-39.6	1.25	95%
4-3	8	-40.3	-40.3	1.32	100%
4-4	15	-40.1	-40.1	1.35	102%
4-5	20	-40.2	-40.2	1.33	101%

【0086】

実施例 1 として、参考例 1、2 で使用した染料を配合することによりグレーインク組成物を調製した。

[実施例 1]

上記式 (1) で表される化合物 (イエロー系) : X = 0.1 部

C. I. Reactive Black 8 (ブラック系) : X = 3 部

(合計 3.1 部)

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

[比較例 5 ~ 6]

比較例 5 ~ 6 として、参考例 2 及び比較例 1 ~ 4 で使用した染料を配合することによりグレーインク組成物を調製した。なお、グレーインク組成物の比較例としては、上記式 (1) で表される化合物と同種のイエロー系染料を配合したインク組成物 (比較例 5) と、イエロー系、レッド系、ブルー系の 3 種配合のグレーインク組成物 (比較例 6) とを調製した。

[比較例 5]

C . I . R e a c t i v e O r a n g e 1 2 (イエロー系) : X = 0 . 1 部

C . I . R e a c t i v e B l a c k 8 (ブラック系) : X = 3 部

(合計 3 . 1 部)

[比較例 6]

C . I . R e a c t i v e Y e l l o w 9 5 (イエロー系) : X = 1 . 5 部

C . I . R e a c t i v e R e d 3 1 (レッド系) : X = 1 . 5 部

C . I . R e a c t i v e B l u e 1 5 : 1 (ブルー系) : X = 1 . 5 部

(合計 4 . 5 部)

【 0 0 8 8 】

[配合グレーインク組成物での試験染布の調製]

アルギン酸ナトリウム、尿素、炭酸水素ナトリウム、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む水溶液を用いてパディング法にて前処理を行った木綿布に、実施例 1 のインクを使用してインクジェットプリンタ P X - 1 0 1 (セイコーエプソン社製) にてベタ柄を捺染した。この捺染物を 6 0 ~ 8 0 で中間乾燥後、1 0 0 ~ 1 0 3 で 8、1 5、2 0 分間スチーミング処理を行った。水洗後、9 5 ~ 1 0 0 の沸騰水で 1 0 分間洗浄し、水洗、乾燥することにより試験染布を得た。この試験染布を「染布 1 - 1、1 - 2、1 - 3」とする。

実施例 1 のインク組成物の代わりに、比較例 5 ~ 6 のインク組成物を用いる以外はそれぞれ上記と同様にして各試験染布をそれぞれ得た。これらを「比較染布 5 - 1、5 - 2、5 - 3、6 - 1、6 - 2、6 - 3」とする。

【 0 0 8 9 】

[各染布の色相評価]

上記のようにして得た各試験染布の色相について評価を行った。色相は、G R E T A G - M A C B E T H 社製の測色機、商品名 S p e c t r o E y e を用いて、染布を測色することにより a^* 、 b^* 及びブラックの反射濃度 DB 値を測定した。また、スチーミング時間への依存性を分かり易く表現する目的として、それぞれの DB 値についてスチーミング時間が 8 分の DB 値を 1 0 0 % としてその割合を % 表記した。結果を下記表 4 に示す。

【 0 0 9 0 】

10

20

30

【表 4】

試験染布	スチーミング 時間 (分)	a *	b *	DB値	%
染布 1-1	8	-3.4	-6.2	0.55	100%
1-2	15	-3.6	-6.2	0.55	100%
1-3	20	-3.5	-6.3	0.55	100%
比較染布 5-1	8	-2.5	-4.5	0.55	100%
5-2	15	-3.1	-5.1	0.55	100%
5-3	20	-4.0	-5.5	0.55	100%
比較染布 6-1	8	-2.0	-8.2	0.61	100%
6-2	15	-4.3	-9.9	0.61	100%
6-3	20	-7.2	-10.0	0.60	99%

【0091】

【単一染料インク組成物による染布評価】

表 3 の結果から、単一染料インク組成物で染色を行った染布では、合成例 1 のイエロー系染料及び C . I . R e a c t i v e B l a c k 8 により調製した染布は、各比較例に比べてスチーミング時間に対する染着濃度の変化が少なかった。特に好ましいスチーミング時間である 8 ~ 20 分の間では、参考例 1 で作成した参考染布の濃度変化率は 99 ~ 100 % の範囲にあり、参考例 2 で作成した参考染布の濃度変化率は 100 ~ 101 % の範囲にあり、8 分以上では染着濃度がスチーミング時間に依存しないことがわかった。

これに対し、各比較例で作成した比較染布では同じスチーミング時間の範囲で、比較例 1 の染布は 91 ~ 100 %、比較例 2 の染布は 96 ~ 100 %、比較例 3 の染布で 88 ~ 100 %、比較例 4 の染布で 100 ~ 102 % であり、参考例と比べ染着濃度がスチーミング時間によって変化することが分かった。

【0092】

【配合グレーインク組成物による染布評価】

表 4 の結果から、配合グレーインク組成物で染色を行った染布では、合成例 1 のイエロー系染料と C . I . R e a c t i v e B l a c k 8 との配合である実施例 1 により調製した染布と各比較例により調製した染布とは、ともにスチーミング時間に対する染着濃度の変化が少なかった。特に好ましいスチーミング時間である 8 ~ 20 分の間では、実施例 1 及び比較例 5 ~ 6 で作成した染布の濃度変化率は 99 ~ 100 % の範囲にあり、8 分以上では染着濃度がスチーミング時間に依存しないことが分かった。

しかし、各染布の a *、b * の値より、色相については実施例 1 及び比較例 5 ~ 6 で作成した染布はともに a *、b * の値が 0 に近く、グレーの色相にあるが、本発明の実施例 1 のグレーインクで作成した染布のみがスチーミング時間の変化によらず a *、b * が一定なのに対して、比較例 5 ~ 6 で作成した比較染布は a *、b * の値がスチーミング時間によって変化しており、グレーとしての色調がぶれることが分かった。特に比較例 6 で作成した染布は a * のぶれが大きく、グレーの色調は赤味から青味、黄味と徐々に変化しており、3 色の染料でグレーを配合する方が、2 色で配合するよりも各色のスチーミング依存性に影響されやすく、グレーとしての色が変化してしまうことが分かった。

以上の結果から、実施例 1 の染布は比較例 5 ~ 6 に比べて、グレーの色相範囲でスチーミング時間に対する発色の再現性が高く、高画質の染布であった。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明のインクジェット捺染用グレーインク組成物は、グレーの色相における色再現性が高い染布の提供が可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>D 0 6 P</i>	<i>1/382</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 6 P</i>	<i>1/382</i>	
<i>D 0 6 P</i>	<i>3/66</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 6 P</i>	<i>3/66</i>	<i>B</i>
<i>D 0 6 P</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 6 P</i>	<i>5/00</i>	<i>1 1 1 A</i>
<i>B 4 1 M</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 6 P</i>	<i>5/00</i>	<i>1 1 2</i>
<i>B 4 1 J</i>	<i>2/01</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 6 P</i>	<i>5/00</i>	<i>1 1 3</i>
			<i>B 4 1 M</i>	<i>5/00</i>	<i>E</i>
			<i>B 4 1 J</i>	<i>2/01</i>	<i>5 0 1</i>

審査官 櫛引 智子

- (56)参考文献 特開2010-189460(JP,A)
 特開2004-162247(JP,A)
 特開平07-048781(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 1 / 0 0
 B 4 1 J 2 / 0 1
 B 4 1 M 5 / 0 0
 C 0 9 B 6 2 / 0 8 5
 C 0 9 B 6 7 / 2 0
 C 0 9 B 6 7 / 2 2
 C 0 9 B 6 7 / 4 4
 D 0 6 P 1 / 3 8 2
 D 0 6 P 3 / 6 6
 D 0 6 P 5 / 0 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)