

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年4月8日(08.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/065249 A1

(51) 国際特許分類:

B41J 2/01 (2006.01) B41M 5/00 (2006.01)
C09D 11/328 (2014.01) D06P 5/00 (2006.01)
C09D 11/54 (2014.01) D06P 5/30 (2006.01)

慎一郎(SEKINE, Shinichiro); 〒2588577 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 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/031883

(22) 国際出願日: 2020年8月24日(24.08.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-180625 2019年9月30日(30.09.2019) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).

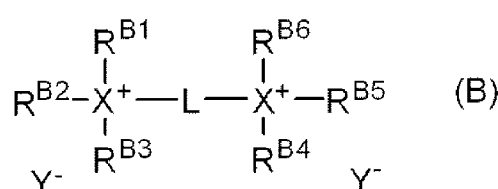
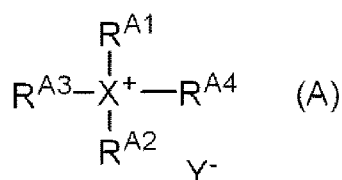
(72) 発明者: 鈴木 昭太(SUZUKI, Shota); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 関根

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, IT, 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,

(54) Title: PRETREATMENT LIQUID FOR TEXTILE PRINTING, INK SET FOR TEXTILE PRINTING, INKJET TEXTILE PRINTING METHOD, PRINTED TEXTILE MATERIAL AND ONIUM SALT COMPOUND

(54) 発明の名称: 捺染用前処理液、捺染用インクセット、インクジェット捺染方法、捺染物、及びオニウム塩化合物



(57) Abstract: A pretreatment liquid for textile printing, said pretreatment liquid containing water and an onium salt compound represented by formula (A) or formula (B); an ink set for textile printing; and an inkjet textile printing method. In the formulae, each of R^{A1} to R^{A4} and R^{B1} to R^{B6} represents a hydrocarbon group which may contain at least one moiety selected from among an aromatic ring, a heterocyclic ring, -O-, -C(=O)O- and a substituent; at least one of R^{A1} to R^{A4} and at least one of R^{B1} to R^{B6} contains at least one of -O-, -C(=O)O-, -OH and an allyl group, while optionally containing a substituent; X^{+} represents N^{+} or P^{+} ; Y^{-} represents a counter anion; and L represents a divalent linking group.

(57) 要約: 水と、式(A)又は式(B)で表されるオニウム塩化合物と、を含有する捺染用前処理液、並びに、捺染用インクセット及びインクジェット捺染方法。 $R^{A1} \sim R^{A4}$ 及び $R^{B1} \sim R^{B6}$ は、芳香環、複素環、-O-、-C(=O)O-、及び置換基の少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表す。 $R^{A1} \sim R^{A4}$ の少なくとも1つ及び $R^{B1} \sim R^{B6}$ の少なくとも1つは、-O-、-C(=O)O-、-OH及びアリル基の少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい。 X^{+} は、 N^{+} 又は P^{+} を表し、 Y^{-} は、対アニオンを表し、Lは、2価の連結基を表す。

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

捺染用前処理液、捺染用インクセット、インクジェット捺染方法、捺染物、及びオニウム塩化合物

技術分野

[0001] 本開示は、捺染用前処理液、捺染用インクセット、インクジェット捺染方法、捺染物、及びオニウム塩化合物に関する。

背景技術

[0002] インクジェット捺染等の捺染に関し、近年、様々な検討がなされている。

例えば、特許文献1には、布帛への印刷物において、水に対する堅牢性を向上可能であり、且つ、記録用紙にも画像を形成可能な画像形成方法として、水性インクを用いて、布帛及び記録用紙を含む記録媒体に画像を形成する画像形成方法であって、上記記録媒体に上記水性インクをインクジェット方式により吐出して画像を印刷する画像印刷工程を含み、上記画像印刷工程において、上記水性インクのうち有彩色インクは、上記記録媒体の種類によらず同一のものを扱い、上記記録媒体が上記布帛の場合、さらに、上記布帛に処理剤を付与する処理剤付与工程を含み、上記水性インクは、上記処理剤との接触で凝集又は増粘する水性インクである、ことを特徴とする画像形成方法が開示されている。特許文献1では、処理液として、カチオン性ポリマーを含む処理液を用いることも開示されている。

[0003] また、特許文献2には、保存安定性及び連続印刷安定性に優れ、固化したインクによってワイピングのメンテナンスによってヘッドに負担が掛かる事無く、印刷環境及びプリンタ機器に優しく且つ良好な捺染物を得る事が出来る捺染用インク組成物として、(A) 水酸基を置換基として有するラクトン構造の有機酸において、1つ以上の水酸基がアルカリ塩化されているラクトン構造の有機酸、(B) 着色剤、(C) スチレンー(メタ)アクリル共重合体、(D) グリセリン、(E) ウレタン樹脂を含有する捺染用インク組成物

が開示されている。特許文献2には、捺染用インク組成物を付着させる前の繊維に対し、前処理として、1種類以上の糊材、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付与することも開示されている。

[0004] 特許文献1：特開2019-64159号公報

特許文献2：特開2018-150401号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、インクジェット捺染等の捺染によって得られる捺染物に対し、光学濃度、耐洗濯性、及び風合いをより向上させることが求められる場合がある。ここで、耐洗濯性とは、捺染物を繰り返し洗濯しても捺染物の光学濃度が低下しにくいことを意味する。

[0006] 本開示の一態様の課題は、光学濃度、耐洗濯性、及び風合いに優れた捺染物を得ることができる、捺染用前処理液、捺染用インクセット、及びインクジェット捺染方法を提供することである。

本開示の別の態様の課題は、光学濃度、耐洗濯性、及び風合いに優れた捺染物を提供することである。

本開示の更に別の態様の課題は、上記捺染用前処理液中の成分として有用なオニウム塩化合物を提供することである。

課題を解決するための手段

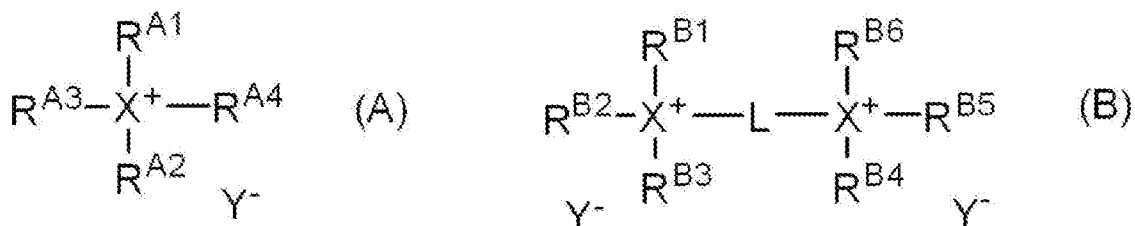
[0007] 課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 水と、

下記式(A)又は下記式(B)で表されるオニウム塩化合物と、
を含有する捺染用前処理液。

[0008]

[化1]



[0009] 式 (A) 中、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ は、それぞれ独立に、芳香環、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基であり、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも2つは、結合して環を形成してもよく、

X^+ は、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

Y^- は、対アニオンを表す。

式 (B) 中、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ は、それぞれ独立に、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基であり、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも2つは、結合して環を形成してもよく、

2つの X^+ は、それぞれ独立に、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

2つの Y^- は、それぞれ独立に、対アニオンを表し、

L は、2価の連結基を表す。

[0010] <2> 式 (A) 中の X^+ 及び式 (B) 中の2つの X^+ は、それぞれ独立に、アンモニウムカチオンを表す<1>に記載の捺染用前処理液。

<3> 式(A)中の $R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも1つ、及び、式(B)中の $R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも1つが、芳香環を含み、かつ、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基である<1>又は<2>に記載の捺染用前処理液。

<4> 式(A)又は式(B)で表されるオニウム塩化合物中のカチオン構造は、分子量が400以下である<1>~<3>のいずれか1つに記載の捺染用前処理液。

<5> 式(A)又は式(B)で表されるオニウム塩化合物の含有量が、捺染用前処理液の全量に対し、5質量%~20質量%である<1>~<4>のいずれか1つに記載の捺染用前処理液。

[0011] <6> <1>~<5>のいずれか1つに記載の捺染用前処理液と、

水及び着色樹脂粒子を含有する捺染用インクと、

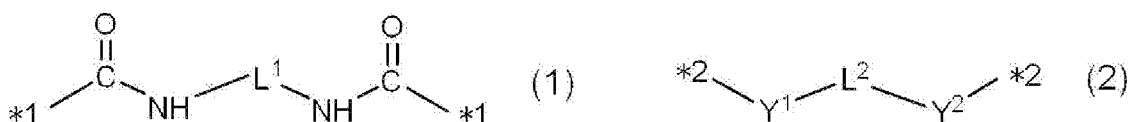
を備え、

着色樹脂粒子が、油溶性染料と、親水性基を含むポリマーPと、を含有する捺染用インクセット。

[0012] <7> ポリマーPが、更に、下記式(1)で表される構造単位及び下記式

(2)で表される構造単位を含む<6>に記載の捺染用インクセット。

[0013] [化2]



[0014] 式(1)中、

L^1 は、炭化水素基を表し、

2つの*1は、それぞれ、結合位置を表す。

式(2)中、

L^2 は、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数2~50の炭化水素基、又は、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカプロラクトン鎖、ポリカーボネート鎖、ポリブタジエン鎖、ポリイソプレン鎖、若しくはポリオレフィン鎖からなる数平均分子量500以上のポリマー鎖を表し

、
 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR_z-$ を表し、
 R_z は、水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表し、
 2 つの *2 は、それぞれ、結合位置を表す。

[0015] <8> 式 (2) 中の L^2 が、ポリカーボネート鎖又はポリエーテル鎖からなる数平均分子量 500 以上のポリマー鎖である <7> に記載の捺染用インクセット。

<9> ポリマー P のガラス転移温度が、50℃以下である <6>～<8> のいずれか 1 つに記載の捺染用インクセット。

<10> ポリマー P 中の親水性基が、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも 1 種である <6>～<9> のいずれか 1 つに記載の捺染用インクセット。

<11> ポリマー P の重量平均分子量が、8000～30000 である <6>～<10> のいずれか 1 つに記載の捺染用インクセット。

<12> 油溶性染料が、イオン性基を有するアゾ染料を含む <6>～<11> のいずれか 1 つに記載の捺染用インクセット。

[0016] <13> <6>～<12> のいずれか 1 つに記載の捺染用インクセットが用いられ、

布帛に対し、捺染用前処理液を付与して前処理を施す工程と、

前処理が施された布帛に対し、捺染用インクを、インクジェット法によって付与する工程と、

捺染用インクが付与された布帛に対し、熱処理を施すことにより、捺染物を得る工程と、

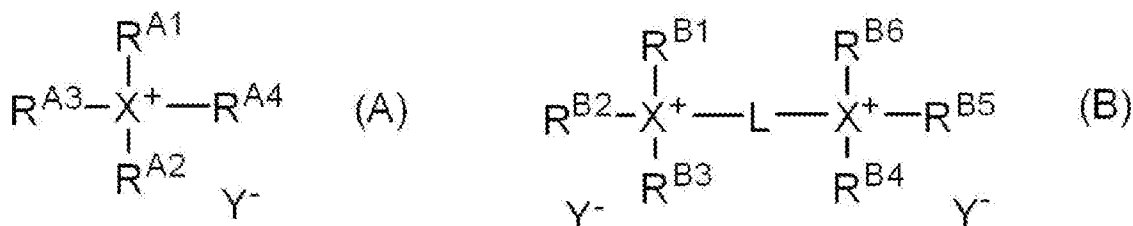
を有するインクジェット捺染方法。

[0017] <14> 布帛及び画像を備え、

画像が、下記式 (A) 又は下記式 (B) で表されるオニウム塩化合物と、油溶性染料と、親水性基を含むポリマー P と、を含む捺染物。

[0018]

[化3]



[0019] 式 (A) 中、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ は、それぞれ独立に、芳香環、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基であり、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも2つは、結合して環を形成してもよく、

X^+ は、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

Y^- は、対アニオンを表す。

式 (B) 中、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ は、それぞれ独立に、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基であり、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも2つは、結合して環を形成してもよく、

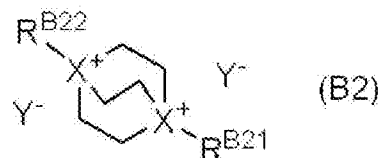
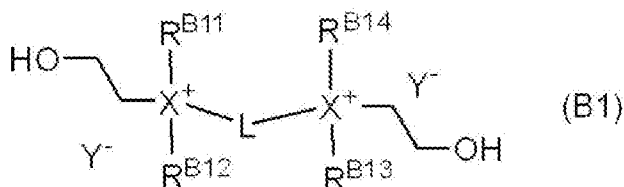
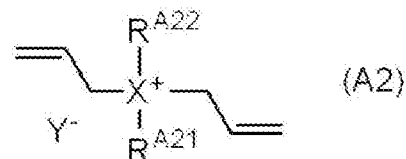
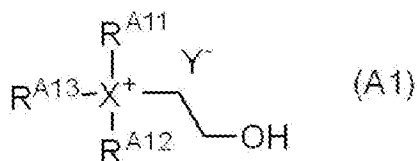
2つの X^+ は、それぞれ独立に、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

2つの Y^- は、それぞれ独立に、対アニオンを表し、

L は、2価の連結基を表す。

[0020] <15> 下記式 (A1)、下記式 (A2)、下記式 (B1)、又は下記式 (B2) で表されるオニウム塩化合物。

[0021] [化4]



[0022] 式(A1)中、

$\text{R}^{\text{A}11} \sim \text{R}^{\text{A}13}$ は、それぞれ独立に、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、
 $\text{R}^{\text{A}11} \sim \text{R}^{\text{A}13}$ のうちの少なくとも2つは、結合して環を形成してもよく、
 X^+ は、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、
 Y^- は、対アニオンを表す。

式(A2)中、

$\text{R}^{\text{A}21}$ は、炭素数1～4のアルキル基、又は、アリール基を表し、
 $\text{R}^{\text{A}22}$ は、炭素数8～18のアルキル基を表し、
 X^+ は、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、
 Y^- は、対アニオンを表す。

式(B1)中、

$\text{R}^{\text{B}11} \sim \text{R}^{\text{B}14}$ は、それぞれ独立に、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、
 $\text{R}^{\text{B}11}$ 及び $\text{R}^{\text{B}12}$ は、互いに結合して環を形成してもよく、
 $\text{R}^{\text{B}13}$ 及び $\text{R}^{\text{B}14}$ は、互いに結合して環を形成してもよく、
 L は、炭素数4～18のアルキル基、アリーレン基、又は、アリーレン基と炭素数4～18のアルキル基とが結合してなる2価の連結基を表し、
2つの X^+ は、それぞれ独立に、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチ

オンを表し、

2つの Y^- は、それぞれ独立に、対アニオンを表す。

式(B2)中、

R^{B21} 及び R^{B22} は、それぞれ独立に、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、

R^{B21} 及び R^{B22} のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基であり、

2つの X^+ は、それぞれ独立に、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

2つの Y^- は、それぞれ独立に、対アニオンを表す。

発明の効果

[0023] 本開示の一態様によれば、光学濃度、耐洗濯性、及び風合いに優れた捺染物を得ることができる、捺染用前処理液、捺染用インクセット、及びインクジェット捺染方法が提供される。

本開示の別の態様によれば、光学濃度、耐洗濯性、及び風合いに優れた捺染物が提供される。

本開示の更に別の態様によれば、上記捺染用前処理液中の成分として有用なオニウム塩化合物が提供される。

発明を実施するための形態

[0024] 本開示において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合は、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよく、また、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

。

本開示において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0025] 本開示において、「画像」とは、捺染用インクを用いて形成される膜全般（塗膜を含む）を意味する。

本開示における「画像」の概念には、ベタ画像（solid image）も包含される。

[0026] [捺染用前処理液]

本開示の捺染用前処理液（以下、単に「前処理液」ともいう）は、水と、後述の式（A）又は式（B）で表されるオニウム塩化合物（以下、「特定オニウム塩化合物」ともいう）と、を含有する。

[0027] 捺染は、布帛に対し、水及び染料を含有するインク（例えば、後述するインクセットにおける特定インク）を付与して画像を形成することによって行われる。画像が形成された布帛を、以下では、捺染物とする。

この捺染において、インクが付与される前の布帛に対し、本開示の前処理液を用いて前処理を施した場合には、光学濃度、耐洗濯性、及び風合いに優れた捺染物を得ることができる。

かかる効果が奏される理由は、以下のように推測される。

[0028] 本開示の前処理液中の特定オニウム塩化合物は、従来の前処理液に用いられているカチオン性ポリマーとは異なり低分子化合物であるため（後述の式（A）及び式（B）参照）、運動性に優れる。このため、本開示の前処理液によって前処理が施された布帛に対してインクを付与した場合には、布帛の表層部分において、特定オニウム塩化合物と、染料と、が相互作用する機会が多く確保され则认为られる。

更に、特定オニウム塩化合物が、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアシル基のうちの少なくとも1つを含むことにより（下記式（A）及び下記式（B）の説明参照）、染料と特定オニウム塩化合物との相互作用

が強くなると考えられる。

これらの理由により、本開示の前処理液によって前処理が施された布帛に対して捺染を施した場合には、染料を、布帛の表層部分に凝集させ、かつ、強固に定着させることができるので、光学濃度及び耐洗濯性に優れた捺染物が得られると考えられる。

更に、前処理液中の特定オニウム塩化合物が低分子化合物であることにより、カチオン性ポリマーを含有する従来の前処理液を用いた場合と比較して、風合い（特に、柔らかさ）に優れた捺染物が得られると考えられる。

[0029] <水>

本開示の前処理液は、水を含有する。

本開示の前処理液における水の含有量は、前処理液の全量に対し、例えば40質量%以上であり、好ましくは50質量%以上であり、更に好ましくは60質量%以上であり、更に好ましくは80質量%以上である。

水の含有量の上限は、特定オニウム塩化合物等の量にもよるが、前処理液の全量に対し、例えば98質量%以下であり、好ましくは95質量%以下である。

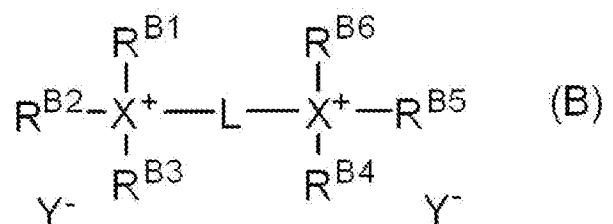
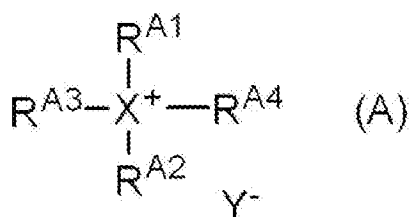
[0030] <特定オニウム塩化合物>

本開示の前処理液は、特定オニウム塩化合物を含有する。

前処理液に含有される特定オニウム塩化合物は、1種のみであっても2種以上であってもよい。

特定オニウム塩化合物は、下記式（A）又は下記式（B）で表されるオニウム塩化合物（以下、「式（A）又は式（B）で表される化合物」ともいう）である。

[0031] [化5]



[0032] 式 (A) 中、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ は、それぞれ独立に、芳香環、複素環、エーテル結合（即ち、 $-O-$ ）、エステル結合（即ち、 $-C(=O)O-$ ）、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアシル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基であり、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも2つは、結合して環を形成してもよく、

X^+ は、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

Y^- は、対アニオンを表す。

式 (B) 中、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ は、それぞれ独立に、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアシル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基であり、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも2つは、結合して環を形成してもよく、

2つの X^+ は、それぞれ独立に、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

2つの Y^- は、それぞれ独立に、対アニオンを表し、

L は、2価の連結基を表す。

[0033] 式 (A) 中、 $R^{A1} \sim R^{A4}$ は、それぞれ独立に、芳香環、複素環、エーテル結合（即ち、 $-O-$ ）、エステル結合（即ち、 $-C(=O)O-$ ）、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表す。

即ち、 $R^{A1} \sim R^{A4}$ で表される炭化水素基は、炭素原子及び水素原子を含むが、酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

[0034] 式 (A) 中、 $R^{A1} \sim R^{A4}$ で表される炭化水素基に含まれ得る芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が挙げられる。芳香環と

して、好ましくはベンゼン環である。

炭化水素基中の芳香環の形態は、1価の芳香族基（即ち、アリール基）の形態であってもよいし、2価の芳香族基（即ち、アリーレン基）の形態であってもよいし、3価以上の芳香族基の形態であってもよい。

[0035] 式（A）中、 $R^{A1} \sim R^{A4}$ で表される炭化水素基に含まれ得る複素環としては、ヘテロ原子として、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子のうちの少なくとも1種を含む複素環が挙げられる。複素環は、同一のヘテロ原子を2つ以上含んでいてもよい。

複素環は、複素芳香族環であっても複素脂肪族環であってもよい。

複素環としては、5員環～8員環が好ましく、5員環又は6員環がより好ましい。

炭化水素基中の複素環の形態は、1価の複素環基の形態であっても2価以上の複素環基の形態であってもよい。

[0036] 式（A）中、 $R^{A1} \sim R^{A4}$ で表される炭化水素基に含まれ得る置換基としては、ヒドロキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0037] 式（A）中、 $R^{A1} \sim R^{A4}$ の各々の総炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましく、1～12が更に好ましい。

[0038] $R^{A1} \sim R^{A4}$ は、それぞれ独立に、

アリール基、1価複素環基、ヒドロキシ基、又はアミノ基である置換基（a）によって置換されていてもよいアルキル基、

置換基（a）によって置換されていてもよいアルケニル基、

置換基（a）によって置換されていてもよいアリール基、

置換基（a）によって置換されていてもよいアルコキシアルキル基、

置換基（a）によって置換されていてもよいアルキルカルボニルアルキル基、

置換基（a）によって置換されていてもよいアルキルカルボニルオキシアルキル基、

置換基（a）によって置換されていてもよいアルコキシカルボニルアルキル

基、又は、

置換基（a）によって置換されていてもよいアルコキシカルボニルオキシアルキル基

であることが好ましい。

[0039] $R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも2つ（好ましくは2つ又は3つ）は、結合して環を形成してもよい。

[0040] $R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基である。

これにより、特定オニウム塩化合物と、インク中の染料と、の相互作用が強くなり、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性が向上する。

[0041] $R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも1つである、「エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基」として、好ましくは、
ヒドロキシアルキル基、
アリル基、
アルコキシアルキル基、
アルキルカルボニルアルキル基、
アルキルカルボニルオキシアルキル基、
アルコキシカルボニルアルキル基、又は、
アルコキシカルボニルオキシアルキル基
である。

[0042] $R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも1つである、「エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基」として、より好ましくは、
炭素数1～12（更に好ましくは炭素数1～6）のヒドロキシアルキル基、
アリル基、
炭素数2～12（更に好ましくは炭素数2～6）のアルコキシアルキル基、

炭素数 3 ～ 12（更に好ましくは炭素数 3 ～ 6）のアルキルカルボニルアルキル基、

炭素数 3 ～ 12（更に好ましくは炭素数 3 ～ 6）のアルキルカルボニルオキシアルキル基、

炭素数 3 ～ 12（更に好ましくは炭素数 3 ～ 6）のアルコキシカルボニルアルキル基、又は、

炭素数 3 ～ 12（更に好ましくは炭素数 3 ～ 6）のアルコキシカルボニルオキシアルキル基

である。

[0043] また、 $R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも1つは、芳香環を含み、かつ、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基であることが好ましい。

これにより、特定オニウム塩化合物と、インク中の染料と、の相互作用がより強くなり、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性がより向上する。

[0044] $R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも1つである、「芳香環を含み、かつ、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基」として、好ましくは、

フェニル基、

ベンジル基、

フェノキシ基、

ベンジロキシ基、

フェニルカルボニル基、

炭素数 7 ～ 12 のフェノキシアルキル基、

炭素数 7 ～ 12 のベンジロキシアルキル基、

炭素数 8 ～ 12 のフェニルカルボニルアルキル基、又は、

炭素数 14 ～ 20 のジフェニルメチルオキシアルキル基

である。

[0045] 式 (A) 中、 X^+ は、アンモニウムカチオン（即ち、 N^+ ）又はホスホニウ

ムカチオン（即ち、 P^+ ）を表す。

捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、式（A）中の X^+ として、好ましくはアンモニウムカチオンである。

[0046] 式（A）中、 Y^- は、対アニオンを表す。

Y^- で表される対アニオンとしては；

Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲン化物イオン；

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基及び複素環基から選ばれる置換基を有する有機スルホン酸アニオン；

PF_6^- ；

BF_4^- ；

等が挙げられる。

Y^- で表される対アニオンとしては、前処理液への溶解性の観点から、

Cl^- 、 Br^- 、又は、アルキル基を有するスルホン酸アニオンが好ましく、

Cl^- 又は Br^- が更に好ましく、

Cl^- が更に好ましい。

[0047] 式（B）中、 $R^{B1} \sim R^{B6}$ で表される基の各々は、式（A）中の、 $R^{A1} \sim R^{A4}$ で表される基の各々と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0048] 式（B）中、 $R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基である。これにより、特定オニウム塩化合物と、インク中の染料と、の相互作用が強くなり、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性が向上する。

$R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも1つである「エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基」の好ましい態様は、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも1つである「エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基

を含んでもよい炭化水素基」の好ましい態様と同様である。

[0049] また、 $R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも1つは、芳香環を含み、かつ、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基であることが好ましい。これにより、特定オニウム塩化合物と、インク中の染料と、の相互作用がより強くなり、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性がより向上する。

$R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも1つであり得る「芳香環を含み、かつ、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基」の好ましい態様は、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも1つであり得る「芳香環を含み、かつ、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基」の好ましい態様と同様である。

[0050] $R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも2つは、結合して環を形成してもよい。

環を形成する場合の好ましい態様は、

$R^{B1} \sim R^{B3}$ のうちの少なくとも2つが結合して環を形成している態様、

$R^{B4} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも2つが結合して環を形成している態様、

$R^{B1} \sim R^{B3}$ のうちの1つと、 $R^{B4} \sim R^{B6}$ のうちの1つと、が結合して環を形成している態様、及び、

$R^{B1} \sim R^{B3}$ のうちの2つと、 $R^{B4} \sim R^{B6}$ のうちの2つと、がそれぞれ結合して環を形成している態様である。

[0051] 式(B)中、2つの X^+ は、同一であっても異なってもよい。

式(B)中、2つの X^+ の各々は、式(A)中の X^+ と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0052] 式(B)中、2つの Y^- は、同一であっても異なってもよい。

式(B)中、2つの Y^- の各々は、式(A)中の Y^- と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0053] 式(B)中、Lは、2価の連結基を表す。

Lで表される2価の連結基としては、

非金属原子から構成される２価の有機基が好ましく、

１個から６０個までの炭素原子、０個から１０個までの窒素原子、０個から５０個までの酸素原子、１個から１００個までの水素原子、及び０個から２０個までの硫黄原子から構成される２価の有機基が好ましい。

[0054] L で表される２価の連結基として、更に好ましくは、

アルキレン基、

エーテル基（即ち、エーテル結合（ $-O-$ ））、

エステル基（即ち、エステル結合（ $-C(=O)O-$ ））、

チオエーテル基（即ち、チオエーテル結合（ $-S-$ ））、

スルホニル基、

カルボニル基、

イミノ基（即ち、 $-NR-$ 基； R は、水素原子若しくはアルキル基を表す）

、

フェニレン基、

ナフチレン基、及び、

アントラセニレン基からなる群 L １から選択される１種である２価の連結基；又は；

上記群 L １から選択される２種以上が結合してなる２価の連結基である。

[0055] L で表される２価の連結基の炭素数としては特に制限はない。

例えば、 L が、エーテル基、チオエーテル基、無置換のイミノ基等である場合、 L で表される２価の連結基の炭素数は、０である。

捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、 L で表される２価の連結基の炭素数は、１０以下が好ましく、６以下がより好ましく、４以下が更に好ましい。

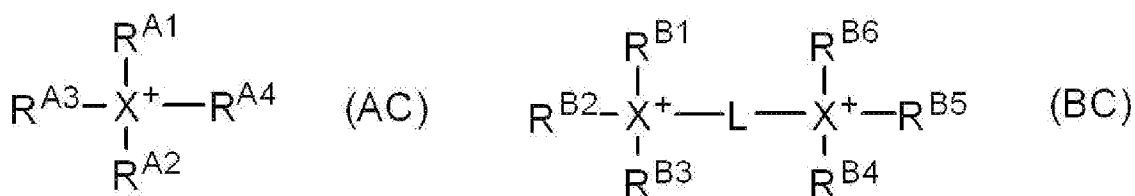
[0056] 特定オニウム塩化合物（即ち、式（ A ）又は式（ B ）で表されるオニウム塩化合物）中のカチオン構造は、分子量が１０００以下であることが好ましく、分子量が７００以下であることがより好ましく、分子量が４００以下で

あることが更に好ましい。

これにより、特定オニウム塩化合物の運動性がより高められ、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性がより向上する。

[0057] ここで、特定オニウム塩化合物（即ち、式（A）又は式（B）で表されるオニウム塩化合物）中のカチオン構造は、それぞれ、下記カチオン構造（A C）及び下記カチオン構造（B C）である。

[0058] [化6]



[0059] カチオン構造（A C）及び下記カチオン構造（B C）中の符号の意味は、式（A）及び式（B）中の符号の意味と同様である。

[0060] 特定オニウム塩化合物中のカチオン構造は、 $C \log P$ が -3 以上 6 以下であることが好ましい。

特定オニウム塩化合物中のカチオン構造の $C \log P$ は、より好ましくは -2 以上 5 以下であり、更に好ましくは -1 以上 5 以下である。

$C \log P$ が 6 以下である場合には、捺染物の光学濃度がより向上する。

$C \log P$ が -3 以上である場合には、捺染物の耐洗濯性がより向上する。

[0061] ここで、「 $C \log P$ 」とは、化合物の疎水性を表すパラメータである。

$C \log P$ が高いほど、化合物の疎水性が高いことを示す。

$C \log P$ は、1-オクタノール及び水への分配係数 P の常用対数 $\log P$ を計算によって求めた値である。 $C \log P$ の計算に用いる方法及びソフトウェアについては、それぞれ、公知の方法及びソフトウェアを用いることができる。

本開示における $C \log P$ は、Cambridge soft社のChemBioDraw Ultra 12.0に組み込まれた $C \log P$ プログラムによって得られた値を意味する。

[0062] 特定オニウム塩化合物（即ち、式（A）又は式（B）で表されるオニウム

塩化合物)としては、形成される捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、式(B)で表されるオニウム塩化合物が特に好ましい。

[0063] 特定オニウム塩化合物(即ち、式(A)又は式(B)で表されるオニウム塩化合物)の具体例は、後述の[実施例]で示す化合物O-1~O-28である。但し、特定オニウム塩化合物は、これらの具体例には限定されない。

[0064] 特定オニウム塩化合物の含有量は、捺染用前処理液の全量に対し、2質量%~25質量%であることが好ましく、5質量%~20質量%であることがより好ましく、5質量%~15質量%であることが更に好ましい。

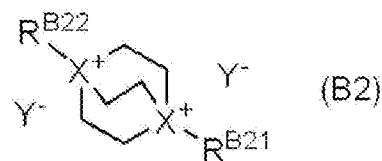
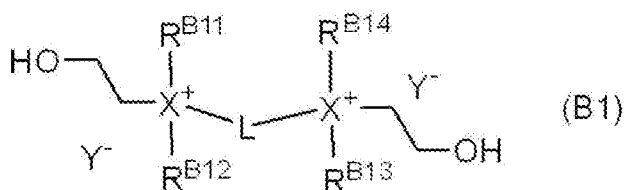
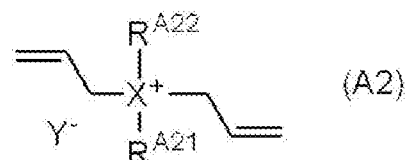
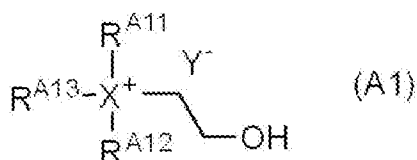
捺染用前処理液の全量に対する特定オニウム塩化合物の含有量が2質量%以上である場合には、形成される捺染物の耐洗濯性がより向上する。

捺染用前処理液の全量に対する特定オニウム塩化合物の含有量が25質量%以下である場合には、形成される捺染物の風合いがより向上する。

[0065] <特定オニウム塩化合物の具体的態様>

上述した特定オニウム塩化合物(即ち、式(A)又は式(B)で表されるオニウム塩化合物)の更に具体的な態様として、下記式(A1)、下記式(A2)、下記式(B1)、又は下記式(B2)で表されるオニウム塩化合物が挙げられる。

[0066] [化7]



[0067] 式(A1)中、

$R^{A11} \sim R^{A13}$ は、それぞれ独立に、芳香環、複素環、エーテル結合、エステ

ル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、

$R^{A11} \sim R^{A13}$ のうちの少なくとも2つは、結合して環を形成してもよく、

X^+ は、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

Y^- は、対アニオンを表す。

式(A2)中、

R^{A21} は、炭素数1～4のアルキル基、又は、アリール基を表し、

R^{A22} は、炭素数8～18のアルキル基を表し、

X^+ は、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

Y^- は、対アニオンを表す。

式(B1)中、

$R^{B11} \sim R^{B14}$ は、それぞれ独立に、芳香環、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、

R^{B11} 及び R^{B12} は、互いに結合して環を形成してもよく、

R^{B13} 及び R^{B14} は、互いに結合して環を形成してもよく、

L は、炭素数4～18のアルキル基、アリーレン基、又は、アリーレン基と炭素数4～18のアルキル基とが結合してなる2価の連結基を表し、

2つの X^+ は、それぞれ独立に、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

2つの Y^- は、それぞれ独立に、対アニオンを表す。

式(B2)中、

R^{B21} 及び R^{B22} は、それぞれ独立に、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、

R^{B21} 及び R^{B22} のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基であり、

2つの X^+ は、それぞれ独立に、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチ

オンを表し、

2つのY⁻は、それぞれ独立に、対アニオンを表す。

[0068] 式(A1)で表されるオニウム塩化合物は、式(A)で表されるオニウム塩化合物におけるR^{A1}~R^{A4}のうちの1つを、ヒドロキシエチル基に限定した化合物である。

従って、式(A1)で表されるオニウム塩化合物の好ましい態様(例えば、各基の好ましい態様、好ましい分子量、好ましいClogP等)としては、式(A)で表されるオニウム塩化合物の好ましい態様を適用できる。

[0069] 式(A2)で表されるオニウム塩化合物は、式(A)で表されるオニウム塩化合物におけるR^{A1}~R^{A4}のうちの2つを、アリル基に限定した化合物である。

従って、式(A2)で表されるオニウム塩化合物の好ましい態様(例えば、各基の好ましい態様、好ましい分子量、好ましいClogP等)としては、式(A)で表されるオニウム塩化合物の好ましい態様を適用できる。

[0070] 式(B1)で表されるオニウム塩化合物は、式(B)で表されるオニウム塩化合物において、R^{B1}~R^{B3}のうちの1つをヒドロキシエチル基に限定し、かつ、R^{B4}~R^{B6}のうちの1つをヒドロキシエチル基に限定した化合物である。

従って、式(B1)で表されるオニウム塩化合物の好ましい態様(例えば、各基の好ましい態様、好ましい分子量、好ましいClogP等)としては、式(B)で表されるオニウム塩化合物の好ましい態様を適用できる。

[0071] 式(B2)で表されるオニウム塩化合物は、式(B)で表されるオニウム塩化合物において、

R^{B1}~R^{B3}のうちの2つをメチル基に限定し、

R^{B4}~R^{B6}のうちの2つをメチル基に限定し、

R^{B1}~R^{B3}のうちの2つであるメチル基とR^{B4}~R^{B6}のうちの2つであるメチル基とがそれぞれ結合して環を形成する態様に限定し、

Lをエチレン基に限定した化合物である。

従って、式（B 2）で表されるオニウム塩化合物の好ましい態様（例えば、各基の好ましい態様、好ましい分子量、好ましいC l o g P等）としては、式（B）で表されるオニウム塩化合物の好ましい態様を適用できる。

[0072] <水性有機溶剤>

本開示の前処理液は、水性有機溶剤を少なくとも1種含有してもよい。

ここで、水性有機溶剤における「水性」とは、25℃の蒸留水100g対する溶解量が1g超であることを意味する。

水性有機溶剤における上記溶解量は、好ましくは5g以上であり、より好ましくは10g以上であり、更に好ましくは20g以上である。

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、ポリアルキレングリコール系溶剤、ポリアルキレングリコールアルキルエーテル系溶剤、等が挙げられ、アルコール系溶剤又はアミド系溶剤が好ましい。

[0073] 水性有機溶剤としては、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、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ブチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオグルコール、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、ポリエチレングリコール（例えば、分子量400~800）、ヒドロキシエチルピロリドン、ヒドロキシプロピルピロリドン、バレロラクタム、カプロラクタム、ヘプタラクタム、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（分子量400）、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（分子量550）、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（分子量500）、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリブ

ロピレングリコール（分子量400）、ポリプロピレングリコール（分子量600）、ポリプロピレングリコール（分子量700）、等が挙げられる。

[0074] 水性有機溶剤は、

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、2-メチルー1,3-プロパンジオール、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、及びエチレングリコールモノブチルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、

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、2-メチルー1,3-プロパンジオール、グリセリン、2-ピロリドン、及びエチレングリコールモノブチルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、

エチレングリコール、グリセリン、2-メチルー1,3-プロパンジオール、2-ピロリドン、及びテトラエチレングリコールからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが更に好ましい。

[0075] 前処理液が水性有機溶剤を含有する場合、前処理液中の水性有機溶剤の含有量は、前処理液の全量に対し、好ましくは1質量%～50質量%であり、より好ましくは2質量%～30質量%であり、更に好ましくは3質量%～20質量%であり、更に好ましくは5質量%～15質量%である。

[0076] <界面活性剤>

本開示の前処理液は、界面活性剤を少なくとも1種含有してもよい。

界面活性剤としては、特に制限はなく、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤等の公知の界面活性剤を用いることができる。

本開示の前処理液が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、前処理液の全量に対し、0.05質量%～2.0質量%であることが好まし

く、0.1質量%～2.0質量%であることがより好ましい。

[0077] <その他の凝集剤>

上述した特定オニウム塩化合物は、インク中の染料を凝集させる凝集剤として機能する。

本開示の前処理液は、上述した特定オニウム塩化合物以外のその他の凝集剤を少なくとも1種含有してもよい。

その他の凝集剤としては、多価金属塩、カチオン性化合物等が挙げられる。

[0078] ー多価金属塩ー

多価金属塩は、2価以上の金属イオンと、アニオンと、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。

[0079] ーカチオン性化合物ー

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、炭素数6～30のアルキルカルボニルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

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。尚、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。

[0080] <その他の成分>

本開示の前処理液は、上記成分以外のその他の成分を含有していてもよい。

その他の成分としては、たとえば、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、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。

[0081] [捺染用インクセット]

本開示の捺染用インクセット（以下、単に「インクセット」ともいう）は、

前述した本開示の捺染用前処理液と、

水及び着色樹脂粒子を含有する捺染用インク（以下、「特定インク」ともいう）と、

を備える。

特定インク中の着色樹脂粒子は、油溶性染料と、親水性基を含むポリマーPと、を含有する。

[0082] 本開示のインクセットは、前述した本開示の捺染用前処理液を備える。

このため、本開示のインクセットによれば、光学濃度、耐洗濯性、及び風合いに優れた捺染物を得ることができる。

[0083] 特に、本開示のインクセットでは、特定インクが用いられることで、前述した本開示の捺染用前処理液の効果が一層効果的に発揮される。

この理由は、以下のように推測される。

特定インク中の着色樹脂粒子に含有されるポリマーPは、布帛に付与される前の特定インクにおいては、ポリマーPに含まれる親水性基の作用により、着色樹脂粒子の分散安定性（即ち、油溶性染料の分散安定性）に寄与して

いると考えられる。

本開示の前処理液によって前処理液が施された布帛に対し、特定インクを付与し、次いで熱処理を施した場合には、特定インク中の着色樹脂粒子が解れ、布帛の表層部分において、特定オニウム塩化合物の作用によって油性染料が凝集し、かつ、ポリマーPにより、凝集した油性染料を含むポリマー被膜が形成され则认为られる。これにより、布帛の表層部分に、定着性に優れた画像が形成され则认为られる。

本開示のインクセットを用いた場合には、このようにして、光学濃度、耐洗濯性、及び風合いに優れた捺染物が得られると认为られる。

[0084] 本開示のインクセットは、本開示の捺染用前処理液と特定インクとの組み合わせを備えていれよい。

本開示のインクセットは、特定インクを、1種のみ備えていてもよいし、2種以上備えていてもよい。特定インクとしては、ブラックインク、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク等が挙げられる。本開示のインクセットは、特定インクとしてのブラックインクを含むことが好ましい。

また、本開示のインクセットは、本開示の捺染用前処理液を、1種のみ備えていてもよいし、2種以上備えていてもよい。

また、本開示のインクセットは、本開示の捺染用前処理液及び特定インク以外の液体（例えば、特定インク以外のインク）を備えていてもよい。

[0085] 本開示の捺染用前処理液については前述したとおりである。

以下、本開示のインクセットにおける特定インクについて説明する。

[0086] 特定インクとして、精細な画像を形成できる点で、好ましくはインクジェットインクである。特定インクがインクジェットインクである場合の捺染は、インクジェット捺染である。

但し、上記効果を得る観点からみると、必ずしもインクジェットインクには限定されない。特定インクは、グラビアインク等、インクジェットインク以外のインクであってもよい。

[0087] <水>

特定インクは、水を含有する。

特定インク中における水の含有量は、特定インクの全量に対し、例えば40質量%以上であり、好ましくは50質量%以上であり、更に好ましくは60質量%以上である。

水の含有量の上限は、特定インク中の固形分の量にもよるが、特定インクの全量に対し、例えば90質量%である。

[0088] <着色樹脂粒子>

特定インクは、着色樹脂粒子を少なくとも1種含有する。

着色樹脂粒子は、油溶性染料の少なくとも1種と、親水性基を含むポリマーPと、を含有する。

[0089] (ポリマーP)

ポリマーPは、親水性基を含むこと以外には特に制限はない。

[0090] -親水性基-

ポリマーPは、親水性基を少なくとも1種含む。

前述のとおり、ポリマーPにおける親水性基は、布帛に付与される前の特定インクにおいて、着色樹脂粒子の分散安定性に寄与する。

[0091] 親水性基としては、アニオン性基又はノニオン性基が好ましく、分散安定性向上の効果に優れる点から、アニオン性基が好ましい。

例えば、同じ分子量のアニオン性基とノニオン性基とを比較した場合、アニオン性基の方が、分散安定性向上の効果に優れる。即ち、アニオン性基（特に好ましくは、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも1種）は、その分子量が小さい場合においても、分散安定性向上の効果を十分に発揮し得る。

[0092] ノニオン性基としては、ポリエーテル構造を有する基が挙げられ、ポリアルキレンオキシ基を含む1価の基が好ましい。

[0093] アニオン性基としては、中和されていてもよいし、中和されていなくてもよい。

中和されていないアニオン性基としては、カルボキシ基、スルホ基、硫酸

基、ホスホン酸基、リン酸基、等が挙げられる。

中和されているアニオン性基としては、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩、硫酸基の塩、ホスホン酸基の塩、リン酸基の塩、等が挙げられる。

[0094] 本開示において、中和されているアニオン性基とは、「塩」の形態（例えば、カルボキシ基の塩（例えば -COONa ））のアニオン性基を意味する。

中和は、例えば、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、有機アミン（例えば、トリエチルアミン等）を用いて行うことができる。

[0095] ポリマーPにおける親水性基としては、分散安定性の観点から、アニオン性基が好ましく、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、スルホ基、スルホ基の塩、硫酸基、硫酸基の塩、ホスホン酸基、ホスホン酸基の塩、リン酸基、及びリン酸基の塩からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも1種が更に好ましい。

上述した、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩、硫酸基の塩、ホスホン酸基の塩、及びリン酸基の塩における「塩」としては、アルカリ金属塩又は有機アミン塩が好ましく、アルカリ金属塩がより好ましい。

アルカリ金属塩におけるアルカリ金属としては、K又はNaが好ましい。

[0096] また、ポリマーPが親水性基としてアニオン性基（例えば、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも1種）を含む場合において、1gのポリマーP中に含まれるアニオン性基（例えば、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩）の総ミリモル数をポリマーPの酸価とした場合、ポリマーPの酸価は、分散安定性の観点から、 $0.10\text{ mmol/g} \sim 2.00\text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.30\text{ mmol/g} \sim 1.50\text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。

[0097] また、ポリマーPが親水性基としてアニオン性基を有する場合、ポリマー

Pにおけるアニオン性基の中和度は、50%～100%が好ましく、70%～90%がより好ましい。

ここで、中和度とは、ポリマーPにおける、「中和されていないアニオン性基（例えばカルボキシ基）の数と中和されているアニオン性基（例えばカルボキシ基の塩）の数との合計」に対する「中和されているアニオン性基の数」の比（即ち、比〔中和されているアニオン性基の数／（中和されていないアニオン性基の数＋中和されているアニオン性基の数）〕）を指す。

ポリマーPの中和度（%）は、中和滴定によって測定できる。

[0098] ーガラス転移温度（ T_g ）ー

ポリマーPのガラス転移温度（ T_g ）は、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、好ましくは60℃以下であり、より好ましくは50℃以下であり、更に好ましくは45℃以下であり、更に好ましくは40℃以下である。

ポリマーPの T_g の下限には特に制限はないが、 T_g の下限として、例えば、-50℃、-40℃等が挙げられる。

[0099] 本開示において、ポリマーPのガラス転移温度（ T_g ）は、示差走査熱量測定（DSC）を用いて測定された値を意味する。

ガラス転移温度の具体的な測定は、JIS K 7121（1987年）又はJIS K 6240（2011年）に記載の方法に順じて行う。

本開示におけるガラス転移温度は、補外ガラス転移開始温度（以下、 T_{ig} と称することがある）である。

ガラス転移温度の測定方法をより具体的に説明する。

ガラス転移温度を求める場合、予想されるガラス転移温度より約50℃低い温度にて装置が安定するまで保持した後、加熱速度：20℃／分で、ガラス転移が終了した温度よりも約30℃高い温度まで加熱し、示差熱分析（DTA）曲線又はDSC曲線を作成する。

補外ガラス転移開始温度（ T_{ig} ）、すなわち、本開示におけるガラス転移温度は、DTA曲線又はDSC曲線における低温側のベースラインを高温

側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になる点で引いた接線と、の交点の温度として求める。

[0100] ー重量平均分子量 (M_w) ー

ポリマー P の重量平均分子量 (M_w) は、着色樹脂粒子の分散安定性をより向上させる観点から、好ましくは 5000～50000 であり、より好ましくは 6000～40000 であり、更に好ましくは 8000～30000 であり、更に好ましくは 10000～30000 である。

[0101] 本開示において、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算で算出された値を意味する。

使用カラムとしては、例えば、TSK gel (登録商標) Super HZM-H、TSK gel (登録商標) Super HZ4000、及び TSK gel (登録商標) Super HZ200 (以上、東ソー社製) を用いる。

[0102] ーポリマー P の種類ー

ポリマー P の種類には特に制限はない。

ポリマー P としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカプロラクトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリイソプレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、等が挙げられる。

ここで、ウレタン樹脂とは、ウレタン結合、ウレア結合、及びチオウレタン結合からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む樹脂を意味する。

従って、ウレタン樹脂には、上記結合に加えて、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカプロラクトン鎖、ポリカーボネート鎖、ポリブタジエン鎖、ポリイソプレン鎖、ポリオレフィン鎖等が含まれていてもよい。

[0103] 捺染物の、光学濃度、耐洗濯性、及び風合いをより向上させる観点から、ポリマー P としては、ウレタン樹脂が好ましい。

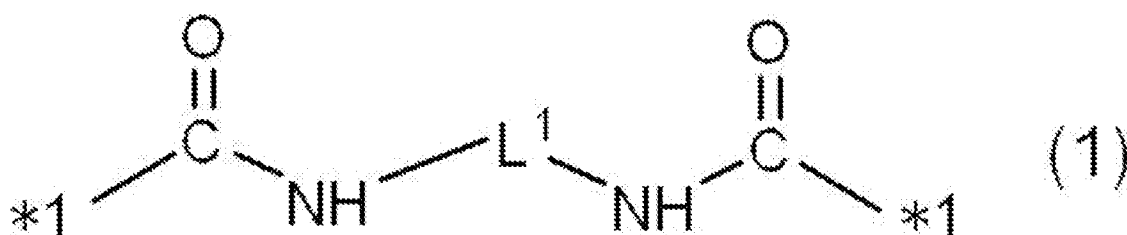
上記観点からみたより好ましい態様は、ポリマー P が、

下記式（１）で表される構造単位（以下、「単位（１）」ともいう）と、
 下記式（２）で表される構造単位（以下、「単位（２）」ともいう）と、
 を含む態様である。

[0104] 一式（１）で表される構造単位（単位（１））－

ポリマーＰが下記式（１）で表される構造単位（以下、「単位（１）」ともいう）含む場合、ポリマーＰは、単位（１）を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。

[0105] [化8]



[0106] 式（１）中、 L^1 は、炭化水素基を表し、２つの*１は、それぞれ、結合位置を表す。

単位（１）は、少なくとも式（２）で表される構造単位（以下、「単位（２）」ともいう）と結合していることが好ましい。

[0107] L^1 で表される炭化水素基としては特に制限はない。

L^1 で表される炭化水素基は、直鎖の炭化水素基であってもよいし、分岐を有する炭化水素基であってもよいし、芳香環を含む炭化水素基であってもよいし、脂環式構造を含む炭化水素基であってもよい。

L^1 で表される炭化水素基としては、例えば、
 分岐構造及び／又は脂環式構造を含んでもよいアルキレン基、分岐構造及び／又は脂環式構造を含んでもよいアルキレン基、分岐構造及び／又は脂環式構造を含んでもよいアルケニレン基、並びに、アリーレン基からなる群Ｐ１から選択される１種である２価の炭化水素基；
 上記群Ｐ１から選択される２種以上が結合してなる２価の炭化水素基；
 等が挙げられる。

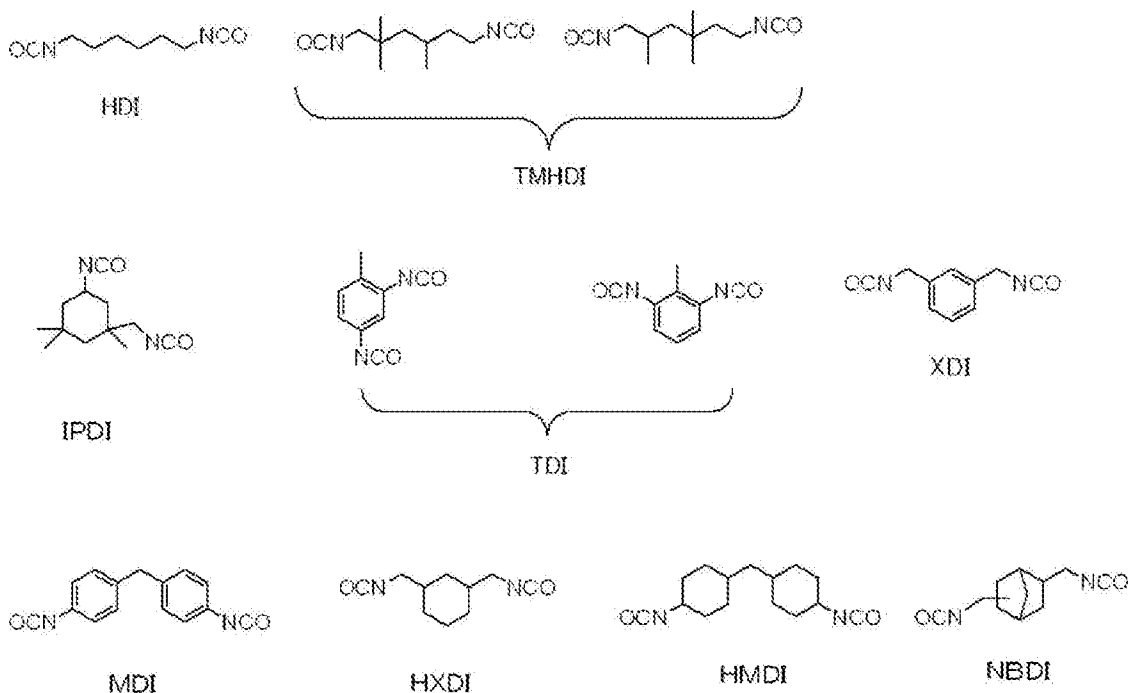
[0108] L^1 で表される炭化水素基の炭素数は、好ましくは1～20であり、より好ましくは3～20であり、更に好ましくは4～12である。

[0109] 単位(1)を形成するための化合物(以下、「単位(1)形成用化合物」ともいう)としては、単位(1)における2つの「 $-NH(C=O)-*1$ 」の部位の各々を、イソシアネート基($-NCO$ 基)に置き換えた構造を有するジイソシアネート化合物が挙げられる。

単位(1)形成用化合物の具体例を以下に示す。

但し、単位(1)形成用化合物は、以下の具体例には限定されない。

[0110] [化9]

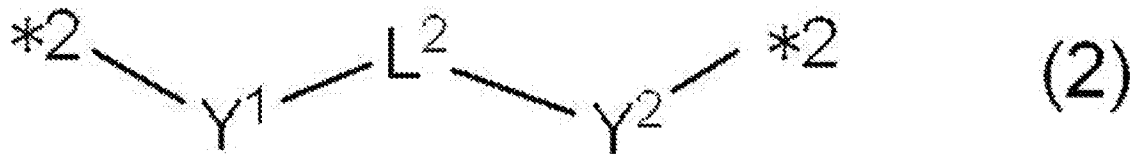


[0111] また、2官能のイソシアネート化合物としては、上記具体例から誘導される2官能のイソシアネート化合物も使用することができる。例えば、デュラネート(登録商標)D101、D201、A101(旭化成株式会社製)などが挙げられる。

[0112] 一式(2)で表される構造単位—

ポリマーPが下記式(2)で表される構造単位(以下、「単位(2)」ともいう)含む場合、ポリマーPは、単位(2)を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

[0113] [化10]



[0114] 式(2)中、

L^2 は、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数2～50の炭化水素基、又は、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカプロラクトン鎖、ポリカーボネート鎖、ポリブタジエン鎖、ポリイソプレン鎖、若しくはポリオレフィン鎖からなる数平均分子量500以上のポリマー鎖を表し、

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR_z-$ を表し、 R_z は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表し、2つの $*2$ は、それぞれ、結合位置を表す。

[0115] ここで、「酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数2～50の炭化水素基」の概念に含まれる、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含む炭素数2～50の炭化水素基とは、炭素原子及び水素原子のみからなる炭化水素基中の少なくとも1つの炭素原子を、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子で置き換えた構造を有する有機基であって、炭素数が2～50である基を意味する。

L^2 で表される、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数2～50の炭化水素基（以下、単に「 L^2 で表される炭化水素基」ともいう）としては、無置換の又は置換基を有するアルキレン基が好ましい。

置換基を有するアルキレン基における置換基としては、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、等が挙げられる。

[0116] 単位(2)は、少なくとも単位(1)と結合していることが好ましい。

[0117] 式(2)中、 L^2 で表される炭化水素基の炭素数は、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、好ましくは4～50であり、より好ま

しくは6～40である。

[0118] L^2 で表される炭化水素基は、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、

好ましくは、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい、分岐構造を有する炭素数4～25の鎖状炭化水素基であり、

より好ましくは、炭素数6～25の無置換の分岐アルキレン基、炭素数6～25のアルコキシ化分岐アルキレン基（即ち、アルコキシ基によって置換された分岐アルキレン基）、又は、炭素数6～25のアルキルカルボニルオキシ化分岐アルキレン基（即ち、アルキルカルボニルオキシ基によって置換された分岐アルキレン基）である。

炭素数6～25のアルコキシ化分岐アルキレン基におけるアルコキシ基の炭素数は、好ましくは1～23であり、より好ましくは4～22である。

炭素数6～25のアルキルカルボニルオキシ化分岐アルキレン基におけるアルキルカルボニルオキシ基の炭素数は、好ましくは2～23であり、より好ましくは6～22である。

[0119] L^2 で表される炭化水素基は、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、置換基Aによって置換された炭素数2以上のアルキレン基であることも好ましい。

置換基Aは、炭素数2以上の直鎖アルキル基、炭素数3以上の分岐アルキル基、炭素数2以上の直鎖アルコキシ基、炭素数3以上の分岐アルコキシ基、炭素数2以上の直鎖アルコキシアルキル基、及び炭素数3以上の分岐アルコキシアルキル基からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0120] L^2 で表されるポリマー鎖の数平均分子量 (M_n) は、500以上である。

L^2 で表されるポリマー鎖の M_n は、500～50000であることが好ましく、1000～40000であることがより好ましく、1000～30000であることが更に好ましく、1000～10000であることが更に好ましく、1000～5000であることが更に好ましい。

[0121] L^2 で表されるポリマー鎖は、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカプロラクトン鎖、ポリカーボネート鎖、ポリブタジエン鎖、ポリイソプレン鎖、又はポリオレフィン鎖からなる。

ポリエーテル鎖としては、ポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖、ポリブチレングリコール鎖等が挙げられる。

ポリエステル鎖としては、後述する化合物(2-17) PEsから両末端のヒドロキシ基を除いた残基が挙げられる。

ポリカプロラクトン鎖としては、後述する化合物(2-19) PCLから両末端のヒドロキシ基を除いた残基が挙げられる。

ポリカーボネート鎖としては、後述する化合物(2-18) PCから両末端のヒドロキシ基を除いた残基が挙げられる。

[0122] L^2 としては、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、ポリカーボネート鎖又はポリエーテル鎖からなる数平均分子量500以上のポリマー鎖が好ましい。

ポリカーボネート鎖は、炭素数2～12（好ましくは3～8、より好ましくは3～6）のアルキレン基を含むことが好ましく、後述する化合物(2-18) PCから両末端のヒドロキシ基を除いた残基であることが更に好ましい。

ポリエーテル鎖は、ポリエチレングリコール鎖又はポリプロピレングリコール鎖であることが好ましい。

[0123] 式(2)中、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-N(R_z)-$ を表し、 R_z は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。

R_z としては、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基、又はエチル基が更に好ましく、水素原子が更に好ましい。

Y^1 及び Y^2 の各々としては、 $-O-$ 又は $-S-$ が好ましく、 $-O-$ がより好ましい。

[0124] 単位(2)を形成するための化合物（以下、「単位(2)形成用化合物」

ともいう)としては、

単位(2)における「*2-Y¹-」及び「-Y²-*2」を、それぞれ、ヒドロキシ基、チオール基、又はアミノ基に置き換えた構造を有する化合物(例えば、ジオール化合物、ジチオール化合物、ジアミン化合物等)が好ましく、

単位(2)における「*2-Y¹-」及び「-Y²-*2」を、それぞれ、ヒドロキシ基に置き換えた構造を有するジオール化合物が更に好ましい。

[0125] L²がポリマー鎖である単位(2)を形成するための単位(2)形成用化合物であって、ジオール化合物である場合の単位(2)形成用化合物は、ポリマージオールである。

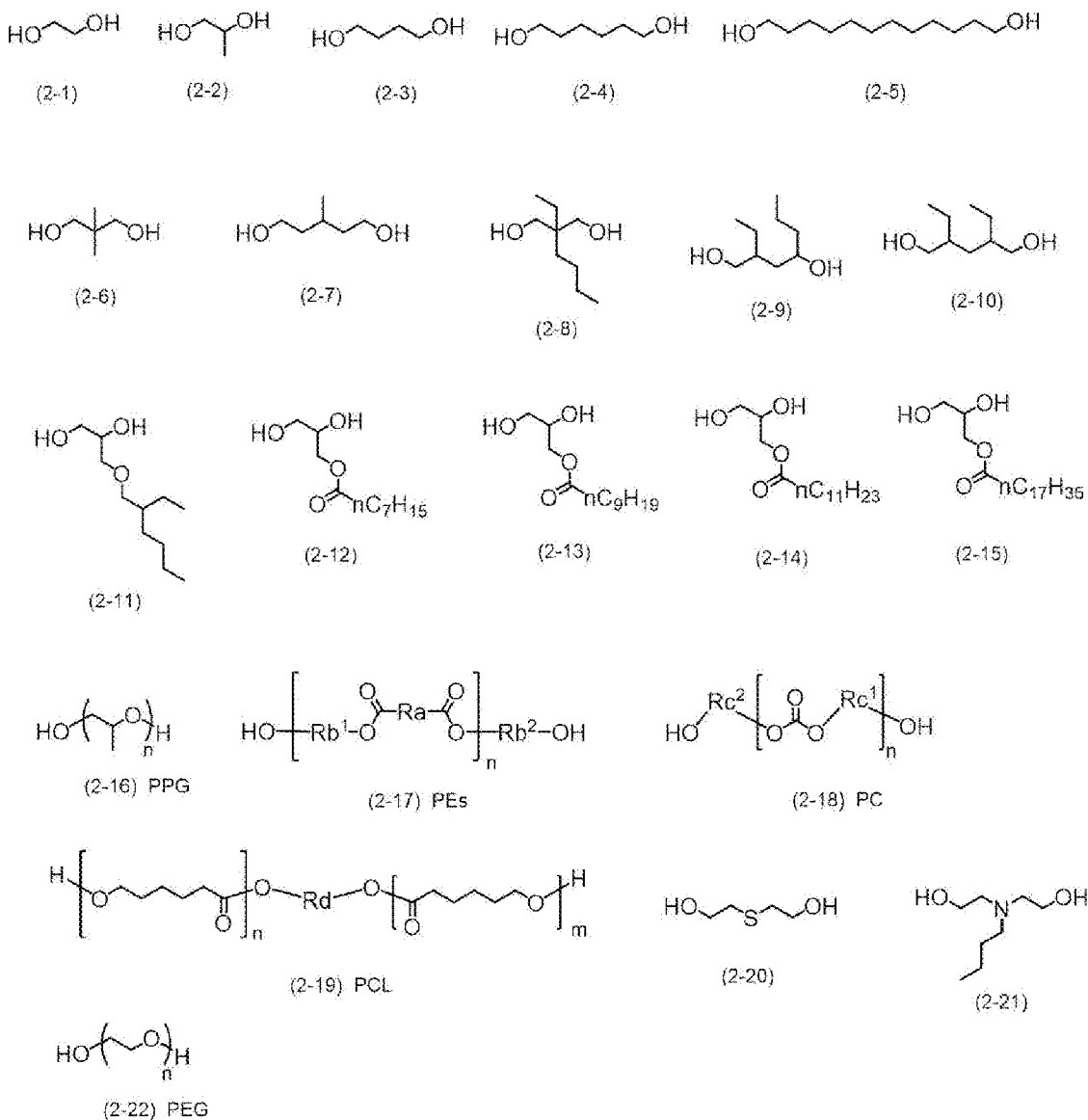
ポリマージオールとして、より具体的には、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、ポリブタジエンジオール、ポリイソプレンジオール、又はポリオレフィンジオールである。

[0126] 以下、単位(2)形成用化合物の具体例を以下に示す。

但し、単位(2)形成用化合物は、以下の具体例には限定されない。

[0127]

[化11]



[0128] 化合物(2-12)～(2-15)中、 nC_7H_{15} 、 nC_9H_{19} 、 $nC_{11}H_{23}$ 、及び $nC_{17}H_{35}$ は、それぞれ、ノルマルヘプチル基、ノルマルノニル基、ノルマルウンデシル基、ノルマルヘプタデシル基を表す。

化合物(2-16) PPGは、ポリエーテルジオールの一例であるポリプロピレングリコールであり、 n は、繰り返し数である。

化合物(2-17) PEsは、ポリエステルジオールであり、 n は、繰り返し数であり、 Ra 、 Rb^1 、及び Rb^2 は、それぞれ独立に、炭素数2～25の2価の炭化水素基である。化合物(2-17) PEs中の n 個の Ra は、同一であっても異なってもよい。化合物(2-17) PEs中の n 個

の R_{b^1} は、同一であっても異なってもよい。

化合物 (2-18) PC は、ポリカーボネートジオールであり、 n は、繰り返し数であり、 R_{c^1} 及び R_{c^2} は、それぞれ独立に、炭素数 2~12 (好ましくは 3~8、より好ましくは 3~6) のアルキレン基である。化合物 (2-18) PC 中の n 個の R_{c^1} は、同一であっても異なってもよい。

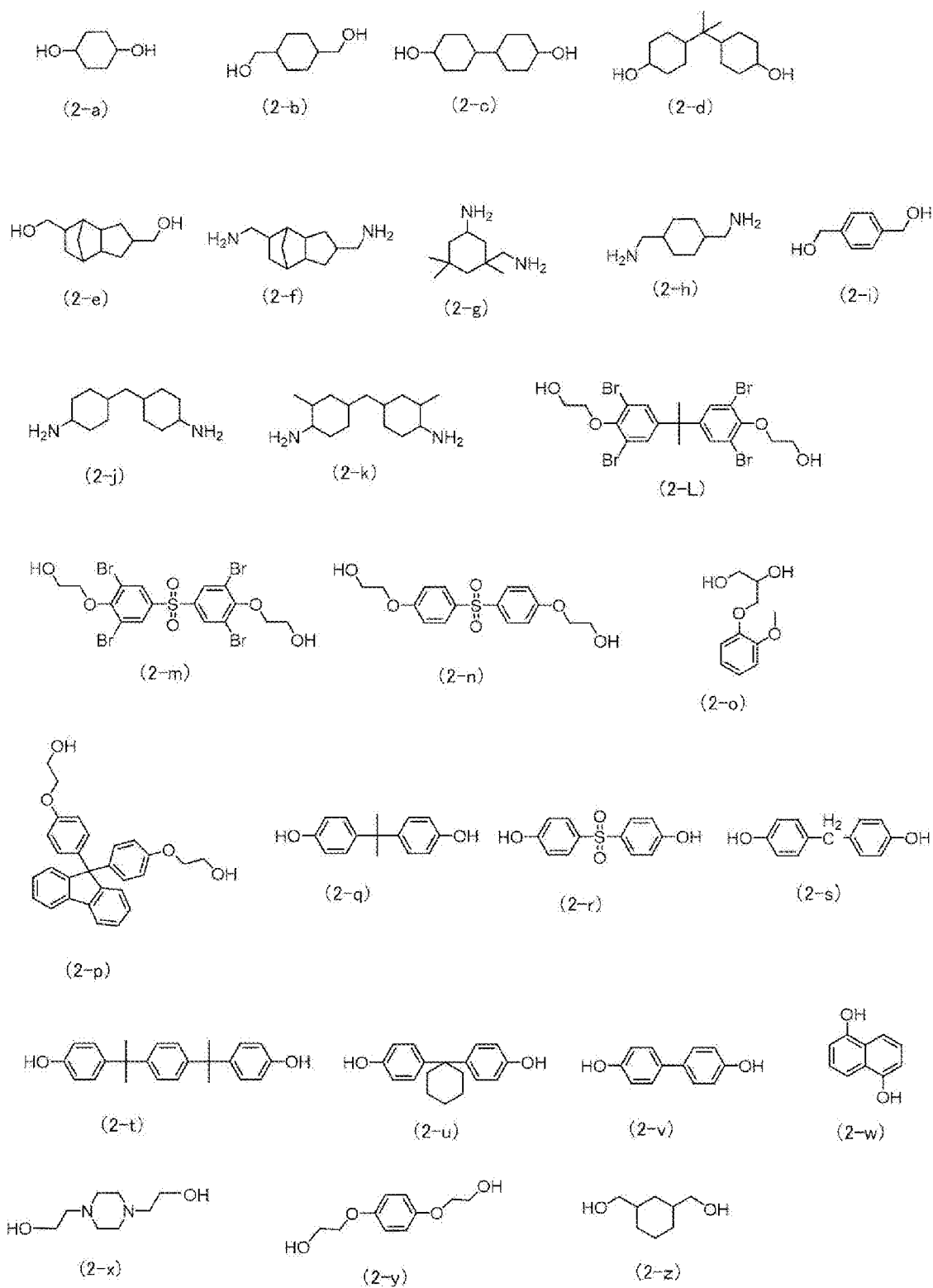
化合物 (2-19) PCL は、ポリカプロラクトンジオールであり、 n 及び m は、それぞれ繰り返し数であり、 R_d は、炭素数 2~25 のアルキレン基である。

化合物 (2-22) PEG は、ポリエーテルジオールの一例であるポリエチレングリコールであり、 n は、繰り返し数である。

[0129] 単位 (2) 形成用化合物としては、上述した化合物以外にも、以下の化合物も挙げられる。

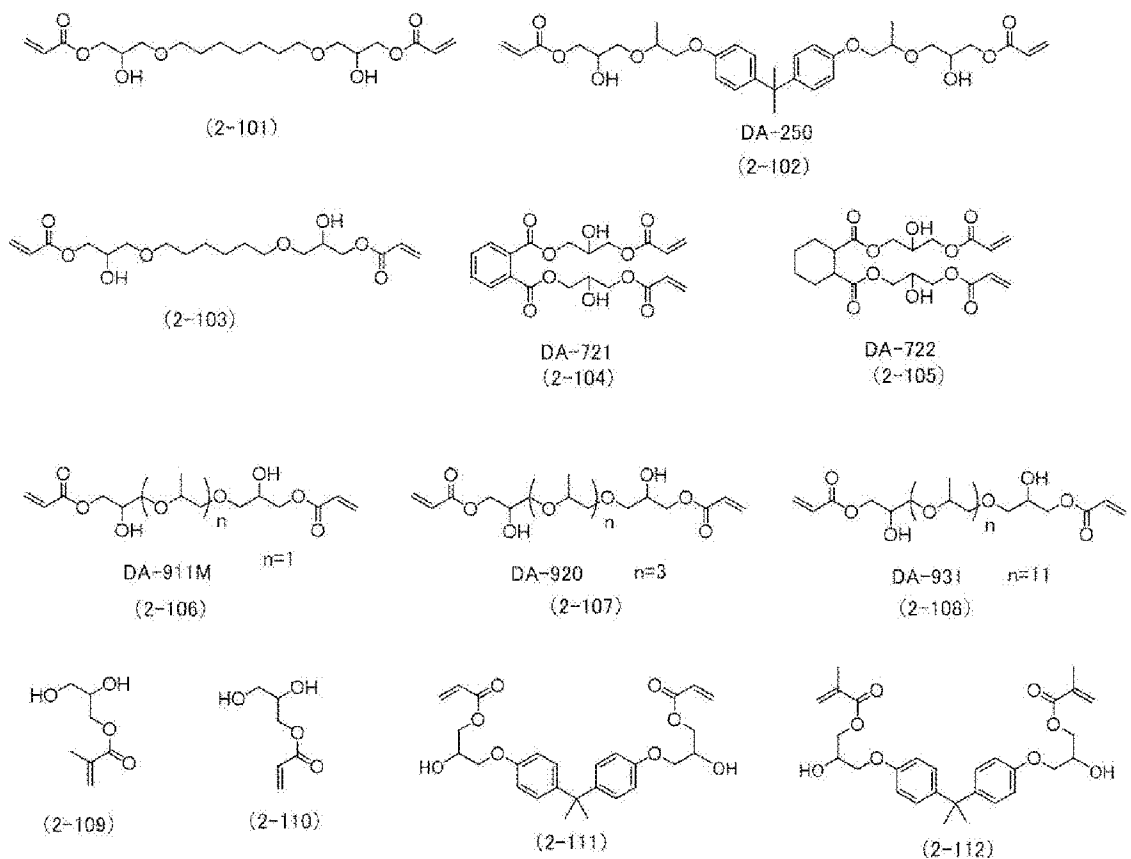
[0130]

[化12]



[0131]

[化13]



[0132] 単位（２）形成用化合物としては、上述した化合物以外にも、ポリブタジエンジオール（以下、「PBD」ともいう）、ポリイソプレンジオール（以下、「PIP」ともいう）、ポリオレフィンジオール、等も挙げられる。

[0133] 単位（２）形成用化合物としてのポリマージオールとしては、市販品を用いてもよい。

ポリマージオールの市販品については、後述する実施例を参照できる。

また、ポリマージオールの市販品については、国際公開第2016/152254号の段落0111を参照してもよい。

[0134] 捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、ポリマーP中における単位（１）及び単位（２）の総含有量は、ポリマーPの全量に対し、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、更に好ましくは80質量%以上である。

[0135] ポリマーP中において、単位（１）に対する単位（２）のモル比（以下、

「モル比〔単位（２）／単位（１）〕」ともいう）は、好ましくは０．２０以上１．００未満であり、より好ましくは０．３０以上０．９０以下であり、更に好ましくは０．５０以上０．９０以下である。

[0136] ー親水性基を有する構造単位ー

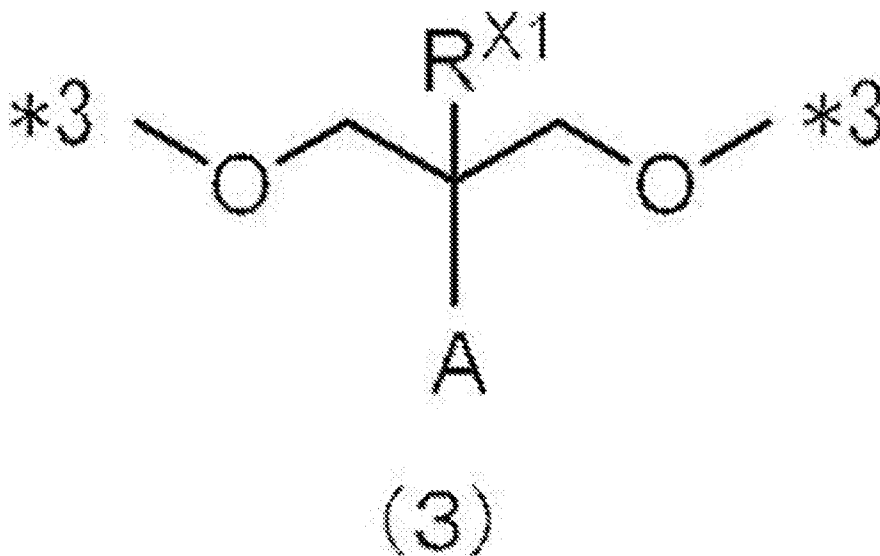
ポリマーＰは、親水性基を有する構造単位を少なくとも１種含むことが好ましい。

親水性基の具体例及び好ましい態様は前述のとおりである。

親水性基を有する構造単位は、好ましくは、後述する親水性基導入用化合物を原料として形成される。

親水性基を有する構造単位として、特に好ましくは、アニオン基を有する構造単位である、下記式（３）で表される構造単位（以下、「単位（３）」ともいう）である。

[0137] [化14]



[0138] 式（３）中、 R^{X1} は、水素原子又は炭素数１～１０のアルキル基を表し、 A は、アニオン性基を表し、２つの*３は、それぞれ、結合位置を表す。

[0139] 単位（３）は、少なくとも単位（１）と結合することが好ましい。

[0140] A で表されるアニオン性基の例としては、前述のアニオン性の例と同様である。

A で表されるアニオン性基としては、カルボキシ基又はカルボキシ基の塩

が好ましい。

ポリマーPは、Aがカルボキシ基である態様の単位(3)と、Aがカルボキシ基の塩である態様の単位(3)と、を含んでいてもよい。

[0141] ポリマーPの全量に対する親水性基を有する構造単位(例えば単位(3))の含有量は、好ましくは3質量%~30質量%であり、より好ましくは5質量%~20質量%である。

ポリマーPの全量に対するアニオン性基を有する構造単位の含有量は、ポリマーPの酸価(mmol/g)を考慮して調整してもよい。

[0142] ー親水性基導入用化合物ー

ポリマーPへの親水性基の導入は、親水性基導入用化合物を用いて行うことができる。

親水性基導入用化合物のうち、アニオン性基導入用化合物としては、単位(3)における2つの*3に、それぞれ、水素原子が結合した化合物； α -アミノ酸(具体的には、リシン、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン)等のアミノ酸；
等が挙げられる。

単位(3)における2つの*3に、それぞれ、水素原子が結合した化合物としては、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(DMBA)等が挙げられる。

[0143] アニオン性基導入用化合物は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機塩基；トリエチルアミンなどの有機塩基；等を用い、アニオン性基の少なくとも一部を中和して用いてもよい。

また、アニオン性基の中和は、ポリマーPの形成過程(例えば着色樹脂粒子の形成過程)で行ってもよい(後述の実施例参照)。

[0144] 親水性基導入用化合物のうち、ノニオン性基導入用化合物としては、ポリ

エーテル構造を有する化合物が好ましく、ポリオキシアルキレン基を有する化合物がより好ましい。

[0145] ポリマーPは、上述した構造単位以外のその他の構造単位を含んでいてもよい。

但し、ポリマーPが親水性基を有する構造単位を含む場合、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性、並びに、着色樹脂粒子の分散安定性の観点から、単位（１）、単位（２）、及び親水性基を有する構造単位の総含有量は、ポリマーPの全量に対し、８０質量％以上であることが好ましい。

[0146] ーポリマーPの好ましい態様ー

ポリマーPは、

単位（１）形成用化合物（好ましくは、単位（１）における２つの「－NH（C＝O）－＊１」の部位の各々を、イソシアネート基（－NCO基）に置き換えた構造を有するジイソシアネート化合物）と、

単位（２）形成用化合物（好ましくは、単位（２）における「＊２－Y¹－」及び「－Y²－＊２」を、それぞれ、ヒドロキシ基、チオール基、又はアミノ基に置き換えた構造を有する化合物）と、

親水性基導入用化合物（好ましくは、単位（３）における２つの＊３に、それぞれ、水素原子が結合した化合物）と、
の反応生成物の構造を含むことが好ましい。

[0147] また、ポリマーPは、ウレタン結合を含むことが好ましい。

ウレタン結合の例としては、単位（１）と、Y¹及びY²の各々が－O－である態様の単位（２）と、が結合することによって形成されたウレタン結合、単位（１）と単位（３）とが結合することによって形成されたウレタン結合、等が挙げられる。

[0148] ポリマーPの主鎖の末端の構造には特に制限はないが、ポリマーPの主鎖の末端基として、好ましくは、炭素数１～２０（より好ましくは１～１０、更に好ましくは１～６）のアルキル基である。

末端である炭素数１～２０（より好ましくは１～１０、更に好ましくは１

～6)のアルキル基は、例えば、末端封止剤として、炭素数1～20(より好ましくは1～10、更に好ましくは1～6)のアルコール、炭素数1～20(より好ましくは1～10、更に好ましくは1～6)のチオアルコール、炭素数1～20(より好ましくは1～10、更に好ましくは1～6)のモノアルキルアミン、等を用いて形成できる。

[0149] また、ポリマーPは、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、鎖状ポリマーであることが好ましい。

ここで、鎖状ポリマーとは、架橋構造を含まないポリマーを意味する。

鎖状ポリマーには、環状構造が含まれていてもよい。鎖状ポリマーに分岐構造が含まれていてもよいことは言うまでもない。

[0150] 着色樹脂粒子中におけるポリマーPの含有量は、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、着色樹脂粒子の固形分量に対し、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは20質量%以上であり、更に好ましくは30質量%以上である。

着色樹脂粒子中におけるポリマーPの含有量は、捺染物の光学濃度をより向上させる観点から、着色樹脂粒子の固形分量に対し、好ましくは90質量%以下であり、より好ましくは80質量%以下であり、更に好ましくは70質量%以下であり、更に好ましくは60質量%以下である。

[0151] 本開示において、着色樹脂粒子の固形分量とは、着色樹脂粒子が溶媒(例えば後述の油性有機溶剤。以下同じ。)を含む場合には、溶媒を除いた全量を意味し、着色樹脂粒子が溶媒を含まない場合には、着色樹脂粒子の全量を意味する。

また、本開示において、着色樹脂粒子の固形分とは、着色樹脂粒子が溶媒を含む場合には、溶媒を除いた全成分を意味し、着色樹脂粒子が溶媒を含まない場合には、着色樹脂粒子の全成分を意味する。

[0152] ポリマーPの合成方法の好ましい態様は、後述する油性有機溶剤の存在下、単位(1)形成用化合物と、単位(2)形成用化合物と、親水性基導入用化合物と、を反応させる態様である。

また、この態様の合成方法により、親水性基としてのアニオン性基が中和されていない態様のポリマーを合成し、このポリマーを原料の一つとして着色樹脂粒子分散物を調製し、調製段階でポリマーのアニオン性基を中和することにより、ポリマーPを形成してもよい。

上記で得られた着色樹脂粒子分散物を、特定インクとしてそのまま用いることも可能であるが、特定インクは、好ましくは、上記着色樹脂粒子分散物に対し、着色樹脂粒子以外の他の成分を添加して調製する。

[0153] (油溶性染料)

着色樹脂粒子は、油溶性染料を少なくとも1種含有する。

油溶性染料における「油溶性」とは、20℃におけるメチルエチルケトンに対する溶解度が5質量%以上である性質を意味する。

油溶性染料は、20℃における水に対する溶解度が1質量%以下であることが好ましい。

[0154] 油溶性染料としては、カラーインデックス (C. I.) 番号において、「Solvent」の語が用いられている油溶性染料を用いることができる。

かかる油溶性染料の具体例としては、例えば、

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 ;

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. 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. Solvent Orange 3, 14, 54, 60, 62, 63, 67, 86, 107 ;

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

C. I. Solvent Green 3, 5, 7, 28;

C. I. Solvent Brown 53;

C. I. Solvent Black 3, 5, 7, 27, 28, 29, 34;

等が挙げられる。

[0155] また、油溶性染料としては、反応性染料又は酸性染料を油溶化して得られる油溶性染料を用いることもできる。

油溶化された反応性染料としては、例えば、反応性染料が炭素数4以上のアルキル基によって修飾されてなる油溶性染料（例えば、後述の実施例におけるRB5A）が挙げられる。油溶化の対象となる反応性染料としては、例えば、C. I. Reactive Black 5等が挙げられる。

油溶化された酸性染料としては、例えば、酸性染料におけるカチオンが、炭素数8以上のカチオンによって対カチオン交換されてなる油溶性染料が挙げられる。

油溶化の対象となる酸性染料としては、例えば、C. I. Acid Black 1が挙げられる。

[0156] 油溶性染料は、捺染物の光学濃度の観点から、アゾ染料を含むことが好ましく、イオン性基を有するアゾ染料を含むことがより好ましい

イオン性基を含まないアゾ染料としては、例えばC. I. Solvent Black 3が挙げられる。

イオン性基を含むアゾ染料としては、例えばC. I. Solvent Black 28が挙げられる。

イオン性基を有するアゾ染料としては、反応性染料（例えばC. I. Reactive Black 5）又は酸性染料（例えば、C. I. Acid Black 1）を油溶化して得られる油溶性染料も挙げられる。

[0157] 着色樹脂粒子中における油溶性染料の含有量は、捺染物の光学濃度をより

向上させる観点から、着色樹脂粒子の固形分量に対し、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは20質量%以上であり、更に好ましくは30質量%以上であり、更に好ましくは40質量%以上である。

着色樹脂粒子中における油溶性染料の含有量は、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、着色樹脂粒子の固形分量に対し、好ましくは90質量%以下であり、より好ましくは80質量%以下であり、更に好ましくは70質量%以下である。

[0158] 油溶性染料の含有質量に対するポリマーPの含有質量の比（以下、「含有質量比〔P／染料〕」ともいう）は、捺染物の光学濃度をより向上させる観点から、好ましくは0.10～4.00であり、より好ましくは0.10～2.50であり、更に好ましくは0.20～2.50であり、更に好ましくは0.20～1.50であり、更に好ましくは0.25～1.00である。

[0159] （その他の成分）

着色樹脂粒子は、必要に応じ、ポリマーP及び油溶性染料以外のその他の成分を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。

捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、着色樹脂粒子におけるポリマーP及び油溶性染料の総含有量は、着色樹脂粒子の固形分量に対し、80質量%以上であることが好ましい。

[0160] また、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、着色樹脂粒子の固形分量は、着色樹脂粒子の全量に対し、80質量%以上であることが好ましい。

[0161] 着色樹脂粒子に含有され得るその他の成分としては、油性有機溶剤が挙げられる。

着色樹脂粒子が油性有機溶剤を含有する場合、含有される油性有機溶剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

油性有機溶剤とは、20℃における水に対する溶解度が10質量%以下である有機溶剤を表す。

油性有機溶剤の20℃における水に対する溶解度は、5質量%以下が好ま

しく、1質量%以下が更に好ましい。油性有機溶剤の20℃における水に対する溶解度が5質量%以下である場合には、乳化時に油（有機成分）と水とがより混ざりにくくなり、合成適性及び着色樹脂粒子の安定性がより向上する。

[0162] 油性有機溶剤は、揮発性を有する油性有機溶剤及び不揮発性を有する油性有機溶剤のいずれを含んでいてもよい。これらのうち、不揮発性を有する油性有機溶剤が、着色樹脂粒子中により存在し易い。

ここで、揮発性を有する油性有機溶剤とは、沸点100℃未満の油性有機溶剤を意味する。揮発性を有する油性有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。

不揮発性を有する有機溶剤とは、沸点100℃超の油性有機溶剤を意味する。

不揮発性を有する油性有機溶剤としては、反応時に不揮発性を示す観点、及び、着色樹脂粒子分散物又はインク保管時の分散安定性の観点から、沸点180℃以上の油性有機溶剤が好ましい。

なお、本開示における沸点は、標準条件（1気圧、25℃）での沸点の値である。1気圧は101.325kPaである。

[0163] 不揮発性を有する油性有機溶剤の具体例としては、非ハロゲンリン酸エステル（例えば大八化学工業製TCP）、アルキル基置換芳香族化合物（例えばJXTGエネルギー製アルケンKS-41、呉羽化学製KMC500）、長鎖アルキル基置換エステル化合物（例えば日油製ラウリン酸メチルKS-33、富士フイルム和光純薬製トリス（2-エチルヘキサン酸）グリセロール）、二塩基酸エステル（例えばINVESTA製DBE、東京化成製コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、コハク酸ジイソプロピル）、アルキレングリコール誘導体（例えば東京化成製エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジベンゾエー

ト)、等が挙げられる。

式(M-A)で表される染料の溶解性の観点からは、油性有機溶剤としては、特に、DBE、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、コハク酸ジイソプロピル、トリス(2-エチルヘキサン酸)グリセロール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、又はジエチレングリコールジブチルエーテルが好ましい。

[0164] 着色樹脂粒子が油性有機溶剤を含む場合、油性有機溶剤の含有量は、着色樹脂粒子の固形分量に対し、0.1質量%~20質量%であることが好ましく、1質量%~15質量%であることがより好ましく、3質量%~10質量%であることが更に好ましい。

[0165] (体積平均粒子径)

着色樹脂粒子の体積平均粒子径は、200nm以下であることが好ましく、20nm~200nmであることがより好ましく、40nm~150nmであることが更に好ましい。上記着色樹脂粒子の体積平均粒子径が200nm以下である場合には、インクジェットインクとした場合の吐出性により優れる。

ここでいう着色樹脂粒子の体積平均粒子径は、粒度分布測定装置(例えば、ナノトラックUPA EX150、日機装社製、商品名)を用いて測定された値を意味する。

[0166] 特定インク中における、着色樹脂粒子の固形分の含有量は、特定インクの全量に対し、好ましくは1~20質量%であり、より好ましくは1~15質量%であり、更に好ましくは3~10質量%である。

[0167] <着色樹脂粒子分散物>

特定インクとしては、上記着色樹脂粒子及び水を含む着色樹脂粒子分散物をそのまま用いてもよいし、上記着色樹脂粒子及び水を含む着色樹脂粒子分散物に対し、その他の成分を添加して調製されたものを用いてもよい。

ここでいう着色樹脂粒子分散物は、水と、上述した着色樹脂粒子と、を含

有する。

着色樹脂粒子分散物は、水及び着色樹脂粒子以外のその他の成分を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。

捺染物の光学濃度及び耐洗濯性をより向上させる観点から、着色樹脂粒子分散物における水及び着色樹脂粒子の総含有量は、着色樹脂粒子分散物の全量に対し、80質量%以上であることが好ましい。

[0168] <着色樹脂粒子分散物の製造方法の一例>

着色樹脂粒子分散物を製造するための製造方法には特に制限はない。

以下、着色樹脂粒子分散物の製造方法の一例（以下、「製法A」ともいう）を示す。

製法Aは、

油性有機溶剤（即ち、揮発性を有する油性有機溶剤及び／又は不揮発性を有する油性有機溶剤）、ポリマーP又は親水性基としてのアニオン性基を中和する前のポリマーP、及び油溶性染料を含む油相成分を準備する工程と、
水（及び必要に応じ中和剤）を含む水相成分を準備する工程と、

油相成分と水相成分とを混合し、得られた混合物を乳化させて乳化物を得る乳化工程と、
を含む。

製法Aでは、乳化工程により、着色樹脂粒子の形成及び形成された着色樹脂粒子の水中への分散が行われ、これにより、着色樹脂粒子が水中に分散されている着色樹脂粒子分散物が得られる。

[0169] 油相成分として、親水性基としてのアニオン性基を中和する前のポリマーPを含む油相成分を用い、かつ、水相成分として、水及び中和剤を含む水相成分を用いた場合には、乳化工程において、アニオン性基を中和する前のポリマーP中のアニオン性基の少なくとも一部が中和され、これにより、中和されたアニオン性基（例えば -COONa ）を含むポリマーPを含有する着色樹脂粒子が形成される。

中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン

等の塩基性化合物を用いることができる。

[0170] 乳化工程における乳化の方法には特に限定はないが、例えば、ホモジナイザー等の乳化装置（例えば、分散機等）による乳化が挙げられる。

乳化における分散機の回転数は、例えば、5000rpm～20000rpmであり、好ましくは10000rpm～15000rpmである。ここで、rpmは、revolutions per minuteの略である。

乳化における回転時間は、例えば、1分間～120分間であり、好ましくは3分間～60分間であり、より好ましくは3分間～30分間であり、更に好ましくは5分間～15分間である。

[0171] 乳化工程における乳化は、加熱下で行ってもよい。

乳化を加熱下で行うことにより、着色樹脂粒子をより効率よく形成できる。

また、乳化を加熱下で行うことにより、油相成分中の油性有機溶剤の少なくとも一部を、混合物中から除去し易い。

乳化を加熱下で行う場合の加熱温度としては、35℃～70℃が好ましく、40℃～60℃がより好ましい。

[0172] また、製法Aは、上記乳化物又は上記乳化物と水との混合物を加熱して油性有機溶剤の少なくとも一部を除去する加熱工程を含んでいてもよい。

加熱工程における加熱温度としては、35℃～70℃が好ましく、40℃～60℃がより好ましい。

[0173] <水性有機溶剤>

特定インクは、水性有機溶剤を少なくとも1種含有することが好ましい。

これにより、インクの安定性に優れ（即ち、沈降などが起こりにくく）、インクジェットヘッドからの吐出性にも優れる。

特定インクに含有され得る水性有機溶剤の好ましい態様は、前述した、本開示の前処理液に含有され得る水性有機溶剤の好ましい態様と同様である。

[0174] 特定インク中の水性有機溶剤の含有量は、特定インクの全量に対し、好ましくは5質量%～50質量%であり、より好ましくは5質量%～40質量%

であり、更に好ましくは10質量%～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、特定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性にも優れる。

[0175] <架橋剤>

特定インクは、更に架橋剤を少なくとも1種含んでいてもよい。

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、ヒドロキシル基、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。

中でも、

ジイソシアネート（例えば、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）、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；又は；カルボジイミド化合物が好ましい。

[0176] ブロック化イソシアネート系化合物におけるブロック剤としては、解離温度の観点から、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）、またはMEKO（ブタノンオキシム）が好ましい。

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。

[0177] カルボジイミド化合物としては、日清紡ケミカル株式会社製のカルボジライト水性樹脂用架橋剤E-02、E-03A、E-05（以上製品名）が好

ましく、保存安定性と反応性の観点からE-05が特に好ましい。

[0178] 架橋剤の解離温度としては、架橋効率の観点からは、低いほど好ましい一方、保存安定性の観点からは高いほど好ましい。

これらのバランスの観点から、解離温度としては、90℃～180℃が好ましく、90℃～120℃がより好ましく、110℃～120℃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。

[0179] 架橋剤は、架橋剤粒子であってもよい。

架橋剤粒子の平均粒子径は、インクジェットでの吐出性向上の観点から、200nm以下であることが好ましい。

ここでいう平均粒子径は、粒度分布測定装置（ナノトラックUPA EX 150、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）の値を用いることができる。

架橋剤粒子としては、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、粒径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、粒径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、粒径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、粒径94nm、解離温度110-120℃、BAXENDEN製）などが挙げられる。

[0180] 特定インクが架橋剤を含有する場合、特定インク中の架橋剤の含有量は、特定インクの全量に対し、0.1質量%～10質量%であることが好ましく、0.5質量%～8質量%であることがより好ましく、1質量%～5質量%であることが更に好ましい。

[0181] <顔料>

特定インクは、色相調整又は色濃度向上の観点から、更に、顔料を少なくとも1種含んでもよい。

顔料としては、例えば、

カーボンプラック、アニリンブラック；

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；

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；

等が挙げられる。

[0182] 特定インクが顔料を含む場合、特定インク中の顔料の含有量は、特定インクの全量に対し、0.5質量%～10質量%が好ましく、0.5質量%～8質量%がより好ましく、0.5質量%～5質量%が更に好ましい。

[0183] 特定インクを調製する際には、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（以下、「顔料水分散体」とも呼ぶ。）を用いることもできる。顔料水分散体としては、たとえば特開2012-7148号公報に記載された顔料分散体を用いることができる。また、顔料水分散体としては、Pro-jet Black APD1000（Fujifilm Imaging Colorants社製）などの市販品を用いることもできる。

顔料としては、自己分散型顔料を使用することもできる。

自己分散型顔料とは、分散剤を使用しなくても水に分散可能な顔料である。自己分散型顔料は、例えば、顔料の表面にカルボニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基等の親水性基及びそれらの塩の少なくとも一種が、直接又は他の基を介して化学結合により導入されているものが挙げられる。

自己分散型顔料は好ましくは、自己分散型カーボンブラックである。

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。

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。

[0184] <ワックス>

特定インクは、ワックスを少なくとも1種含有してもよい。

これにより、捺染物の耐洗濯性をより向上させることができる。

[0185] 上記ワックスは、特定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、以下、「ワックス粒子」という。

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い。

[0186] ワックスとしては、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、又はカルナバワックスが好ましい。

[0187] ワックスの融点としては、安定性と摩擦性向上の観点で、 $60^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることが好ましく、 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 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。

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。

[0188] ワックス粒子の体積平均粒子径 (M_w) 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。

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。

[0189] 特定インクがワックスを含む場合、ワックスの含有量としては、特定インクの全量に対し、 0.1 質量%~ 10 質量%が好ましく、 0.5 質量%~ 8 質量%がより好ましく、 1 質量%~ 5 質量%が更に好ましい。

[0190] ワックス粒子としては、市販品を用いてもよい。

市販品としては、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°C 、体積平均粒子径 $0.1\ \mu\text{m}$)、ハイドリン-703 (中京油脂社製、パラフィン、アニオン、融点 75°C 、体積平均粒子径 $0.1\ \mu\text{m}$)、R108 (中京油脂社製、パラフィン、ノニオン、融点 66°C 、体積平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$)、セロゾール524 (中京油脂社製、カルナバ、ノニオン、融点 83°C 、体積平均粒子径 $0.07\ \mu\text{m}$)などが挙げられる。

[0191] <界面活性剤>

特定インクは、界面活性剤を少なくとも1種含有することができる。

界面活性剤としては、特に制限はなく、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等の公知の界面活性剤を用いることができる。

界面活性剤としては、インクジェットインクとして用いた場合の吐出性の観点から、ノニオン系界面活性剤が好ましく、中でも、アセチレン系界面活性剤が特に好ましい。

アセチレン系界面活性剤の市販品の例としては、日信化学社製のサーフィノール (登録商標) シリーズ、日信化学社製のオルフィン (登録商標) シリーズ等が挙げられる。

[0192] 特定インクが界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、インクジェットインクとして用いた場合の吐出性の観点から、インクの全量に対し

、0.1質量%～2.0質量%であることが好ましく、0.5質量%～2.0質量%であることがより好ましい。

[0193] <その他の成分>

特定インクは、上記成分以外のその他の成分を含有していてもよい。

その他の成分としては、たとえば、上記油溶性染料以外の染料、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、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。

その他の成分については、国際公開第2017/131107号の記載を参照してもよい。

[0194] 特定インクの表面張力は、好ましくは20mN/m～70mN/mであり、より好ましくは25mN/m～60mN/mである。

ここでいう表面張力は、25℃で測定される値を意味する。

表面張力の測定は、例えば、Automatic Surface Tensionmeter CBVP-Z（共和界面科学（株）製）を用いて行うことができる。

[0195] また、特定インクの粘度は、好ましくは40mPa・s以下であり、より好ましくは30mPa・s以下である。

ここでいう粘度は、25℃で測定される値である。

粘度計としては、例えば、VISCOMETER TV-22型粘度計（東機産業（株）製）を用いることができる。

[0196] [インクジェット捺染方法]

以下、本開示の前処理液及び本開示のインクセットを用いた捺染方法の好ましい態様である、インクジェット捺染方法のうちの一例（以下、「インクジェット捺染方法A」ともいう）について説明する。

但し、前述したとおり、本開示の前処理液及び本開示のインクセットを用いた捺染方法は、必ずしも、インクジェット捺染方法に限定されるものでは

ない。

[0197] インクジェット捺染方法 A は、前述した本開示のインクセット（即ち、本開示の前処理液と、特定インクと、を備えるインクセット）が用いられ、

布帛に対し、本開示の前処理液を付与して前処理を施す工程（以下、「前処理工程」ともいう）と、

前処理が施された布帛に対し、特定インクを、インクジェット法によって付与する工程（以下、「インク付与工程」ともいう）と、

特定インクが付与された布帛に対し、熱処理を施すことにより、捺染物を得る工程（以下、「熱処理工程」ともいう）と、

を有する。

インクジェット捺染方法 A は、必要に応じ、その他の工程を有していてもよい。

[0198] インクジェット捺染方法 A では、前述した本開示のインクセットを用いるので、光学濃度、耐洗濯性、及び風合いに優れた捺染物を得ることができる。

[0199] インクジェット捺染方法 A では、一般的な捺染方法に設けられることがある、転写工程、捺染糊付与工程等が不要である。

[0200] また、インクジェット捺染方法 A では、一般的なインクジェット捺染方法に設けられることがあるスチーム処理工程（即ち、スチーム処理によって画像を定着させる工程）も不要である。一般的なインクジェット捺染方法では、特に、スチーム処理工程によって捺染物の光学濃度及び耐洗濯性を確保している場合がある。

インクジェット捺染方法 A では、スチーム処理工程を省略した場合においても、布帛に対し、光学濃度及び耐洗濯性に優れた画像を形成できる。

[0201] <布帛>

インクジェット捺染方法 A は、様々な種類の布帛に適用できる。

布帛における繊維種としては、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；合成繊維、半合成繊維、及び天然繊維からなる群から選択される2種以上からなる混合繊維；等が挙げられる。

布帛における繊維種としては、綿及びポリエステルから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

布帛の態様としては、織物、編み物、不織布等が挙げられる。

布帛は、布帛製品用の布帛であってもよい。

布帛製品としては、衣料品（例えば、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、ブラウス等）、寝具、ハンカチ等が挙げられる。

[0202] ＜前処理工程＞

前処理工程は、布帛に対し、本開示の前処理液を付与して前処理を施す工程である。

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。

[0203] ＜インク付与工程＞

インク付与工程は、前処理が施された布帛に対し、特定インクを、インクジェット法によって付与する工程である。

本開示では、インクが付与された布帛を、着色布と称することがある。

[0204] インクジェット法による特定インクの付与は、公知のインクジェット形成装置を用いて行うことができる。

インクジェット形成装置としては特に制限はなく、目的とする解像度を達成し得る公知のインクジェット形成装置を任意に選択して使用することができる。

インクジェット形成装置としては、例えば、インク供給系、温度センサー、及び加熱手段を含む装置が挙げられる。

インク供給系は、例えば、特定インクを含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、及びピエゾ型のイン

クジェットヘッドを含む。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、好ましくは1 pL（ピコリットル）～100 pL、より好ましくは8 pL～30 pLのマルチサイズドットを、好ましくは320 dpi×320 dpi～4000 dpi×4000 dpi、より好ましくは400 dpi×400 dpi～1600 dpi×1600 dpi、さらに好ましくは720 dpi×720 dpiの解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、dpi（dot per inch）とは、2.54 cm（1 inch）当たりのドット数を表す。

[0205] ＜熱処理工程＞

熱処理工程は、特定インクが付与された布帛に対し、熱処理を施すことにより、捺染物を得る工程である。

本工程における熱処理により、特定インク中の着色樹脂粒子が解れ、布帛の表層部分において、特定オニウム塩化合物の作用によって油溶性染料が凝集し、かつ、ポリマーPにより、凝集した油溶性染料を含むポリマー被膜が形成され则认为られる。これにより、布帛の表層部分に、定着性に優れた画像が形成され则认为られる。

[0206] 熱処理工程における熱処理の温度（画像の温度）は、100℃～220℃が好ましく、130℃～200℃がより好ましい。

熱処理工程における熱処理の時間は、20秒～300秒が好ましく、30秒～240秒がより好ましく、40秒～180秒が更に好ましい。

[0207] 熱処理工程における熱処理は、インクジェット捺染において公知のスチーム処理であってもよいが、工程の簡略化の観点から、スチーム処理以外の熱処理が好ましい。

スチーム処理以外の熱処理として、好ましくは、インクが付与された布帛（即ち着色布）をヒートプレスする態様の熱処理である。この態様の熱処理では、着色布をヒートプレスすることにより、着色布中の画像を熱処理することができる。

ヒートプレスは、公知のヒートプレス機を用いて行うことができる。

[0208] 前述したとおり、インクジェット捺染方法Aでは、スチーム処理を省略した場合においても、スチーム処理以外の熱処理により、布帛に対し、光学濃度及び耐洗濯性に優れた画像を形成できる。

[0209] インクジェット捺染方法Aは、上記工程以外のその他の工程を含んでもよい。

その他の工程としては、例えば、熱処理工程後の着色布に対し、後処理剤を用いて後処理を施す後処理工程等、インクジェット捺染方法における公知の工程が挙げられる。

[0210] [捺染物]

本開示の捺染物は、布帛及び画像を備える。

上記画像は、特定オニウム塩化合物（即ち、式（A）又は式（B）で表されるオニウム塩化合物）と、油溶性染料と、親水性基を含むポリマーPと、を含む。

本開示の捺染物は、必要に応じ、その他の要素を備えていてもよい。

本開示の捺染物は、光学濃度、耐洗濯性、及び風合いに優れる。

かかる効果が奏される理由は、前述したとおりである。

布帛、特定オニウム塩化合物、油溶性染料、及び親水性基を含むポリマーPの好ましい態様も前述したとおりである。

画像は、必要に応じ、上記以外の成分を含んでもよい。画像に含有され得る成分については、前述の本開示の捺染物中の成分、及び、前述の特定インク中の成分を参照できる。

[0211] 本開示の捺染物の製造方法には特に限定はない。

本開示の捺染物は、好ましくは、本開示のインクセットを用いて製造できる。

詳細には、布帛に対し、本開示の前処理液を付与して前処理を施し、前処理が施された布帛に対し、特定インクを付与し、特定インクが付与された布帛を熱処理する方法（好ましくは、インクジェット捺染方法）によって製造できる。

実施例

[0212] 以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例には限定されない。

[0213] 「特定オニウム塩化合物及び比較化合物の準備」

前処理液中の成分である特定オニウム塩化合物として、下記O-1～O-28を準備し、比較化合物として下記OR-1～OR-3を準備した。

以下では、各化合物のカチオン構造の分子量及び ClogP （以下、単に「 ClogP 」とする）も示す。

以下の「分類」欄中、

「(A1)」は、式(A)で表されるオニウム塩化合物に該当し、かつ、式(A1)で表されるオニウム塩化合物にも該当することを意味し、

「(A2)」は、式(A)で表されるオニウム塩化合物に該当し、かつ、式(A2)で表されるオニウム塩化合物にも該当することを意味し、

「(A)」は、式(A)で表されるオニウム塩化合物に該当するが、式(A1)で表されるオニウム塩化合物には該当しないことを意味し、

「(B1)」は、式(B)で表されるオニウム塩化合物に該当し、かつ、式(B1)で表されるオニウム塩化合物にも該当することを意味し、

「(B2)」は、式(B)で表されるオニウム塩化合物に該当し、かつ、式(B2)で表されるオニウム塩化合物にも該当することを意味し、

「(B)」は、式(B)で表されるオニウム塩化合物に該当するが、式(B1)で表されるオニウム塩化合物にも式(B2)で表されるオニウム塩化合物にも該当しないことを意味する（後述の表1及び表2における「分類」欄においても同様である）。

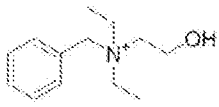
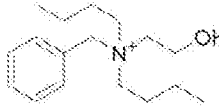
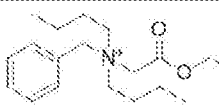
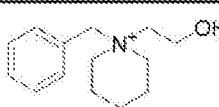
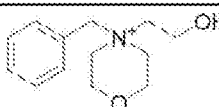
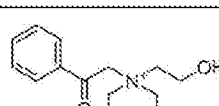
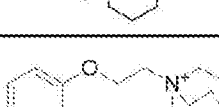
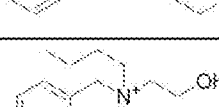
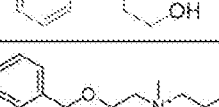
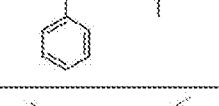
[0214]

[化15]

	特定オニウム塩化合物 or 比較化合物				
	カチオン			対アニオン	分類
	カチオン構造	ClogP	分子量		
O-1		-1.72	174	Cl ⁻	(A1)
O-2		-2.02	180	Cl ⁻	(A1)
O-3		-2.44	174	Cl ⁻	(A1)
O-4		-0.66	202	Cl ⁻	(A1)
O-5		0.23	244	Cl ⁻	(A)
O-6		1.82	287	Cl ⁻	(A)
O-7		-0.04	216	Cl ⁻	(A)
O-8		0.37	199	Cl ⁻	(A)
O-9		-0.01	224	Br ⁻	(A2)
O-10		5.13	307	Br ⁻	(A)

[0215]

[化16]

	特定オニウム塩化合物 or 比較化合物				
	カチオン			対アニオン	分類
	カチオン構造	ClogP	分子量		
O-11		-0.96	208	Cl ⁻	(A1)
O-12		1.16	264	Cl ⁻	(A1)
O-13		2.32	307	Cl ⁻	(A)
O-14		0.05	220	Cl ⁻	(A1)
O-15		0.09	222	Cl ⁻	(A1)
O-16		0.34	248	Cl ⁻	(A1)
O-17		1.80	233	Cl ⁻	(A)
O-18		0.19	252	Cl ⁻	(A1)
O-19		0.38	300	Cl ⁻	(A1)
O-20		0.42	389	2Br ⁻	(B1)

[0216]

[化17]

	特定オニウム塩化合物 or 比較化合物				
	カチオン			対アニオン	分類
	カチオン構造	ClogP	分子量		
O-21		0.10	459	2Br ⁻	(B1)
O-22		1.87	595	2Br ⁻	(B1)
O-23		0.17	451	2Cl ⁻	(B1)
O-24		0.27	286	2Cl ⁻	(B2)
O-25		3.11	355	2Cl ⁻	(B2)
O-26		0.53	278	Cl ⁻ /Br ⁻	(B2)
O-27		1.69	320	2Cl ⁻	(B2)
O-28		0.63	290	2Cl ⁻	(B2)
OR-1		0.56	228	Cl ⁻	比較
OR-2		0.01	220	Cl ⁻	比較
OR-3		-1.41	8500	Cl ⁻	比較

[0217] 以下、上記具体例の一部の合成例を示す。その他の具体例についても、以下の合成例を参照して合成できる。

[0218] <O-8の合成例>

1000 mLの3口ナスフラスコ中で、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン30 g（富士フィルム和光純薬製）のアセトニトリル315.54 gの溶液に、0℃下で、クロロ酢酸エチル33.11 g（富士フィルム和光純薬製）のアセトニトリル78.91 gの溶液を滴下した。滴下後、室温で16時間攪拌した後、アセトニトリルを減圧留去し、析出した固体に酢酸エチル200 gを加えて1時間攪拌し、ろ過した。得られたろ物を酢酸エチル200 gで洗浄した後、乾燥させ、O-8を得た（収量61.02 g、収率97%）。構造同定は、¹H-NMR（メタノール）にて行った。結果を以下に示す。

[0219] ¹H-NMR(400MHz, MeOH-d₄): 4.36(s, 2H), 4.33(q, J=7.1Hz, 2H), 3.70(dd, J=7.6, 7.6Hz, 2H), 3.27(dd, J=7.6Hz, 7.6Hz, 6H), 1.34(t, J=7.1Hz, 3H)

[0220] <O-9の合成例>

100 mLの3口ナスフラスコ中で、ジアリルメチルアミン7.50 g（富士フィルム和光純薬製）と1-ブロモオクタン12.23 g（富士フィルム和光純薬製）とを110℃で16時間攪拌した後、70℃まで冷却した。ここに、酢酸エチル60 gを添加して15分攪拌した。得られた混合物から上澄み（酢酸エチル）を除去し、更に、酢酸エチルを減圧留去し、O-9を得た（収量16.72 g、収率88%）。構造同定は、¹H-NMR（メタノール）にて行った。結果を以下に示す。

[0221] ¹H-NMR(400MHz, MeOH-d₄): 6.23-6.09(m, 2H), 5.84-5.74(m, 4H), 4.06(d, J=7.4Hz, 4H), 3.35(t, J=8.1Hz, 2H), 3.09(s, 3H), 1.94-1.80(m, 2H), 1.50-1.32(m, 10H), 0.95(t, J=6.8Hz, 3H)

[0222] <O-12の合成例>

100 mLの3口ナスフラスコ中で、ジブチルアミノエタノール13.01 g（富士フィルム和光純薬製）とベンジルクロリド9.02 g（富士フ

ルム和光純薬製)とを90℃で3時間攪拌した後、ここに、イソプロピルアルコールを22.03g加えて更に5時間攪拌した。得られた混合物からイソプロピルアルコールを減圧留去し、次いでここに、70℃で酢酸エチル60gを添加して15分攪拌し、次いで、上澄みを除去した。析出した固体をろ過によって集めて乾燥させ、O-12を得た(収量16.43g、収率74%)。構造同定は、¹H-NMR(メタノール)にて行った。結果を以下に示す。

[0223] ¹H-NMR(400MHz, MeOH-d₄):7.61-7.49(m, 5H), 4.67(s, 2H), 4.09-4.02(m, 2H), 3.41(t, J=5.1Hz, 2H), 3.33-3.19(m, 4H), 1.93-1.79(m, 4H), 1.47-1.35(m, 4H), 1.03(t, J=7.5Hz, 6H)

[0224] <O-14の合成例>

100mLの3口ナスフラスコ中で、ペペリジンエタノール11.50g(富士フィルム和光純薬製)とベンジルクロリド9.02g(富士フィルム和光純薬製)とを90℃で2時間攪拌した後、ここにイソプロピルアルコールを22.16g加えて更に6時間攪拌した。得られた混合物からイソプロピルアルコールを減圧留去し、ここに、70℃で酢酸エチル60gを添加して15分攪拌し、次いで、上澄みを除去した。析出した固体をろ過によって集めて乾燥させ、O-14を得た(収量18.96g、収率85%)。構造同定は、¹H-NMR(メタノール)にて行った。結果を以下に示す。

[0225] ¹H-NMR(400MHz, MeOH-d₄):7.65-7.40(m, 5H), 4.75(s, 2H), 4.15-4.08(m, 2H), 3.59-3.51(m, 2H), 3.46(t, J=5.1Hz, 2H), 3.42-3.33(m, 2H), 2.05-1.91(m, 4H), 1.83-1.73(m, 1H), 1.64-1.54(m, 1H)

[0226] <O-17の合成例>

200mLの3口ナスフラスコ中で、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン8g(富士フィルム和光純薬製)とβ-クロロフェネトール12.8g(富士フィルム和光純薬製)とイソプロピルアルコール20.80gとを70℃で16時間攪拌した。得られた混合物からイソプロピルアルコールを減圧留去し、ここに、70℃で酢酸エチル60gを添加して15分攪

拌し、次いで、上澄みを除去した。析出した固体をろ過によって集めて乾燥させ、O-17を得た（収量18.03g、収率95%）。構造同定は、¹H-NMR（メタノール）にて行った。結果を以下に示す。

[0227] ¹H-NMR(400MHz, MeOH-d₄):7.33-7.26(m, 2H), 7.02-6.94(m, 3H), 4.51-4.44(m, 2H), 3.76-3.71(m, 2H), 3.52(dd, J=7.5Hz, 7.5Hz, 6H), 3.20(dd, J=7.5Hz, 7.5Hz, 6H)

[0228] <O-21の合成例>

200mLの3口ナスフラスコ中で、1, 8-ジブロモオクタン5g（富士フィルム和光純薬製）とジブチルアミノエタノール7.30g（富士フィルム和光純薬製）と2-ピロリドン12.30gとを110℃で10時間攪拌した後、70℃に冷却し、ここに、酢酸エチル160gを加えて30分攪拌した。析出した粘調体をろ別し、アセトニトリル40gで洗浄した後、ろ過によって集めて乾燥させ、O-21を得た（収量9.50g、収率84%）。構造同定は、¹H-NMR（DMSO）にて行った。結果を以下に示す。

[0229] ¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆):4.24 (s, 2H), 3.97(t, 4H), 3.43-3.22(m, 16H), 1.71-1.50(m, 12H), 1.29-1.24(m, 12H), 0.89-0.80(t, 12H)

[0230] <O-25の合成例>

200mLの3口ナスフラスコ中で、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン5g（富士フィルム和光純薬製）とβ-クロロフェネトール16g（富士フィルム和光純薬製）と2-ピロリドン20.99gとを110℃で16時間攪拌した後、70℃に冷却し、ここに、酢酸エチル160gを加えて30分攪拌した。析出した粉体をろ過によって集め、アセトニトリル40gで洗浄した後、ろ過によって集めて乾燥させ、O-25を得た（収量9.26g、収率49%）。構造同定は、¹H-NMR（メタノール）にて行った。結果を以下に示す。

[0231] ¹H-NMR(400MHz, MeOH-d₄):7.37-7.28(m, 2H), 7.07-6.98(m, 3H), 4.61-5.45(m, 4H), 4.24(s, 12H), 4.15-4.09(m, 4H)

[0232] <O-26の合成例>

100 mLの3口ナスフラスコ中で、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン7.52 g（富士フィルム和光純薬製）と β -クロロフェネトール11.46 g（富士フィルム和光純薬製）と2-ピロリドン18.96 gとを70℃で16時間攪拌した後、ここに、2-ブロモエタノール11.46 gを添加し、90℃で16時間攪拌した。得られた混合物を室温に冷却した後、ここに、水100 g及び酢酸エチル50 gを加えて分液し、水相を分取した。続いて水相の水を減圧留去し、得られた粘調体にアセトニトリル40 gを加えて60℃で1時間攪拌し、次いで、上澄み成分を除去した後、アセトニトリルを減圧留去し、O-26を得た（収量13.3 g、収率51%）。構造同定は、 $^1\text{H-NMR}$ （メタノール）にて行った。結果を以下に示す。

[0233] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, MeOH-d₄): 7.40-7.29(m, 2H), 7.14-6.99(m, 3H), 4.63-4.54(m, 2H), 4.30(s, 12H), 4.21-4.15(m, 2H), 4.14-4.06(m, 2H), 3.87-3.79(m, 2H)

[0234] <O-28の合成例>

300 mLの3口ナスフラスコ中で、O-8（12 g）とベンジルクロリド8.09 g（富士フィルム和光純薬製）と2-ピロリドン12.0 gとを70℃で4時間攪拌した後、ここに、酢酸エチル200 gを加え、次いで、上澄み成分を除去した。残渣に対してアセトニトリル100 gを添加し、析出した粉体をろ過によって集めて乾燥させ、O-28を得た（収量16.4 g、収率89%）。構造同定は、 $^1\text{H-NMR}$ （メタノール）にて行った。結果を以下に示す。

[0235] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, MeOH-d₄): 7.66-7.53(m, 5H), 4.86(s, 2H), 4.56(s, 2H), 4.32(q, J=7.2Hz, 2H), 4.24(dd, J=7.5Hz, 7.4Hz, 6H), 4.07(dd, J=7.5Hz, 7.4Hz, 6H), 1.30(t, J=7.2Hz, 3H)

[0236] <OR-3の準備>

高分子化合物であるOR-3として、ニッソーメディカル社製の「PAS-H-1L」を準備した。

[0237] [油溶性染料の準備]

<SB28、SB3の準備>

油溶性染料として、SB28及びSB3をそれぞれ準備した。

SB3は、C. I. Solvent Black 3（黒染料、非イオン性のアゾ染料）であり、

SB28は、C. I. Solvent Black 28（黒染料、イオン性のアゾ染料）である。

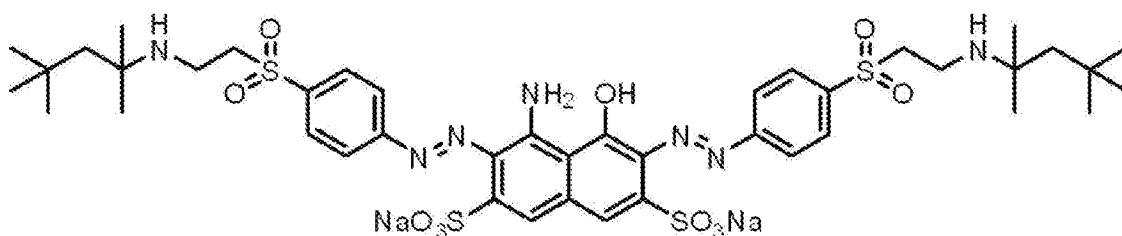
[0238] <RB5Aの合成>

反応性染料であるReactive Black 5を油溶化することにより、油溶性染料であるRB5Aを得た。

RB5Aは、黒染料であり、かつ、イオン性のアゾ染料である。

以下、詳細を示す。

[0239] [化18]



RB5A

[0240] 以下、油溶性染料RB5Aの合成の詳細を示す。

300 mLの3口ナスフラスコ中で、Reactive Black 5（20 g ; Aldrich製）の水11.84 gの溶液を、30℃下で1時間攪拌した後、ここに、*t*-オクチルアミン5.1 g（富士フィルム和光純薬製）、酢酸エチル31.17 g、メチルエチルケトン10.39 g、及び炭酸ナトリウム5.71 gを加えて60℃で2時間攪拌した。次いでここに、水53.4 gを添加して30℃まで冷却した後、2時間攪拌した。得られた析出物をろ過によって集め、乾燥させ、RB5Aを得た。構造同定は、¹H-NMR（DMSO）にて行った。結果を以下に示す。

[0241] ¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆): 15.61-15.15 (s, 1H) , 10.65-10.48(d, 2H), 8.29

(d, 2H), 8.18–7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.48–3.44(q, 4H), 2.81–2.72(q, 4H), 1.29(s, 4H), 1.12(s, 12H), 0.93(s, 18H)

[0242] 〔実施例 1〕

＜ポリマー P の合成＞

三口フラスコに、

単位 (1) 形成用化合物としてのヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 176.2 g、

親水性基導入用化合物としての 2, 2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 68.1 g、

単位 (2) 形成用化合物としての化合物「(2-18) PC T5651」(ポリカーボネートジオール) 491.9 g、及び

酢酸エチル 1202.62 g

を仕込み、70℃に加熱した。

ここで、化合物「(2-18) PC T5651」は、旭化成ケミカルズ社製のデュラノール (登録商標) T5651 (表中では単に「T5651」と表記する。Mn は 1000 である。Rc¹ 及び Rc² は、それぞれ、炭素数 5 又は 6 のアルキレン基である。) である。

次に、上記三口フラスコ中に、ネオスタン U-600 (日東化成 (株) 製、無機ビスマス触媒; 以下、「U-600」ともいう) を 2.454 g 添加し、70℃で 5 時間攪拌した。

次に、そこに、イソプロピルアルコール 515.41 g 及び酢酸エチル 711.75 g を添加し、70℃で 3 時間攪拌した。

上記 3 時間の攪拌後の反応液を、室温 (23℃) まで放冷し、次いで酢酸エチルで濃度調整を行うことにより、ポリマー P の 30 質量% 溶液 (溶媒は、酢酸エチル/イソプロピルアルコールの混合溶液) を得た。

なお、上記の量のイソプロピルアルコールのうちの一部は、ポリマー P の末端封止剤としても機能している。

ポリマー P における、各単位を形成するための化合物 (原料) の種類、M

w、T_g (°C)、及び酸価 (mmol/g) を表 1 に示す。

[0243] <前処理液の調製>

下記組成の成分を混合し、前処理液を得た。

[0244] ー前処理液の組成ー

- ・ O-1 (特定オニウム塩化合物)
- … 10 質量%
- ・ 2-ピロリドン
- … 16 質量%
- ・ 2-メチル-1, 3-プロパンジオール
- … 9 質量%
- ・ 水
- … 合計で 100 質量%となる残量

[0245] <着色樹脂粒子分散物の調製>

(油相成分の調製)

酢酸エチルと、ポリマー P の 30 質量%溶液と、油溶性染料 (詳細には、クロム錯体染料である黒染料) としての「SB28」と、を混合し、15 分間攪拌することにより、固形分 30 質量%の油相成分 149.8 g を得た。

油相成分の調製において、ポリマー P の 30 質量%溶液及び SB28 の使用量は、それぞれ、

製造される着色樹脂粒子の固形分に対するポリマー P の含有量が 40 質量%となり、

製造される着色樹脂粒子の固形分に対する SB28 の含有量が 60 質量%となり、

製造される着色樹脂粒子における含有質量比 [P/染料] (即ち、油溶性染料の含有質量に対するポリマー P の含有質量の比) が 0.67 となるように調整した。

[0246] (水相成分の調製)

蒸留水 135.3 g と、中和剤としての水酸化ナトリウムと、を混合し、

15分間攪拌することにより、水相成分を調製した。

中和剤としての水酸化ナトリウムの使用量は、製造される着色樹脂粒子において、中和度（即ち、カルボキシ基とカルボキシ基のナトリウム塩との総数に対する、カルボキシ基のナトリウム塩の数の割合）が90%となるように調整した。

[0247]（着色樹脂粒子分散物の調製）

上記油相成分と上記水相成分とを混合し、得られた混合物を室温でホモジナイザーを用いて18000rpmで10分間乳化させ、乳化物を得た。得られた乳化物を蒸留水48.0gに添加し、得られた液体を50℃に加熱し、50℃で5時間攪拌することにより、上記液体から酢酸エチル及びイソプロピルアルコールを留去した。

酢酸エチル及びイソプロピルアルコールが留去された液体を、固形分含有量が20質量%となるように蒸留水で希釈することにより、着色樹脂粒子及び水を含む黒色の着色樹脂粒子分散物を得た。

着色樹脂粒子分散物における着色樹脂粒子の体積平均粒径は、150nmであった（後述の実施例2～38及び比較例1～3も同様）。

[0248]＜インクの調製＞

上記着色樹脂粒子分散物、下記界面活性剤、グリセリン、及び蒸留水を混合し、得られた混合物をポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製メンブレンフィルター（孔径：1μm）でろ過することにより、以下の組成を有するインクを得た。この実施例1のインクは、黒色インクである。

[0249]ーインクの組成ー

- ・着色樹脂粒子の固形分（即ち、上記着色樹脂粒子分散物中の固形分） … 10質量部
- ・界面活性剤（日信化学工業社製「オルフィンE1010」） … 1質量部
- ・グリセリン … 20質量部
- ・蒸留水 … 69質量部

[0250] <インクジェット捺染>

上記前処理液と上記インクの組み合わせであるインクセットを用い、インクジェット捺染を実施した。

概略的には、上記前処理液によって綿布帛を前処理し、前処理が施された綿布帛に、上記インクを付与して着色布を得、得られた着色布に対して熱処理を施すことにより、捺染物を得た。

以下、詳細を示す。

[0251] (綿布帛の前処理)

上記前処理液を、パディング法により、綿布帛（綿ブロード40、色染社製）に絞り率60%にて浸透させ、24時間乾燥させた。

ここで、絞り率（%）とは、水性前処理液を含んだ布帛を絞った後の、布帛に対する水性前処理液の残存量（質量比率）を表す。

[0252] (インクの付与)

インクジェットプリンタ（PX-045A、セイコーエプソン社製）を用い、上記インクを、前述の前処理が施された綿布帛に付与してベタ画像を形成し、着色布を得た。インクの付与量は、 15 g/m^2 とした。

[0253] (熱処理（ヒートプレス）)

上記着色布を20℃で12時間乾燥させた。

乾燥後の着色布を、ヒートプレス機（卓上自動平プレス機AF-54TEN型、アサヒ繊維機械社製）を用い、140℃、120秒の条件で熱処理した。これにより、乾燥後の着色布中のベタ画像を熱処理し、捺染物を得た。

[0254] <評価>

上記インク及び上記捺染物を用い、以下の評価を実施した。

結果を表1に示す。

[0255] (捺染物の光学濃度)

捺染物の光学濃度（OD（Optical Density）値）を測定し、下記評価基準に従い、捺染物の光学濃度を評価した。

OD値は、測色機（Gretag Macbeth Spectrolin

no, X

－R i t e社製）を用いて測定した。

以下の評価基準において、捺染物の光学濃度に最も優れるランクは、S S Sである。

[0256] －捺染物の光学濃度の評価基準－

S S S : O D 値 1.7 以上

S S : O D 値 1.6 以上 1.7 未満

S : O D 値 1.4 以上 1.6 未満

A : O D 値 1.2 以上 1.4 未満

B : O D 値 1.0 以上 1.2 未満

C : O D 値 0.8 以上 1.0 未満

D : O D 値 0.8 未満

[0257] （捺染物の耐洗濯性）

捺染物の耐洗濯性を、I S O 105-C06に基づいて評価した。

捺染物の耐洗濯性の評価結果において、捺染物の耐洗濯性に最も優れるランクは5である。

[0258] 表1における、耐洗濯性の評価結果において、

「1－2」との表記は、ランク1より高くランク2より低いことを意味し、

「2－3」との表記は、ランク2より高くランク3より低いことを意味し、

「3－4」との表記は、ランク3より高くランク4より低いことを意味し、

「4－5」との表記は、ランク4より高くランク5より低いことを意味する

。

[0259] （捺染物の風合い）

捺染物の柔らかさを評価することにより、捺染物の風合いを評価した。以下、詳細を示す。

上記捺染物から、長さ（長辺）150mm、幅（短辺）50mmの長方形状の評価用サンプルを切り出した。

評価用治具として、長さ（長辺）200mm、幅（短辺）100mm、厚

さ 1 mm のステンレス板を準備した。

評価用治具を、短辺方向が鉛直方向となり、長辺方向が水平方向となるようにして立てた。

次いで、水平方向となっている評価用治具の長辺上に、評価用サンプルの長手方向の中央部（即ち、中心線）を載せ、評価用サンプルの長手方向の両側（両端部側）が垂れ下がるようにした。

この状態で、評価用サンプルにおける長手方向一端部と長手方向他端部との直線距離を測定し、以下の評価基準に基づき、捺染物の風合いを評価した。この評価では、評価用サンプルが柔らかい程（即ち、風合いに優れる程）、評価用サンプルの長手方向の両側が自重によって垂れ下がり（即ち、評価用サンプルが曲がり）、その結果、評価用サンプルにおける長手方向一端部と長手方向他端部との直線距離が短くなる。

以下の評価基準において、捺染物の風合いに最も優れるランクは、5 である。評価ランク 5 は、捺染物が極めて柔らかく、曲がり易いことを示している。

[0260] ー捺染物の風合いの評価基準ー

- 5 : 直線距離が 40 mm 未満である。
- 4 - 5 : 直線距離が 40 mm 以上 55 mm 未満である。
- 4 : 直線距離が 55 mm 以上 70 mm 未満である。
- 3 - 5 : 直線距離が 70 mm 以上 85 mm 未満である。
- 3 : 直線距離が 85 mm 以上 100 mm 未満である。
- 2 : 直線距離が 100 mm 以上 115 mm 未満である。
- 1 : 直線距離が 115 mm 以上である。

[0261] [実施例 2 ~ 28]

前処理液に含有される特定オニウム塩化合物の種類を、表 1 及び表 2 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

結果を表 1 及び表 2 に示す。

[0262] [実施例 29 ~ 32]

前処理液の全量に対する特定オニウム塩化合物の含有量（質量％）を、表 2 中の「量（質量％）」欄に示すように変更したこと以外は実施例 5 と同様の操作を行った。

結果を表 2 に示す。

[0263] [実施例 3 3 ～ 3 4]

インクに含有される油溶性染料の種類を、表 2 に示すように変更したこと以外は実施例 2 6 と同様の操作を行った。

結果を表 2 に示す。

[0264] [実施例 3 5 ～ 3 8]

以下の点以外は実施例 6 と同様の操作を行った。

結果を表 2 に示す。

－実施例 6 からの変更点－

- ・インクに含有されるポリマー P の合成において、単位（1）形成用化合物及び単位（2）形成用化合物の合計使用質量、並びに、使用モル比〔単位（2）形成用化合物／単位（1）形成用化合物〕は変更せずに、単位（1）形成用化合物の種類及び単位（2）形成用化合物の種類の組み合わせを表 2 に示す組み合わせに変更した。表 2 における、単位（1）形成用化合物の種類及び単位（2）形成用化合物の種類は、それぞれ、前述した具体例の符号に対応する。

- ・ポリマー P の重量平均分子量が 1 5 0 0 0 となるように、反応条件（反応温度及び反応時間）を調整した。

- ・インクに含有される油溶性染料の種類を、表 2 に示すように変更した。

[0265] 化合物「（2－1 6）PPG」（ポリプロピレングリコール）の数平均分子量（M_n）は、1 0 0 0 である。

化合物「（2－2 2）PEG」（ポリエチレングリコール）の数平均分子量（M_n）は、1 0 0 0 である。

[0266] [比較例 1 ～ 3]

前処理液に含有される特定オニウム塩化合物を、表 2 に示す比較化合物に

変更、インクに含有される油溶性染料の種類を、表2に示すように変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。

結果を表2に示す。

[0267] [表1]

	前処理液					インク										評価結果		
	特定オニウム塩化合物 or 比較化合物					着色樹脂粒子										光学濃度	耐洗濯性	風合い
	種類	分類	カチオン		量 (質量%)	ポリマーP or 比較用化合物						油溶性染料						
			ClogP	分子量		原料			ポリマー物性			分類	種類					
						親水性基導入用化合物	単位(1)形成用化合物	単位(2)形成用化合物	Mw	Tg (°C)	酸価 (mmol/g)							
実施例1	O-1	(A1)	-1.72	174	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4	5		
実施例2	O-2	(A1)	-2.02	180	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4	5		
実施例3	O-3	(A1)	-2.44	174	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4	5		
実施例4	O-4	(A1)	-0.66	202	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4-5	5		
実施例5	O-5	(A)	0.23	244	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4-5	5		
実施例6	O-6	(A)	1.82	287	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4-5	5		
実施例7	O-7	(A)	-0.04	216	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4-5	5		
実施例8	O-8	(A)	0.37	199	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4-5	5		
実施例9	O-9	(A2)	-0.01	224	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4-5	5		
実施例10	O-10	(A)	5.13	307	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4-5	5		
実施例11	O-11	(A1)	-0.96	208	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SS	4-5	5		
実施例12	O-12	(A1)	1.16	264	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SS	4-5	5		
実施例13	O-13	(A)	2.32	307	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SS	4-5	5		
実施例14	O-14	(A1)	0.05	220	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SS	4-5	5		
実施例15	O-15	(A1)	0.09	222	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SS	4-5	5		
実施例16	O-16	(A1)	0.34	248	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SS	4-5	5		
実施例17	O-17	(A)	1.80	233	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SS	4-5	5		
実施例18	O-18	(A1)	0.19	252	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SS	4-5	5		
実施例19	O-19	(A1)	0.38	300	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SS	4-5	5		
実施例20	O-20	(B1)	0.42	389	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SS	4-5	5		
実施例21	O-21	(B1)	0.10	459	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4-5	4		
実施例22	O-22	(B1)	1.87	595	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4-5	4		

[0268]

[表2]

	前処理液					インク								評価結果		
	特定オニウム塩化合物 or 比較化合物					着色核種粒子								光学濃度	耐洗濯性	風合い
	種類	分類	カチオン		量 (質量%)	ポリマー-P or 比較用化合物						油溶性染料				
			ClogP	分子量		原料			ポリマー物性			分類	種類			
						親水性基 導入用 化合物	単位(1) 形成用 化合物	単位(2) 形成用 化合物	Mw	Tg (℃)	酸価 (mmol/g)					
実施例 23	O-23	(B1)	0.17	451	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4-5	4
実施例 24	O-24	(B2)	0.27	286	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SS	4-5	5
実施例 25	O-25	(B2)	3.11	355	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SSS	5	5
実施例 26	O-26	(B2)	0.53	278	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SSS	5	5
実施例 27	O-27	(B2)	1.69	320	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SSS	5	5
実施例 28	O-28	(B2)	0.63	290	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	SSS	5	5
実施例 29	O-5	(A)	0.23	244	5	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4-5	5
実施例 30	O-5	(A)	0.23	244	15	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4-5	5
実施例 31	O-5	(A)	0.23	244	3	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4	5
実施例 32	O-5	(A)	0.23	244	23	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	SB28	S	4-5	4
実施例 33	O-26	(B2)	0.53	278	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	非イオン性	SB3	S	4	5
実施例 34	O-26	(B2)	0.53	278	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	イオン性	RB5A	SSS	5	5
実施例 35	O-6	(A)	1.82	287	10	DMPA	HDI	(2-16) PPG	15000	0	0.69	イオン性	RB5A	S	4-5	5
実施例 36	O-6	(A)	1.82	287	10	DMPA	HDI	(2-22) PEG	15000	0	0.69	イオン性	RB5A	S	4-5	5
実施例 37	O-6	(A)	1.82	287	10	DMPA	XDI	(2-18) PC T5651	15000	30	0.69	イオン性	RB5A	S	4-5	5
実施例 38	O-6	(A)	1.82	287	10	DMPA	HDI	(2-e)	15000	40	0.69	イオン性	RB5A	S	4-5	5
比較例 1	OR-1	比較	0.56	228	10	DMPA	HDI	T5651	15000	0	0.69	イオン性	RB5A	A	3	5
比較例 2	OR-2	比較	0.01	220	10	DMPA	HDI	T5651	15000	0	0.69	イオン性	RB5A	S	3	5
比較例 3	OR-3	比較	-1.41	8500	10	DMPA	HDI	T5651	15000	0	0.69	イオン性	RB5A	A	2	2

[0269] 表1及び表2に示すように、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアシル基のうちの少なくとも1つを含む特定オニウム塩化合物を含有する前処理液を用いた実施例1～38では、光学濃度、耐洗濯性、及び風合いに優れた捺染物が得られた。

これに対し、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアシル基のいずれも含まない比較化合物を用いた比較例1～3では、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性が低下した。

高分子化合物である比較化合物を用いた比較例3では、捺染物の風合いが

劣化した（即ち、捺染物が硬かった）。

[0270] 実施例 10 及び 11 の結果から、特定オニウム塩化合物がアンモニウムカチオンを含む場合（実施例 11）、捺染物の光学濃度がより向上することがわかる。

[0271] 実施例 24 及び 25 の結果から、特定オニウム塩化合物が芳香環を含む場合（実施例 25）、捺染物の光学濃度及び耐洗濯性がより向上することがわかる。

[0272] 実施例 20 及び 21 の結果から、特定オニウム塩化合物中のカチオン構造の分子量が 400 以下である場合（実施例 20）、捺染物の光学濃度及び風合いがより向上することがわかる。

[0273] 以上、本開示の実施例に係る前処理液と、黒色インクと、を用いた場合の実施例群を示したが、黒色インクに代えて、又は、黒色インクに加えて、他の色のインクを少なくとも 1 種用いた場合にも、本開示の実施例に係る前処理液の効果が同様に発揮され、その結果、上記実施例群と同様の効果が得られることは言うまでもない。

[0274] 2019 年 9 月 30 日に出願された日本国特許出願 2019-180625 号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

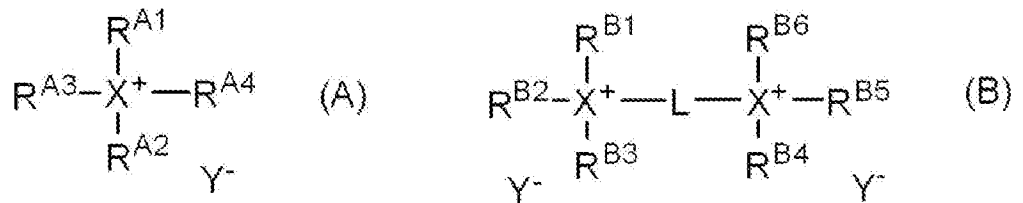
請求の範囲

[請求項1]

水と、

下記式 (A) 又は下記式 (B) で表されるオニウム塩化合物と、
を含有する捺染用前処理液。

[化1]



式 (A) 中、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ は、それぞれ独立に、芳香環、複素環、エーテル結合、
エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭
化水素基を表し、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結
合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ
、置換基を含んでもよい炭化水素基であり、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも2つは、結合して環を形成してもよ
く、

X^+ は、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

Y^- は、対アニオンを表す。

式 (B) 中、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ は、それぞれ独立に、複素環、エーテル結合、エステル
結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基
を表し、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結
合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ
、置換基を含んでもよい炭化水素基であり、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも2つは、結合して環を形成してもよ

く、

2つの X^+ は、それぞれ独立に、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

2つの Y^- は、それぞれ独立に、対アニオンを表し、

L は、2価の連結基を表す。

[請求項2] 式(A)中の X^+ 及び式(B)中の2つの X^+ は、それぞれ独立に、アンモニウムカチオンを表す請求項1に記載の捺染用前処理液。

[請求項3] 式(A)中の $R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも1つ、及び、式(B)中の $R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも1つが、芳香環を含み、かつ、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基である請求項1又は請求項2に記載の捺染用前処理液。

[請求項4] 式(A)又は式(B)で表されるオニウム塩化合物中のカチオン構造は、分子量が400以下である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の捺染用前処理液。

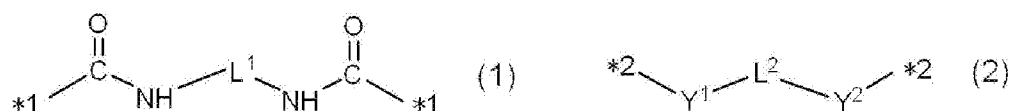
[請求項5] 式(A)又は式(B)で表されるオニウム塩化合物の含有量が、捺染用前処理液の全量に対し、5質量%～20質量%である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の捺染用前処理液。

[請求項6] 請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の捺染用前処理液と、水及び着色樹脂粒子を含有する捺染用インクと、を備え、

前記着色樹脂粒子が、油溶性染料と、親水性基を含むポリマーPと、を含有する捺染用インクセット。

[請求項7] 前記ポリマーPが、更に、下記式(1)で表される構造単位及び下記式(2)で表される構造単位を含む請求項6に記載の捺染用インクセット。

[化2]



式（１）中、

L^1 は、炭化水素基を表し、

２つの*１は、それぞれ、結合位置を表す。

式（２）中、

L^2 は、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数２～５０の炭化水素基、又は、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカプロラクトン鎖、ポリカーボネート鎖、ポリブタジエン鎖、ポリイソプレン鎖、若しくはポリオレフィン鎖からなる数平均分子量５００以上のポリマー鎖を表し、

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR_z-$ を表し、

R_z は、水素原子又は炭素数１～２０の炭化水素基を表し、

２つの*２は、それぞれ、結合位置を表す。

[請求項８] 前記式（２）中の前記 L^2 が、ポリカーボネート鎖又はポリエーテル鎖からなる数平均分子量５００以上のポリマー鎖である請求項７に記載の捺染用インクセット。

[請求項９] 前記ポリマーＰのガラス転移温度が、５０℃以下である請求項６～請求項８のいずれか１項に記載の捺染用インクセット。

[請求項１０] 前記ポリマーＰ中の前記親水性基が、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも１種である請求項６～請求項９のいずれか１項に記載の捺染用インクセット。

[請求項１１] 前記ポリマーＰの重量平均分子量が、８０００～３００００である請求項６～請求項１０のいずれか１項に記載の捺染用インクセット。

[請求項１２] 前記油溶性染料が、イオン性基を有するアゾ染料を含む請求項６～請求項１１のいずれか１項に記載の捺染用インクセット。

[請求項１３] 請求項６～請求項１２のいずれか１項に記載の捺染用インクセットが用いられ、

布帛に対し、前記捺染用前処理液を付与して前処理を施す工程と、

前記前処理が施された前記布帛に対し、前記捺染用インクを、インクジェット法によって付与する工程と、

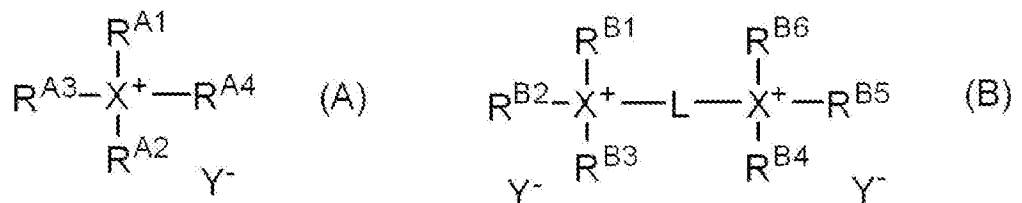
前記捺染用インクが付与された前記布帛に対し、熱処理を施すことにより、捺染物を得る工程と、
を有するインクジェット捺染方法。

[請求項14]

布帛及び画像を備え、

前記画像が、下記式 (A) 又は下記式 (B) で表されるオニウム塩化合物と、油溶性染料と、親水性基を含むポリマー P と、を含む捺染物。

[化3]



式 (A) 中、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ は、それぞれ独立に、芳香環、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも 1 つを含んでもよい炭化水素基を表し、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも 1 つは、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも 1 つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基であり、

$R^{A1} \sim R^{A4}$ のうちの少なくとも 2 つは、結合して環を形成してもよく、

X^{+} は、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

Y^{-} は、対アニオンを表す。

式 (B) 中、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ は、それぞれ独立に、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも 1 つを含んでもよい炭化水素基を表し、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基であり、

$R^{B1} \sim R^{B6}$ のうちの少なくとも2つは、結合して環を形成してもよく、

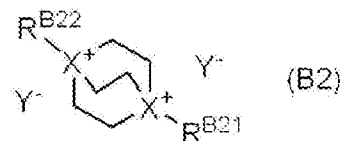
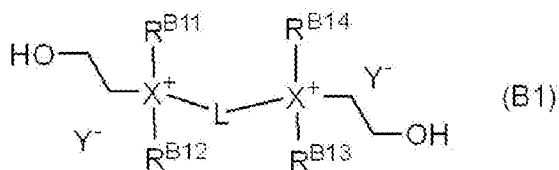
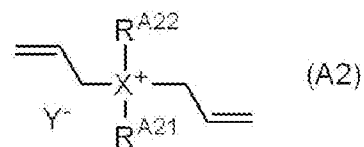
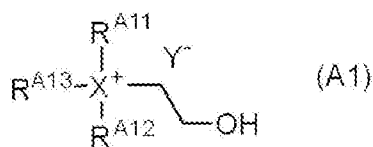
2つの X^+ は、それぞれ独立に、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

2つの Y^- は、それぞれ独立に、対アニオンを表し、

L は、2価の連結基を表す。

[請求項15] 下記式(A1)、下記式(A2)、下記式(B1)、又は下記式(B2)で表されるオニウム塩化合物。

[化4]



式(A1)中、

$R^{A11} \sim R^{A13}$ は、それぞれ独立に、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、

$R^{A11} \sim R^{A13}$ のうちの少なくとも2つは、結合して環を形成してもよく、

X^+ は、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

Y^- は、対アニオンを表す。

式(A2)中、

R^{A21} は、炭素数1～4のアルキル基、又は、アリール基を表し、

R^{A22} は、炭素数8～18のアルキル基を表し、

X^+ は、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

Y^- は、対アニオンを表す。

式(B1)中、

$R^{B11} \sim R^{B14}$ は、それぞれ独立に、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、

R^{B11} 及び R^{B12} は、互いに結合して環を形成してもよく、

R^{B13} 及び R^{B14} は、互いに結合して環を形成してもよく、

L は、炭素数4～18のアルキル基、アリーレン基、又は、アリーレン基と炭素数4～18のアルキル基とが結合してなる2価の連結基を表し、

2つの X^+ は、それぞれ独立に、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

2つの Y^- は、それぞれ独立に、対アニオンを表す。

式(B2)中、

R^{B21} 及び R^{B22} は、それぞれ独立に、複素環、エーテル結合、エステル結合、及び置換基のうちの少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表し、

R^{B21} 及び R^{B22} のうちの少なくとも1つは、エーテル結合、エステル結合、ヒドロキシ基及びアリル基のうちの少なくとも1つを含み、かつ、置換基を含んでもよい炭化水素基であり、

2つの X^+ は、それぞれ独立に、アンモニウムカチオン又はホスホニウムカチオンを表し、

2つの Y^- は、それぞれ独立に、対アニオンを表す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/031883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B41J2/01(2006.01)i, C09D11/328(2014.01)i, C09D11/54(2014.01)i, B41M5/00(2006.01)i, D06P5/00(2006.01)i, D06P5/30(2006.01)i
FI: D06P5/00102, C09D11/328, C09D11/54, D06P5/00103, D06P5/30, B41M5/00120, B41M5/00132, B41M5/00114, B41M5/00100, B41J2/01501

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. B41J2/01, C09D11/328, C09D11/54, B41M5/00, D06P5/00, D06P5/30

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/004327 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 03 January 2019 (2019-01-03), paragraphs [0011]-[0056], [0085]-[0089], examples 10, 13	1-15
Y	JP 2018-114751 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 26 July 2018 (2018-07-26), paragraph [0043]	1-15
Y	JP 2019-38893 A (KONICA MINOLTA, INC.) 14 March 2019 (2019-03-14), paragraph [0086]	1-15
Y	JP 10-52908 A (CANON INC.) 24 February 1998 (1998-02-24), paragraph [0020]	1-15
X	JP 38-23294 B1 (NIPPON OIL & FATS CO., LTD.) 01 November 1963 (1963-11-01), examples 2, 4	1, 2, 4, 5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* 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 October 2020

Date of mailing of the international search report

02 November 2020

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/JP2020/031883

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-26474 A (CANON INC.) 27 January 1995 (1995-01-27), example 1	1, 2
X	JP 9-267549 A (CANON INC.) 14 October 1997 (1997-10-14), examples 1-3, 7-9, 13, 14	1-3
X	JP 2002-503294 A (DCV INC.) 29 January 2002 (2002-01-29), examples	1, 2, 4, 15
X	JP 60-9980 A (KAO SOAP CO.) 19 January 1985 (1985-01-19), example 1	1, 2, 15
X	CN 107857706 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 30 March 2018 (2018-03-30), paragraph [0046]	15
X	CN 109553904 A (HUAIHUA UNIVERSITY) 02 April 2019 (2019-04-02), paragraph [0089]	15
X	JP 52-59786 A (NITTO BOSEKI CO., LTD.) 17 May 1977 (1977-05-17), reference example 3	15
X	JP 55-3483 A (BASF AG) 11 January 1980 (1980-01-11), example 2	15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/031883

WO 2019/004327 A1	03 January 2019	CN 110785468 A paragraphs [0059]-[0167], [0240]-[0256], examples 10, 13
JP 2018-114751 A	26 July 2018	(Family: none)
JP 2019-38893 A	14 March 2019	(Family: none)
JP 10-52908 A	24 February 1998	(Family: none)
JP 38-23294 B1	01 November 1963	(Family: none)
JP 7-26474 A	27 January 1995	US 5922625 A example 1 EP 631006 A1 ES 2111802 T AT 162241 T
JP 9-267549 A	14 October 1997	(Family: none)
JP 2002-503294 A	29 January 2002	US 5910622 A examples EP 986666 A1 AU 7817198 A NZ 502076 A AU 747983 B CA 2291016 A
JP 60-9980 A	19 January 1985	(Family: none)
CN 107857706 A	30 March 2018	(Family: none)
CN 109553904 A	02 April 2019	(Family: none)
JP 52-59786 A	17 May 1977	(Family: none)
JP 55-3483 A	11 January 1980	US 4280964 A example 2 GB 2026522 A DE 2826981 A1 FR 2434844 A1 CH 643283 A5 IT 1115241 B

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B41J 2/01(2006.01)i; C09D 11/328(2014.01)i; C09D 11/54(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; D06P 5/00(2006.01)i; D06P 5/30(2006.01)i FI: D06P5/00 102; C09D11/328; C09D11/54; D06P5/00 103; D06P5/30; B41M5/00 120; B41M5/00 132; B41M5/00 114; B41M5/00 100; B41J2/01 501																							
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）） B41J2/01; C09D11/328; C09D11/54; B41M5/00; D06P5/00; D06P5/30 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で利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)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>W0 2019/004327 A1（富士フイルム株式会社）03.01.2019（2019-01-03） 段落0011-0056, 0085-0089, 実施例10, 13</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2018-114751 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）26.07.2018（2018-07-26） 段落0043</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2019-38893 A（コニカミノルタ株式会社）14.03.2019（2019-03-14） 段落0086</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 10-52908 A（キヤノン株式会社）24.02.1998（1998-02-24） 段落0020</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 38-23294 B1（日本油脂株式会社）01.11.1963（1963-11-01） 実施例2, 4</td> <td>1, 2, 4, 5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 7-26474 A（キヤノン株式会社）27.01.1995（1995-01-27） 実施例1</td> <td>1, 2</td> </tr> </tbody> </table>			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	Y	W0 2019/004327 A1（富士フイルム株式会社）03.01.2019（2019-01-03） 段落0011-0056, 0085-0089, 実施例10, 13	1-15	Y	JP 2018-114751 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）26.07.2018（2018-07-26） 段落0043	1-15	Y	JP 2019-38893 A（コニカミノルタ株式会社）14.03.2019（2019-03-14） 段落0086	1-15	Y	JP 10-52908 A（キヤノン株式会社）24.02.1998（1998-02-24） 段落0020	1-15	X	JP 38-23294 B1（日本油脂株式会社）01.11.1963（1963-11-01） 実施例2, 4	1, 2, 4, 5	X	JP 7-26474 A（キヤノン株式会社）27.01.1995（1995-01-27） 実施例1	1, 2
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																					
Y	W0 2019/004327 A1（富士フイルム株式会社）03.01.2019（2019-01-03） 段落0011-0056, 0085-0089, 実施例10, 13	1-15																					
Y	JP 2018-114751 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）26.07.2018（2018-07-26） 段落0043	1-15																					
Y	JP 2019-38893 A（コニカミノルタ株式会社）14.03.2019（2019-03-14） 段落0086	1-15																					
Y	JP 10-52908 A（キヤノン株式会社）24.02.1998（1998-02-24） 段落0020	1-15																					
X	JP 38-23294 B1（日本油脂株式会社）01.11.1963（1963-11-01） 実施例2, 4	1, 2, 4, 5																					
X	JP 7-26474 A（キヤノン株式会社）27.01.1995（1995-01-27） 実施例1	1, 2																					
☒ 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、一般的な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の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抵触するものではなく、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 23.10.2020		国際調査報告の発送日 02.11.2020																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 青鹿 喜芳 4Z 4040 電話番号 03-3581-1101 内線 3480																					

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	JP 9-267549 A (キャノン株式会社) 14.10.1997 (1997 - 10 - 14) 実施例1-3, 7-9, 13, 14	1-3
X	JP 2002-503294 A (ディーシーヴィー インコーポレイテッド) 29.01.2002 (2002 - 01 - 29) 実施例	1, 2, 4, 15
X	JP 60-9980 A (花王石鹼株式会社) 19.01.1985 (1985 - 01 - 19) 実施例1	1, 2, 15
X	CN 107857706 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 30.03.2018 (2018 - 03 - 30) 段落0046	15
X	CN 109553904 A (HUAHUA UNIVERSITY) 02.04.2019 (2019 - 04 - 02) 段落0089	15
X	JP 52-59786 A (日東紡績株式会社) 17.05.1977 (1977 - 05 - 17) 参考例 3	15
X	JP 55-3483 A (バスフ・アクチエンゲゼルシャフト) 11.01.1980 (1980 - 01 - 11) 実施例2	15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/031883

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/004327	A1	03.01.2019	CN 110785468 A 段落0059-0167, 0240-0256, 実施例10, 13	
JP	2018-114751	A	26.07.2018	(ファミリーなし)	
JP	2019-38893	A	14.03.2019	(ファミリーなし)	
JP	10-52908	A	24.02.1998	(ファミリーなし)	
JP	38-23294	B1	01.11.1963	(ファミリーなし)	
JP	7-26474	A	27.01.1995	US 5922625 A 実施例1	
				EP 631006 A1	
				ES 2111802 T	
				AT 162241 T	
JP	9-267549	A	14.10.1997	(ファミリーなし)	
JP	2002-503294	A	29.01.2002	US 5910622 A 実施例	
				EP 986666 A1	
				AU 7817198 A	
				NZ 502076 A	
				AU 747983 B	
				CA 2291016 A	
JP	60-9980	A	19.01.1985	(ファミリーなし)	
CN	107857706	A	30.03.2018	(ファミリーなし)	
CN	109553904	A	02.04.2019	(ファミリーなし)	
JP	52-59786	A	17.05.1977	(ファミリーなし)	
JP	55-3483	A	11.01.1980	US 4280964 A 実施例2	
				GB 2026522 A	
				DE 2826981 A1	
				FR 2434844 A1	
				CH 643283 A5	
				IT 1115241 B	