

(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
2020年12月10日(10.12.2020)



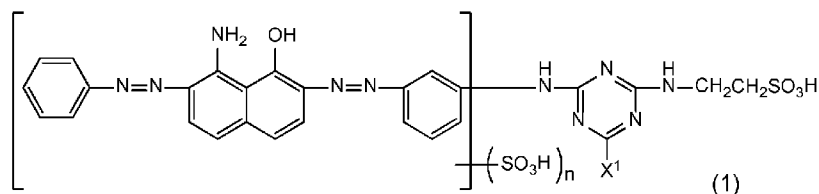
(10) 国際公開番号

WO 2020/246342 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 245/10 (2006.01) D06P 1/06 (2006.01)
C09B 33/10 (2006.01) D06P 5/30 (2006.01)
C09D 11/328 (2014.01) C09B 67/20 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/020970
- (22) 国際出願日: 2020年5月27日(27.05.2020)
- (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 2019-106465 2019年6月6日(06.06.2019) JP
特願 2019-106466 2019年6月6日(06.06.2019) JP
特願 2019-106467 2019年6月6日(06.06.2019) JP
特願 2019-106468 2019年6月6日(06.06.2019) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 梅田 真理子(UMEDA Mariko); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 米田 孝(YONEDA Takashi); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 亀
- 谷 紘(KAMEYA Hiroshi); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー 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, 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, 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,

(54) Title: INK COMPOSITION AND INK-JET RECORDING METHOD INCLUDING USING SAME

(54) 発明の名称: インク組成物及びそれを用いたインクジェット記録方法



(57) Abstract: Provided are: an ink composition containing a colorant comprising an azo compound represented by formula (1) or a salt thereof, etc.; an ink-jet recording method including using the ink composition; and a recorded material obtained by adhering the ink composition. Also provided is a novel azo compound or a salt thereof. In formula (1), X¹ represents a halogen atom or a hydroxyl group and n is an integer of 1-6.

(57) 要約: 下記式(1)で表されるアゾ化合物又はその塩等の色材を含有するインク組成物、そのインク組成物を用いたインクジェット記録方法、及びそのインク組成物が付着した被記録材を提供する。また、新規のアゾ化合物又はその塩を提供する。式(1)中、X¹はハロゲン原子又は水酸基を示し、nは1~6の整数を示す。



WO 2020/246342 A1

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：

インク組成物及びそれを用いたインクジェット記録方法

技術分野

[0001] 本発明は、アゾ化合物を含有するインク組成物、及びそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、布帛等に画像を印捺する方法として、スクリーン捺染法、ローラー捺染法、ロータリースクリーン捺染法、転写捺染法等が用いられている。しかし、画像デザインの変更ごとに、高価なスクリーン枠、彫刻ローラー、転写紙等を用意する必要があるため、多品種少量生産にはコスト的に不向きであり、ファッションの多様化に迅速に対応することが困難であった。

[0003] こうした従来の捺染方法の欠点を解消するために、スキャナーで見本を読み取り、コンピューターで画像処理を行い、その結果をインクジェット記録方式で印捺する技術（以下、「インクジェット捺染」ともいう。）が開発されている。インクジェット記録方式は、インク液滴をインクヘッドから被記録材（紙、布帛等）に向かって飛翔させ、インク液滴を被記録材に付着させる記録方式である。このようなインクジェット記録方式を適用すれば、従来の捺染方式で必要とされていた版を作製する必要がなく、手早く階調性に優れた画像を形成することができるため、納期の短縮、多品種少量生産への対応等が可能になる。また、インクジェット捺染は、画像形成時に必要量のインクのみを使用するため、従来のスクリーン捺染等に比較して廃液が少ない等の環境的利点も有する。

[0004] ところで、インクジェット捺染用インクでは、直接染料、酸性染料、反応染料等の色素成分が用いられている。これらの中でも反応染料は、最も歴史の新しい染料種属である。反応染料は、繊維-染料間の種々の結合の中でも最も結合エネルギーが高く安定な共有結合で染着するため、非常に優れた湿

潤堅牢度を示す。また、色相面でも鮮明色から濃色まで幅広く染色可能であるため、直接染料や酸性染料に代わり、セルロース繊維用染料中で最大の消費量の染料となっている。

[0005] 特許文献1には、セルロース繊維に対して優れた発色性を示し、かつ、ヘッドの目詰まり性に優れるインクジェット捺染用ブラックインクが提案されている。また、布帛を黒色に染色するための反応染料を含むインクジェット捺染用ブラックインクとしては、C. I. リアクティブブラック 39を含むものが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平8-259866号公報
特許文献2：特開2011-84680号公報
特許文献3：特開平9-279488号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 市場では高発色のブラックインクが求められているが、発色性を高めるためにC. I. リアクティブブラック 39等の添加量を増やしていくと、発色性は高くなるが、インクの吐出信頼性（目詰まり回復性等）が悪くなるという問題があった。

[0008] 本発明は、布帛に印捺した場合に高発色性が得られ、かつ、吐出信頼性に優れたインク組成物、及びそれを用いたインクジェット記録方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

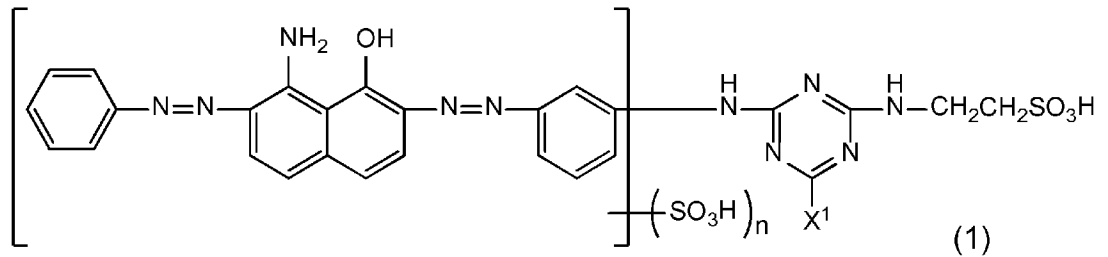
[0009] 上記課題を解決するための具体的な手段には、以下の実施態様が含まれる。

1)

下記式（1）で表されるアゾ化合物又はその塩、下記式（2）で表される

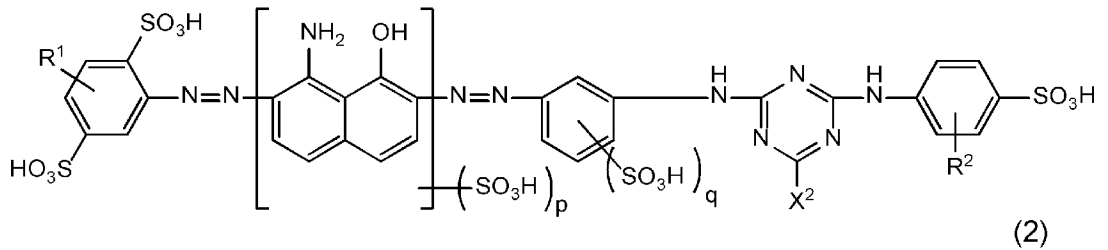
アゾ化合物又はその塩、下記式（３）で表されるアゾ化合物又はその塩、及び下記式（４）で表されるアゾ化合物又はその塩からなる群より選択される少なくとも１種の色材を含有するインク組成物。

[化1]



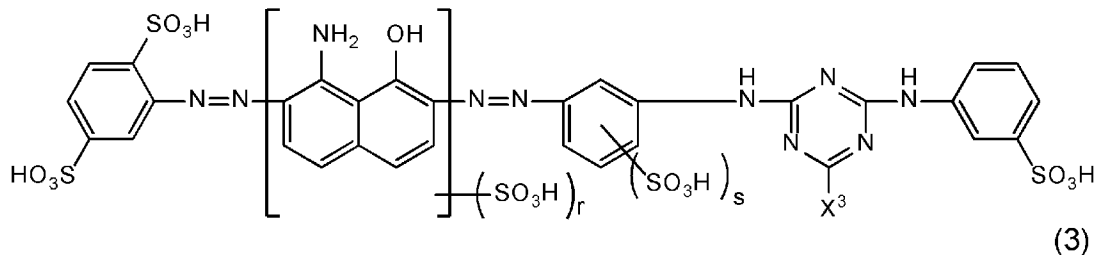
(式（１）中、 X^1 はハロゲン原子又は水酸基を示す。 n は１～６の整数を示す。)

[化2]



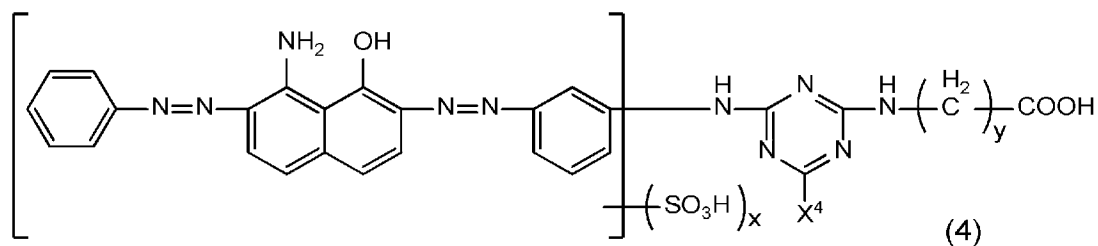
(式（２）中、 X^2 は塩素原子、臭素原子、又は水酸基を示す。 p は２～４の整数を示し、 q は１～４の整数を示す。 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を示す。)

[化3]



(式（３）中、 X^3 は塩素原子、臭素原子、又は水酸基を示す。 r は２～４の整数を示し、 s は１～４の整数を示す。)

[化4]



(式(4)中、 X^4 はハロゲン原子又は水酸基を示す。 x は1～6の整数を示し、 y は1～6の整数を示す。)

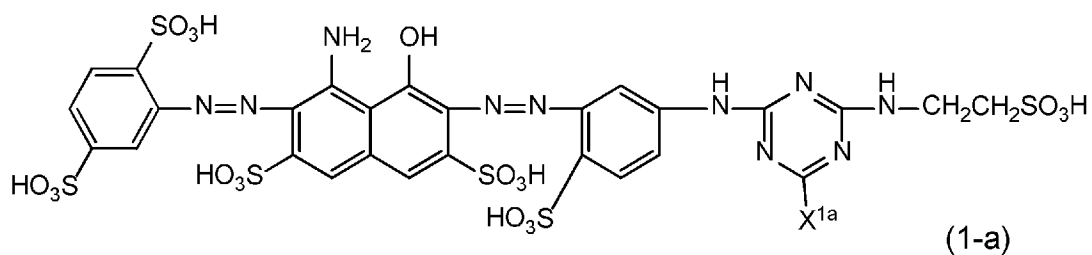
[0010] 2)

水溶性有機溶剤及び界面活性剤をさらに含有する1)に記載のインク組成物。

[0011] 3)

前記式(1)で表されるアゾ化合物が下記式(1-a)で表される1)又は2)に記載のインク組成物。

[化5]



(式(1-a)中、 X^{1a} は塩素原子又は水酸基を示す。)

[0012] 4)

前記式(2)において、 X^2 が塩素原子又は水酸基を示し、 p が2であり、 q が1であり、 R^1 及び R^2 が水素原子を示す1)～3)のいずれか1項に記載のインク組成物。

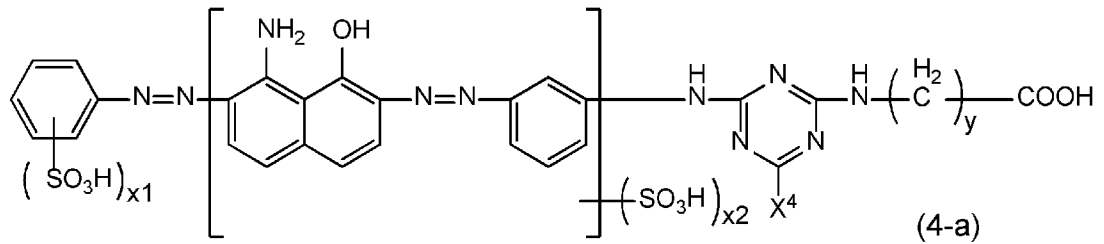
[0013] 5)

前記式(3)において、 X^3 が塩素原子又は水酸基を示し、 r が2であり、 s が1である1)～4)のいずれか1項に記載のインク組成物。

[0014] 6)

前記式（４）で表されるアゾ化合物が下記式（４－ａ）で表される１）～５）のいずれか１項に記載のインク組成物。

[化6]



（式（４－ａ）中、 x_1 は１～３の整数を示し、 x_2 は１～４の整数を示し、 x_1 と x_2 との合計は２～６の整数である。 X^4 及び y は前記式（４）と同義である。）

[0015] ７)

前記式（４－ａ）において、 x_1 が２であり、 x_2 が３である６）に記載のインク組成物。

[0016] ８)

色相を $L^*a^*b^*$ 色空間の a^* 方向へ調整する色材をさらに含有する１）～７）のいずれか１項に記載のインク組成物。

[0017] ９)

１）～８）のいずれか１項に記載のインク組成物をインクとして用い、該インクの液滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法。

[0018] １０)

前記被記録材が繊維である９）に記載のインクジェット記録方法。

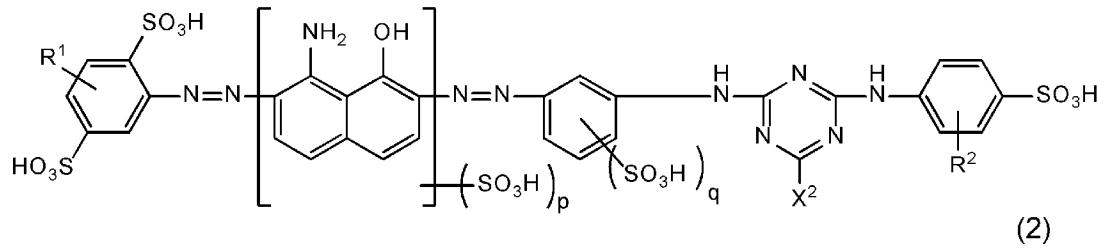
[0019] １１)

１）～８）のいずれか１項に記載のインク組成物が付着した被記録材。

[0020] １２)

下記式（２）で表されるアゾ化合物又はその塩。

[化7]



(式(2)中、 X^2 は塩素原子、臭素原子、又は水酸基を示す。 p は2~4の整数を示し、 q は1~4の整数を示す。 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を示す。)

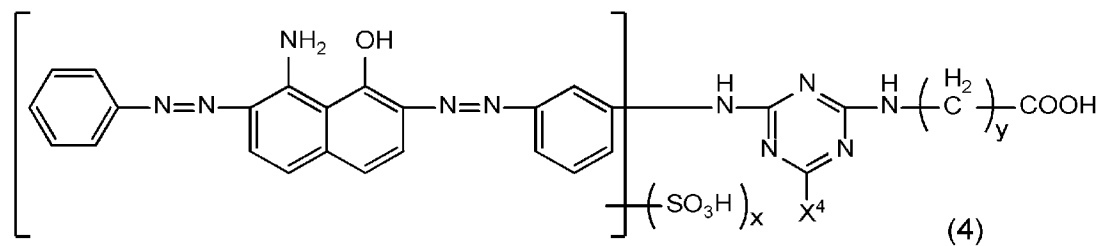
[0021] 13)

前記式(2)において、 X^2 が塩素原子又は水酸基を示し、 p が2であり、 m が1であり、 R^1 及び R^2 が水素原子を示す12)に記載のアゾ化合物又はその塩。

[0022] 14)

下記式(4)で表されるアゾ化合物又はその塩。

[化8]

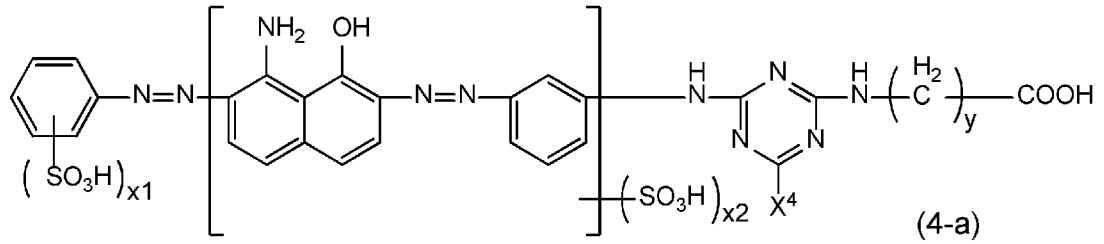


(式(4)中、 X^4 はハロゲン原子又は水酸基を示す。 x は1~6の整数を示し、 y は1~6の整数を示す。)

[0023] 15)

前記式(4)で表されるアゾ化合物が下記式(4-a)で表される14)に記載のアゾ化合物又はその塩。

[化9]



(式(4-a)中、 x_1 は1～3の整数を示し、 x_2 は1～4の整数を示し、 x_1 と x_2 との合計は2～6の整数である。 X^4 及び y は前記式(4)と同義である。)

[0024] 16)

前記式(4-a)において、 x_1 が2であり、 x_2 が3である15)に記載のアゾ化合物又はその塩。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、布帛に印捺した場合に高発色性が得られ、かつ、吐出信頼性に優れたインク組成物、及びそれを用いたインクジェット記録方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明について詳細に説明する。本明細書においては実施例等を含めて、特に断りの無い限り「部」及び「%」は、いずれも質量基準である。また、アゾ化合物又はその塩を、単にアゾ化合物と略して記載する場合がある。

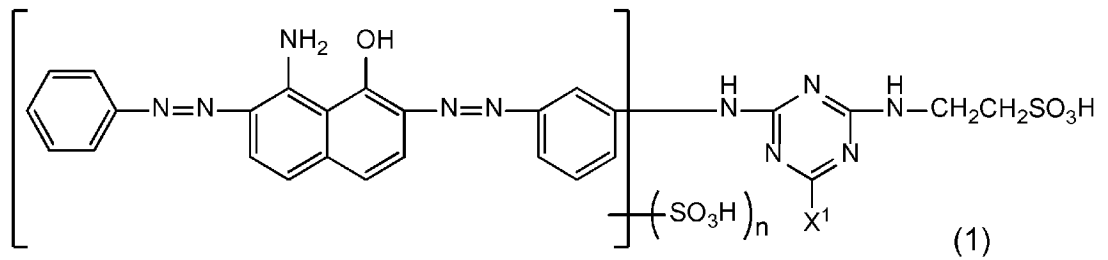
[0027] <インク組成物>

本発明に係るインク組成物は、式(1)で表されるアゾ化合物又はその塩、式(2)で表されるアゾ化合物又はその塩、式(3)で表されるアゾ化合物又はその塩、及び式(4)で表されるアゾ化合物又はその塩からなる群より選択される少なくとも1種の色材を含有する。

[0028] [色材]

(式(1)で表されるアゾ化合物又はその塩)

[化10]

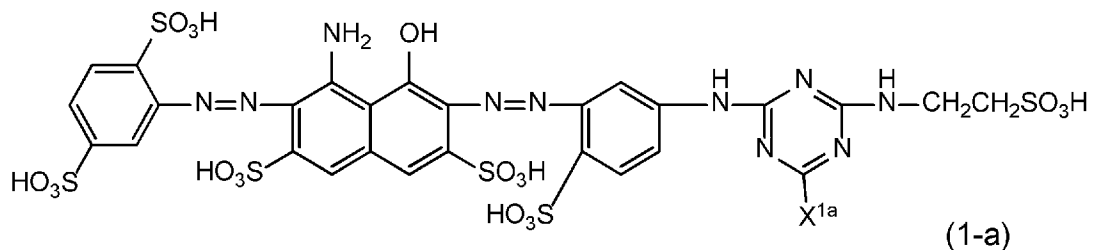


[0029] 上記式(1)中、X¹はハロゲン原子又は水酸基を示す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、塩素原子及び臭素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。X¹としては、塩素原子又は水酸基であることが好ましい。

[0030] 上記式(1)中、nは1~6の整数を示し、2~6の整数であることが好ましく、4~6であることがより好ましく、5であることがさらに好ましい。

[0031] 上記式(1)で表されるアゾ化合物の中で好ましいものとしては、下記式(1-a)で表されるアゾ化合物が挙げられる。

[0032] [化11]



[0033] 上記式(1-a)中、X^{1a}は塩素原子又は水酸基を示す。

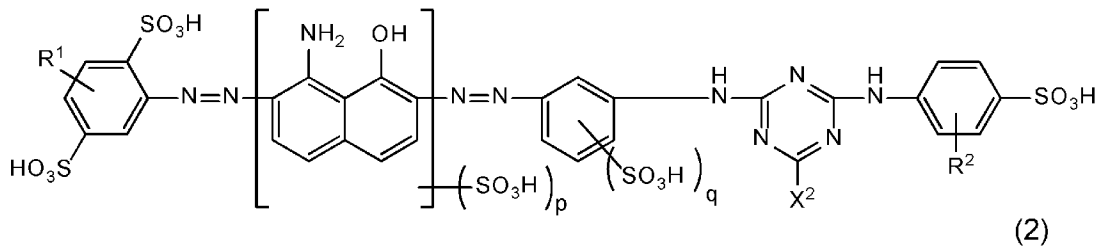
[0034] 上記式(1)で表されるアゾ化合物は、塩の形態であってもよい。塩としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等の金属塩；アンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩等のアンモニウム塩；などが挙げられる。

[0035] 上記式(1)で表されるアゾ化合物又はその塩は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合、その組

み合わせ比率は任意で設定可能である。2種類以上を併用する場合、 X^1 が塩素原子である化合物と X^1 が水酸基である化合物とを組み合わせ用いることが好ましい。この場合、 X^1 が水酸基である化合物に対する X^1 が塩素原子である化合物の質量比（ X^1 が塩素原子である化合物の質量/ X^1 が水酸基である化合物の質量）は、1～10000であることが好ましく、2～10000であることがより好ましい。

[0036] (式(2)で表されるアゾ化合物又はその塩)

[化12]



[0037] 上記式(2)中、 X^2 は塩素原子、臭素原子、又は水酸基を示す。 X^2 としては、塩素原子又は水酸基であることが好ましい。

[0038] 上記式(2)中、 p は2～4の整数を示し、2であることが好ましい。また、 q は1～4の整数を示し、1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

[0039] 上記式(2)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を示し、水素原子を示すことが好ましい。

[0040] 上記置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、リン酸基、カルボキシ基、 $C1-C6$ アルキル基、置換基を有するアミノ基、芳香族基、複素環基等が挙げられる。

[0041] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

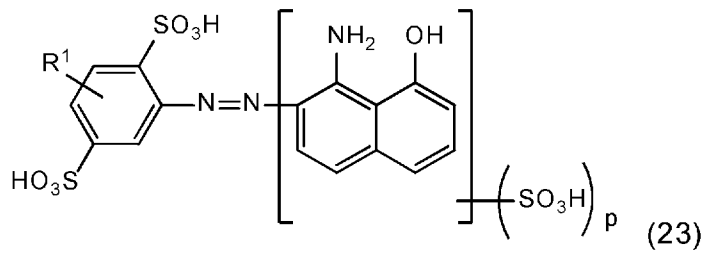
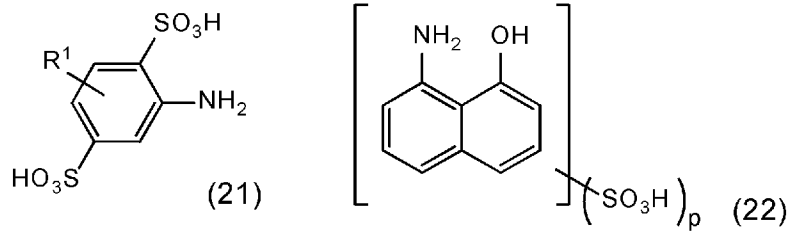
[0042] $C1-C6$ アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロヘキシル基

等の環状アルキル基；などが挙げられる。

- [0043] 置換基を有するアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、エチルメチルアミノ基、エチルフェニルアミノ基等が挙げられる。
- [0044] 芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基等が挙げられる。
- [0045] 複素環基としては、チオフェン基、フラン基、チアゾール基、ピロール基、ピリジン基、ピラジン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基等が挙げられる。
- [0046] 上記式(2)で表されるアゾ化合物の中で好ましいものとしては、 X^2 が塩素原子又は水酸基を示し、*p*が2であり、*q*が1であり、 R^1 及び R^2 が水素原子を示す化合物が挙げられる。この場合、*p*個(2個)のスルホ基は、ナフタレン環のアミノ基が置換している位置を1位、水酸基が置換している位置を8位としたとき、ナフタレン環の3位及び6位に置換していることが好ましい。また、*q*個(1個)のスルホ基は、ベンゼン環のアゾ結合が置換している位置を1位、アミノ基が置換している位置を3位としたとき、ベンゼン環の6位に置換していることが好ましい。
- [0047] 上記式(2)で表されるアゾ化合物は、塩の形態であってもよい。塩としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等の金属塩；アンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩等のアンモニウム塩；などが挙げられる。
- [0048] 上記式(2)で表されるアゾ化合物は、例えば、次のような方法で合成することができる。なお、各工程における化合物の構造式は、遊離酸の形で表すものとする。式中の X^2 、*p*、*q*、 R^1 、 R^2 は、上記式(2)と同義である。
- [0049] まず、下記式(21)で表される化合物を常法によりジアゾ化し、得られたジアゾ化合物と下記式(22)で表される化合物とを常法により酸性カッ

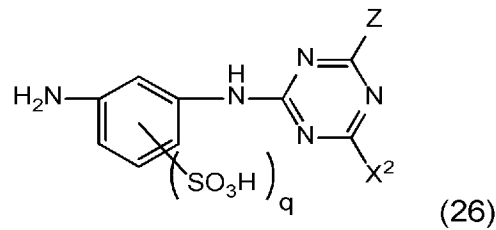
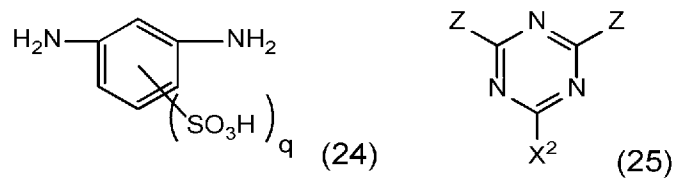
プリング反応させ、下記式（23）で表される化合物を得る。

[0050] [化13]



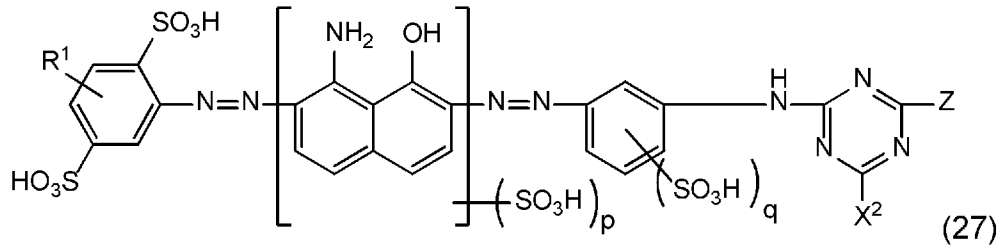
[0051] また、下記式（24）で表される化合物と下記式（25）で表されるトリアジン化合物とを縮合反応させ、下記式（26）で表される化合物を得る。
式中、Zは塩素原子又は臭素原子を示す。

[0052] [化14]



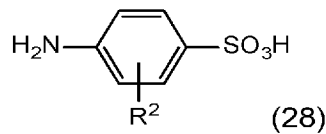
[0053] 次に、上記式（26）で表される化合物を常法によりジアゾ化し、得られたジアゾ化合物と上記式（23）で表される化合物とを常法によりアルカリカップリング反応させ、下記式（27）で表される化合物を得る。

[0054] [化15]



[0055] 最後に、上記式(27)で表される化合物と下記式(28)で表される化合物とを水中で縮合反応させることにより、上記式(2)で表されるアゾ化合物を得ることができる。

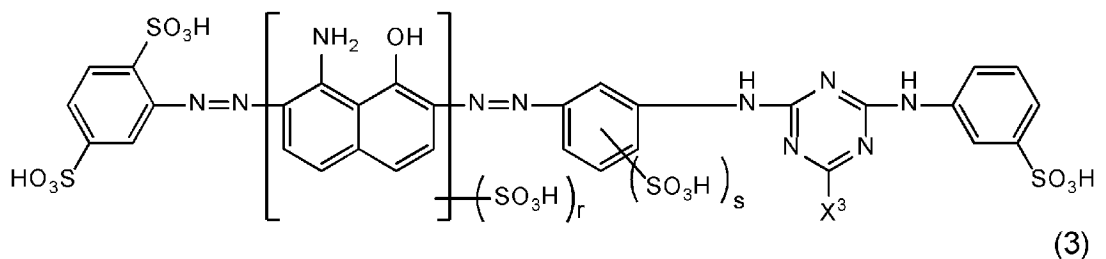
[0056] [化16]



[0057] 上記式(2)で表されるアゾ化合物又はその塩は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合、その組み合わせ比率は任意で設定可能である。2種類以上を併用する場合、 X^2 が塩素原子である化合物と X^2 が水酸基である化合物とを組み合わせ用いることが好ましい。この場合、 X^2 が水酸基である化合物に対する X^2 が塩素原子である化合物の質量比(X^2 が塩素原子である化合物の質量/ X^2 が水酸基である化合物の質量)は、1~10000であることが好ましく、2~10000であることがより好ましい。

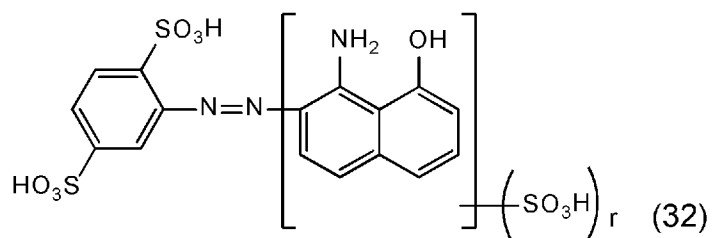
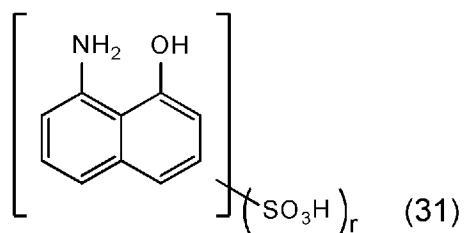
[0058] (式(3)で表されるアゾ化合物又はその塩)

[化17]



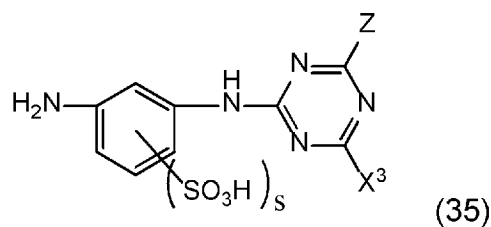
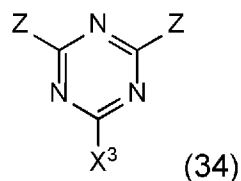
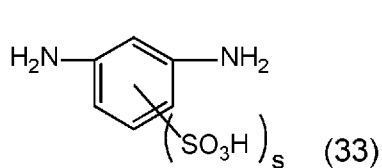
- [0059] 上記式(3)中、 X^3 は塩素原子、臭素原子、又は水酸基を示す。 X^3 としては、塩素原子又は水酸基であることが好ましい。
- [0060] 上記式(3)中、 r は2~4の整数を示し、2であることが好ましい。また、 s は1~4の整数を示し、1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。
- [0061] 上記式(3)で表されるアゾ化合物の中で好ましいものとしては、 X^3 が塩素原子又は水酸基を示し、 r が2であり、 s が1である化合物が挙げられる。この場合、 r 個(2個)のスルホ基は、ナフタレン環のアミノ基が置換している位置を1位、水酸基が置換している位置を8位としたとき、ナフタレン環の3位及び6位に置換していることが好ましい。また、 s 個(1個)のスルホ基は、ベンゼン環のアゾ結合が置換している位置を1位、アミノ基が置換している位置を3位としたとき、ベンゼン環の6位に置換していることが好ましい。
- [0062] 上記式(3)で表されるアゾ化合物は、塩の形態であってもよい。塩としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等の金属塩；アンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩等のアンモニウム塩；などが挙げられる。
- [0063] 上記式(3)で表されるアゾ化合物は、例えば、次のような方法で合成することができる。なお、各工程における化合物の構造式は、遊離酸の形で表すものとする。式中の X^3 、 r 、 s は、上記式(3)と同義である。
- [0064] まず、アニリン-2,5-ジスルホン酸を常法によりジアゾ化し、得られたジアゾ化合物と下記式(31)で表される化合物とを常法により酸性カップリング反応させ、下記式(32)で表される化合物を得る。
- [0065]

[化18]



[0066] また、下記式(33)で表される化合物と下記式(34)で表されるトリアジン化合物とを縮合反応させ、下記式(35)で表される化合物を得る。式中、Zは塩素原子又は臭素原子を示す。

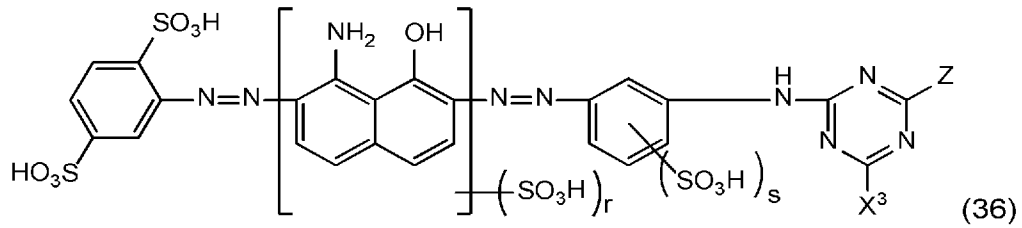
[0067] [化19]



[0068] 次に、上記式(35)で表される化合物を常法によりジアゾ化し、得られたジアゾ化合物と上記式(32)で表される化合物とを常法によりアルカリカップリング反応させ、下記式(36)で表される化合物を得る。

[0069]

[化20]

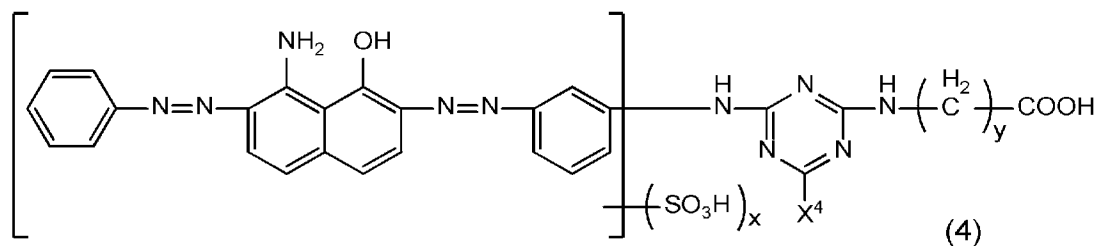


[0070] 最後に、上記式（36）で表される化合物と3-アミノベンゼンスルホン酸とを水中で縮合反応させることにより、上記式（3）で表されるアゾ化合物を得ることができる。

[0071] 上記式（3）で表されるアゾ化合物又はその塩は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用する場合、その組み合わせ比率は任意で設定可能である。2種類以上を併用する場合、X³が塩素原子である化合物とX³が水酸基である化合物とを組み合わせ用いることが好ましい。この場合、X³が水酸基である化合物に対するX³が塩素原子である化合物の質量比（X³が塩素原子である化合物の質量/X³が水酸基である化合物の質量）は、1～10000であることが好ましく、2～10000であることがより好ましい。

[0072] （式（4）で表されるアゾ化合物又はその塩）

[化21]

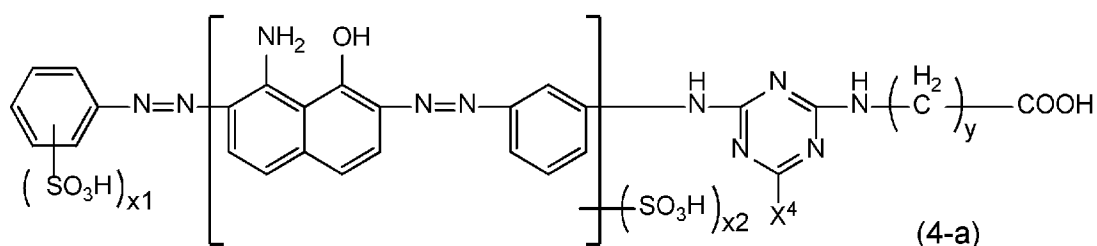


[0073] 上記式（4）中、X⁴はハロゲン原子又は水酸基を示す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、塩素原子及び臭素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。X⁴としては、塩素原子又は水酸基であることが好ましい。

[0074] 上記式(4)中、 x は1～6の整数を示し、2～6の整数であることが好ましく、4～6の整数であることがより好ましく、5であることがさらに好ましい。また、 y は1～6の整数を示し、1～4の整数であることが好ましく、2又は3であることがより好ましく、2であることがさらに好ましい。

[0075] 上記式(4)で表されるアゾ化合物の中で好ましいものとしては、下記式(4-a)で表されるアゾ化合物が挙げられる。

[0076] [化22]



[0077] 上記式(4-a)中、 x_1 は1～3の整数を示し、 x_2 は1～4の整数を示し、 x_1 と x_2 との合計は2～6の整数である。 X^4 及び y は上記式(4)と同義である。

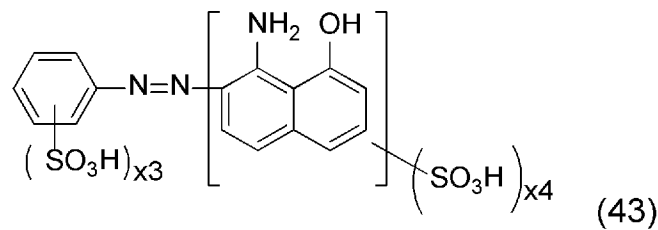
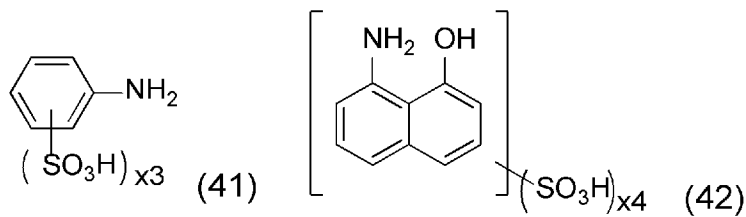
[0078] 上記式(4-a)で表されるアゾ化合物の中でも、 x_1 が2であり、 x_2 が3であり、 m が2である化合物が好ましい。この場合、 x_1 個(2個)のスルホ基は、ベンゼン環のアゾ結合が置換している位置を1位とした場合、2位及び5位に置換していることが好ましい。また、 x_2 個(3個)のスルホ基は、ナフタレン環のアミノ基が置換している位置を1位、水酸基が置換している位置を8位としたとき、ナフタレン環の3位及び6位に置換しており、かつ、ベンゼン環のアゾ結合が置換している位置を1位、アミノ基が置換している位置を3位としたとき、ベンゼン環の6位に置換していることが好ましい。

[0079] 上記式(4)で表されるアゾ化合物は、塩の形態であってもよい。塩としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等の金属塩；アンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩等のアンモニウム塩；などが挙げられる。

[0080] 上記式(4)で表されるアゾ化合物は、例えば、次のような方法で合成することができる。なお、各工程における化合物の構造式は、遊離酸の形で表すものとする。式中の X^4 、 x 、 y は、上記式(4)と同義である。

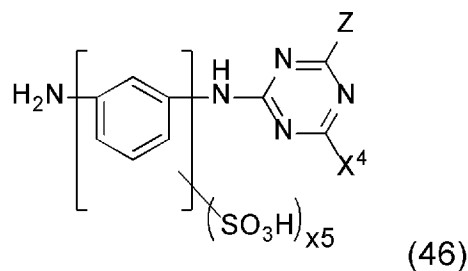
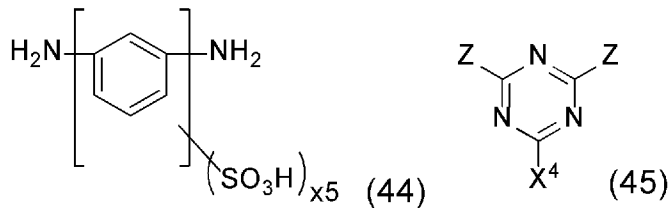
[0081] まず、下記式(41)で表される化合物を常法によりジアゾ化し、得られたジアゾ化合物と下記式(42)で表される化合物とを常法により酸性カップリング反応させ、下記式(43)で表される化合物を得る。

[0082] [化23]



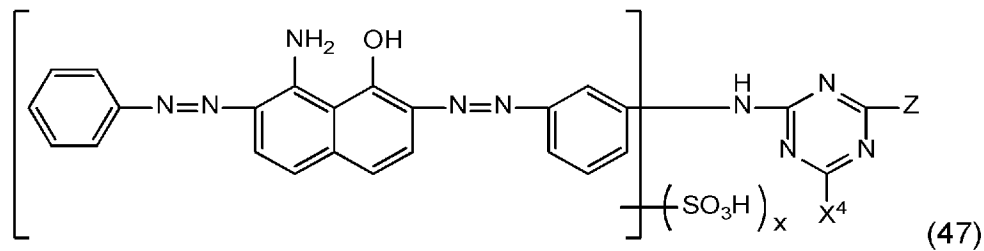
[0083] また、下記式(44)で表される化合物と下記式(45)で表されるトリアジン化合物とを縮合反応させ、下記式(46)で表される化合物を得る。式中、 Z は塩素原子又は臭素原子を示す。

[0084] [化24]



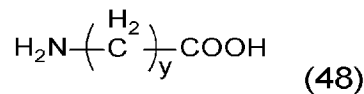
[0085] 次いで、上記式（４６）で表される化合物を常法によりジアゾ化し、得られたジアゾ化合物と上記式（４３）で表される化合物とを常法によりアルカリカップリング反応させ、下記式（４７）で表される化合物を得る。なお、上記式（４３）における×３及び×４と、上記式（４６）における×５との合計は、上記式（４）における×と同じ数になるため、下記式（４７）においては×として記載する。

[0086] [化25]



[0087] 最後に、上記式（４７）で表される化合物と下記式（４８）で表される化合物とを水中で縮合反応させることにより、上記式（４）で表されるアゾ化合物を得ることができる。

[0088] [化26]



[0089] 上記式（４）で表されるアゾ化合物又はその塩は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。２種類以上を併用する場合、その組み合わせ比率は任意で設定可能である。２種類以上を併用する場合、 X^4 が塩素原子である化合物と X^4 が水酸基である化合物とを組み合わせ用いることが好ましい。この場合、 X^4 が水酸基である化合物に対する X^4 が塩素原子である化合物の質量比（ X^4 が塩素原子である化合物の質量／ X^4 が水酸基である化合物の質量）は、１～１００００であることが好ましく、２～１００００であることがより好ましい。

[0090] 上記式（１）で表されるアゾ化合物又はその塩、上記式（２）で表されるアゾ化合物又はその塩、上記式（３）で表されるアゾ化合物又はその塩、及

び上記式（４）で表されるアゾ化合物又はその塩からなる群より選択される少なくとも１種の色材の合計の含有率は、インク組成物の総量に対して、０．５～２０質量％であることが好ましく、１～１６質量％であることがより好ましい。

[0091] （その他の色材）

本実施形態に係るインク組成物は、上記以外のその他の色材をさらに含有していてもよい。特に、本実施形態に係るインク組成物は、色相を $L^*a^*b^*$ 色空間の a^* 方向へ調整する色材をさらに含有することが好ましい。 a^* とは、 $L^*a^*b^*$ 表色系の色相及び彩度を示す数値であり、 a^* 方向は赤方向、 $-a^*$ 方向は緑方向を示す。

[0092] その他の色材としては、反応染料であることが好ましい。反応染料としては、例えば、C. 1. リアクティブイエロー ２、３、１８、８１、８４、８５、９５、９９、１０２等のイエロー染料；C. 1. リアクティブオレンジ ５、９、１２、１３、３５、４５、９９等のオレンジ染料；C. 1. リアクティブブラウン ２、８、９、１１、１７、３３等のブラウン染料；C. 1. リアクティブレッド ３、３：１、４、１３、２４、２９、３１、３３、１２５、１５１、２０６、２１８、２２６、２４５等のレッド染料；などが挙げられる。これらの色材は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0093] その他の色材の合計の含有率は、インク組成物の総量に対して、０～５０質量％であることが好ましく、０～４０質量％であることがより好ましい。

[0094] [水]

本実施形態に係るインク組成物は、水を含有する。水としては、イオン交換水、蒸留水、超純水等の不純物が少ないものが好ましい。

[0095] [水溶性有機溶剤]

本実施形態に係るインク組成物は、水溶性有機溶剤をさらに含有することが好ましい。水溶性有機溶剤の含有率は、インク組成物の総量に対して、通常１～５０質量％、好ましくは５～４０質量％である。

[0096] 水溶性有機溶剤としては、多価アルコール類、ピロリドン類等が挙げられる。多価アルコール類としては、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ヒドロキシ基を2~3個有するC2-C6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、ジプロピ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、繰り返し単位が4以上で分子量が約20000以下のポリC2-C3アルキレングリコール（好ましくは液状のもの）；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の、多価アルコールのC1-C4モノアルキルエーテル；などが挙げられる。ピロリドン類としては、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。これらの中では、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチルカルビトール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、及び2-ピロリドンが好ましい。水溶性有機溶剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0097] [界面活性剤]

本実施形態に係るインク組成物は、界面活性剤をさらに含有することが好ましい。界面活性剤の含有率は、インク組成物の総量に対して、通常0.01~3質量%、好ましくは0.05~2質量%である。

[0098] 界面活性剤としては、アニオン、カチオン、両性、及びノニオンの各界面

活性剤が挙げられる。これらの中ではノニオン界面活性剤が好ましい。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-アシルアミノ酸又はその塩、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リン酸塩、ロジン酸石鹼、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リン酸エステル、アルキル型リン酸エステル、アルキルアリールスルホン酸塩、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。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。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。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104、105PG50、82、420、440、465、485、オルフィンSTG；などが挙げられる。これらの中ではサーフィノールが好ましく、サーフィノール104PG

5 及びサーフィノール 440 がより好ましい。

[0099] [インク調製剤]

本実施形態に係るインク組成物は、上記以外の成分として、pH調整剤、防腐防黴剤等のインク調製剤をさらに含有していてもよい。インク調製剤の合計の含有率は、インク組成物の総量に対して、通常0～10質量%、好ましくは0.05～5質量%である。

[0100] pH調整剤としては、インク組成物の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。pH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチル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（アンモニア水）；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；トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン；などが挙げられる。これらの中ではトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンが好ましい。pH調整剤の含有率は、インク組成物の総量に対して、通常0.01～2質量%、好ましくは0.05～1質量%である。

[0101] 防腐防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ソジウムピリジンチオンー1-オキサイド、ジंकピリジンチオンー1-オキサイド、1,2-ベンズイソチアゾリンー3-オン、1-ベンズイソチアゾリンー3-オンのアミン塩、ロンザ社製のプロキセルGXL等が挙げられる。これらの中ではプロキセルGXLが好ましい。

[0102] [インク組成物の調製方法等]

本実施形態に係るインク組成物は、色材、水、及び必要に応じて水溶性有機溶剤、界面活性剤、インク調製剤等を混合して溶液とすることによって調製することができる。

[0103] 色材は、粉末状、塊状、ウェットケーキ状等の各種の形態のものを使用することができる。市販の染料としては、工業染色用、捺染用、インクジェット捺染用等の各種の品質があり、製造方法、純度等がそれぞれ異なる。その

上、市販品の染料の中には、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、おおよそ10～40質量%）含有するものもある。インクジェット捺染に用いるインク組成物としては、インク自体の保存安定性、及びインクジェットプリンタからの吐出精度等に対する悪影響を少なくするため、できるだけ無機不純物の含有量の少ないものが好ましい。また、インク組成物の調製に用いる水としても、精製操作を行わないと、通常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、このような水をインク組成物の調製に使用すると金属イオンが混入する。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「無機不純物」という。これらの無機不純物は、インク組成物に対する染料の溶解度及び保存（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及び磨耗の原因ともなる。本実施形態に係るインク組成物をインクジェット捺染に用いるときは、これらの無機不純物を除去するため、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。インク組成物中の無機不純物の含有率は、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。下限は、検出機器の検出限界以下、すなわち0質量%でよい。

[0104] 本実施形態に係るインク組成物は、必要に応じて、メンブランフィルター等を用いて精密濾過を行って夾雑物を除いてもよい。メンブランフィルターの孔径は、通常0.1～1 μm 、好ましくは0.1～0.5 μm である。

[0105] 本実施形態に係るインク組成物の25 $^{\circ}\text{C}$ における粘度は、E型粘度計にて測定したときに3～20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ；プレート法にて測定したときに20～50 mN/m ；の各範囲内であるのが好ましい。インク組成物の粘度は、上記の範囲で、本実施形態に係るインク組成物はプリンタの吐出量；応答速度；インク液滴の飛行特性；及び、インクジェットプリンタヘッドの特性；等を考慮し、適切な値に調整することがよい。

[0106] <インクセット>

本実施形態に係るインク組成物に加えて、シアン、イエロー、及びマゼンタの各インク組成物を加えた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することができる。さらに、一般に「特色」と称されるライトイエロー、ライトマゼンタ、ライトシアン、ライトブラック、ライトレッド、ブルー、バイオレット、オレンジ、グリーン等の各インク組成物を併用したインクセットとし、さらに高精細な捺染を行うこともできる。上記各色のインク組成物に含有される色材としては、染料が好ましく、反応染料がより好ましい。

[0107] <インクジェット記録方法>

本実施形態に係るインクジェット記録方法は、上述したインク組成物をインクとして用い、該インクのインク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うものである。被記録材としては特に制限されないが、繊維（繊維の構造体である布帛を含む）であることが好ましい。すなわち、本実施形態に係るインクジェット記録方法は、繊維のインクジェット捺染方法であることが好ましい。以下、インクジェット記録方法の一例として、布帛のインクジェット捺染方法について説明する。

[0108] 布帛としては、本発明の効果を十分に発揮できる観点から、セルロース繊維を含む布帛であることが好ましい。セルロース系繊維としては、綿、レーヨン、麻、ポリノジック、キュプラ、リヨセル等が挙げられる。上述したインク組成物によれば、良好な色相を呈し、発色性及び堅牢性に優れる発色部が形成された捺染セルロース繊維を得ることができる。

[0109] セルロース系繊維を含む布帛は、セルロース系繊維100%のものが好適であるが、セルロース系繊維以外の素材を含んでいてもよい。セルロース系繊維の混紡率は、30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。

[0110] [捺染工程]

布帛のインクジェット捺染方法は、上述したインク組成物をインクとして用い、該インクのインク滴を記録信号に応じて吐出させて布帛に付着させる

捺染工程を含む。この捺染工程としては、上述した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の位置に装填し、インクの液滴を記録信号に応じて吐出させて、布帛に付着させる工程が挙げられる。

[0111] [前処理工程]

布帛のインクジェット捺染方法は、捺染工程における染料の固定化反応が促進されるように、捺染工程を行う前の工程として、前処理剤を布帛に付与する前処理工程を含んでもよい。

[0112] (前処理剤)

前処理剤としては、例えば、ヒドロトロピー剤、水溶性金属塩、pH調整剤、pH緩衝剤、高分子成分、界面活性剤等の成分を含有するものが挙げられる。

[0113] ヒドロトロピー剤は、一般に、インク組成物が付与された布帛が蒸気下で加熱される際に、画像の発色濃度を高める役割を果たす。ヒドロトロピー剤としては、例えば、尿素、アルキル尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、チオ尿素、グアニジン酸塩、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム等が挙げられる。

[0114] 水溶性金属塩としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のハロゲン化物のように、典型的なイオン結晶を形成するものであって、pH4~10である化合物が挙げられる。かかる化合物の代表的な例としては、アルカリ金属塩では、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 KCl 、 CH_3COONa 等が挙げられ、アルカリ土類金属塩としては、 CaCl_2 、 MgCl_2 等が挙げられる。中でも、 Na 、 K 、 Ca の塩類が好ましい。

[0115] pH調整剤は、一般に、各種染料の布帛への固定化反応を高める役割を果たす。ここで、pH調整剤とは、布帛に付与されるインクのpHを調整する化合物又は組成物であって、インクのpHを変化させる成分をいう。pH調整剤としては、アルカリ、酸、又はアルカリと酸との組み合わせが挙げられる。

[0116] pH緩衝剤は、pH調整剤と同様に、各種染料の布帛への固定化反応を高

める役割を果たす。pH緩衝剤としては、例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。

[0117] 高分子成分は、一般に、各種染料を布帛に付与させる糊剤としての役割を果たす。高分子成分は、天然高分子化合物及び合成高分子化合物のいずれであってもよいが、インク組成物が水を含有することから、水溶性高分子であることが好ましい。水溶性高分子としては、例えば、トウモロコシ、小麦等の澱粉物質；カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系高分子化合物；アルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、ローカストビーンガム、トランドガム、グアーガム、タマリンド種子等の多糖類系水溶性高分子化合物；セラチン、カゼイン等のタンパク質系物質；タンニン系物質；リグニン系物質；などの天然水溶性高分子化合物が挙げられる。また、合成水溶性高分子化合物としては、例えば、公知のポリビニルアルコール系化合物、ポリエチレンオキサイド系化合物、アクリル酸系水溶性高分子化合物、無水マレイン酸系水性高分子化合物等が挙げられる。これの中でも、多糖類系水溶性高分子化合物やセルロース系高分子化合物が好ましい。

[0118] 界面活性剤としては、アニオン、ノニオン、カチオン、及び両性の各界面活性剤等が挙げられる。アニオン、ノニオン、及び両性の界面活性剤としては、それぞれインク組成物の項で挙げたものと同じでよく、特に、HLB値が12.5以上のノニオン界面活性剤が好ましく、HLB値が14以上のノニオン界面活性剤がより好ましい。カチオン界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩等を使用することができる。両性界面活性剤としては、ベタイン型等を使用することができる。

[0119] 前処理剤は、使用する染料の特性等に応じて、還元防止剤、酸化防止剤、均染剤、濃染剤等の添加剤を含有していてもよい。

[0120] 前処理剤は、ヒドロトロピー剤、界面活性剤等の各種成分を混合した混合物として布帛に付与してもよく、各成分を布帛に順次付与するものであってもよい。

[0121] 前処理剤を布帛に付与する方法としては、浸漬法、パッド法、コーティング法、スプレー法、インクジェット法等が挙げられる。これらの中でも、絞り率5～150%、好ましくは10～130%の範囲で前処理剤をパディングすることが好ましい。

[0122] [後処理工程]

捺染工程後の布帛は、好ましくは後処理工程を経ることにより、染料の布帛への定着を促進させ、その後、定着しなかった染料、その他の成分、及び前処理剤を十分に除去することが望ましい。後処理工程は、通常幾つかの工程に分かれる。例えば、予備乾燥工程、スチーム工程、洗浄工程、及び乾燥工程をこの順で行うことにより、後処理工程とすることができる。

[0123] (予備乾燥工程)

まず、捺染工程の後、インクが付与された布帛を常温～150℃で0.5～30分間放置し、インクを予備乾燥することが好ましい。この予備乾燥により印捺濃度を向上させ、かつ、滲みを有効に防止することができる。この予備乾燥とは、インクが布帛中に浸透することも含む。なお、連続工程で加熱乾燥することも可能である。例えば、布帛をロール状にしてインクジェットプリンタに供給して印捺し、その後、画像形成した布帛を巻き取る前に、乾燥機を用いて乾燥することができる。乾燥機は、インクジェットプリンタに直結したものであっても、インクジェットプリンタから分離したものであってもよい。画像形成された布帛の乾燥は、常温～150℃で0.5～30分間行うことが好ましい。好ましい乾燥方法としては、空気対流方式、加熱ロール直付け方式、照射方式等が挙げられる。

[0124] (スチーム工程)

スチーム工程は、インクが付与された布帛を飽和蒸気中に曝すことで、染料の布帛への固定化を促進する工程である。後処理のうちスチーム工程は、布帛の種類によってその条件、特にその時間を変化させることが好ましい。例えば、布帛が羊毛である場合、スチーム工程の時間は1～120分間が好ましく、より好ましくは3～60分間程度である。また、布帛が絹である場

合、スチーム工程の時間は1～30分間が好ましく、より好ましくは3～20分間程度である。

[0125] (洗浄工程)

上記工程により、染料の大部分は布帛に固着するが、一部の染料は布帛に染着しないことがある。この未固着の染料は洗い流しておくことが好ましい。未固着の染料の除去は、従来公知の洗浄方法が採用できる。例えば、常温から100℃の範囲の水又は温水を使用したり、アニオン、ノニオン系のソーピング剤を使用したりすることが好ましい。未固着の染料が完全に除去されていないと、種々の湿潤堅牢性、例えば洗濯堅牢性、汗堅牢性等において良好な結果が得られない場合がある。

[0126] (乾燥工程 (洗浄後の乾燥))

布帛を洗浄した後は乾燥が必要である。乾燥工程では、洗浄した布帛を絞ったり脱水したりした後、干すか、乾燥機、ヒートロール、アイロン等を使用して乾燥させる。

[0127] 以上のように、セルロース繊維を含む布帛にインク組成物を付与することにより、良好な色相を呈し、発色性及び堅牢性に優れる発色部を形成することができる。また、印捺された布帛は、良好な色相を呈し、発色性及び堅牢性に優れる。

[0128] <インクジェット捺染以外の繊維の染色方法>

繊維の染色方法は、浸染法と捺染法とに大別される。浸染法とは、染料を溶媒に溶解又は分散した染料液に被染布又は被染糸を浸漬し、繊維表面に均一に吸着させ、染料を繊維内部に拡散し、結合によって染着を行う染色法である。捺染法とは、染料又は顔料を被染布上に塗布して模様を形を与え、染顔料を染着又は固着させることによって模様のある染色物をつくる染色法であり、単色又は多色を用いて被染布の上に模様効果を発現する。現状、工業的には版を用いるスクリーン捺染、ローラー捺染、転写紙を用いる転写捺染、無製版のインクジェット捺染が行われている。

[0129] [スクリーン捺染、ローラー捺染、転写捺染]

スクリーン捺染、ローラー捺染、又は転写捺染を行う場合、上述したインク組成物は、印刷版又は転写紙を介して繊維に印捺するための色糊として用いられる。布帛の捺染方法は、少なくとも以下の（１）～（４）の工程を含むことが好ましい。

（１）少なくとも高分子化合物及び水を含む液に染料等を添加し、色糊を調製する工程、

（２）上記（１）の色糊を布帛に印捺する工程、

（３）印捺した布帛に蒸気をあてる工程、

（４）印捺した布帛を洗浄し、洗浄された布帛を乾燥する工程。

[0130] 色糊は、印刷版に印捺するのに適した印捺適性と、染着、水洗処理など捺染物に必要な捺染適性とを満たすことが好ましい。そのため、印捺適性及び捺染適性を付与する目的で、色糊には、染料以外に、糊剤、溶媒、染色助剤等を含ませることができる。

[0131] 糊剤としては、水溶性高分子が好ましい。水溶性高分子としては、澱粉類、海藻類、天然ガム類、セルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、タンパク質物質、タンニン系物質、リグニン系物質等の公知の天然高分子が挙げられる。また、ポリビニルアルコール系化合物、ポリエチレンオキサイド系化合物、アクリル酸系水性高分子、スチレン系水性高分子、無水マレイン酸系水性高分子等の公知の合成高分子も糊剤として用いられる。

[0132] 溶媒としては、例えば、水溶性溶媒が好ましく用いられ、水を少なくとも含む溶媒を使用することが好ましい。

[0133] 染色助剤としては、例えば、発色剤（酸、アルカリ等）、染料溶解剤、湿潤剤、保湿剤、濃染剤、還元防止剤、金属イオン封止、紫外線吸収剤、分散剤、均染剤、抜染剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、マイグレーション防止剤、染料固着剤、消泡剤等が挙げられる。

[0134] 色糊を調製する工程では、糊を溶媒に溶解又は分散した糊溶液に染色助剤を添加し、これに染料を溶媒に溶解又は分散した染料液を添加攪拌して色糊を調製することが好ましい。

[0135] 捺染方法では、浸染方法と異なり、布帛に色糊を印捺した（色糊を布帛に印捺する工程）後、布帛に印捺された色材を繊維に染着させる処理を行う。この工程を「発色工程」といい、加熱空気を用いる方法、常圧飽和蒸気、過熱蒸気を用いる方法があり、常圧飽和蒸気を用いる方法が好ましい。印捺した布帛に蒸気をあてる工程において、蒸気で処理する温度及び時間は、色糊の種類や布帛の種類によって異なるが、温度は90～140℃が好ましく、100～108℃がより好ましい。時間は1～60分間が好ましく、10～40分間がより好ましい。印捺した布帛に蒸気をあてる工程の後には、浸染法と同様の洗浄工程及び乾燥工程を経て、捺染物を得る。

実施例

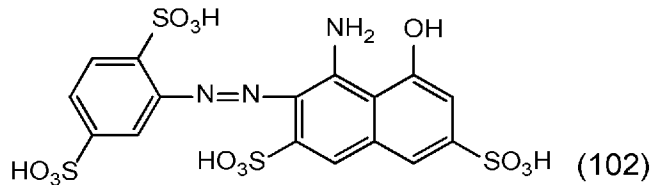
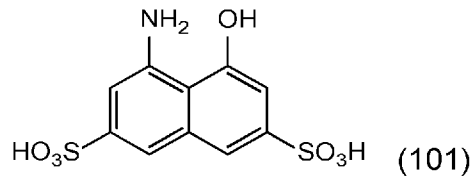
[0136] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、実施例により限定されるものではない。実施例においては、特に断りがない限り、「部」は質量部を、「%」は質量%をそれぞれ意味する。

[0137] <合成例1：アゾ化合物（B）の合成>

（工程1）

水75部にアニリン-2，5-ジスルホン酸22部を添加した後、25%水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH4.0～5.0の水溶液を得た。この水溶液に氷100部を添加して5℃以下に調整した後、35%塩酸25部を添加し、さらに40%亜硝酸ナトリウム水溶液14.4部を添加し、約30分間反応させた。ここにスルファミン酸2部を添加して5分間攪拌し、ジアゾ反応液を得た。一方、水100部に下記式（101）で表される化合物23.2部を添加した後、25%水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH5.0～6.0の水溶液を得た。この水溶液を上記にて得られたジアゾ反応液に約5分間かけて滴下した。滴下後、15%炭酸ナトリウム水溶液の添加によりpHを1.5～2.0に保持しながら0～5℃で2時間反応させた後、pHを2.0～2.2に保持しながら0～5℃で1時間反応させ、さらにpHを4.0～4.5に保持しながら0～5℃で1時間反応させることにより、下記式（102）で表される化合物を含む反応液を得た。

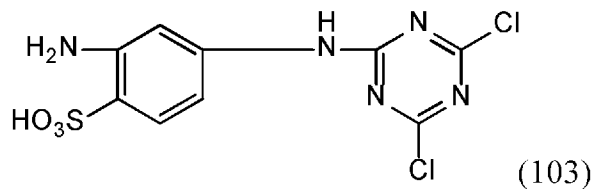
[0138] [化27]



[0139] (工程 2)

氷水 200 部中に塩化シアヌール 15.0 部及び商品名 レオコール TD-50 (0.2 部) を加えて 10℃以下で 30 分間攪拌し、分散液を得た。一方、水 95 部中に 2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸 15 部を加えた後、10%水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH 5.0~6.0 の水溶液を得た。この水溶液を上記にて得られた分散液に約 30 分間かけて滴下した。滴下後、0~10℃で 1 時間攪拌した後、同温度にて pH 5.8~6.2 としながら 1 時間反応させることにより、下記式 (103) で表される化合物を含む反応液を得た。

[0140] [化28]

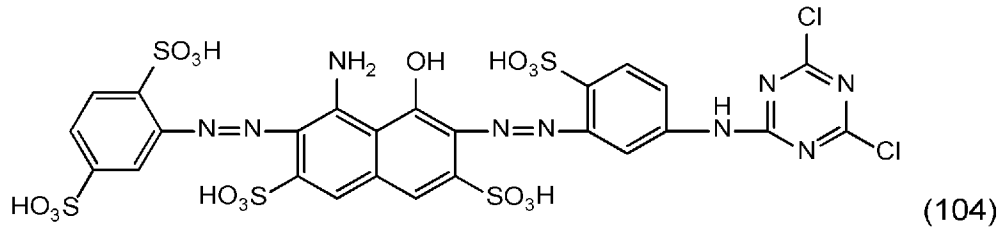


[0141] (工程 3)

上記式 (103) で表される化合物を含む反応液に 35%塩酸 26.1 部を添加した後、40%亜硝酸ナトリウム水溶液 14.4 部を添加し、0~10℃で約 30 分間反応させた。ここにスルファミン酸 2 部を添加して 5 分間攪拌し、ジアゾ反応液を得た。このジアゾ反応液に、工程 1 で得られた上記

式(102)で表される化合物を含む反応液を添加した。添加後、10%ソーダ灰水溶液の添加によりpHを6.8に調整し、pHを6.8~7.0に保持しながら5~10℃で2時間反応させることにより、下記式(104)で表される化合物を含む反応液を得た。

[0142] [化29]



[0143] (工程4)

水150部中に4-アミノベンゼンスルホン酸24部を加えた後、10%水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH5.0~6.0の水溶液を得た。この水溶液を、上記式(104)で表される化合物を含む反応液に添加した。添加後、10%ソーダ灰水溶液の添加によりpHを6.8に調整し、pHを6.8~7.2に保持しながら35~40℃で2時間反応させた。反応後、液温を70℃に昇温した。このときの液量は2250部であった。この液に塩化ナトリウム675部を添加し、30分間攪拌した後、析出した固体を濾過することにより、下記式で表されるアゾ化合物(B)を含むウェットケーキ210部を得た。得られたウェットケーキにイオン交換水を加えて420部とし、1時間攪拌した。さらに、強塩基性陰イオン交換樹脂ダイヤイオンSA10A0H(三菱ケミカル株式会社製)126部を加えて1時間攪拌した後、樹脂を濾過分離し、濾液に強酸性陽イオン交換樹脂ダイヤイオンSK1BH(三菱ケミカル株式会社製)21部を加えて1時間攪拌した後、樹脂を濾過分離した。そして、濾液を50℃で乾燥することにより、下記式で表されるアゾ化合物(B)の乾燥固形物105部を得た。

[0144]

下記表 1～3 に示した各成分を混合し、1 時間攪拌した後、孔径 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、実施例 1～15 及び比較例 1～4 のインク組成物をそれぞれ調製した。表 1～3 中、各成分の数値は、添加した部数を示す。

[0148] [表1]

	成分名	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
染料	アゾ化合物(A)	12	12	12			
	アゾ化合物(B)				12	12	12
	アゾ化合物(C)						
	アゾ化合物(D)						
	C.I. リアクティブブラック 39						
	C.I. リアクティブオレンジ 13		1.5	1.5		1.5	1.5
	C.I. リアクティブオレンジ 99		1.5	1.5		1.5	1.5
	C.I. リアクティブレッド 3:1		1.5			1.5	
	C.I. リアクティブレッド 245			1.5			1.5
添加剤	エチレングリコール	5	5	5	5	5	5
	プロピレングリコール	20	20	20	20	20	20
	2-ピロリドン	10	10	10	10	10	10
	尿素	2	2	2	2	2	2
	トリス(ヒドロキシメチル) アミンメタン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	サーフィニール440	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	防腐剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水	イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	合計	100	100	100	100	100	100

[0149]

[表2]

	成分名	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
染料	アゾ化合物(A)						
	アゾ化合物(B)				6	4.5	7.5
	アゾ化合物(C)	12	12	12	6	7.5	4.5
	アゾ化合物(D)						
	C.I. リアクティブブラック 39						
	C.I. リアクティブオレンジ 13		1.5	1.5		1.5	1.5
	C.I. リアクティブオレンジ 99		1.5	1.5		1.5	1.5
	C.I. リアクティブレッド 3:1		1.5			1.5	
C.I. リアクティブレッド 245			1.5			1.5	
添加剤	エチレングリコール	5	5	5	5	5	5
	プロピレングリコール	20	20	20	20	20	20
	2-ヒドロキシ	10	10	10	10	10	10
	尿素	2	2	2	2	2	2
	トリス(ヒドロキシメチル) アミンメタン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	サーフィノール440	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	防腐剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水	イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部
合計		100	100	100	100	100	100

[0150]

[表3]

	成分名	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
染料	アゾ化合物(A)							
	アゾ化合物(B)							
	アゾ化合物(C)							
	アゾ化合物(D)	12	12	12				
	C.I. リアクティブブラック 39				12	12	12	10
	C.I. リアクティブオレンジ 13		1.5	1.5		1.5	1.5	1.2
	C.I. リアクティブオレンジ 99		1.5	1.5		1.5	1.5	1.2
	C.I. リアクティブレッド 3:1		1.5			1.5		1.2
	C.I. リアクティブレッド 245			1.5			1.5	
添加剤	エチレングリコール	5	5	5	5	5	5	5
	プロピレングリコール	20	20	20	20	20	20	20
	2-ピロリドン	10	10	10	10	10	10	10
	尿素	2	2	2	2	2	2	2
	トリス(ヒドロキシメチル) アミンメタン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	サーフィノール440	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	防腐剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水	イオン交換水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
合計		100	100	100	100	100	100	100

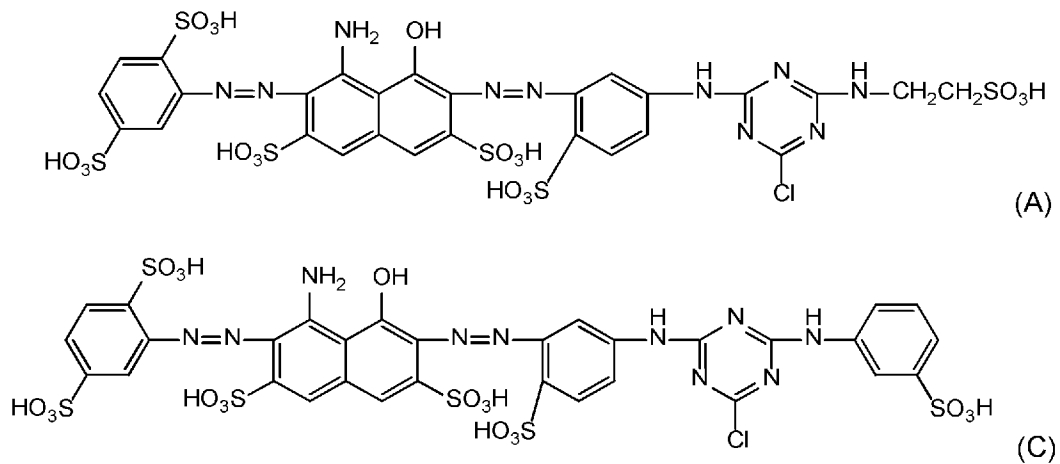
[0151] 表1～3中のアゾ化合物(A)及びアゾ化合物(C)はそれぞれ下記式で表される。また、表1～3中の略号はそれぞれ以下を表す。

サーフィノール440：ノニオン界面活性剤（日信化学工業株式会社製）

防腐剤：プロキセルGXL（ロンザ社製）

[0152]

[化32]



[0153] <評価>

上記のようにして調製した実施例 1～15 及び比較例 1～4 のインク組成物を用いて、以下の目詰まり回復性試験及び発色性試験を行った。結果を下記表 4～6 に示す。

[0154] [目詰まり回復性]

実施例 1～15 及び比較例 1～4 の各インク組成物が充填された容器を産業用インクジェットヘッド評価装置（拡張型塗布装置 EV2500、株式会社リコー製）に装填し、全列正常に吐出することを確認した。その後、プリントヘッドを待機位置からずらして印字領域にて停止させた状態で、40℃、20%RH の環境下に 3 日間放置した。放置後、プリントヘッドを待機位置に戻して、クリーニング動作を行い、吐出が回復するまでにかかったクリーニング回数を数えた。評価基準は、以下のとおりである、

—評価基準—

- A：クリーニング回数 1 回以下で全ノズルが回復した。
- B：クリーニング回数 2～3 回で全ノズルが回復した。
- C：クリーニング回数 3 回でも回復しなかった。

[0155] [発色性]

(試験染布の作製)

アルギン酸ナトリウム（富士化学工業株式会社製、スノーアルギン M） 1

部、尿素6部、炭酸水素ナトリウム4部、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム（還元防止剤）2部、及び水87部を混合し、前処理剤を調製した。得られた前処理剤を用い、絞り率を90%としてパッド法にて綿布（綿ブロード、株式会社色染社製）に前処理を行った後、60℃にて乾燥することにより、前処理済布帛を得た。

[0156] 実施例1～15及び比較例1～4の各インク組成物が充填された容器を産業用インクジェットヘッド評価装置（拡張型塗布装置EV2500、株式会社リコー製）に装填し、25℃の環境下、前処理済布帛にベタ画像を印捺した。この印捺物を60～80℃で予備乾燥した後、飽和蒸気中、100～103℃で8分間スチーミング処理を行い、染料を繊維に固着させた。その後、印捺物を冷水で5分間洗浄した後、熱水で5分間洗浄し、乾燥することにより、試験染布を得た。

[0157] (OD値(Dk値)の測色)

得られた印捺物の染色部分を分光測色計(X-Rite exact、X-Rite社製)を用いて測色し、OD値(Dk値)を測色した。測色は、光源：D65、ステータス：A、視野角：2°の条件で行った。

[0158] [表4]

評価結果	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
目詰まり回復性	A	A	A	A	A	A
発色性(Dk値)	1.68	1.67	1.66	1.67	1.65	1.66

[0159] [表5]

評価結果	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
目詰まり回復性	A	A	A	A	A	A
発色性(Dk値)	1.66	1.65	1.66	1.68	1.67	1.67

[0160]

[表6]

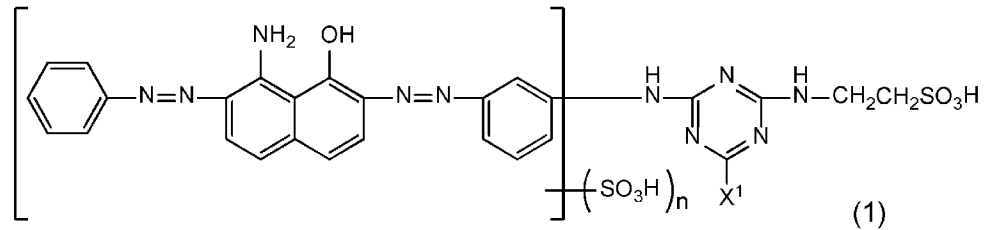
評価結果	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
目詰まり回復性	A	A	A	C	C	C	B
発色性(Dk値)	1.66	1.65	1.66	1.68	1.68	1.67	1.55

[0161] 上記表4～6に示すとおり、実施例1～15のインク組成物は、比較例1～4のインク組成物に比べて、目詰まり回復性に優れていた。また、実施例1～15のインク組成物を用いた印捺物は、発色性にも優れていた。

請求の範囲

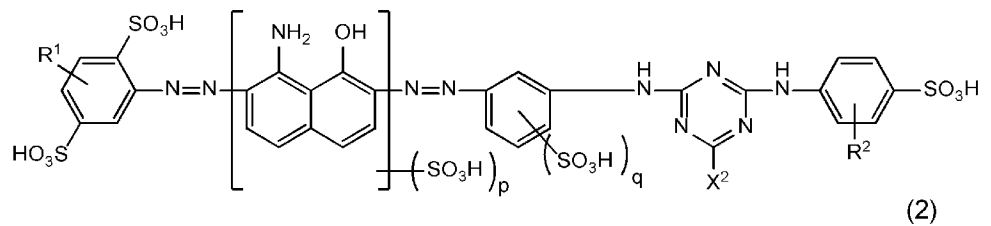
[請求項1] 下記式（１）で表されるアゾ化合物又はその塩、下記式（２）で表されるアゾ化合物又はその塩、下記式（３）で表されるアゾ化合物又はその塩、及び下記式（４）で表されるアゾ化合物又はその塩からなる群より選択される少なくとも１種の色材を含有するインク組成物。

[化1]



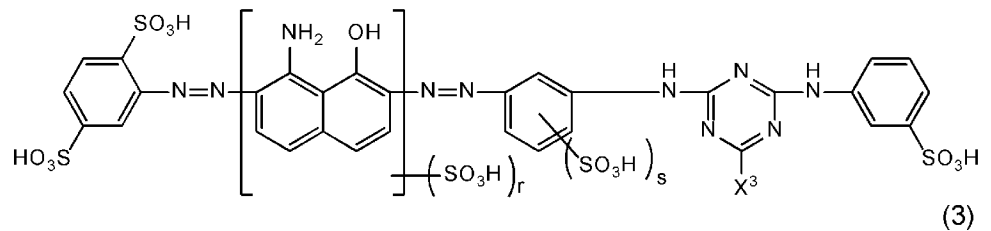
（式（１）中、 X^1 はハロゲン原子又は水酸基を示す。 n は１～６の整数を示す。）

[化2]



（式（２）中、 X^2 は塩素原子、臭素原子、又は水酸基を示す。 p は２～４の整数を示し、 q は１～４の整数を示す。 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を示す。）

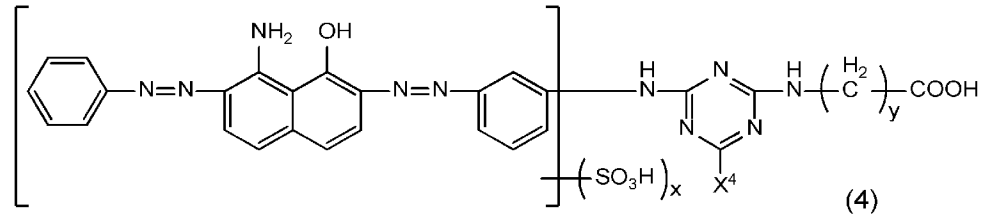
[化3]



（式（３）中、 X^3 は塩素原子、臭素原子、又は水酸基を示す。 r は

2～4の整数を示し、sは1～4の整数を示す。)

[化4]

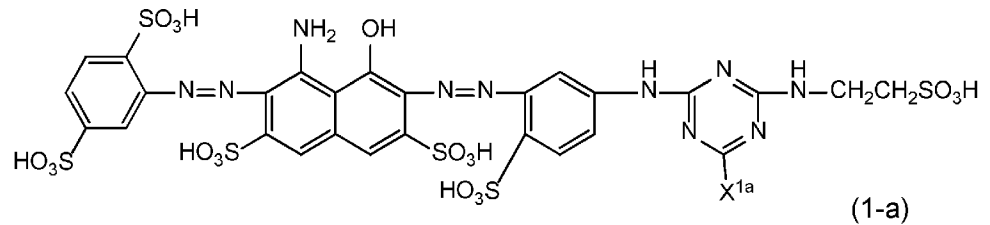


(式(4)中、X⁴はハロゲン原子又は水酸基を示す。xは1～6の整数を示し、yは1～6の整数を示す。)

[請求項2] 水溶性有機溶剤及び界面活性剤をさらに含有する請求項1に記載のインク組成物。

[請求項3] 前記式(1)で表されるアゾ化合物が下記式(1-a)で表される請求項1又は2に記載のインク組成物。

[化5]



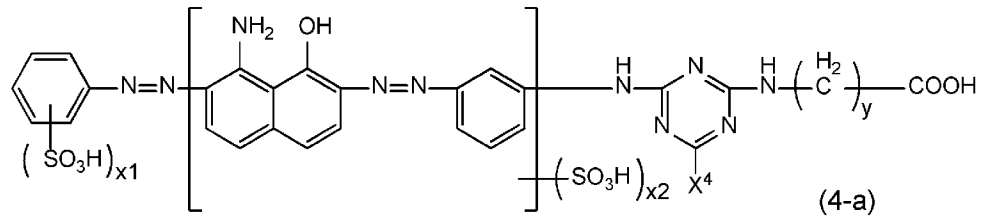
(式(1-a)中、X^{1a}は塩素原子又は水酸基を示す。)

[請求項4] 前記式(2)において、X²が塩素原子又は水酸基を示し、pが2であり、qが1であり、R¹及びR²が水素原子を示す請求項1～3のいずれか1項に記載のインク組成物。

[請求項5] 前記式(3)において、X³が塩素原子又は水酸基を示し、rが2であり、sが1である請求項1～4のいずれか1項に記載のインク組成物。

[請求項6] 前記式(4)で表されるアゾ化合物が下記式(4-a)で表される請求項1～5のいずれか1項に記載のインク組成物。

[化6]



(式(4-a)中、 x_1 は1~3の整数を示し、 x_2 は1~4の整数を示し、 x_1 と x_2 との合計は2~6の整数である。 X^4 及び y は前記式(4)と同義である。)

[請求項7] 前記式(4-a)において、 x_1 が2であり、 x_2 が3である請求項6に記載のインク組成物。

[請求項8] 色相を $L^*a^*b^*$ 色空間の a^* 方向へ調整する色材をさらに含有する請求項1~7のいずれか1項に記載のインク組成物。

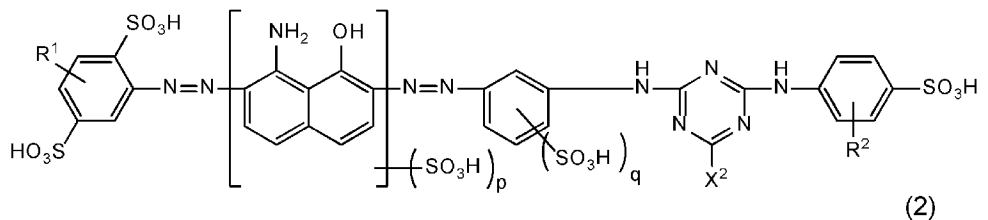
[請求項9] 請求項1~8のいずれか1項に記載のインク組成物をインクとして用い、該インクの液滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法。

[請求項10] 前記被記録材が繊維である請求項9に記載のインクジェット記録方法。

[請求項11] 請求項1~8のいずれか1項に記載のインク組成物が付着した被記録材。

[請求項12] 下記式(2)で表されるアゾ化合物又はその塩。

[化7]



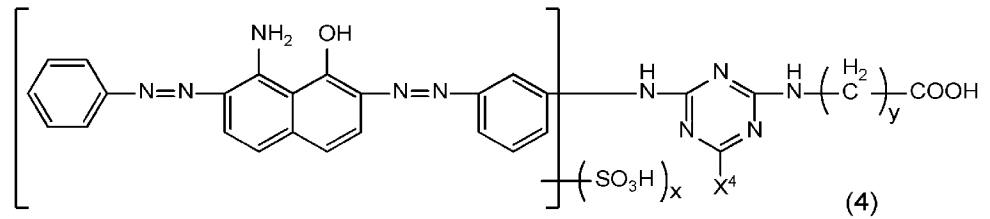
(式(2)中、 X^2 は塩素原子、臭素原子、又は水酸基を示す。 p は2~4の整数を示し、 q は1~4の整数を示す。 R^1 及び R^2 はそれ

それぞれ独立に水素原子又は置換基を示す。)

[請求項13] 前記式(2)において、 X^2 が塩素原子又は水酸基を示し、 p が2であり、 m が1であり、 R^1 及び R^2 が水素原子を示す請求項12に記載のアゾ化合物又はその塩。

[請求項14] 下記式(4)で表されるアゾ化合物又はその塩。

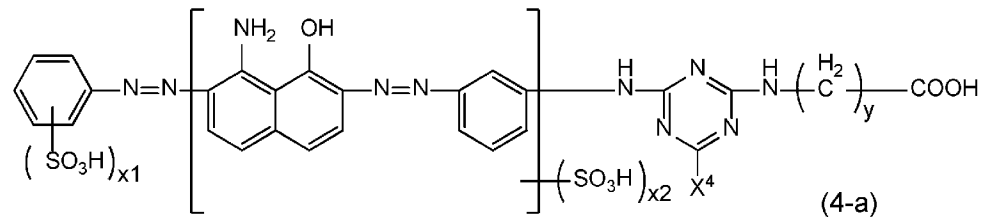
[化8]



(式(4)中、 X^4 はハロゲン原子又は水酸基を示す。 x は1~6の整数を示し、 y は1~6の整数を示す。)

[請求項15] 前記式(4)で表されるアゾ化合物が下記式(4-a)で表される請求項14に記載のアゾ化合物又はその塩。

[化9]



(式(4-a)中、 x_1 は1~3の整数を示し、 x_2 は1~4の整数を示し、 x_1 と x_2 との合計は2~6の整数である。 X^4 及び y は前記式(4)と同義である。)

[請求項16] 前記式(4-a)において、 x_1 が2であり、 x_2 が3である請求項15に記載のアゾ化合物又はその塩。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/020970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07C 245/10 (2006.01)i; C09B 33/10 (2006.01)i; C09D 11/328 (2014.01)i; B41M 5/00 (2006.01)i; D06P 1/06 (2006.01)i; D06P 5/30 (2006.01)i; C09B 67/20 (2006.01)i		
FI: C09D11/328; D06P1/06; D06P5/30; B41M5/00 114; B41M5/00 120; C09B33/10 CLA; C09B67/20 K CSP; C07C245/10		
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) C07C245/10; C09B33/10; C09D11/328; B41M5/00; D06P1/06; D06P5/30; C09B67/20		
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.
X A	CN 103627206 A (TIANJIN DEK CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 12.03.2014 (2014-03-12) claims, paragraphs [0078]-[0240], examples 9-10, etc.	1-13 14-16
X A	CN 106833017 A (ZHEJIANG RUIHUA CHEMICAL CO., LTD.) 13.06.2017 (2017-06-13) claims, paragraphs [0053]-[0084], III-8, III-18, III-21, etc.	1-13 14-16
X A	CN 103642271 A (TIANJIN DEK CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 19.03.2014 (2014-03-19) claims, paragraphs [0069]-[0183], example 7, etc.	1-11 12-16
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:		"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"&" document member of the same patent family
"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		
Date of the actual completion of the international search 29 July 2020 (29.07.2020)	Date of mailing of the international search report 18 August 2020 (18.08.2020)	
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/JP2020/020970

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	CN 109111759 A (TIANJIN DEK CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 01.01.2019 (2019-01-01) claims, paragraph [0035]	1-11, 14-16 12-13
X A	CN 109233334 A (TIANJIN DEK CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 18.01.2019 (2019-01-18) claims, paragraph [0044]	1-11, 14-16 12-13
A	JP 2003-526726 A (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) 09.09.2003 (2003-09-09) claims, examples, etc.	1-16
A	JP 10-130520 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 19.05.1998 (1998-05-19) claims, examples, etc.	1-16
A	JP 59-174652 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 03.10.1984 (1984-10-03) claims, examples, etc.	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/020970

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103627206 A	12 Mar. 2014	(Family: none)	
CN 106833017 A	13 Jun. 2017	(Family: none)	
CN 103642271 A	19 Mar. 2014	(Family: none)	
CN 109111759 A	01 Jan. 2019	(Family: none)	
CN 109233334 A	18 Jan. 2019	(Family: none)	
JP 2003-526726 A	09 Sep. 2003	US 2001/0044527 A1 claims, examples, etc. WO 2001/068775 A2 EP 1265964 A2 CN 1418243 A	
JP 10-130520 A	19 May 1998	(Family: none)	
JP 59-174652 A	03 Oct. 1984	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 245/10(2006.01)i; C09B 33/10(2006.01)i; C09D 11/328(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; D06P 1/06(2006.01)i; D06P 5/30(2006.01)i; C09B 67/20(2006.01)i FI: C09D11/328; D06P1/06; D06P5/30; B41M5/00 114; B41M5/00 120; C09B33/10 CLA; C09B67/20 K CSP; C07C245/10</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07C245/10; C09B33/10; C09D11/328; B41M5/00; D06P1/06; D06P5/30; C09B67/20</p>										
<p>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</p> <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>			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									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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	CN 103627206 A (TIANJIN DEK CHEMICAL INDUSTRY CO LTD) 12.03.2014 (2014-03-12) 特許請求の範囲, [0078]-[0240], 実施例9-10等	1-13								
A		14-16								
X	CN 106833017 A (ZHEJIANG RUIHUA CHEMICAL CO LTD) 13.06.2017 (2017-06-13) 特許請求の範囲, [0053]-[0084], III-8, III-18, III-21等	1-13								
A		14-16								
X	CN 103642271 A (TIANJIN DEK CHEMICAL INDUSTRY CO LTD) 19.03.2014 (2014-03-19) 特許請求の範囲, [0069]-[0183], 実施例7等	1-11								
A		12-16								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>									
“A”	特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの									
“E”	国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの									
“L”	優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）									
“O”	口頭による開示、使用、展示等に言及する文献									
“P”	国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献									
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
29.07.2020	18.08.2020									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
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	林 建二 4Z 6119									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3483									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	CN 109111759 A (TIANJIN DEK CHEMICAL INDUSTRY CO LTD) 01.01.2019 (2019 - 01 - 01) 特許請求の範囲, [0035]	1-11, 14-16 12-13
X A	CN 109233334 A (TIANJIN DEK CHEMICAL INDUSTRY CO LTD) 18.01.2019 (2019 - 01 - 18) 特許請求の範囲, [0044]	1-11, 14-16 12-13
A	JP 2003-526726 A (クラリアント インターナショナル リミテッド) 09.09.2003 (2003 - 09 - 09) 特許請求の範囲, 実施例等	1-16
A	JP 10-130520 A (住友化学工業株式会社) 19.05.1998 (1998 - 05 - 19) 特許請求の範囲, 実施例等	1-16
A	JP 59-174652 A (住友化学工業株式会社) 03.10.1984 (1984 - 10 - 03) 特許請求の範囲, 実施例等	1-16

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/JP2020/020970

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 103627206 A	12.03.2014	(ファミリーなし)	
CN 106833017 A	13.06.2017	(ファミリーなし)	
CN 103642271 A	19.03.2014	(ファミリーなし)	
CN 109111759 A	01.01.2019	(ファミリーなし)	
CN 109233334 A	18.01.2019	(ファミリーなし)	
JP 2003-526726 A	09.09.2003	US 2001/0044527 A1 特許請求の範囲, 実施例等 WO 2001/068775 A2 EP 1265964 A2 CN 1418243 A	
JP 10-130520 A	19.05.1998	(ファミリーなし)	
JP 59-174652 A	03.10.1984	(ファミリーなし)	