

(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
2022年9月9日(09.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/186396 A1

(51) 国際特許分類:

B41J 2/01 (2006.01) *D06P 5/30* (2006.01)
C09D 11/54 (2014.01) *D06P 3/52* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) *D06P 3/60* (2006.01)
D06P 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/009567

(22) 国際出願日: 2022年3月4日(04.03.2022)

(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 2021-033999 2021年3月4日(04.03.2021) JP
特願 2021-034000 2021年3月4日(04.03.2021) JP
特願 2021-034001 2021年3月4日(04.03.2021) JP

(71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京
都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 寺 西 諒 (TERANISHI Makoto);
〒1158588 東京都北区志茂3-3-1 日本
化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).

樋口 比呂子(HIGUCHI Hiroko); 〒1158588 東京
都北区志茂3-3-1 日本化薬株式会
社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 伊藤 隆太郎
(ITO Ryutaro); 〒1158588 東京都北区志茂3-
3-1 日本化薬株式会社 機能化学品研究所
内 Tokyo (JP). 黒岩 隼人(KUROIWA Hayato);
〒1158588 東京都北区志茂3-3-1 日本
化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉 村 憲 司 (SUGIMURA Kenji);
〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1
号 霞が関コモンゲート西館3 6階 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, JM, 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 COMPOSITION, PRINT SET AND TEXTILE PRINTING METHOD

(54) 発明の名称: 前処理組成物、印刷セット及び捺染方法

(57) Abstract: A pretreatment composition according to the present invention is used for the purpose of forming a wet precoat layer which receives an aqueous ink composition that forms an image on fabric by an inkjet method. With respect to this pretreatment composition, (1) the aqueous ink composition contains water, pigment, a resin emulsion, a water-soluble organic solvent and a surfactant; (2) this pretreatment composition is used for the purpose of forming a wet precoat layer which has an application amount of this pretreatment composition per unit area of more than 0.035 g/cm² but less than 0.070 g/cm²; (3) this pretreatment composition contains water, more than 1.4% by mass but less than 10.0% by mass of a cationic polymer relative to the total mass of this pretreatment composition, and not less than 0.1% by mass but less than 2.7% by mass of a crosslinking agent relative to the total mass of this pretreatment composition; and (4) the cationic polymer contains at least one structural unit that is selected from the group consisting of an allylamine structural unit, a diallylamine structural unit, a diallyl ammonium structural unit and an epihalohydrin structural unit.

(57) 要約: 本発明の前処理組成物は、インクジェット方式により布帛に画像を形成する水系インク組成物を受容する湿潤したプレコート層を形成するために用いられる前処理組成物であって、[1] 上記水系インク組成物が、水、顔料、樹脂エマルジョン、水溶性有機溶剤、界面活性剤を含有し、[2] 単位面積当たりの上記前処理組成物塗布量が0.035 g/cm²を超え且つ0.070 g/cm²未満である湿潤したプレコート層を形成するために用いられ、[3] 上記前処理組成物が、水、前処理組成物全質量に対して1.4質量%を超え且つ10.0質量%未満のカチオン性ポリマー、前処理組成物全質量に対して0.1質量%以上且つ2.7質量%未満の架橋剤を含有し、[4] カチオン性ポリマーが、アリルアミン構造単位、ジアリルアミン構造単位、ジアリルアンモニウム構造単位、エピハロヒドリン構造単位からなる群から選択される少なくとも一つを含む。

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： 前処理組成物、印刷セット及び捺染方法

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット捺染用の前処理組成物およびインクジェット捺染方法、前処理組成物を含む印刷セット、印刷セットを用いて印刷された印刷物に関する。

背景技術

[0002] 従来、繊維の捺染方法においては、手描きやスクリーン印刷が主流であった。しかし、最近ではインクジェットプリンタを用いる繊維の捺染（インクジェット捺染）方法が増加している。

インクジェット捺染方法は、スクリーン印刷やグラビア印刷等のアナログ印刷方法よりも、少量多品種の印刷物に適しており、インクジェット捺染方法による布帛の適用範囲の拡大が望まれている。このような適用範囲の拡大に伴い、ガーメント印刷やホームテキスタイル印刷において、様々な布帛（例えば、綿、ポリエステル、ナイロン、又は2種以上の繊維を含む混紡等）や様々な生地の種類（例えば、ニット、シーチング、ブロード、オックスフォード、シャンブレー、メッシュなど）に対して、濃度、堅牢性（例えば、摩擦堅牢度、洗濯堅牢度、耐光性等）の更なる向上が求められている。

[0003] インクジェット捺染に用いる着色剤として、水溶性の染料が挙げられる。そのような染料は、色相が鮮明で、再現できる色域も広い。その反面、水溶性の染料は耐光性が低く、繊維に染料を付着させた後の定着、及び水洗等の工程、さらには水洗等により生じる染料廃液の処理等が煩雑という欠点を有する。このため、水溶性の染料の代わりに、水不溶性の着色剤の使用が注目されている。

[0004] 水不溶性の着色剤を用いるインクジェット捺染では、繊維上での「にじみ」が問題とされてきた。この問題については、繊維に対して前処理を行うことが提案されている。例えば、下記の特許文献1及び2等には、そのような

処理液が提案されている。

[0005] 一方、ポリエステル繊維（スポーツウェア等に使用されるメッシュ生地）、又は、生地の薄い繊維や編み目の粗い繊維等の片面に捺染を行うと、その繊維の捺染を行っていない反対側の面にまで着色剤が浸透してしまう「裏抜け」が生じることがあり、これが濃度低下の大きな問題の1つとなっている。

また、この裏抜けを防止する目的で、繊維に前処理を行うことも提案されている。しかし、裏抜けの防止を重視するあまり高濃度の前処理液（以下、前処理組成物ともいう）や、多量の前処理液を繊維に塗布すると（付着させると）、前処理液が付与された部分の繊維に、その前処理液を付与した「痕跡」が残ってしまう問題も生じ、これも問題の1つとなっている。「痕跡」とは、例えば黒色等の濃色の繊維においては、白っぽく見える状態として観察される。一方、例えば水色等の淡色の繊維においては、水に濡れたように色が濃く見える状態として観察される。そのような痕跡が残ると、捺染物の見た目が著しく悪化する。このため、捺染物の商品としての価値の低下、又は消失にもつながるため、裏抜けの防止と共に、「痕跡」が残らない前処理液が強く望まれている。

[0006] また、黒色を含む濃色の繊維に対して白色以外のカラーインクを直接捺染すると、目視ではカラーインクの色を認識できないことがある。このため、濃色の繊維にカラーインクで捺染をするとき、通常は白色の下地を設置し、この下地に対してカラーインクで捺染を行う。この下地の白色度が低いと、カラーインクで捺染した画像の発色が低下する。この理由から、下地の白色度及び隠蔽性は高い方が望ましい。しかし、前処理液の種類によっては、この白色度及び隠蔽性が低下してしまうことが知られている。

また、濃色の繊維に白色インクで下地を設置するときも、繊維（生地）の種類によっては、上記の「裏抜け」が生じることがあり、これが白色度及び隠蔽性の低下の大きな問題の1つとなっている。

裏抜け以外にも、前処理された部分の繊維が毛羽立ってしまうことにより

、白色の下地にムラが観察されることがある。このムラによっても捺染物としての品質が大きく低下する。

このため、これらの問題を解決できる前処理組成物と、捺染方法、前処理組成物及びインク組成物を有する印刷セット、が強く望まれている。

[0007] さらに、白色を含む淡い色の繊維に対してイエロー、シアン、マゼンタ、レッド、ブルー、バイオレット、オレンジ、及びブラック等のカラーインクで捺染をするときは、白色下地の設置は行わず、これらのカラーインクを直接繊維に付着させることも多い。このようなときであっても、発色性の高いカラー画像が得られる前処理組成物と、捺染方法、前処理組成物及びカラーインク（インク組成物）を有する印刷セットが強く望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平07-119047号公報

特許文献2：特開2000-226781号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、上記の痕跡、裏抜け、及び毛羽立ちを生じにくく、白色を含むカラーインクを使用したときに、高い白色度及び高い隠蔽性を有する画像が得られる、前処理組成物と、前処理組成物及びインク組成物を有する印刷セット（更には、カラーインクを有する印刷セット）、インクジェット捺染方法の提供である。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は鋭意検討の結果、特定の構造単位を含有するカチオン性ポリマーと、架橋剤とを含有する前処理組成物により、上記の課題を解決でき、また、カチオン性ポリマーと、架橋剤とを含有する前処理組成物と、水系インク組成物を用いる、所定の工程を有するインクジェット捺染方法により、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は以下の１）～３９）に関する。

[0011] １）

インクジェット方式により布帛に画像を形成する水系インク組成物を受容する湿潤したプレコート層を形成するために用いられる前処理組成物であって、下記〔１〕～〔４〕の要件を全て満たす前処理組成物。

〔１〕 上記水系インク組成物が、水、顔料、樹脂エマルション、水溶性有機溶剤、界面活性剤を含有する。

〔２〕 単位面積当たりの上記前処理組成物塗布量が 0.035 g/cm^2 を超え、かつ、 0.070 g/cm^2 未満である、湿潤したプレコート層を形成するために用いられる。

〔３〕 上記前処理組成物が、水、前処理組成物全質量に対して、 1.4 質量％を超え、かつ、 10.5 質量％未満のカチオン性ポリマー、上記前処理組成物全質量に対して 0.1 質量％以上、かつ、 2.7 質量％未満の架橋剤を含有する。

〔４〕 カチオン性ポリマーが、アリルアミン構造単位、ジアリルアミン構造単位、ジアリルアンモニウム構造単位、エピハロヒドリン構造単位からなる群から選択される少なくともいずれかを含む。

２）

前記架橋剤が、ブロック型イソシアネート基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物からなる群から選択される１種以上のカチオン性の架橋剤を含む、１）に記載の前処理組成物。

３）

前記ブロック型イソシアネート基含有化合物の解離温度が 120°C 以上である、２）に記載の前処理組成物。

４）

25°C における表面張力が $35\sim60\text{ mN/m}$ である、１）～３）のいずれか一項に記載の前処理組成物。

５）

1) ~ 4) のいずれか一項に記載の前処理組成物と、水、顔料、樹脂エマルジョン、水溶性有機溶剤、界面活性剤を含有する水系インク組成物と、を含む印刷セット。

6)

1) ~ 4) のいずれか一項に記載の前処理組成物を布帛に塗布し、湿潤したプレコート層を形成する前処理工程と、前記湿潤したプレコート層を形成した領域の少なくとも一部に対し、インクジェット方式により、水、顔料、樹脂エマルジョン、水溶性有機溶剤、界面活性剤を含有する水系インク組成物を付着させて、画像領域を形成する記録工程と、を有するインクジェット捺染方法。

7)

上記前処理工程後、上記布帛に塗布した前処理組成物の残存量が、上記前処理工程における塗布量の総量に対し、20質量%以上の状態で、上記記録工程を有する、6)に記載のインクジェット捺染方法。

8)

1) ~ 4) のいずれか一項に記載の前処理組成物を塗布した布帛に、前記水系インク組成物が印刷されてなる印刷物。

[0012] 9)

水、カチオン性ポリマー、架橋剤、を含む前処理組成物と、

水、白色顔料、ウレタン樹脂、水溶性有機溶剤、を含む水系の白色インク組成物と、を有する印刷セットであって、

上記前処理組成物中の上記カチオン性ポリマーの含有量が、前処理組成物全質量に対して、1.4質量%を超え、かつ、10.5質量%未満であり、上記架橋剤の含有量が、前処理組成物全質量に対して、0.1質量%以上、かつ、2.7質量%未満である、前処理組成物と水系の白色インク組成物の印刷セット。

10)

上記カチオン性ポリマーが、アリルアミン構造単位、ジアリルアミン構造

単位、ジアリルアンモニウム構造単位、エピハロヒドリン構造単位からなる群から選択される少なくともいずれかの構造単位を含むポリマーである、9) に記載の印刷セット。

1 1)

前記架橋剤が、ブロック型イソシアネート基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物からなる群から選択される1種以上のカチオン性の架橋剤を含む、9) 又は1 0) に記載の印刷セット。

1 2)

上記ブロック型イソシアネート基含有化合物の解離温度が1 2 0℃以上である、1 1) に記載の印刷セット。

1 3)

上記前処理組成物の2 5℃における表面張力が、3 5～6 0 m N / m である、9) ～1 2) のいずれか一項に記載の印刷セット。

1 4)

上記ウレタン樹脂が、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系ウレタン樹脂からなる群から選択される少なくともいずれかを含む、9) ～1 3) のいずれか一項に記載の印刷セット。

1 5)

上記ウレタン樹脂のガラス転移温度が、0℃以下である、9) ～1 4) のいずれか一項に記載の印刷セット。

1 6)

上記水系の白色インク組成物が、更に塩基を含む、9) ～1 5) のいずれか一項に記載の印刷セット。

1 7)

水、顔料、高分子分散剤を含む水系インク組成物をさらに有する、9) ～1 6) のいずれか一項に記載の印刷セット。

1 8)

上記高分子分散剤が、下記式(1)で表されるモノマーA、モノマーB、

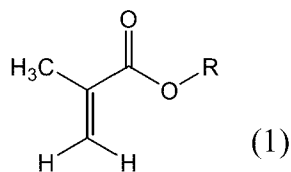
及びモノマーCよりなる群から選択される少なくとも2種類の構成モノマーを含むポリマーである、17)に記載の印刷セット。

モノマーA：下記式(1)中、Rが水素原子であるモノマー。

モノマーB：下記式(1)中、RがC1-C4アルキル基であるモノマー。

モノマーC：下記式(1)中、Rがアリール基又はアリールC1-C4アルキル基であるモノマー。

[化1]



19)

上記水系インク組成物が、更にウレタン樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、アクリル樹脂からなる群から選択される少なくともいずれかを含む、17)又は18)に記載の印刷セット。

20)

布帛に、9)～19)のいずれか一項に記載の印刷セットに含まれる前処理組成物を塗布し、湿潤したプレコート層を形成する前処理工程と、該前処理工程後に上記布帛を乾燥することなく、上記湿潤したプレコート層の一部又は全部の領域に、9)～19)のいずれか一項に記載の印刷セットに含まれる水系の白インク組成物をインクジェット方式により吐出して画像を形成する工程と、を有する、インクジェット捺染方法。

21)

布帛に、9)～19)のいずれか一項に記載の印刷セットに含まれる前処理組成物を塗布し、湿潤したプレコート層を形成する前処理工程と、該前処理工程後に上記布帛を乾燥することなく、上記湿潤したプレコート層の一部又は全部の領域に、9)～19)のいずれか一項に記載の印刷セットに含まれる水系の白色インク組成物をインクジェット方式により吐出して画像を形

成する工程と、上記水系の白色インク組成物を吐出して画像を形成した領域の一部又は全部に、17)～19)のいずれか一項に記載の印刷セットに含まれる水系インク組成物をインクジェット方式により吐出して画像を形成する工程と、を有する、インクジェット捺染方法。

22)

上記布帛が、ポリエステル、又は、ポリエステルを含む混紡である、20)又は21)に記載のインクジェット捺染方法。

23)

上記水系インク組成物を付与する工程後、画像を形成した布帛を130℃以下で乾燥する工程を含む、22)に記載のインクジェット捺染方法。

24)

上記布帛が、綿、又は、綿を含む混紡である、20)又は21)に記載のインクジェット捺染方法。

25)

上記前処理工程後、上記湿潤したプレコート層を形成した領域に圧力を加える加圧工程を有する、24)に記載のインクジェット捺染方法。

[0013] 26)

水、カチオン性ポリマー、架橋剤、を含む前処理組成物と、

少なくとも1種の水系インク組成物と、を用い、布帛に対して画像を形成するインクジェット捺染方法であって、

上記布帛に上記前処理組成物を塗布し、湿潤したプレコート層を形成する前処理工程と、該前処理工程後に上記布帛を乾燥することなく、上記湿潤したプレコート層の領域に、上記少なくとも1種の水系インク組成物を付与する工程と、を有し、上記布帛における前処理組成物の単位面積当たりの塗布量が 0.035 g/cm^2 を超え、かつ、 0.070 g/cm^2 未満であり、かつ、上記前処理組成物中の上記カチオン性ポリマーの含有量が、前処理組成物全質量に対して、1.4質量%を超え、かつ、10.5質量%未満であり、上記架橋剤の含有量が、前処理組成物全質量に対して、0.1質量%以

上、かつ、2. 7 質量%未満であり、上記水系インク組成物が水、顔料、樹脂エマルジョン、水溶性有機溶剤及び界面活性剤を含有する、インクジェット捺染方法。

27)

上記樹脂エマルジョンが、ウレタン樹脂、スチレンブタジエン樹脂、アクリル樹脂からなる群から選択される少なくともいずれかを含む、26)に記載のインクジェット捺染方法。

28)

上記水系インク組成物が、さらに、高分子分散剤を含む、26)又は27)に記載のインクジェット捺染方法。

29)

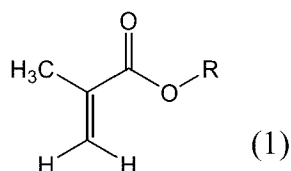
前記高分子分散剤が、下記式(1)で表されるモノマーA、モノマーB、及びモノマーCよりなる群から選択される少なくとも2種類の構成モノマーを含むポリマーである、28)に記載のインクジェット捺染方法。

モノマーA：下記式(1)中、Rが水素原子であるモノマー。

モノマーB：下記式(1)中、RがC1-C4アルキル基であるモノマー。

モノマーC：下記式(1)中、Rがアリール基又はアリールC1-C4アルキル基であるモノマー。

[化2]



30)

上記顔料が、白色顔料である、26)～29)のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

31)

上記ウレタン樹脂が、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系

ウレタン樹脂からなる群から選択される少なくともいずれかを含む、27)～30)のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

32)

前記カチオン性ポリマーが、アリルアミン構造単位、ジアリルアミン構造単位、ジアリルアンモニウム構造単位、エピハロヒドリン構造単位からなる群から選択される少なくともいずれかの構造単位を含むポリマーである、26)～31)のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

33)

上記架橋剤が、ブロック型イソシアネート基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物からなる群から選択される1種以上のカチオン性の架橋剤を含む、26)～32)のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

34)

上記ブロック型イソシアネート基含有化合物の解離温度が120℃以上である、33)に記載のインクジェット捺染方法。

35)

上記前処理組成物の25℃における表面張力が、35～60mN/mである、26)～34)のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

36)

上記布帛が、ポリエステル、又は、ポリエステルを含む混紡である、26)～35)のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

37)

上記水系インク組成物を付与する工程後、画像を形成した布帛を130℃以下で乾燥する工程を含む、36)に記載のインクジェット捺染方法。

38)

上記布帛が、綿、又は、綿を含む混紡である、26)～35)のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

39)

上記前処理工程後、上記湿潤したプレコート層を形成した領域に圧力を加える加圧工程を有する、26)～38)のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

発明の効果

[0014] 本発明により、上記の痕跡、裏抜け、及び毛羽立ちを生じにくく、白色を含むカラーインクを使用したときに、高い発色性を有する画像が得られる、前処理組成物と、前処理組成物及びインク組成物を有する印刷セット（更には、カラーインクを有する印刷セット）、インクジェット捺染方法を提供できた。

また、本発明により、上記の痕跡、裏抜け、及び毛羽立ちを生じにくく、白色を含むカラーインクを使用したときに、高い発色性を有する画像が得られる、インクジェット捺染方法を提供できた。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、特に断りのない限り、本明細書においては実施例等も含めて「%」及び「部」数については、いずれも質量基準で記載する。

[0016] 本実施形態の前処理組成物は、水、カチオン性ポリマー、架橋剤、を含む。

また、本実施形態の印刷セットは、上記前処理組成物と、水系インク組成物と、を有し、該水系インク組成物は、水、顔料を含む。

[0017] そして、本発明の一好適実施形態の前処理組成物は、インクジェット方式により布帛に画像を形成する水系インク組成物を受容する湿潤したプレコート層を形成するために用いられる前処理組成物であって、下記〔1〕～〔4〕の要件を全て満たす。

〔1〕上記水系インク組成物が、水、顔料、樹脂エマルション、水溶性有機溶剤、界面活性剤を含有する。

〔2〕単位面積当たりの上記前処理組成物塗布量が 0.035 g/cm^2 を超

え、かつ、 0.070 g/cm^2 未満である、湿潤したプレコート層を形成するために用いられる。

[3] 上記前処理組成物が、水、前処理組成物全質量に対して、1.4質量%を超え、かつ、10.5質量%未満のカチオン性ポリマー、上記前処理組成物全質量に対して0.1質量%以上、かつ、2.7質量%未満の架橋剤を含有する。

[4] カチオン性ポリマーが、アリルアミン構造単位、ジアリルアミン構造単位、ジアリルアンモニウム構造単位、エピハロヒドリン構造単位からなる群から選択される少なくともいずれかを含む。

[0018] また、本発明の一好適実施形態の印刷セットは、水、カチオン性ポリマー、架橋剤、を含む前処理組成物と、水、白色顔料、ウレタン樹脂、水溶性有機溶剤、を含む水系の白色インク組成物と、を有する。

[0019] 従来、前処理液を用いてインク組成物中の樹脂を凝集させる方法においては、インク組成物中の樹脂が凝集し、顔料が布帛繊維中に浸透することを抑制できるため発色性が向上しうるが、樹脂が被記録媒体と接触する前に早期に凝集するため、密着性が低下する。これに対し、本実施形態の印刷セットは、カチオン性ポリマー、架橋剤、を含む前処理組成物を備えることにより、高い発色性を維持しつつ、密着性を向上させることができる。

[0020] また、印捺を高速化させるために、前処理液を塗布した後の乾燥を行わずに、インク組成物を布帛に付着させる場合、上述の密着性の低下はより顕著となるが、本実施形態の印刷セットであれば、このような高速化を図ったとしても密着性を向上させることができる。

[0021] さらに、印捺の際に、布帛の質感を残しつつインク組成物の定着を図るために、布帛のインク組成物が付着した面を加圧しないで加熱した場合にも、加圧する場合と比較して上述の密着性の低下はより顕著となるが、本実施形態の印刷セットであれば、このような捺染方法に用いた場合であっても密着性を向上させることができる。

[0022] <前処理組成物>

上記前処理組成物は、水、前処理組成物全質量に対して、1.4質量%を超え、かつ、10.5質量%未満のカチオン性ポリマー、上記前処理組成物全質量に対して0.1質量%以上、かつ、2.7質量%未満の架橋剤を含有する。

[0023] [水]

上記前処理組成物は水を含む。水としては、特に制限されることなく、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、又は超純水を用いることができる。水の含有量は、特に制限されることなく必要に応じて適宜決定すればよいが、前処理組成物中の重量固形分を好適な範囲に調整するため、前処理組成物の総質量（100質量%）に対して70～99質量%含まれていることが好ましく、80～98質量%含まれていることがより好ましい。

[0024] [カチオン性ポリマー]

上記前処理組成物は、前処理組成物全質量に対して、1.4質量%を超え、かつ、10.0質量%未満のカチオン性ポリマーを含むことを特徴とする。該カチオン性ポリマーは、アリルアミン構造単位、ジアリルアミン構造単位、ジアリルアンモニウム構造単位、及びエピハロヒドリン構造単位からなる群から選択される少なくともいずれかを含み、アリルアミン構造単位、エピハロヒドリン構造単位からなる群から選択される少なくともいずれかを含んでいることがより好ましい。上記のカチオン性ポリマーはいずれも強電解質であり、前処理組成物における前記カチオン性ポリマーの溶解安定性が良好であるとともに、インキ中の顔料の分散低下能力に優れている。

[0025] 上記アリルアミン構造単位を含むカチオン性ポリマーとしては、公知のものを適宜選択して用いることができ、例えば、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアリルアミンアミド硫酸塩、アリルアミン塩酸塩・ジアリルアミン塩酸塩コポリマー、アリルアミン酢酸塩・ジアリルアミン酢酸塩コポリマー、アリルアミン酢酸塩・ジアリルアミン酢酸塩コポリマー、アリルアミン塩酸塩・ジメチルアリルアミン塩酸塩コポリマー、アリルアミン・ジメチルアリルア

ミンコポリマー、ポリジアリルアミン塩酸塩、ポリメチルジアリルアミン塩酸塩、ポリメチルジアリルアミンアミド硫酸塩、ポリメチルジアリルアミン酢酸塩、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルアミン酢酸塩・二酸化硫黄コポリマー、ジアリルメチルエチルアンモニウムエチルサルフェイト・二酸化硫黄コポリマー、メチルジアリルアミン塩酸塩・二酸化硫黄コポリマー、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・二酸化硫黄コポリマー、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミドコポリマー等を挙げることができる。アリルアミン構造単位を含むカチオン性ポリマーは、市販品を用いることができ、その具体例としては、例えば、PAA-HCL-01、PAA-HCL-03、PAA-HCL-05、PAA-HCL-3L、PAA-HCL-10L、PAA-H-HCL、PAA-SA、PAA-01、PAA-03、PAA-05、PAA-08、PAA-15、PAA-15C、PAA-25、PAA-H-10C、PAA-D11-HCL、PAA-D41-HCL、PAA-D19-HCL、PAS-21CL、PAS-M-1L、PAS-M-1、PAS-22SA、PAS-M-1A、PAS-H-1L、PAS-H-5L、PAS-H-10L、PAS-92、PAS-92A、PAS-J-81L、PAS-J-81（以上商品名、ニッポーメディカル株式会社製）、ハイモ Neo-600、ハイモロック Q-101、Q-311、Q-501、ハイマックス SC-505、SC-505（以上商品名、ハイモ株式会社製）等を用いることができる。

[0026] 上記ジアリルアミン構造単位を含むカチオン性ポリマーとしては、公知のものを適宜選択して用いることができ、その具体例としては、例えば、PAS-21CL、PAS-21、PAS-M-1L、PAS-M-1、PAS-M-1A、PAS-92、PAS-92A（ニッポーメディカル社製）；ユニセンスKCA100L、KCA101L（センカ社製）を挙げることができる。

[0027] 上記ジアリルアンモニウム構造単位を含むカチオン性ポリマーとしては、

公知のものを適宜選択して用いることができ、その具体例としては、例えば、ジアリルジメチルアンモニウムまたはジアリルメチルエチルアンモニウムの、塩酸塩または硫酸エチル塩等を挙げることができる。該ジアリルアンモニウム構造単位を含むカチオン性ポリマーは、特に優れた凝集性を発揮し、基材上で、混色しみや色ムラが少なく、かつ発色性に優れた印刷物を得ることが可能であるため好ましい。該ジアリルアンモニウム構造単位を含むカチオン性ポリマーとしては、市販品を用いることができ、その具体例としては、例えば、PAS-H-1L、PAS-H-5L、PAS-H-10L、PAS-24、PAS-J-81L、PAS-J-81、PAS-J-41（ニッポーメディカル社製）；ユニセンスFPA100L、FPA101L、FPA102L、FPA1000L、FPA1001L、FPA1002L、FCA1000L、FCA1001L、FCA5000L（センカ社製）を挙げることができる。さらに、ジアリルアミン構造単位、及びジアリルアンモニウム構造単位を共に含むカチオン性高分子化合物の市販品として、PAS-880（ニッポーメディカル社製）を挙げることができる。

[0028] 上記エピハロヒドリン構造単位を含むカチオン性ポリマーとしては、公知のものを適宜選択して用いることができ、その具体例としては、例えば、エピハロヒドリン変性ポリアミン化合物、エピハロヒドリン変性ポリアミド化合物、エピハロヒドリン変性ポリアミドポリアミン化合物、エピハロヒドリンーアミン共重合体などを挙げることができる。また入手容易性などの点から、エピハロヒドリンとして、エピクロロヒドリンまたはメチルエピクロロヒドリンが好適に選択される。該エピハロヒドリン構造単位を含むカチオン性ポリマーを使用した印刷物は耐水性に優れており、この点からも好適に選択される。該エピハロヒドリン構造単位を含むカチオン性ポリマーとしては、市販品を用いることができ、その具体例としては、例えば、FL-14（SNF社製）、アラフィックス100、251S、255、255LOX（荒川化学社製）、DK-6810、6804、6850、6854、6885；WS-4010、4011、4020、4024、4027、4030

(星光PMC社製)、ユニセンスKHE100L、パピオゲンP-105 (センカ社製)、スミレーズレジジン650(30)、675A、6615、SLX-1 (田岡化学工業社製)、カチオマスターPD-7、30、A、PD T-2、PE-10、PE-30、DT-EH、EPA-SK01、TMHMDA-E (四日市合成社製)、ジェットフィックス36N、38A、5052 (里田化工社製) がある。

[0029] 上記カチオン性ポリマーは、公知の合成方法により合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

[0030] 上記カチオン性ポリマーの含有量は、前処理組成物全質量に対して、1.4質量%を超え、かつ、10.5質量%未満であり、好ましくは1.7~8.0質量%、より好ましくは2.0~7.0質量%、特に好ましくは2.5~6.0質量%である。1.4質量%を超えて添加することにより、効果的な凝集能が得られ、裏抜け、及び白色度が良好になる傾向がある。また、10.5質量%未満の添加量とすることにより、保存安定性、痕跡の低減に優れる傾向がある。

[0031] 上記カチオン性ポリマーの10質量%水溶液における25℃における粘度は、好ましくは1.0~5.0 mPa・s、より好ましくは1.0~2.5 mPa・s、更に好ましくは1.0~2.0 mPa・s、極めて好ましくは1.0~1.5 mPa・sである。10質量%水溶液の粘度が1.0~5.0 mPa・sとなるカチオンポリマーを選択することによって、前処理組成物の流動性と、印刷時の発色性が良化する傾向がある。

[0032] 上記カチオン性ポリマーの重量平均分子量は、前処理組成物が含有する他の成分との混和性、前処理後の布帛の耐水性、及び洗濯堅牢性や密着性等を考慮すると、通常300~40000、好ましくは500~18000、好ましくは750~15000、より好ましくは1000~10000が好ましい。重量平均分子量が300以上であれば、効果的な凝集能が得られ、裏抜け、及び白色度が良好になる傾向がある。重量平均分子量が40000以下であれば、水溶液として用いることができ保存安定性に優れる傾向がある。

。また、重量平均分子量を40000以下とすることで、白色の下地にムラが発生するのを抑制、及び白色度の低下を低減させる傾向があり、更には、裏抜けの低下を低減させる傾向がある。

上記カチオン性ポリマーの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法を用いて、標準ポリスチレン換算によって測定することが可能である。

[0033] [架橋剤]

上記前処理組成物は、上記前処理組成物全質量に対して0.1質量%以上、かつ、2.7質量%未満の架橋剤を含有することを特徴とする。該架橋剤は、例えば、ブロック型イソシアネート基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物からなる群から選択される1種以上のカチオン性の架橋剤を含むことが好ましい。少なくともブロック型イソシアネート基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物を含んでいることがより好ましい。

また、本発明において、「ブロック型イソシアネート基含有化合物」とは、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基をブロック剤でブロックされている化合物を表す。

[0034] 上記ブロック型イソシアネート基含有化合物は、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基をブロック剤でブロックされている化合物を表す。反応性の高いイソシアネート基がブロックされていることにより、イソシアネート基を安定化しているため、水性組成物の保存安定性を向上しつつ、架橋反応後には強固なインク被膜を形成することができる。ポリイソシアネート化合物は1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物であり、該ポリイソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族イソシアネート、脂環式イソシアネート、芳香脂肪族イソシアネート、芳香族イソシアネート等、及びこれらの変性体が挙げられる。ポリイソシアネート化合物の変性体としては、イソシアヌレート体等の多量体；ビュレット体；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールの多価アルコールとのアダクト体が挙げら

れる。

[0035] 上記脂肪族イソシアネートとしては、例えば、2つのイソシアネート基間に直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を有するジイソシアネートが好ましい。該脂肪族炭化水素基の炭素数は、好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、そして、好ましくは10以下、より好ましくは9以下、更に好ましくは8以下である。具体的には、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HD1）、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-又は2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。上記脂環式イソシアネートとしては、例えば、水添キシリレンジイソシアネート（H6XD1）、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（H12MD1）、イソホロンジイソシアネート（IPD1）、2, 5-又は2, 6-ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。上記芳香脂肪族イソシアネートとしては、例えば、m-又はp-キシリレンジイソシアネート（XD1）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXD1）等が挙げられる。上記芳香族イソシアネートとしては、例えば、1, 3-又は1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネート（TD1）、4, 4'-又は2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MD1）、m-又はp-イソシアナトフェニルスルホンイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルビフェニル、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、2, 6-ジメチルベンゼン-1, 4-ジイソシアネート等が挙げられる。

[0036] 上記ブロック剤としては、例えば、3, 5-ジメチルピラゾール（DMP）、1, 2, 4-トリアゾール、ジイソプロピルアミン等のアミン類；フェノール、クレゾール等のフェノール類；メチルエチルケトキシム等のオキシム類；ε-カプロラクタム等のラクタム類；マロン酸ジエチル、アセト酢酸

エチル等の活性メチレン化合物などの活性水素を有する化合物が挙げられる。これらの中では、3, 5-ジメチルピラゾール (DMP)、メチルエチルケトキシムが好ましく、3, 5-ジメチルピラゾール (DMP) がより好ましい。

[0037] 上記ブロック型イソシアネート基含有化合物の解離温度は、保存安定性、耐擦過性、密着性の観点から、好ましくは120℃以上、より好ましくは125℃以上である。120℃以上の場合、上記前処理組成物の保存安定性が良くなる傾向にある。また、記録媒体の変形等のダメージを抑制する観点から、好ましくは200℃以下、より好ましくは180℃以下である。特に、布帛にポリエステル、ポリエステルを含む混紡を用いる場合は、染料のマイグレーション（以下、単に移染ともいう）を防止するために、印刷後の乾燥工程を乾燥温度130℃以下で行う必要があるため、130℃以下であることが好ましい。

[0038] 上記ブロック型イソシアネート基含有化合物の市販品としては、例えば、Trixene blocked isocyanates Aqua B1120、Aqua B1200、Aqua B1220、Aqua B1522、7950、7951、7960、7961、7982、7990、7991、7992（以上、Baxenden社製、商品名）；DM-6400、メイカネートDM-3031CONC、メイカネートDM-35HC、メイカネートTP-10、メイカネートST、メイカネートPRO、NBPR-873D（以上、明成化学工業株式会社製、商品名）；エラストロンBN-69、BN-77、BN-27、BN-11（以上、第一工業製薬株式会社製、商品名）；タケネートWB-700、WB-770、WB-920（以上、三井化学ポリウレタン株式会社、商品名）；デュラネートMF-K60B、SBN-70D、MF-B60B、MF-B90B、17B-60P、TPA-B80B、TPA-B80E、E402-B80B（以上、旭化成株式会社製、商品名）；フィクサーN（以上、株式会社松井色素化学研究所製）等が挙げられる。

[0039] 上記カルボジイミド基含有化合物は、前処理組成物の保存安定性、耐擦過性、耐溶剤性及び密着性の観点から、1分子中に2つ以上のカルボジイミド基を含有するポリカルボジイミド化合物が好ましい。カルボジイミド基含有化合物としては、例えば、ジイソシアネート類のカルボジイミド化触媒存在下の脱炭酸縮合反応により得られる縮合反応物の末端イソシアネート基を親水性基で封止して得られるものが好ましい。

[0040] 上記脱炭酸縮合反応に用いるジイソシアネート類としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、デカメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（H12MDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、2,5-又は2,6-ノルボルナンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート（H6XDI）、水添トリレンジイソシアネート、2,4-ビス-（8-イソシアネートオクチル）-1,3-ジオクチルシクロブタン（OCDI）等の脂環式ジイソシアネート；m-又はp-キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）等の芳香脂肪族ジイソシアネート；2,4,6-トリイソプロピルフェニルジイソシアネート（TIDDI）、4,4'-又は2',4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）等の芳香族ジイソシアネートなどが挙げられる。

[0041] 上記縮合反応物の末端イソシアネート基を親水性基で封止して得られる化合物としては、該イソシアネート基と反応し得る官能基を有する化合物であり、例えば、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。中でも、カルボジイミド基含有化合物の前処理組成物への配合性及び前処理組成物の保存安定性の観点から、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。該ポリエチレングリコールモノメチルエーテルのエチレンオキシドの付加モル数を調整し、得られるカルボジイミド基含有ポリマーの形態をエマルション又は水溶

液として水性組成物に配合することができる。

- [0042] 上記カルボジイミド基含有化合物は、前処理組成物の保存安定性、耐擦過性、耐溶剤性及び基材密着性の観点から、水溶液又はエマルションとして前処理組成物に配合されてなるものが好ましく、前処理組成物の保存安定性の観点からは、水溶液として前処理組成物に配合されることが好ましい。

上記カルボジイミド基含有化合物の市販品としては、例えば、カルボジライトE-02、カルボジライトE-03A、カルボジライトE-05、カルボジライトV-02、カルボジライトV-02-L2、カルボジライトV-04（以上、日清紡ケミカル株式会社製、商品名）等が挙げられる。これらの中では、前処理組成物の保存安定性の観点から、カルボジライトE-02、カルボジライトV-04が好ましい。

- [0043] 上記オキサゾリン基含有化合物は、前処理組成物の保存安定性、耐擦過性、耐溶剤性及び密着性の観点から、水溶液又はエマルションとして前処理組成物に配合されてなるものが好ましく、1分子中に2つ以上のオキサゾリン基を有するポリオキサゾリン化合物が好ましい。

- [0044] 上記オキサゾリン基含有化合物の市販品としては、例えば、「エポクロスWS-300」、「エポクロスWS-500」、「エポクロスWS-700」等の「エポクロスWSシリーズ」（以上、株式会社日本触媒製、水溶性タイプ）；エポクロスK-2010E、エポクロスK-2020E等の「エポクロスKシリーズ」（株式会社日本触媒製、商品名、エマルションタイプ）等が挙げられる。これらの中では、前処理組成物の保存安定性の観点から、エポクロスWS-300、エポクロスWS-500、エポクロスWS-700が好ましい。

- [0045] 上記架橋剤の含有量は、前処理組成物全質量に対して0.1質量%以上、かつ、2.7質量%未満であり、好ましくは0.2～2.0質量%、より好ましくは0.4～1.5質量%、より好ましくは0.6～1.0質量%である。0.1質量%以上であれば、効果的な密着性が得られる傾向がある。また、2.7質量%以下であれば保存安定性、痕跡の低減に優れる傾向がある。

。

[0046] [その他の成分]

上記前処理組成物は、上記各成分以外に、樹脂エマルション、水溶性有機溶剤、表面張力調整剤、防黴剤、防腐剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、酸化防止剤、糊剤等の調製剤をさらに含有していてもよい。

[0047] ー樹脂エマルションー

上記樹脂エマルションとしては、例えば、（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリル樹脂共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリビニル樹脂（塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等）、酢酸ビニルー（メタ）アクリル共重合体樹脂、酢酸ビニルーエチレン共重合体樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂（メラニン樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂、メラニンホルムアルデヒド樹脂等）等から形成されたエマルションを挙げることができる。樹脂エマルションは、2種類以上の樹脂を含んでいてもよい。また、2種類以上の樹脂がコア／シェル構造を形成していてもよい。樹脂エマルションは、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。樹脂エマルションの中でも、透明の塗膜を形成する樹脂を用いることが好ましく、前処理組成物の保存安定性、耐擦過性及び密着性の観点から、アクリル樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルションが好ましい。

[0048] 上記（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリル樹脂共重合体のエマルションは、市販品として入手することができ、その多くは固形分濃度30～60質量%の乳化液である。例えば、日本合成化学工業（株）のモビニール966A、6963、6960（アクリル樹脂エマルション・いずれも商品名）、6969D、RA-033A4（スチレン／アクリル樹脂エマルション・いずれも商品名）や、BASF社のジョンクリル7100、PDX-7370、PDX-7341（スチレン／アクリル樹脂エマルション・いずれも商

品名)、D I C (株) のボンコート E C-905 E F、5400 E F、C G-8400 (アクリル/スチレン系エマルジョン) などが挙げられる。

[0049] 上記ウレタン樹脂エマルジョンは、市販品として入手することができ、その多くは固形分濃度30~60質量%の乳化液である。ウレタン樹脂エマルジョンの市販品としては、例えば、パーマリン U A-150、200、310、368、3945、ユーコート U X-320、340 (以上、三洋化成株式会社製) ; ハイドラン W L S-201、210、H W-312 B のラテックス (以上、D I C 株式会社製) ; スーパーフレックス150、170、470 (以上、第一工業製薬株式会社製) ; 等が挙げられる。これらのうち、ポリカーボネート系ウレタン樹脂としては、例えば、パーマリン U A-310、3945 ; ユーコート U X-320 ; ハイドラン W L S-210、213、250 ; 等が挙げられる。また、ポリエーテル系ウレタン樹脂としては、例えば、パーマリン U A-150、200 ; ユーコート U X-340 ; ハイドラン W L S-201、202、230 ; 等が挙げられる。

[0050] 上記ウレタン樹脂エマルジョン中のウレタン樹脂がカルボキシ基、スルホ基、水酸基等の酸性基を有する場合、酸性基がアルカリ塩化されていてもよい。例えば、酸性基を有するウレタン樹脂を水に投入して攪拌して水溶液を調製し、そこへアルカリ性化合物を投入してpHを6.0~12.0に調整することにより、酸性基をアルカリ塩化することができる。アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物 ; 水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等のアルカリ土類金属の水酸化物 ; などが挙げられる。アルカリ性化合物は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0051] ー水溶性有機溶剤ー

上記水溶性有機溶剤としては、例えば、グリコール系溶剤、多価アルコール類、多価アルコールアルキルエーテル類等を挙げることができる。グリコール系溶剤としては、グリセリン、ポリグリセリン (#310、#750、

#800)、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、ヘプタグリセリン、オクタグリセリン、ノナグリセリン、デカグリセリン、ウンデカグリセリン、ドデカグリセリン、トリデカグリセリン、テトラデカグリセリン等が挙げられる。多価アルコール類としては、アルコール性水酸基を2～3個有するC2～C6多価アルコール、ジ又はトリC2～C3アルキレングリコール、繰り返し単位が4以上で分子量20000程度以下のポリC2～C3アルキレングリコール（好ましくは液状のポリアルキレングリコール）等が挙げられる。多価アルコール類の具体例としては、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、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、チオジグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、1,3-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール等が挙げられる。多価アルコールアルキルエーテル類としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテル、トリアルキレングリコールモノアルキルエーテル等が挙げられる。具体的には、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、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、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イソブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。また

、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

また、水に溶解して湿潤剤としての役割をする化合物等も、便宜上、水溶性有機溶剤に含めるものとする。そのような化合物としては、例えば、尿素、エチレン尿素、糖類等が挙げられる。水溶性有機溶剤は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0052] 水溶性有機溶剤としては、グリセリン、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、1, 2-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルから選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0053] 上記水溶性有機溶剤の含有量は、上記前処理組成物の総質量に対して、通常0.5～20質量%、好ましくは1～15質量%、より好ましくは2～10質量%である。含有量を上記範囲内にすることにより、下地の白色度、及び裏抜けが良好になる傾向にあり、前処理組成物の保存安定性が優れる。

[0054] ー表面張力調整剤ー

上記表面張力調整剤の種類は特に限定されないが、例えば、アセチレングリコール、及びポリアルキレングリコールから選択される界面活性剤が好ましい。界面活性剤を含有することにより、前処理組成物の粘度の増加、成分の凝集等が抑制され、保存安定性が良好となる。

前記のうち、界面活性剤として少なくともポリアルキレングリコールを含有する前処理組成物は、さらに下地の白色度、及び裏抜けが良好になる傾向がある。

[0055] 上記アセチレングリコール界面活性剤としては、例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 4-ジメチル-5-デシン-4-オール、及び2, 4-ジメチル-5-デシン-4-オール又はこれらのアルキレンオキサイド付加物から選択される界面活性剤が好ましく、上記アルキレンオキサイド付加物から選択される界面活性剤であることがより好ましい。上記アルキレンオキサイドとしては、C2-C4の直鎖、分岐鎖、及

び環状のアルキレンオキサイドが挙げられる。これらの中では直鎖、又は分岐鎖アルキレンオキサイドが好ましい。上記アルキレンオキサイド付加物から選択される界面活性剤としては、例えば、日信化学工業株式会社製のサーフィノール シリーズ（420、440、465、61等）、オルフィン シリーズ（E1004、E1010、EXP-4001等）が挙げられる。

[0056] ポリアルキレングリコール界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル）、脂肪酸エチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、及びポリオキシC2-C4アルキレングリコールから選択される界面活性剤が好ましい。これらの中では、ポリオキシC2-C4アルキレングリコールが好ましい。

[0057] ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとしては、ポリオキシアルキレン分岐デシルエーテル、ポリオキシアルキレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンイソデシルエーテル、ポリオキシアルキレンラウリルエーテル、などが挙げられる。その市販品の例としては、例えば、第一工業製薬株式会社製のノイゲンXL-40、50、60、70、80、100、140、160、ノイゲンTDS-30、50、70、80、90、100、120等が挙げられる。

脂肪酸エチレンオキシド付加物としては、ステアリン酸エチレンオキシド付加物、ポリエチレングリコールラウリン酸エステル等が挙げられる。その市販品の例としては、例えば、花王株式会社製のエマノーン1112、3199V、3299V、3299VR、3201M-V等が挙げられる。

高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物の市販品の例としては、例えば、花王株式会社製のアミート102、105、105A、302、320等が挙げられる。

ポリオキシC2-C4アルキレングリコールの市販品の例としては、例えば、花王株式会社製のエマルゲンPP-290（ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールが160／30のコポリマー）；三洋化成工業株

式会社製のニューポールPE-61、PE-62、PE-64、PE-68、PE-71、PE-74、PE-75、PE-78、PE-108（ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー）；第一工業製薬株式会社製のエパン410、420、450、485、680、710、720、740、750、785、U-103、U-105、U-108（ポリプロピレングリコールの重量平均分子量が約950～4000、ポリオキシエチレンの含有量が5～95％程度のポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール）等が挙げられる。ポリオキシC2-C4アルキレングリコールとしてはポリオキシC2-C3アルキレングリコールが好ましく、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールがより好ましい。また、ポリオキシC2-C4アルキレングリコール中のオキシC2-C4アルキレン基の総数における、オキシC2アルキレン基の数が通常50％より小さく、好ましくは15～45％、より好ましくは20～40％である。一例を挙げると、オキシC2アルキレン基、オキシC3アルキレン基、及びオキシC4アルキレン基の結合数の合計が10のとき、オキシアルキレン基の結合数は5より小さいことを意味する。なお、オキシC2-C4アルキレン基の結合数は、いずれも平均値である。また、ポリオキシアルキレングリコールのうち、ポリオキシC3-C4アルキレン基を疎水基とし、ポリオキシC2アルキレン基を親水基としたとき、疎水基の重量平均分子量が通常2250～4000、好ましくは2750～3600である。オキシC2アルキレン基の含有率、及び、疎水基の重量平均分子量の両方を満たすものとしては、例えば、エパンU-103が挙げられる。カチオン性ポリマーを含有する前処理組成物が、このような界面活性剤を含有することにより、保存安定性を良好にすることができる。

[0058] 界面活性剤の含有量は、前処理組成物の総質量に対して、通常0.05～5％、好ましくは0.05～3％、より好ましくは0.05～1％、さらに好ましくは0.1～0.5％である。このような含有量とすることにより、捺染された繊維の洗濯堅牢性、及び耐擦性が優れる傾向にある。また、前処

理組成物の保存安定性が優れる傾向にある。

[0059] ――防黴剤――

上記防黴剤の具体例としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン―1―オキシド、p―ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2―ベンズイソチアゾリン―3―オン及びその塩等が挙げられる。

[0060] ――防腐剤――

上記防腐剤としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアシルスルホン系、ヨードプロパギル系、N―ハロアルキルチオ系、ニトリル系、ピリジン系、8―オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオキシド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物の具体例としては、ペンタクロロフェノールナトリウム等が挙げられる。ピリジンオキシド系化合物の具体例としては、2―ピリジンチオール―1―オキサイドナトリウム等が挙げられる。イソチアゾリン系化合物の具体例としては、1, 2―ベンズイソチアゾリン―3―オン、2―n―オクチル―4―イソチアゾリン―3―オン、5―クロロ―2―メチル―4―イソチアゾリン―3―オン、5―クロロ―2―メチル―4―イソチアゾリン―3―オンマグネシウムクロライド、5―クロロ―2―メチル―4―イソチアゾリン―3―オンカルシウムクロライド、2―メチル―4―イソチアゾリン―3―オンカルシウムクロライド等が挙げられる。その他の防腐剤（防腐防黴剤）の具体例としては、無水酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、安息香酸ナトリウム、Lonza社製の商品名プロクセル^{RTM}GXL（S）、プロクセル^{RTM}XL―2（S）等が挙げられる。

[0061] ――pH調整剤――

上記pH調整剤としては、調製される前処理組成物に悪影響を及ぼさずに

、インクのpHを例えば3.0～9.0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調整剤としてはアルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、脂肪族アミン化合物及びアルコールアミン化合物等が挙げられる。アルカリ金属の水酸化物としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが挙げられる。アルカリ土類金属の水酸化物として、例えば水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム及び水酸化ストロンチウム等が挙げられる。これらの中ではアルカリ土類金属の水酸化物が好ましく、水酸化リチウム及び水酸化ナトリウムがより好ましい。脂肪族アミン化合物としては、例えばアンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミンが挙げられるが、好ましくはアンモニア又はトリエチルアミンである。アルコールアミン化合物としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン及びN-メチルジエタノールアミンが挙げられるが、好ましくは3級アミン類であり、さらに好ましくは、トリエタノールアミンである。

他の具体例としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩；ケイ酸ナトリウム、酢酸カリウム等の有機酸のアルカリ金属塩；リン酸二ナトリウム等のリン酸塩；等が挙げられる。

[0062] ―キレート試薬―

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

[0063] ―防錆剤―

上記防錆剤の具体例としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウ

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

[0064] ー水溶性紫外線吸収剤ー

上記水溶性紫外線吸収剤としては、例えば、スルホン化したベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物等が挙げられる。

[0065] ー酸化防止剤ー

上記酸化防止剤としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の酸化防止剤（「褪色防止剤」とも呼ぶ。）を使用することができる。前記有機系の酸化防止剤の具体例としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類等が挙げられる。

[0066] ー糊剤ー

上記糊剤としては、例えば、トウモロコシ及び小麦などのデンプン；カルボキシメチルセルロース及びヒドロキシメチルセルロース等のセルロース化合物；アルギン酸ナトリウム、アラビヤゴム、ローカストビーングム、トラントガム、グアーガム、及びタマリンド種子等の多糖類、ゼラチン及びカゼイン等のタンパク質；タンニン及びリグニン等の天然水溶性高分子；及びポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、アクリル酸、及び無水マレイン酸等を含有する、合成の水溶性高分子化合物等が挙げられる。糊剤の含有量は、前処理組成物の総質量に対して、通常0～20％程度である。

[0067] [前処理組成物の表面張力]

上記前処理組成物の25℃における表面張力は、様々な布帛に対して十分な濡れ性が発現できる観点から、好ましくは35～60 mN/m、より好ましくは36～58 mN/m、より好ましくは37～56 mN/m、特に好ましくは38～54 mN/mである。

[0068] 上記前処理組成物の25℃における表面張力は、印刷物のにじみを防ぐ観

点から、前処理組成物の表面張力を、後述する水系インク組成物の表面張力以上とすることが好ましい。前処理組成物の表面張力を水系インク組成物の表面張力より大きくすることによって、前処理組成物を布帛に塗布させて形成したプレコート層の表面に配向する界面活性剤の量を減らすことができ、プレコート層の表面エネルギーが過剰に低下することがなくなるため、後から印刷されるインク組成物の濡れ性が好適なものとなり、にじみがなくドット真円性の高い、高画質な印刷物を得ることができる。

[0069] 上記前処理組成物の表面張力は、例えば表面張力計（協和界面科学社製CBVPZ）を用い、25℃環境下で白金プレート法によって測定することができる。

[0070] [前処理組成物の粘度]

上記前処理組成物の25℃における粘度は、好ましくは0.5～4.0 mPa・s、より好ましくは0.7～3.5 mPa・s、特に好ましくは0.8～3.0 mPa・sである。上記粘度範囲を満たす前処理組成物であれば、前処理組成物の塗布方法や布帛の種類によらず、前処理組成物をムラなく塗布することができ、ドット形状のムラや画像の不均質化を抑制できる。更に、布帛への濡れ性や乾燥時のムラ抑制の観点からも優れた印刷物が得られる。

[0071] 上記前処理組成物の粘度は、例えばE型粘度計（東機産業社製TVE25L型粘度計）を用いて測定することができる。

[0072] [前処理組成物のpH]

上記前処理組成物の25℃におけるpHは、好ましくは3.0～10.0、より好ましくは3.5～8.0、特に好ましくは4.0～6.0である。上記pH範囲に収まる前処理組成物であれば、布帛の脆化を防ぐことができ、また混色しみや色ムラが少なく、かつ発色性に優れた印刷物が得られる。

[0073] 上記前処理組成物のpHは公知の方法、例えば堀場製作所社製卓上型pHメータF-72を用いて、スタンダードToupH電極またはスリーブToupH電極を使用して測定することができる。

[0074] [前処理組成物の調製方法]

本実施形態に係る前処理組成物の調製方法としては、例えば、水、カチオン性ポリマー、架橋剤、及び、必要に応じて上記で挙げたような調製剤をさらに加え、攪拌・混合した後、必要に応じて濾過する方法が挙げられる。ただし本発明の前処理組成物の調整方法は上記に限定されるものではない。

[0075] <水系インク組成物>

本実施形態の水系インク組成物は、水、顔料を含む。

そして、本発明の一好適実施形態の水系インク組成物は、水、顔料、樹脂エマルション、水溶性有機溶剤、界面活性剤を含有し、更に高分子分散剤を含有することが好ましい。なお、本明細書中において、水系インク組成物をインク組成物あるいはインクと略記する場合がある。

また、本発明の他の一好適実施形態の水系インク組成物は、水系の白色インク組成物であって、水、白色顔料、ウレタン樹脂、水溶性有機溶剤、を含有し、更に塩基を含むことが好ましい。なお、本明細書中において、水系の白色インク組成物を白色インク組成物あるいは白色インクと略記する場合がある。該水系の白色インク組成物には、詳しく後述する。

また、本発明の他の一好適実施形態の水系インク組成物は、水、顔料、高分子分散剤を含有し、更にウレタン樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリル樹脂共重合体からなる群から選択される少なくともいずれかを含むことが好ましく、また更に、水溶性有機溶剤、界面活性剤を含有してもよく、該水系インク組成物は、上記の水系の白色インク組成物と組み合わせて、使用することが好ましい。

[0076] [水]

上記水系インク組成物が含む水としては、例えば、上記前処理組成物で例示したものをを用いることができる。水の含有量は、特に制限されることなく必要に応じて適宜決定すればよいが、水系インク組成物の粘度を好適な範囲に調整するため、水系インク組成物の総質量（100質量%）に対して20～80質量%含まれているとよい。また、限られるものではないが、例えば

、好ましくは40～80質量%であり、より好ましくは45～75質量%であり、さらに好ましくは50～70質量%である。

[0077] [顔料]

上記の顔料としては、特に限定されるものではなく、公知の顔料が使用できる。顔料としては、無機顔料、有機顔料、体質顔料等が知られている。

[0078] 上記の無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物、水酸化物、硫化物、フェロシアン化物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中で黒色の顔料としては、カーボンブラックが好ましい。

カーボンブラックには複数の種類があり、例えば、熱分解法により得られるサーマルブラック、アセチレンブラック；不完全燃焼法により得られるオイルファーネスブラック、ガスファーネスブラック、ランプブラック、ガスブラック、及びチャンネルブラック；等が挙げられる。

[0079] 上記のうち、カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、ガスファーネスブラック、ランプブラック、チャンネルブラック等が好ましい。

カーボンブラックの具体例としては、例えば、Raven 760 ULTRA、Raven 780 ULTRA、Raven 790 ULTRA、Raven 1060 ULTRA、Raven 1080 ULTRA、Raven 1170、Raven 1190 ULTRA II、Raven 1200、Raven 1250、Raven 1255、Raven 1500、Raven 2000、Raven 2500 ULTRA、Raven 3500、Raven 5000 ULTRA II、Raven 5250、Raven 5750、Raven 7000（以上、コロンビア・カーボン社製）；Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400、Regal 1330R、Regal 1400R、Regal 1660R、Mogul L（以上、キャボット社製）；Color Black FW1、Color Black FW2、Col

or Black FW2V、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex 140V、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 5、Special Black 6（以上、デグサ社製）；MA7、MA8、MA100、MA600、MCF-88、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300（以上、三菱化学社製）；等が挙げられる。

[0080] また、白色の顔料としては、金属酸化物を使用するのが好ましい。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニア等が挙げられ、酸化チタンが好ましい。酸化チタンの種類としては、ルチル型、アナターゼ型；等が挙げられる。酸化チタンは粉体としてそのまま使用してもよいし、二酸化ケイ素、酸化アルミ、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、又は水酸基を有する有機物等で、表面を処理したものを使用してもよい。これらの中では表面処理した酸化チタンが好ましく挙げられる。

酸化チタンの具体例としては、例えば、DUAWHITE TCR-52、TITONE R-32、TITONE R-7E、TITONE R-21、TITONE R-62N、TITONE R-42（以上、堺化学工業株式会社製）；TIPAQUE CR-50、TIPAQUE CR-50-2、TIPAQUE CR-58、TIPAQUE CR-60、TIPAQUE CR-80、TIPAQUE CR-90（以上、石原産業株式会社製）；TITANIX JA-600A、TITANIX JR-605（以上、テイカ株式会社製）；ST-455、ST-455WB、ST-457SA、ST-457EC（以上、チタン工業株式会社製）；等が挙げられる。

なお、後述する水系の白色インク組成物は、白色顔料を含むため、該水系の白色インク組成物と組み合わせて使用する水系インク組成物は、白色顔料

以外の顔料を含むことが好ましい。

[0081] 上記の有機顔料としては、例えば、少なくとも1つのアゾ基を分子内に有するアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アンソラキノン顔料、及びキノフタロン顔料が挙げられる。

有機顔料の具体例としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、2、3、12、13、14、16、17、24、55、73、74、75、83、93、94、95、97、98、108、114、128、129、138、139、150、151、154、155、180、185、193、199、202等のイエロー色の顔料；C. I. Pigment Red 5、7、12、48、48:1、57、88、112、122、123、146、149、166、168、177、178、179、184、185、202、206、207、254、255、257、260、264、272等のレッド色の顔料；C. I. Pigment Blue 1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、25、60、66、80等のブルー色の顔料；C. I. Pigment Violet 19、23、29、37、38、50等のバイオレット色の顔料；C. I. Pigment Orange 13、16、36、34、43、68、69、71、73等のオレンジ～ブラウン色の顔料；C. I. Pigment Green 7、36、54等のグリーン色の顔料；C. I. Pigment Black 1等のブラック色の顔料；等が挙げられる。

[0082] 上記の体質顔料としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレー、硫酸バリウム、ホワイトカーボン等が挙げられる。これらの体質顔料は単独で使用してもよいが、通常は無機顔料又は有機顔料と併用して使用される。

[0083] 上記の顔料としては、通常は単一の顔料を用いる。しかし、必要に応じて2種類以上の顔料を併用してもよい。一例としては、有機顔料と体質顔料；

有機顔料と無機顔料；等の併用例を挙げることができる。また、流動性改良のため、有機顔料及び無機顔料に加えて、さらに体質顔料を併用することもできる。さらに、染色物の色相調整のため、無機顔料及び有機顔料から選択される2種以上の顔料を併用することもできる。ここでいう色相調整は、濃淡をつけた染色物を得ること；染色の色域を広げること；等を目的として行われる。このような目的のためには、数種類の有機顔料を併用し、所望の色相に調整することができる。

[0084] 顔料の含有量は、インク組成物の総質量（100質量%）に対して、好ましくは1.5～15.0質量%であり、より好ましくは2.0～14.0質量%であり、さらに好ましくは2.5～13.0質量%である。

[0085] [樹脂エマルジョン]

上記水系インク組成物が含む樹脂エマルジョンとしては、例えば、スチレンーブタジエン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリル樹脂共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリビニル樹脂（塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等）、酢酸ビニルー（メタ）アクリル共重合体樹脂、酢酸ビニルーエチレン共重合体樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂（メラニン樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂、メラニンホルムアルデヒド樹脂等）等から形成されたエマルジョンを挙げることができる。樹脂エマルジョンは、2種類以上の樹脂を含んでいてもよい。また、2種類以上の樹脂がコア／シェル構造を形成していてもよい。樹脂エマルジョンは、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。樹脂エマルジョンの中でも、インク性能の観点から、スチレンーブタジエン樹脂エマルジョン、（メタ）アクリル樹脂エマルジョン、（メタ）アクリル樹脂共重合体エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョンが好ましい。

[0086] 上記スチレンーブタジエン樹脂エマルジョンは、例えば、ラテックス（エマルジョン）の形で販売されていることも多く、容易に購入することができる。

る。その具体例としては、例えば、Nipol LX415M、Nipol LX432M、Nipol LX433C、Nipol LX421、Nipol 2507H、Nipol LX303A（以上、日本ゼオン（株）製）、グレードとして0695、0696、0561、0589、0602、2108、0533、0545、0548、0568、0569、0573、0597C、0850Zのラテックス（以上、JSR（株）製）等が挙げられ、その多くは固形分が30～60%で樹脂を乳化した液体である。スチレンーブタジエン樹脂としては、上記したいずれのラテックスも使用することができるが、中でもカルボキシ変性スチレンーブタジエン樹脂を使用するのが好ましい。そのような樹脂の例としては、例えば、Nipol LX415M、Nipol LX432M、Nipol LX433C、Nipol LX421、0695、0696、0533、0545、0548、0568、0569、0573、0597C、0850Zが挙げられ、0695、0533、0568、0597C、0850Zが好ましく、JSR0568（JSR株式会社製）が更に好ましい。スチレンーブタジエン樹脂は単一のものを使用してもよいし、2～3種類を併用してもよい。

[0087] 上記スチレンーブタジエン樹脂エマルジョンの含有量は、上記インク組成物の総質量に対して、1～30質量%であることが好ましく、2～20質量%であることがより好ましく、3～17質量%であることがより一層好ましい。

[0088] 上記（メタ）アクリル樹脂エマルジョン、（メタ）アクリル樹脂共重合体エマルジョンは、市販品として入手することができ、その多くは固形分濃度30～60質量%の乳化液である。例えば、日本合成化学工業（株）のモビニール966A、6963、6960（アクリル樹脂エマルジョン・いずれも商品名）、6969D、RA-033A4（スチレン／アクリル樹脂エマルジョン・いずれも商品名）や、BASF社のジョンクリル7100、PDX-7370、PDX-7341（スチレン／アクリル樹脂エマルジョン・いずれも商品名）、DIC（株）のボンコートEC-905EF、5400EF

、CG-8400（アクリル／スチレン系エマルジョン）などが挙げられる。

[0089] 上記（メタ）アクリル樹脂エマルジョン、（メタ）アクリル樹脂共重合体エマルジョンの含有量は、上記インク組成物の総質量に対して、通常1～30質量%、好ましくは2～20質量%、より好ましくは3～17質量%である。

[0090] 上記ウレタン樹脂エマルジョンは、特に限定はなく、公知のウレタン樹脂エマルジョンが使用できる。

例えば、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系ウレタン樹脂、ポリエステル系ウレタン樹脂等のポリウレタン樹脂のエマルジョンが挙げられ、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系ウレタン樹脂のエマルジョンであることが好ましい。

上記ウレタン樹脂エマルジョンは、市販品として入手することができ、その多くは固形分濃度30～60質量%の乳化液である。ウレタン樹脂エマルジョンの市販品としては、例えば、パーマリンUA-150、200、310、368、3945、ユーコートUX-320、340（以上、三洋化成株式会社製）；ハイドランWLS-201、202、210、213、221、230、250、HW-312Bのラテックス（以上、DIC株式会社製）；スーパーフレックス150、170、470（以上、第一工業製薬株式会社製）；等が挙げられる。これらのうち、ポリカーボネート系ウレタン樹脂としては、例えば、パーマリンUA-310、3945；ユーコートUX-320；ハイドランWLS-210、213、250；等が挙げられる。また、ポリエーテル系ウレタン樹脂としては、例えば、パーマリンUA-150、200；ユーコートUX-340；ハイドランWLS-201、202、230；等が挙げられる。ウレタン樹脂は単一のものを使用してもよいし、2～3種類を併用してもよい。

[0091] 上記ウレタン樹脂エマルジョン中のウレタン樹脂がカルボキシ基、スルホ基、水酸基等の酸性基を有する場合、酸性基がアルカリ塩化されていてもよ

い。例えば、酸性基を有するウレタン樹脂を水に投入して攪拌して水溶液を調製し、そこへアルカリ性化合物を投入してpHを6.0～12.0に調整することにより、酸性基をアルカリ塩化することができる。アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；などが挙げられる。アルカリ性化合物は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0092] 上記ウレタン樹脂は、ガラス転移温度が、 -90°C ～ 0°C が好ましく、 -85°C ～ -20°C がより好ましく、 -85°C ～ -30°C がさらに好ましい。ガラス転移温度が 0°C を超えるものは、印刷物の風合いが硬くなるため好ましくない。ガラス転移温度が -90°C 未満のものは、印刷物の塗膜の粘着が強くなりタックを生じやすく、洗濯堅牢性も劣るため、ガラス転移温度は -90°C 以上であることが好ましい。ガラス転移温度は、例えば、示差走査熱量計（DSC）により測定することができる。

[0093] 上記ウレタン樹脂は、凍結点が -8°C 以下のウレタン樹脂であることが好ましい。凍結点が -8°C 以下とは、 -8°C 以下において凍結あるいは固体化するものであり、すなわち、ゲル化等のいわゆる変性は起こらず、常温に戻した際にエマルション状態へ戻ることを表す。凍結点が -8°C 以下のウレタン樹脂を用いると低温保存安定性に優れた白色インク組成物を得ることができる。凍結点は -11°C 以下であることがさらに好ましい。また、上記凍結点は、例えば、50ccポリ瓶へウレタン樹脂エマルションを30cc入れ、これを所定の温度の恒温槽にて20時間静置後の凍結の有無を確認することにより測定することができる。

[0094] 上記ウレタン樹脂エマルションの含有量は、上記インク組成物の総質量に対して、通常1～30質量%、好ましくは2～20質量%、より好ましくは3～17質量%である。

[0095] [水溶性有機溶剤]

上記水系インク組成物は、一実施形態において、水溶性有機溶剤を含む。
該水溶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、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1-C4モノオール；エチレングリコール、1,2-又は1,3-プロピレングリコール、1,2-又は1,4-ブチレングリコール、1,3-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール等のC2-C6ジオール；グリセリン、ヘキサン-1,2,6-トリオール、トリメチロールプロパン等のC3-C6トリオール；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン、1,3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の複素環式尿素類；アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール；1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の直鎖又は環状エーテル；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール等のジ若しくはトリC2-C3アルキレングリコール又はチオグリコール；テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（好ましくは分子量400、800、1540等の分子量が2000以下のもの）、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以下程度のポリC2-C3アルキレングリコール（好ましくは液状のもの）；ジグリセリン、トリグリセリン、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C 1－C 4アルキルエーテル； γ －ブチロラクトン、エチレンカーボネート等の環状エステル又はカーボネート；ジメチルスルホキシド；酢酸；等が挙げられる。

これらの中では、C 2－C 6ジオール（中では1，2－プロピレングリコール）；C 3－C 6トリオール（中ではグリセリン）；ポリグリセリルエーテル（中ではジグリセリン）；及び、多価アルコールのC 1－C 4アルキルエーテル（中ではブチルカルビトール）；が好ましい。

これらの水溶性有機溶剤は1種類を使用してもよく、また複数を併用してもよい。これらの中では、ポリグリセリルエーテル（好ましくはグリセリン及び／又はジグリセリン）を含有するのが好ましい。

[0096] 水溶性有機溶剤の含有量は、インク組成物の総質量（100質量％）に対して、好ましくは10～50質量％であり、より好ましくは14～45質量％であり、さらに好ましくは16～35質量％である。水溶性有機溶剤の含有量が上記範囲内であることにより、吐出不良の低減の点で優れる傾向にある。

[0097] [界面活性剤]

上記水系インク組成物が含む界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性、シリコーン系、フッ素系等の公知の界面活性剤が挙げられる。アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホン酸塩、アルキルカルボン酸塩、 α －オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N－アシルアミノ酸及びその塩、N－アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ロジン酸石鹼、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燐酸エステル、アルキル型燐酸エステル、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。その市販品の具体例としては、例えば、いず

れも第一工業製薬社製のハイテノールLA-10、LA-12、LA-16、ネオハイテノールECL-30S、ECL-45などが挙げられる。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。ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレングリコール（アルコール）系；日信化学社製、商品名サーフィノール104、105、82、465、オルフィンSTG等；ポリグリコールエーテル系（例えばSIGMA-ALDRICH社製のTergitol 15-S-7等）；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。シリコーン系界面活性剤としては、例えば、ポリエーテル変性シロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。市販品の具体例としては、例えば、いずれもビックケミー社製の、BYK-347（ポリエーテル変性シロキサン）；BYK-345、BYK-348（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン）等が挙げられる。フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸系化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物

物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物等が挙げられる。市販品の具体例としては、例えば、Zonyl TBS、FSP、FSA、FSN-100、FSN、FSO-100、FSO、FS-300、Capstone FS-30、FS-31（DuPont社製）；PF-151N、PF-154N（オムノバ社製）等が挙げられる。

[0098] [高分子分散剤]

上記水系インク組成物は、一実施形態において、高分子分散剤を含むことが好ましい。

水性媒体中で顔料分散物を安定化させる方法としては、一般に樹脂等の分散剤を用いてエントロピー的、イオン反発力、立体反発力等によって顔料分散物を安定化する方法が用いられる。ここで、分散剤は親水性部分と疎水性部分とを有し、疎水性部分が顔料表面に吸着し、親水性部分で水性媒体に分散する性質を有すると考えられる。さらに、顔料表面への吸着状態によっては、顔料を水性媒体に溶解させることも可能である。上記の高分子分散剤は、このような性質を有する分散剤として使用できる。

高分子分散剤は、下記式（1）で表されるモノマーA、モノマーB、及びモノマーCよりなる群から選択される少なくとも2種類の構成モノマーを含むポリマーである。好ましくは、モノマーA、モノマーB、及びモノマーCから少なくとも1種類ずつが選択される。

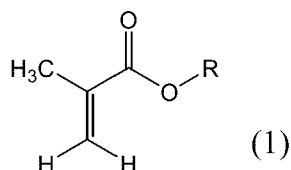
モノマーA：下記式（1）中、Rが水素原子であるモノマー。

モノマーB：下記式（1）中、RがC1-C4アルキル基であるモノマー。

モノマーC：下記式（1）中、Rがアリール基又はアリールC1-C4アルキル基であるモノマー。好ましくは、Rがアリール基、より好ましくは、Rがベンジル基であるモノマー。

[0099]

[化3]



[0100] また、高分子分散剤は、これらのモノマーのランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。

[0101] 上記高分子分散剤の質量平均分子量は、通常10000～60000、好ましくは10000～40000、より好ましくは10000～30000である。質量平均分子量がこれらの範囲にあるとき、顔料分散液の安定性が良好となる。

[0102] 上記高分子分散剤の酸価は、mg KOH/g を単位として、通常50～300、好ましくは90～200、より好ましくは100～150である。酸価が小さすぎると水又は水性媒体に対する高分子分散剤の溶解性が低下し、大きすぎると発色性が低下することがある。

[0103] 高分子分散剤としては、例えば、星光PMC社製ハイロスX VS-1202（メチルメタクリレート・ブチルメタクリレート・メタクリル酸からなる、酸価140 mg KOH/g、質量平均分子量11000のランダムポリマー）等が挙げられる。

[0104] また、高分子分散剤は、必要に応じて酸価を中和して用いてもよい。高分子分散剤の酸価の理論当量で中和したときが100%中和度である。高分子分散剤の中和度は、インク組成物中において通常50～200%、好ましくは80～150%、より好ましくは100～120%程度である。

[0105] 上記高分子分散剤の中和に用いる中和剤としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア等の無機塩基、脂肪族アミン化合物やアルカノールアミン化合物等の有機塩基等が挙げられる。

[0106] 上記アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

また、アルカリ土類金属の水酸化物として、例えば、水酸化ベリリウム、

水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等が挙げられる。

無機塩基の中ではアルカリ金属の水酸化物及びアンモニアが好ましく、中でも水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及びアンモニアが好ましい。

[0107] 上記アルカノールアミン化合物としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のモノ、ジ、又はトリC1-C3アルカノールアミン化合物が挙げられる。これらの中では3級アミン類が好ましく、中でもトリエタノールアミンが好ましい。

[0108] 脂肪族アミン化合物としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン等のモノ、ジ、又はトリC1-C3アミン化合物が挙げられる。これらの中ではトリエチルアミンが好ましい。

[0109] これらの中和剤は1種類を使用してもよく、また2種類以上を併用してもよい。

[0110] [モノマーA]

モノマーAは、上記式(1)中、Rが水素原子であるモノマー、すなわちメタクリル酸である。

[0111] [モノマーB]

モノマーBは、上記式(1)中、RがC1-C4アルキル基であるモノマーである。モノマーBとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート等が挙げられる。

[0112] [モノマーC]

モノマーCは、上記式(1)中、Rがアリール基又はアリールC1-C4アルキル基であるモノマーである。

上記アリールとしては、C6-C10アリール基が好ましく、中でもフェ

ニル基又はナフチル基が好ましい。

上記アリールC 1－C 4アルキル基としては、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェニルブチル等のアルキル部分が直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖のフェニルC 1－C 4アルキル基；ナフチルメチル、ナフチルエチル、ナフチルプロピル、ナフチルブチル等のアルキル部分が直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖のナフチルC 1－C 4アルキル基；等が挙げられる。これらの中ではフェニルC 1－C 4アルキル基が好ましい。モノマーCの具体例としては、例えば、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェネチルメタクリレートが挙げられる。

[0113] 高分子分散剤の含有量は、インク組成物の総質量（100質量％）に対して、通常0.1～15.0質量％であり、好ましくは0.1～9.0質量％であり、より好ましくは0.2～6.0質量％である。

[0114] [樹脂]

上記水系インク組成物は、一実施形態において、更にウレタン樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリル樹脂共重合体からなる群から選択される少なくともいずれかを含むことが好ましい。

特には、水、顔料、高分子分散剤を含有する水系インク組成物は、更にウレタン樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリル樹脂共重合体からなる群から選択される少なくともいずれかを含むことが好ましい。

[0115] 上記樹脂は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。上記樹脂の中でも、インク性能の観点から、ウレタン樹脂、スチレンーブタジエン樹脂が好ましい。

[0116] 上記水系インク組成物に使用するウレタン樹脂としては、白色インク組成物で列記したものと同様のものが挙げられる。ウレタン樹脂は単一のものを使用してもよいし、2～3種類を併用してもよい。

[0117] ウレタン樹脂中のウレタン樹脂がカルボキシ基、スルホ基、水酸基等の酸性基を有する場合、酸性基がアルカリ塩化されていてもよい。例えば、酸性

基を有するウレタン樹脂を水に投入して攪拌して水溶液を調製し、そこへアルカリ性化合物を投入してpHを6.0～12.0に調整することにより、酸性基をアルカリ塩化することができる。アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；などが挙げられる。アルカリ性化合物は、1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0118] ウレタン樹脂の含有量は、上記インク組成物の総質量に対して、通常1～30質量%、好ましくは2～20質量%、より好ましくは3～17質量%である。

[0119] 上記スチレンーブタジエン樹脂は、例えば、ラテックス（エマルション）の形で販売されていることも多く、容易に購入することができる。その具体例としては、例えば、Nipol LX415M、Nipol LX432M、Nipol LX433C、Nipol LX421、Nipol 2507H、Nipol LX303A（以上、日本ゼオン（株）製）、グレードとして0695、0696、0561、0589、0602、2108、0533、0545、0548、0568、0569、0573、0597C、0850Zのラテックス（以上、JSR（株）製）等が挙げられ、その多くは固形分が30～60%で樹脂を乳化した液体である。スチレンーブタジエン樹脂としては、上記したいずれのラテックスも使用することができるが、中でもカルボキシ変性スチレンーブタジエン樹脂を使用するのが好ましい。そのような樹脂の例としては、例えば、Nipol LX415M、Nipol LX432M、Nipol LX433C、Nipol LX421、0695、0696、0533、0545、0548、0568、0569、0573、0597C、0850Zが挙げられ、0695、0533、0568、0597C、0850Zが好ましく、JSR0568（JSR株式会社製）が更に好ましい。スチレンーブタジエン樹脂は単一のもの

を使用してもよいし、2～3種類を併用してもよい。

[0120] スチレンーブタジエン樹脂の含有量は、上記インク組成物の総質量に対して、通常1～30質量%、好ましくは2～20質量%、より好ましくは3～17質量%である。

[0121] 上記（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリル樹脂共重合体は、市販品として入手することができ、その多くは固形分濃度30～60質量%の乳化液である。例えば、日本合成化学工業(株)のモビニール966A、6963、6960（アクリル樹脂エマルジョン・いずれも商品名）、6969D、RA-033A4（スチレン／アクリル樹脂エマルジョン・いずれも商品名）や、BASF社のジョンクリル7100、PDX-7370、PDX-7341（スチレン／アクリル樹脂エマルジョン・いずれも商品名）、DIC(株)のボンコートEC-905EF、5400EF、CG-8400（アクリル／スチレン系エマルジョン）などが挙げられる。

[0122] 上記（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリル樹脂共重合体の含有量は、上記インク組成物の総質量に対して、通常1～30質量%、好ましくは2～20質量%、より好ましくは3～17質量%である。

[0123] [添加剤]

上記インク組成物は、さらに添加剤を含んでも良い。

[0124] 上記添加剤としては、例えば、防腐剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、粘度調整剤、色素溶解剤、褪色防止剤、酸化防止剤等が挙げられる。

[0125] ー防腐剤ー

上記添加剤における防腐剤としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアシルスルホン系、ヨードプロパギル系、N-ハロアルキルチオ系、ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオキシド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイ

ト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物の具体例としては、例えばペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられ、ピリジンオキシド系化合物の具体例としては、例えば2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウムが挙げられ、イソチアゾリン系化合物の具体例としては、例えば、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。その他の防腐防黴剤の具体例として、無水酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ又は安息香酸ナトリウム、アーチケミカル社製、商品名プロクセル^{RTM}GX L (S) やプロクセル^{RTM}XL-2 (S) 等が挙げられる。

[0126] ーキレート試薬ー

上記添加剤におけるキレート試薬の具体例としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウム等があげられる。

[0127] ー防錆剤ー

上記添加剤における防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール又はジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト等があげられる。

[0128] ー水溶性紫外線吸収剤ー

上記添加剤における水溶性紫外線吸収剤としては、例えば、スルホン化したベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物が挙げられる。

[0129] ー水溶性高分子化合物ー

上記添加剤における水溶性高分子化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン又はポリイミン等があげられる。

[0130] ー粘度調整剤ー

上記添加剤における粘度調整剤としては、上記水系インク組成物の項で述べた、水溶性有機溶剤や水溶性高分子化合物が挙げられ、水溶性高分子化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等が挙げられる。

[0131] ー色素溶解剤ー

上記添加剤における色素溶解剤としては、例えば、尿素、 ϵ -カプロラクタム、エチレンカーボネート等が挙げられる。

[0132] ー褪色防止剤ー

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

[0133] ー酸化防止剤ー

上記添加剤における酸化防止剤としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤の例としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類等が挙げられる。

[0134] [水系インク組成物の表面張力]

一実施形態において、上記水系インク組成物の25℃における表面張力は、様々な布帛に対して十分な濡れ性が発現できる観点から、好ましくは20～48 mN/m、より好ましくは25～46 mN/m、より好ましくは30

～44 mN/m、特に好ましくは32～42 mN/mである。

また、後述する水系の白色インク組成物と組み合わせることが好適な水系インク組成物の25℃における表面張力は、様々な布帛に対して十分な濡れ性が発現できる観点から、好ましくは20～48 mN/m、より好ましくは25～44 mN/m、より好ましくは30～42 mN/m、特に好ましくは32～40 mN/mである。

[0135] 上記水系インク組成物の表面張力は、例えば表面張力計（協和界面科学社製CBVPZ）を用い、25℃環境下で白金プレート法によって測定することができる。

[0136] [水系インク組成物の粘度]

上記水系インク組成物の25℃における粘度は、好ましくは2～20 mPa・s、より好ましくは3～18 mPa・sである。上記粘度範囲を満たす水系インク組成物であれば、高速印刷において吐出応答性が良好になる傾向にある。

[0137] [水系インク組成物のpH]

上記水系インク組成物のpHとしては、保存安定性を向上させる目的で、pH5.0～11.0が好ましく、pH7.0～10.0がより好ましい。

[0138] [水系インク組成物の調製方法]

上記水系インク組成物の調製方法としては、特に制限はないが、例えば、上記各成分を含有する水性分散液（顔料分散液）を調製し、必要に応じて、水溶性有機溶剤等の添加剤をさらに加える方法が挙げられる。

[0139] 上記の水性分散液を調製する方法としては、顔料、分散剤（例えば、上述の高分子分散剤、樹脂等）、水又は水性溶媒とともにサンドミル（ビーズミル）、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、超音波分散機、マイクロフルイダイザー等を用いて分散する方法が挙げられ、これらの中ではサンドミル（ビーズミル）が好ましい。サンドミル（ビーズミル）を用いた顔料分散液の調製は、径の小さいビーズ（およそ0.01～1 mm径）を使用し、ビーズの充填率を大きくすること等により分散効率を高めた条件で処

理することが好ましい。このような条件で分散を行うことにより、顔料の粒子サイズを小さくすることができ、分散性が良好な分散液を得ることができる。また、該分散液の調製後に、濾過及び／又は遠心分離等により、粒子サイズの大きい成分を除去することも好ましく行われる。また、該分散液の調製時に激しく泡立ち等が生じるときは、これを抑える目的で、シリコーン系、アセチレングリコール系等の消泡剤を極微量添加してもよい。ただし、消泡剤には、顔料の分散や微粒子化を阻害するものがあるため、そのような悪影響を及ぼさないものを適宜選択して使用するのが好ましい。

[0140] 分散剤は顔料表面の一部に吸着した状態であってもよいし、顔料表面の全てを被覆した状態（マイクロカプセル化顔料等と呼称される）であってもよい。好ましくは後者である。なお、上記の通り、高分子分散剤は顔料の分散剤として好ましい。

[0141] 分散剤により、顔料表面の全てを被覆した状態とする（顔料をマイクロカプセル化すると表されることもある）場合は、公知のマイクロカプセル化方法のいずれをも使用することができる。その方法としては、大別して、物理的・機械的方法と、化学的方法との2つがある。後者の化学的方法としては、表面析出法、混錬法、界面重合法（表面重合法ともいう）等が提案されている。このうち表面析出法には、酸析法や転相乳化法等が含まれる。マイクロカプセル化するときは、いずれの手法を用いてもよく、特に限定されないが、これらの中では表面析出法が好ましく、中でも転相乳化法が好ましい。

[0142] 転相乳化法としては、例えば、分散剤を溶解した疎水性有機溶剤の溶液と、中和剤及び水を含有する液体と、を混合して乳化（エマルション又はマイクロエマルション）液とし、さらに顔料を加えて混合・分散した後、溶剤を除去して水性の顔料分散液を得る方法が挙げられる。上記のようにして調製される顔料分散液中における顔料の平均粒径は、通常200nm以下、好ましくは50～150nm、より好ましくは60～120nmである。平均粒径をこの範囲とすることによって、分散安定性及び吐出安定性が優れるとともに、染色濃度が高くなる。なお、平均粒径は、レーザ光散乱法を用いて測

定できる。

[0143] 上記水系インク組成物は、メンブランフィルター等を用いて精密濾過を行ってもよい。特に、インクジェット捺染用インクとして使用するときは、ノズルの目詰まり等を防止する目的で、精密濾過を行うことが好ましい。精密濾過に使用するフィルターの孔径は、通常0.1～1 μmであり、好ましくは0.1～0.8 μmである。

[0144] なお、分散剤として、上記高分子分散剤を使用する場合、該高分子分散剤の含有量は、分原比と呼ばれる数値で表すことができ、この分原比は下記式で求めることができる。

$$\text{分原比} = \text{分散剤の部数} / \text{顔料の部数}$$

[0145] 本実施形態において、分原比は通常0.1～1.0、好ましくは0.1～0.6、より好ましくは0.2～0.4である。分原比がこの範囲にあるとき、安定性に優れる顔料分散液、及び良好な染色物が得られる。

[0146] <水系の白色インク組成物>

上記水系の白色インク組成物は、水、白色顔料、ウレタン樹脂、水溶性有機溶剤、を含有する。なお、本明細書中において、水系の白色インク組成物を白色インク組成物あるいは白色インクと略記する場合がある。

[0147] [水]

上記白色インク組成物が含む水としては、例えば、上記前処理組成物で例示したものをを用いることができる。水の含有量は、特に制限されることなく必要に応じて適宜決定すればよいが、白色インク組成物の粘度を好適な範囲に調整するため、インク組成物の総質量（100質量%）に対して20～80質量%含まれているとよい。また、限られるものではないが、例えば、好ましくは40～80質量%であり、より好ましくは45～75質量%であり、さらに好ましくは50～70質量%である。

[0148] [白色顔料]

白色顔料としては、金属酸化物を使用するのが好ましい。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニア等が挙げられ、酸化チタンが

好ましい。酸化チタンの種類としては、ルチル型、アナターゼ型；等が挙げられる。酸化チタンは粉体としてそのまま使用してもよいし、二酸化ケイ素、酸化アルミ、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、又は水酸基を有する有機物等で、表面を処理したものを使用してもよい。これらの中では表面処理した酸化チタンが好ましく挙げられる。

酸化チタンの具体例としては、例えば、DUAWHITE TCR-52、TITONE R-32、TITONE R-7E、TITONE R-21、TITONE R-62N、TITONE R-42（以上、堺化学工業株式会社製）；TIPAQUE CR-50、TIPAQUE CR-50-2、TIPAQUE CR-58、TIPAQUE CR-60、TIPAQUE CR-80、TIPAQUE CR-90（以上、石原産業株式会社製）；TITANIX JA-600A、TITANIX JR-605（以上、テイカ株式会社製）；ST-455、ST-455WB、ST-457SA、ST-457EC（以上、チタン工業株式会社製）；等が挙げられる。

[0149] 白色顔料の含有量は、白色インク組成物の総質量（100質量%）に対して、好ましくは3.0～16.0質量%であり、より好ましくは4.0～15.0質量%であり、さらに好ましくは5.0～14.0質量%である。

[0150] 上記ウレタン樹脂としては、特に限定はなく、公知のウレタン樹脂が使用できる。

上記ウレタン樹脂の具体例としては、例えば、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系ウレタン樹脂、ポリエステル系ウレタン樹脂等のポリウレタン樹脂が挙げられ、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系ウレタン樹脂であることが好ましい。

[0151] 上記ウレタン樹脂は、市販品として入手することができ、その多くは固形分濃度30～60質量%の乳化液である。ウレタン樹脂の市販品としては、例えば、パーマリンUA-150、200、310、368、3945、ユーコートUX-320、340（以上、三洋化成株式会社製）；ハイドラン

WLS-201、202、210、213、221、230、250、HW-312Bのラテックス（以上、DIC株式会社製）；スーパーフレックス150、170、470（以上、第一工業製薬株式会社製）；等が挙げられる。これらのうち、ポリカーボネート系ウレタン樹脂としては、例えば、パーマリンUA-310、3945；ユーコートUX-320；ハイドランWLS-210、213、250；等が挙げられる。また、ポリエーテル系ウレタン樹脂としては、例えば、パーマリンUA-150、200；ユーコートUX-340；ハイドランWLS-201、202、230；等が挙げられる。ウレタン樹脂は単一のものを使用してもよいし、2～3種類を併用してもよい。

[0152] 上記ウレタン樹脂は、ガラス転移温度が、 -90°C ～ 0°C が好ましく、 -85°C ～ -20°C がより好ましく、 -85°C ～ -30°C がさらに好ましい。ガラス転移温度が 0°C を超えるものは、印刷物の風合いが硬くなるため好ましくない。ガラス転移温度が -90°C 未満のものは、印刷物の塗膜の粘着が強くなりタックを生じやすく、洗濯堅牢性も劣るため、ガラス転移温度は -90°C 以上であることが好ましい。ガラス転移温度は、例えば、示差走査熱量計（DSC）により測定することができる。

[0153] 上記ウレタン樹脂は、凍結点が -8°C 以下のウレタン樹脂であることが好ましい。凍結点が -8°C 以下とは、 -8°C 以下において凍結あるいは固体化するものであり、すなわち、ゲル化等のいわゆる変性は起こらず、常温に戻した際にエマルション状態へ戻ることを表す。凍結点が -8°C 以下のウレタン樹脂を用いると低温保存安定性に優れた白色インク組成物を得ることができる。凍結点は -11°C 以下であることがさらに好ましい。また、上記凍結点は、例えば、50ccポリ瓶へウレタン樹脂エマルションを30cc入れ、これを所定の温度の恒温槽にて20時間静置後の凍結の有無を確認することにより測定することができる。

[0154] 上記ウレタン樹脂の含有量は、上記白色インク組成物の総質量に対して、通常1～30質量%、好ましくは2～20質量%、より好ましくは3～17

質量%である。

[0155] [水溶性有機溶剤]

上記白色インク組成物は、水溶性有機溶剤を含む。水溶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、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1-C4モノオール；エチレングリコール、1,2-又は1,3-プロピレングリコール、1,2-又は1,4-ブチレングリコール、1,3-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール等のC2-C6ジオール；グリセリン、ヘキサン-1,2,6-トリオール、トリメチロールプロパン等のC3-C6トリオール；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン、1,3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の複素環式尿素類；アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール；1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の直鎖又は環状エーテル；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール等のジ若しくはトリC2-C3アルキレングリコール又はチオグリコール；テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（好ましくは分子量400、800、1540等の分子量が2000以下のもの）、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以下程度のポリC2-C3アルキレングリコール（好ましくは液状のもの）；ジグリセリン、トリグリセリン、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C 1－C 4アルキルエーテル； γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート等の環状エステル又はカーボネート；ジメチルスルホキシド；酢酸；等が挙げられる。

これらの中では、C 2－C 6ジオール（中では1, 2-プロピレングリコール）；C 3－C 6トリオール（中ではグリセリン）；ポリグリセリルエーテル（中ではジグリセリン）；及び、多価アルコールのC 1－C 4アルキルエーテル（中ではブチルカルビトール）；が好ましい。

これらの水溶性有機溶剤は1種類を使用してもよく、また複数を併用してもよい。これらの中では、ポリグリセリルエーテル（好ましくはグリセリン及び／又はジグリセリン）を含有するのが好ましい。

[0156] 水溶性有機溶剤の含有量は、白色インク組成物の総質量（100質量％）に対して、好ましくは10～50質量％であり、より好ましくは14～45質量％であり、さらに好ましくは16～35質量％である。水溶性有機溶剤の含有量が上記範囲内であることにより、吐出不良の低減の点で優れる傾向にある。

[0157] [塩基]

上記白色インク組成物は、更に塩基を含むことが好ましい。塩基としては特に限定はないが、例えば、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物等の水酸化アルカリ塩基、アンモニア等の無機塩基、脂肪族アミン化合物やアルカノールアミン化合物等の有機塩基等が挙げられる。

[0158] 上記アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。また、上記アルカリ土類金属の水酸化物として、例えば、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等が挙げられる。上記無機塩基の中ではアルカリ金属の水酸化物及びアンモニアが好ましく、中でも水酸化リチウ

ム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、及びアンモニアが好ましく、水酸化ナトリウムであることが極めて好ましい。

[0159] 上記脂肪族アミン化合物としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン等のモノ、ジ、又はトリC1-C3アミン化合物が挙げられる。これらの中ではトリエチルアミンが好ましい。

[0160] 上記アルカノールアミン化合物としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のモノ、ジ、又はトリC1-C3アルカノールアミン化合物が挙げられる。これらの中では3級アミン類が好ましく、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンがさらに好ましい。

[0161] 上記白色インク組成物中の塩基としては、特に、水酸化ナトリウムを含む場合、白色度、隠ぺい率に優れた白色インク組成物を得ることが可能となる。

[0162] 上記塩基としては、1種類を使用してもよく、または2種類以上を併用しても良い。2種類以上を併用する場合、各塩基の配合割合は目的に応じ任意に設定して良い。

[0163] [添加剤]

上記白色インク組成物は、さらに添加剤を含んでも良い。

[0164] 上記添加剤としては、例えば、防腐剤、界面活性剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、粘度調整剤、色素溶解剤、褪色防止剤、酸化防止剤等が挙げられる。

[0165] ー防腐剤ー

上記防腐剤としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアシルスルホン系、ヨードプロパギル系、N-ハロアルキルチオ系、ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系

、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオキシド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物の具体例としては、例えばペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられ、ピリジンオキシド系化合物の具体例としては、例えば2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウムが挙げられ、イソチアゾリン系化合物の具体例としては、例えば、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。その他の防腐防黴剤の具体例として、無水酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ又は安息香酸ナトリウム、アーチケミカル社製、商品名プロクセルTM GXL (S) やプロクセルTM XL-2 (S) 等が挙げられる。

[0166] ー界面活性剤ー

上記界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、シリコン系等の公知の界面活性剤が挙げられる。

アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホン酸塩、アルキルカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸及びその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ロジン酸石鹼、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燐酸エステル、アルキル型燐酸エステル、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。その市販品の具体例としては、例えば、いずれも第一

工業製薬社製のハイテノールLA-10、LA-12、LA-16、ネオハイテノールECL-30S、ECL-45などが挙げられる。

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ノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレングリコール（アルコール）系；日信化学社製、商品名サーフィノール104、105、82、465、オルフィンSTG等；ポリグリコールエーテル系（例えばSIGMA-ALDRICH社製のTergitol 15-S-7等）；等が挙げられる。

[0167] 上記シリコン系界面活性剤としては、例えば、ポリエーテル変性シロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。市販品の具体例としては、例えば、いずれもビックケミー社製の、BYK-347（ポリエーテル変性シロキサン）；BYK-345、BYK-348（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン）等が挙げられる。フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロ

アルキルカルボン酸系化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物等が挙げられる。市販品の具体例としては、例えば、Zonyl TBS、FSP、FSA、FSN-100、FSN、FSO-100、FSO、FS-300、Capstone FS-30、FS-31（DuPont社製）；PF-151N、PF-154N（オムノバ社製）等が挙げられる。

[0168] キレート試薬

上記キレート試薬の具体例としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウム等があげられる。

[0169] 防錆剤

上記防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール又はジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト等があげられる。

[0170] 水溶性紫外線吸収剤

上記水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化したベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物が挙げられる。

[0171] 水溶性高分子化合物

上記水溶性高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン又はポリイミン等があげられる。

[0172] 粘度調整剤

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

[0173] ー色素溶解剤ー

上記色素溶解剤としては、例えば、尿素、 ε -カプロラクタム、エチレンカーボネート等が挙げられる。

[0174] ー褪色防止剤ー

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

[0175] ー酸化防止剤ー

上記酸化防止剤としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤の例としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類等が挙げられる。

[0176] [水系の白色インク組成物の調製方法]

本実施形態に係る白色インク組成物の調製方法としては、例えば、上記各成分を含有する水性分散液を調製し、必要に応じて、上記の添加剤をさらに加える方法が挙げられる。

[0177] 上記の水性分散液を調製する方法としては、顔料、分散剤、水又は水性溶媒とともにサンドミル（ビーズミル）、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、超音波分散機、マイクロフルイダイザー等を用いて分散する方法が挙げられ、これらの中ではサンドミル（ビーズミル）が好ましい。サンドミル（ビーズミル）を用いた顔料分散液の調製は、系の小さいビーズ（おおよそ0.01～1mm径）を使用し、ビーズの充填率を大きくすること等により分散効率を高めた条件で処理することが好ましい。このような条件で分散を行うことにより、顔料の粒子サイズを小さくすることができ、分散性

が良好な分散液を得ることができる。また、該分散液の調製後に、濾過及び／又は遠心分離等により、粒子サイズの大きい成分を除去することも好ましく行われる。また、該分散液の調製時に激しく泡立ち等が生じるときは、これを抑える目的で、シリコーン系、アセチレングリコール系等の消泡剤を極微量添加してもよい。ただし、消泡剤には、顔料の分散や微粒子化を阻害するものがあるため、そのような悪影響を及ぼさないものを適宜選択して使用するのが好ましい。

[0178] 分散剤は顔料表面の一部に吸着した状態であってもよいし、顔料表面の全てを被覆した状態（マイクロカプセル化顔料等と呼称される）であってもよい。好ましくは後者である。

[0179] 分散剤により、顔料表面の全てを被覆した状態とする（顔料をマイクロカプセル化すると表されることもある）場合は、公知のマイクロカプセル化方法のいずれをも使用することができる。その方法としては、大別して、物理的・機械的方法と、化学的方法との2つがある。後者の化学的方法としては、表面析出法、混錬法、界面重合法（表面重合法ともいう）等が提案されている。このうち表面析出法には、酸析法や転相乳化法等が含まれる。マイクロカプセル化するときは、いずれの手法を用いてもよく、特に限定されないが、これらの中では表面析出法が好ましく、中でも転相乳化法が好ましい。

[0180] 転相乳化法としては、例えば、分散剤を溶解した疎水性有機溶剤の溶液と、中和剤及び水を含有する液体と、を混合して乳化（エマルション又はマイクロエマルション）液とし、さらに顔料を加えて混合・分散した後、溶剤を除去して水性の顔料分散液を得る方法が挙げられる。上記のようにして調製される顔料分散液中における顔料の平均粒径は、通常200nm以下、好ましくは50～150nm、より好ましくは60～120nmである。平均粒径をこの範囲とすることによって、分散安定性及び吐出安定性が優れるとともに、染色濃度が高くなる。なお、平均粒径は、レーザ光散乱法を用いて測定できる。

[0181] 上記白色インク組成物は、メンブランフィルター等を用いて精密濾過を行

ってもよい。特に、インクジェット捺染用インクとして使用するときは、ノズルの目詰まり等を防止する目的で、精密濾過を行うことが好ましい。精密濾過に使用するフィルターの孔径は、通常 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。

[0182] 本実施形態に係る白色インク組成物によれば、保存中にインク組成物中の粒子が凝集して平均粒径が大きくなることを効果的に抑制することができ、また、保存中に粒子が沈降することも効果的に抑制することができる。すなわち、本実施形態に係る白色インク組成物によれば、インク組成物中の粒子の分散状態を安定して維持することができる。

[0183] また、本実施形態に係る白色インク組成物は、インクジェットプリンタヘッドへの初期充填性が良好であり、連続印刷安定性も良好である。また、ムラがなく、白色度と隠蔽性の高い画像を得ることを可能とする。

[0184] 本実施形態に係る白色インク組成物の 25°C における粘度は、高速での吐出応答性の点から、E型粘度計にて測定したときに、 $2 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度であることが好ましい。また、本実施形態に係る白色インク組成物の 25°C における表面張力は、プレート法にて測定したときに、 $20 \sim 45 \text{ mN/m}$ 程度であることが好ましい。実際には、使用するインクジェットプリンタの吐出量、応答速度、インク液滴飛行特性等を考慮して、適正な物性値になるよう調整される。

[0185] [布帛]

本実施形態で用いる布帛としては、特に限定されないが、例えば、絹、綿、羊毛、セルロース、ナイロン、ポリエステル、レーヨン等の天然繊維又は合成繊維が挙げられる。布帛は、2種以上の繊維を含む混紡であってもよい。

[0186] <印刷セット>

上記前処理組成物は、1種類以上の水系インク組成物と組み合わせ、印刷セット（「インクセット」とも呼ぶ。）の形態として用いることが好ましい。該印刷セットを構成する水系インク組成物の構成要素は上記で説明したと

おりである。

[0187] 本発明の一実施形態の印刷セットは、水、カチオン性ポリマー、架橋剤、を含む前処理組成物と、水、白色顔料、ウレタン樹脂、水溶性有機溶剤、を含む水系の白色インク組成物と、を有する。該印刷セットを構成する水系の白色インク組成物の構成要素は上記で説明したとおりである。

[0188] 従来、前処理液を用いてインク組成物中の樹脂を凝集させる方法においては、インク組成物中の樹脂が凝集し、顔料が布帛繊維中に浸透することを抑制できるため発色性が向上しうるが、樹脂が被記録媒体と接触する前に早期に凝集するため、密着性が低下する。これに対し、本実施形態の印刷セットは、カチオン性ポリマー、架橋剤、を含む前処理組成物を備えることにより、高い発色性を維持しつつ、密着性を向上させることができる。

[0189] また、印捺を高速化させるために、前処理組成物を塗布した後の乾燥を行わずに、インク組成物を布帛に付着させる場合、上述の密着性の低下はより顕著となるが、本実施形態の印刷セットであれば、このような高速化を図ったとしても密着性を向上させることができる。

[0190] さらに、印捺の際に、布帛の質感を残しつつインク組成物の定着を図るために、布帛のインク組成物が付着した面を加圧しないで加熱した場合にも、加圧する場合と比較して上述の密着性の低下はより顕著となるが、本実施形態の印刷セットであれば、このような捺染方法に用いた場合であっても密着性を向上させることができる。

[0191] [インクジェット捺染方法]

本実施形態のインクジェット捺染方法は、前処理組成物を布帛に塗布し、湿潤したプレコート層を形成する前処理工程と、前記湿潤したプレコート層を形成した領域の少なくとも一部に対し、水系インク組成物を付与する工程と、を有する。

[0192] 本発明の一好適実施形態のインクジェット捺染方法（以下、単に捺染方法ともいう）は、上記の前処理組成物を布帛に塗布させて、湿潤したプレコート層を形成する前処理工程と、前処理工程後に上記布帛を乾燥することなく

、上記湿潤したプレコート層を形成した領域の少なくとも一部に対し、インクジェット方式により、水と、顔料、樹脂エマルジョン（樹脂微粒子）、水溶性有機溶剤、界面活性剤を含有する水系インク組成物を付着させて、画像領域を形成する記録工程と、を有する。

[0193] 前処理組成物を用いた印捺方法には、前処理組成物を塗布乾燥後、インク組成物を付着させるウェットオンドライ方式と、前処理組成物を塗布乾燥せずにインク組成物を付着させるウェットオンウェット方式がある。ウェットオンドライ方式では、乾燥させる分、印捺時間がかかるものの、密着性の高い画像が得られるという利点がある。

[0194] 一方で、ウェットオンウェット方式では、乾燥させない分、印捺時間が短縮できるものの、水分が多いため、インク成分の凝集が布帛繊維上で起きず、布帛上の水分中で繊維から離れて起きやすくなるため、密着性が低下するという問題がある。

[0195] これに対し、本願実施形態のインクジェット捺染方法は、カチオン性ポリマー、架橋剤、を含む前処理組成物を用いることにより、ウェットオンウェット方式により得られる印捺物の密着性の向上、ムラの発生低下を図るものである。また、本願実施形態のインクジェット捺染方法を用いることにより、ポリエステル繊維、又は生地 of 薄い繊維や編み目の粗い繊維等を用いた場合に、裏抜けを抑制することができ、高濃度、且つ密着性の高い印刷物が得られるため、特に有用である。

また、2種以上のインク組成物を同じ記録領域に順次付着させる場合において、後に付着させるインク組成物までも効果的に凝集させることができる。具体的には、黒色を含む濃色の繊維に対して、白色インク組成物を付着させて下地を設置してから、カラーインクを付着させて捺染を行う場合がある。このような場合において、本願実施形態のインクジェット捺染方法は特に有用となる。

[0196] さらに、印捺の際に、布帛の質感を残しつつインク組成物の定着を図るために、布帛のインク組成物が付着した面を加圧しないで加熱した場合にも、

加圧する場合と比較して上述の隠蔽性、密着性が低下する問題がある。本実施形態のインクジェット捺染方法であれば、このような非接触式の加熱方法を用いた場合であっても、隠蔽性、密着性を向上させることができる。

[0197] [前処理工程]

上記前処理工程は、前処理組成物を布帛に塗布させる工程を指す。前処理組成物を塗布させる手段としては、特に限定されないが、例えば、ローラー塗布、スプレー塗布、インクジェット塗布を利用することができる。このなかでも、前処理組成物を前記布帛へ非接触式で塗布することが好ましく、スプレー塗布、インクジェット方式により塗布させることがより好ましい。前処理組成物を非接触式で塗布させることにより、前処理組成物の塗布量がより制御しやすく、これにより得られる画質がより向上する傾向にある。

[0198] 一実施形態においては、上記布帛単位面積当たりの上記前処理組成物塗布量は、 0.035 g/cm^2 を超え、かつ、 0.070 g/cm^2 未満であり、湿潤したプレコート層を形成するために用いられる。上記塗布量は、好ましくは $0.039\sim 0.063\text{ g/cm}^2$ であり、さらに好ましくは $0.040\sim 0.060\text{ g/cm}^2$ である。

また、上記布帛単位面積当たりの上記前処理組成物塗布量は、他の一実施形態（特に、上述の水系の白色インク組成物を使用する実施形態）においては、 0.035 g/cm^2 を超え、かつ、 0.070 g/cm^2 未満であることが好ましく、湿潤したプレコート層を形成するために用いられる。上記塗布量は、より好ましくは $0.039\sim 0.063\text{ g/cm}^2$ であり、より一層好ましくは $0.040\sim 0.060\text{ g/cm}^2$ である。

前処理組成物の塗布量が 0.035 g/cm^2 を超えることにより、ポリエステル繊維（スポーツウェア等に使用されるメッシュ生地）や生地の薄い繊維、編み目の粗い繊維等を用いる場合に、インクジェット方式で吐出したインク液滴が、繊維の捺染を行っていない反対側の面に浸透しやすい（貫通しやすい）布帛に対して、インクの裏抜けを抑制することができ、白色インクで下地を設置したときの白色度及び隠蔽性を高くできる傾向にある。また、

白色下地の設置を行わずに、カラーインクを印刷したときも同様に、インクの裏抜けを抑制することができ、発色性の高いカラー画像が得られる傾向にある。また、前処理組成物の塗布量が 0.070 g/cm^2 未満であることにより、前処理組成物を付与した「痕跡」が残るのを抑制できる傾向にある。

[0199] 本実施形態のインクジェット捺染方法は、前処理工程後、上記湿潤したプレコート層を形成した領域に圧力を加える加圧工程を有することが好ましい。このような工程を備えることにより、特に毛羽立ちの大きい綿繊維や裏毛ニット素材等を用いる場合に、毛羽立ちの少ない均一な湿潤したプレコート層を形成でき、白色の下地にムラが発生するのを抑制することができ、白色度及び隠蔽性、耐擦性、密着を向上できる傾向にある。また、カラーインクで捺染した画像のムラや発色性の低下を抑制できる傾向にある。

[0200] 上記した、圧力を加える加圧工程に用いられる方法としては、特に限定されないが、例えば、市販のローラー又はヘラ等を用いる方法、平板プレス機、ローラー型プレス機等を用いる方法、等が挙げられる。

[0201] [記録工程]

一実施形態においては、記録工程は、前処理工程後に上記布帛を乾燥することなく、上記湿潤したプレコート層を形成した領域の少なくとも一部に対し、上記少なくとも1種の水系インク組成物をヘッドから吐出して、水系インク組成物を付着さ、画像領域を形成する工程である。

[0202] また、上述の水系の白色インク組成物を使用する実施形態においては、記録工程は、前処理工程後に上記布帛を乾燥することなく、上記湿潤したプレコート層を形成した領域の少なくとも一部に対し、上記水系の白色インク組成物をヘッドから吐出して、水系の白色インク組成物を付着させ、画像領域を形成する工程である。また、水系インク組成物をさらに有する印刷セットを用いた記録工程は、前処理工程後に上記布帛を乾燥することなく、上記湿潤したプレコート層を形成した領域の少なくとも一部に対し、上記水系の白色インク組成物をヘッドから吐出して、白色の画像領域を形成し、水系の白色インク組成物を吐出して画像を形成した領域の一部又は全部に対し、水系

インク組成物をヘッドから吐出して、カラーの画像領域を形成する工程である。

[0203] 前処理工程後、布帛に塗布した前処理組成物の揮発成分が20質量%以上残存する状態で、記録工程を行うことが好ましい。すなわち、本実施形態の印捺方法においては、前処理組成物を乾燥させるための、加熱、送風、放置を省略することができる。そのため、前処理工程から記録工程までインライン化する場合には、間に乾燥工程を設けなくともよく、装置の簡略化、生産効率の向上を図ることができる。通常のインク組成物であれば、前処理組成物が残存するほど、水系インク組成物中の凝集性樹脂の密着性が低下する傾向にある。しかしながら、上記の前処理組成物を用いた本実施形態の印捺方法であれば、前処理組成物の揮発成分が質量20%以上残存する状態で記録工程を行ったとしても、密着性の低下を抑制することができる。前処理組成物の揮発成分の残存率は、布帛に塗布させた前処理組成物に含まれていた揮発成分の塗布量（質量）のうち、記録工程を行う際に布帛に残存している量（質量）の率である。前処理組成物の揮発分量は、実施例に記載の方法により測定することができる。揮発成分は前処理組成物の乾燥後、布帛に残らない成分であり、水や水溶性有機溶剤などである。

[0204] [乾燥工程]

本実施形態の印捺方法は、記録工程後、布帛を加熱する乾燥工程をさらに有することが好ましい。加熱することにより、前処理組成物又は水系インク組成物に含まれ得る樹脂エマルションを布帛の表面に融着させ、かつ、上記の架橋剤と樹脂エマルションとの架橋反応を促進させ、同時に水分を蒸発させることができる。また、乾燥工程を行うことにより、得られる画像は耐擦性、密着性により優れる傾向にある。

[0205] 乾燥工程においては、布帛上の前記水系インク組成物付着面を加圧処理しなくても、布帛上の前記水系インク組成物付着面を加圧処理してもよいが、布帛上の前記水系インク組成物付着面を加圧処理しない、非接触式の加熱方法が好ましい。非接触式の加熱方法としては、オープン乾燥（コンベアオー

ブン、バッチオープン等のプレスをしないう方法）が挙げられる。このような乾燥工程を有することにより、生産効率がより向上する。また、黒色を含む濃色のポリエステル繊維、ポリエステル繊維を含む混紡に対して、白色インクで下地を設置する場合、白色インク付着面を非接触式の加熱方法で乾燥することにより、染料の移染による白色度の低下を抑制できる。また、布帛上の前記水系インク組成物付着面の加圧処理もする、接触式の加熱方法としては、特に限定されないが、例えば、ヒートプレス機が挙げられる。

[0206] また、加熱の熱源としては、特に限定されないが、例えば赤外線（ランプ）が挙げられる。乾燥時の温度は、インク組成物に含まれ得る樹脂エマルションを融着し、かつ、上記の架橋剤と樹脂エマルションとの架橋反応を促進させ、水分を蒸発させることができればよいが、黒色を含む濃色のポリエステル繊維、ポリエステル繊維を含む混紡を用いる場合は、染料の移染を防止する観点から、130℃以下が好ましく、120～130℃がより好ましい。乾燥時の温度が上記範囲であることにより、染料の移染による白色度の低下を抑制でき、かつ、耐擦性、密着性を向上できる傾向にある。また、ポリエステル以外の繊維（例えば、綿、ナイロン等）を用いる場合は、150℃以上が好ましく、150～190℃がより好ましく、150～180℃が特に好ましい。乾燥時の温度が上記範囲であることにより、耐擦性、密着性を向上できる傾向にある。また、温度を190℃以下とすることにより、繊維及び前処理組成物が含有する成分の熱による劣化を防止できる。

[0207] 乾燥時間は、好ましくは3～20分、より好ましくは5～16分である。黒色を含む濃色のポリエステル繊維、ポリエステル繊維を含む混紡を用いる場合は、染料の移染を防止する観点から、3～10分が好ましく、4～8分がより好ましく、5～7分が特に好ましい。

[0208] 上記乾燥工程後は、布帛を水洗し、乾燥してもよい。このとき、必要に応じてソーピング処理、即ち未固着の顔料を熱石鹼液などで洗い落とす処理を行ってもよい。

[0209] 本発明の前処理組成物は、白色インクで下地を設置したときの白色度及び

隠蔽性が高く、また布帛との密着性に優れ、前処理の痕跡も少ないため、高品質な白色の捺染を可能とする。加えて、保存安定性にも優れる。下地の白色度及び隠蔽性を高くすることができるため、下地の上にカラーインクで捺染した画像の発色性を高くすることができ、高品質なカラー画像を有する印刷物を得ることが出来る。また、本発明の前処理組成物を用いて得られた印刷物は、耐光性、耐水性、耐洗濯堅牢性、等各種堅牢性にも優れる。

[0210] 本発明の印刷セットは、白色インクで下地を設置したときの白色度及び隠蔽性が高く、また布帛との密着性に優れ、前処理の痕跡も少ないため、高品質な白色の捺染を可能とする。また、下地の白色度及び隠蔽性を高くすることができるため、下地の上にカラーインクで捺染した画像の発色性を高くすることができ、高品質なカラー画像を有する印刷物を得ることが出来る。

[0211] 本発明の捺染方法は、白色インクで下地を設置したときの白色度及び隠蔽性が高く、また布帛との密着性に優れ、前処理の痕跡も少ないため、高品質な白色の捺染を可能とする。また、下地の白色度及び隠蔽性を高くすることができるため、下地の上にカラーインクで捺染した画像の発色性を高くすることができ、高品質なカラー画像を有する印刷物を得ることが出来る。

実施例

[0212] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。また、前処理組成物、及び水系インク組成物の調製は、特に断りのない限り、いずれも攪拌下に行った。

また、実施例中で使用した「水」は、イオン交換水である。

[0213] [調製例1]：分散液1の調製

星光PMC社製ハイロスXVS-1202（9部）を、2-ブタノン（30部）に溶解した。この溶液に、0.9部の水酸化ナトリウムをイオン交換水（76部）に溶解させた液を加え、1時間攪拌することにより乳化液を得た。得られた液にC. I. Pigment Black 7（30部）を加え、サンドグラインダーで1500rpmの条件下、15時間分散処理を行った。得られた液にイオン交換水（150部）を滴下した後、分散用ビーズ

を濾別した。得られた母液中の2-ブタノン及び水の一部を、エバポレータで減圧留去して濃縮することにより、固形分11.9%の分散液を得た。これを「分散液1」とする。なお、水溶液中の固形分は、株式会社エイ・アンド・デイ社製、MS-70を用いて乾燥重量法により求めた。分散液1に含まれる顔料の平均粒子径は88nm、分散液1の25℃における粘度は4.6mPa・sであった。

[0214] [調製例2～3]：水系の白色インク組成物及び水系インク組成物の調製。

下記表1に記載の成分を十分に攪拌して混合し、インク1～2を得た。得られたインクを孔径5μmのミックスセルロースエステルのフィルターでろ過した後、真空ポンプを用いて脱気処理することにより、試験用のインク1～2を得た。

[0215] 下記表1中の各記載は、それぞれ以下を示す。また、表1中の数値は「部」である。

インク1：調製例2で調製した水系の白色インク組成物

インク2：調製例3で調製した水系インク組成物

FUJISPSAMPLE 138（白顔料分散液、固形分50%、富士色素株式会社製）

分散液1（調製例1で得た分散液1）

ハイドランWLS-201（ウレタン樹脂エマルション、固形分35%、凍結点-11℃、ガラス転移温度-79℃、DIC株式会社製）

JSR0568（スチレン-ブタジエン樹脂ラテックス、固形分50%、JSR株式会社製）

オルフィンEXP-4001（界面活性剤、日信化学工業株式会社製）

サーフィノール420（界面活性剤、日信化学工業株式会社製）

サーフィノールDF-110D（界面活性剤、日信化学工業株式会社製）

PROXEL GXL(S)（防腐剤、Lonza株式会社製）

TEA：純正化学株式会社製トリエタノールアミン

[0216]

[表1]

成分	インク1	インク2
FUJI SP SAMPLE 138	20	
分散液1		50
ハイドランWLS-201	43	
JSR0568		6
グリセリン	18	
ジグリセリン		15
プロピレングリコール		10
ブチルジグリコール		3
オルフィンEXP-4001	0.8	
サーフィノール420		0.1
サーフィノールDF-110D		0.1
PROXEL GXL(S)	0.1	0.1
25%NaOH水溶液	0.6	
TEA	0.4	0.1
水	17.1	15.6
合計	100	100

[0217] [実施例1～5、比較例1～7]：前処理組成物の調製。

下記表2に記載の各成分を混合して、それぞれ総量100部の前処理組成物を得た。得られた液を平均孔径3 μ mのメンブランフィルターで濾過することにより、評価試験用の前処理組成物1～8を得た。

[0218] 下記表2中の略号等は、以下の意味を有する。また、表1中の数値は「部」である。

DK6850：エピハロヒドリン変性ポリアミン樹脂（星光PMC社製、重量平均分子量：1703、エピハロヒドリン構造単位を含むカチオン性ポリマー、有効成分70%）

DK6854：エピハロヒドリン変性ポリアミン樹脂（星光PMC社製、重量平均分子量：5853、エピハロヒドリン構造単位を含むカチオン性ポリマー、有効成分50%）

PAA-HCL-03：アリルアミン塩酸塩重合体（ニッソーボーメディカル社製、重量平均分子量：6611、アリルアミン構造単位を含むカチオ

ン性ポリマー、有効成分40%)

メイカネートFM-1：ブロックイソシアネート系架橋剤（明成化学工業社製、カチオン性、解離温度120℃以上、有効成分30%）

メイカネートST：ブロックイソシアネート系架橋剤（明成化学工業社製、カチオン性、解離温度120℃以上、有効成分30%）

カチオンポリマーの質量%：前処理組成物全質量に対するカチオン性ポリマーの含有質量（%）

塗布量 $[g/cm^2]$ ：布帛単位面積当たりの前処理組成物塗布量

[0219] [カチオン性ポリマーの重量平均分子量]

酢酸（500mM）と Na_2NO_3 （200mM）の水溶液を展開溶媒としたゲル浸透クロマトグラフィー法〔東ソー株式会社製GPC装置（HLC-8320GPC EcoSEC）、東ソー株式会社製カラム（TSKgel Super AW4000、TSKgel Super AW3000×2本を連結）、流速：0.6mL/min〕により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定した。

[0220]

[表2]

		実施例					比較例						
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
前処理組成物 No.		1	2	2	3	4	5	6	7	8	2	2	2
前処理 組成物の 成分	凝集剤	DK6850	5	5	5		5	2	15	5	5	5	5
		DK6854			7								
		PAA-HCL-03				9							
	架橋剤	メイカネートFM-1	3										
		メイカネートST		3	3	3		3	3	9	3	3	3
	水		92	92	92	90	88	95	82	86	92	92	92
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
カチオンポリマーの質量%		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	1.4	10.5	3.5	3.5	3.5	3.5
架橋剤の質量%		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0	0.9	0.9	2.7	0.9	0.9	0.9
表面張力 [mN/m]		50	45	45	44	44	73	46	43	38	45	45	45
布帛の種類		PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
塗布量 [g/cm ²]		0.051	0.041	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.070	0.035	0.019
評価	白色度		92	91	92	91	91	88	92	92	92	84	80
	隠蔽性		A	A	A	A	C	C	A	A	A	C	D
	密着性		A	A	A	A	B	D	A	A	A	C	C
	前処理の痕跡		A	A	A	A	A	A	C	B	C	A	A
	保存安定性		A	A	A	A	A	A	B	C	A	A	A

[0221] [記録物作製方法]

[前処理工程]

上記で得た前処理組成物 1～8 を上記表 2 に記載の塗布量で、ポリエステル布帛（ドライ T シャツ、黒色の 00300-ACT（g l i m m e r 製））に対し、それぞれ A4 サイズに塗布し、湿潤したプレコート層を形成した。その際、市販の霧吹き（（株）ミツギロン社製、ファインスプレー）を用いて前処理組成物 1～8 を塗布した。前処理組成物塗布後、直ちに下記記録工程を行った。

[0222] [前処理組成物の残存量]

記録工程前の前処理組成物の残存量は、下記式により算出した。実施例及び比較例はいずれも 95% 以上であった。

前処理組成物の残存量（%）＝（記録工程前の布帛の重量－前処理工程前の布帛の重量）／（前処理工程の塗布の直後の布帛の重量－前処理工程前の布帛の重量）× 100%

[0223] [記録工程]

上記のようにして調製した水系の白色インク組成物（インク 1）を産業用インクジェット評価装置（拡張型塗布装置 EV2500：リコー株式会社製）に充填した。その後、インク液滴重量 29 p l / d o t、ヘッド温度は 25℃、解像度 600×1200 d p i、6 回重ね印刷の条件で、水系インク組成物（インク 1）を、前記のようにして得た湿潤したプレコート層の領域の一部に対し付着させて、白色のベタパターン画像を形成した。実施例及び比較例においては、インク組成物付着後、引き出し式電気乾燥機（DDC-6A、ADELCO 社製）を用いて 130℃で 3 分の加熱乾燥を行い、乾燥させた。

[0224] なお、前処理工程及び記録工程は室温 25℃で行った。

[0225] また、実施例及び比較例それぞれにおいて、布帛に前処理工程を行いインク付着は行わずに、インク付着した場合と同様の加熱乾燥を行った記録物も作成した。

[0226] 〔白色度〕

上記のように得られた印捺物の、水系の白色インク組成物（インク１）により記録した印捺面のＬ＊値を測定した。測色機としては分光測色計（X－R i t e C i 6 2、X－R i t e社製）を用いて、光源がD 6 5、視野角が2°の測定条件で、C I E／L＊a＊b＊表色系における、Ｌ＊値を測定した。各印捺物に対して5回測定を行い、その平均値を測定結果として表２に示す。Ｌ＊値は大きい程、高い白色度を示すため好ましい。なお、Ｌ＊値は小数点以下第１位を四捨五入した数値を示している。

[0227] 〔隠蔽性〕

上記のように得られた印捺物の、水系の白色インク組成物（インク１）により記録した印捺面の隠蔽性を、パーソナル画質評価装置P I A S I I（クオリティ・エンジニアリング・アソシエイツ社製）を用いて、エリア（ベタ領域）分析ツールの粒状度［％］（G r a i n i n e s s）を測定した。測定により得られた、C y a n、M a g e n t a、Y e l l o w、B l a c kの各カラーにおける粒状度［％］の平均値を求めて、下記評価基準により評価した。評価結果を表２に示す。粒状度［％］（G r a i n i n e s s）の値が小さい程、隠蔽性が高いことを示す。

（評価基準）

- A：粒状度［％］が4．5未満。
- B：粒状度［％］が4．5以上、6．0未満。
- C：粒状度［％］が6．0以上、8．5未満。
- D：粒状度［％］が8．5以上。

[0228] 〔密着性〕

上記のように得られた印捺物の、水系の白色インク組成物（インク１）により記録した印捺面の密着性を、洗濯堅牢性試験により判定した。洗濯堅牢性試験は、「A A T C C 6 1 2 A」に準じて、3回繰り返し行い、下記評価基準により評価した。評価結果を表２に示す。

（評価基準）

A：3回繰り返し試験後も被膜の脱落無し。

B：3回繰り返し試験後において、被膜の脱落があるが、半分以上の脱落せずに残っている。

C：2回繰り返し試験後において、被膜の脱落あり。

D：1回の試験後において、被膜の脱落あり。

[0229] [前処理の痕跡]

前処理工程を行いインク付着は行わなかった記録物を用いて、その記録物の前処理塗布部（インクは付着していない）と非塗布部（布帛自身）とを目視で比較し、前処理塗布部における前処理組成物由来の白い後残りを確認した。評価結果を表2に示す。

（評価基準）

A：跡残り無し。

B：若干後残りがある。

C：跡残りがかかなりある。

[0230] [保存安定性試験]

30mlのガラス管瓶（日電理硝子社製、SV-30A）に、上記調製した前処理組成物1～9をそれぞれ10g秤量し、キャップ蓋をして密閉することにより、試験用の各サンプルを作製した。得られた各サンプルを60℃の条件で1週間保存し、保存後の外観の変化により下記の基準で評価した。評価結果を表2に示す。

（評価基準）

A：保存後、外観上変化がなく良好

B：保存後、僅かに凝集物が見られるが、沈殿が無い。

C：保存後、凝集が著しく発生しており、高さ2cmの液のうち、厚さ1mm以上の沈殿がある。

[0231] 上記表2の結果から明らかなように、特定の構造単位を含有するカチオン性ポリマーと、架橋剤とを含む、実施例の前処理組成物は、比較例1～4の前処理組成物と比べて、白色度、隠蔽性、密着性が良好であり、前処理の痕

跡も無く、また保存安定性に優れる結果であった。一方、架橋剤を含まない比較例 1 では、白色度と隠蔽性、密着性が低下し、カチオン性ポリマーの添加量が少ない比較例 2 では、白色度と密着性が低下し、カチオン性ポリマーの添加量が多い比較例 3 では、痕跡が悪くなることが分かった。また、架橋剤の添加量が多い比較例 4 では、保存安定性が悪くなることが分かった。

[0232] [実施例 6～18、比較例 8～13] : 前処理組成物の調製。

下記表 3 に記載の各成分を混合して、それぞれ総量 100 部の前処理組成物を得た。得られた液を平均孔径 3 μm のメンブランフィルターで濾過することにより、評価試験用の前処理組成物 9～24 を得た。

[0233] 下記表 3 中の略号等は、以下の意味を有する。また、表 1 中の数値は「部」である。

DK6850 : エピハロヒドリン変性ポリアミン樹脂 (星光PMC社製、重量平均分子量 : 1703、エピハロヒドリン構造単位を含むカチオン性ポリマー、有効成分 70%)

DK6854 : エピハロヒドリン変性ポリアミン樹脂 (星光PMC社製、重量平均分子量 : 5853、エピハロヒドリン構造単位を含むカチオン性ポリマー、有効成分 50%)

DK6885 : エピハロヒドリン変性ポリアミン樹脂 (星光PMC社製、重量平均分子量 : 2038、エピハロヒドリン構造単位を含むカチオン性ポリマー、有効成分 70%)

PAA-HCL-01 : アリルアミン塩酸塩重合体 (ニッソーボーマディカル社製、重量平均分子量 : 1955、アリルアミン構造単位を含むカチオン性ポリマー、有効成分 34%)

PAA-HCL-03 : アリルアミン塩酸塩重合体 (ニッソーボーマディカル社製、重量平均分子量 : 6611、アリルアミン構造単位を含むカチオン性ポリマー、有効成分 40%)

ユニセンスKHE100L : エピハロヒドリン変性ポリアミン樹脂 (センカ社製、重量平均分子量 : 2191、エピハロヒドリン構造単位を含むカチ

オン性ポリマー、有効成分 60%)

カルボジライト E-02 : カルボジイミド系架橋剤 (日清紡ケミカル社製、カチオン性、有効成分 40%)

エポクロス WS-700 : オキサゾリン系架橋剤 (日本触媒社製、カチオン性、有効成分 25%)

Trixene Aqua B1522 : ブロックイソシアネート系架橋剤 (Baxenden 社製、カチオン性、有効成分 40%)

カチオンポリマーの質量% : 前処理組成物全質量に対するカチオン性ポリマーの含有質量 (%)

塗布量 $[g/cm^2]$: 布帛単位面積当たりの前処理組成物塗布量

[0234]

[表3]

						実施例												比較例					
						6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	8	9	10	11	12
前処理組成物 No.						9	10	11	12	13	14	15	16	17	20	21	22	23	24	10	10		
前処理組成物の成分	凝集剤	DK6850	5	5	5												2	15	5	5	5	5	
		DK6854				7	7	7															
		DK6885						5	5														
		PAA-HCL-01								10													
		PAA-HCL-03									9	9											
	架橋剤	ユニセシスKHE100L													6	6							
		カルボジライトE-02	3																				
		エポクロスWS-700		4					4			4	4		4		4	4	11	4	4	4	
		TRIXENE AQUA BI 522			3				3				3										
		水	92	91	92	90	89	90	91	92	86	87	88	90	91	94	81	84	91	91	91	91	
合計						100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
カチオンポリマーの質量%						3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.6	3.5	3.4	3.6	3.6	3.6	1.4	10.5	3.5	3.5	3.5	
架橋剤の質量%						1.2	1.0	1.2	1.2	1.0	1.2	1.0	1.2	1.0	1.2	1.0	1.2	1.0	1.0	2.8	1.0	1.0	1.0
表面張力 [mN/m]						55	49	45	52	48	45	49	45	48	49	45	48	44	49	49	44	48	48
布帛の種類						PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
塗布量 [g/cm ²]						0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.070	0.035	0.019	
評価	白色度						90	92	91	90	91	90	90	92	91	91	91	84	92	92	84	80	
	隠蔽性						A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	C	D	
	密着性						A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	A	A	C	C	
	前処理の痕跡						A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	A	
	保存安定性						A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	A	A	A

[0235] [実施例 6～18、比較例 8～13 の記録物作製方法]

〔前処理工程〕

上記で得た前処理組成物 9～24 を上記表 3 に記載の塗布量で、ポリエステル布帛（ドライ T シャツ、黒色の 00300-ACT（glimmer 製））に対し、それぞれ A4 サイズに塗布し、湿潤したプレコート層を形成した。その際、市販の霧吹き（（株）ミツギロン社製、ファインスプレー）を用いて前処理組成物 9～24 を塗布した。前処理組成物塗布後、直ちに下記記録工程を行った。

[0236] [記録工程]

上記のようにして調製した水系インク組成物（インク 1）を産業用インクジェット評価装置（拡張型塗布装置 EV2500：リコー株式会社製）に充填した。その後、インク液滴重量 29 pl/dot、ヘッド温度は 25℃、解像度 600×1200 dpi、6 回重ね印刷の条件で、水系インク組成物（インク 1）を、前記のようにして得た湿潤したプレコート層の領域の一部に対し付着させて、白色のベタパターン画像を形成した。インク組成物付着後、引き出し式電気乾燥機（DDC-6A、ADELCO 社製）を用いて 130℃で 3 分の加熱乾燥を行い、乾燥させた。

[0237] 実施例 6～18、比較例 8～13 の記録物を用いて、上記、白色度、隠蔽性、密着性、前処理の痕跡、保存安定性試験の各評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0238] 上記表 3 の結果から明らかなように、特定の構造単位を含有するカチオン性ポリマーと、架橋剤とを含む、実施例の前処理組成物は、比較例 8～10 の前処理組成物と比べて、白色度、隠蔽性、密着性が良好であり、前処理の痕跡も無く、また保存安定性に優れる結果であった。カチオン性ポリマーの添加量が少ない比較例 8 では、白色度と密着性が低下し、カチオン性ポリマーの添加量が多い比較例 9 では、痕跡が悪くなることが分かった。また、架橋剤の添加量が多い比較例 10 では、保存安定性が悪くなることが分かった。前処理組成物塗布量が多い比較例 11 では、痕跡が悪くなり、塗布量が少

ない比較例 12 および 13 では、白色度、隠蔽性と密着性が低下することが分かった。

[0239] [実施例 19～22、比較例 14～17] : 前処理組成物の調製。

下記表 4 に記載の各成分を混合して、それぞれ総量 100 部の前処理組成物を得た。得られた液を平均孔径 3 μm のメンブランフィルターで濾過することにより、評価試験用の前処理組成物 1、2、4～8 を得た。

[0240] 下記表 4 中の各記載は、それぞれ以下を示す。また、表 4 中の数値は「部」である。

DK6850 : エピハロヒドリン変性ポリアミン樹脂 (星光PMC社製、重量平均分子量 : 1703、エピハロヒドリン構造単位を含むカチオン性ポリマー、有効成分 70%)

PAA-HCL-03 : アリルアミン塩酸塩重合体 (ニッソーボーマディカル社製、重量平均分子量 : 6611、アリルアミン構造単位を含むカチオン性ポリマー、有効成分 40%)

メイカネートFM-1 : ブロックイソシアネート系架橋剤 (明成化学工業社製、カチオン性、解離温度 120℃以上、有効成分 30%)

メイカネートST : ブロックイソシアネート系架橋剤 (明成化学工業社製、カチオン性、解離温度 120℃以上、有効成分 30%)

[0241]

[表4]

		実施例					比較例				
		19	20	21	22		14	15	16	17	
前処理組成物 No.		1	2	2	4		5	6	7	8	
前処理 組成物の 成分	凝集剤	DK6850	5	5	5		5	2	15	5	
		PAA-HCL-03				9					
	架橋剤	メイカネートFM-1	3								
		メイカネート ST		3	3	3		3	3	9	
	水		92	92	92	88	95	95	82	86	
	合計		100	100	100	100	100	100	100	100	
	カチオンポリマーの質量%		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	1.4	10.5	3.5	
	架橋剤の質量%		0.9	0.9	0.9	0.9	0	0.9	0.9	2.7	
	表面張力 [mN/m]		50	45	45	44	73	46	43	38	
	水系の白色インク組成物		インク1	インク1	インク1	インク1	インク1	インク1	インク1	インク1	
水系インク組成物		インク2	インク2	インク2	インク2	インク2	インク2	インク2	インク2		
布帛の種類		PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET		
塗布量 [g/cm ²]		0.051	0.041	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051	0.051		
評価	白色度	92	91	92	91	89	88	92	92		
	隠蔽性	A	A	A	A	C	C	A	A		
	密着性	A	A	A	A	B	D	A	A		
	水系インク組成物のベタムラ	A	A	A	A	C	C	A	A		
	前処理痕	A	A	A	A	A	A	C	B		
	保存安定性	A	A	A	A	A	A	B	C		

[0242] [記録物作製方法]

〔前処理工程〕

前処理組成物 1、2、4～8を表4に記載の塗布量で、ポリエステル布帛（ドライTシャツ、黒色の00300-ACT（glimmer製））に対し、A4サイズに塗布し、湿潤したプレコート層を形成した。その際、市販の霧吹き（（株）ミツギロン社製、ファインスプレー）を用いて前処理組成物 1、2、4～8を塗布させた。前処理組成物塗布後、直ちに下記記録工程を行った。

[0243] 〔前処理組成物の残存量〕

記録工程前の前処理組成物の残存量は、下記式により算出した。実施例及び比較例はいずれも95%以上であった。

前処理組成物の残存量（%）＝（記録工程前の布帛の重量－前処理工程前の布帛の重量）／（前処理工程の塗布の直後の布帛の重量－前処理工程前の布帛の重量）×100%

[0244] 〔記録工程〕

上記のようにして調製した水系の白色インク組成物（インク1）、および水系インク組成物（インク2）を産業用インクジェット評価装置（拡張型塗布装置EV2500：リコー株式会社製）に充填した。その後、インク液滴重量29pl/dot、ヘッド温度は25℃、解像度600×1200dpi、6回重ね印刷の条件で、水系の白色インク組成物（インク1）を、前記のようにして得た湿潤したプレコート層の領域の一部に対し付着させて、白色のベタパターン画像を形成した。その後、続けて水系インク組成物（インク2）をインク液滴重量27pl/dot、ヘッド温度は25℃、解像度600×1200dpi、6回重ね印刷の条件で、水系の白色インク組成物（インク1）を付与した領域の半分に付着させ、黒色のベタパターン画像を形成した。水系インク組成物（インク2）付着後、得られた捺染物を、引き出し式電気乾燥機（DDC-6A、ADELCO社製）を用いて130℃で3分の加熱乾燥を行い、乾燥させた。前処理工程及び記録工程は室温25℃で行った。

[0245] また、実施例及び比較例それぞれにおいて、布帛に前処理工程を行いインク付着は行わずに、インク付着した場合と同様の加熱乾燥を行った記録物も作製した。

[0246] 実施例 19～22、比較例 14～17 の記録物を用いて、上記の方法で、白色度、隠蔽性、密着性、前処理の痕跡、保存安定性試験の各評価を行った。また、下記の方法で、水系インク組成物のベタムラを評価した。結果を表 4 に示す。

[0247] [水系インク組成物のベタムラ]

水系インク組成物のベタムラは、上記のように得られた黒色のベタパターン画像を、目視で観察し、下記評価基準により評価した。評価結果を表 4 に示す。

(評価基準)

A：水系インク組成物のベタ埋まりが均一である。

B：水系インク組成物のベタ埋まりが不均一であり、濃度ムラが若干認められる。

C：水系インク組成物のベタ埋まりが不均一であり、濃度ムラがかなり認められる。

[0248] 上記表 4 の結果から明らかなように、実施例の印刷セットは、比較例の印刷セットと比べて、白色度、隠蔽性、密着性が良好であり、水系インク組成物（カラーインク）のベタムラが少なく、前処理の痕跡も無い結果であった。

一方、架橋剤を含まない前処理組成物を使用した比較例 14、カチオン性ポリマーの添加量が少ない前処理組成物を使用した比較例 15 では、白色度と隠蔽性、密着性が低下し、カラーのベタムラが著しく悪くなることが分かった。カチオン性ポリマーの添加量が多い前処理組成物を使用した比較例 16 では、痕跡が悪くなることが分かった。また、架橋剤の添加量が多い前処理組成物を使用した比較例 17 では、保存安定性が悪くなることが分かった。

[0249] [実施例 23～30、比較例 18～29] : 前処理組成物の調製。

下記表 5 に記載の各成分を混合して、それぞれ総量 100 部の前処理組成物を得た。得られた液を平均孔径 3 μm のメンブランフィルターで濾過することにより、評価試験用の前処理組成物 1、2、4～8 を得た。

[0250] 下記表 5 中の各記載は、それぞれ以下を示す。また、表 5 中の数値は「部」である。

DK6850 : エピハロヒドリン変性ポリアミン樹脂 (星光 PMC 社製、重量平均分子量 : 1703、エピハロヒドリン構造単位を含むカチオン性ポリマー、有効成分 70%)

PAA-HCL-03 : アリルアミン塩酸塩重合体 (ニッソーボーメディカル社製、重量平均分子量 : 6611、アリルアミン構造単位を含むカチオン性ポリマー、有効成分 40%)

メイカネート FM-1 : ブロックイソシアネート系架橋剤 (明成化学工業社製、カチオン性、解離温度 120℃ 以上、有効成分 30%)

メイカネート ST : ブロックイソシアネート系架橋剤 (明成化学工業社製、カチオン性、解離温度 120℃ 以上、有効成分 30%)

[0251]

[0252] [記録物作製方法]

[前処理工程]

前処理組成物 1、2、4～8を表5に記載の塗布量で、綿布帛1（ヘビークロウTシャツ、黒色の00085-CVT（PrintStar製））、綿布帛2（シーチング、（10000L）300、黒（B）（新宿オカダヤ））、綿布帛3（Daily 細コール、（KOF-14）BK、ブラック（B）（新宿オカダヤ））、綿35%／ポリエステル65%混紡（T/Cブロード、（AD40000）300、黒（B）（新宿オカダヤ））、ポリエステル布帛（ドライTシャツ、黒色の00300-ACT（glimmer製））に対し、A4サイズに塗布し、湿潤したプレコート層を形成した。その際、市販の霧吹き（（株）ミツギロン社製、ファインスプレー）を用いて前処理組成物 1、2、4～8を塗布させた。

実施例30においては、前処理組成物塗布後、湿潤したプレコート層を、ローラー（ヤヨイ化学社製、壁紙施工道具ローラ）を用いて布帛の毛羽立ちを寝かせる工程を施し、その後直ちに下記記録工程を行った。

また、比較例25～29においては、前処理組成物塗布後、卓上自動平プレス機（アサヒ繊維機械株式会社製：AF-65TEN）を用いて170℃で60秒の加熱乾燥を行い、その後下記記録工程を行った。

さらに、その他の実施例及び比較例においては、前処理組成物塗布後、直ちに下記記録工程を行った。

[0253] [前処理組成物の残存量]

記録工程前の前処理組成物の残存量は、下記式により算出した。記録工程前の比較例25～29においては、前処理組成物の残存量が20%未満であり、その他の実施例及び比較例はいずれも95%以上であった。

前処理組成物の残存量（%）＝（記録工程前の布帛の重量－前処理工程前の布帛の重量）／（前処理工程の塗布の直後の布帛の重量－前処理工程前の布帛の重量）×100%

[0254] [記録工程]

上記のようにして調製した水系の白色インク組成物（インク１）、および水系インク組成物（インク２）を産業用インクジェット評価装置（拡張型塗布装置EV2500：リコー株式会社製）に充填した。その後、インク液滴重量29 p l / d o t、ヘッド温度は25℃、解像度600×1200 d p i、6回重ね印刷の条件で、水系の白色インク組成物（インク１）を、前記のようにして得た湿潤したプレコート層の領域の一部に対し付着させて、白色のベタパターン画像を形成した。

その後、続けて水系インク組成物（インク２）をインク液滴重量27 p l / d o t、ヘッド温度は25℃、解像度600×1200 d p i、6回重ね印刷の条件で、水系の白色インク組成物（インク１）を付与した領域の半分に付着させ、黒色のベタパターン画像を形成した。

実施例28～30及び比較例27～29においては、水系インク組成物（インク２）付着後、得られた捺染物を、引き出し式電気乾燥機（DDC-6A、ADELCO社製）を用いて150℃で10分の加熱乾燥を行い、乾燥させた。その他の実施例及び比較例においては、水系インク組成物（インク２）付着後、得られた捺染物を、引き出し式電気乾燥機（DDC-6A、ADELCO社製）を用いて130℃で3分の加熱乾燥を行い、乾燥させた。前処理工程及び記録工程は室温25℃で行った。

[0255] また、実施例及び比較例それぞれにおいて、布帛に前処理工程を行いインク付着は行わずに、インク付着した場合と同様の加熱乾燥を行った記録物も作成した。

[0256] 実施例23～30、比較例18～29の記録物を用いて、上記の方法で、白色度、隠蔽性、密着性、水系インク組成物のベタムラ、前処理の痕跡、保存安定性試験の各評価を行った。結果を表5に示す。

[0257] 上記表5の結果から明らかなように、実施例の前処理組成物は、比較例の捺染方法と比べて、様々な布帛に対して、白色度、隠蔽性、密着性が良好であり、水系インク組成物（カラーインク）のベタムラが少なく、前処理の痕跡も無い結果であった。

一方、架橋剤を含まない比較例 18 では、白色度と隠蔽性、密着性が低下し、カチオン性ポリマーの添加量が少ない比較例 19 では、白色度と密着性が低下し、カチオン性ポリマーの添加量が多い比較例 20 では、痕跡が悪くなることが分かった。また、架橋剤の添加量が多い比較例 21 では、保存安定性が悪くなることが分かった。

前処理組成物の塗布量が 0.070 g/cm^2 以上である比較例 22 では、前処理の痕跡が悪くなり、前処理組成物の塗布量が 0.035 g/cm^2 以下である比較例 23、24 では、白色度や、隠蔽性、密着性の低下が起きることが分かった。また、前処理後に乾燥を行った比較例 25～29 では、白色度の低下が劣ることが白色度と隠蔽性の低下が起き、カラーのベタムラが目立つことが分かった。

産業上の利用可能性

[0258] 本発明の前処理組成物は、白色度と隠蔽性、密着性が良好であり、また前処理の痕跡も無い、優れた印刷物を得ることができ、また前処理組成物の保存安定性が良好であるため、多種多様な布帛の前処理組成物として極めて有用である。

[0259] 本発明の印刷セットにより、様々な布帛に対して、白色度と隠蔽性、密着性が良好であり、また前処理の痕跡も無い、優れた印刷物を得ることができ、また前処理組成物の保存安定性が良好であるため、多種多様な布帛の印刷セットとして極めて有用である。

[0260] 本発明のインクジェット捺染方法は、様々な布帛に対して、白色度と隠蔽性、密着性が良好であり、また前処理の痕跡も無い、優れた印刷物を得ることができ、また前処理組成物の保存安定性が良好であるため、布帛の適用範囲の拡大が可能であり、多種多様な布帛のインクジェット捺染方法として極めて有用である。

請求の範囲

- [請求項1] インクジェット方式により布帛に画像を形成する水系インク組成物を受容する湿潤したプレコート層を形成するために用いられる前処理組成物であって、下記〔1〕～〔4〕の要件を全て満たす前処理組成物。
- 〔1〕 上記水系インク組成物が、水、顔料、樹脂エマルション、水溶性有機溶剤、界面活性剤を含有する。
- 〔2〕 単位面積当たりの上記前処理組成物塗布量が 0.035 g/cm^2 を超え、かつ、 0.070 g/cm^2 未満である、湿潤したプレコート層を形成するために用いられる。
- 〔3〕 上記前処理組成物が、水、前処理組成物全質量に対して、 1.4% を超え、かつ、 10.5% 未満のカチオン性ポリマー、上記前処理組成物全質量に対して 0.1% 以上、かつ、 2.7% 未満の架橋剤を含有する。
- 〔4〕 カチオン性ポリマーが、アリルアミン構造単位、ジアリルアミン構造単位、ジアリルアンモニウム構造単位、エピハロヒドリン構造単位からなる群から選択される少なくともいずれかを含む。
- [請求項2] 前記架橋剤が、ブロック型イソシアネート基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物からなる群から選択される1種以上のカチオン性の架橋剤を含む、請求項1に記載の前処理組成物。
- [請求項3] 前記ブロック型イソシアネート基含有化合物の解離温度が 120°C 以上である、請求項2に記載の前処理組成物。
- [請求項4] 25°C における表面張力が $35\sim 60\text{ mN/m}$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載の前処理組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の前処理組成物と、水、顔料、樹脂エマルション、水溶性有機溶剤、界面活性剤を含有する水系インク組成物と、を含む印刷セット。

- [請求項6] 請求項1～4のいずれか一項に記載の前処理組成物を布帛に塗布し、湿潤したプレコート層を形成する前処理工程と、前記湿潤したプレコート層を形成した領域の少なくとも一部に対し、インクジェット方式により、水、顔料、樹脂エマルション、水溶性有機溶剤、界面活性剤を含有する水系インク組成物を塗布し、画像領域を形成する記録工程と、を有するインクジェット捺染方法。
- [請求項7] 上記前処理工程後、上記布帛に塗布した前処理組成物の残存量が、上記前処理工程における塗布量の総量に対し、20質量%以上の状態で、上記記録工程を有する、請求項6に記載のインクジェット捺染方法。
- [請求項8] 請求項1～4のいずれか一項に記載の前処理組成物を塗布した布帛に、前記水系インク組成物が印刷されてなる印刷物。
- [請求項9] 水、カチオン性ポリマー、架橋剤、を含む前処理組成物と、
水、白色顔料、ウレタン樹脂、水溶性有機溶剤、を含む水系の白色インク組成物と、を有する印刷セットであって、
上記前処理組成物中の上記カチオン性ポリマーの含有量が、前処理組成物全質量に対して、1.4質量%を超え、かつ、10.5質量%未満であり、上記架橋剤の含有量が、前処理組成物全質量に対して、0.1質量%以上、かつ、2.7質量%未満である、前処理組成物と水系の白色インク組成物の印刷セット。
- [請求項10] 上記カチオン性ポリマーが、アリルアミン構造単位、ジアリルアミン構造単位、ジアリルアンモニウム構造単位、エピハロヒドリン構造単位からなる群から選択される少なくともいずれかの構造単位を含むポリマーである、請求項9に記載の印刷セット。
- [請求項11] 前記架橋剤が、ブロック型イソシアネート基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物からなる群から選択される1種以上のカチオン性の架橋剤を含む、請求項9又は10に記載の印刷セット。

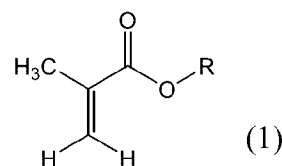
- [請求項12] 上記ブロック型イソシアネート基含有化合物の解離温度が120℃以上である、請求項11に記載の印刷セット。
- [請求項13] 上記前処理組成物の25℃における表面張力が、35～60mN/mである、請求項9～12のいずれか一項に記載の印刷セット。
- [請求項14] 上記ウレタン樹脂が、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系ウレタン樹脂からなる群から選択される少なくともいずれかを含む、請求項9～13のいずれか一項に記載の印刷セット。
- [請求項15] 上記ウレタン樹脂のガラス転移温度が、0℃以下である請求項9～14のいずれか一項に記載の印刷セット。
- [請求項16] 上記水系の白色インク組成物が、更に塩基を含む、請求項9～15のいずれか一項に記載の印刷セット。
- [請求項17] 水、顔料、高分子分散剤を含む水系インク組成物をさらに有する、請求項9～16のいずれか一項に記載の印刷セット。
- [請求項18] 上記高分子分散剤が、下記式(1)で表されるモノマーA、モノマーB、及びモノマーCよりなる群から選択される少なくとも2種類の構成モノマーを含むポリマーである、請求項17に記載の印刷セット。

モノマーA：下記式(1)中、Rが水素原子であるモノマー。

モノマーB：下記式(1)中、RがC1～C4アルキル基であるモノマー。

モノマーC：下記式(1)中、Rがアリール基又はアリールC1～C4アルキル基であるモノマー。

[化1]



- [請求項19] 上記水系インク組成物が、更にウレタン樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、アクリル樹脂からなる群から選択される少なくともいずれか

を含む、請求項 17 又は 18 に記載の印刷セット。

[請求項20] 布帛に、請求項 9～19 のいずれか一項に記載の印刷セットに含まれる前処理組成物を塗布し、湿潤したプレコート層を形成する前処理工程と、該前処理工程後に上記布帛を乾燥することなく、上記湿潤したプレコート層の一部又は全部の領域に、請求項 9～19 のいずれか一項に記載の印刷セットに含まれる水系の白インク組成物をインクジェット方式により吐出して画像を形成する工程と、を有する、インクジェット捺染方法。

[請求項21] 布帛に、請求項 9～19 のいずれか一項に記載の印刷セットに含まれる前処理組成物を塗布し、湿潤したプレコート層を形成する前処理工程と、該前処理工程後に上記布帛を乾燥することなく、上記湿潤したプレコート層の一部又は全部の領域に、請求項 9～19 のいずれか一項に記載の印刷セットに含まれる水系の白色インク組成物をインクジェット方式により吐出して画像を形成する工程と、上記水系の白色インク組成物を吐出して画像を形成した領域の一部又は全部に、請求項 17～19 のいずれか一項に記載の印刷セットに含まれる水系インク組成物をインクジェット方式により吐出して画像を形成する工程と、を有する、インクジェット捺染方法。

[請求項22] 上記布帛が、ポリエステル、又は、ポリエステルを含む混紡である、請求項 20 又は 21 に記載のインクジェット捺染方法。

[請求項23] 上記水系インク組成物を付与する工程後、画像を形成した布帛を 130℃以下で乾燥する工程を含む、請求項 22 に記載のインクジェット捺染方法。

[請求項24] 上記布帛が、綿、又は、綿を含む混紡である、請求項 20 又は 21 のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

[請求項25] 上記前処理工程後、上記湿潤したプレコート層を形成した領域に圧力を加える加圧工程を有する、請求項 24 に記載のインクジェット捺染方法。

[請求項26] 水、カチオン性ポリマー、架橋剤、を含む前処理組成物と、
少なくとも1種の水系インク組成物と、を用い、布帛に対して画像
を形成するインクジェット捺染方法であって、

上記布帛に上記前処理組成物を塗布し、湿潤したプレコート層を形成する前処理工程と、該前処理工程後に上記布帛を乾燥することなく、上記湿潤したプレコート層の領域に、上記少なくとも1種の水系インク組成物を付与する工程と、を有し、上記布帛における前処理組成物の単位面積当たりの塗布量が 0.035 g/cm^2 を超え、かつ、 0.070 g/cm^2 未満であり、かつ、上記前処理組成物中の上記カチオン性ポリマーの含有量が、前処理組成物全質量に対して、 $1.4\text{ 質量\%}$ を超え、かつ、 $10.5\text{ 質量\%}$ 未満であり、上記架橋剤の含有量が、前処理組成物全質量に対して、 $0.1\text{ 質量\%}$ 以上、かつ、 $2.7\text{ 質量\%}$ 未満であり、上記水系インク組成物が水、顔料、樹脂エマルジョン、水溶性有機溶剤及び界面活性剤を含有する、インクジェット捺染方法。

[請求項27] 上記樹脂エマルジョンが、ウレタン樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、アクリル樹脂からなる群から選択される少なくともいずれかを含む、請求項26に記載のインクジェット捺染方法。

[請求項28] 上記水系インク組成物が、さらに、高分子分散剤を含む、請求項26又は27に記載のインクジェット捺染方法。

[請求項29] 前記高分子分散剤が、下記式(1)で表されるモノマーA、モノマーB、及びモノマーCよりなる群から選択される少なくとも2種類の構成モノマーを含むポリマーである、請求項28に記載のインクジェット捺染方法。

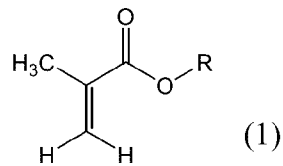
モノマーA：下記式(1)中、Rが水素原子であるモノマー。

モノマーB：下記式(1)中、RがC1-C4アルキル基であるモノマー。

モノマーC：下記式(1)中、Rがアリール基又はアリールC1-

C 4 アルキル基であるモノマー。

[化2]



[請求項30] 上記顔料が、白色顔料である、請求項26～29のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

[請求項31] 上記ウレタン樹脂が、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系ウレタン樹脂からなる群から選択される少なくともいずれかを含む、請求項27～30のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

[請求項32] 前記カチオン性ポリマーが、アリルアミン構造単位、ジアリルアミン構造単位、ジアリルアンモニウム構造単位、エピハロヒドリン構造単位からなる群から選択される少なくともいずれかの構造単位を含むポリマーである、請求項26～31のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

[請求項33] 上記架橋剤が、ブロック型イソシアネート基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物からなる群から選択される1種以上のカチオン性の架橋剤を含む、請求項26～32のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

[請求項34] 上記ブロック型イソシアネート基含有化合物の解離温度が120℃以上である、請求項33に記載のインクジェット捺染方法。

[請求項35] 上記前処理組成物の25℃における表面張力が、35～60mN/mである、請求項26～34のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

[請求項36] 上記布帛が、ポリエステル、又は、ポリエステルを含む混紡である、請求項26～35のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

- [請求項37] 上記水系インク組成物を付与する工程後、画像を形成した布帛を 130℃以下で乾燥する工程を含む、請求項36に記載のインクジェット捺染方法。
- [請求項38] 上記布帛が、綿、又は、綿を含む混紡である、請求項26～35のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。
- [請求項39] 上記前処理工程後、上記湿潤したプレコート層を形成した領域に圧力を加える加圧工程を有する、請求項26～38のいずれか一項に記載のインクジェット捺染方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/009567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41J 2/01(2006.01)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;
D06P 3/52(2006.01)i; **D06P 3/60**(2006.01)i

FI: D06P5/00 104; D06P5/30; B41M5/00 114; B41M5/00 132; B41M5/00 120; B41J2/01 123; D06P3/52 Z; D06P3/60 Z;
 B41J2/01 501; B41J2/01 125; B41J2/01 121; C09D11/54; B41M5/00 100

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)

B41J2/01; C09D11/54; B41M5/00; D06P5/00; D06P5/30; D06P3/52; D06P3/60

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-165417 A (SEIKO EPSON CORP) 25 October 2018 (2018-10-25) claims 1-2, 8, paragraphs [0050]-[0092], [0112]-[0116], [0133]-[0142], examples	1-3, 5, 8-12, 14-16
Y		4-5, 8-19
A		6-7, 20-39
X	JP 2019-194368 A (FUJIFILM CORP) 07 November 2019 (2019-11-07) claims 1, 4-6, 8, 18, paragraphs [0035]-[0052], [0153], [0168], [0171], [0184], table 1	1-3
Y		4-5, 8-19
Y	JP 2009-30014 A (RISO KAGAKU CORP) 12 February 2009 (2009-02-12) claims 1-5, 8, 10, paragraphs [0044], [0048], examples	4-5, 8-19

☐ 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

16 May 2022

Date of mailing of the international search report

31 May 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/009567

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2018-165417	A	25 October 2018	US	2018/0282567	A1	
				claims 1-2, 13, paragraphs [0050]-[0092], [0112]-[0116], [0133]-[0142], examples			
				EP	3382093	A1	
				CN	108660762	A	
JP	2019-194368	A	07 November 2019	WO	2018/043414	A1	
JP	2009-30014	A	12 February 2009	US	2010/0091052	A1	
				claims 1-4, 8, 10-12, paragraphs [0069], [0075], examples			
				WO	2009/001589	A1	

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 11/54(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; D06P 5/00(2006.01)i; D06P 5/30(2006.01)i; D06P 3/52(2006.01)i; D06P 3/60(2006.01)i FI: D06P5/00 104; D06P5/30; B41M5/00 114; B41M5/00 132; B41M5/00 120; B41J2/01 123; D06P3/52 Z; D06P3/60 Z; B41J2/01 501; B41J2/01 125; B41J2/01 121; C09D11/54; B41M5/00 100																							
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; C09D11/54; B41M5/00; D06P5/00; D06P5/30; D06P3/52; D06P3/60 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>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2022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>X</td> <td>JP 2018-165417 A（セイコーエプソン株式会社）25.10.2018（2018-10-25） 請求項1-2、8、段落50-92、112-116、133-142、実施例</td> <td>1-3, 5, 8-12, 14-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4-5, 8-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>6-7, 20-39</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-194368 A（富士フイルム株式会社）07.11.2019（2019-11-07） 請求項1、4-6、8、18、段落35-52、153、168、171、184、表1</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>4-5, 8-19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2009-30014 A（理想科学工業株式会社）12.02.2009（2009-02-12） 請求項1-5、8、10、段落44、48、実施例</td> <td>4-5, 8-19</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	X	JP 2018-165417 A（セイコーエプソン株式会社）25.10.2018（2018-10-25） 請求項1-2、8、段落50-92、112-116、133-142、実施例	1-3, 5, 8-12, 14-16	Y		4-5, 8-19	A		6-7, 20-39	X	JP 2019-194368 A（富士フイルム株式会社）07.11.2019（2019-11-07） 請求項1、4-6、8、18、段落35-52、153、168、171、184、表1	1-3	Y		4-5, 8-19	Y	JP 2009-30014 A（理想科学工業株式会社）12.02.2009（2009-02-12） 請求項1-5、8、10、段落44、48、実施例	4-5, 8-19
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 2018-165417 A（セイコーエプソン株式会社）25.10.2018（2018-10-25） 請求項1-2、8、段落50-92、112-116、133-142、実施例	1-3, 5, 8-12, 14-16																					
Y		4-5, 8-19																					
A		6-7, 20-39																					
X	JP 2019-194368 A（富士フイルム株式会社）07.11.2019（2019-11-07） 請求項1、4-6、8、18、段落35-52、153、168、171、184、表1	1-3																					
Y		4-5, 8-19																					
Y	JP 2009-30014 A（理想科学工業株式会社）12.02.2009（2009-02-12） 請求項1-5、8、10、段落44、48、実施例	4-5, 8-19																					
☐ 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 16.05.2022		国際調査報告の発送日 31.05.2022																					
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） 桜田 政美 4Z 3771 電話番号 03-3581-1101 内線 3480																					

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/JP2022/009567

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-165417	A	25.10.2018	US 2018/0282567 A1 claims 1-2, 13, paragraphs 50-92, 112- 116, 133-142, Examples EP 3382093 A1 CN 108660762 A	
JP	2019-194368	A	07.11.2019	WO 2018/043414 A1	
JP	2009-30014	A	12.02.2009	US 2010/0091052 A1 claims 1-4, 8, 10- 12, paragraphs 69, 75, Examples WO 2009/001589 A1	