

(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
2024年8月29日(29.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/176662 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 11/30 (2014.01) C09D 11/54 (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01) C09D 11/322 (2014.01)
B41M 5/00 (2006.01) D06P 5/26 (2006.01)
B41M 5/52 (2006.01) D06P 5/30 (2006.01)
C09D 11/40 (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001045

(22) 国際出願日: 2024年1月17日(17.01.2024)

(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 2023-024440 2023年2月20日(20.02.2023) JP
特願 2023-027251 2023年2月24日(24.02.2023) JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 秋山 達彦 (AKIYAMA, Tatsuhiko); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 中元 桂一 (NAKAMOTO, Keiichi); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 片倉 直樹 (KATAKURA, Naoki); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 井宮 弘人 (IMIYA, Hiroto); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人アスフィ国際特許事務所 (USFI PATENT ATTORNEYS INTERNATIONAL OFFICE); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田3丁目3番10号 梅田ダイビル12階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: ADHESIVE INK, AND METHOD FOR PRODUCING PRINTED MATERIAL USING SAID ADHESIVE INK

(54) 発明の名称: 接着剤インク、及び該接着剤インクを用いた捺染物の製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an adhesive ink that has excellent transferability during transfer printing on fabric and that can improve the wet abrasion fastness and feel of the obtained printed material. The problem can be solved by an adhesive ink that contains a resin, a water-soluble organic solvent, and water, the resin having a glass transition temperature of 30°C or less and a weight-average molecular weight of 10,000-700,000.

(57) 要約: 布帛に対する転写印刷時の転写性に優れ、且つ得られる捺染物の湿潤摩擦堅牢性や風合いを高めることができる接着剤インクの提供を課題とする。上記課題は、接着剤インクが、樹脂と水溶性有機溶剤と水とを含み、前記樹脂は、ガラス転移温度が30°C以下であり、重量平均分子量が10,000~700,000であることで解決できる。



WO 2024/176662 A1

明 細 書

発明の名称：

接着剤インク、及び該接着剤インクを用いた捺染物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤インク、該接着剤インクを含むインクセット、該接着剤インクを含む転写媒体、及び該接着剤インクを用いて転写印刷された捺染物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、着色インクを転写基材上に印刷して形成した文字や画像を、被転写媒体に転写印刷する方法が知られている。例えば、特許文献1には、基材に向けてインクジェットヘッドからインクを吐出して、前記基材上に着色層を形成する着色層形成工程と、前記着色層に向けてインクジェットヘッドから接着液を吐出して、前記着色層上に接着層を形成する接着層形成工程とを含む方法から得られる転写媒体を用いることで、プラスチック等の被転写媒体に対する転写性に優れることが記載されている。

[0003] また特許文献2には、デジタル捺染用の水性ホットメルト接着剤インクについて記載されており、水性ホットメルト接着剤樹脂、水性硬化剤、保湿剤、界面活性剤、消泡剤、殺菌防腐剤、pH調整剤及び脱イオン水の量を調整することで、インクジェット印刷作業に適用でき、且つ、接着力、耐水性及び可撓性が良好な接着剤インクを提供できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-126026号公報

特許文献2：中国特許出願公開第111117360号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 転写印刷においては、転写性に優れることはもちろんのこと、被転写媒体

が布帛である場合には、得られる捺染物（転写印刷された布帛）の湿潤摩擦堅牢性や風合いが良好であることが求められる。しかし、特許文献1においては、被転写媒体が布帛である態様について一切検討されていない。また特許文献2には、被転写媒体が布帛である転写印刷について記載されているものの、転写性、湿潤摩擦堅牢性、及び風合いの検討は不十分である。

[0006] そこで本発明は、布帛に対する転写印刷時の転写性に優れ、且つ得られる捺染物の湿潤摩擦堅牢性や風合いを高めることができる接着剤インク、インクセット及び転写媒体の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、接着剤インクに含まれる樹脂のガラス転移温度及び重量平均分子量のバランスを調整することで、布帛に対する転写印刷時の転写性に優れ、且つ得られる捺染物の湿潤摩擦堅牢性や風合いを高めることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下の通りである。

[1] 布帛への転写印刷に用いられるインクジェット用接着剤インクであって、

前記接着剤インクは、樹脂と水溶性有機溶剤と水とを含み、

前記樹脂は、ガラス転移温度が30℃以下であり、重量平均分子量が10,000～700,000である接着剤インク。

[2] 前記樹脂が、アクリル系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む、[1]に記載の接着剤インク。

[3] 前記樹脂が、エマルション粒子として前記接着剤インクに含まれている、[1]又は[2]に記載の接着剤インク。

[4] 前記布帛が、綿、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ナイロン繊維、又はこれらの混合物から形成されるものである、[1]～[3]のいずれか1項に記載の接着剤インク。

[5] [1]～[4]のいずれか1項に記載の接着剤インクと、

顔料及び樹脂を含有する着色インクとを含む、インクセット。

〔６〕 前記接着剤インクに含まれる樹脂が、アクリル系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも１種を含み、

前記着色インクに含まれる樹脂が、アクリル系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも１種を含む、〔５〕に記載のインクセット。

〔７〕 転写基材に、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の接着剤インクが、顔料及び樹脂を含有する着色インクから形成される着色インク層を介して又は介さずに印刷されている転写媒体。

〔８〕 前記転写基材が、プラスチックフィルム又は紙である、〔７〕に記載の転写媒体。

〔９〕 前記転写媒体が、前記転写基材の接着剤インクが印刷される面に、インク受容層をさらに有する、〔７〕又は〔８〕に記載の転写媒体。

〔１０〕 〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の接着剤インクを用いて転写印刷された捺染物。

〔１１〕 転写基材上に、又は転写基材に積層された着色インク層上に、インクジェットで接着剤インクを印刷する工程３；及び、

前記接着剤インクを乾燥する工程４；を含み、

工程３で用いられる接着剤インクが、樹脂と水溶性有機溶剤と水とを含み、前記樹脂が、ガラス転移温度が３０℃以下であり、重量平均分子量が１０，０００～７００，０００である、

布帛への転写印刷用の転写媒体の製造方法。

〔１２〕 前記接着剤インクに含まれる樹脂が、アクリル系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも１種を含む、〔１１〕に記載の製造方法。

〔１３〕 前記工程３が、転写基材に積層された着色インク層上に、インクジェットで接着剤インクを印刷する工程であって、

前記着色インク層が、転写基材上にインクジェットで着色インクを印刷す

る工程 1、及び、前記着色インクを乾燥する工程 2 により形成される、[11] 又は [12] に記載の製造方法。

[14] 前記着色インクが顔料及び樹脂を含有する [13] に記載の製造方法。

[15] 前記接着剤インクに含まれる樹脂が、アクリル系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種を含み、

前記着色インクに含まれる樹脂が、アクリル系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、[14] に記載の製造方法。

[16] 前記工程 2 が、着色インクの固形分を除いた成分 100 質量%のうち、20～80 質量%を蒸発させる工程である、[13]～[15] のいずれかに記載の製造方法。

[17] 前記接着剤インクの厚みが、乾燥工程 4 の後で 0.5～200 μ m である、[11]～[16] のいずれかに記載の製造方法。

[18] 前記接着剤インクに含まれる樹脂が、エマルション粒子として前記接着剤インクに含まれている、[11]～[17] のいずれかに記載の製造方法。

[19] 前記転写基材が、プラスチックフィルム又は紙である、[11]～[18] のいずれかに記載の製造方法。

[20] 前記工程 3 における接着剤インクの印刷が、(I) 転写基材上に積層されたインク受容層、或いは、(II) 転写基材、インク受容層、着色インク層の順で積層された積層体における着色インク層側の面に対し実施される、[11]～[19] のいずれかに記載の製造方法。

[21] [11]～[20] のいずれかに記載の製造方法により得られた転写媒体を、布帛に転写印刷する工程を含む捺染物の製造方法。

[22] 前記転写印刷工程が、転写媒体において接着剤インクが印刷されている面を布帛と対向させた状態で密着させる密着工程と、前記布帛から転写基材を剥がす工程とを有し、

前記密着工程における密着時間が30秒以下である、[21]に記載の製造方法。

[23] 前記布帛が、綿、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ナイロン繊維、又はこれらの混合物から形成されるものである、[21]又は[22]に記載の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、布帛に対する転写印刷時の転写性に優れ、且つ得られる捺染物の湿潤摩擦堅牢性や風合いを高めることができる接着剤インクの提供が可能となる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明における転写媒体の積層構造の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明における転写媒体の積層構造の他の一例を示す概略断面図である。

[図3]本発明における転写媒体の積層構造のさらに他の一例を示す概略断面図である。

[図4]本発明の転写印刷時における、転写媒体と布帛の積層構造の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の一実施形態に関して以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上、B以下」を意味する。また、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味し、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。「(メタ)アクリロキシ」や「(メタ)アクリロイル」等の用語も同様である。また、「～由来の構造単位」とは、各モノマー成分が有するエチレン性不飽和二重結合が開いた構造(二重結合($C=C$)が単結合($-C-C-$)となった構造)に相当する。

[0012] 1. 接着剤インク

本発明の接着剤インクは、布帛への転写印刷に用いられるインクジェット用接着剤インクであって、前記接着剤インクは、樹脂と水溶性有機溶剤と水とを含み、前記樹脂は、ガラス転移温度が 30°C 以下であり、重量平均分子量が $10,000\sim700,000$ であることを特徴とする。本発明の接着剤インクは、上記した成分以外に、必要に応じて他の成分を含むこともできる。本発明の接着剤インクを構成する各成分について説明する。

[0013] <樹脂>

本発明の接着剤インクは、樹脂を含む。樹脂は、1種単独で用いても、2種以上を併用して用いてもよい。

[0014] 本発明の接着剤インクに含まれる樹脂のガラス転移温度 (T_g) は 30°C 以下であり、好ましくは 20°C 以下、より好ましくは 15°C 以下、さらに好ましくは 10°C 以下である。前記樹脂の T_g を上記範囲に調整することにより、得られる捺染物の風合いに優れる。また、前記樹脂の T_g を上記範囲に調整しつつ、且つ前記樹脂の重量平均分子量を $10,000\sim700,000$ に調整することにより、転写印刷時の転写性並びに得られる捺染物の湿潤摩擦堅牢性に優れる。前記樹脂の T_g の下限は、例えば -50°C 以上、好ましくは -30°C 以上、より好ましくは -20°C 以上、さらに好ましくは -10°C 以上である。転写媒体をロール状に巻き取って保管する場合があり、この際、接着剤インクによるブロッキングが問題になる場合がある。前記樹脂の T_g の下限を上記範囲に調整することにより、このようなブロッキングを抑制することができる。

すなわち、前記樹脂の T_g は、 $-50\sim30^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $-30\sim20^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-20\sim15^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $-10\sim10^{\circ}\text{C}$ である。

[0015] 樹脂の T_g は、示差走査熱量分析(DSC)によって求めることができる。具体的には、例えば、示差走査熱量分析装置(NE TZSCH社製「DSC 3500」)を用いて、以下のようなステップで樹脂を加熱及び冷却してDSC曲線を作成し、2回目の昇温時におけるDSC曲線から求められる中

間点ガラス転移温度を、樹脂のガラス転移温度（ T_g ）とすればよい。

（ステップ1） $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で -50°C から 150°C まで昇温し、 150°C で5分間保持。

（ステップ2） $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で 150°C から -50°C まで降温し、 -50°C で5分間保持。

（ステップ3） $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で -50°C から 150°C まで昇温。

[0016] なお、樹脂がコアシェル構造をとる際などは、ガラス転移温度が複数観測される場合があるが、この場合、いずれか1つのガラス転移温度が上記範囲を満たしていればよく、全てのガラス転移温度が上記範囲を満たしていることが好ましい。

また、2種以上の樹脂を用いる場合、主成分である樹脂の T_g が上記範囲を満たしていることが好ましく、全ての樹脂のそれぞれの T_g がいずれも上記範囲内であることがより好ましい。なお、主成分である樹脂とは、接着剤インクに含まれる樹脂の合計100質量%中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上を占める樹脂を指す。

[0017] 本発明の接着剤インクに含まれる樹脂の重量平均分子量は10,000以上であり、好ましくは20,000以上であり、30,000以上又は50,000以上であってもよい。樹脂の重量平均分子量を上記範囲に調整することにより、印刷後に接着剤インクが流動することを抑制することができる。また、前記樹脂の重量平均分子量は700,000以下であり、好ましくは500,000以下、より好ましくは400,000以下であり、350,000以下又は300,000以下であってもよい。前記樹脂の重量平均分子量を上記範囲に調整しつつ、且つ前記樹脂の T_g を 30°C 以下に調整することにより、転写印刷時の転写性並びに得られる捺染物の湿潤摩擦堅牢性に優れる。

すなわち前記樹脂の重量平均分子量は、10,000～700,000であり、好ましくは20,000～500,000、より好ましくは20,0

00～400,000であり、30,000～350,000又は50,000～300,000であってもよい。

[0018] 前記樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC：gel permeation chromatography）を用いた標準ポリスチレン換算法によって算出することができる。具体的には、例えば、濃度が0.2質量％となるようにテトラヒドロフラン（THF）に溶解させた樹脂溶液をサンプルとし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（東ソー社製、品番：HLC-8320GPC、カラム：TSK-GEL SuperMulti poreHZ、溶離液：THF）を用いて作成されるチャートと、東ソー社製の標準ポリスチレンを用いて作成される校正曲線から重量平均分子量（ポリスチレン換算）を算出することができる。

[0019] 2種以上の樹脂を用いる場合、混合物としての樹脂の重量平均分子量が上記範囲を満たしていればよいが、全ての樹脂のそれぞれの重量平均分子量がいずれも上記範囲内であることが好ましい。

[0020] 本発明の接着剤インクに含まれる樹脂の種類は特に限定されず、例えば、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂、ウレタン系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂等が挙げられ、中でも、アクリル系樹脂及び／又はポリエステル系樹脂が好ましい。

特に、得られる接着剤インク層の黄変を抑制する観点からは、前記樹脂としてアクリル系樹脂を用いることが好ましい。接着剤インクは、転写媒体や捺染物の製造において後述の通り加熱下に置かれる場合があり、当該加熱により、得られる接着剤インク層が黄変することがある。このような黄変が抑制されていることが、得られる捺染物のデザイン性を高める上で求められる場合があるところ、前記樹脂としてアクリル系樹脂を用いることで、上記黄変を抑制できる。

[0021] 前記アクリル系樹脂は、（メタ）アクリル系モノマー由来の構造単位を含む樹脂である。アクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位の

合計 100 質量％に対する、（メタ）アクリル系モノマー由来の構造単位の含有量は、20 質量％以上が好ましく、より好ましくは 30 質量％以上、さらに好ましくは 40 質量％以上であり、70 又は 85 質量％以上であってもよく、また、100 質量％であってもよく、90 質量％以下であってもよい。すなわち前記含有量は、20～100 質量％が好ましく、より好ましくは 30～100 質量％、さらに好ましくは 40～100 質量％であり、70～100 質量％又は 85～90 質量％であってもよい。（メタ）アクリル系モノマー由来の構造単位の含有量を上記範囲に調整することにより、得られる捺染物の湿潤摩擦堅牢性がより向上し、また捺染物における接着剤インク層の黄変がより抑えられる傾向にある。

[0022] 前記（メタ）アクリル系モノマーとしては、単官能（メタ）アクリレート、多官能（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0023] 前記単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、

（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸の塩（以下、まとめて（メタ）アクリル酸（塩）という）；

鎖状アルキル（メタ）アクリレート（例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-オクチル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、*n*-ラウリル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート）、環状アルキル（メタ）アクリレート（例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート）などのアルキル（メタ）アクリレート；

トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレートなどのフ

ルオロアルキル（メタ）アクリレート；

フェニル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート等のアリール（メタ）アクリレート；

ベンジル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート、メチルベンジル（メタ）アクリレート、ナフチルメチル（メタ）アクリレートなどのアラルキル（メタ）アクリレート；

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；

グリシジル（メタ）アクリレート、 α -メチルグリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有（メタ）アクリレート；

メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシブチル（メタ）アクリレート、エトキシブチル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシ（メタ）アクリレートなどのアルコキシアルキル基含有（メタ）アクリレート；

γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルヒドロキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルヒドロキシシランなどのシリル基含有（メタ）アクリレート；

（メタ）アクリルオキシアルキルプロペナール、アセトニル（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートアセチルアセテート、ブタンジオール-1, 4-アクリレートアセチルアセテート、2-（アセトアセトキシ）エチル（メタ）アクリレートなどのカルボニル基含有（メタ）アクリレート；

（メタ）アクリロイルアジリジン、（メタ）アクリル酸2-アジリジニルエチルなどのアジリジニル基含有（メタ）アクリレート；

エチレングリコール（メタ）アクリレート、エチレングリコールメトキシ

(メタ) アクリレート、ジエチレングリコール (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールメトキシ (メタ) アクリレートなどの (ジ) エチレングリコール (メトキシ) (メタ) アクリレートなどのオキシ基含有 (メタ) アクリレート；

4 - (メタ) アクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (メタ) アクリロイルオキシ - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジンなどのピペリジン基含有 (メタ) アクリレート；等が挙げられ、1 種または 2 種以上を選択して用いることができる。

[0024] (メタ) アクリル酸の塩としては、(メタ) アクリル酸のアルカリ金属塩、(メタ) アクリル酸のアンモニウム塩等が挙げられる。

前記アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。

前記アンモニウム塩を構成するアンモニウムは、 NH_4^+ であってもよく、有機アンモニウムであってもよい。有機アンモニウムとしては、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムなどのテトラアルキルアンモニウム (好ましくはテトラ C_{1-10} アルキルアンモニウム)、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウムなどのトリアルキルアンモニウム (好ましくはトリ C_{1-10} アルキルアンモニウム)、モノエタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウムなどのヒドロキシアルキルアンモニウム (好ましくはモノ、ジ又はトリ (ヒドロキシ C_{1-10} アルキル) アンモニウム)、ジメチルモノエタノールアンモニウム等のジアルキルモノヒドロキシアルキルアンモニウム (好ましくはジ C_{1-10} アルキルモノ (ヒドロキシ C_{1-10} アルキル) アンモニウム) 等が挙げられる。

[0025] 中でも、前記単官能 (メタ) アクリレートとしては、(メタ) アクリル酸 (塩) 及び／又はアルキル (メタ) アクリレートを含むことが好ましく、少なくともアルキル (メタ) アクリレートを含むことがより好ましく、(メタ) アクリル酸 (塩) 及びアルキル (メタ) アクリレートを含むことがさらに好ましい。

- [0026] アルキル（メタ）アクリレート由来の構造単位 100 質量部に対する、（メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位の含有量は、0～3 質量部が好ましく、より好ましくは 0～1 質量部、さらに好ましくは 0～0.5 質量部、よりさらに好ましくは 0.1～0.5 質量部、特に好ましくは 0.3～0.5 質量部である。（メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位の含有量を上記範囲に調整することで、得られる捺染物の洗濯堅牢性が高められる傾向にある。
- [0027] アルキル（メタ）アクリレートとしては、アルキル基の炭素数が 1～18 のアルキル（メタ）アクリレート（以下、 C_{1-18} アルキル（メタ）アクリレートと表記）を含むことが好ましく、 C_{4-12} アルキル（メタ）アクリレートを含むことがより好ましい。また、上記アルキル（メタ）アクリレートとして、炭素数が異なる 2 種以上を併用することも好ましい形態である。たとえば、 C_{1-3} アルキル（メタ）アクリレートと C_{4-18} アルキル（メタ）アクリレートとを併用する形態、 C_{4-6} アルキル（メタ）アクリレートと C_{7-18} アルキル（メタ）アクリレートとを併用する形態、 C_{1-3} アルキル（メタ）アクリレートと C_{4-6} アルキル（メタ）アクリレートと C_{7-18} アルキル（メタ）アクリレートとを併用する形態などが挙げられる。
- [0028] アクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位の合計 100 質量%に対する、単官能（メタ）アクリレート由来の構造単位の含有量（好ましくは、（メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位及びアルキル（メタ）アクリレート由来の構造単位の合計含有量）は、20 質量%以上が好ましく、より好ましくは 30 質量%以上、さらに好ましくは 40 質量%以上であり、70 質量%以上又は 80 質量%以上であってもよく、また、100 質量%であってもよく、90 質量%以下であってもよい。すなわち前記含有量は、20～100 質量%が好ましく、より好ましくは 30～100 質量%、さらに好ましくは 40～100 質量%であり、70～100 質量%又は 80～90 質量%であってもよい。
- [0029] 前記多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性1，6－ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどの炭素数1～10の多価アルコールのジ（メタ）アクリレート；

エチレンオキシドの付加モル数が2～50のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシドの付加モル数が2～50のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの炭素数2～4のアルキレンオキシド基の付加モル数が2～50であるポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；

エトキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ（メタ）アクリレートなどの炭素数1～10の多価アルコールのトリ（メタ）アクリレート；

ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートなどの炭素数1～10の多価アルコールのテトラ（メタ）アクリレート；

ペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトール（モノヒドロキシ）ペンタ（メタ）アクリレートなどの炭素数1～10の多価アルコールのペンタ（メタ）アクリレート；

ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどの炭素数1～10

の多価アルコールのヘキサ（メタ）アクリレート；

ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、2-（2'-ビニルオキシエトキシエチル）（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有（メタ）アクリレート；

ウレタン（メタ）アクリレートなどの多官能（メタ）アクリレート；等が挙げられ、1種または2種以上を選択して用いることができる。

[0030] アクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位の合計100質量%に対する、多官能（メタ）アクリレート由来の構造単位の含有量は、10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。

[0031] 前記アクリル系樹脂は、酸基含有モノマーに由来する構造単位を有していることが好ましい。アクリル系樹脂が酸基含有モノマー由来の構造単位を含むことにより、アクリル系樹脂の安定性が良好になる。酸基含有モノマー由来の構造単位は、アクリル系樹脂中に、1種単独で含まれていてもよく、2種以上が含まれていてもよい。

[0032] 酸基含有モノマーは、分子中に少なくとも1個の酸基と少なくとも1個の重合性不飽和基を有するものであればよく、前記酸基としては、スルホ基、カルボキシ基、それらの塩などが挙げられ、カルボキシ基又はその塩が好ましい。酸基含有モノマーとしては、上述の（メタ）アクリル酸（塩）であってもよく、その他の酸基含有モノマーであってもよい。酸基含有モノマーとしては、具体的に、（メタ）アクリル酸、ケイ皮酸、およびクロトン酸等の不飽和モノカルボン酸又はその塩；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、およびシトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその塩；マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、イタコン酸モノブチルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノエステル又はその塩；無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸の無水物；2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。前記塩

は、アルカリ金属塩やアンモニウム塩等が挙げられ、該塩を構成するアルカリ金属原子やアンモニウムの具体例は、前述のものと同様である。なかでも、酸基含有モノマーとしては、不飽和モノカルボン酸及び／又はその塩が好ましく、（メタ）アクリル酸（塩）がより好ましい。

[0033] アクリル系樹脂が酸基含有モノマー由来の構造単位を含む場合、アクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位の合計 100 質量%に対する、酸基含有モノマー由来の構造単位の含有量（好ましくは（メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位の含有量）は、0.1 質量%以上が好ましく、より好ましくは 0.3 質量%以上、さらに好ましくは 0.5 質量%以上、よりさらに好ましくは 1.0 質量%以上であり、また、5 質量%以下が好ましく、より好ましくは 4 質量%以下、さらに好ましくは 3 質量%以下である。すなわち前記含有量は、0.1～5 質量%が好ましく、より好ましくは 0.3～4 質量%、さらに好ましくは 0.5～3 質量%、よりさらに好ましくは 1.0～3 質量%である。

なお、得られる捺染物の洗濯堅牢性を高める観点からは、アクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位の合計 100 質量%に対する、酸基含有モノマー由来の構造単位の含有量（好ましくは（メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位の含有量）は、0～3 質量%が好ましく、より好ましくは 0～1 質量%、さらに好ましくは 0～0.5 質量%、よりさらに好ましくは 0.1～0.5 質量%、特に好ましくは 0.3～0.5 質量%である。

[0034] 前記アクリル系樹脂は、さらにスチレン系モノマーに由来する構造単位を有していてもよい。アクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位の合計 100 質量%に対する、（メタ）アクリル系モノマー由来の構造単位及びスチレン系モノマー由来の構造単位の合計含有量（好ましくは、（メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位、アルキル（メタ）アクリレート由来の構造単位、及びスチレン系モノマー由来の構造の合計含有量）は、50 質量%以上が好ましく、80 質量%以上がより好ましく、95 質量%以上がさらに好ましく、100 質量%であってもよい。

[0035] 前記スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*tert*-メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、2-スチリルエチルトリメトキシシラン、ジビニルベンゼン等が挙げられ、1種または2種以上を選択して用いることができる。スチレン系モノマーは、前述したスチレン系モノマーを構成するベンゼン環に、メチル基、*tert*-ブチル基などのアルキル基、ニトロ基、ニトリル基、アルコキシル基、アシル基、スルホン基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子などの官能基が存在していてもよい。スチレン系モノマーのなかでは、耐水性を高める観点から、スチレンが好ましい。

[0036] アクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位の合計100質量%に対する、スチレン系モノマー由来の構造単位の含有量は、例えば10質量%以上であってもよく、30質量%以上であってもよく、また好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、さらに好ましくは60質量%以下である。すなわち、前記含有量は、0~80質量%が好ましく、10~70質量%、30~60質量%であってもよい。

[0037] 特に、前記アクリル系樹脂は、スチレン系モノマー及び／又は C_{1-3} 鎖状アルキルメタクリレート由来の構造単位と、 C_{4-12} 鎖状アルキルアクリレート由来の構造単位とを含むことが好ましく、 C_{1-3} 鎖状アルキルメタクリレート由来の構造単位と、 C_{4-12} 鎖状アルキルアクリレート由来の構造単位とを含むことがより好ましい。これらの構造単位に加え、さらに酸基含有モノマー（好ましくは、（メタ）アクリル酸（塩））由来の構造単位を含むことがさらに好ましい。

アクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位100質量%に対する、スチレン系モノマー、 C_{1-3} 鎖状アルキルメタクリレート、 C_{4-12} 鎖状アルキルアクリレート、及び酸基含有モノマー由来の構造単位の合計含有量は、60質量%以上が好ましく、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上であり、100質量%であってもよい。

アクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位の合計100質

量％に対する、 C_{4-12} 鎖状アルキルアクリレート由来の構造単位の含有量は、目的とする T_g に応じて適宜調整すればよいが、20～90質量％が好ましく、30～75質量％がより好ましく、40～60質量％がさらに好ましい。

スチレン系モノマー及び C_{1-3} 鎖状アルキルメタクリレート由来の構造単位の合計含有量は、 C_{4-12} 鎖状アルキルアクリレート由来の構造単位100質量部に対し、20～200質量部が好ましく、より好ましくは50～150質量部、さらに好ましくは80～120質量部である。

酸基含有モノマー由来の構造単位の含有量は、スチレン系モノマー、 C_{1-3} 鎖状アルキルメタクリレート、及び C_{4-12} 鎖状アルキルアクリレート由来の構造単位の合計100質量部に対し、0～3質量部が好ましく、より好ましくは0.1～1質量部、さらに好ましくは0.3～0.5質量部である。

[0038] 前記アクリル系樹脂は、さらに（メタ）アクリル系モノマー、酸基含有モノマー及びスチレン系モノマー以外のモノマー（以下、他のモノマーという場合がある）に由来する構造単位を1種又は2種以上有していてもよい。

[0039] 前記他のモノマーとしては、分子中に少なくとも1個の重合性不飽和基を有するものであれば特に限定されないが、たとえば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリンなどの付加重合性オキサゾリン；酢酸ビニル、塩化ビニル、安息香酸ビニル等のビニル系モノマー；アクリロニトリル；（メタ）アクリルアミド、N-モノメチル（メタ）アクリルアミド、N-モノエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド系モノマー；エチレン、プロピレン等のオレフィン系モノマー；等が挙げられる。

[0040] 上記アクリル系樹脂は、従来公知の重合方法にて製造でき、例えば、溶液

重合法、バルク重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が挙げられる。中でも乳化重合法が好ましい。すなわち、上記アクリル系樹脂は、前述のモノマー成分（（メタ）アクリル系モノマー、並びに必要に応じてスチレン系モノマー、酸基含有モノマー及び他のモノマー）を、乳化剤及び重合開始剤の存在下で水系溶剤中で、乳化重合する方法が好ましく挙げられる。なお、本明細書において、「モノマー成分」とは、後述する反応性乳化剤以外の、分子中に少なくとも1個の重合性不飽和基を有する化合物を指す。乳化重合を行う際の具体的手段および条件については、従来公知の乳化重合方法における手段および技術を適宜選択し採用することができる。

[0041] 上記乳化重合を行う際に用いる乳化剤としては、限定はされないが、ノニオン性乳化剤、アニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、両性乳化剤、高分子乳化剤等が挙げられ、従来公知の乳化剤を用いることができる。これらの乳化剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。上記乳化剤の中でも、ノニオン性乳化剤及び／又はアニオン性乳化剤が好ましい。また、分子中に重合性基を含む乳化剤（以下、反応性乳化剤という場合がある）も好ましい。上記乳化剤の中でも、重合性基を含むノニオン性乳化剤または重合性基を含むアニオン性乳化剤が特に好ましい。上記乳化重合を行う際に用いる乳化剤100質量%中、反応性乳化剤の量は特に限定されないが、例えば10～80質量%であり、好ましくは30～60質量%である。

[0042] アニオン性乳化剤としては、例えば、アンモニウムドデシルサルフェート、ナトリウムドデシルサルフェートなどのアルキルサルフェート塩；アンモニウムドデシルスルホネート、ナトリウムドデシルスルホネート、ナトリウムアルキルジフェニルエーテルジスルホネートなどのアルキルスルホネート塩；アンモニウムドデシルベンゼンスルホネート、ナトリウムドデシルナフタレンスルホネートなどのアルキルアリールスルホネート塩；ポリオキシエチレンアルキルスルホネート塩；ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルサルフェート塩；ジアルキルスルホコハク酸塩；アリールスルホン酸－ホルマリン縮合物；

アンモニウムラウレート、ナトリウムステアレートなどの脂肪酸塩；ビス（ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル）メタクリレートスルホネート塩、プロペニルアルキルスルホコハク酸エステル塩、（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンスルホネート塩、（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンホスフォネート塩、アリルオキシメチルアルキルオキシポリオキシエチレンのスルホネート塩などのアリル基を有する硫酸エステルまたはその塩；アリルオキシメチルアルコキシエチルポリオキシエチレンの硫酸エステル塩；ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム塩；などが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0043] ノニオン性乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールとの縮合物、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、エチレンオキサイドと脂肪族アミンとの縮合生成物、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテルなどが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0044] 高分子乳化剤としては、例えば、ポリアクリル酸ナトリウムなどのポリ（メタ）アクリル酸塩；ポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；ポリヒドロキシエチルアクリレートなどのポリヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；これらの重合体を構成する単量体のうちの1種類以上を共重成分とする共重合体などが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0045] 本明細書において、反応性乳化剤とは、重合性不飽和基と親水性基と疎水性基とを有する化合物を指し、重合性不飽和基は1つ又は2つ以上であってもよい。

重合性不飽和基としては、例えばエチレン性不飽和二重結合を有する基が挙げられ、具体的に、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基、スチリル基などが挙げられる。

親水性基としては、乳化剤（界面活性剤）として公知の基が挙げられ、例えば、スルホン酸基、リン酸基、硫酸エステル残基、リン酸エステル残基などのアニオン性基；ポリエーテル基、エステル基などのノニオン性基；が好ましい。

疎水性基としても乳化剤（界面活性剤）として公知の基が挙げられ、例えば、アルキル基（特に炭素数が8～40程度のアルキル基）、アリール基含有炭化水素基（特に、フェニル基を有する炭素数12～40程度の炭化水素基）、多環フェニル基が好ましい。

[0046] 反応性乳化剤としては、例えば、

プロペニルアルキルスルホコハク酸エステル塩、（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンスルホネート塩、（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンホスフォネート塩（例えば、三洋化成工業（株）製、商品名：エレミノールRS-30など）、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテルスルホネート塩（例えば、第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンHS-10など）、アリルオキシメチルアルキルオキシポリオキシエチレンのスルホネート塩（例えば、第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンKH-10など）、ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム（例えば、第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンAR-10など）、アリルオキシメチルノニルフェノキシエチルヒドロキシポリオキシエチレンのスルホネート塩（例えば、（株）ADEKA製、商品名：アデカリアソープSE-10など）、アリルオキシメチルアルコキシエチルヒドロキシポリオキシエチレン硫酸エステル塩（例えば、（株）ADEKA製、商品名：アデカリアソープSR-10、SR-30など）、ビス（ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル）メタクリレート化スルホネート塩（例えば、日本乳化剤（株）製、商品名：アントックスMS-60など）等の重合性基を有するアニオン性乳化剤；

ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル（例えば、第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンAN-10など）、アリルオキシ

メチルアルコキシエチルヒドロキシポリオキシエチレン（例えば、（株）A D E K A 製、商品名：アデカリアソープ E R - 2 0 など）、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル（例えば、第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロン R N - 2 0 など）、アリルオキシメチルノニルフェノキシエチルヒドロキシポリオキシエチレン（例えば、（株）A D E K A 製、商品名：アデカリアソープ N E - 1 0 など）等の重合性基を有するノニオン性乳化剤；などが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0047] 乳化剤の使用量は、限定はされないが、例えば、モノマー成分 1 0 0 質量部に対し、0. 1 ~ 1 0 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0. 5 ~ 7 質量部、さらに好ましくは 1. 0 ~ 5 質量部である。なお、必要に応じ保護コロイド類を単独または乳化剤と共に使用することもできる。

乳化剤として反応性乳化剤を用いる場合、該反応性乳化剤が有する重合性基が重合時に反応することで、得られる樹脂が反応性乳化剤由来の構造単位を有することになる。前記重合体における反応性乳化剤由来の構造単位の含有量は、前述のモノマー成分由来の構造単位 1 0 0 質量部に対して、0. 1 ~ 8 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0. 5 ~ 5 質量部、さらに好ましくは 1. 0 ~ 3 質量部である。

[0048] 上記乳化重合を行う際に用いる重合開始剤としては、限定はされないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2-アゾビス（2-ジアミノプロパン）ハイドロクロライド、4, 4-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）などのアゾ系重合開始剤；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；過酸化水素、ベンゾイルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、過酸化アンモニウムなどの過酸化物系重合開始剤などが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2 種

類以上を併用してもよい。

[0049] 上記乳化重合を行う際に用いる重合開始剤の使用量は、モノマー成分100質量部に対して、0.01～3質量部であることが好ましく、より好ましくは0.05～2質量部、さらに好ましくは0.1～1質量部である。なお、さらに重合速度を増大させたり反応温度を低下させたりする必要があるれば、可溶性亜硫酸塩（例えば、亜硫酸水素ナトリウム）やアスコルビン酸等の還元剤あるいは硫酸第1鉄等の水中で重金属イオンを発生する金属化合物を、上記重合開始剤と組合せてレドックス系の開始剤とすることもできる。

[0050] また、得られる樹脂の重量平均分子量を調整するために、連鎖移動剤の存在下で重合反応を行ってもよい。連鎖移動剤としては、例えば、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、tert-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトエタノール、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンダイマーなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの連鎖移動剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。連鎖移動剤の使用量は、目的とする重量平均分子量に応じて適宜調整すればよいが、モノマー成分100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、0.1～3質量部であることがより好ましい。

[0051] 上記乳化重合を行う際の反応温度や反応時間は、目的とする樹脂の重量平均分子量や、モノマー成分の配合割合、および、重合開始剤の種類等を考慮し、適宜設定できるが、反応温度は例えば0～100℃であり、好ましくは50～95℃、より好ましくは60～90℃であり、また反応時間は例えば0.5～30時間、好ましくは1～20時間、より好ましくは3～10時間である。反応圧力も特に限定されるものではなく、常圧（大気圧）、減圧、加圧のいずれであってもよい。なお、重合反応は、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下で行うことが望ましい。

[0052] 上記乳化重合を行う際の水系溶剤としては、水をはじめ、水と水溶性有機

溶剤の混合溶剤が挙げられる。水溶性有機溶剤とは、常温常圧下で水に対して0.01質量%以上の濃度で溶解する有機溶剤をいう。本明細書において常温とは25℃、常圧とは1気圧を意味する。水系溶剤における水の含有量は10～100質量%であることが好ましく、より好ましくは25質量%以上であり、さらに好ましくは60質量%以上であり、特に好ましくは90質量%以上である。

[0053] 水溶性有機溶剤としては、例えば、

メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールなどの低級アルコール（好ましくはC₁₋₄アルコール）；

プロピレングリコール、1,3プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の2価アルコール（好ましくはグリコール）；

グリセリン等の3価アルコール；

モノエチレングリコールモノメチルエーテル、モノエチレングリコールモノエチルエーテル、モノエチレングリコールモノプロピルエーテル、モノエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、モノエチレングリコールモノブチルエーテル、モノエチレングリコールモノイソブチルエーテル等のモノエチレングリコールのエーテル（好ましくは、モノエチレングリコールのモノアルキルエーテル）；

モノプロピレングリコールモノメチルエーテル、モノプロピレングリコールモノエチルエーテル、モノプロピレングリコールモノプロピルエーテル、モノプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、モノプロピレングリコールモノブチルエーテル、モノプロピレングリコールモノイソブチルエーテル等のモノプロピレングリコールのエーテル（好ましくは、モノプロピレングリコールのモノアルキルエーテル）；

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プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジ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イソブチルエーテル等のジエチレングリコールのエーテル（好ましくは、ジエチレングリコールのモノアルキルエーテル）；

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エチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソブチルエーテル等のジプロピレングリコールのエーテル（好ましくは、ジプロピレングリコールのモノアルキルエーテル）；

ポリエチレングリコール（EO付加モル数＝2～10、好ましくは2～4）のモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール（EO付加モル数＝2～10、好ましくは2～4）のモノエチルエーテル、ポリエチレングリコール（EO付加モル数＝2～10、好ましくは2～4）のモノプロピルエーテル、ポリエチレングリコール（EO付加モル数＝2～10、好ましくは2～4）のモノイソプロピルエーテル、ポリエチレングリコール（EO付加モル数＝2～10、好ましくは2～4）のモノブチルエーテル、ポリエチレングリコール（EO付加モル数＝2～10、好ましくは2～4）のモノイソブチルエーテル等のポリエチレングリコールのエーテル（好ましくは、ポリエチレングリコールのモノアルキルエーテル）；

ポリプロピレングリコール（PO付加モル数＝2～10、好ましくは2～4）のモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール（PO付加モル数＝2～10、好ましくは2～4）のモノエチルエーテル、ポリプロピレングリコール（PO付加モル数＝2～10、好ましくは2～4）のモノプロピルエーテル、ポリプロピレングリコール（PO付加モル数＝2～10、好ましくは2～4）のモノイソプロピルエーテル、ポリプロピレングリコール（PO付加モル数＝2～10、好ましくは2～4）のモノブチルエーテル、ポリブ

ロピレングリコール（PO付加モル数＝2～10、好ましくは2～4）のモノイソブチルエーテル等のポリプロピレングリコールのエーテル（好ましくはポリプロピレングリコールのモノアルキルエーテル）；

2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等の複素環類；

アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；等が挙げられる。

[0054] これらの中でも、プロピレングリコール、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、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジ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イソブチルエーテル、ポリエチレングリコール（EO付加モル数＝2～4）のモノブチルエーテル、2-ピロリドンが好ましい。これらの水溶性有機溶剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0055] 上記乳化重合を行う際の水系溶剤の使用量は、限定はされないが、モノマー成分100質量部に対して、20～300質量部であることが好ましく、より好ましくは30～200質量部、さらに好ましくは40～150質量部である。

[0056] 上記乳化重合における具体的な重合方法としては、例えば、モノマー滴下重合法、プレエマルション滴下重合法、シード重合法および多段重合法等を挙げることができる。

[0057] 上記乳化重合における反応系内には、必要により、例えば、pH緩衝剤、キレート剤などの添加剤を適量で添加してもよい。添加剤の量は、その種類によって異なるので一概には決定することができないが、通常、モノマー成分100質量部に対し、好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.1～3質量部である。

[0058] このような乳化重合法では、アクリル系樹脂がエマルション粒子として、水系溶剤中に分散したエマルションが得られる。

[0059] 前記ポリエステル系樹脂は、主鎖にエステル結合を有する重合体であれば特に限定されないが、芳香族ジカルボン酸とジオール化合物との縮重合物が好ましい。

- [0060] 前記芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などが挙げられる。
- [0061] 前記ジオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール；ポリオキシプロピレン-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族アルコール；水素添加ビスフェノールA又はそのアルキレン(炭素数2~4)オキサイド(平均付加モル数1~16)付加物；などが挙げられる。
- [0062] 前記ポリエステル系樹脂は、流動性向上の目的から、脂肪族多塩基酸を添加することもできる。前記脂肪族多塩基酸としては、例えば、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸又はその無水物；フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸又はその無水物；1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等の3官能以上の脂肪族カルボン酸；などが挙げられる。
- [0063] 前記ポリエステル系樹脂としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。前記市販品としては、例えば、MD1335、MD1480等のバイロナルシリーズ(東洋紡株式会社製)、KT-0507、KT-8904、KT-8701、KT-9204等のエリーテルシリーズ(ユニチカ株式会社製)などが挙げられる。
- [0064] 接着剤インクに含まれる樹脂100質量%中、アクリル系樹脂及びポリエステル系樹脂の合計含有量は、50質量%以上が好ましく、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%であってもよい。

また、接着剤インク層の黄変を抑制する観点からは、接着剤インクに含ま

れる樹脂100質量%中、アクリル系樹脂の含有量は、65質量%以上が好ましく、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、特に好ましくは100質量%である。

[0065] 本発明において、接着剤インクに前記樹脂を含ませる際、エマルジョンとして添加することが好ましく、すなわち本発明の接着剤インクにおいて、前記樹脂はエマルジョン粒子として含まれることが好ましい。

[0066] 前記エマルジョン粒子を構成する樹脂の組成や物性等の好ましい態様は、前記と同様である。

[0067] 前記エマルジョン粒子の形状は特に限定されないが、通常は球状である。形状は透過型電子顕微鏡または走査型電子顕微鏡により測定することができる。また前記エマルジョン粒子は単層構造であってもよく、多層構造（例えば、コアシェル構造）であってもよい。

[0068] 前記エマルジョン粒子の平均粒子径（体積基準）は、50nm以上が好ましく、より好ましくは80nm以上、さらに好ましくは100nm以上であり、また500nm以下が好ましく、より好ましくは350nm以下、さらに好ましくは300nm以下である。すなわち、前記エマルジョン粒子の平均粒子径（体積基準）は、50～500nmが好ましく、より好ましくは80～350nm、さらに好ましくは100～300nmである。エマルジョン粒子の平均粒子径を上記範囲に調整することにより、接着剤インクの粘度を適正な範囲に保ちながら、エマルジョン粒子を高濃度に配合し易くなる。なお、エマルジョン粒子の平均粒子径は、後述の実施例で示されるような、動的光散乱法により測定されるキュムラント平均粒子径を採用すればよい。

[0069] 本発明の接着剤インクにおける、樹脂（好ましくはエマルジョン粒子）の含有率は、例えば10質量%以上、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上であり、また例えば35質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。すなわち、本発明の接着剤インクにおける、樹脂（好ましくはエマルジョン粒子）の含有率は、例えば10～35質量%、好ましくは15～30質量%、より好ましくは20～

25質量%である。樹脂の含有率を上記範囲に調整することにより、接着剤インクの粘度を適正な範囲に保ちながら、本発明の効果をより高めることができる。

[0070] <溶剤>

本発明の接着剤インクは、水及び水溶性有機溶剤を含む。これら溶剤は、接着剤インクの粘度を調整する希釈剤として作用する。接着剤インクにおける水及び水溶性有機溶剤の合計含有量は、所望する接着剤インクの粘度に応じて設定すればよく、特に限定されないが、例えば40～90質量%であり、好ましくは50～88質量%、より好ましくは55～85質量%である。

[0071] 前記水溶性有機溶剤としては、乳化重合の際に用いられる水溶性有機溶剤として説明した溶剤と同様のものが挙げられる。接着剤インクが水溶性有機溶剤を含むことにより、保湿性や樹脂との相溶性を高めることができる。水溶性有機溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。前記水溶性有機溶剤の含有量は、接着剤インクに含まれる水100質量部に対し、10～55質量部が好ましく、15～45質量部がより好ましい。

[0072] 特に、保湿性をより高める観点からは、沸点が150℃以上である水溶性有機溶剤が好ましく、沸点が180℃以上である水溶性有機溶剤がより好ましく、沸点が200℃以上である水溶性有機溶剤がさらに好ましい。沸点が150℃以上である水溶性有機溶剤としては、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。保湿性をより高める前記水溶性有機溶剤の含有量は、接着剤インクに含まれる水100質量部に対し、10～50質量部が好ましく、15～40質量部がより好ましい。

また、樹脂との相溶性をより高める観点からは、疎水基（例えばアルキル基）と水酸基とを有する水溶性有機溶剤が好ましく、ジエチレングリコールのモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールのモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコール（EO付加モル数＝2～10）のモノアルキルエ

ーテル、及びポリプロピレングリコール（PO付加モル数＝2～10）のモノアルキルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、中でも、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジ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イソブチルエーテル、ポリエチレングリコール（EO付加モル数＝2～4）のモノブチルエーテル（特に、トリエチレングリコールモノブチルエーテル）、及びポリプロピレングリコール（PO付加モル数＝2～10、好ましくは2～4）のモノメチルエーテル（特に、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル）、からなる群から選択される少なくとも1種がさらに好ましい。相溶性をより高める前記水溶性有機溶剤の含有量は、接着剤インクに含まれる水100質量部に対し、1～15質量部が好ましく、2～8質量部がより好ましい。

[0073] 本発明の接着剤インクにおける、前記樹脂、水及び水溶性有機溶剤の合計含有率は、特に限定されないが、例えば70質量%以上、好ましくは85質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上であり、また100質量%であってもよく、99.5質量%以下であってもよい。

[0074] <架橋剤>

本発明の接着剤インクは、さらに架橋剤を含有していてもよい。架橋剤を用いることにより、本発明の接着剤インクに含まれる成分、たとえば樹脂等との相互作用により、あるいは化学反応により、架橋構造を形成し、強靱な塗膜を形成できるためと考えられるが、得られる捺染物の湿潤摩擦堅牢性や洗濯堅牢性（以下、まとめて堅牢性という場合がある）がより向上するものと推定される。

[0075] 当該架橋剤としては、例えば、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、メラミン化合物、金属キレート化合物、アジリジン化合物、メルカプト化合物、オキサゾリン化合物等が挙げられ、好ましくはオキサゾリン化合物である。架橋剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0076] 上記架橋剤としてのオキサゾリン化合物は、オキサゾリン基を分子中に2

個以上有する化合物を意味する。上記オキサゾリン化合物としては、例えば、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-メチレン-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレン-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-トリメチレン-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレン-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレン-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレン-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレン-ビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレン-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレン-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレン-ビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、ビス(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィド、ビス(2-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィド、オキサゾリン基含有ポリマーなどが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0077] 上記オキサゾリン化合物のなかでは、架橋性能に優れる観点から、水溶性のオキサゾリン化合物が好ましく、また、オキサゾリン基含有ポリマーが好ましい。上記オキサゾリン基含有ポリマーは、従来公知の製造方法で製造することができる。たとえば、付加重合性オキサゾリンの1種または2種以上、或いは付加重合性オキサゾリンと付加重合性オキサゾリンと共重合可能な単量体を含む単量体成分を重合させる方法が挙げられる。共重合可能な単量体としては、オキサゾリン基と反応する官能基をもたず、付加重合性オキサゾリンと共重合可能な単量体が好ましい。たとえば、上記モノマー成分においてオキサゾリン基と反応する官能基をもたない単量体を挙げるができる。たとえば、アルキル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル系モノマー；スチレン、 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン系モノマー；酢酸ビニル、塩化ビニル、安息香酸ビニル等のビニル系モノマー；アクリロニトリル；アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系モノマー；エチレン、プロピレン等のオレフィン系モノマー等が挙げられる。

[0078] 上記付加重合性オキサゾリンとしては、例えば、2-ビニル-2-オキサ

ゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリンなどの分子内に重合性不飽和基とオキサゾリン基を有する化合物が挙げられる。

[0079] オキサゾリン基含有ポリマーの中でも水溶性のオキサゾリン基含有ポリマーが好ましく、上記オキサゾリン基含有ポリマーの製造方法と同様の方法により製造することができる。上記水溶性のオキサゾリン基含有ポリマーとしては、たとえば、アクリル系樹脂等を主鎖とし、側鎖にオキサゾリン基を含有するポリマーが挙げられる。

[0080] オキサゾリン基含有ポリマーとしては市販品を用いることもできる。例えば、(株)日本触媒製、商品名：エポクロスWS-500、エポクロスWS-700等の水溶性タイプのポリマー、エポクロスK-2010、エポクロスK-2020、エポクロスK-2030等のエマルジョンタイプのポリマーが挙げられる。これらのなかでは、水溶性ポリマーである、(株)日本触媒製、商品名：エポクロスWS-500、エポクロスWS-700が好ましい。

[0081] 前記架橋剤（好ましくは、オキサゾリン化合物）の含有量は、特に限定されるものではないが、前記樹脂100質量部に対し、例えば0～10質量部であり、0.05～10質量部であることが好ましく、0.1～8質量部であることがより好ましく、0.2～5質量部であることがさらに好ましい。

[0082] <界面活性剤>

本発明の接着剤インクは、さらに界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤を用いることにより、インクジェット吐出に適した表面張力に調整することが可能となる。

[0083] 上記界面活性剤としては、たとえば、アセチレングリコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等を用いることが好ましい。

。

前記アセチレングリコール系界面活性剤としては商業的に入手可能な製品を用いてもよく、具体的には、サーフィノールシリーズ（E v o n i k 社製）、オルフィンシリーズ（日信化学工業社製）、アセチレノールシリーズ（川研ファインケミカル社製）等が挙げられる。

前記シリコーン系界面活性剤としては、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤が好適に用いられる。シリコーン系界面活性剤としては商業的に入手可能な製品を用いてもよく、具体的には、シルフェイスシリーズ（日信化学工業社製）、K F シリーズ（日信化学工業社製）、B Y K - 3 4 5、3 4 7、3 4 8、3 4 9、3 4 5 0、3 4 5 1、3 4 5 5、3 4 8 0（以上、B Y K 社製）等が挙げられる。

前記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、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。フッ素系界面活性剤としては商業的に入手可能な製品を用いてもよく、具体的には、サーフロンシリーズ（A G C セイケミカル社製）、メガファック F シリーズ（D I C 社製）等が挙げられる。

これら界面活性剤は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0084] 前記界面活性剤としては、アセチレングリコール系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤が好ましく、シリコーン系界面活性剤がより好ましく、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤がさらに好ましい。

[0085] 前記界面活性剤の含有量（2 種以上の界面活性剤を用いる場合はそれらの合計含有量）は、特に限定されるものではないが、吐出安定性の観点から、本発明の接着剤インク 1 0 0 質量%に対し、0. 1 ~ 4 質量%が好ましく、より好ましくは 0. 5 ~ 3 質量%、さらに好ましくは 1 ~ 2. 5 質量%、特

に好ましくは1～2質量%である。また、前記含有量は、0.01～2質量%であってもよく、0.1～1質量%であってもよい。

[0086] なお、上記界面活性剤を2種以上用いることは、インクジェット吐出に適した表面張力に調整することがより容易となる点で好ましい。

界面活性剤を2種以上用いる場合、各々の界面活性剤の含有量は、本発明の接着剤インク100質量%に対し、0.05～2.5質量%が好ましく、より好ましくは0.2～2.0質量%、さらに好ましくは0.4～1.5質量%である。

[0087] 特に、シリコーン系界面活性剤とアセチレングリコール系界面活性剤とを併用することが好ましく、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤とアセチレングリコール系界面活性剤とを併用することがより好ましい。これらを併用することで、接着剤インクの吐出安定性が高められる。

[0088] シリコーン系界面活性剤とアセチレングリコール系界面活性剤とを併用する場合、その質量比（シリコーン系界面活性剤／アセチレングリコール系界面活性剤）は、0.1～20が好ましく、より好ましくは0.2～10、さらに好ましくは0.5～4.5、特に好ましくは0.7～3.0、最も好ましくは1.0～2.0である。特に、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤とアセチレングリコール系界面活性剤との質量比（ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤／アセチレングリコール系界面活性剤）を上記範囲に調整することが好ましい。

[0089] <色材>

本発明の接着剤インクは、さらに染料や顔料等の色材を含有していてもよい。接着剤インクが色材を有することで、接着剤インクが後述する着色インクの機能を兼ねることがでる。具体的には、接着剤インクのみで目的の画像や文字などのパターンの形成が可能となったり、着色インク層から形成されるパターンの背景となる白地層などの形成が可能となったりするため、着色インクの印刷の回数を減らしたり、着色インクの印刷工程そのものを省略したりできる。なお、得られる捺染物の堅牢性を特に優れたものとする観点か

らは、本発明の接着剤インクは、色材を含有しないことが好ましい。

[0090] 前記色材としては、堅牢性の観点から、顔料であることが好ましい。接着剤インクに含まれる顔料としては、後述する着色インクに含まれる顔料として例示したものが挙げられ、その好ましい態様も同様である。

[0091] 顔料の含有量は、本発明の接着剤インク100質量%中、例えば0～15質量%以上である。特に、転写後の発色性やデザイン性を高める観点からは、前記含有量は1質量%以上が好ましく、1.5質量%以上がより好ましく、2質量%以上であってもよい。また、ホットメルト性や堅牢性を高める観点からは、前記含有量は10質量%以下が好ましく、7質量%以下がより好ましく、5質量%以下または3質量%以下であってもよい。すなわち、顔料の含有量は、本発明の接着剤インク100質量%中、1～10質量%が好ましく、より好ましくは1.5～7質量%であり、2～5質量%又は2～3質量%であってもよい。

前記顔料が白色顔料である場合、白色顔料の含有量は、発色性やデザイン性とホットメルト性や堅牢性の両立の観点から、本発明の接着剤インク100質量%中、1～10質量%が好ましく、より好ましくは1.5～7質量%である。

また、前記顔料が着色顔料である場合、着色顔料の含有量は、発色性やデザイン性とホットメルト性や堅牢性の両立の観点から、本発明の接着剤インク100質量%中、1～5質量%が好ましく、より好ましくは1.5～3質量%である。

[0092] <その他の成分>

本発明の接着剤インクには、本発明の目的が阻害されない範囲内で、上述した成分以外の他の成分が含まれていてもよい。例えば、分散剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、増粘剤、湿潤剤、可塑剤、安定剤、消泡剤、酸化防止剤、架橋促進剤、PH調整剤、防腐剤、連鎖移動剤、キレート剤などの添加剤が適量で含まれていてもよい。

[0093] 上記その他の成分を添加する場合、その含有量は、特に限定されるもので

はないが、本発明の接着剤インク 100 質量%に対し、2 質量%以下が好ましく、1 質量%以下がより好ましい。また添加効果を発揮するためには 0.01 質量%以上が好ましく、0.05 質量%以上がより好ましい。

[0094] <接着剤インクの製造方法>

本発明の接着剤インクの製造方法は、特に限定されないが、たとえば、樹脂（好ましくは後述するエマルション）、水、水溶性有機溶剤、及び必要に応じて用いられる架橋剤、界面活性剤、色材、その他成分を混合することにより製造することができる。

[0095] 上述の通り、本発明の接着剤インクにおいて、樹脂はエマルションの形態で添加されることが好ましい。

[0096] 前記エマルションにおけるエマルション粒子の含有割合は、ハンドリング性の観点から、10～80 質量%が好ましく、より好ましくは 20～70 質量%、さらに好ましくは 25～65 質量%である。なお、エマルション粒子の含有割合は、エマルションの不揮発分量（固形分量）として求めることができ、すなわち、エマルションの固形分量を上記範囲に調整することが好ましい。なお本明細書において、不揮発分（固形分）とは、溶剤を除いた成分を指す。

[0097] エマルション粒子の分散媒体である溶剤は、水又は水と水溶性有機溶剤の混合溶剤であることが好ましい。前記水溶性有機溶剤としては、前記に説明した水溶性有機溶剤と同様のものが挙げられる、エマルション粒子の分散媒体である溶剤は、例えば樹脂を製造する際に用いた溶剤由来であってもよく、製造した樹脂若しくは市販の樹脂に別途添加した溶剤由来であってもよい。また、市販のエマルションを用いることもできる。

[0098] 樹脂（好ましくはエマルション）、水、水溶性有機溶剤、及び必要に応じて用いられる架橋剤、界面活性剤、色材、その他成分を混合するにあたり、上記架橋剤、界面活性剤、色材、及びその他添加剤は、該成分をそのまま用いてもよいし、溶剤等で希釈又は分散した溶液として添加してもよい。

特に色材として顔料を用いる際には、顔料、分散剤、及び溶剤を混合し、

ビーズミル等で分散処理を行うことにより、顔料が溶剤に分散されてなる顔料分散液を予め調整し、これをその他成分と混合することが好ましい。接着剤インクの製造に用いられる顔料分散液としては、後述の着色インクの製造に用いられる顔料分散液と同様のものが挙げられ、その好ましい態様も同様である。

[0099] 上記の各成分を混合する方法や順番は特に限定されない。混合後は遠心分離やフィルター濾過等を必要に応じて行うことができる。

[0100] 本発明の接着剤インクは、上述の通り、布帛への転写印刷に用いられるインクジェット用接着剤インクである。すなわち、本発明の接着剤インクを、布帛への転写印刷に用いる転写媒体をインクジェット法で製造するための接着剤インクとして用いる方法も本発明に包含される。

前記方法に用いられる接着剤インクは、上述の通りであり、その好ましい態様も同様である。

また前記転写媒体の好ましい態様は、後述する転写媒体の欄に記載する。

[0101] 2. インクセット

上述の接着剤インクと、顔料及び樹脂を含有する着色インクとを含むインクセットも本発明に包含される。

[0102] 本発明のインクセットを構成する接着剤インクは、前述の通りであり、好ましい態様も同様である。

[0103] 本発明のインクセットを構成する着色インクの色相は特に限定されず、黒色、白色及び有彩色から選択すればよい。有彩色には、減法混色の3原色であるマゼンタ、イエロー及びシアンの他、ライトシアン、ダークイエロー、ライトマゼンタ、ライトブラック等の濃さが異なる色が含まれる。更に、レッド、ブルー、オレンジ、グリーン、バイオレットから選ばれる1種以上の色相であってもよい。本明細書においては、白色の色相を示す顔料を白色顔料、白色以外の色相（有彩色や黒色）を示す顔料を着色顔料という場合がある。

[0104] 着色インクの色相は、顔料によってコントロールできる。着色インクに含

まれる顔料は、特に限定されないが、通常のインクジェット捺染用着色インクに用いられる顔料を使用できる。前記顔料としては、有機顔料および無機顔料が挙げられ、これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。また、必要に応じて、それらと体質顔料を併用することもできる。

[0105] 有機顔料としては、例えば、ベンジジン、ハンザイエローなどのアゾ顔料、ジアゾ顔料、アゾメチン顔料、メチン顔料、アントラキノン顔料、フタロシアニンブルーなどのフタロシアニン顔料、ペリノン顔料、ペリレン顔料、ジケトピロロピロール顔料、チオインジゴ顔料、イミノイソインドリン顔料、イミノイソインドリノンなどのイソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、キナクリドンレッドやキナクリドンバイオレットなどのキナクリドン顔料、フラバントロン顔料、インダントロン顔料、アントラピリミジン顔料、カルバゾール顔料、モノアリーライドイエロー、ジアリーライドイエロー、ベンゾイミダゾロンイエロー、トリルオレンジ、ナフトールオレンジ、キノフタロン顔料などが挙げられる。

[0106] 有機顔料の色相は特に限定されず、上述の有彩色の色相を示す顔料をいずれも用いることができる。このような有機顔料の具体例としては、C. I. ピグメント・イエロー、C. I. ピグメント・レッド、C. I. ピグメント・オレンジ、C. I. ピグメント・バイオレット、C. I. ピグメント・ブルー、C. I. ピグメント・グリーンなどの品番製品が挙げられる。

[0107] 無機顔料としては、例えば、二酸化チタン、三酸化アンチモン、亜鉛華等の酸化亜鉛、リトポン、鉛白、赤色酸化鉄、黒色酸化鉄、酸化クロムグリーン、カーボンプラック、黄鉛、モリブデン赤、フェロシアン化第二鉄（プルシアンブルー）、ウルトラマリン、クロム酸鉛などが挙げられる。また、無機顔料としては、雲母（マイカ）、クレー、アルミニウム粉末、タルク、ケイ酸アルミニウムなどの扁平形状を有する顔料、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウムなどの体質顔料なども挙げられる。さらに、カーボンプラックとしては、ファーネ

スブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

[0108] 無機顔料のうち、白色顔料としては、二酸化チタン、三酸化アンチモン、亜鉛華等の酸化亜鉛、リトポン、鉛白、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、クレー、タルク、ケイ酸アルミニウムが好ましい。中でも屈折率が高く隠ぺい性に優れる観点から二酸化チタンが好ましい。二酸化チタンの中でも、結晶構造がルチルである二酸化チタンが好ましい。

[0109] 着色顔料としては、上記の有機顔料、赤色酸化鉄、黒色酸化鉄、酸化クロムグリーン、カーボンブラック、黄鉛、モリブデン赤、フェロシアン化第二鉄（プルシアンブルー）、ウルトラマリン、クロム酸鉛等が好ましい。

[0110] 顔料の平均粒子径（体積基準）は、分散安定性と発色性あるいは隠ぺい力の観点から10～1000nmが好ましく、20～500nmがより好ましい。

白色顔料の場合、平均粒子径（体積基準）は、隠蔽性により優れる観点から、100～500nmが好ましく、下限については、より好ましくは150nm以上であり、さらに好ましくは200nm以上であり、上限については、より好ましくは450nm以下であり、さらに好ましくは400nm以下である。

着色顔料の場合、平均粒子径（体積基準）は、特に発色性の観点から20～200nmが好ましく、下限については、より好ましくは40nm以上であり、さらに好ましくは50nm以上であり、上限については、より好ましくは150nm以下であり、さらに好ましくは100nm以下である。

[0111] 顔料の平均粒子径（体積基準）は、レーザー回折散乱式粒度分布計や動的光散乱法により測定することができる。たとえば、後述の実施例で示されるような、動的光散乱法により測定されるキュムラント平均粒子径を採用することができる。ただし、黒色顔料などのように動的光散乱法による測定が難しい場合は、レーザー回折散乱式粒度分布計により測定し得られた体積基準

の粒度分布における50%粒径を平均粒子径として採用することができる。

[0112] 顔料は着色インク中で、分散剤で分散安定化されていることが好ましい。このために、着色インクの製造においては、顔料、分散剤、及び溶剤を混合し、ビーズミル等で分散処理を行うことにより、顔料が溶剤に分散されてなる顔料分散液を調整し、これを樹脂や後述する任意の成分と混合して着色インクを製造することが好ましい。

[0113] 上記分散剤としては、たとえば、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸塩等のポリ（メタ）アクリル酸（塩）；（メタ）アクリル酸（塩）と、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリルアミド、スチレン、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、酢酸ビニル等の（メタ）アクリル酸（塩）以外の前記モノマー成分の1種または2種以上との共重合体；ポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。

[0114] 顔料分散液における溶剤としては、水系溶剤が好ましく、水系溶剤としては、乳化重合で使用する水系溶剤として説明した溶剤が挙げられる。

[0115] 前記着色インクにおける顔料の含有率は、1～50質量%が好ましく、2～35質量%がより好ましい。

特に顔料が白色顔料である場合、着色インクにおける白色顔料の含有率は、5～40質量%が好ましく、10～30質量%がより好ましい。また顔料が有機顔料である場合、着色インクにおける有機顔料の含有率は、1～30質量%が好ましく、2～15質量%がより好ましい。

[0116] 本発明のインクセットを構成する着色インクに含まれる樹脂の種類は特に限定されず、例えば、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂、ウレタン系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂等が挙げられ、中でも、アクリル系樹脂及び／又はポリエステル系樹脂が好ましく、アクリル系樹脂が特に好ましい。

[0117] 特に、本発明のインクセットにおいては、着色インクに用いられる樹脂が

、接着剤インクに用いられる樹脂と同系統の樹脂であることが好ましい。すなわち、本発明のインクセットにおいては、接着剤インクとしてアクリル系樹脂及び／又はポリエステル系樹脂を用いる場合、着色インクに用いられる樹脂としてもアクリル系樹脂及び／又はポリエステル系樹脂を用いることが好ましく、接着剤インクとしてアクリル系樹脂を用いる場合、着色インクに用いられる樹脂としてもアクリル系樹脂を用いること、或いは、接着剤インクとしてポリエステル系樹脂を用いる場合、着色インクに用いられる樹脂としてもポリエステル系樹脂を用いることがより好ましい。当該インクセットを用いることにより、転写媒体や捺染物における、接着剤インクから形成される層と着色インクから形成される層の界面が剥離しにくくなり、その結果、転写性や得られる捺染物の堅牢性がより向上する。

[0118] 着色インクに用いられるアクリル系樹脂としては、従来公知のアクリル系樹脂を用いることができる。中でも、(メタ)アクリル系モノマー由来の構造単位を含む樹脂であることが好ましい。(メタ)アクリル系モノマーの具体例は、接着剤インクに用いられる(メタ)アクリル系モノマーとして説明したものと同様である。前記(メタ)アクリル系モノマーとしては、アルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸(塩)、及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、(メタ)アクリル酸(塩)、アルキル(メタ)アクリレート、及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートをすべて含むことがより好ましい。

[0119] 前記アルキル(メタ)アクリレートとしては、 C_{1-18} アルキル(メタ)アクリレートが好ましく、 C_{4-12} アルキル(メタ)アクリレートがより好ましい。特に、前記アルキル(メタ)アクリレートとしては、少なくとも C_{4-12} 鎖状アルキルアクリレートを含むことが好ましく、 C_{4-12} 鎖状アルキルアクリレートと C_{4-12} 環状アルキルメタクリレートとを含むことがより好ましい。

[0120] 着色インクに用いられるアクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位の合計100質量%に対する、(メタ)アクリル系モノマー由来の

構造単位の含有量（好ましくは、（メタ）アクリル酸（塩）、アルキル（メタ）アクリレート、及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート由来の構造単位の合計含有量）は、30～100質量%が好ましく、40～99質量%がより好ましく、55～95質量%がさらに好ましい。

着色インクに用いられるアクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位の合計100質量%に対する、アルキル（メタ）アクリレート由来の構造単位の含有量は、20～99質量%が好ましく、30～98質量%がより好ましく、40～95質量%がさらに好ましい。

また、 C_{4-12} 鎖状アルキルアクリレート由来の構造単位100質量部に対する C_{4-12} 環状アルキルメタクリレート由来の構造単位の含有量は、1～100質量部が好ましく、3～50質量部がより好ましく、5～20質量部がさらに好ましい。

着色インクに用いられるアクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位の合計100質量%に対する、（メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位の含有量は、0.1～5質量%が好ましく、0.5～4質量%がより好ましく、1.0～3質量%がさらに好ましい。上記範囲に調整することで、得られる捺染物の摩擦堅牢性や洗濯堅牢性がより向上し得る。

着色インクに用いられるアクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位の合計100質量%に対する、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート由来の構造単位の含有量は、0.1～5質量%が好ましく、0.3～4質量%がより好ましく、0.5～3質量%がさらに好ましい。上記範囲に調整することで、得られる捺染物の耐水性を高めることができる。

[0121] 着色インクに用いられるアクリル系樹脂は、さらにスチレン系モノマーに由来する構造単位を有していてもよい。着色インクに用いられるアクリル系樹脂を構成する全モノマー成分由来の構造単位の合計100質量%に対する、（メタ）アクリル系モノマー由来の構造単位及びスチレン系モノマー由来の構造単位の合計含有量は、50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、100質量%であっても

よい。当該スチレン系モノマーの具体例は、接着剤インクに用いられるスチレン系モノマーとして説明したものと同様である。

(メタ) アクリル系モノマー由来の構造単位 100 質量部に対するスチレン系モノマー由来の構造単位の含有量は、例えば 10～150 質量部であり、好ましくは 30～100 質量部、より好ましくは 40～70 質量部である。

[0122] 着色インクに用いられるアクリル系樹脂は、さらに (メタ) アクリル系モノマー及びスチレン系モノマー以外のモノマーに由来する構造単位を有していてもよい。(メタ) アクリル系モノマー及びスチレン系モノマー以外のモノマーとしては、接着剤インクに用いられる酸基含有モノマー (但し、(メタ) アクリル酸を除く) 及び他のモノマーとして説明したモノマーが挙げられる。

[0123] 着色インクに用いられるポリエステル系樹脂としては、従来公知のポリエステル系樹脂を用いることができる。ポリエステル系樹脂としては、芳香族ジカルボン酸とジオール化合物との縮重合物が好ましく、前記芳香族ジカルボン酸及びジオール化合物の具体例は、前述で説明したものと同様である。

[0124] 着色インクに用いられる樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、特に限定されないが、印刷後に着色インクが流動することを抑制する観点から、好ましくは 5 万以上、より好ましくは 30 万以上、さらに好ましくは 55 万以上、特に好ましくは 60 万以上である。着色インクに用いられる樹脂の重量平均分子量の上限値は、成膜性および耐水性を向上させる観点から、好ましくは 500 万以下である。

[0125] 着色インクに用いられる樹脂のガラス転移温度 (T_g (°C)) は、特に限定はされないが、得られる捺染物が風合いをより高める観点から、 $-50 \sim 10^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $-45 \sim 5^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $-40 \sim 3^\circ\text{C}$ である。

[0126] 着色インクに樹脂を含ませる際、エマルションとして添加することが好ましく、すなわち着色インクにおいて、前記樹脂はエマルション粒子として含

まれることが好ましい。エマルション粒子を構成する樹脂の組成や物性等の好ましい態様は、前記と同様である。

[0127] 着色インクにおける、樹脂（好ましくはエマルション粒子）の含有率は、例えば5～40質量%、好ましくは8質量%～30質量%、より好ましくは10～25質量%である。樹脂の含有率を上記範囲に調整することにより、着色インクの粘度を適正な範囲に保つことができる。

[0128] 前記着色インクは、さらに溶剤を含有することが好ましい。溶剤としては、有機溶剤、水系溶剤を好適に用いることができるが、環境負荷低減の観点からは、水系溶剤を用いることが好ましい。水系溶剤としては、水をはじめ、水と水溶性有機溶剤の混合溶剤が挙げられる。保湿性や樹脂との相溶性を高める観点から、着色インクに含まれる水系溶剤は、水溶性有機溶剤を含むことが好ましい。水溶性有機溶剤の種類及び含有量の好ましい態様は、接着剤インクにおける水溶性有機溶剤の種類及び含有量の好ましい態様と同様である。

[0129] 着色インクにおける溶剤の含有量は、所望する着色インクの粘度に応じて設定すればよく、特に限定されないが、例えば、40～90質量%であり、好ましくは50～88質量%、より好ましくは55～85質量%である。

[0130] 前記着色インクは、さらに架橋剤を含有していてもよい。架橋剤を用いることにより、着色インクに含まれる成分、たとえば樹脂等との相互作用により、あるいは化学反応により、架橋構造を形成し、強靱な塗膜を形成できるためか、得られる捺染物の湿潤摩擦堅牢性や洗濯堅牢性がより向上するものと推定される。着色インクに使用できる架橋剤としては、接着剤インクに使用できる架橋剤として例示した化合物が挙げられ、その好ましい態様も同様である。

[0131] 前記架橋剤の含有量は、特に限定されるものではないが、前記樹脂100質量部に対し、例えば0～10質量部であり、0.05～10質量部であることが好ましく、0.1～8質量部であることがより好ましく、0.2～5質量部であることがさらに好ましい。

[0132] 前記着色インクは、さらに界面活性剤を含有していてもよい。着色インクに使用できる界面活性剤としては、接着剤インクに使用できる界面活性剤として例示した化合物が挙げられ、その好ましい態様も同様である。

[0133] 前記界面活性剤の含有量は、特に限定されるものではないが、着色インク100質量%に対し、0.01～2質量%が好ましく、0.1～1質量%がより好ましい。

[0134] 前記着色インクには、本発明の目的が阻害されない範囲内で、上述した成分以外の他の成分が含まれていてもよい。例えば、レベリング剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、増粘剤、湿潤剤、可塑剤、安定剤、消泡剤、染料、酸化防止剤、架橋促進剤、PH調整剤、防腐剤などの添加剤が適量で含まれていてもよい。上記他の成分を添加する場合、その含有量は、特に限定されるものではないが、着色インク100質量%に対し、2質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。また添加効果を発揮するためには0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。

[0135] 3. 転写媒体

転写基材に、本発明の接着剤インクが、顔料及び樹脂を含有する着色インクから形成される着色インク層を介して又は介さずに印刷された転写媒体も本発明に包含される。本発明の転写媒体は、前述の接着剤インクを用いて形成されており、ゆえに、当該転写媒体を用いることで布帛に対する転写印刷時の転写性に優れ、且つ得られる捺染物の湿潤摩擦堅牢性や風合いを高めることができる。なお、転写基材に接着剤インクが着色インク層を介して印刷された転写媒体としては、転写基材に顔料及び樹脂を含有する着色インクが印刷され、前記着色インク上に本発明の接着剤インクがさらに印刷された転写媒体であることが好ましい。

以下、着色インクが印刷されて形成される層、すなわち着色インクから形成される層を着色インク層という場合があり、接着剤インクが印刷されて形成される層、すなわち接着剤インクから形成される層を接着剤インク層という場合がある。

本発明の転写媒体における着色インク層及び接着剤インク層は、転写基材から剥離可能に形成されている。

[0136] 本発明の転写媒体が、転写基材に接着剤インクが着色インク層を介して印刷された転写媒体である場合、該転写媒体は、転写基材上に着色インク層が備えられ、さらに該着色インク層上に接着剤インク層が備えられている積層体Aであるといえる。また、本発明の転写媒体が、転写基材に接着剤インクが着色インク層を介さずに印刷された転写媒体である場合、該転写媒体は、転写基材上に接着剤インク層が積層された積層体Bであるといえる。特に接着剤インク層を形成する接着剤インクが色材を有する場合に、積層体Bの形態とすることが好ましい。

また、本発明の転写媒体は、前記積層体A及びBにおける接着剤インク層がガラス転移温度が30℃以下であり重量平均分子量が10,000～70,000である樹脂（上述で説明した接着剤インクに含まれる樹脂）を含む接着剤インク層である積層体であるといえる。

[0137] 以下、転写基材に、本発明の接着剤インクが着色インク層を介して印刷された転写媒体（すなわち積層体A）を転写媒体A、本発明の接着剤インクが着色インク層を介さずに印刷された転写媒体（すなわち積層体B）を転写媒体Bという場合がある。

[0138] 図1は、本発明の転写媒体の積層構造の一例を示す概略断面図である。

図1の（a）及び（b）は、転写媒体Aの一例である。（a）及び（b）における転写媒体100は、転写基材1上に着色インク層2が備えられ、さらに着色インク層2上に接着剤インク層3が備えられている。接着剤インク層3は、図1の（a）に示すように着色インク層2が形成されている部分にのみ備えられていてもよく、図1の（b）に示すように、着色インク層2が形成されている部分に加えてその周囲にも備えられていてもよい。（b）に示す態様であると、得られる捺染物の湿潤摩擦堅牢性がより向上するため好ましい。

図1の（c）は、転写媒体Bの一例である。（c）における転写媒体10

0では、接着剤インク層3が、転写基材1上に直接積層されている。特に接着剤インク層3を形成する接着剤インクが色材を有する場合に、転写媒体Bの形態（例えば図1の（c）に示す形態）とすることが好ましい。

[0139] 転写基材としては、特に限定されるものではないが、後述する乾燥工程で収縮しにくい素材が好ましい。転写基材としては、具体的に、金属、木材、プラスチック又は紙等が挙げられる。

前記金属としては、アルミニウムや銅が挙げられ、コストの観点からはアルミニウムが好ましい。

前記プラスチックとしては、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられ、コストの観点からはポリエステル樹脂が好ましく、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の芳香族ポリエステルがより好ましい。

上記の紙としては、普通紙、上質紙、塗工紙等が挙げられる。

[0140] 特に、転写基材としては、コストの観点からプラスチック又は紙であることが好ましく、さらに耐熱性が良好である観点からはポリエステル樹脂がより好ましく、芳香族ポリエステルがさらに好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

[0141] 転写基材は単層構造であってもよく、積層構造であってもよい。

[0142] 転写基材は、転写媒体の使用を容易にするため、シート又はフィルム状であることが好ましい。転写基材の厚さは10～50 μ mであることが好ましい。

[0143] 本発明の転写媒体は、前記転写基材の着色インク及び／又は接着剤インクが印刷される面に、インク受容層が設けられていることが好ましい。具体的に、転写媒体Aにおいては、転写基材と着色インク層との間にインク受容層を備えていることが好ましく、また転写媒体Bにおいては、転写基材と接着剤インク層との間にインク受容層を備えていることが好ましい。インク受容層が設けられていることで、インク受容層上へ印刷される着色インクや接着

剤インクが流動したり崩れたりすることを抑制することができ、また布帛に転写された後の着色インク層や接着剤インク層の耐久性をより高めることができる。

[0144] 図2は、インク受容層を有する転写媒体Aの積層構造の一例を示す概略断面図である。転写媒体100は、転写基材1上にインク受容層4が備えられ、インク受容層4上に着色インク層2が備えられ、さらに着色インク層2上に接着剤インク層3が備えられている。

なお転写媒体Bの形態とする場合には、転写基材1上にインク受容層4が備えられ、インク受容層4上に接着剤インク層3が積層された転写媒体100とすればよい。

[0145] 前記インク受容層は、転写基材（若しくは後述する離型層が設けられた転写基材）にインク受容層形成用樹脂を含む溶液をコーティングすることで形成できる。該樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル樹脂、（メタ）アクリル酸エステルースチレン共重合樹脂等の（メタ）アクリル系樹脂；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のオレフィン系樹脂；シリコーン樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；カルボキシメチルセルロースナトリウム等のセルロース系樹脂；等が挙げられる。インク受容層形成用樹脂を含む溶液は、さらには炭酸カルシウムやシリカ等の無機粒子を含んでいてもよい。

[0146] インク受容層の厚さは、特に限定されないが、着色インクや接着剤インクの流動を抑制する観点から30nm以上が好ましく、100nm以上がより好ましい。またコストの観点から20μm以下であることが好ましく、10μm以下であることがより好ましい。すなわち、インク受容層の厚さは、30nm～20μmが好ましく、100nm～10μmがより好ましい。

[0147] また、本発明の転写媒体は、転写基材の少なくとも一方の面に、離型層が設けられていてもよい。すなわち転写媒体Aにおいては、転写基材と着色インク層（好ましくはインク受容層）との間及び／又は転写基材において着色インク層が形成される面の反対側に、離型層を備えてもよい。また、転写媒

体Bにおいては、転写基材と接着剤インク層（好ましくはインク受容層）との間及び／又は転写基材において接着剤インク層が形成される面の反対側に、離型層を備えてもよい。転写媒体が、転写基材と着色インク層との間や転写基材と接着剤インク層との間（好ましくは転写基材とインク受容層との間）に離型層を備えることにより、転写基材と転写対象である着色インク層や接着剤インク層の剥離が容易となるため、転写媒体から布帛への転写がより容易になる。また、転写媒体が、着色インク層や接着剤インク層が形成される面の反対側に離型層を備えることにより、転写媒体を重ねた際に、転写媒体同士のブロッキングを抑制することができる。

[0148] 図3は、インク受容層及び離型層を有する転写媒体Aの積層構造の一例を示す概略断面図である。図3の（d）における転写媒体100は、転写基材1上に離型層5が備えられ、離型層5上にインク受容層4が備えられ、インク受容層4上に着色インク層2が備えられ、さらに着色インク層2上に接着剤インク層3が備えられている。また図3の（e）における転写媒体100は、転写基材1の一方の面にインク受容層4が、他方の面に離型層5が備えられ、さらにインク受容層4上に着色インク層2が備えられ、着色インク層2上に接着剤インク層3が備えられている。図3の（f）における転写媒体100は、転写基材1の両面に離型層5が備えられ、一方の離型層5上にインク受容層4が備えられ、インク受容層4上に着色インク層2が備えられ、さらに着色インク層2上に接着剤インク層3が備えられている。

なお転写媒体Bの形態とする場合には、図3の（d）～（f）において、インク受容層4上に接着剤インク層3が直接積層された転写媒体100とすればよい。

[0149] 前記離型層は、転写基材の少なくとも一方の面に、離型剤をコーティングして得られた層であることが好ましい。前記離型剤としては、例えば、ポリエチレンワックス系離型剤、シリコン系離型剤、及びフッ素系離型剤が挙げられる。

[0150] 離型層の厚さは、特に限定されないが、転写性をより高める観点からは1

0 nm以上が好ましく、30 nm以上がより好ましく、またロール状の転写媒体とした際のかさばりを抑制する観点から2 μ m以下であることが好ましい。

[0151] 転写基材にインク受容層及び／又は離型層が設けられたシートやフィルムは市販されており、当該市販品を用いて転写媒体を構成してもよい。該市販品としては、例えば、DTF Transfersフィルム（One More Buck社製）が挙げられる。

[0152] 本発明の転写媒体において、着色インク層を形成する着色インクは、上述のインクセットを構成する着色インクとして説明したものと同様であり、その好ましい態様も同様である。

[0153] 着色インク層は、単層であってもよく、多層であってもよい。例えば、目的の画像や文字（以下、パターンという場合がある）などを構成する着色インク層を転写基材側に備え、その上（すなわち、接着剤インク層側）に白色の色相を示す着色インク層を備えることで、被転写媒体である布帛が黒色などの濃色の布帛である場合であっても、良好な発色性を示すことができる。

[0154] 転写媒体がインク受容層を有する場合、インク受容層上に積層される着色インク層及び／又は接着剤インク層の一部または全部が、インク受容層に吸収されていてもよい。

特に転写媒体Aがインク受容層を有する場合、着色インク層の一部または全部が、インク受容層に吸収されていてもよい。

また転写媒体Bがインク受容層を有する場合、接着剤インク層の一部が、インク受容層に吸収されていてもよい。

[0155] 本発明の転写媒体における着色インクの単位面積あたりの吐出重量は特に限定されないが、1～200 g/m²が好ましく、5～100 g/m²がさらに好ましい。この範囲で着色インク層を形成することによって、風合いおよび湿潤摩擦堅牢性がより一層優れる捺染物が得られる傾向がある。

[0156] 本発明の転写媒体において、接着剤インク層を形成する接着剤インクは、上述の接着剤インクとして説明したものと同様であり、その好ましい態様も

同様である。

[0157] 本発明の転写媒体における接着剤インク層の厚みは、特に限定されないが、乾燥後の膜厚で、 $0.5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上又は $5\mu\text{m}$ 超え、特に好ましくは $8\mu\text{m}$ 以上である。接着剤インクを上記厚みに調整することで、転写性及び得られる捺染物の湿潤摩擦堅牢性がより良好となる。また、前記接着剤インク層の厚みは、得られる捺染物の風合いをより良好にする観点から、 $200\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下であり、 $50\mu\text{m}$ 以下であってもよい。すなわち、前記接着剤インク層の厚みは、 $0.5\sim 200\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $2\sim 150\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\sim 100\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $8\sim 100\mu\text{m}$ であり、 $8\sim 50\mu\text{m}$ であってもよい。

[0158] <転写媒体の製造方法>

本発明の転写媒体の製造方法は特に限定されないが、

転写基材上に、又は転写基材に積層された着色インク層上に、インクジェットで接着剤インクを印刷する工程3；及び、

前記接着剤インクを乾燥する工程4；を含む方法により、製造することが好ましい。

[0159] 前記工程3が、転写基材に積層された着色インク層上に、インクジェットで接着剤インクを印刷する工程である場合、前記着色インク層は、転写基材上にインクジェットで着色インクを印刷する工程1、及び、前記着色インクを乾燥する工程2により形成されることが好ましい。

以下、各工程について詳述する。

[0160] [工程1]

工程1は、転写基材上にインクジェットで着色インクを印刷する工程である。工程1を行うための装置としては、インクジェット記録装置が挙げられ、インクジェット記録装置の具体例として、以下に限定されないが、MMP-TX13（マスターマインド社製）が挙げられる。インクジェット記録装

置を用いる場合、インクジェットヘッドから着色インクを吐出し、転写基材上の所定の部分に該着色インクを付着させることで、転写基材上に着色インクを印刷することができる。これにより、転写基材上に着色インク層のパターンが形成される。なお「転写基材上にインクジェットで着色インクを印刷する」とは、直接転写基材にインクジェットで着色インクを印刷する態様のみだけでなく、転写基材上にインク受容層及び／又は離型層等の他の層が備えられた積層体にインクジェットで着色インクを印刷する態様も含む。

[0161] 前記工程 1 で用いられる着色インクは、上述のインクセットを構成する着色インクとして説明したものと同様であり、その好ましい態様も同様である。

[0162] 着色インクの印刷回数は特に限定されず、例えば 1 ～ 6 回、好ましくは 1 ～ 4 回である。複数回印刷を行う場合、それぞれの印刷において用いる着色インクは、同一であっても異なってもよい。例えば、目的の画像や文字等のパターンを形成するための着色インクを用いて印刷した後、さらに白色の着色インクを用いて印刷してもよい。このような印刷工程を経ることで、得られる捺染物において、布帛とパターンの間に白地層が形成されるため、特に濃色の布帛を用いる場合に、発色性が良好となる。なお、布帛とパターンの間に白地層が形成するにあたって、後述する工程 3 にて白色顔料を含む接着剤インクを用いる場合、白色の着色インクの印刷工程を省略できる。

[0163] 工程 1 において、1 回の印刷におけるインク吐出量は特に限定されず、所望の着色インク層の厚みに応じて決定すればよいが、例えば 3 ～ 15 ng の範囲で調整すればよい。

[0164] [工程 2]

工程 2 は、転写基材上に印刷された着色インクを乾燥する工程である。すなわち、工程 2 では、転写基材上に印刷された着色インクにおける固形分を除いた成分（すなわち、溶剤）の一部または全部を蒸発させる工程であるといえる。転写基材の印刷面にインク受容層が設けられている場合であっても、さらにその上に接着剤インクを印刷する際に、着色インクが流動し、明瞭

なパターンが得られない場合があるため、乾燥工程 2 を経ることが好ましい。

[0165] 工程 2 において、着色インクにおける固形分を除いた成分 100 質量%のうち、好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 15 質量%以上、さらに好ましくは 20 質量%以上を蒸発させる。蒸発量を上記範囲に調整することにより、後述する工程 3 において接着剤インクが流動するのを抑制できる。また、工程 2 において、着色インクにおける固形分を除いた成分 100 質量%のうち、好ましくは 80 質量%以下、より好ましくは 70 質量%以下、さらに好ましくは 60 質量%以上、特に好ましくは 50 質量%以下または 40 質量%以下を蒸発させる。蒸発量を上記範囲に調整することにより、着色インク層と接着剤インク層との界面にて両者が適度に混ざり合い、転写印刷時の該界面での剥離を抑制できるため、転写性がより向上する。

すなわち、前記蒸発量は、10～80 質量%が好ましく、より好ましくは 15～70 質量%、さらに好ましくは 20～60 質量%、特に好ましくは 20～50 質量%又は 20～40 質量%である。

なお、事前に固形分濃度が既知の着色インクを用いて一定重量の着色インクを基材に吐出し、乾燥を行った後のインクと基材の合計重量と、基材のみの重量をそれぞれ精密天秤で測定し、計算することにより、所望の蒸発量となる条件を求めることができる。それと同じ条件により、工程 2 の乾燥処理を行えばよい。

[0166] 工程 2 を行うための装置として、特に限定されないが、例えば、インクジェット記録装置における加熱手段（例えばプラテンヒーター、温風ヒーター、赤外線ヒーター）等が使用可能である。中でも、均一に乾燥を行う観点から、プラテンヒーターを採用することが好ましい。なお、インクジェット記録装置がプラテンヒーターを有していない場合には、インクジェット記録装置におけるプラテン上に、ラバーヒーター等の面状発熱体を設置し、プラテンヒーターの代替手段とすることもできる。

[0167] 上述の蒸発量は、加熱温度、加熱時間、温風温度、及び風量などを制御す

ることによって調整可能である。上記ヒーターは、実験前に予め蒸発量を測定することによって、条件設定しておくことが好ましい。例えば、プラテンヒーター又はその代替手段である面状発熱体を用いる場合、転写基材の裏面からプラテンヒーター又は面状発熱体により加熱することで、着色インクを乾燥することができる。プラテンヒーター又は面状発熱体の加熱温度は、加熱時間を短縮する観点から、30℃以上が好ましく、より好ましくは40℃以上である。また、プラテンヒーター又は面状発熱体の加熱温度が高すぎると、インクジェットヘッドまで熱が伝わり、ノズルの閉塞が生じる恐れがあるため、80℃以下が好ましく、より好ましくは70℃以下、さらに好ましくは60℃以下である。すなわち、プラテンヒーター又は面状発熱体の加熱温度は、30～80℃が好ましく、より好ましくは40～70℃、さらに好ましくは40～60℃である。

[0168] なお、工程2は、工程1と同時に進めてもよく、工程1の後に進めてもよく、工程1と同時に進め且つ工程1の後に進めてもよい。工程2を工程1と同時に進める場合、工程1の開始から終了まで連続的に進めてもよく、断続的に進めてもよいが、連続的に進めることが好ましい。例えば着色インクの印刷を複数回進める場合、各着色インクの印刷中、及び／又は印刷終了後に、着色インクの乾燥を行うことが好ましい。その場合、各着色インクにおける固形分を除いた成分の蒸発量を上記範囲に調整してもよく、全着色インクにおける固形分を除いた成分の蒸発量を上記範囲に調整してもよい。

[0169] 工程1及び工程2を経ることで、転写基材上に着色インク層を積層させることができる。着色インク層は、目的の画像や文字などのパターンを構成するものであるが、後述の工程3にて用いられる接着剤インクが色材を含む場合、該接着剤インクにより目的とするパターンを構成することが可能となるため、工程1及び2を省略することもできる。

[0170] [工程3]

工程3は、転写基材上に、又は転写基材に積層された着色インク層上に、インクジェットで接着剤インクを印刷する工程である。上記「転写基材上に

「インクジェットで接着剤インクを印刷する工程」には、直接転写基材にインクジェットで接着剤インクを印刷する態様のみだけでなく、転写基材上にインク受容層及び／又は離型層等の他の層（但し、着色インク層を除く）が備えられた積層体にインクジェットで接着剤インクを印刷する態様も含む。

例えばインク受容層を有する転写媒体 A を作製する場合、前記工程 3 における接着剤インクの印刷が、転写基材、インク受容層、着色インク層の順で積層された積層体における着色インク層側の面に対し実施されることが好ましく、またインク受容層を有する転写媒体 B を作製する場合、前記工程 3 における接着剤インクの印刷が、転写基材上に積層されたインク受容層に対し実施されることが好ましい。

[0171] 前記工程 3 で用いられる接着剤インクは、上述の接着剤インクとして説明したものと同様であり、その好ましい態様も同様である。

[0172] 工程 3 を行うための装置としては、工程 1 と同様のインクジェット記録装置が挙げられる。インクジェット記録装置を用いる場合、インクジェットヘッドから接着剤インクを吐出し、転写基材又は転写基材上に設けられたインク受容層及び／又は離型層上に、或いは、工程 2 で形成された着色インク層上に該接着剤インクを付着させることで、接着剤インクを印刷することができる。これにより、転写基材又は転写基材上に設けられたインク受容層及び／又は離型層上に、或いは、着色インク層上に接着剤インク層が形成される。なお、接着剤インクを着色インク層上に印刷（付着）させる場合、着色インク層上だけでなくその周囲にも印刷（付着）させることで、図 1 の（b）に示すような転写媒体を得ることができる。

[0173] インクジェット記録装置として、インクジェットヘッドが複数個搭載された装置を用いることで、着色インクの印刷と接着剤インクの印刷を連続して行うことができる。例えば、インクジェット記録装置の各色用インクカートリッジに、着色インクの 1 種又は 2 種以上及び接着剤インクを含む上述のインクセットを装着し、各インクカートリッジに対応する各インクジェットヘッドからインクをそれぞれ吐出させることで、着色インクの印刷と接着剤イ

シートの印刷を連続して行うことができる。

[0174] 接着剤インクの印刷回数は特に限定されず、所望の接着剤インク層の厚みに応じて決定すればよいが、例えば1～6回、好ましくは1～4回である。また、工程3において、1回の印刷におけるインク吐出量は特に限定されず、所望の接着剤インク層の厚みに応じて決定すればよいが、例えば3～15 ngの範囲で調整すればよい。

[0175] [工程4]

工程4は、転写基材上或いは着色インク上に印刷された接着剤インクを乾燥する工程である。すなわち、工程4では、工程1や工程3にて印刷された着色インクや接着剤インクにおける固形分を除いた成分（すなわち、溶剤）の一部または全部を蒸発させる工程であるといえる。

[0176] 工程4において、接着剤インクにおける固形分を除いた成分100質量%のうち、好ましくは80～100質量%、より好ましくは90～100質量%を蒸発させる。

[0177] 工程4を行うための装置として、特に限定されないが、例えば、インクジェット記録装置における加熱手段（例えばプラテンヒーター、温風ヒーター、赤外線ヒーター等）や、プラテン上に設置されプラテンヒーターの代替手段として用いられるラバーヒーター等の面状発熱体等が使用可能である。上述の蒸発量は、加熱温度、加熱時間、温風温度、及び風量などを制御することによって調整可能である。上記ヒーターは、実験前に予め蒸発量を測定することによって、条件設定しておくことが好ましい。例えば、プラテンヒーター又はその代替手段である面状発熱体を用いる場合、転写基材の裏面からプラテンヒーター又は面状発熱体により加熱することで、着色インク及び接着剤インクを乾燥することができる。プラテンヒーター又は面状発熱体の加熱温度は、加熱時間を短縮する観点から、30℃以上が好ましく、より好ましくは40℃以上である。また、プラテンヒーターの加熱温度が高すぎると、インクジェットヘッドまで熱が伝わり、ノズルの閉塞が生じる恐れがあるため、80℃以下が好ましく、より好ましくは70℃以下、さらに好ましく

は60℃以下である。すなわち、プラテンヒーター又は面状発熱体の加熱温度は、30～80℃が好ましく、より好ましくは40～70℃、さらに好ましくは40～60℃である。

[0178] また、工程3後若しくは上記インクジェット記録装置における加熱手段又はその代替手段による加熱後の転写媒体を、自然乾燥、加熱、減圧、並びに、乾燥空気や温風の接触等の手段を用いて乾燥させることも好ましい。前記手段において、加熱温度、加熱時間、圧力、温風温度、及び風量等は、目的の蒸発量に応じて適宜設定すればよい。例えば、加熱や温風の接触により乾燥させる場合、加熱温度や温風温度は、40～180℃が好ましく、より好ましくは80～160℃、さらに好ましくは100℃～150℃である。また加熱時間や温風接触時間は、0.5～30分が好ましく、より好ましくは1～10分である。

[0179] なお、工程4は、工程3と同時に行ってもよく、工程3の後に行ってもよく、工程3と同時に行い且つ工程3の後に行ってもよい。工程4を工程3と同時に行う場合、工程3の開始から終了まで継続的行ってもよく、断続的行ってもよい。特に、インクジェット記録装置における加熱手段による乾燥を工程3の間継続的に行い、さらに、工程3の後に加熱又は温風との接触により乾燥させることが好ましい。また接着剤インクの印刷を複数回行う場合、各接着剤インクの印刷中、及び／又は各接着剤インクの印刷終了後に、接着剤インクの乾燥をインクジェット記録装置における加熱手段又はその代替手段により行い、全ての印刷が終了した後に、加熱又は温風との接触により乾燥させることが好ましい。その場合、各接着剤インクにおける固形分を除いた成分の蒸発量を上記範囲に調整してもよく、全接着剤インクにおける固形分を除いた成分の蒸発量を上記範囲に調整してもよい。

[0180] 4. 捺染物

上述の接着剤インクを用いて転写印刷された捺染物、すなわち、上述の転写媒体を用いて転写印刷された捺染物も本発明に包含される。本発明の捺染物は、特定の接着剤インクを用いているため、湿潤摩擦堅牢性や風合いに優

れる。以下、本発明の捺染物の製造方法について詳述する。

[0181] ＜捺染物の製造方法＞

本発明の捺染物は、上述の転写媒体を、布帛に転写印刷することにより得られる。本発明の捺染物の製造に用いられる転写媒体は、上述の転写媒体として説明したものと同様であり、その好ましい態様も同様である。

[0182] 用いる布帛は特に限定されず、天然繊維および／または合成繊維を原糸とする、布、織物等の繊維製品を全て包含する。布帛としては、たとえば、織布、不織布、編布等が挙げられる。布帛を構成する繊維も特に限定されず、たとえば、天然繊維、化学繊維またはこれらの混合物が挙げられる。

[0183] 天然繊維としては、たとえば、絹、綿、羊毛等が好ましい例として挙げられる。化学繊維としては合成繊維、再生繊維および半合成繊維が挙げられる。合成繊維としては、たとえば、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリウレタン繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ビニロン繊維等が好ましい例として挙げられる。再生繊維としては、たとえばレーヨン等が好ましい例として挙げられる。半合成繊維としてはアセテート、トリアセテート等が好ましい例として挙げられる。これらの中でも、綿、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ナイロン繊維、又はこれらの混合物から形成される布帛が好ましい。

[0184] 転写印刷の方法も特に限定されず、従来公知の方法を採用できる。例えば、転写印刷は、転写媒体において接着剤インク層が形成されている面（すなわち接着剤インク印刷面）を、布帛と対向させた状態で密着させる工程、及び布帛から転写基材を剥がす工程を有することが好ましい。これにより、印刷された接着剤インク（接着剤インク層）を布帛側に残した状態で転写基材を剥がすことができる。

[0185] 図4は、密着工程における転写媒体Aと布帛の積層構造の一例を示す概略断面図である。転写媒体100において接着剤インク層3が形成されている面と布帛6とが対向するように配置され密着している。接着剤インク層3の一部は、布帛6にかみ込んでいることが好ましい。これにより、得られる捺

染物の湿潤摩擦堅牢性がより向上する。なお、転写媒体Bを用いる場合も、同様である。

[0186] 上記密着工程には、必要に応じて、加熱及び加圧が含まれることが好ましい。密着工程は、例えば、プレス機又は加熱ドラム等により転写媒体を布帛に密着させ加熱及び加圧する方法を挙げることができる。

[0187] 密着工程における加熱温度は、特に限定されるものではないが、80～200℃であることが好ましく、より好ましくは100～180℃である。

密着工程における圧力も、特に限定されるものではないが、100～600 g/cm²であることが好ましく、より好ましくは200～500 g/cm²である。

[0188] 密着時間は、転写性をより向上させる観点から、1秒以上が好ましく、より好ましくは3秒以上である。また密着時間の上限は特に限定されないが、生産性の観点から1分以下が好ましく、30秒以下がより好ましい。すなわち、密着時間は1秒～1分が好ましく、3秒～30秒がより好ましい。

[0189] 密着工程後、布帛から転写基材を剥がすことで、捺染物が得られる。なお、転写基材へのインク残りを低減させる観点から、布帛の温度が、60℃以下（特に40℃以下）となってから転写基材を剥がすことが好ましい。

[0190] さらに得られた捺染物をプレス機又は加熱ドラム等により加熱及び加圧してもよい。得られた捺染物に対し追加で加熱及び加圧処理を行うことにより、布帛とインクがより圧着され、湿潤摩擦堅牢性がより向上する。

当該工程における加熱温度は、特に限定されるものではないが、80～200℃であることが好ましく、より好ましくは100～180℃である。

当該工程における圧力も、特に限定されるものではないが、100～600 g/cm²であることが好ましく、より好ましくは200～500 g/cm²である。

当該工程における加熱及び加圧時間も、特に限定されるものではないが、1秒～1分が好ましく、より好ましくは3秒～30秒である。

[0191] 本願は、2023年2月20日に出願された日本国特許出願第2023-

024440号、及び2023年2月24日に出願された日本国特許出願第2023-027251号に基づく優先権の利益を主張するものである。2023年2月20日に出願された日本国特許出願第2023-024440号の明細書の全内容、及び2023年2月24日に出願された日本国特許出願第2023-027251号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0192] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

[0193] [インクの調整]

[0194] (エマルション製造例1)

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素導入管及び滴下ロートを取り付けた重合器に脱イオン水280部を仕込んだ。その後、窒素ガス気流下で攪拌しながら内温を75℃まで昇温した。一方、上記滴下ロートに、モノマー成分であるメチルメタクリレート490部、ブチルアクリレート490部、アクリル酸20部、重合連鎖移動剤であるt-ドデシルメルカプタン4.0部、乳化剤であってそれぞれ予め20%水溶液に調整した、ソフタノール300（（株）日本触媒製）62.5部及びラテムルWX（商品名、花王社製）62.5部、並びに、脱イオン水183.0部からなる単量体乳化物を仕込んだ。次に、重合器の内温を75℃に維持しながら、上記単量体乳化物のうちの27.0部、重合開始剤（酸化剤）である5%過硫酸カリウム水溶液5部及び2%亜硫酸水素ナトリウム水溶液10部を添加し、初期重合を開始した。40分後、反応系内を80℃に維持したまま、残りの単量体乳化物を210分にわたって均一に滴下した。同時に5%過硫酸カリウム水溶液95部及び2%亜硫酸水素ナトリウム水溶液90部を210分かけて均一に滴下し、滴下終了後60分同温度を維持し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却後、2-ジメチルエタノールアミン16.7部、脱イオン水39部を

添加することで、アクリル系樹脂エマルジョン（以下、エマルジョン１という）を得た。エマルジョン１の固形分は５５％であり、エマルジョン１に含まれるエマルジョン粒子のＴｇは１０℃であり、平均粒子径は２００ｎｍであり、重量平均分子量は３００，０００であった。

[0195]（エマルジョン製造例２）

２０％水溶液に調整したラテムルＷＸ６２．５部を、２０％水溶液に調整したアデカリアソープＳＲ－１０（商品名、（株）ＡＤＥＫＡ製）６２．５部とした以外は、エマルジョン製造例１と同様に反応を行い、アクリル系樹脂エマルジョン（以下、エマルジョン２という）を得た。エマルジョン２の固形分は５５％であり、エマルジョン２に含まれるエマルジョン粒子のＴｇは８℃であり、平均粒子径は２００ｎｍであり、重量平均分子量は２８０，０００であった。

[0196]（エマルジョン製造例３）

ｔ－ドデシルメルカプタンの量を２０部とした以外は、エマルジョン製造例１と同様に反応を行い、アクリル系樹脂エマルジョン（以下、エマルジョン３という）を得た。エマルジョン３の固形分は５５％であり、エマルジョン３に含まれるエマルジョン粒子のＴｇは３℃であり、平均粒子径は２００ｎｍ、重量平均分子量は７０，０００であった。

[0197]（エマルジョン製造例４）

使用するモノマー成分を、ブチルアクリレート２５０部、スチレン４９０部、２－エチルヘキシルアクリレート２４０部、及びアクリル酸２０部に変更した以外はエマルジョン製造例１と同様に反応を行いアクリル系樹脂エマルジョン（以下、エマルジョン４という）を得た。エマルジョン４の固形分は５５％であり、エマルジョン４に含まれるエマルジョン粒子のＴｇは－６℃であり、平均粒子径は２００ｎｍであり、重量平均分子量は２５０，０００であった。

[0198]（エマルジョン製造例５）

ユニチカ製エリールＫＴ－０５０７（ポリエステル系樹脂エマルジョン

）（以下、エマルション５という）を用意した。エマルション５の固形分は２５％であり、エマルション５に含まれるエマルション粒子の T_g は -21°C であり、平均粒子径は 150nm であり、重量平均分子量は $55,000$ であった。

[0199]（エマルション製造例６）

ユニチカ製エリールＫＴ－９２０４（ポリエステル系樹脂エマルション）（以下、エマルション６という）を用意した。エマルション６の固形分は３０％であり、エマルション６に含まれるエマルション粒子の T_g は 22°C であり、平均粒子径は 150nm であり、重量平均分子量は $70,000$ であった。

[0200]（エマルション製造例７）

滴下ロート、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水２５２部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水４３７部、乳化剤（（株）ＡＤＥＫＡ製、商品名：アデカリアソープＳＲ－１０）の２５％水溶液８０部、アクリル酸２５部、２－エチルヘキシルアクリレート５６５部、シクロヘキシルメタクリレート５０部、ヒドロキシエチルメタクリレート１０部およびスチレン３５０部からなる滴下用プレエマルションを調製し、該滴下用プレエマルションの総量の３％にあたる４４部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら 80°C まで昇温し、５％過硫酸アンモニウム水溶液３０部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と５％過硫酸アンモニウム水溶液３０部を２４０分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。滴下終了後、フラスコの内容物を 80°C で１８０分間維持し、２５％アンモニア水および脱イオン水を添加することによって pH を８．５、固形分５０％に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、 300mesh の金網で濾過することによりアクリル系樹脂エマルション（以下、エマルション７という）を得た。エマルション７の固形分は５０％であり、エマルション７に含まれるエマルション粒子の T_g は -21°C であり、平均粒子径は 200nm

であり、重量平均分子量は1, 100, 000であった。

[0201] (エマルション製造例8)

ユニチカ製エリールK T-8803 (ポリエステル系樹脂エマルション) (以下、エマルション8という) を用意した。エマルション8の固形分は30%であり、エマルション8に含まれるエマルション粒子のT_gは66℃であり、平均粒子径は100nmであり、重量平均分子量は50, 000であった。

[0202] (エマルション製造例9)

t-ブチルメルカプタンの量を60部とした以外は、エマルション製造例1と同様に反応を行い、アクリル系樹脂エマルション (以下、エマルション9という) を得た。エマルション9の固形分は55%であり、エマルション9に含まれるエマルション粒子のT_gは2℃であり、平均粒子径は200nm、重量平均分子量は7, 000であった。

[0203] (エマルション製造例10)

使用するモノマー成分を、メチルメタクリレート498部、ブチルアクリレート498部、及びアクリル酸4部に変更した以外はエマルション製造例1と同様に反応を行いアクリル系樹脂エマルション (以下、エマルション10という) を得た。エマルション10の固形分は50%であり、エマルション10に含まれるエマルション粒子のT_gは10℃であり、平均粒子径は200nmであり、重量平均分子量は300, 000であった。

[0204] (エマルション製造例11)

使用するモノマー成分を、メチルメタクリレート500部及びブチルアクリレート500部に変更した以外はエマルション製造例1と同様に反応を行いアクリル系樹脂エマルション (以下、エマルション11という) を得た。エマルション11の固形分は50%であり、エマルション11に含まれるエマルション粒子のT_gは10℃であり、平均粒子径は200nmであり、重量平均分子量は300, 000であった。

[0205] 上記製造例1～11における各エマルション粒子のT_g、平均粒子径、重

量平均分子量等に関する各測定方法等は以下のとおりである。

[0206] (エマルション粒子のT_gの測定)

エマルション粒子のガラス転移温度 (T_g) は、以下の測定条件下で、示差走査熱量分析(DSC)により測定した。

測定機器：DSC 3500 (商品名、NETZSCH社製)

試料容器：アルミニウム製密閉容器

試料重量：10 mg ± 2 mg

測定方法：N₂雰囲気化で、-50℃→150℃の昇温を2サイクル行った。昇温・降温速度は10℃/minとし、-50℃と150℃における保持時間は5minとした。解析ソフトproteus Analysisを使用し、2サイクル目の昇温におけるDSC曲線チャートからガラス転移温度を解析し、中間点ガラス転移温度の値を採用した。

[0207] (エマルション粒子の平均粒子径の測定)

エマルション粒子の平均粒子径 (体積基準) は、各製造例で得られたエマルションを測定試料として動的光散乱法による粒度分布測定器 (大塚電子株式会社製、品番：FPAR-1000) を用いて測定し、キュムラント法解析を用いて求めた。

[0208] (エマルション粒子の重量平均分子量の測定)

エマルション粒子の重量平均分子量 (M_w) は、以下の測定条件下で、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定した。

測定機器：HLC-8320GPC (商品名、東ソー社製)

分子量カラム：TSK-GEL SuperMultiporeHZ (東ソー社製)

溶離液：テトラヒドロフラン (THF)

検量線用標準物質：ポリスチレン (東ソー社製)

測定方法：測定対象物を固形分が約0.2質量%となるようにTHFに溶解し、フィルターにてろ過した物を測定サンプルとして分子量を測定した。送液ポンプ流量は0.35 ml/minとした。

[0209] (顔料分散体製造例1)

分散剤のディスコートN-14 (第一工業製薬製) を5部、プロピレングリコール6部、脱イオン水を70部、酸化チタンのCR-95 (石原産業製) 100部、粒子径0.5mmジルコニアビーズを体積率で50%充填し、ビーズミルを用いて分散し、孔径1 μ mフィルター (アドバンテック社製、MCP-1-C10S) で濾過することにより、顔料55%の白色顔料分散体 (以下、顔料分散体1という) を得た。顔料の平均粒子径は330nmであった。

[0210] (顔料分散体製造例2)

分散剤のジョンクリル678 (BASF社製) を3部、ジメチルアミノエタノールを1.3部、脱イオン水81部を70℃で攪拌し混合した。次いで、青色顔料のC. I. Pigment Blue 15:3 LIONOL BLUE FG-7330 (東洋インキ製) を15部、界面活性剤のオルフィンD-10PG (日信化学工業製) を0.1部、粒子径0.5mmジルコニアビーズを体積率で50%充填し、ビーズミルを用いて分散し、孔径1 μ mフィルター (アドバンテック社製、MCP-1-C10S) で濾過することにより、顔料15%の青色顔料分散体 (以下、顔料分散体2という) を得た。顔料の平均粒子径は90nmであった。

[0211] (顔料の平均粒子径の測定)

なお、上述の顔料の平均粒子径 (体積基準) は、各製造例で得られた顔料分散体を測定試料として動的光散乱法による粒度分布測定器 (大塚電子株式会社製、品番: FPAR-1000) を用いて測定し、キュムラント法解析を用いて求めた。

[0212] (ホワイトインクの調製)

エマルション7を30部 (エマルション粒子として15部)、顔料分散体1を23部、エポクロスWS-700 ((株) 日本触媒製、固形分25%) を1.2部 (固形分として0.3部)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル2部、トリエチレングリコール15部、界面活性剤のKF-6011

（信越化学製、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤）0.3部、及び脱イオン水を28.5部を混合し、孔径1 μ mフィルター（アドバンテック製、MCP-1-C10S）で濾過することにより、ホワイトインクを製造した。

[0213] （シアンインクの調製）

顔料分散体1を顔料分散体2に変更した以外は、ホワイトインクの調製と同様に調製し、シアンインクを製造した。

[0214] （接着剤インク1の調製）

エマルション1をエマルション粒子として25部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル2部、トリエチレングリコール15部、界面活性剤のKF-6011（信越化学製）0.6部、及び脱イオン水36.9部の合計100部を混合し、孔径1 μ mフィルター（アドバンテック製、MCP-1-C10S）で濾過することにより、接着剤インク1を製造した。

[0215] （接着剤インク2～17の調製）

接着剤インク1の調製における、各原料の種類、仕込み量をそれぞれ表1に示すように変更し、且つ合計量が100部となるよう脱イオン水の仕込み量で調製した以外は、同様に調製して接着剤インク2～17を製造した。なお、表1における「サーフィノール440」は、Evonik社製のアセチレングリコール系界面活性剤の商品名を示すものである。

[0216]

[表1]

		Tg (℃)	Mw	接着剤インク																
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
イマルシオン (固形分量)	イマルシオン1	10	300,000	25	25	25	0	0	0	0	0	0	15	0	0	0	0	0	0	0
	イマルシオン2	8	280,000	0	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	イマルシオン3	3	70,000	0	0	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	イマルシオン4	-6	250,000	0	0	0	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	イマルシオン5	-21	55,000	0	0	0	0	0	0	25	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0
	イマルシオン6	22	70,000	0	0	0	0	0	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	イマルシオン7	-21	1,100,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0
	イマルシオン8	66	50,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25	0	0	0	0	0	0
	イマルシオン9	2	7,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25	0	0	0	0	0
	イマルシオン10	10	300,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25	15	23	23	0
	イマルシオン11	10	300,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25
顔料分散体 (固形分量)	顔料分散体1			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	2	0	0
	顔料分散体2			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
水溶性 有機溶剤	ジエチレングリコールモノアブチルエーテル			2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	トリエチレングリコール			15	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	プロピレングリコール			0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
架橋剤	エポキシWS-700			0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	サーフィノール440			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5	0.5	1
界面活性剤	KF-6011			0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1

[0217] [使用装置・転写基材]

(インクジェット吐出装置)

マスターマインド社のプリンタ (MMP-TX13) を2台用意し、それぞれプリンタA、プリンタBとした。それぞれのプリンタにおいて、プラテンの上にラバーヒーターを設置し、50℃で加熱した。プリンタAには、着色インクであるシアンインク、ホワイトインクを充填した。プリンタBには、接着剤インク及び着色インクであるシアンインクを充填した。

[0218] [実施例1～22、比較例1～5]

上記で調製したインクを用いて、以下の印刷工程から転写工程を行い、各種特性を評価した。結果を表2～4に示す。

[0219] (印刷工程)

ラバーヒーターの上に転写基材を置き、インクジェット法による画像形成を行った。ホワイトインクを使用する場合は、プリンタAを用いてシアンインクでベタ印刷 ($8 \times 16 \text{ cm}^2$) を行った後、その上にホワイトインクでベタ印刷 ($8 \times 16 \text{ cm}^2$) を行った。印刷した転写基材をプリンタBに移し、さらにその上に接着剤インクでベタ印刷 ($8 \times 16 \text{ cm}^2$) を行った。ホワイトインクを使用しない場合は、プリンタBを用いてシアンインクでベタ印刷 ($8 \times 16 \text{ cm}^2$) を行った後、その上に接着剤インクでベタ印刷 ($8 \times 16 \text{ cm}^2$) を行った。着色インクの吐出量は、単位面積当たり 70 g/m^2 であった。なお転写基材としては一方の面にインク受容層が設けられたPETフィルムを用い、画像形成はインク受容層側に行った。

[0220] (乾燥工程)

画像形成された基材を130℃の熱風乾燥機で5分間乾燥処理を行い、転写媒体を作製した。

なお表2～4に示す接着剤インク層の厚さは、得られた転写媒体を切断し、デジタルマイクロスコープVHX-8000シリーズ (キーエンス社製) を用いて接着剤インク層を断面観察することで測定した。接着剤インク層の厚さは、上記印刷工程において、接着剤インクの吐出量と印刷回数を適宜変更することで調整した。

[0221] (転写工程)

－実施例 1 ～ 20 及び比較例 1 ～ 3 における転写工程－

ホリゾンインターナショナル社製トランスファープレス機 TP-630M を使用した。加熱温度は 150℃、プレス荷重は 3 kN (転写圧力: 400 g/cm²) と設定した。

被転写媒体である布帛を下ゴテの上にのせ、さらにその上に転写媒体を印刷面が下となるように置き、10 秒間スタンプした。スタンプ後、布帛の温度が 40℃ 以下に下がってから、転写基材を布帛から剥がし、捺染物を得た。さらに再度得られた捺染物を下ゴテの上にのせ、シリコン離型紙を捺染物の上に乘せ、5 秒間スタンプし、画像を布帛に圧着させた。

－実施例 21 ～ 22 及び比較例 4 ～ 5 における転写工程－

ホリゾンインターナショナル社製トランスファープレス機 TP-630M を使用した。加熱温度は 150℃、プレス荷重は 3 kN (転写圧力: 400 g/cm²) と設定した。

被転写媒体である布帛を下ゴテの上にのせ、さらにその上に転写媒体を印刷面が下となるように置き、3 秒間スタンプした。スタンプ後、布帛の温度が 40℃ 以下に下がってから、転写基材を布帛から剥がし、捺染物を得た。

[0222] なお、上記転写工程において、綿布帛としては Hanes 社製綿 100% 白色 T シャツを、ポリエステル布帛としてはキャブ株式会社製ポリエステル 100% 白色 T シャツ (品番: 5900-01) を、ナイロン布帛としてはキャブ株式会社製ナイロン 100% コヨーテ色ジャケット (品番: 7059-01) を用いた。

[0223] [特性評価]

(1) 転写性評価

各実施例、各比較例で得られた転写処理後の転写基材に、インクジェットプリンタで印刷された画像が残っているものを×、残っていないものを○として評価した。

[0224] (2) 捺染物の風合いの評価

各実施例、各比較例で得られた各捺染物を触手により評価した。捺染物にごわつきを感じるものを×、捺染物が容易に折れ曲がり、布帛そのものの柔らかさに近いものを○として評価した。なお比較例 1、4、5 においては、全てのインクの転写を行うことができなかったため、捺染物の風合いの評価を行うことができなかった。

[0225] (3) 捺染物の湿潤摩擦堅牢度評価

各実施例、各比較例で得られた捺染物を、JIS L0849の規定の方法に従い、11型試験機で綿3-1号の添付白布を使用し、荷重200g、100往復の湿潤摩擦試験を行い、変退色グレースケールを用いて評価した。なお比較例 1、4、5 においては、全てのインクの転写を行うことができなかったため、捺染物の湿潤摩擦堅牢度の評価を行うことができなかった。

◎：湿潤摩擦試験 汚染が4-5級以上

○：湿潤摩擦試験 汚染が3-4級、または4級

△：湿潤摩擦試験 汚染が2-3級、または3級

×：湿潤摩擦試験 汚染が2級以下

[0226] (4) 捺染物の洗濯堅牢性評価

各実施例、各比較例で得られた捺染物に対し、下記の条件にて「洗濯→すすぎ→脱水」を5回連続で繰り返すことで洗濯を実施し、5回目の脱水後に得られたものを試料とした。

・洗濯機：品番NA-F5B1 (Panasonic社製)

・水量：32L

・コース：すすぎ1回を選択

・洗剤：アリエール 洗濯洗剤 液体 除菌プラス (P&G社製)、使用量：35g

上記の方法で得られた試料について、プリントのひび割れやはがれによる、布帛の露出率から洗濯堅牢性を評価した。露出率は、試料表面(転写印刷部分)をコピー機で印刷し、画像処理装置を用いて、転写印刷した部分の面積に対し布帛が露出している部分の面積の割合を求め、得られた値を露出率

とした。なお比較例 1、4、5 においては、全てのインクの転写を行うことができなかったため、捺染物の洗濯堅牢性の評価を行うことができなかった。

◎：布帛の露出率が 0.1 % 以下

○：布帛の露出率が 0.1 % 超え 2.0 % 以下

△：布帛の露出率が 2.0 % 超え 4.0 % 以下

×：布帛の露出率 4.0 % 超え

[0227] (5) 接着剤インク層の黄変の評価

上記（乾燥工程）後に得られた転写媒体における接着剤インク層を目視で確認し、接着剤インク層の黄変が認められない場合は「なし」、接着剤インク層の黄変が認められた場合は「あり」として評価した。

[0228]

[表2]

		実施例													
着色 インク	シアンインク	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	ホワイトインク	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用
接着剤インク		1	1	1	1	1	2	3	4	5	6	7	7	8	9
接着剤層の厚さ		15μm	90μm	30μm	30μm	30μm	30μm	30μm	30μm	30μm	30μm	30μm	30μm	30μm	30μm
布帛		綿	綿	綿	ポリエステル	ナイロン	綿	綿	綿	綿	綿	綿	綿	綿	綿
(1)転写性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(2)風合い		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(3)湿潤摩擦堅牢度		◎	◎	○	△	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	△	◎
(4)洗濯堅牢性		△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
(5)接着剤層の黄変		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり

[表3]

		実施例						比較例		
		15	16	17	18	19	20	1	2	3
着色 インク	シアンインク	使用	使用	使用	使用	使用	未使用	使用	使用	使用
	ホワイトインク	使用	使用	使用	未使用	未使用	未使用	使用	使用	使用
接着剤インク		1	13	17	14	15	16	10	11	12
接着剤インク層の厚さ		30μm	30μm	30μm	30μm	30μm	30μm	30μm	30μm	30μm
布帛		綿	綿	綿	綿	綿	綿	綿	綿	綿
(1)転写性		○	○	○	○	○	○	×	○	○
(2)風合い		○	○	○	○	○	○	評価不可	×	○
(3)湿潤摩擦堅牢度		◎	◎	◎	△	◎	◎	評価不可	×	×
(4)洗濯堅牢性		△	◎	○	△	○	○	評価不可	×	×
(5)接着剤層の黄変		なし	なし	なし	-	-	-	-	-	-

[0230] [表4]

		実施例		比較例	
		21	22	4	5
着色 インク	シアンインク	使用	使用	使用	使用
	ホワイトインク	使用	使用	使用	使用
接着剤インク		1	13	11	12
接着剤層の厚さ		30μm	30μm	30μm	30μm
布帛		綿	綿	綿	綿
(1)転写性		○	○	×	×
(2)風合い		○	○	評価不可	評価不可
(3)湿潤摩擦堅牢度		○	○	評価不可	評価不可
(4)洗濯堅牢性		△	○	評価不可	評価不可
(5)接着剤層の黄変		なし	なし	-	-

[0231] 接着剤インクに含まれる樹脂のガラス転移温度及び重量平均分子量が所定の範囲内に調整された実施例1～22では、布帛に対する転写印刷時の転写性に優れ、且つ得られる捺染物の湿潤摩擦堅牢性や風合いに優れている。

符号の説明

[0232] 100 転写媒体
1 転写基材

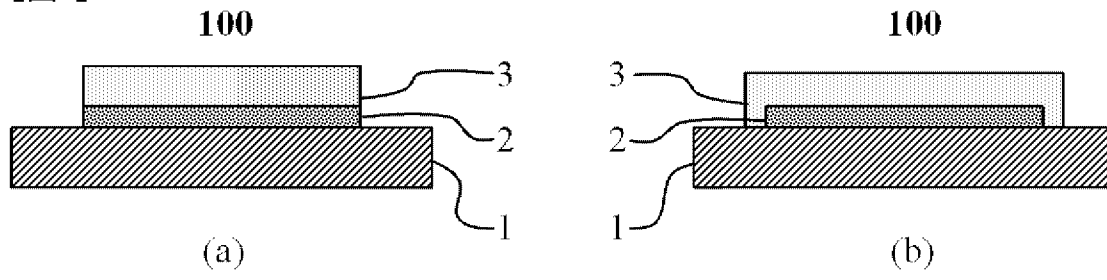
- 2 着色インク層
- 3 接着剤インク層
- 4 インク受容層
- 5 離型層
- 6 布帛

請求の範囲

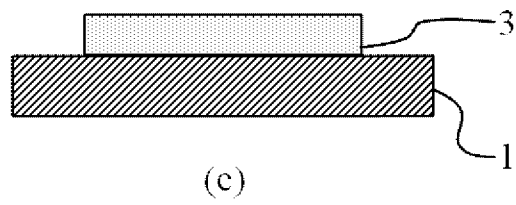
- [請求項1] 布帛への転写印刷に用いられるインクジェット用接着剤インクであって、
- 前記接着剤インクは、樹脂と水溶性有機溶剤と水とを含み、
- 前記樹脂は、ガラス転移温度が30℃以下であり、重量平均分子量が10,000～700,000である接着剤インク。
- [請求項2] 前記樹脂が、アクリル系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の接着剤インク。
- [請求項3] 前記樹脂が、エマルション粒子として前記接着剤インクに含まれている、請求項1に記載の接着剤インク。
- [請求項4] 前記布帛が、綿、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ナイロン繊維、又はこれらの混合物から形成されるものである、請求項1に記載の接着剤インク。
- [請求項5] 請求項1に記載の接着剤インクと、
- 顔料及び樹脂を含有する着色インクとを含む、インクセット。
- [請求項6] 前記接着剤インクに含まれる樹脂が、アクリル系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含み、
- 前記着色インクに含まれる樹脂が、アクリル系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項5に記載のインクセット。
- [請求項7] 転写基材に、請求項1に記載の接着剤インクが、顔料及び樹脂を含有する着色インクから形成される着色インク層を介して又は介さずに印刷されている転写媒体。
- [請求項8] 前記転写基材が、プラスチックフィルム又は紙である、請求項7に記載の転写媒体。
- [請求項9] 前記転写媒体が、前記転写基材の接着剤インクが印刷される面に、インク受容層をさらに有する、請求項7に記載の転写媒体。

- [請求項10] 請求項1に記載の接着剤インクを用いて転写印刷された捺染物。
- [請求項11] 転写基材上に、又は転写基材に積層された着色インク層上に、インクジェットで接着剤インクを印刷する工程3；及び、
前記接着剤インクを乾燥する工程4；を含み、
工程3で用いられる接着剤インクが、樹脂と水溶性有機溶剤と水とを含み、前記樹脂が、ガラス転移温度が30℃以下であり、重量平均分子量が10,000～700,000である、
布帛への転写印刷用の転写媒体の製造方法。
- [請求項12] 前記工程3が、転写基材に積層された着色インク層上に、インクジェットで接着剤インクを印刷する工程であって、
前記着色インク層が、転写基材上にインクジェットで着色インクを印刷する工程1、及び、前記着色インクを乾燥する工程2により形成される、請求項11に記載の製造方法。
- [請求項13] 前記工程2が、着色インクの固形分を除いた成分100質量%のうち、20～80質量%を蒸発させる工程である、請求項12に記載の製造方法。
- [請求項14] 前記接着剤インクの厚みが、乾燥工程4の後で0.5～200μmである、請求項11に記載の製造方法。
- [請求項15] 請求項11に記載の製造方法により得られた転写媒体を、布帛に転写印刷する工程を含む捺染物の製造方法。
- [請求項16] 前記転写印刷工程が、転写媒体において接着剤インクが印刷されている面を布帛と対向させた状態で密着させる密着工程と、前記布帛から転写基材を剥がす工程とを有し、
前記密着工程における密着時間が30秒以下である、請求項15に記載の製造方法。

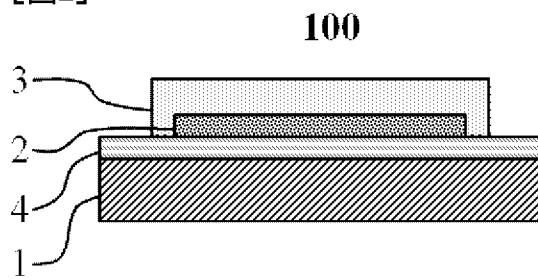
[図1]



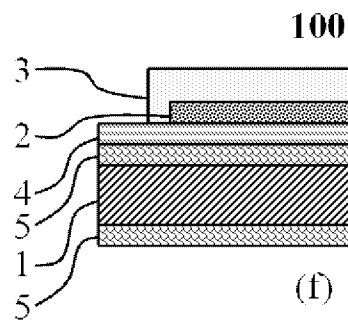
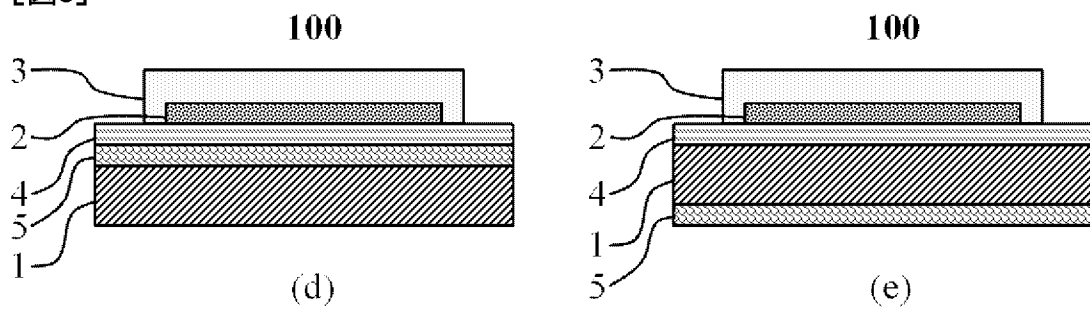
100



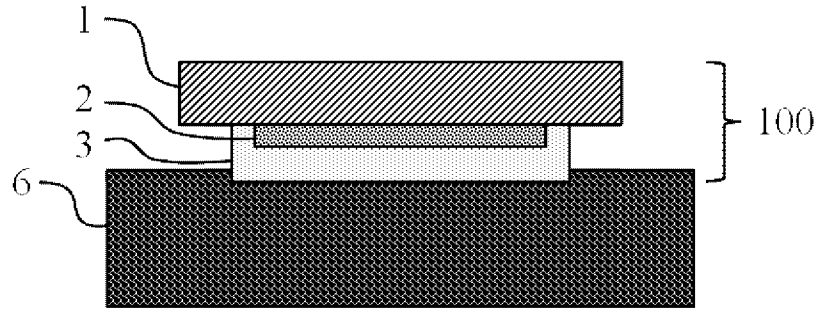
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09D 11/30</i> (2014.01)i; <i>B41J 2/01</i> (2006.01)i; <i>B41M 5/00</i> (2006.01)i; <i>B41M 5/52</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/40</i> (2014.01)i; <i>C09D 11/54</i> (2014.01)i; <i>C09D 11/322</i> (2014.01)i; <i>D06P 5/26</i> (2006.01)i; <i>D06P 5/30</i> (2006.01)i FI: C09D11/30; B41J2/01 101; B41J2/01 121; B41J2/01 123; B41J2/01 125; B41J2/01 501; B41M5/00 100; B41M5/00 114; B41M5/00 120; B41M5/00 132; B41M5/52 100; C09D11/322; C09D11/40; C09D11/54; D06P5/26; D06P5/30 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) C09D11/30; B41J2/01; B41M5/00; B41M5/52; C09D11/40; C09D11/54; C09D11/322; D06P5/26; D06P5/30 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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 2022-76429 A (FURUKAWA, Kenichi) 19 May 2022 (2022-05-19) claim 1, paragraphs [0007], [0011]	1-16
X	WO 2016/027835 A1 (MIMAKI ENGINEERING CO., LTD.) 25 February 2016 (2016-02-25) paragraphs [0088]-[0090], fig. 3	1-16
A	JP 2013-59973 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 04 April 2013 (2013-04-04) entire text, all drawings	1-16
A	JP 2007-111867 A (WATANABE, Norihiko) 10 May 2007 (2007-05-10) entire text, all drawings	1-16
A	JP 2019-34492 A (MIMAKI ENGINEERING CO., LTD.) 07 March 2019 (2019-03-07) entire text, all drawings	1-16
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 12 March 2024		Date of mailing of the international search report 19 March 2024
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

International application No.

PCT/JP2024/001045

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-126026 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 05 July 2012 (2012-07-05) entire text, all drawings	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/001045

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-76429	A	19 May 2022	(Family: none)	
WO	2016/027835	A1	25 February 2016	US 2018/0223475 A1 paragraphs [0119]-[0121], fig. 3	
				EP 3184692 A1	
JP	2013-59973	A	04 April 2013	(Family: none)	
JP	2007-111867	A	10 May 2007	(Family: none)	
JP	2019-34492	A	07 March 2019	(Family: none)	
JP	2012-126026	A	05 July 2012	US 2012/0156444 A1 entire text, all drawings	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C09D 11/30(2014.01)i; B41J 2/01(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; B41M 5/52(2006.01)i;
C09D 11/40(2014.01)i; C09D 11/54(2014.01)i; C09D 11/322(2014.01)i; D06P 5/26(2006.01)i;
D06P 5/30(2006.01)i
FI: C09D11/30; B41J2/01 101; B41J2/01 121; B41J2/01 123; B41J2/01 125; B41J2/01 501; B41M5/00
100; B41M5/00 114; B41M5/00 120; B41M5/00 132; B41M5/52 100; C09D11/322; C09D11/40; C09D11/54;
D06P5/26; D06P5/30

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））
C09D11/30; B41J2/01; B41M5/00; B41M5/52; C09D11/40; C09D11/54; C09D11/322; D06P5/26; D06P5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

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）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2022-76429 A (古川 憲一) 19.05.2022 (2022 - 05 - 19) 請求項 1、 [0007]、 [0011]	1-16
X	WO 2016/027835 A1 (株式会社ミマキエンジニアリング) 25.02.2016 (2016 - 02 - 25) [0088] - [0090]、 図3	1-16
A	JP 2013-59973 A (セイコーエプソン株式会社) 04.04.2013 (2013 - 04 - 04) 全文、 全図	1-16
A	JP 2007-111867 A (渡邊 法比古) 10.05.2007 (2007 - 05 - 10) 全文、 全図	1-16
A	JP 2019-34492 A (株式会社ミマキエンジニアリング) 07.03.2019 (2019 - 03 - 07) 全文、 全図	1-16

☒ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
12.03.2024

国際調査報告の発送日
19.03.2024

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）

福山 駿 4Z 4803

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-126026 A (セイコーエプソン株式会社) 05.07.2012 (2012 - 07 - 05) 全文、全図	1-16

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/001045

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2022-76429	A	19.05.2022	(ファミリーなし)	
WO	2016/027835	A1	25.02.2016	US 2018/0223475 A1	
				[0119] - [0121]、図3	
				EP 3184692 A1	
JP	2013-59973	A	04.04.2013	(ファミリーなし)	
JP	2007-111867	A	10.05.2007	(ファミリーなし)	
JP	2019-34492	A	07.03.2019	(ファミリーなし)	
JP	2012-126026	A	05.07.2012	US 2012/0156444 A1	
				全文、全図	