

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年4月8日(08.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/065681 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 11/328 (2014.01) *D06P 5/00* (2006.01)
C09D 11/54 (2014.01) *D06P 5/30* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/036090

(22) 国際出願日: 2020年9月24日(24.09.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-180627 2019年9月30日(30.09.2019) JP

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

(72) 発明者: 井腰 剛生 (**IKOSHI, Masao**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 中野 良一 (**NAKANO, Ryoichi**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 鈴木 昭太 (**SUZUKI, Shota**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 関根 慎一郎 (**SEKINE, Shinichiro**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 片岡 祥平 (**KATAOKA, Shohei**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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))

(54) **Title:** INK SET FOR TEXTILE PRINTING AND TEXTILE PRINTING METHOD

(54) 発明の名称: 捺染用インクセット及び捺染方法

(57) **Abstract:** Provided is an ink set for textile printing, comprising: a pretreatment solution containing quaternary ammonium cations having a molecular weight of 3,000 or less and an ink composition containing a water-insoluble dye, a dispersant, and water. The quaternary ammonium cation content is 5 to 20 mass% with respect to the total amount of pretreatment solution. Also provided is a textile printing method.

(57) 要約: 分子量が3000以下である4級アンモニウムカチオンを含む前処理液と、水不溶性染料、分散剤、及び水を含むインク組成物と、を有し、4級アンモニウムカチオンの含有量は、前処理液の全量に対して5質量%~20質量%である捺染用インクセット及び捺染方法。



WO 2021/065681 A1

明 細 書

発明の名称： 捺染用インクセット及び捺染方法

技術分野

[0001] 本開示は、捺染用インクセット及び捺染方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、布帛への捺染方法についてさまざまな検討がなされている。

例えば、特開２０１６－１４１６８６号公報、特開２０１９－０１１４４９号公報、及び特開２０１７－２０６７８９号公報には、鮮明な画像を得るために、布帛へインクを付与する前に、予め布帛に前処理剤を付与する方法が開示されている。特開２０１９－０６４１６０号公報には、カチオン性物質と、非カチオン性糊剤と、を含み、カチオン性物質が、乾燥すると可撓性の膜を形成可能なカチオン性ポリマー、カチオン性界面活性剤、多価金属塩及び多価金属イオンからなる群から選択される少なくとも一つである処理剤が開示されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] しかし、布帛への捺染によって得られる捺染物に対し、他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させることが求められる場合がある。

[0004] 本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本開示の一実施形態によれば、他の布帛への色移りが抑制され、かつ、風合いに優れた捺染物を得ることが可能な捺染用インクセット及び捺染方法が提供される。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示は以下の態様を含む。

<１>分子量が３０００以下である４級アンモニウムカチオンを含む前処理液と、水不溶性染料、分散剤、及び水を含むインク組成物と、を有し、４級アンモニウムカチオンの含有量は、前処理液の全量に対して５質量％～２０質量％である捺染用インクセット。

＜2＞4級アンモニウムカチオンは、総炭素数が10以上である＜1＞に記載の捺染用インクセット。

＜3＞4級アンモニウムカチオンは、芳香環を有する＜1＞又は＜2＞に記載の捺染用インクセット。

＜4＞4級アンモニウムカチオンは、ベンジル基を有する＜1＞～＜3＞のいずれか1つに記載の捺染用インクセット。

＜5＞分散剤は、ウレタン樹脂である＜1＞～＜4＞のいずれか1つに記載の捺染用インクセット。

＜6＞水不溶性染料は、油溶性染料、分散性染料、及び建て染め染料からなる群より選択される少なくとも1種の染料である＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載の捺染用インクセット。

＜7＞水不溶性染料は、C. I. Solvent Black 3である＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載の捺染用インクセット。

＜8＞＜1＞～＜7＞のいずれか1つに記載の捺染用インクセットに含まれる前処理液を、布帛に付与する前処理液付与工程と、＜1＞～＜7＞のいずれか1つに記載の捺染用インクセットに含まれるインク組成物を、前処理液が付与された布帛に付与するインク付与工程と、を含む捺染方法。

＜9＞前処理液付与工程では、前処理液を、インクジェット記録方式を用いて付与する＜8＞に記載の捺染方法。

＜10＞インク付与工程では、インク組成物を、インクジェット記録方式を用いて付与する＜8＞又は＜9＞に記載の捺染方法。

発明の効果

[0006] 本開示の一実施形態によれば、他の布帛への色移りが抑制され、かつ、風合いに優れた捺染物を得ることが可能な捺染用インクセット及び捺染方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本開示の捺染用インクセット、及び、捺染方法について詳細に説明する。

[0008] 本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

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

[0009] 本明細書において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

本明細書において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本明細書において、「工程」という語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0010] [捺染用インクセット]

本開示の捺染用インクセット（以下、単に「インクセット」という）は、分子量が3000以下である4級アンモニウムカチオンを含む前処理液と、水不溶性染料、分散剤及び水を含むインク組成物と、を有し、4級アンモニウムカチオンの含有量は、前処理液の全量に対して5質量%～20質量%である。本開示のインクセットは捺染用であり、すなわち、布帛を捺染するために用いられるものである。

[0011] 本開示の一実施形態に係るインクセットにおける前処理液を布帛に付与した後、前処理液が付与された布帛に対して、本開示の一実施形態に係るインクセットにおけるインク組成物を付与すると、他の布帛への色移りが抑制され、かつ、風合いに優れた捺染物を得ることができる。

[0012] 従来、染料と分散剤とを含有するインクを用いて捺染を行うと、洗濯時に他の布帛、特にナイロンへ色移りするといった現象が生じる場合があった。

色移りを抑制する方法として、大量のカチオンポリマーを含む前処理液をあらかじめ布帛に付与する方法が知られている。しかし、大量のカチオンポリマーを含む前処理液を布帛に付与すると、得られる捺染物の風合いが劣るといった現象が生じる場合があった。したがって、他の布帛への色移りが抑制され、かつ、風合いに優れた捺染物を得ることは難しかった。

[0013] 前処理液にカチオンポリマーが含まれていると、カチオンポリマーと、インク組成物に含まれる分散剤とが、布帛上で架橋構造を形成するため、風合いに劣ると考えられる。これに対して、本開示の一実施形態に係るインクセットにおける前処理液は、分子量が3000以下である4級アンモニウムカチオンを含み、本開示の一実施形態に係るインクセットにおけるインク組成物に含まれる分散剤と架橋構造を形成しないため、得られる捺染物は、他の布帛への色移りが抑制され、かつ、風合いに優れたものになると考えられる。

[0014] また、本開示の一実施形態に係るインクセットにおける前処理液は、分子量が3000以下である4級アンモニウムカチオンを含み、4級アンモニウムカチオンが、本開示の一実施形態に係るインクセットにおけるインク組成物に含まれる分散剤と布帛上で反応する。4級アンモニウムカチオンによって分散剤が水に不溶化し、水不溶性染料が布帛上で凝集して、定着する。水不溶性染料の布帛への定着性が高いため、他の布帛への色移りが抑制されると考えられる。また、分子量が3000以下である4級アンモニウムカチオンの含有量が、前処理液の全量に対して5質量%～20質量%であるため、得られる捺染物は、他の布帛への色移りが抑制され、かつ、風合いに優れたものになると考えられる。

[0015] 以下、本開示のインクセットに含まれる各成分について説明する。

[0016] <前処理液>

本開示において、前処理液は、分子量が3000以下である4級アンモニウムカチオンを含む。

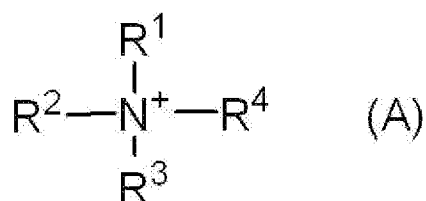
[0017] (4級アンモニウムカチオン)

4級アンモニウムカチオンの分子量は3000以下であり、2000以下であることが好ましく、より好ましくは1500以下である。分子量が3000以下であることにより、風合いにすぐれた捺染物を得ることができる。分子量の下限値は特に限定されないが、臭気の観点から、100であることが好ましい。

[0018] 分子量は、核磁気共鳴（NMR）法を用いて、前処理液に含まれる4級アンモニウムカチオンの構造を解析し、4級アンモニウムカチオンを構成する原子の原子量から算出することができる。

[0019] 4級アンモニウムカチオンは、窒素原子に対して4つの置換基を有するイオンである。4級アンモニウムカチオンは、例えば、下記式（A）で表される。

[0020] [化1]



[0021] 式（A）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同一であってもよく、互いに異なってもよい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、芳香環、エーテル結合、及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよい炭化水素基を表すことが好ましい。炭化水素基は、ヒドロキシ基、アミノ基及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1つの置換基で置換されていてもよい。

[0022] $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうち少なくとも2つは、それぞれ独立に、芳香環、エーテル結合及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つを含まない炭化水素基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましく、炭素数1～8のアルキル基であることがさらに好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることが特に好ましい。アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよいが、直鎖状であることが好ましい。

[0023] また、得られる捺染物の他の布帛への色移りをより抑制する観点から、 R^1

～ R^4 のうち少なくとも1つは、芳香環、エーテル結合及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つを含む炭化水素基であることが好ましい。

[0024] 炭化水素基に含まれ得る芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環及びアントラセン環が挙げられる。芳香環は、ベンゼン環であることが好ましい。炭化水素基中の芳香環の形態は、1価の芳香族基（すなわち、アリール基）の形態であってもよいし、2価の芳香族基（すなわち、アリーレン基）の形態であってもよいし、3価以上の芳香族基の形態であってもよい。芳香環を含む炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、フェノキシ基、ベンジロキシ基、フェニルカルボニル基、炭素数7～12のフェノキシアルキル基、炭素数7～12のベンジロキシアルキル基、炭素数8～12のフェニルカルボニルアルキル基、及び、炭素数14～20のジフェニルメチルオキシアルキル基が挙げられる。芳香環を含む炭化水素基は、フェニル基又はベンジル基であることが好ましく、ベンジル基であることがより好ましい。

[0025] エーテル結合を含む炭化水素基としては、例えば、アルコキシ基、アルコキシアルキル基及びポリオキシアルキレン基が挙げられる。エーテル結合を含む炭化水素基は、ポリオキシエチレン基又はポリオキシプロピレン基であることが好ましく、炭素数10～100のポリオキシエチレン基又はポリオキシプロピレン基であることがより好ましく、炭素数20～50のポリオキシエチレン基又はポリオキシプロピレン基であることがさらに好ましく、炭素数20～50のポリオキシプロピレン基であることが特に好ましい。

[0026] エステル結合を含む炭化水素基としては、例えば、アルキルカルボニルオキシ基、及びアクリロイルオキシ基が挙げられる。エステル結合を含む炭化水素基は、アクリロイルオキシ基であることが好ましい。

[0027] また、式(A)において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、芳香環、エーテル結合及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つを含まない炭化水素基であり、 R^4 は、芳香環、エーテル結合及びエステル結合からな

る群より選択される少なくとも1つを含む炭化水素基であることが好ましい。R¹及びR²は、炭素数1～8のアルキル基であり、R³は、炭素数4～20のアルキル基であり、R⁴は、芳香環、エーテル結合及びエステル結合のうち少なくとも1つを含む炭化水素基であることがより好ましい。R¹及びR²は、炭素数1～4のアルキル基であり、R³は、炭素数8～15のアルキル基であり、R⁴は、芳香環、エーテル結合及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つを含む炭化水素基であることがさらに好ましい。「芳香環、エーテル結合及びエステル結合からなる群より選択される少なくとも1つを含む炭化水素基」の好ましい態様は上述したとおりである。

[0028] 得られる捺染物の他の布帛への色移りをより抑制する観点から、4級アンモニウムカチオンは、芳香環を有することが好ましく、具体的には、フェニル基又はベンジル基を有することがより好ましく、ベンジル基を有することがさらに好ましい。

[0029] ベンジル基を有する4級アンモニウムカチオンとしては、例えば、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムカチオン、ベンジルヘキサデシルジメチルアンモニウムカチオン、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムカチオン及びベンジルドデシルジメチルアンモニウムカチオンが挙げられる。

[0030] また、得られる捺染物の他の布帛への色移りをより抑制する観点から、4級アンモニウムカチオンは、総炭素数が10以上であることが好ましく、より好ましくは17以上、さらに好ましくは19以上である。また、総炭素数は、分子量を3000以下にする観点から、200以下であることが好ましく、より好ましくは150以下である。

[0031] 4級アンモニウムカチオンは、4級アンモニウム塩として前処理液に含有させることが好ましい。4級アンモニウム塩における対アニオンとしては、例えば、Cl⁻、Br⁻、I⁻等のハロゲン化物イオン；アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラールキル基、及び複素環基から選ばれる置換基を有する有機スルホン酸アニオン；PF₆⁻及びBF₄⁻が挙げられる。対アニオンは、前処理液への溶解性の

観点から、 Cl^- 、 Br^- 、又は、アルキル基を有するスルホン酸アニオンが好ましく、 Cl^- 又は Br^- がより好ましく、 Cl^- がさらに好ましい。

[0032] 本開示において、4級アンモニウムカチオンの含有量は、前処理液の全量に対して5質量%～20質量%であり、好ましくは8質量%～18質量%である。4級アンモニウムカチオンの含有量が5質量%以上であると、他の布帛への色移りが抑制された捺染物が得られる。一方、4級アンモニウムカチオンの含有量が20質量%以下であると、風合いに優れた捺染物が得られる。

[0033] 前処理液における4級アンモニウムカチオンの含有量は、例えば、以下の方法で算出することができる。

[0034] まず、前処理液に、後述する水及び水性有機溶剤が含まれる場合には、熱処理等によって除去する。次に、前処理に含まれる固形分の中から、GPCを用いて4級アンモニウム塩を抽出する。NMR法を用いて4級アンモニウム塩の構造を解析し、4級アンモニウム塩を構成する4級アンモニウムカチオンを特定する。抽出した4級アンモニウム塩の量に基づいて、4級アンモニウムカチオンの量を算出する。前処理液の量と、4級アンモニウム塩の量に基づいて、前処理における4級アンモニウムカチオンの含有量を算出する。

[0035] (水)

前処理液は、水を含むことが好ましい。前処理液における水の含有量は、前処理液の全量に対し、40質量%以上であることが好ましく、より好ましくは50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80質量%以上である。また、水の含有量は、前処理液の全量に対し、98質量%以下であることが好ましく、より好ましくは95質量%以下である。

[0036] (水性有機溶剤)

前処理液は、水性有機溶剤を少なくとも1種含んでいてもよい。

ここで、水性有機溶剤における「水性」とは、25℃の蒸留水100g対

する溶解量が1 g超であることを意味する。水性有機溶剤における上記溶解量は、好ましくは5 g以上であり、より好ましくは10 g以上であり、さらに好ましくは20 g以上である。

[0037] 水性有機溶剤としては、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、ニトリル系溶剤、ポリアルキレングリコール系溶剤、及びポリアルキレングリコールアルキルエーテル系溶剤が挙げられ、アルコール系溶剤又はアミド系溶剤が好ましい。

[0038] 水性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ヘキシレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニトリル、ポリエチレングリコール（例えば、分子量400～800）、ヒドロキシエチルピロリドン、ヒドロキシプロピルピロリドン、バレロラクタム、カプロラクタム、ヘプタラクタム、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（分子量400）、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（分子量550）、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（分子量500）、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（分子量400）、ポリプロピレングリコール（分子量600）、及びポリプロピレングリコール（分子量700）が挙げられる。

[0039] 水性有機溶剤は、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、2-ピロリドン、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール

及びエチレングリコールモノブチルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、

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

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

[0040] 前処理液が水性有機溶剤を含有する場合、前処理液中の水性有機溶剤の含有量は、前処理液の全量に対し、好ましくは1質量%～50質量%であり、より好ましくは5質量%～40質量%であり、さらに好ましくは10質量%～30質量%である。

[0041] (界面活性剤)

前処理液は、界面活性剤を少なくとも1種含んでいてもよい。

[0042] 界面活性剤としては、特に制限はなく、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤等の公知の界面活性剤を用いることができる。

[0043] 本開示の前処理液が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、前処理液の全量に対し、0.05質量%～2.0質量%であることが好ましく、0.1質量%～2.0質量%であることがより好ましい。

[0044] (その他の凝集剤)

4級アンモニウムカチオンは、インク組成物中の水不溶性染料を凝集させる凝集剤として機能する。前処理液は、4級アンモニウムカチオン以外のその他の凝集剤を少なくとも1種含んでいてもよい。その他の凝集剤としては、多価金属塩、及びカチオン性化合物が挙げられる。

[0045] ー多価金属塩ー

多価金属塩は、2価以上の金属イオンと、アニオンと、から構成される化合物である。具体的には、多価金属塩としては、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、塩化バリウム、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、及び硝酸銅が挙げられる。

[0046] ーカチオン性化合物ー

カチオン性化合物としては、特に限定されず、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。カチオン性化合物には、上記4級アンモニウムカチオンと対イオンとからなる4級アンモニウム塩は含まれない。

[0047] (その他の成分)

前処理液は、上記成分以外のその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分としては、例えば、pH調整剤、蛍光増白剤、表面張力調整剤、消泡剤、乾燥防止剤、潤滑剤、増粘剤、紫外線吸収剤、退色防止剤、帯電防止剤、マット剤、酸化防止剤、比抵抗調整剤、防錆剤、還元防止剤、防腐剤、防黴剤、及びキレート剤が挙げられる。

[0048] <インク組成物>

本開示において、インク組成物は、水不溶性染料、分散剤及び水を含む。インク組成物は、必要に応じて、他の成分を含んでいてもよい。

[0049] (水不溶性染料)

インク組成物は、水不溶性染料を含む。インク組成物に含まれる水不溶性染料は1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0050] 水不溶性染料における「水不溶性」とは、20℃における水に対する溶解度が1質量%以下である性質を意味する。すなわち、本開示において、水不溶性染料とは、20℃における水に対する溶解度が1質量%以下である染料を意味する。

[0051] 水不溶性染料は、油溶性染料、分散性染料及び建て染め染料からなる群より選択される少なくとも1種の染料であることが好ましい。油溶性染料、分

散性染料及び建て染め染料としては、例えば、以下の染料が挙げられる。なお、「C. I.」は「カラーインデックス」の略である。また、「Disperse」と記載されているものは分散染料であり、「Solvent」と記載されているものは油溶性染料であり、「Vat」と記載されているものは建て染め染料である。

[0052] 油溶性染料としては、例えば、

C. I. Solvent Yellow 2, 14, 16, 21, 33, 43, 44, 56, 82, 85, 93, 98, 114, 131, 135, 157, 160, 163, 167, 176, 179, 185, 189;

C. I. Solvent Red 8, 23, 24, 25, 49, 52, 109, 111, 119, 122, 124, 135, 146, 149, 150, 168, 169, 172, 179, 195, 196, 197, 207, 222, 227, 312, 313;

C. I. Solvent Blue 3, 4, 5, 35, 36, 38, 44, 45, 59, 63, 67, 68, 70, 78, 83, 97, 101, 102, 104, 105, 111, 122;

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

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

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

C. I. Solvent Brown 53; 及び

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

が挙げられる。

[0053] 分散性染料としては、例えば、

C. I. Disperse Yellow 3, 7, 8, 23, 39, 51, 54, 60, 71, 86;

C. I. Disperse Red 11, 50, 53, 55, 55 : 1, 59, 60, 65, 70, 75, 93, 146, 158, 190, 190 : 1, 207, 239, 240 ;

C. I. Disperse Blue 3, 5, 19, 26, 26 : 1, 35, 55, 56, 58, 64, 64 : 1, 72, 72 : 1, 81, 81 : 1, 91, 95, 108, 131, 141, 145, 359, 360 ;

C. I. Disperse Orange 1, 1 : 1, 5, 7, 20, 23, 25, 25 : 1, 33, 56, 76 ;

C. I. Disperse Violet 8, 11, 17, 23, 26, 27, 28, 29, 36, 57 ; 及び

C. I. Disperse Brown 2

が挙げられる。

[0054] 建染染料としては、例えば、

C. I. Vat Yellow 2, 4, 10, 20, 33 ;

C. I. Vat Orange 1, 2, 3, 5, 7, 9, 13, 15 ;

C. I. Vat Red 1, 2, 10, 13, 15, 16, 41, 61 ;

C. I. Vat Blue 1, 3, 4, 5, 6, 8, 12, 14, 18, 19, 20, 29, 35, 41 ; 及び

C. I. Vat Black 1, 8, 9, 13, 14, 20, 25, 27, 29, 36, 56, 57, 59, 60

が挙げられる。

[0055] また、水不溶性染料は、反応性染料又は酸性染料を油溶化して得られる油溶性染料であってもよい。

[0056] 反応性染料を油溶化して得られる油溶性染料としては、例えば、反応性染料を炭素数4以上のアルキル基によって修飾することにより得られる油溶性染料が挙げられる。油溶化の対象となる反応性染料としては、例えば、C. I. Reactive Black 5が挙げられる。

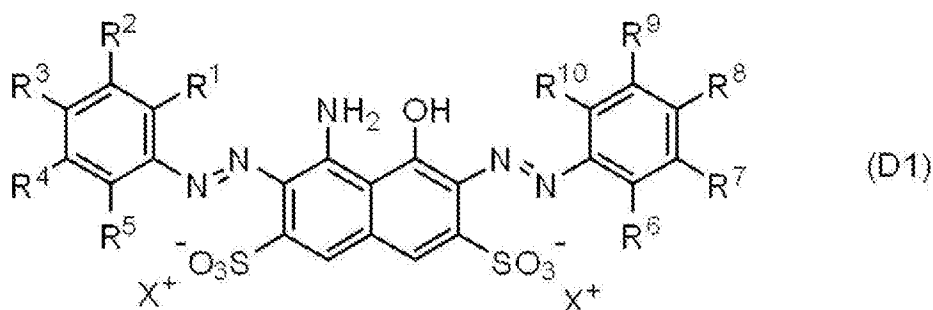
[0057] 酸性染料を油溶化して得られる油溶性染料としては、例えば、酸性染料に

おけるカチオンを、炭素数8以上のカチオンによって対カチオン交換させることにより得られる油溶性染料が挙げられる。油溶化の対象となる酸性染料としては、例えば、C. I. Acid Black 1が挙げられる。

[0058] 油溶性染料の好ましい態様の一つとして、下記式(D1)で表される油溶性染料が挙げられる。

[0059] 式(D1)で表される油溶性染料は、水溶性の反応性染料であるC. I. Reactive Black 5中の染料骨格を含み、かつ、酸性染料であるC. I. Acid Black 1中の染料骨格を含む。式(D1)で表される油溶性染料は、C. I. Reactive Black 5又はC. I. Acid Black 1を油溶化して得ることができる。

[0060] [化2]



[0061] 式(D1)中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、若しくは塩素原子を含んでもよい炭素数1～60の炭化水素基、水素原子、塩素原子、ニトロ基、アミノ基、スルホ基、又はスルホ基の塩を表し、
2つの X^+ は、無機カチオン又は有機カチオンを表す。

但し、 $R^1 \sim R^{10}$ のうちの少なくとも1つが、炭素数4以上のアルキル基を含む基であること、及び、2つの X^+ のうちの少なくとも1つが、炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンであることの少なくとも一方を満足する。

[0062] 式(D1)中、 $R^1 \sim R^{10}$ の各々で表される、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、又は塩素原子を含んでもよい炭素数1～60の炭化水素基とは、炭素原子及び水素原子を含み、かつ、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、又は塩素原子

子を含んでもよい、総炭素数 1 ～ 60 の有機基を意味する。

[0063] $R^1 \sim R^{10}$ の各々で表される、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、又は塩素原子を含んでもよい炭化水素基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及び塩素原子を含まない炭化水素基であってもよい。

酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及び塩素原子を含まない炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、及びアルキルアリール基が挙げられる。

酸素原子を含む炭化水素基の概念には、例えば、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキルカルボニル基、及びアルキルカルボニルオキシ基が包含される。

窒素原子を含む炭化水素基の概念には、例えば、アルキルアミノ基（即ち、モノアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基）、及びアルキルアミノアルキル基が包含される。

硫黄原子を含む炭化水素基の概念には、例えば、チオールアルキル基、及びアルキルチオ基が包含される。

酸素原子及び硫黄原子を含む炭化水素基の概念には、例えば、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシアルキルチオ基、アルキルチオアルキルスルホニル基、及びアルコキシアルキルスルホニル基が包含される。

酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子を含む炭化水素基の概念には、例えば、アルコキシアルキルアミノアルキルスルホニル基、及びアルキルアミノアルキルスルホニル基が包含される。

塩素原子を含む炭化水素基の概念には、例えば、上述した具体例中の水素原子を、塩素原子に置き換えた基が包含される。

[0064] $R^1 \sim R^{10}$ の各々で表される、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、又は塩素原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 60 の炭化水素基の炭素数は、好ましくは 1 ～ 50 である。

[0065] $R^1 \sim R^{10}$ の各々で表される、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、又は塩素原

子を含んでもよい炭素数 1 ～ 60 の炭化水素基は、好ましくは、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 60（より好ましくは 1 ～ 50）の炭化水素基である。

[0066] $R^1 \sim R^{10}$ の各々で表される、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、又は塩素原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 60 の炭化水素基は、スルホニル基を含むことが好ましい。

[0067] $R^1 \sim R^{10}$ の各々で表される、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、又は塩素原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 60 の炭化水素基は、特に好ましくは、アルキルチオアルキルスルホニル基、アルコキシアルキルスルホニル基、アルコキシアルキルアミノアルキルスルホニル基（即ち、モノ（アルコキシアルキル）アミノアルキルスルホニル基若しくはジ（アルコキシアルキル）アミノアルキルスルホニル基）、又はアルキルアミノアルキルスルホニル基（即ち、モノアルキルアミノアルキルスルホニル基、若しくは、ジアルキルアミノアルキルスルホニル基）である。

[0068] $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、ニトロ基、アミノ基、スルホ基、又はスルホ基の塩であってもよい。

スルホ基の塩は、好ましくはアルカリ金属塩である。

[0069] 2 つの X^+ は、無機カチオン又は有機カチオンを表す。

無機カチオンは、好ましくは、アルカリ金属イオンであり、より好ましくは、 K^+ 又は Na^+ である。

有機カチオンは、好ましくは、有機アンモニウムイオンである。

[0070] 式 (D1) は、 $R^1 \sim R^{10}$ のうちの少なくとも 1 つ（より好ましくは少なくとも 2 つ）が、炭素数 4 以上のアルキル基を含む基であること、及び、2 つの X^+ のうちの少なくとも 1 つ（より好ましくは 2 つ）が、炭素数 4 以上のアルキル基を含む有機カチオンであることの少なくとも一方を満足する。

式 (D1) 中における「炭素数 4 以上のアルキル基を含む基」は、基全体の炭素数が 4 ～ 60 であることが好ましく、4 ～ 50 であることがより好ましく、4 ～ 30 であることがさらに好ましく、4 ～ 25 であることが特に好

ましい。

[0071] 炭素数4以上のアルキル基を含む基としては、炭素数4以上のアルキル基を含む1級アミノ基、炭素数4以上のアルキル基を含む2級アミノ基、置換されていてもよいアルコキシ基、及び、置換されていてもよいチオアルキル基が挙げられる。中でも、炭素数4以上のアルキル基を含む基は、炭素数4以上のアルキル基を含む1級アミノ基、又は炭素数4以上のアルキル基を含む2級アミノ基であることが好ましい。

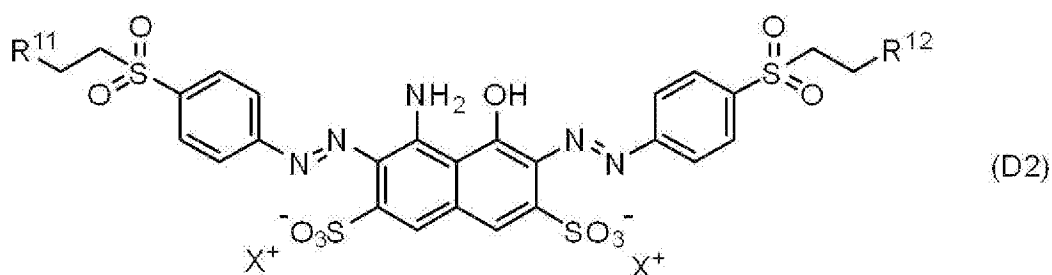
[0072] 式(D1)中における「炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオン」の炭素数は、4～60であることが好ましく、4～50であることがより好ましく、4～30であることがさらに好ましく、4～25であることが特に好ましい。

[0073] 炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンは、炭素数4以上のアルキル基を含む有機アンモニウムイオンであることが好ましい

[0074] 捺染物の他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させる観点から、式(D1)の好ましい態様は、 $R^1 \sim R^{10}$ のうちの少なくとも1つが、炭素数4以上のアルキル基を含む基であり、2つの X^+ が、それぞれ独立に、 K^+ 又は Na^+ である態様である。

[0075] 捺染物の他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させる観点から、油溶性染料(D1)は、好ましくは、下記式(D2)で表される油溶性染料(D2)である。

[0076] [化3]



[0077] 式(D2)中、

R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を含

んでもよい炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基を表し、

2 つの X^+ は、無機カチオン又は有機カチオンを表す。

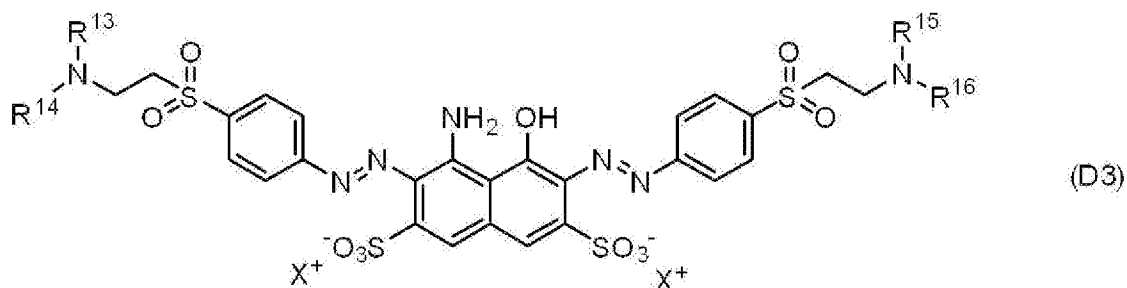
但し、 R^{11} 及び R^{12} のうちの少なくとも 1 つ（より好ましくは 2 つ）が、炭素数 4 以上のアルキル基を含む基であること、及び、2 つの X^+ のうちの少なくとも 1 つ（より好ましくは 2 つ）が、炭素数 4 以上のアルキル基を含む有機カチオンであることの少なくとも一方を満足する。

[0078] 式 (D2) 中における各基及びカチオンの好ましい態様については、式 (D1) 中における各基及びカチオンの好ましい態様を適宜参照できる。

[0079] 捺染物の他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させる観点から、式 (D2) の好ましい態様は、 R^{11} 及び R^{12} のうちの少なくとも 1 つ（より好ましくは 2 つ）が、炭素数 4 以上のアルキル基を含む基であり、2 つの X^+ が、それぞれ独立に、 K^+ 又は Na^+ である態様である。

[0080] 捺染物の他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させる観点から、油溶性染料 (D1) は、さらに好ましくは、下記式 (D3) で表される油溶性染料 (D3) である。

[0081] [化4]



[0082] 式 (D3) 中、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 25 の炭化水素基、又は水素原子を表し、2 つの X^+ は、無機カチオン又は有機カチオンを表す。

但し、 $R^{13} \sim R^{16}$ のうちの少なくとも 1 つ（より好ましくは少なくとも 2 つ）が、炭素数 4 以上のアルキル基を含む基であること、及び、2 つの X^+ のうちの少なくとも 1 つ（より好ましくは 2 つ）が、炭素数 4 以上のアルキル基を含む有機カチオンであることの少なくとも一方を満足する。

- [0083] 式(D3)中における各基及びカチオンの好ましい態様については、式(D1)中における各基及びカチオンの好ましい態様を適宜参照できる。
- [0084] 捺染物の他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させる観点から、式(D3)の好ましい態様は、 $R^{13} \sim R^{16}$ のうちの少なくとも1つ(より好ましくは少なくとも2つ)が、炭素数4以上のアルキル基を含む基であり、2つの X^+ が、それぞれ独立に、 K^+ 又は Na^+ である態様である。
- [0085] 水不溶性染料は、捺染物の風合いをより向上させる観点から、C. I. Solvent Black 3であることがより好ましい。
- [0086] インク組成物中における水不溶性染料の含有量は、捺染物の光学濃度を向上させる観点から、インク組成物の全量に対して1質量%~10質量%であることが好ましく、より好ましくは2質量%~8質量%であり、さらに好ましくは3質量%~7質量%である。
- [0087] (分散剤)
- インク組成物は、分散剤を含む。分散剤は、水不溶性染料を分散可能なポリマーであれば特に限定されないが、分散安定性の観点から、親水性基を少なくとも1種含むことが好ましい。
- [0088] 親水性基は、アニオン性基又はノニオン性基が好ましく、分散安定性向上の効果に優れる点から、アニオン性基がより好ましい。
- [0089] 例えば、同じ分子量のアニオン性基とノニオン性基とを比較した場合、アニオン性基の方が、分散安定性向上の効果に優れる。すなわち、アニオン性基は、その分子量が小さい場合においても、分散安定性向上の効果を十分に発揮し得る。
- [0090] ノニオン性基としては、ポリエーテル構造を有する基が挙げられ、ポリアルキレンオキシ基を含む1価の基が好ましい。
- [0091] アニオン性基は、中和されていてもよいし、中和されていなくてもよい。
- [0092] 中和されていないアニオン性基としては、カルボキシ基、スルホ基、硫酸基、ホスホン酸基、及びリン酸基が挙げられる。
- [0093] 中和されているアニオン性基としては、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩

、硫酸基の塩、ホスホン酸基の塩、及びリン酸基の塩が挙げられる。

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

[0095] 中和は、例えば、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、有機アミン（例えば、トリエチルアミン等）を用いて行うことができる。

[0096] 分散剤における親水性基は、分散安定性の観点から、アニオン性基が好ましく、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、スルホ基、スルホ基の塩、硫酸基、硫酸基の塩、ホスホン酸基、ホスホン酸基の塩、リン酸基、及びリン酸基の塩からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも1種がさらに好ましい。

[0097] 上述した、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩、硫酸基の塩、ホスホン酸基の塩、及びリン酸基の塩における「塩」としては、アルカリ金属塩又は有機アミン塩が好ましく、アルカリ金属塩がより好ましい。アルカリ金属塩におけるアルカリ金属は、K又はNaであることが好ましい。

[0098] また、分散剤が親水性基としてアニオン性基を含む場合において、1gの分散剤中に含まれるアニオン性基の総ミリモル数を分散剤の酸価とした場合、分散剤の酸価は、分散安定性の観点から、 $0.10\text{ mmol/g} \sim 2.00\text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.30\text{ mmol/g} \sim 1.50\text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。

[0099] また、分散剤が親水性基としてアニオン性基を有する場合、分散剤におけるアニオン性基の中和度は、 $50\% \sim 100\%$ が好ましく、 $70\% \sim 90\%$ がより好ましい。ここで、中和度とは、分散剤における、「中和されていないアニオン性基（例えばカルボキシ基）の数と中和されているアニオン性基（例えばカルボキシ基の塩）の数との合計」に対する「中和されているアニオン性基の数」の比（すなわち、中和されているアニオン性基の数／（中和

されていないアニオン性基の数＋中和されているアニオン性基の数)) を指す。分散剤の中和度 (%) は、中和滴定によって測定できる。

[0100] ー重量平均分子量 (M_w) ー

分散剤の重量平均分子量 (M_w) は、水不溶性染料の分散安定性をより向上させる観点から、好ましくは 5 0 0 0 ～ 5 0 0 0 0 であり、より好ましくは 6 0 0 0 ～ 4 0 0 0 0 であり、さらに好ましくは 8 0 0 0 ～ 3 0 0 0 0 であり、特に好ましくは 1 0 0 0 0 ～ 3 0 0 0 0 である。

[0101] 本開示において、重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) により測定することができる。具体的な測定方法は以下のとおりである。GPC として、東ソー社製の製品名「HLC-8020GPC」を用い、カラムとして、東ソー社製の製品名「TSK gel、Super Multipore HZ-H」(4.6mmID×15cm) を 3 本用い、溶離液として THF (テトラヒドロフラン) を用いる。測定は、試料濃度を 0.45 質量%、流速を 0.35 ml/min、サンプル注入量を 10 μl、測定温度を 40℃ とし、RI (示差屈折) 検出器を用いて行う。検量線は、標準試料として、東ソー社製の製品名「TSK 標準ポリスチレン」: 「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」及び「n-プロピルベンゼン」の 8 サンプルを用いて作製する。

[0102] ー分散剤の種類ー

分散剤として用いるポリマー (以下、ポリマー P という) としては、例えば、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカプロラクトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリイソプレン樹脂、及びポリオレフィン樹脂が挙げられる。

[0103] ウレタン樹脂とは、ウレタン結合、ウレア結合、及びチオウレタン結合からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む樹脂を意味する。ウレタン樹脂には、上記結合に加えて、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカプロラクトン鎖、ポリカーボネート鎖、ポリブタジエン鎖、ポリイソプレン鎖、

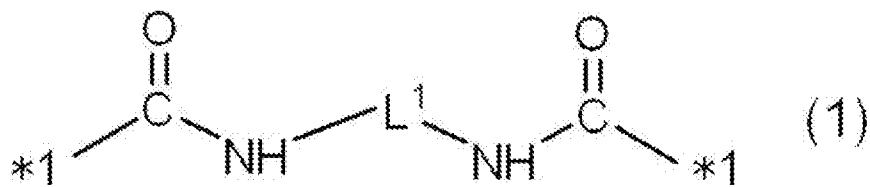
又はポリオレフィン鎖が含まれていてもよい。

[0104] 捺染物の他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させる観点から、ポリマーPは、ウレタン樹脂（ポリウレタン）であることが好ましい。ポリマーPは、下記式（1）で表される構造単位（以下、「単位（1）」ともいう）と、下記式（2）で表される構造単位（以下、「単位（2）」ともいう）と、を含むことが好ましい。

[0105] 一式（1）で表される構造単位（単位（1））－

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

[0106] [化5]



[0107] 式（1）中、 L^1 は、炭化水素基を表し、2つの*1は、それぞれ、結合位置を表す。

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

[0108] L^1 で表される炭化水素基としては特に制限はない。

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

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

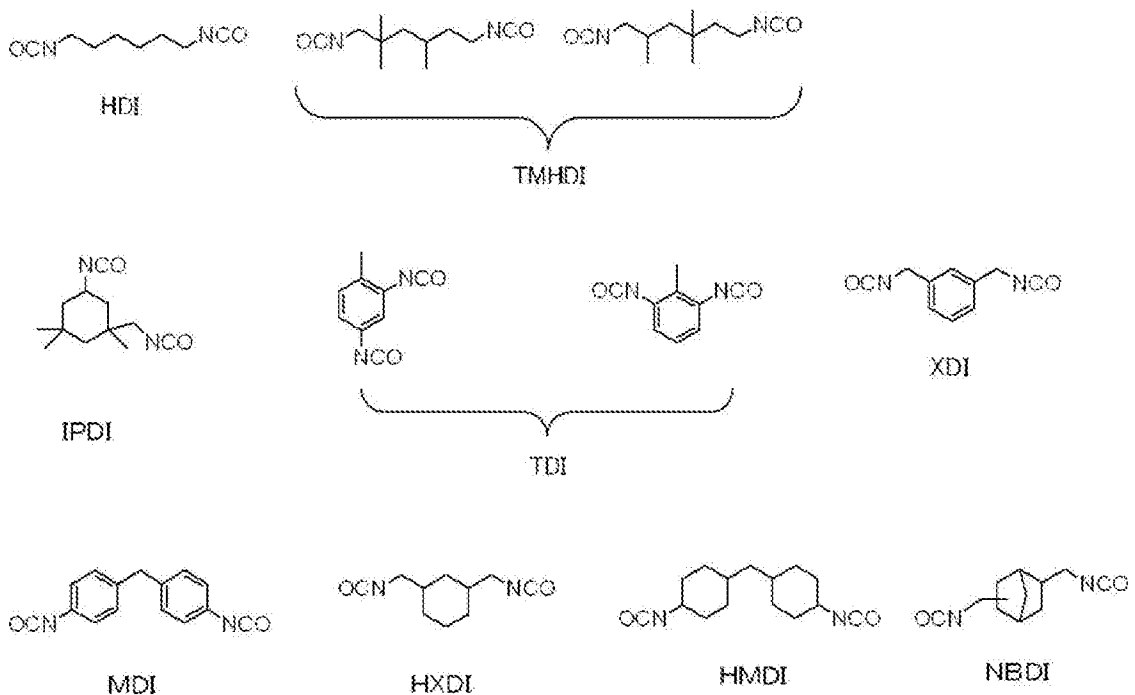
[0109] L^1 で表される炭化水素基の炭素数は、好ましくは1～20であり、より好ましくは3～20であり、さらに好ましくは4～12である。

[0110] 単位(1)を形成するための化合物(以下、「単位(1)形成用化合物」ともいう)としては、単位(1)における2つの「 $-NH(C=O)-*1$ 」の部位の各々を、イソシアネート基($-NCO$ 基)に置き換えた構造を有するジイソシアネート化合物が挙げられる。

単位(1)形成用化合物の具体例を以下に示す。

但し、単位(1)形成用化合物は、以下の具体例には限定されない。

[0111] [化6]



[0112] また、2官能のイソシアネート化合物としては、上記具体例から誘導される2官能のイソシアネート化合物も使用することができる。2官能のイソシアネート化合物としては、例えば、デュラネート(登録商標)D101、D201、及びA101(旭化成株式会社製)が挙げられる。

[0113] 一式(2)で表される構造単位—

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

[0114] [化7]



[0115] 式(2)中、

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

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

[0116] ここで、「酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数2～50の炭化水素基」の概念に含まれる、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を含む炭素数2～50の炭化水素基とは、炭素原子及び水素原子のみからなる炭化水素基中の少なくとも1つの炭素原子を、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子で置き換えた構造を有する有機基であって、炭素数が2～50である基を意味する。

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

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

[0117] 単位(2)は、少なくとも単位(1)と結合していることが好ましい。

[0118] 式(2)中、 L^2 で表される炭化水素基の炭素数は、捺染物の他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させる観点から、好ましくは4～50であり、より好ましくは6～40である。

[0119] L^2 で表される炭化水素基は、捺染物の他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させる観点から、好ましくは、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を含んでもよい、分岐構造を有する炭素数4～25の鎖状炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数6～25の無置換の分岐アルキレン基、炭素数6～25のアルコキシ化分岐アルキレン基（すなわち、アルコキシ基によって置換された分岐アルキレン基）、又は、炭素数6～25のアルキルカルボニルオキシ化分岐アルキレン基（すなわち、アルキルカルボニルオキシ基によって置換された分岐アルキレン基）である。

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

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

[0120] L^2 で表される鎖状炭化水素基は、捺染物の他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させる観点から、置換基Aによって置換された炭素数2以上のアルキレン基であることも好ましい。

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

[0121] L^2 で表されるポリマー鎖の数平均分子量 (M_n) は、500以上である。

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

[0122] L^2 で表されるポリマー鎖は、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカプロラクトン鎖、ポリカーボネート鎖、ポリブタジエン鎖、ポリイソプレン鎖

、又はポリオレフィン鎖からなる。

[0123] ポリエーテル鎖としては、ポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖、及びポリブチレングリコール鎖が挙げられる。ポリエーテル鎖は、ポリエチレングリコール鎖又はポリプロピレングリコール鎖であることが好ましい。

[0124] ポリエステル鎖としては、後述する化合物（2-17）PEsから両末端のヒドロキシ基を除いた残基が挙げられる。

[0125] ポリカプロラクトン鎖としては、後述する化合物（2-19）PCLから両末端のヒドロキシ基を除いた残基が挙げられる。

[0126] ポリカーボネート鎖としては、後述する化合物（2-18）PCから両末端のヒドロキシ基を除いた残基が挙げられる。ポリカーボネート鎖は、炭素数2～12（好ましくは3～8、より好ましくは3～6）のアルキレン基を含むことが好ましく、後述する化合物（2-18）PCから両末端のヒドロキシ基を除いた残基であることがさらに好ましい。

[0127] L^2 は、捺染物の他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させる観点から、ポリカーボネート鎖又はポリエーテル鎖からなる数平均分子量500以上のポリマー鎖が好ましい。

[0128] 式（2）中、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR_z-$ を表し、 R_z は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。

[0129] R_z としては、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基、又はエチル基がさらに好ましく、水素原子がさらに好ましい。

[0130] Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-S-$ が好ましく、 $-O-$ がより好ましい。

[0131] 単位（2）を形成するための化合物（以下、「単位（2）形成用化合物」ともいう）としては、単位（2）における「 $*2-Y^1-$ 」及び「 $-Y^2-*2$ 」を、それぞれ、ヒドロキシ基、チオール基、又はアミノ基に置き換えた構造を有する化合物（例えば、ジオール化合物、ジチオール化合物、ジアミ

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

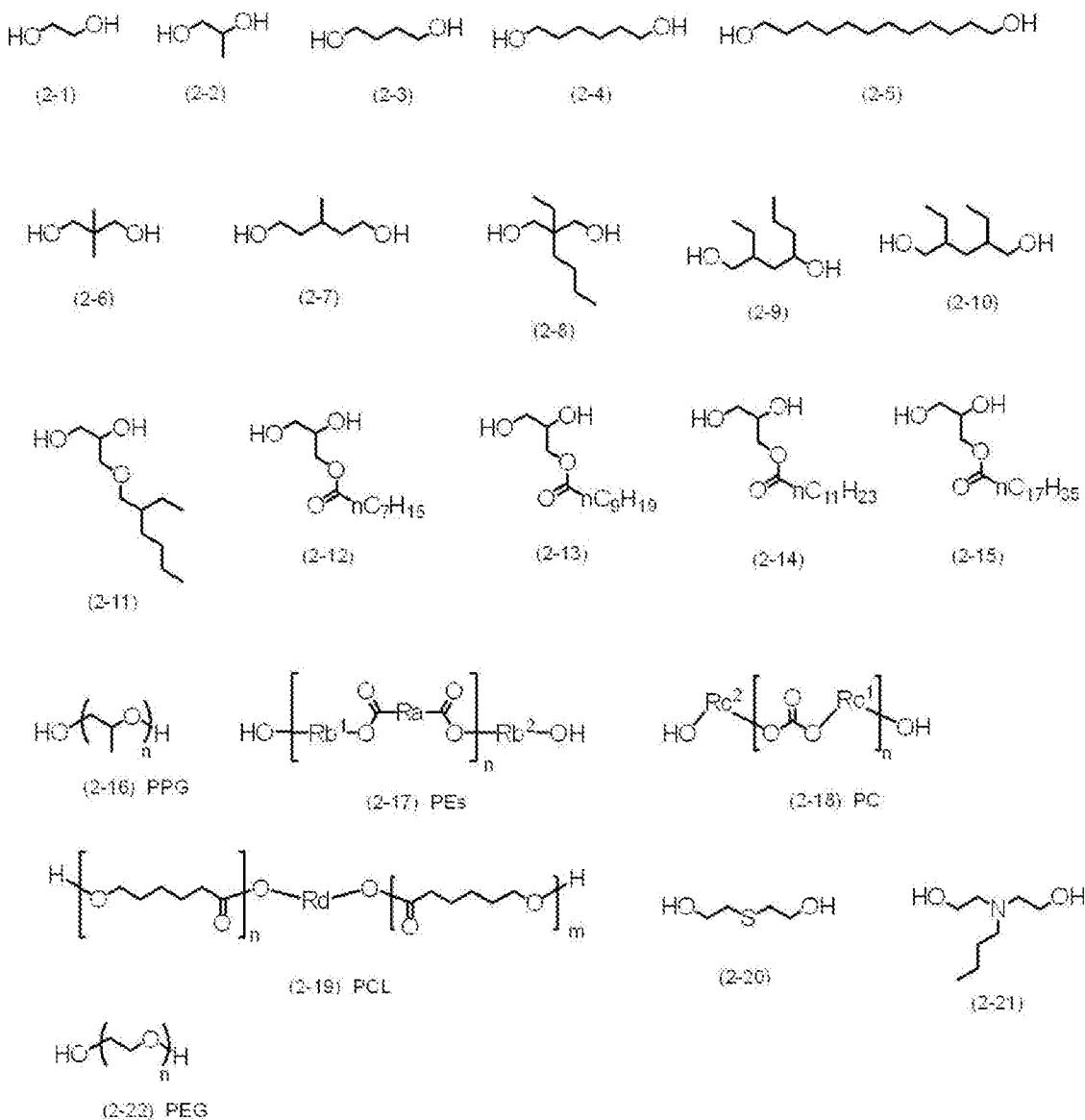
[0132] L²がポリマー鎖である単位(2)を形成するための単位(2)形成用化合物であって、ジオール化合物である場合の単位(2)形成用化合物は、ポリマージオールである。

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

[0133] 以下、単位(2)形成用化合物の具体例を以下に示す。ただし、単位(2)形成用化合物は、以下の具体例には限定されない。

[0134]

[化8]



[0135] 化合物(2-12)～(2-15)中、 nC_7H_{15} 、 nC_9H_{19} 、 $nC_{11}H_{23}$ 、及び $nC_{17}H_{35}$ は、それぞれ、ノルマルヘプチル基、ノルマルノニル基、ノルマルウンデシル基、ノルマルヘプタデシル基を表す。

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

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

の R_{b^1} は、同一であっても異なってもよい。

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

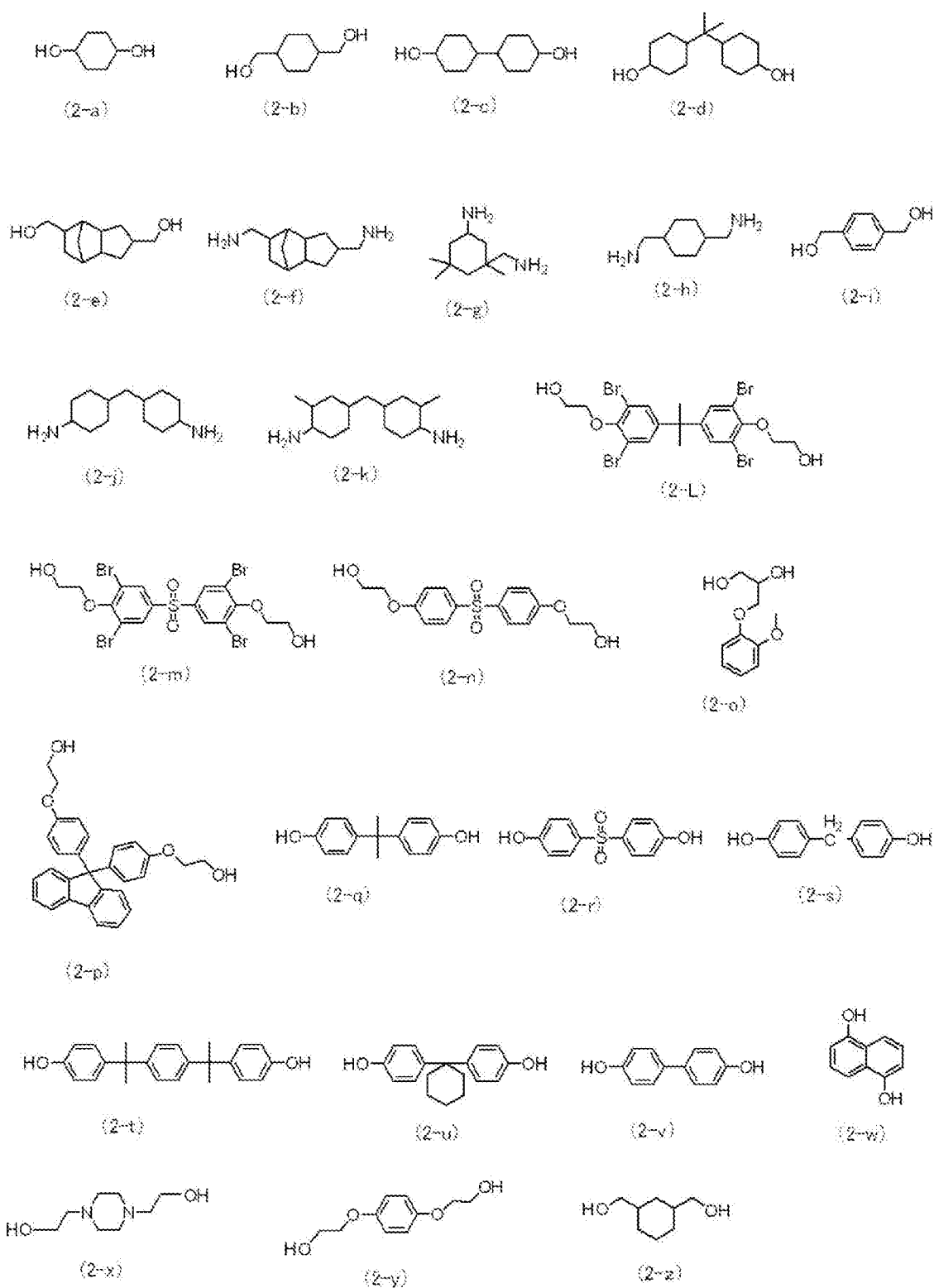
化合物 (2-19) PCL は、ポリカプロラクトンジオールであり、 n 及び m は、それぞれ繰り返し数であり、 R_d は、炭素数 2~25 のアルキレン基である。

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

[0136] 単位 (2) 形成用化合物としては、上述した化合物以外にも、以下の化合物も挙げられる。

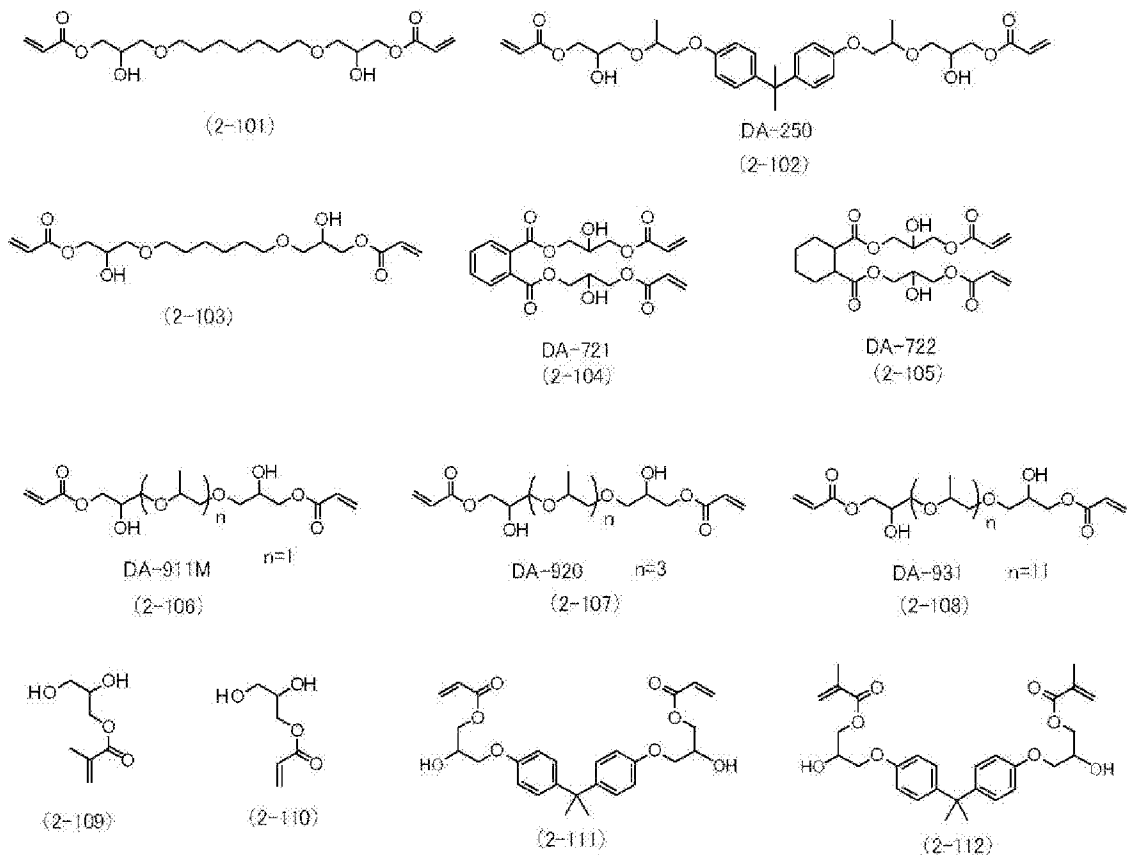
[0137]

[化9]



[0138]

[化10]



[0139] 単位（２）形成用化合物としては、上述した化合物以外にも、ポリブタジエンジオール（以下、「PBD」ともいう）、ポリイソプレンジオール（以下、「PIP」ともいう）、ポリオレフィンジオール等も挙げられる。

[0140] 単位（２）形成用化合物としてのポリマージオールとしては、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、ポリカーボネートジオール（製品名「デュラノール（登録商標）T5651」、旭化成ケミカルズ社製）が挙げられる。また、ポリマージオールの市販品については、国際公開第2016/152254号の段落0111を参照してもよい。

[0141] 捺染物の他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させる観点から、ポリマーP中における単位（１）及び単位（２）の総含有量は、ポリマーPの全量に対し、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、さらに好ましくは80質量%以上である。

[0142] ポリマーP中において、単位（１）に対する単位（２）のモル比（すなわ

ち、単位（２）／単位（１）は、好ましくは０．２０以上１．００未満であり、より好ましくは０．３０以上０．９０以下であり、さらに好ましくは０．５０以上０．９０以下である。

[0143] ー親水性基を有する構造単位ー

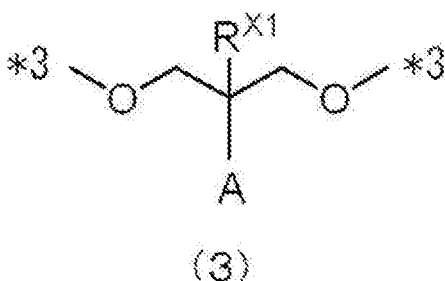
ポリマーＰは、親水性基を有する構造単位を少なくとも１種含むことが好ましい。

親水性基の具体例及び好ましい態様は前述のとおりである。

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

[0144] 親水性基を有する構造単位は、下記式（３）で表される構造単位（以下、「単位（３）」ともいう）であることが好ましい。

[0145] [化11]



[0146] 式（３）中、 R^{X1} は、水素原子又は炭素数１～１０のアルキル基を表し、 A は、アニオン性基を表し、２つの*３は、それぞれ、結合位置を表す。

[0147] 単位（３）は、少なくとも単位（１）と結合することが好ましい。

[0148] A で表されるアニオン性基の例は、前述のアニオン性基の例と同様である。

A で表されるアニオン性基は、カルボキシ基又はカルボキシ基の塩が好ましい。ポリマーＰは、 A がカルボキシ基である態様の単位（３）と、 A がカルボキシ基の塩である態様の単位（３）と、を含んでいてもよい。

[0149] ポリマーＰの全量に対する親水性基を有する構造単位（例えば単位（３））の含有量は、好ましくは３質量％～３０質量％であり、より好ましくは５質量％～２０質量％である。

- [0150] ポリマーPの全量に対するアニオン性基を有する構造単位の含有量は、ポリマーPの酸価（mmol/g）を考慮して調整してもよい。
- [0151] ー親水性基導入用化合物ー
- 親水性基を有する構造単位のポリマーPへの導入は、親水性基導入用化合物を用いて行うことができる。
- [0152] 親水性基導入用化合物のうち、アニオン性基導入用化合物としては、単位（3）における2つの*3に、それぞれ、水素原子が結合した化合物； α -アミノ酸（具体的には、リシン、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、及びバリン）等のアミノ酸が挙げられる。
- [0153] 単位（3）における2つの*3に、それぞれ、水素原子が結合した化合物としては、2，2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）、及び2，2-ジメチロールブタン酸（DMBA）が挙げられる。
- [0154] アニオン性基導入用化合物は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機塩基；トリエチルアミンなどの有機塩基を用い、アニオン性基の少なくとも一部を中和して用いてもよい。
- [0155] また、アニオン性基の中和は、ポリマーPの形成過程（例えば、後述する着色樹脂粒子の形成過程）で行ってもよい。
- [0156] 親水性基導入用化合物のうち、ノニオン性基導入用化合物は、ポリエーテル構造を有する化合物であることが好ましく、ポリオキシアルキレン基を有する化合物であることがより好ましい。
- [0157] ポリマーPは、上述した構造単位以外のその他の構造単位を含んでいてもよい。ただし、ポリマーPが親水性基を有する構造単位を含む場合、水不溶性染料の分散安定性の観点から、単位（1）、単位（2）、及び親水性基を有する構造単位の総含有量は、ポリマーPの全量に対し、80質量%以上であることが好ましい。

[0158] ポリマーPの好ましい態様—

ポリマーPは、単位(1)形成用化合物(好ましくは、単位(1)における2つの「 —NH(C=O)—^*1 」の部位の各々を、イソシアネート基(—NCO 基)に置き換えた構造を有するジイソシアネート化合物)と、単位(2)形成用化合物(好ましくは、単位(2)における「 $^*2\text{—Y}^1\text{—}$ 」及び「 $\text{—Y}^2\text{—}^*2$ 」を、それぞれ、ヒドロキシ基、チオール基、又はアミノ基に置き換えた構造を有する化合物)と、親水性基導入用化合物(好ましくは、単位(3)における2つの *3 に、それぞれ、水素原子が結合した化合物)と、の反応生成物の構造を含むことが好ましい。

[0159] また、ポリマーPは、ウレタン結合を含むことが好ましい。ウレタン結合の例としては、単位(1)と、 Y^1 及び Y^2 の各々が —O— である態様の単位(2)とが結合することによって形成されたウレタン結合、及び、単位(1)と単位(3)とが結合することによって形成されたウレタン結合が挙げられる。

[0160] ポリマーPの主鎖の末端の構造には特に制限はないが、ポリマーPの主鎖の末端基は、好ましくは、炭素数1～20(より好ましくは1～10、さらに好ましくは1～6)のアルキル基である。

[0161] 末端である炭素数1～20(より好ましくは1～10、さらに好ましくは1～6)のアルキル基は、例えば、末端封止剤として、炭素数1～20(より好ましくは1～10、さらに好ましくは1～6)のアルコール、炭素数1～20(より好ましくは1～10、さらに好ましくは1～6)のチオアルコール、炭素数1～20(より好ましくは1～10、さらに好ましくは1～6)のモノアルキルアミン、等を用いて形成できる。

[0162] また、ポリマーPは、捺染物の他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させる観点から、鎖状ポリマーであることが好ましい。鎖状ポリマーとは、架橋構造を含まないポリマーを意味する。

[0163] 鎖状ポリマーには、環状構造が含まれていてもよい。鎖状ポリマーには、分岐構造が含まれていてもよい。

[0164] 水不溶性染料の含有量に対するポリマーPの含有量の比率（すなわち、ポリマーPの含油量／水不溶性染料の含有量）は、捺染物の光学濃度をより向上させる観点から、質量基準で、好ましくは0.10～4.00であり、より好ましくは0.10～2.50であり、さらに好ましくは0.20～2.50であり、特に好ましくは0.20～1.50であり、さらに好ましくは0.25～1.00である。

[0165] ポリマーPの合成方法の好ましい態様は、後述する油性有機溶剤の存在下、単位（1）形成用化合物と、単位（2）形成用化合物と、親水性基導入用化合物と、を反応させる態様である。

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

[0166] （着色樹脂粒子分散液）

インク組成物は、例えば、水不溶性染料、分散剤、水等を混合して分散処理を行うことによって製造することができる。水不溶性染料、分散剤、水等を混合して分散処理を行うことによって製造される分散液を「着色樹脂粒子分散液」という。また、インク組成物は、着色樹脂粒子分散液に、他の成分を添加することによって製造してもよい。

[0167] 着色樹脂粒子分散液は、水不溶性染料、分散剤及び水以外の他の成分を含んでいてもよい。

[0168] 捺染物の他の布帛への色移りを抑制し、かつ、風合いをより向上させる観点から、着色樹脂粒子分散液における水及び着色樹脂粒子の総含有量は、着色樹脂粒子分散液の全量に対し、80質量%以上であることが好ましい。

[0169] （着色樹脂粒子分散液の製造方法の一例）

着色樹脂粒子分散液を製造するための製造方法には特に制限はない。

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

- [0170] 製法Aは、油性有機溶剤、ポリマーP又は親水性基としてのアニオン性基を中和する前のポリマーP、及び油溶性染料を含む油相成分を準備する工程と、水（及び必要に応じ中和剤）を含む水相成分を準備する工程と、油相成分と水相成分とを混合し、得られた混合物を乳化させて乳化物を得る乳化工程と、を含む。
- [0171] 製法Aでは、乳化工程により、着色樹脂粒子の形成及び形成された着色樹脂粒子の水中への分散が行われる。これにより、着色樹脂粒子が水中に分散されている着色樹脂粒子分散液が得られる。
- [0172] 着色樹脂粒子とは、水不溶性染料の表面に分散剤が被覆された粒子状のものを意味する。なお、分散剤が水不溶性染料の表面全体を被覆していてもよく、水不溶性染料の表面の一部のみを被覆していてもよい。
- [0173] 油性有機溶剤とは、20℃における水に対する溶解度が10質量%以下である有機溶剤を表す。油性有機溶剤の20℃における水に対する溶解度は、5質量%以下が好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。油性有機溶剤の20℃における水に対する溶解度が5質量%以下である場合には、乳化時に油（有機成分）と水とがより混ざりにくくなり、合成適性及び着色樹脂粒子の安定性がより向上する。製法Aにおいて使用される油性有機溶剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。
- [0174] 油性有機溶剤は、揮発性を有する油性有機溶剤及び不揮発性を有する油性有機溶剤のいずれであってもよい。これらのうち、不揮発性を有する油性有機溶剤が、着色樹脂粒子中により存在しやすい。揮発性を有する油性有機溶剤とは、沸点100℃未満の油性有機溶剤を意味する。揮発性を有する油性有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル等のエステル系溶剤、及び、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤が挙げられる。
- [0175] 不揮発性を有する有機溶剤とは、沸点100℃超の油性有機溶剤を意味する。不揮発性を有する油性有機溶剤は、反応時に不揮発性を示す観点、及び、インク組成物の保存安定性の観点から、沸点180℃以上の油性有機溶剤が好ましい。なお、本開示における沸点は、標準条件（1気圧、25℃）で

の沸点の値である。1気圧は101.325kPaである。

[0176] 不揮発性を有する油性有機溶剤の具体例としては、非ハロゲンリン酸エステル（例えば、大八化学工業製TCP）、アルキル基置換芳香族化合物（例えば、JXTGエネルギー製アルケンKS-41、呉羽化学製KMC500）、長鎖アルキル基置換エステル化合物（例えば、日本油脂製ラウリン酸メチルKS-33、富士フイルム和光純薬製トリス（2-エチルヘキサン酸）グリセロール）、二塩基酸エステル（例えば、INVESTA製DBE、東京化成製コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、コハク酸ジイソプロピル）、アルキレングリコール誘導体（例えば、東京化成製エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、及びジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジベンゾエート）が挙げられる。

[0177] 中でも、不揮発性を有する油性有機溶剤は、DBE、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、コハク酸ジイソプロピル、トリス（2-エチルヘキサン酸）グリセロール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、又はジエチレングリコールジブチルエーテルが好ましい。

[0178] 油相成分として、親水性基としてのアニオン性基を中和する前のポリマーPを含む油相成分を用い、かつ、水相成分として、水及び中和剤を含む水相成分を用いた場合には、乳化工程において、アニオン性基を中和する前のポリマーP中のアニオン性基の少なくとも一部が中和され、これにより、中和されたアニオン性基（例えば-COONa）を含むポリマーPを含有する着色樹脂粒子が形成される。

[0179] 中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン等の塩基性化合物を用いることができる。

[0180] 乳化工程における乳化の方法には特に限定はないが、例えば、ホモジナイザー等の乳化装置（例えば、分散機等）による乳化が挙げられる。

[0181] 乳化における分散機の回転数は、例えば、5000rpm～20000rpmであり、好ましくは10000rpm～15000rpmである。ここ

で、rpmは、revolutions per minuteの略である。

[0182] 乳化における回転時間は、例えば、1分間～120分間であり、好ましくは3分間～60分間であり、より好ましくは3分間～30分間であり、さらに好ましくは5分間～15分間である。

[0183] 乳化工程における乳化は、加熱下で行ってもよい。乳化を加熱下で行うことにより、着色樹脂粒子をより効率よく形成できる。また、乳化を加熱下で行うことにより、油相成分中の油性有機溶剤の少なくとも一部を、混合物中から除去し易い。

[0184] 乳化を加熱下で行う場合の加熱温度としては、35℃～70℃が好ましく、40℃～60℃がより好ましい。

[0185] また、製法Aは、上記乳化物又は上記乳化物と水との混合物を加熱して油性有機溶剤の少なくとも一部を除去する加熱工程を含んでいてもよい。

[0186] 加熱工程における加熱温度は、35℃～70℃が好ましく、40℃～60℃がより好ましい。

[0187] (水)

インク組成物は、水を含む。インク組成物中における水の含有量は、インク組成物の全量に対し、40質量%以上であることが好ましく、より好ましくは50質量%以上であり、さらに好ましくは60質量%以上である。水の含有量の上限値は、インク組成物中の固形分量にもよるが、インク組成物の全量に対し、例えば90質量%である。

[0188] (水性有機溶剤)

インク組成物は、水性有機溶剤を含むことが好ましい。インク組成物に含まれる水性有機溶剤は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0189] インク組成物に含有され得る水性有機溶剤の好ましい態様は、前処理液に含有され得る水性有機溶剤の好ましい態様と同様である。

[0190] インク組成物中の水性有機溶剤の含有量は、インク組成物の全量に対し、好ましくは5質量%～60質量%であり、より好ましくは10質量%～50質量%であり、さらに好ましくは15質量%～40質量%である。水性有機

溶剤の含有量が上記範囲内であると、インク組成物の保存安定性に優れ、かつ、インクジェット記録方式で吐出する場合には、吐出性にも優れる。

[0191] (架橋剤)

インク組成物は、さらに架橋剤を含んでいてもよい。架橋剤は、架橋性基を少なくとも2つ有する化合物であることが好ましい。架橋剤が有する架橋性基は、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホン酸基又はアミド基が好ましい。

[0192] 架橋剤としては、例えば、ブロック化イソシアネート系化合物、オキサゾリン系化合物、及びカルボジイミド化合物が挙げられる。中でも、架橋剤は、ジイソシアネート（例えば、HDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）、H6XDI（水添キシリレンジイソシアネート）、IPDI（イソホロレンジイソシアネート）、又はH12MDI（ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート））のTMP（トリメチロールプロパン）アダクト体若しくはイソシアヌレート体を、ブロック剤によりブロックしたブロック化イソシアネート系化合物、又はカルボジイミド化合物が好ましい。

[0193] ブロック化イソシアネート系化合物におけるブロック剤は、解離温度の観点から、DEM（マロン酸ジエチル）、DIPA（ジイソプロピルアミン）、TRIA（1, 2, 4-トリアゾール）、DMP（3, 5-ジメチルピラゾール）、又はMEKO（ブタノンオキシム）が好ましい。

[0194] ブロック化イソシアネート系化合物は、そのイソシアネート基の一部を、ポリオール、ポリカーボネート、ポリエステル、又はポリエーテルと反応させたオリゴマーとして用いることもできる。

[0195] カルボジイミド化合物としては、日清紡ケミカル株式会社製のカルボジライト水性樹脂用架橋剤E-02、E-03A、及びE-05（以上製品名）が挙げられ、保存安定性と反応性の観点からE-05が好ましい。

[0196] 架橋剤の解離温度は、架橋効率の観点からは、低いほど好ましく、保存安定性の観点からは、高いほど好ましい。架橋効率と保存安定性のバランスの観点から、解離温度は、90℃～180℃が好ましく、90℃～120℃が

より好ましく、 $110^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

[0197] また、架橋剤は、親水基を有し、水溶性又は自己乳化性を有する架橋剤としてインク組成物に含有させることが好ましい。水溶性又は自己乳化性を有する架橋剤をインク組成物に含有させることにより、インク組成物の粘度を低くし、再分散性を向上させることができる。

[0198] 架橋剤は、架橋剤粒子であってもよい。架橋剤粒子の平均粒子径は、インク組成物をインクジェット記録方式で吐出する場合には、吐出性の観点から、 200nm 以下であることが好ましい。平均粒子径は、粒度分布測定装置（製品名「ナノトラックUPA EX150」、日機装株式会社製）を用いて測定した体積平均粒子径（MV）の値を用いることができる。

[0199] 架橋剤粒子としては、特に限定されないが、例えば、エラストロンBN-77（ブロックイソシアネート、粒径 19nm 、解離温度 120°C 以上、第一工業製薬社製）、エラストロンBN-27（ブロックイソシアネート、粒径 108nm 、解離温度 180°C 以上、第一工業製薬社製）、デュラネートWM44-70G（ブロックイソシアネート、粒径 42nm 、解離温度約 90°C 、旭化成社製）、及びTRIXENE AQUA B1200（ブロックイソシアネート、粒径 94nm 、解離温度 $110 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、BAXENDEN製）が挙げられる。

[0200] インク組成物が架橋剤を含有する場合、インク組成物中の架橋剤の含有量は、インク組成物の全量に対し、 $0.1\text{質量}\% \sim 10\text{質量}\%$ であることが好ましく、 $0.5\text{質量}\% \sim 8\text{質量}\%$ であることがより好ましく、 $1\text{質量}\% \sim 5\text{質量}\%$ であることがさらに好ましい。

[0201] （顔料）

インク組成物は、色相調整又は色濃度向上の観点から、さらに、顔料を含んでいてもよい。

[0202] 顔料としては、例えば、

カーボンブラック、アニリンブラック；

C. 1. ピグメントイエロー3、12、53、55、74、81、83、

93、94、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、128、138、153、155、180、185；

C. 1. ピグメントレッド112、114、122、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、202、206、209、219；

C. 1. ピグメントバイオレット19、23；

C. 1. ピグメントオレンジ36、43、64；

C. 1. ピグメントブルー15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、17：1、56、60、63；及び

C. 1. ピグメントグリーン36が挙げられる。

[0203] インク組成物が顔料を含む場合、インク組成物中の顔料の含有量は、インク組成物の全量に対し、0.5質量%～10質量%が好ましく、0.5質量%～8質量%がより好ましく、0.5質量%～5質量%がさらに好ましい。

[0204] インク組成物を調製する際には、分散剤を用いて顔料を水中に分散させた顔料の水分散液（「顔料水分散液」とも呼ぶ。）を用いることもできる。顔料水分散液としては、例えば、特開2012-7148号公報に記載された顔料分散液を用いることができる。また、顔料水分散液としては、Project Black APD1000（Fujifilm Imaging Colorants社製）などの市販品を用いることもできる。

[0205] 顔料は、自己分散型顔料であってもよい。自己分散型顔料とは、分散剤を使用しなくても水に分散可能な顔料である。自己分散型顔料としては、例えば、顔料の表面にカルボニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基等の親水性基及びそれらの塩の少なくとも一種が、直接又は他の基を介して化学結合により導入されているものが挙げられる。

[0206] 自己分散型顔料は、好ましくは、自己分散型カーボンブラックである。自己分散型顔料としては、自己分散型カーボンブラックCAB-O-JET 200、CAB-O-JET 300、CAB-O-JET 400（以上、キ

ャボット社製)、BONJET CW-1 (カルボキシ基として $500\mu\text{mol/g}$)、BONJET CW-2 (カルボキシ基として $470\mu\text{mol/g}$) (以上、オリエント化学工業株式会社製)、東海カーボン株式会社のAqua-Black 162 (カルボキシ基として約 $800\mu\text{mol/g}$)等の市販品が挙げられる。

[0207] (ワックス)

インク組成物は、ワックスを含んでいてもよい。ワックスは、インク組成物中で粒子の形態で存在することが好ましい。粒子の形態で存在するワックスを、以下、「ワックス粒子」という。

[0208] ワックス粒子としては、ワックスが水中で分散された分散液を使用することが好ましい。

[0209] ワックスは、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、又はカルナバワックスが好ましい。

[0210] ワックスの融点は、安定性と摩擦性向上の観点で、 $60^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることが好ましく、 $60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲がより好ましい。ワックスの融点が 60°C 以上であると、インク組成物の安定性を向上させることができる。一方、ワックスの融点が 120°C 以下であると、摩擦性向上に効果的である。ワックスの融点は、一般的な融点測定機にて測定することができる。

[0211] ワックス粒子の体積平均粒子径は、インク組成物をインクジェット記録方式で吐出する場合には、吐出性の観点から、 $0.3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。ワックス粒子の体積平均粒子径は、着色樹脂粒子の体積平均粒子径と同様の方法で測定できる。

[0212] インク組成物がワックスを含む場合、ワックスの含有量は、インク組成物の全量に対し、 $0.1\text{質量}\%\sim 10\text{質量}\%$ が好ましく、 $0.5\text{質量}\%\sim 8\text{質量}\%$ がより好ましく、 $1\text{質量}\%\sim 5\text{質量}\%$ がさらに好ましい。

[0213] ワックス粒子は、市販品であってもよい。市販品としては、例えば、ポリ

ロンレー 787（中京油脂社製、ポリエチレンワックス、ノニオン、融点 102℃、体積平均粒子径 0.1 μm ）、ハイドリンー 703（中京油脂社製、パラフィンワックス、アニオン、融点 75℃、体積平均粒子径 0.1 μm ）、R108（中京油脂社製、パラフィンワックス、ノニオン、融点 66℃、体積平均粒子径 0.2 μm ）、及びセロゾール 524（中京油脂社製、カルナバワックス、ノニオン、融点 83℃、体積平均粒子径 0.07 μm ）が挙げられる。

[0214]（界面活性剤）

インク組成物は、界面活性剤を少なくとも 1 種含んでいてもよい。

[0215] 界面活性剤としては、特に制限はなく、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤等の公知の界面活性剤を用いることができる。

インク組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は、インク組成物の全量に対し、0.05 質量%～2.0 質量%であることが好ましく、0.1 質量%～2.0 質量%であることがより好ましい。

[0216]（その他の成分）

インク組成物は、上記成分以外のその他の成分を含んでいてもよい。

[0217] その他の成分としては、例えば、pH調整剤、蛍光増白剤、表面張力調整剤、消泡剤、乾燥防止剤、潤滑剤、増粘剤、紫外線吸収剤、退色防止剤、帯電防止剤、マット剤、酸化防止剤、比抵抗調整剤、防錆剤、還元防止剤、防腐剤、防黴剤、及びキレート剤が挙げられる。

[0218] その他の成分については、国際公開第 2017/131107 号の記載を参照してもよい。

[0219]（インク組成物の物性）

インク組成物の表面張力は、好ましくは 20 mN/m～70 mN/m であり、より好ましくは 25 mN/m～60 mN/m である。表面張力は、25℃で測定される値を意味する。

[0220] 表面張力は、表面張力計、例えば、製品名「Automatic Sur

face Tentiometer CBVP-Z（共和界面科学社製）」を用いて測定することができる。

[0221] インク組成物の粘度は、好ましくは40 mPa・s以下であり、より好ましくは30 mPa・s以下である。粘度は、25℃で測定される値である。

[0222] 粘度は、粘度計、例えば、製品名「VISCOMETER TV-22型粘度計（東機産業社製）」を用いて測定することができる。

[0223] [捺染方法]

本開示の捺染方法は、上記インクセットに含まれる前処理液を、布帛に付与する前処理液付与工程と、上記インクセットに含まれるインク組成物を、前処理液が付与された布帛に付与するインク付与工程と、を含むことが好ましい。

[0224] 本開示の捺染方法では、本開示のインクセットを用いるため、他の布帛への色移りが抑制され、かつ、風合いに優れた捺染物を得ることができる。

[0225] （前処理液付与工程）

本開示の捺染方法では、まず、上記インクセットに含まれる前処理液を、布帛に付与する。

[0226] <布帛>

布帛における繊維種としては、ナイロン、ポリエステル、アクリロニトリル等の合成繊維；アセテート、レーヨン等の半合成繊維；綿、絹、毛等の天然繊維；合成繊維、半合成繊維、及び天然繊維からなる群から選択される2種以上からなる混合繊維が挙げられる。

[0227] 布帛における繊維は、綿及びポリエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。布帛の態様としては、織物、編み物、及び不織布が挙げられる。布帛は、布帛製品用の布帛であってもよい。

[0228] 布帛製品としては、衣料品（例えば、Tシャツ、トレーナー、ジャージ、パンツ、スウェットスーツ、ワンピース、ブラウス等）、寝具、及びハンカチが挙げられる。

[0229] <前処理液の付与>

前処理液を布帛に付与する方法は特に限定されず、例えば、コーティング法、パディング法、インクジェット法、スプレー法及びスクリーン印刷法が挙げられる。中でも、得られる捺染物の風合いを向上させる観点から、前処理液を布帛に付与する方法はインクジェット法が好ましい。すなわちインクジェット記録方式を用いて前処理液を付与することが好ましい。

[0230] インクジェット記録方式は、通常公知の方式を用いることができ、例えば、静電誘引力を利用して前処理液を吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変え前処理液に照射して放射圧を利用して前処理液を吐出させる音響インクジェット方式、及び前処理液を加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式が挙げられる。

[0231] 一般に、インクジェット記録装置による画像記録方式には、短尺のシリアルヘッドを用いて画像記録を行うシャトルスキャン方式（「シリアルヘッド方式」ともいう）と、記録媒体の幅方向の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いて画像記録を行うシングルパス方式（「ラインヘッド方式」ともいう）とがある。シャトルスキャン方式では、シリアルヘッドを記録媒体の幅方向に走査させながら画像記録を行う。これに対して、シングルパス方式では、記録素子の配列方向と直交する方向に記録媒体を走査させることで記録媒体の全面に画像記録を行うことができる。そのため、シングルパス方式では、シャトルスキャン方式と異なり、シリアルヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、シングルパス方式では、キャリッジの移動と記録媒体との複雑な走査制御が不要となり、記録媒体のみが移動するので、シャトルスキャン方式と比較して記録速度を上げることができる。

[0232] 前処理液付与工程では、前処理液をシングルパス方式で付与することが好ましい。

[0233] インクジェットヘッドから吐出される前処理液の打滴量は、1 pL（ピコリットル）～150 pLが好ましく、より好ましくは2 pL～120 pL、

特に好ましくは20 pL～60 pLである。なお、打滴量とは、インクジェット記録方式により1個のノズルから1回に吐出されるインクの体積を意味する。

[0234] 前処理液の付与量は、風合いの観点から、 $10\text{ g/m}^2 \sim 30\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは、 $15\text{ g/m}^2 \sim 25\text{ g/m}^2$ である。

[0235] 前処理液の吐出における解像度は、200 dpi (dot per inch) 以上×200 dpi 以上であることが好ましく、より好ましくは、400 dpi 以上×400 dpi 以上、1200 dpi 以下×1200 dpi 以下である。なお、「dpi」とは、25.4 mmあたりのドット数を意味する。

[0236] また、前処理液付与工程では、前処理液を、液タンクとインクジェットヘッドとの間で前処理液を循環させる液循環機構を有するインクジェット記録装置を用いて付与することが好ましい。液循環機構を有するインクジェット記録装置は、具体的に、前処理液を貯留する液タンクからインクジェットヘッドへ前処理液を供給し、かつ、インクジェットヘッドから液タンクへ前処理液を回収することで、液タンクとインクジェットヘッドとの間で前処理液を循環させ、前処理液を吐出する装置である。前処理液がノズル近傍に滞留すると、前処理液の乾燥によってノズルが詰まりやすくなり、吐出不良につながる傾向にある。前処理液を吐出させた際に、本来吐出されるべき量よりも少ない量しか吐出されないような吐出不良がある場合、前処理液によるインク組成物を凝集させる効果が不十分となる場合がある。一方、前処理液の吐出性が良好であれば、前処理液によるインク組成物を凝集させる効果が十分に発揮され、得られる捺染物の他の布帛へ色移りが抑制される。液循環機構を有するインクジェット記録装置を用いれば、ノズル近傍の前処理液が常に新しい状態となり、前処理液を安定的に吐出することができるため、得られる捺染物の他の布帛へ色移りがより抑制される。

[0237] (インク付与工程)

本開示の捺染方法では、前処理液付与工程の後に、インクセットに含まれ

るインク組成物を、前処理液が付与された布帛に付与する。

[0238] <インク組成物の付与>

インク組成物を、前処理液が付与された布帛に付与する方法は特に限定されず、例えば、コーティング法、パディング法、インクジェット法、スプレー法及びスクリーン印刷法が挙げられる。中でも、インク組成物を付与する方法は、得られる捺染物の風合いを向上させる観点から、インクジェット法が好ましい。すなわちインクジェット記録方式を用いてインク組成物を付与することが好ましい。インクジェット記録方式については、前処理液付与工程の欄で述べたとおりである。

[0239] インク付与工程では、インク組成物をシングルパス方式で付与することが好ましい。

[0240] インクジェットヘッドから吐出されるインク組成物の打滴量は、1 pL（ピコリットル）～150 pLが好ましく、より好ましくは2 pL～120 pL、特に好ましくは20 pL～60 pLである。なお、打滴量とは、インクジェット記録方式により1個のノズルから1回に吐出されるインクの体積を意味する。

[0241] インク組成物の付与量は、風合いの観点から、 $10 \text{ g/m}^2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは、 $15 \text{ g/m}^2 \sim 25 \text{ g/m}^2$ である。

[0242] インク組成物の吐出における解像度は、200 dpi以上×200 dpi以上であることが好ましく、より好ましくは、400 dpi以上×400 dpi以上、1200 dpi以下×1200 dpi以下である。

[0243] また、インク付与工程では、インク組成物を、液タンクとインクジェットヘッドとの間でインク組成物を循環させる液循環機構を有するインクジェット記録装置を用いて付与することが好ましい。

[0244] （熱処理工程）

本開示の捺染方法は、インク付与工程の後に、インク組成物が付与された布帛に対して熱処理を施す熱処理工程を有していてもよい。熱処理装置とし

ては、例えば、ヒートドラム、温風、赤外線ランプ、熱オーブン、ヒート板、ヒートプレス及びホットプレートが挙げられる。熱処理の温度は、200℃以下が好ましく、100℃～180℃がより好ましく、120℃～170℃がさらに好ましい。熱処理の時間は、5秒～200秒が好ましく、30秒～160秒がより好ましい。

[0245] 本開示の捺染方法は、上記工程以外のその他の工程を含んでいてもよい。その他の工程としては、例えば、熱処理工程後の着色布に対し、後処理剤を用いて後処理を施す後処理工程が挙げられる。

実施例

[0246] 以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0247] (実施例1)

[前処理液の調製]

下記成分を混合し、60分間攪拌することにより、4級アンモニウムカチオンの含有量が10質量%である前処理液を調製した。

・4級アンモニウム塩：ベンジルジメチルドデシルアンモニウムクロリド（製品名「QBA-1211-S」、竹本油脂社製、固形分濃度50質量%）

…22.3質量%

・溶剤：2-ピロリドン …25.0質量%

・界面活性剤：製品名「オルフィンE1010」、日信化学工業社製 …1.0質量%

・水 …前処理液の全質量を100質量%とした場合の残分（質量%）

[0248] [インク組成物の調製]

<分散剤（ポリウレタン）の合成>

三口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）176.2g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）68.1g、ポリカーボネートジオール（製品名「デュラノール（登録商標）T5651」、旭化成ケミカルズ社製）491.9g、及び酢酸エチル1202.62gを仕込

み、70℃に加熱した。

なお、デュラノール（登録商標）T5651は、上記化合物（2-18）PCにおけるRc¹及びRc²がそれぞれ、炭素数5又は6のアルキレン基であり、Mnが1000である。

[0249] 次に、上記三口フラスコ中に、無機ビスマス触媒（製品名「ネオスタンU-600」日東化成社製）を2.454g添加し、70℃で5時間撹拌した。さらに、イソプロピルアルコール515.41g及び酢酸エチル711.75gを添加し、70℃で3時間撹拌した。上記撹拌後の反応液を、室温（23℃）まで放冷した。酢酸エチルで濃度調整を行うことにより、ポリウレタンの30質量％溶液（溶媒は、酢酸エチル／イソプロピルアルコールの混合溶液）を得た。

なお、上記イソプロピルアルコールのうちの一部は、ポリウレタンの末端封止剤としても機能している。ポリウレタンの重量平均分子量は15000、酸価は0.69mmol/gであった。

[0250] <着色樹脂粒子の分散液の調製>

ー油相成分の調製ー

酢酸エチルと、上記ポリウレタンの30質量％溶液と、油溶性染料であるC. I. Solvent Black 3（商品名「Oil Black 860」、オリエント化学工業製、表中「SB-3」）と、を混合し、15分間撹拌することにより、固形分30質量％の油相成分149.8gを得た。

油相成分の調製において、ポリウレタンの30質量％溶液及びSB-3の使用量は、油相成分中におけるSB-3の含有量がポリウレタンの含有量に対して1.5倍となるように調整した。

[0251] ー水相成分の調製ー

蒸留水135.3gと、中和剤としての水酸化ナトリウムと、を混合し、15分間撹拌することにより、水相成分を調製した。

中和剤としての水酸化ナトリウムの使用量は、製造される着色樹脂粒子に

において、中和度が90%となるように調整した。

水酸化ナトリウムの具体的な量は、以下の算出式によって求めた。

水酸化ナトリウムの量 (g) = 油相成分の全量 (g) × (油相成分の固形分濃度 (質量%) / 100) × (油相成分の固形分量に対するポリウレタンの含有量 (質量%) / 100) × ポリウレタンの酸価 (mmol / g) × 0.9 × 水酸化ナトリウムの分子量 (g / mol) / 1000

[0252] 分散液の調製

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

酢酸エチル及びイソプロピルアルコールが留去された液体を、固形分濃度が20質量%となるように蒸留水で希釈することにより、着色樹脂粒子の分散液を得た。

[0253] インク組成物の調製

上記着色樹脂粒子の分散液 (固形分濃度20質量%) 35.0g、テトラエチレングリコールを30.0g、界面活性剤 (製品名「オルフィンE1010」、日信化学工業社製) 1.0gを混合し、全量が100gとなるようにイオン交換水を加えた。混合物を5.0μmのフィルターでろ過することにより、インク組成物を得た。

[0254] (実施例2～実施例28、比較例1～比較例6)

実施例1の前処理液の調製に用いたアンモニウムカチオン、溶剤及び界面活性剤を、表3～表6に示す種類及び含有量に変更し、実施例1のインク組成物の調製に用いた水不溶性染料、分散剤、溶剤及び界面活性剤を、表3～表6に示す種類及び含有量に変更したこと以外は、実施例1と同様に前処理液及びインク組成物を調製した。表中、アンモニウムカチオンについては、種類、分子量、総炭素数、窒素原子と結合する4つの置換基、及び含有量を

記載した。アンモニウムカチオンの種類とは、原料として用いた4級アンモニウム塩の種類のことである。比較例3及び比較例4は4級アンモニウムカチオンを含有していないが、原料として用いたアミン塩の種類を記載した。原料がポリマーである場合には、ポリマーの具体的な構造については、後述する。また、表中、含有していない成分については「－」を記載した。

[0255] 以下、実施例及び比較例の前処理液の調製に用いた、表3～表6に記載のアンモニウムカチオン及び界面活性剤について説明する。なお、前処理液に4級アンモニウムカチオンを含有させる際、4級アンモニウム塩を原料として用いたため、原料の詳細を示す。

[0256] [4級アンモニウムカチオン]

・QBA-1211-S・・・ベンジルジメチルドデシルアンモニウムクロリド水溶液、竹本油脂社製、固形分濃度50%

・QBA-811・・・ベンジルジメチルオクチルアンモニウムクロリド水溶液、竹本油脂社製、固形分濃度50%)

・QBA-444・・・ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド水溶液、竹本油脂社製、固形分濃度50%)

・アデカコールCC-36：塩化ポリオキシプロピレンメチルジエチルアンモニウム水溶液、ADEKA社製、有効成分濃度100質量%

表中の置換基において「POP」はポリオキシプロピレン基を意味し、オキシプロピレン基の平均繰返し数は25である。

・アデカコールCC-42：塩化ポリオキシプロピレンメチルジエチルアンモニウム水溶液、ADEKA社製、有効成分濃度100質量%

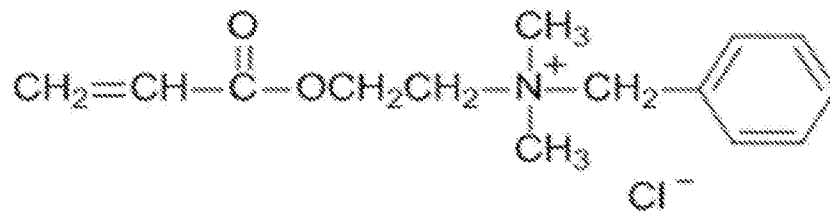
表中の置換基において「POP」はポリオキシプロピレン基を意味し、オキシプロピレン基の平均繰返し数は40である。

・化合物1：N-(2-アクリロイルオキシエチル)-N-ベンジル-N,N-ジメチルアンモニウムクロリド

化合物1は、下記構造式で表される。

[0257]

[化12]



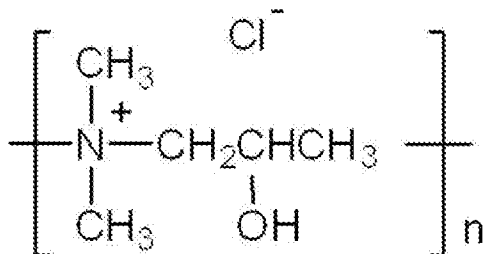
[0258] ・化合物 2 : 塩化ジデシルジメチルアンモニウム

・化合物 3 : トリメチルフェニルアンモニウムクロリド

・カチオマスター P D T-7 : ポリ-2-ヒドロキシプロピルジメチルアンモニウムクロリド水溶液、四日市合成社製、固形分濃度 50 質量%

カチオマスター P D T-7 は、下記構造式で表される。

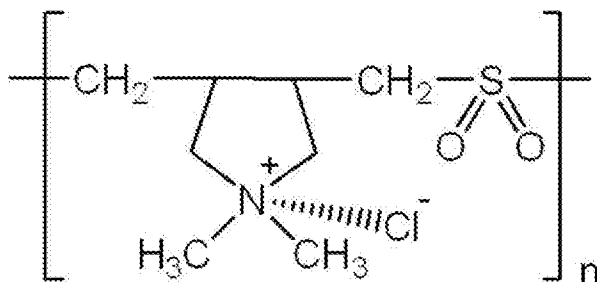
[0259] [化13]



・P A S-A-5 : ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・二酸化硫黄共重合体の水溶液、ニッポーメディカル社製、固形分濃度 25 質量%

ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・二酸化硫黄共重合体は、下記構造式で表される。

[0260] [化14]



・P A S-2201CL : メチルジアリルアミン塩酸塩・二酸化硫黄共重合体の水溶液、ニッポーメディカル社製、固形分濃度 25 質量%

メチルジアリルアミン塩酸塩・二酸化硫黄共重合体は、下記構造式で表さ

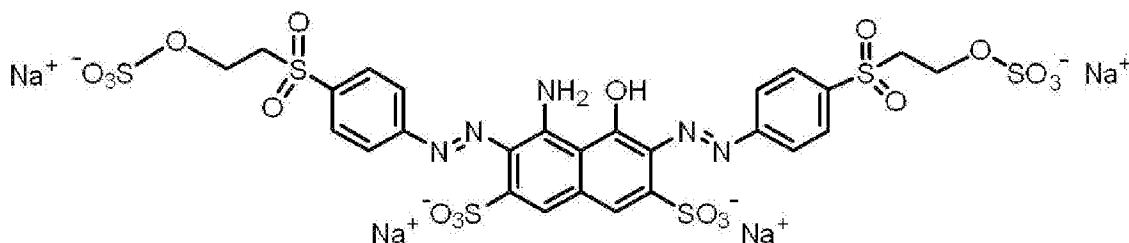
rasol (登録商標) Black X51」、BASF社製)

・SB-28: C. I. Solvent Black 28 (製品名「O
rasol (登録商標) Black X45」、BASF社製)

・SB-29: C. I. Solvent Black 29 (製品名「O
rasol (登録商標) Black X55」、BASF社製)

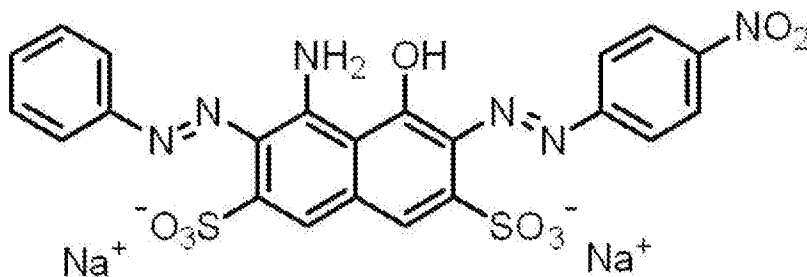
[0266] 「d-1」～「d-10」については、下記のC. I. Reactive
Black 5又はC. I. Acid Black 1に対して油溶化処
理を行うことにより合成した。「d-1」～「d-10」の具体的な構造を
表1及び表2に示す。また、「d-1」～「d-10」の合成方法は、以下
のとおりである。

[0267] [化17]



C.I.Reactive Black 5

[0268] [化18]



C.I.Acid Black 1

[0269] (d-6の合成)

300mLの3口ナスフラスコ中、C. I. Reactive Blac
k 5 (Aldrich社製) 20g、水11.84gを、30℃下で1時
間攪拌した。攪拌後、t-オクチルアミン (富士フィルム和光純薬社製) 5
. 1g、酢酸エチル31.17g、メチルエチルケトン10.39g、及び

炭酸ナトリウム 5.71 g を加えて 60℃ で 2 時間攪拌した。さらに、水 53.4 g を添加して 30℃ まで冷却した後、2 時間攪拌した。得られた析出物をろ過によって集め、乾燥させることにより、d-6 を得た。構造同定は、¹H-NMR (DMSO) にて行った。d-6 の NMR データを以下に示す。

[0270] - d-6 の NMR データ -

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d6): 15.61-15.15 (s, 1H), 10.65-10.48(d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.48-3.44(q, 4H), 2.81-2.72(q, 4H), 1.29(s, 4H), 1.12(s, 12H), 0.93(s, 18H)

[0271] (d-2 ~ d-5 及び d-7 ~ d-9 の合成)

t-オクチルアミンを、同モル数の 2-エチルヘキサノール、同モル数の 1-ドデシルチオール、同モル数の 3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、同モル数のイソブチルアミン、同モル数のジブチルアミン、同モル数のジヘキシルアミン、又は同モル数のジオクチルアミンに変更したこと以外は d-6 の合成と同様の方法で、d-2 ~ d-5 及び d-7 ~ d-9 をそれぞれ得た。

これらの構造同定も、¹H-NMR (DMSO) にて行った。

[0272] - d-2 の NMR データ -

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d6): 15.61-15.15 (s, 1H), 10.65-10.48(d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.48-3.44(q, 4H), 2.81-2.72(q, 4H), 1.57-1.50(m, 6H), 1.31-1.12(m, 16H), 0.89-0.75(m, 12H)

- d-3 の NMR データ -

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d6): 15.61-15.15 (s, 1H), 10.65-10.48(d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.15-3.44(m, 8H), 2.81-2.72(q, 4H), 2.41(t, 4H), 1.58-1.41(m, 8H), 1.29-1.25(m, 32H), 0.90-0.76(m, 6H)

- d-4 の NMR データ -

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6):15.61-15.15 (s, 1H) , 10.65-10.48(d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.48-3.44(q, 6H), 2.81-2.72(q, 4H), 2.50-2.41(m, 4H), 1.57-1.50(m, 10H), 1.31-1.12(m, 16H), 0.89-0.75(m, 12H)

— d — 5 の N M R データ —

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6):15.61-15.15 (s, 1H) , 10.65-10.48(d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.48-3.44(q, 4H), 2.81-2.72(q, 4H), 2.50-2.41(m, 4H), 1.67(s, 2H), 0.89-0.75(m, 12H)

— d — 7 の N M R データ —

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6):15.61-15.15 (s, 1H) , 10.65-10.48(d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.48-3.44(q, 4H), 2.81-2.72(q, 4H), 2.25(q, 8H), 1.29-1.12(m, 16H), 0.89-0.81(m, 12H)

— d — 8 の N M R データ —

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6):15.61-15.15 (s, 1H) , 10.65-10.48(d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.48-3.44(q, 4H), 2.81-2.72(q, 4H), 2.25(q, 8H), 1.29-1.12(m, 32H), 0.89-0.81(m, 12H)

— d — 9 の N M R データ —

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6):15.61-15.15 (s, 1H) , 10.65-10.48(d, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.48-3.44(q, 4H), 2.81-2.72(q, 4H), 2.25(q, 8H), 1.29-1.12(m, 48H), 0.89-0.81(m, 12H)

[0273] (d — 10 の合成)

原料として、Na塩の形態のC. I. R e a c t i v e B l a c k 5に代えてK塩の形態のR e a c t i v e B l a c k 5を用いたこと、及び、炭酸ナトリウムを、同モル数の炭酸カリウムに変更したこと以外はd — 9の合成と同様にして、d — 10を得た。構造同定は、 $^1\text{H-NMR}$ (DM

S O) にて行った。NMRデータはd-9と同等であるため省略する。

[0274] (d-1の合成)

500 mLのナスフラスコ中にベンジルジメチルオクチルアンモニウムクロリドの10質量%水溶液141.9 gを添加した後、C. l. Acid Black 1の10質量%水溶液154.1 gを30分かけて滴下し、2時間攪拌した。得られた析出物をろ布によって集め、乾燥させ、d-1を得た。構造同定は、¹H-NMR (DMSO) にて行った。d-1のNMRデータを以下に示す。

[0275] - d-1のNMRデータ -

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆): 10.80 (s, 1H), 10.58 (s, 1H), 8.39(d, 2H), 8.23(d, 2H), 7.81(q, 2H), 7.61-7.42(m, 13H), 7.40(s, 1H), 7.28(t, 1H), 4.51(s, 4H), 3.19-3.29(m, 4H), 2.91(s, 12H), 1.31-1.20(m, 24H), 0.89-0.80(t, 6H)

[0276]

[表1]

	染料構造 (油溶化前)	染料構造 (油溶化後)	カチオン構造
d-1	Acid Black 1		2
d-2	Reactive Black 5		2Na ⁺
d-3	Reactive Black 5		2Na ⁺
d-4	Reactive Black 5		2Na ⁺
d-5	Reactive Black 5		2Na ⁺
d-6	Reactive Black 5		2Na ⁺
d-7	Reactive Black 5		2Na ⁺
d-8	Reactive Black 5		2Na ⁺

[0277]

[表2]

	染料構造 (油溶化前)	染料構造 (油溶化後)	カチオン構造
d-9	Reactive Black 5		2Na ⁺
d-10	Reactive Black 5		2K ⁺

[0278] [分散剤]

- ・ポリウレタン・・・実施例1に記載の方法で調製したポリウレタン
- ・スチレンアクリル・・・スチレンーアクリル酸共重合体（製品名「ジョンクリル678」、BASF社製）

[0279] <インクジェット捺染>

実施例及び比較例で調製した前処理液を用いて、布帛に対して前処理を行った。実施例及び比較例で調製したインク組成物を、前処理された布帛に付与し、熱処理を施すことにより捺染物を得た。詳細は以下のとおりである。

[0280] (布帛の前処理)

布帛として、長尺状(15cm×4cm)の綿100%の布（製品名「コットンD5005」、赤堀産業社製）を準備した。

実施例及び比較例で調製した前処理液を、パディング法により布帛に浸透させた後、絞り率70%で絞って24時間乾燥させた。なお、絞り率(%)は、前処理液を含んだ布帛を絞った後の、布帛に対する前処理液の残存量(質量比率)を表す。

[0281] (インク組成物の付与)

インクジェット記録装置として、インクジェットヘッド（製品名「StarFire SG-1024SA」、Fujifilm Dimatix社製）及びインク循環ポンプを搭載した装置を準備した。記録媒体として、前処理された布帛をステージ上に固定した。インクジェットヘッドに連結するインクタンクにインク組成物を充填した。

。インクジェットヘッドを、ステージの移動方向と直交する方向に対してノズルが並ぶようライン状に配置した。インク組成物の吐出条件は、打滴量を60 pLとし、吐出周波数を10 kHzとし、解像度を400 dpi×400 dpiとした。インク組成物が、インクタンクとインクジェットヘッドの間で循環するよう、インク循環ポンプを作動させた。記録媒体の全面にインク組成物を吐出し、ベタ画像を記録し、着色布を得た。

[0282] (熱処理 (ヒートプレス))

得られた着色布を、ヒートプレス機 (卓上自動平プレス機AF-54TEN型、アサヒ繊維機械社製) を用い、160℃、120秒の条件で熱処理し、捺染物を得た。

[0283] <評価>

上記捺染物を用い、以下の評価を実施した。評価方法は以下のとおりである。表3～表6に、評価結果を示す。

[0284] (洗濯堅牢性 (色移り))

捺染物の色移りを、ISO 105-C06:2010のB1Sに基づいて評価した。評価結果において、捺染物の色移りがなく、最も優れるランクは5である。

[0285] 評価結果において、

「1-2」との表記は、ランク1より高くランク2より低いことを意味する。

「2-3」との表記は、ランク2より高くランク3より低いことを意味する。

「3-4」との表記は、ランク3より高くランク4より低いことを意味する。

「4-5」との表記は、ランク4より高くランク5より低いことを意味する。

[0286] (洗濯堅牢性 (退色))

捺染物の退色を、ISO 105-C06:2010のB1Sに基づいて

評価した。評価結果において、捺染物の退色がなく、最も優れるランクは5である。

[0287] 評価結果において、

「1－2」との表記は、ランク1より高くランク2より低いことを意味する。

「2－3」との表記は、ランク2より高くランク3より低いことを意味する。

「3－4」との表記は、ランク3より高くランク4より低いことを意味する。

「4－5」との表記は、ランク4より高くランク5より低いことを意味する。

[0288] (風合い(硬さ))

捺染物の硬さに基づいて、捺染物の風合いを評価した。評価方法は、以下のとおりである。

得られた捺染物から、長さ(長辺)150mm、幅(短辺)50mmの長方形の評価用サンプルを切り出した。評価用治具として、長さ(長辺)200mm、幅(短辺)100mm、厚さ1mmのステンレス板を準備した。評価用治具を、短辺方向が鉛直方向となり、長辺方向が水平方向となるようにして立てた。

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

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

以下の評価基準において、捺染物の風合いに最も優れるランクは5である。評価ランク5は、捺染物が極めて柔らかく、曲がり易いことを示している。ランク3-4、ランク4、ランク4-5、及びランク5は、実用上問題ないレベルである。

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

[0289] (風合い (湿り気感))

捺染物の湿り気感に基づいて、捺染物の風合いを評価した。評価方法は、以下のとおりである。

得られた捺染物から、長さ (長辺) 150 mm、幅 (短辺) 50 mmの長方形の評価用サンプルを切り出した。評価用サンプルを手で触り、以下の評価基準に基づき、捺染物の風合いを評価した。以下の評価基準において、捺染物の風合いに最も優れるランクは5である。ランク2及びランク3は、実用上問題ないレベルである。

- 3 : 完全に乾いている感触
- 2 : ほぼ乾いている感触
- 1 : やや湿っている感触

[0290]

[表3]

前処理液	4級アンモニウムカチオン	実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
前処理液	種類	QBA-1211-S	QBA-811	QBA-444	QBA-444	77加-6 CC-36	77加-6 CC-42	化合物1	QBA-811 CC-42	77加-6 CC-42	化合物2
	分子量	305	248	277	277	1465	2365	235	248	2365	327
	総炭素数	21	17	19	19	80	125	14	17	125	22
	置換基	H ⁺ ジ ⁺ ル	H ⁺ ジ ⁺ ル	H ⁺ ジ ⁺ ル	H ⁺ ジ ⁺ ル	POP	POP	H ⁺ ジ ⁺ ル	H ⁺ ジ ⁺ ル	POP	C ₁₀ H ₂₁
	含有量(質量%)	C ₁₂ H ₂₅	C ₈ H ₁₁	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₁
インク組成物	2-E ⁺ トリ ⁺ ル 2-メチル 1,3-ジ ⁺ トリ ⁺ ル 和7インE1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	水不溶性染料	SB-3	SB-3	SB-3	SB-3	SB-3	SB-3	SB-3	SB-3	SB-3	SB-28
評価	分散剤	H ⁺ トリ ⁺ ル	H ⁺ トリ ⁺ ル	H ⁺ トリ ⁺ ル	H ⁺ トリ ⁺ ル	H ⁺ トリ ⁺ ル	H ⁺ トリ ⁺ ル	H ⁺ トリ ⁺ ル	H ⁺ トリ ⁺ ル	H ⁺ トリ ⁺ ル	H ⁺ トリ ⁺ ル
	洗滌堅牢性 (色移り)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	4
評価	洗滌堅牢性 (退色)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	風合い(硬さ)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
評価	風合い(湿り気感)	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
評価	風合い(湿り気感)	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
評価	風合い(湿り気感)	3	3	2	3	2	2	3	2	2	2

[表4]

前処理液	成分	含有量(質量%)	実例11	実例12	実例13	実例14	実例15	実例16	実例17	実例18
前処理液	種類		化合物3	QBA-1211-S	QBA-611	QBA-444	QBA-1211-S	QBA-1211-S	QBA-1211-S	アノニウムクロライド
	分子重		136	305	248	277	305	305	305	130
	総炭素数		9	21	17	19	21	21	21	8
	源液		アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム	C ₂ H ₅
			CH ₃	C ₁₂ H ₂₅	C ₈ H ₁₇	C ₄ H ₉	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅
			CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
			CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
			10	10	10	15	10	10	10	10
			16	25	25	25	25	25	25	25
			9	-	-	-	-	-	-	-
			1	-	-	1	1	-	-	1
			-	0.4	-	-	-	-	-	-
			-	-	0.1	-	-	-	-	-
インク組成物	種類		SB-28	SB-28	SB-28	SB-28	SB-29	SB-27	SB-3	SB-3
	含有量(質量%)		6	6	6	6	6	6	4.2	4.2
	分散剤		アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム
			4	4	4	4	4	4	2.8	2.8
			30	30	30	30	30	30	30	30
			1	-	-	1	1	-	-	1
			-	0.4	0.4	-	-	-	-	-
			-	-	-	-	-	-	-	-
	水不溶性染料		SB-28	SB-28	SB-28	SB-28	SB-29	SB-27	SB-3	SB-3
			6	6	6	6	6	6	4.2	4.2
			アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム	アノニウム
			4	4	4	4	4	4	2.8	2.8
			30	30	30	30	30	30	30	30
評価	洗濯堅牢性 (色移り)		4	4-5	4-5	4-5	4	4	3-4	3-4
	洗濯堅牢性 (退色)		4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	3-4
	風合い(硬さ)		4-5	4-5	4-5	5	4	4	3-4	3-4
	風合い(濡り気味)		2	2	2	2	2	2	2	3

[0292]

[表5]

実施例													
実施例	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28			
前処理液	種類	4級アンモニウムカチオン	QBA-1211-S	QBA-1211-S	QBA-1211-S	QBA-1211-S	QBA-1211-S	QBA-1211-S	QBA-1211-S	QBA-1211-S			
			305	305	305	305	305	305	305	305	305		
			21	21	21	21	21	21	21	21	21		
			ヘンダール	ヘンダール	ヘンダール	ヘンダール	ヘンダール	ヘンダール	ヘンダール	ヘンダール	ヘンダール		
	分子数		C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅		
			CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		
			CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		
			10	10	10	10	10	10	10	10	10		
	含有率(質量%)		25	25	25	25	25	25	25	25	25		
			1	1	1	1	1	1	1	1	1		
			界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤		
インク組成物	水不溶性染料	分散剤	2-セリル	2-セリル	2-セリル	2-セリル	2-セリル	2-セリル	2-セリル	2-セリル			
			1	1	1	1	1	1	1	1	1		
			界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤	界面活性剤		
			1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	含有率(質量%)		4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2		
			4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2		
			4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2		
			4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2		
	含有率(質量%)		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8		
			30	30	30	30	30	30	30	30	30		
			1	1	1	1	1	1	1	1	1		
評価	洗濯堅牢性(色移り)	風合い(硬さ)	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
			4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5		
			4	4	4	4	4	4	4	4	4		
			2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	洗濯堅牢性(退色)		風合い(湿り気感)	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	
				4	4	4	4	4	4	4	4	4	
				2	2	2	2	2	2	2	2	2	
				2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	洗濯堅牢性(色移り)			風合い(湿り気感)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
					4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
					4	4	4	4	4	4	4	4	4
洗濯堅牢性(退色)	風合い(湿り気感)	4-5			4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	
		4			4	4	4	4	4	4	4	4	
		2			2	2	2	2	2	2	2	2	
		2			2	2	2	2	2	2	2	2	

[0293]

[表6]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
前処理液	4級アンモニウムカチオン		種類	QBA- 1211-S	QBA- 1211-S	ポリスチ- PDT-7	PAS-A-5	PAS- 2201CL	PAA-HCL- 01
			分子量	305	305	3700	3400	-	-
			炭素数	21	21	構造 参照	構造 参照	構造 参照	構造 参照
			置換基	ベンジル	ベンジル				
				C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅				
				CH ₃	CH ₃				
			CH ₃	CH ₃					
			含有量(質量%)	1	23	10	10	10	10
溶剤	2-ヒドロキシ 2-メチル- 1,3-プロパンジオール	含有量(質量%)	25	25	25	25	16	16	
		含有量(質量%)	-	-	-	-	9	9	
インク 組成物	水不溶性染料		種類	SB-3	SB-3	SB-28	SB-28	SB-3	SB-3
			含有量(質量%)	4.2	4.2	6	6	4.2	4.2
	分散剤		種類	ポリリタリ	ポリリタリ	ポリリタリ	ポリリタリ	ポリリタリ	ポリリタリ
			含有量(質量%)	2.8	2.8	4	4	2.8	2.8
	溶剤	ポリリタリ	含有量(質量%)	30	30	30	30	30	30
評価	洗濯堅牢性(色移り)			1	4-5	3	2	1	1
	洗濯堅牢性(退色)			1	4	3	3	2	1
	風合い(硬さ)			4	4-5	3	2	3-4	3-4
	風合い(湿り気感)			3	1	2	2	2	2

[0294] 表3～表6に示すように、実施例1～実施例28では、前処理液が、分子量が3000以下である4級アンモニウムカチオンを含み、インク組成物が、水不溶性染料、分散剤及び水を含み、4級アンモニウムカチオンの含有量が前処理液の全量に対して5質量%～20質量%であり、他の布帛への色移りが抑制され、かつ、風合いに優れた捺染物を得られることが分かった。なお、実施例1の前処理液を、インク組成物と同じインクジェット記録装置における別のインクタンクに充填し、吐出した後、実施例1のインク組成物を吐出して、実施例1と同様の方法で捺染物を得たところ、風合い(硬さ)により優れることが分かった。

[0295] 実施例10、実施例11及び実施例14を比較すると、実施例11及び実施例14では、前処理液が芳香環を有する4級アンモニウム塩を含むため、他の布帛への色移りがより抑制され、実施例14では、前処理液がベンジル

基を有する4級アンモニウム塩を含むため、他の布帛への色移りがさらに抑制されることが分かった。

[0296] 実施例1では、4級アンモニウムカチオンの総炭素数が10以上であるため、実施例18と比較して、他の布帛への色移りが抑制され、かつ、風合いに優れることが分かった。

[0297] 一方、比較例1では、4級アンモニウムカチオンの含有量が前処理液の全量に対して1質量%と少ないため、洗濯堅牢性（色移り）に劣ることが分かった。

[0298] 比較例2では、4級アンモニウムカチオンの含有量が前処理液の全量に対して23質量%と多いため、風合い（湿り気感）に劣ることが分かった。

[0299] 比較例3及び比較例4では、4級アンモニウムカチオンの分子量が3000を超えているため、洗濯堅牢性及び風合いに劣ることが分かった。

[0300] 比較例5及び比較例6では、前処理液が4級アンモニウムカチオンを含まないため、洗濯堅牢性に劣ることが分かった。

[0301] 以上より、本開示の一実施形態に係るインクセットは、分子量が3000以下である4級アンモニウムカチオンを含む前処理液と、水不溶性染料、分散剤、及び水を含むインク組成物と、を有し、4級アンモニウムカチオンの含有量は、前処理液の全量に対して5質量%～20質量%であり、他の布帛への色移りが抑制され、かつ、風合いに優れた捺染物を得ることができる。

[0302] なお、2019年9月30日に出願された日本国特許出願2019-180627号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 分子量が3000以下である4級アンモニウムカチオンを含む前処理液と、
- 水不溶性染料、分散剤、及び水を含むインク組成物と、を有し、
- 前記4級アンモニウムカチオンの含有量は、前記前処理液の全量に対して5質量%～20質量%である捺染用インクセット。
- [請求項2] 前記4級アンモニウムカチオンは、総炭素数が10以上である請求項1に記載の捺染用インクセット。
- [請求項3] 前記4級アンモニウムカチオンは、芳香環を有する請求項1又は請求項2に記載の捺染用インクセット。
- [請求項4] 前記4級アンモニウムカチオンは、ベンジル基を有する請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の捺染用インクセット。
- [請求項5] 前記分散剤は、ウレタン樹脂である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の捺染用インクセット。
- [請求項6] 前記水不溶性染料は、油溶性染料、分散性染料、及び建て染め染料からなる群より選択される少なくとも1種の染料である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の捺染用インクセット。
- [請求項7] 前記水不溶性染料は、C. I. Solvent Black 3である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の捺染用インクセット。
- 。
- [請求項8] 請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の捺染用インクセットに含まれる前処理液を、布帛に付与する前処理液付与工程と、
- 請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の捺染用インクセットに含まれるインク組成物を、前記前処理液が付与された布帛に付与するインク付与工程と、を含む捺染方法。
- [請求項9] 前記前処理液付与工程では、前記前処理液を、インクジェット記録方式を用いて付与する請求項8に記載の捺染方法。
- [請求項10] 前記インク付与工程では、前記インク組成物を、インクジェット記

録方式を用いて付与する請求項 8 又は請求項 9 に記載の捺染方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/036090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D11/328 (2014.01) i, C09D11/54 (2014.01) i, B41M5/00 (2006.01) i, D06P5/00 (2006.01) i, D06P5/30 (2006.01) i

FI: C09D11/54, D06P5/00103, B41M5/00120, B41M5/00132, B41M5/00114, C09D11/328, 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)

Int.Cl. C09D11/328, C09D11/54, B41M5/00, D06P5/00, D06P5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2018/043414 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 08 March 2018 (2018-03-08), claims, paragraphs [0009], [0035], [0042]-[0044], [0054]-[0056], [0058]-[0062], [0111]-[0113], [0118], [0119], [0140], examples	1-6, 8-10 1-10
X Y	JP 11-315233 A (CANON INC.) 16 November 1999 (1999-11-16), claims, paragraphs [0008], [0022]-[0027], [0037], [0042], [0049], [0073], examples	1-4, 6, 8-10 1-10
Y	WO 2019/004327 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 03 January 2019 (2019-01-03), claims, paragraphs [0006], [0030]-[0035], [0041], [0043]-[0046], [0086], [0088], [0089], examples	1-10
Y	JP 10-114140 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 06 May 1998 (1998-05-06), claims, paragraphs [0007], [0008], [0042]-[0047], [0059], [0060], [0062], [0092], examples	1-10



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
20 November 2020

Date of mailing of the international search report
01 December 2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/036090

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-042593 A (RICOH CO., LTD.) 12 February 2004 (2004-02-12), claims, paragraphs [0007], [0050], examples	1-10
Y	JP 2018-114751 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 26 July 2018 (2018-07-26), paragraph [0043]	1-10
Y	JP 2019-038893 A (KONICA MINOLTA, INC.) 14 March 2019 (2019-03-14), paragraph [0086]	1-10
Y	JP 10-052908 A (CANON INC.) 24 February 1998 (1998-02-24), paragraph [0020]	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/036090

WO 2018/043414 A1	08 March 2018	JP 2019-194368 A claims, paragraphs [0009], [0035], [0042]-[0044], [0054]-[0056], [0058]-[0062], [0112]-[0114], [0119], [0120], [0141], examples
JP 11-315233 A	16 November 1999	(Family: none)
WO 2019/004327 A1	03 January 2019	US 2020/0115576 A1 claims, paragraphs [0010], [0087]-[0099], [0113], [0131]-[0138], [0236]-[0239], [0242]-[0247], examples CN 110785468 A
JP 10-114140 A	06 May 1998	US 6080229 A claims, column 1, lines 59-65, column 6, line 42 to column 7, line 25, column 8, lines 53-59, column 9, lines 6-12, column 12, line 56 to column 13, line 2, examples EP 802063 A1
JP 2004-042593 A	12 February 2004	US 2005/0174411 A1 claims, paragraphs [0017], [0116], [0117], examples WO 2003/097371 A1 EP 1547793 A1 CN 1655949 A KR 10-2005-0004171 A
JP 2018-114751 A	26 July 2018	(Family: none)
JP 2019-038893 A	14 March 2019	(Family: none)
JP 10-052908 A	24 February 1998	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 11/328(2014.01)i; C09D 11/54(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; D06P 5/00(2006.01)i; D06P 5/30(2006.01)i FI: C09D11/54; D06P5/00 103; B41M5/00 120; B41M5/00 132; B41M5/00 114; C09D11/328; 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）） C09D11/328; C09D11/54; B41M5/00; D06P5/00; D06P5/30		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
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	WO 2018/043414 A1 (富士フイルム株式会社) 08.03.2018 (2018-03-08) 請求の範囲, 段落[0009], [0035], [0042]-[0044], [0054]-[0056], [0058]-[0062], [0111]-[0113], [0118]-[0119], [0140], 実施例	1-6, 8-10
Y		1-10
X	JP 11-315233 A (キヤノン株式会社) 16.11.1999 (1999-11-16) 特許請求の範囲, 段落[0008], [0022]-[0027], [0037], [0042], [0049], [0073], 実施例	1-4, 6, 8-10
Y		1-10
Y	WO 2019/004327 A1 (富士フイルム株式会社) 03.01.2019 (2019-01-03) 請求の範囲, 段落[0006], [0030]-[0035], [0041], [0043]-[0046], [0086], [0088]-[0089], 実施例	1-10
Y	JP 10-114140 A (セイコーエプソン株式会社) 06.05.1998 (1998-05-06) 特許請求の範囲, 段落[0007]-[0008], [0042]-[0047], [0059]-[0060], [0062], [0092], 実施例	1-10
☒ 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 20.11.2020		国際調査報告の発送日 01.12.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 仁科 努 4Z 4079 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-042593 A (株式会社リコー) 12.02.2004 (2004 - 02 - 12) 特許請求の範囲, 段落[0007], [0050], 実施例	1-10
Y	JP 2018-114751 A (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 26.07.2018 (2018 - 07 - 26) 段落[0043]	1-10
Y	JP 2019-038893 A (コニカミノルタ株式会社) 14.03.2019 (2019 - 03 - 14) 段落[0086]	1-10
Y	JP 10-052908 A (キヤノン株式会社) 24.02.1998 (1998 - 02 - 24) 段落[0020]	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/036090

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/043414	A1	08.03.2018	JP 2019-194368 A 特許請求の範囲, 段落 [0009], [0035], [0042]- [0044], [0054]-[0056], [0058]-[0062], [0112]- [0114], [0119]-[0120], [0141], 実施例	
JP	11-315233	A	16.11.1999	(ファミリーなし)	
WO	2019/004327	A1	03.01.2019	US 2020/0115576 A1 特許請求の範囲, 段落 [0010], [0087]-[0099], [0113], [0131]-[0138], [0236]-[0239], [0242]- [0247], 実施例	
				CN 110785468 A	
JP	10-114140	A	06.05.1998	US 6080229 A 特許請求の範囲, 第1欄第 59-65行, 第6欄第42行-第 7欄第25行, 第8欄第53-59 行, 第9欄第6-12行, 第12欄 第56行-第13欄第2行, 実施 例	
				EP 802063 A1	
JP	2004-042593	A	12.02.2004	US 2005/0174411 A1 特許請求の範囲, 段落 [0017], [0116]-[0117], 実 施例	
				WO 2003/097371 A1	
				EP 1547793 A1	
				CN 1655949 A	
				KR 10-2005-0004171 A	
JP	2018-114751	A	26.07.2018	(ファミリーなし)	
JP	2019-038893	A	14.03.2019	(ファミリーなし)	
JP	10-052908	A	24.02.1998	(ファミリーなし)	