

(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
2019年10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/188995 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/322 (2014.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/012529
- (22) 国際出願日: 2019年3月25日(25.03.2019)
- (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 2018-058047 2018年3月26日(26.03.2018) JP
特願 2018-058049 2018年3月26日(26.03.2018) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 花里 秋津 (HANAZATO Akitsu); 〒1158588 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 荒川 久満 (ARAKAWA Hisamitsu); 〒1158588 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 萩原 悠太 (HAGIWARA Yuta); 〒1158588 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 関 基宏 (SEKI Motohiro); 〒1158588 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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: WHITE INK, INK SET, AND RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: 白インク、インクセット、及び記録方法

(57) Abstract: Provided are: a white ink containing a white pigment, a polycarbonate urethane resin, a polyether urethane resin, and water; and a recording method using the white ink. Also provided are: an ink set provided with the white ink and at least one color ink, the color ink being an aqueous ink containing a coloring agent, the white ink and the color ink differing in surface tension at 25°C by $\pm 0-3$ mN/m; and a recording method using the ink set.

(57) 要約: 白顔料、ポリカーボネートウレタン樹脂、ポリエーテルウレタン樹脂、及び水を含む白インク、並びにその白インクを用いた記録方法を提供する。また、その白インクと1種類以上のカラーインクとを備え、カラーインクが着色剤を含有する水性インクであり、白インクとカラーインクとの25°Cにおける表面張力の差が $\pm 0 \sim 3$ mN/mであるインクセット、及びそのインクセットを用いた記録方法を提供する。



WO 2019/188995 A1

明 細 書

発明の名称：白インク、インクセット、及び記録方法

技術分野

[0001] 本発明は、白インク、インクセット、及び記録方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、繊維の捺染方法としては、手描きやスクリーン印刷方法が主流であった。しかし、最近では、インクジェットプリンタを用いる捺染方法（インクジェット捺染方法）を利用することが多くなっている。

[0003] インクジェット捺染方法に用いられる着色剤としては、水溶性の染料が挙げられる。水溶性の染料は、繊維内部に着色剤を浸透させて発色させる機構を有し、色相が鮮明で、再現できる色域も広い。その反面、水溶性の染料は、耐光性が低い；繊維に染料を付着させた後の定着、水洗等の工程が必要である；水洗等により生じる染料廃液の処理等が煩雑である；という欠点を有する。このため、水溶性の染料の代わりに、水不溶性の着色剤の使用が注目されている。

[0004] 水不溶性の着色剤として白顔料を用いるインクジェット捺染方法においては、白顔料を含有する白インクを繊維に付着させて白色の下地を形成した後に、カラーインクをさらに付着させてカラー画像を形成する方法が一般的に知られている。特に、黒色を含む濃色の繊維に対して白色以外のカラーインクを直接捺染すると、目視ではカラーインクの色を認識できないことがある。このため、白色以外の色の繊維にカラーインクで捺染をする場合には、通常、白色の下地を形成する。

[0005] 白色の下地上にカラーインクを付着させてカラー画像を形成する場合、下地の白色度が低いとカラー画像の発色が低下してしまう。この理由から、下地の白色度は高い方が望ましい。また、繊維の構造物である布帛等の被記録材に形成した下地は、被記録材を延伸させるとヒビ割れが生じることがあり、これが大きな問題の1つとなっている。また、白インクの組成によっては

、白インクのベタ埋まりが悪く、下地が均一に形成されずにムラとして観察されることがある。この白下地のムラによっても、その後に形成されるカラー画像の品質が大きく低下する問題が生じる。このため、これらの問題を解決できる白インクが強く望まれている。

[0006] また、白色の下地上にカラーインクを付着させてベタ部分を有するカラー画像を形成する場合、白インクとカラーインクとの組み合わせによっては、カラーインクのベタ埋まりが悪く、白色の筋が入ったようなカラー画像が得られることがある。このため、この問題を解決できるインクセットが強く望まれている。

[0007] 特許文献1及び2には、白顔料を含有するインクが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表2018-505244号公報

特許文献2：特開2017-31354号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、白色度が高く、被記録材を延伸させてもヒビ割れが発生し難く、ムラの少ない下地を形成することが可能な白インク、及びその白インクを用いた記録方法を提供することを課題とする。また、本発明は、白インクで形成した下地上にカラーインクを付着させた場合に、ベタ埋まりが良好なカラー画像を形成することが可能なインクセット、及びそのインクセットを用いた記録方法を提供することを他の課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するための具体的な手段には、以下の実施態様が含まれる。

1)

白顔料、ポリカーボネートウレタン樹脂、ポリエーテルウレタン樹脂、及

び水を含有する白インク。

2)

水溶性有機溶剤をさらに含有する前記1)に記載の白インク。

3)

界面活性剤をさらに含有する前記1)又は2)に記載の白インク。

4)

前記界面活性剤が、アセチレングリコール及びポリアルキレングリコールから選択される少なくとも1種の界面活性剤である前記3)に記載の白インク。

5)

前記ポリカーボネートウレタン樹脂及び前記ポリエーテルウレタン樹脂の合計の含有率が10～20質量%である前記1)～4)のいずれ1項に記載の白インク。

6)

前記1)～5)のいずれか1項に記載の白インクと、1種類以上のカラーインクとを備え、

前記カラーインクが白顔料以外の着色剤を含有する水性インクであり、

前記白インクと前記カラーインクとの25℃における表面張力の差が $\pm 0 \sim 3 \text{ mN/m}$ であるインクセット。

[0011] 7)

前記1)～5)のいずれか1項に記載の白インクを被記録材へ付着させることにより記録を行う記録方法。

8)

前記白インクをインクジェットプリンタにより吐出させて前記被記録材へ付着させることにより記録を行う前記7)に記載の記録方法。

9)

前記6)に記載のインクセットが備える各インクを被記録材へ付着させることにより記録を行う記録方法。

10)

前記インクセットが備える各インクをインクジェットプリンタにより吐出させて前記被記録材へ付着させることにより記録を行う前記9)に記載の記録方法。

11)

前記被記録材が、ポリエステル繊維、セルロース繊維、ポリアミド繊維、及び天然繊維からなる群より選択される繊維、これらの繊維を含む混紡繊維、又はこれらの繊維を含む布帛である前記7)～10)のいずれか1項に記載の記録方法。

12)

前記1)～5)のいずれか1項に記載の白インクが付着した繊維。

13)

前記6)に記載のインクセットが備える白インクと1種類以上のカラーインクとの両方が付着した繊維。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、白色度が高く、被記録材を延伸させてもヒビ割れが発生し難く、ムラの少ない下地を形成することが可能な白インク、及びその白インクを用いた記録方法を提供することができる。また、本発明によれば、白インクで形成した下地上にカラーインクを付着させた場合に、ベタ埋まりが良好なカラー画像を形成することが可能なインクセット、及びそのインクセットを用いた記録方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書において「部」及び「%」は、特に断りの無い限り、実施例等を含めていずれも質量基準で記載する。また、「C. I.」は、カラーインデックスを意味する。

[0014] <白インク>

本実施形態に係る白インクは、白顔料、ポリカーボネートウレタン樹脂、ポリエーテルウレタン樹脂、及び水を含有する。

[0015] (白顔料)

白顔料としては特に限定されず、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム等の白色無機顔料；白色の中空樹脂粒子、高分子粒子等の白色有機顔料；などが挙げられる。具体例としては、C. I. ピグメントホワイト1（塩基性炭酸鉛）、C. I. ピグメントホワイト4（酸化亜鉛）、C. I. ピグメントホワイト5（硫化亜鉛と硫酸バリウムとの混合物）、C. I. ピグメントホワイト6（酸化チタン）、C. I. ピグメントホワイト6：1（他の金属酸化物を含有する酸化チタン）、C. I. ピグメントホワイト7（硫化亜鉛）、C. I. ピグメントホワイト18（炭酸カルシウム）、C. I. ピグメントホワイト19（クレー）、C. I. ピグメントホワイト20（雲母チタン）、C. I. ピグメントホワイト21（硫酸バリウム）、C. I. ピグメントホワイト22（天然硫酸バリウム）、C. I. ピグメントホワイト23（グロスホワイト）、C. I. ピグメントホワイト24（アルミナホワイト）、C. I. ピグメントホワイト25（石膏）、C. I. ピグメントホワイト26（酸化マグネシウム・酸化ケイ素）、C. I. ピグメントホワイト27（シリカ）、C. I. ピグメントホワイト28（無水ケイ酸カルシウム）等が挙げられる。

[0016] また、表面処理された酸化チタンは、発色性及び隠蔽性に優れる傾向があることから、シリカやアルミナで表面処理された酸化チタンも使用することができる。酸化チタンの結晶型としてはルチル型が好ましい。具体例としては、T i p a q u e（登録商標）R-580、R-670、R-780、R-850、R-855、CR-60（以上、石原産業株式会社製）；JR-301、JR-403、JR-405、JR-804、JR-806、JR-600A、JR-800等（以上、テイカ株式会社製）等が挙げられる。

[0017] 白顔料は、既に分散された状態の分散液（スラリー）としても入手することができる。そのような分散液としては、TF-5760 WHITE（D2B）（大日精化工業株式会社製の酸化チタンスラリー、酸化チタン固形分濃度：60%、平均粒子径：300nm）等が挙げられる。

[0018] また、固体の状態の白顔料を、分散剤を用いて分散し、分散液とすることもできる。分散剤としては特に限定されず、目的に応じて公知の各種の分散剤を使用することができる。具体例としては、スチレン及びその誘導体；ビニルナフタレン及びその誘導体； α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル；（メタ）アクリル酸及びその誘導体；マイレン酸及びその誘導体；イタコン酸及びその誘導体；ファール酸及びその誘導体；酢酸ビニル、ビニルアルコール、ビニルピロリドン、（メタ）アクリルアミド、及びそれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも2つの単量体（好ましくは、少なくとも1つが親水性の単量体）から構成される共重合体；などが挙げられる。共重合体としては、例えば、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体、及びそれらの塩等が挙げられる。

[0019] なお、本明細書中、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の両方を含む意味として用いる。また、「（メタ）アクリルアミド」とは、「アクリルアミド」及び「メタクリルアミド」の両方を含む意味として用いる。

[0020] 分散剤は、合成することも市販品として入手することもできる。市販品の具体例としては、ジョンクリル 62、67、68、678、687（いずれもジョンソンポリマー社製のスチレン-アクリル系樹脂）；モビニール S-100A（ヘキスト合成社製の変性酢酸ビニル樹脂）；ジュリマー A T-210（日本純薬株式会社製のポリアクリル酸エステル共重合体）；などが挙げられる。また、A-Bブロックポリマーとしては、例えば、国際公開第2013/115071号に開示された分散剤等が挙げられる。

[0021] （ポリカーボネートウレタン樹脂）

ポリカーボネートウレタン樹脂としては、ポリオール又はポリカーボネートポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られる樹脂が挙げられる。これらの中では、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られる樹脂が好ましい。

[0022] ポリオールとしては、1分子内にヒドロキシ基を2つ以上有する化合物で

あれば特に限定されない。それらの中ではアルカンジオールが好ましく、C₂-C₂₀アルカンジオールがより好ましく、C₂-C₁₀アルカンジオールがさらに好ましく、C₄-C₆アルカンジオールが特に好ましい。アルカンジオールは、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のいずれであってもよい。それらの中では直鎖、又は分岐鎖アルカンジオールが好ましい。具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ウンデカンジオール、ドデカンジオール等が挙げられる。

[0023] ポリカーボネートポリオールとしては特に限定されず、炭酸エステルとポリオールとを触媒の存在下でエステル交換反応させることによって得られる化合物；ホスゲンとビスフェノールAとを反応させて得られる化合物；などが挙げられる。炭酸エステルとしては、例えば、メチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等が挙げられる。ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジオール等の低分子ジオール化合物；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール；などが挙げられる。

[0024] ポリイソシアネートとしては特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。具体例としては、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート（TDI）、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、2,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシ

アナトジフェニルメタン、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、m-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、p-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート化合物；エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（2-イソシアナトエチル）フマレート、ビス（2-イソシアナトエチル）カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート等の脂肪族ポリイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート（IPDI）、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水素添加TDI）、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-ジシクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-ノルボルナンジイソシアネート、2, 6-ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物；などが挙げられる。これらの中では、脂環式ジイソシアネートが好ましい。

[0025] ポリカーボネートウレタン樹脂の市販品としては、ユーコート UX-320、390、パーマリン UA-368（以上、三洋化成株式会社製）、ハイドラン WLS-201（DIC株式会社製）等が挙げられる。

[0026] （ポリエーテルウレタン樹脂）

ポリエーテルウレタン樹脂としては、分子内にヒドロキシ基を2つ有するポリエーテルとポリイソシアネートとを反応させて得られる樹脂が挙げられる。これらのうち、ポリイソシアネートとしては、ポリカーボネートポリウレタン樹脂の項で記載したポリイソシアネートと、好ましいもの等を含めて同じものが挙げられる。

[0027] 分子内にヒドロキシ基を2つ有するポリエーテルとしては、ポリ（オキシアルキレン）グリコールが挙げられる。ポリ（オキシアルキレン）グリコー

ルは、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐鎖状が好ましく、直鎖状がより好ましい。アルキレン部分の炭素数は、通常C₂-C₁₂であり、好ましくはC₂-C₁₀、より好ましくはC₂-C₈、さらに好ましくはC₂-C₆、特に好ましくはC₄-C₆である。アルキレン部分が複数存在する場合、それらのアルキレンの炭素数は同じであっても異なってもよい。ポリ(オキシアルキレン)グリコールにおける「オキシアルキレン」の繰り返し数は通常2~40、好ましくは2~30、より好ましくは2~20、さらに好ましくは2~15である。

[0028] ポリエーテルウレタン樹脂の市販品としては、NeoRez R-967 (楠本化成株式会社製)、パーマリン UA-150 (三洋化成工業株式会社製)等が挙げられる。

[0029] (水)

水としては、金属イオン、無機塩等の不純物が少ない水を使用するのが好ましい。そのような水としては、イオン交換水、蒸留水等が挙げられる。

[0030] (水溶性有機溶剤)

本実施形態に係る白インクは、水溶性有機溶剤をさらに含有することが好ましい。水溶性有機溶剤としては特に限定されず、多価アルコール類、ピロリドン類等が挙げられる。

[0031] 多価アルコール類としては、例えば、ヒドロキシ基を2つ又は3つ有するC₃-C₆多価アルコール；繰り返し単位が2以上で、分子量20000程度以下のポリアルキレングリコール、好ましくは液状のポリアルキレングリコール、より好ましくはポリC₂-C₄アルキレングリコール、さらに好ましくはポリC₂-C₃アルキレングリコール；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル、好ましくはポリアルキレングリコールのモノアルキルエーテル；グリセリンの酸化アルキレン付加物；ジグリセリンの酸化アルキレン付加物；等が挙げられる。

[0032] ヒドロキシ基を2つ又は3つ有するC₃-C₆多価アルコールとしては、グリセリン、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-

ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。

[0033] 繰り返し単位が2以上で、分子量20000程度以下のポリアルキレングリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（PEG200、PEG400、PEG800等）；ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール；ユニループ50TG-32（日油株式会社製）；などが挙げられる。

[0034] ポリアルキレングリコールのアルキルエーテルとしては、上述したポリアルキレングリコールのヒドロキシ基がアルキル基で置換された化合物が挙げられる。アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基が挙げられる。これらの中では、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、直鎖状のアルキル基がより好ましい。アルキル基の炭素数は、通常C1-C6であり、好ましくはC1-C4である。具体例としては、ブチルジグルコール等が挙げられる。

[0035] グリセリンの酸化アルキレン付加物における酸化アルキレンとしては、通常C2-C4、好ましくはC2-C3の酸化アルキレンが挙げられる。これらの化合物の質量平均分子量は、通常300~5000、好ましくは340~4500である。質量平均分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）で測定することができる。市販品の具体例としては、サンニックス GPシリーズ（三洋化成工業株式会社製）；ブラウノン GLシリーズ（青木油脂工業株式会社製）；ウィルブライド S-753（日油株式会社製）；等が挙げられる。

[0036] ジグリセリンの酸化アルキレン付加物における酸化アルキレンとしては、通常C2-C4、好ましくはC2-C3の酸化アルキレンが挙げられる。これらの化合物の質量平均分子量は、通常300~5000、好ましくは340~4500である。市販品の具体例としては、SC-P400、SC-P750、SC-P1000、SC-P1200、SC-P1600；SC-

E450、SC-E750、SC-E1000、SC-E1500、SC-E2000、SC-E3000、SC-E4500（以上、阪本薬品工業株式会社製）；ユニーブ DGP-700、DGP-700F（以上、日油株式会社製）；等が挙げられる。

[0037] ピロリドン類としては、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

[0038] （界面活性剤）

本実施形態に係る白インクは、界面活性剤をさらに含有することが好ましい。界面活性剤を含有することにより、白インクの粘度の増加、成分の凝集等が抑制され、保存安定性が良好となる。界面活性剤の種類は特に限定されないが、例えば、アセチレングリコール及びポリアルキレングリコールから選択される少なくとも1種の界面活性剤が好ましい。これらのうち、ポリアルキレングリコールを使用すると、白色度と裏抜けが良好になる傾向がある。

[0039] アセチレングリコール界面活性剤としては、例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 4-ジメチル-5-デシン-4-オール、2, 4-ジメチル-5-デシン-4-オール、又はこれらのアルキレンオキサイド付加物から選択される界面活性剤が好ましい。アルキレンオキサイドとしては、C2-C4の直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキレンオキサイドが挙げられる。これらの中では直鎖状又は分岐鎖状のアルキレンオキサイドが好ましい。また、エーテルを含むもの、例えば、2, 5, 8, 11-テトラエチル-6-ドデシン-5, 8-ジオールエトキシレートであってもよい。市販品の具体例としては、オルフィン 104、104PG50、E1010等のオルフィンシリーズ（エアプロダグツ社製）；ダイノール 604、607等のダイノールシリーズ（エアプロダグツ社製）；サーフィノール 440、465、61等のサーフィノールシリーズ（日信化学工業株式会社製）；などが挙げられる。

- [0040] ポリアルキレングリコール界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸エチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、及びポリオキシアルキレングリコール（好ましくはポリオキシC₂-C₄アルキレングリコール、より好ましくはポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール）から選択される界面活性剤が好ましい。これらの中では、ポリオキシアルキレングリコールが好ましい。
- [0041] ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、ポリオキシアルキレン分岐デシルエーテル、ポリオキシアルキレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンイソデシルエーテル、ポリオキシアルキレンラウリルエーテル等が挙げられる。市販品の具体例としては、ノイゲン XL-40、50、60、70、80、100、140、160、ノイゲン TDS-30、50、70、80、90、100、120、ハイテノール LA-10、LA-12、LA-16、PS-06、PS-15（以上、第一工業製薬株式会社製）等が挙げられる。
- [0042] 脂肪酸エチレンオキシド付加物としては、ステアリン酸エチレンオキシド付加物、ポリエチレングリコールラウリン酸エステル等が挙げられる。市販品の具体例としては、エマノン 1112、3199V、3299V、3299VR、3201M-V（以上、花王株式会社製）等が挙げられる。
- [0043] 高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物の市販品としては、アミート 102、105、105A、302、320（以上、花王株式会社製）等が挙げられる。
- [0044] ポリオキシアルキレングリコールの市販品としては、エマルゲン PP-290（花王株式会社製、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコールが160／30のコポリマー）；ニューポール PE-61、PE-62、PE-64、PE-68、PE-71、PE-74、PE-75、PE-78、PE-108（三洋化成工業株式会社製、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン ブロックポリマー）；エパン 410、420、450、485、680、710、720、740、750、785、U-103

、U-105、U-108（第一工業製薬株式会社製、ポリプロピレングリコールの質量平均分子量が約950～4000、ポリオキシエチレンの含有量が5～95%程度のポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール）；等が挙げられる。

[0045]（インク調製剤）

本実施形態に係る白インクは、必要に応じて、上記以外のインク調製剤をさらに含有していてもよい。インク調製剤としては、防黴剤、防腐剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、酸化防止剤等が挙げられる。

[0046] 防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。

[0047] 防腐剤としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアリアルスルホン系、ヨードプロパギル系、ハロアルキルチオ系、ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオキシド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブROM化インダノン系、ベンジルブROMアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。

有機ハロゲン系化合物としては、例えば、ペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられる。

ピリジンオキシド系化合物としては、例えば、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウムが挙げられる。

イソチアゾリン系化合物としては、例えば、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-

2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。

[0048] その他の防腐防黴剤としては、無水酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、アーチケミカル社製の商品名プロクセルGXL (S)、プロクセルXL-2 (S) 等が挙げられる。

[0049] pH調整剤としては、調製されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを例えば5~11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。pH調整剤としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、脂肪族アミン化合物、アルコールアミン化合物等が挙げられる。

アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。アルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等が挙げられる。これらの中では、アルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化リチウム及び水酸化ナトリウムがより好ましい。

脂肪族アミン化合物としては、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン等が挙げられ、好ましくはアンモニア又はトリエチルアミンである。

アルコールアミン化合物としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等が挙げられ、好ましくは3級アミン類であり、より好ましくはトリエタノールアミンである。

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

が挙げられる。

- [0050] キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウム等が挙げられる。
- [0051] 防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト等が挙げられる。
- [0052] 水溶性紫外線吸収剤としては、例えば、スルホ化したベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物等が挙げられる。
- [0053] 水溶性高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等が挙げられる。
- [0054] 酸化防止剤としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類等が挙げられる。
- [0055] (各成分の含有率)

上述した各成分は、いずれも1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。本実施形態に係る白インクの総質量中における各成分の含有率(2種類以上の化合物を含有するときはその合計)は、例えば、以下のとおりである。なお、これら以外の残部は水である。

白顔料：

通常1～30%、好ましくは5～20%、より好ましくは5～15%。

ポリカーボネートウレタン樹脂：

通常1～30%、好ましくは5～20%、より好ましくは5～15%。

ポリエーテルウレタン樹脂：

通常1～30%、好ましくは1～20%、より好ましくは1～15%。

水溶性有機溶剤：

通常0～50%、好ましくは15～35%、より好ましくは20～30%

。

界面活性剤：

通常0～5%、好ましくは0.2～2%、より好ましくは0.5～1%。

インク調製剤：

通常0～5%、好ましくは0.2～2%、より好ましくは0.5～1%。

[0056] ポリカーボネートウレタン樹脂及びポリエーテルウレタン樹脂の合計の含有率は、10～20質量%であることが好ましい。

[0057] 本実施形態に係る白インクが分散剤を含有する場合、白顔料1部に対する分散剤の含有量は通常0.1～1部、好ましくは0.1～0.6部、より好ましくは0.2～0.5部である。

[0058] (白インクの調製方法)

本実施形態に係る白インクの調製方法は特に限定されず、公知の調製方法を採用することができる。その一例としては、各成分を加えて攪拌することにより白インクを調製する方法が挙げられる。また、自己分散性を有さない白顔料を使用する場合には、最初に白顔料、分散剤、及び水を混合して分散液を調製した後、残りの各成分を加えて攪拌する方法を採用することができる。

得られた白インクは、必要に応じて公知の方法で精密濾過を行い、固体の不純物を濾別してもよい。例えば、本実施形態に係る白インクをインクジェットプリンタで吐出するときは、精密濾過を行うのが好ましい。

[0059] 本実施形態に係る白インクは、白色度が高く、被記録材を延伸させてもヒビ割れが発生し難く、ムラの少ない下地を形成することが可能であるため、白色の下地形成用のインクとして、中でも繊維用の白インクとして極めて有用である。

[0060] また、本実施形態に係る白インクは、上記以外の効果として、白インクが付着した繊維の毛羽立ちを抑制することが可能である。このため、前処理された繊維に画像を捺染したときに、鮮明性が優れた画像を得ることができる。また、記録画像の耐擦性及び洗濯堅牢性を良好にすることができる。

[0061] <記録方法>

上述した白インクを用いた本実施形態に係る記録方法は、上述した白インクを被記録材へ付着させることにより記録を行うものである。白インクを被記録材へ付着させる方法は特に限定されず、目的に応じて筆、刷毛、ロールコーター、バーコーター、インクジェットプリンタ等を使用することができる。インクジェットプリンタを使用する場合、白インクをインクジェットプリンタにより吐出させて被記録材へ付着させることにより記録を行うことができる。

[0062] 被記録材としては特に限定されないが、繊維、及びその構造物である布帛等が好ましい。

[0063] 繊維の種類は特に限定されない。その一例としては、ポリエステル、セルロース、ポリアミド、及び天然繊維からなる群より選択される繊維、又はこれらの混紡繊維が挙げられる。ポリエステル繊維としては、ポリエチレンテレフタレートを主成分とする繊維が挙げられる。セルロース繊維としては、綿、木綿、レーヨン、トリアセテート繊維、ジアセテート繊維等が挙げられる。ポリアミド繊維としては、ナイロン繊維等が挙げられる。天然繊維としては、絹、羊毛等が挙げられる。

[0064] 繊維は、インク受容層（滲み防止層）を設けたものであってもよい。繊維にインク受容層を設ける方法は公知であり、そのような繊維を市販品として購入することができる。また、公知公用の技術から適宜構成成分、形成方法等を選定し、繊維にインク受容層を設けることもできる。インク受容層は、その機能を有するものであれば特に限定されない。

[0065] 繊維の色としては、全ての濃色及び淡色が挙げられる。また、必要に応じて白色の繊維に白インクを付着させることもできる。

[0066] 繊維に白インクを付着させた後、必要に応じて、繊維を乾燥することができる。繊維の乾燥は、通常室温（25℃程度）～200℃、好ましくは室温～180℃程度で数分間行うことができる。乾燥温度を110℃以上とすることにより、繊維に対するインクの定着性が良好となる傾向がある。また、加熱温度を200℃以下とすることにより、繊維及び白インクが含有する成分の熱による劣化を防止できる。

[0067] <インクセット>

本実施形態に係るインクセットは、白インクと、1種類以上のカラーインクとを備え、カラーインクが白顔料以外の着色剤を含有する水性インクであり、白インクとカラーインクとの25℃における表面張力の差が $\pm 0 \sim 3 \text{ mN/m}$ である。表面張力の差は、 $\pm 0 \sim 2.5 \text{ mN/m}$ であることが好ましく、 $\pm 0 \sim 2 \text{ mN/m}$ であることがより好ましい。通常、白インクの表面張力は、カラーインクの表面張力と同等であるか、又はカラーインクの表面張力よりも大きい。

[0068] 本明細書において、各インクの25℃における表面張力は、協和界面科学株式会社製のCBVP-Z型表面張力計を使用し、プレート法で測定する。得られた測定値の小数点以下1桁目を四捨五入し、これを各インクの表面張力とする。

[0069] 本実施形態に係るインクセットが備えるカラーインクの種類は特に限定されない。例えば、白インク以外にイエロー、レッド、ブルー、及びブラックの4色のカラーインクを備えたインクセットとしてもよい。また、必要に応じて、上記4色以外に、グリーン、バイオレット、オレンジ、ブラウン等の1種類以上のカラーインクをさらに備えたインクセットとしてもよい。

[0070] [白インク]

本実施形態に係るインクセットが備える白インクについては上述したとおりであるため、詳細な説明を省略する。

[0071] 白インクの25℃における表面張力は、通常 $31 \sim 35 \text{ mN/m}$ であり、好ましくは $32 \sim 34 \text{ mN/m}$ である。

[0072] [カラーインク]

カラーインクは、白顔料以外の着色剤を含有する水性インクであれば特に限定されない。着色剤としては、公知の染料及び顔料が挙げられる。それらの中では、C. I. 番号が付与された着色剤が好ましく、水不溶性の着色剤がより好ましい。水としては、金属イオン、無機塩等の不純物が少ない水を使用するのが好ましい。そのような水としては、イオン交換水、蒸留水等が挙げられる。

[0073] (水不溶性の着色剤)

本明細書において水不溶性の着色剤とは、25℃の水に対する溶解度が通常3g/L以下、好ましくは1g/L以下、より好ましくは500mg/L以下、さらに好ましくは100mg/L以下の着色剤を意味する。そのような着色剤としては、C. I. Disperse、C. I. Solvent、及び顔料から選択される着色剤が挙げられる。これらの中では顔料が好ましい。顔料としては、無機顔料、有機顔料、体質顔料等が挙げられる。

[0074] 無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物、フェロシアン化物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中で黒色の顔料としては、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、サーマルブラック、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、ガスファーネスブラック、ランプブラック、ガスブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。これらの中ではアセチレンブラック、オイルファーネスブラック、ガスファーネスブラック、ランプブラック、及びチャンネルブラックが好ましい。市販品の具体例としては、Raven シリーズ（コロンビア・カーボン社製）；Monarch シリーズ、Regal シリーズ、Mogul シリーズ（以上、キャボット社製）；Color Black シリーズ、Printex シリーズ、Special Black シリーズ（以上、デグサ社製）；MA シリーズ、MCF シリーズ（以上、三菱化学株式会社製）；等が挙げられる。

[0075] 有機顔料としては、例えば、少なくとも1つのアゾ基を分子内に有するア

ゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、及びキノフタロン顔料が挙げられる。これらの中では、C. 1. ピグメントから選択される顔料が好ましい。具体例としては、C. 1. ピグメントイエロー 1、2、3、12、13、14、16、17、24、55、73、74、75、83、93、94、95、97、98、108、114、128、129、138、139、150、151、154、155、180、185、193、199、202；C. 1. ピグメントレッド 5、7、12、48、48：1、57、88、112、122、123、146、149、150、166、168、177、178、179、184、185、202、206、207、254、255、257、260、264、272；C. 1. ピグメントブルー 1、2、3、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、22、25、60、66、80；C. 1. ピグメントバイオレット 19、23、29、37、38、50；C. 1. ピグメントオレンジ 13、16、34、36、43、68、69、71、73；C. 1. ピグメントグリーン 7、36、54；C. 1. ピグメントブラック 1、7；等が挙げられる。

[0076] 体質顔料としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、硫酸バリウム、ホワイトカーボン等が挙げられる。

[0077] 水不溶性の着色剤としては、上記のうちC. 1. ピグメント及びカーボンブラックから選択される顔料が好ましく、C. 1. ピグメントイエロー、C. 1. ピグメントレッド、C. 1. ピグメントブルー、C. 1. ピグメントバイオレット、C. 1. ピグメントオレンジ、及びC. 1. ピグメントグリーンから選択される顔料がより好ましい。

[0078] 水不溶性の着色剤としては、通常は単一の着色剤が用いられる。しかし、必要に応じて、2種類以上の着色剤を併用してもよい。一例としては、有機顔料と体質顔料；有機顔料と無機顔料；等の併用例が挙げられる。また、流動性改良のため、有機顔料及び無機顔料に加えて、さらに体質顔料を併用す

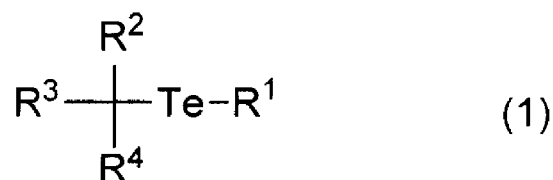
することもできる。さらに、染色物の色相調整のため、無機顔料及び有機顔料から選択される2種以上の着色剤を併用することもできる。色相調整は、濃淡をつけた染色物を得ること；染色の色域を広げること；等を目的として行われる。このような目的のためには、数種類の有機顔料を併用し、望みの色相に調整することができる。

[0079] (分散剤)

カラーインクが水不溶性の着色剤を含有する場合、分散剤をさらに含有することが好ましい。

[0080] 分散剤としては特に限定されないが、重合開始剤として下記式(1)で表される有機テルル化合物と下記式(2)で表される有機ジテルル化合物との混合物、又は下記式(1)で表される有機テルル化合物とアゾ系重合開始剤と下記式(2)で表される有機ジテルル化合物との混合物のいずれかを用いてリビングラジカル重合法により共重合して得られるA-Bブロックポリマーが好ましい。なお、A-Bブロックポリマーとは、AポリマーとBポリマーとが化学的に結合したポリマーを意味し、Aポリマー及びBポリマーはそれぞれ異なるモノマーが重合した重合ポリマーを意味する。

[0081] [化1]



(式(1)中、R¹は、C1-C8アルキル基、アリール基、置換アリール基、又は芳香族ヘテロ環基を示す。R²及びR³はそれぞれ独立に、水素原子又はC1-C8アルキル基を示す。R⁴は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、アミド基、オキシカルボニル基、又はシアノ基を示す。)

[0082]

[化2]



(式(2)中、 R^1 は、上記式(1)における R^1 と同じ意味を示す。)

[0083] 上記式(1)中、 R^1 におけるC1-C8アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基等の炭素数1~8の直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基が挙げられる。好ましくは炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、又は*n*-ブチル基である。

R^1 におけるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

R^1 における置換アリール基としては、置換基を有しているフェニル基、置換基を有しているナフチル基等が挙げられる。該置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、-COR_a (R_a はC1-C8アルキル基、アリール基、C1-C8アルコキシ基、又はアリーロキシ基を示す。)で表されるカルボニル含有基、スルホニル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。これらの中ではトリフルオロメチル基が好ましい。これらの置換基の数は通常1つ又は2つである。アリール基がフェニル基である場合、パラ位又はオルト位に置換基を有していることが好ましい。

R^1 における芳香族ヘテロ環基としては、ピリジル基、ピロール基、フリル基、チエニル基等が挙げられる。

[0084] 上記式(1)中、 R^2 又は R^3 におけるC1-C8アルキル基としては、 R^1 に記載したC1-C8アルキル基と同じものが挙げられる。

[0085] 上記式(1)中、 R^4 におけるアリーール基、置換アリーール基、及び芳香族ヘテロ環基としては、 R^1 で示した各基と同様のものが挙げられる。

R^4 におけるアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

R^4 におけるアミド基としては、アセトアミド基、マロンアミド基、スクシンアミド基、マレアミド基、ベンズアミド基、2-フルアミド基等のカルボン酸アミド基；チオアセトアミド基、ヘキサンジチオアミド基、チオベンズアミド基、メタンチオスルホンアミド基等のチオアミド基；セレノアセトアミド基、ヘキサンジセレノアミド基、セレノベンズアミド基、メタンセレノスルホンアミド等のセレノアミド基；N-メチルアセトアミド基、ベンズアニリド基、シクロヘキサンカルボキサニリド基、2,4'-ジクロロアセトアニリド基等のN-置換アミド基；などが挙げられる。

R^4 におけるオキシカルボニル基としては、 $-COOR^b$ (R^b は水素原子、C1-C8アルキル基、又はアリーール基を示す。)で表される基を挙げることができる。具体例としては、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-ペントキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等が挙げられる。これらの中で好ましくは、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基である。

[0086] 上記式(1)で表される有機テルル化合物の好ましい具体例としては、 R^1 がC1-C4アルキル基であり、 R^2 及び R^3 がそれぞれ独立に水素原子又はC1-C4アルキル基であり、 R^4 がアリーール基、置換アリーール基、又はオキシカルボニル基である化合物が挙げられる。より好ましい具体例としては、 R^1 がC1-C4アルキル基、 R^2 及び R^3 がそれぞれ独立に水素原子又はC1-C4アルキル基であり、 R^4 がフェニル基、置換フェニル基、メトキシカルボニル基、又はエトキシカルボニル基である化合物が挙げられる。

[0087] 上記式(1)で表される有機テルル化合物の具体例としては、例えば、(

メチルテラニルメチル)ベンゼン、(1-メチルテラニルエチル)ベンゼン、1-クロロ-4-(1-メチルテラニルエチル)ベンゼン、1-トリフルオロメチル-4-(1-メチルテラニルエチル)ベンゼン、3,5-ビス-トリフルオロメチル-1-(1-メチルテラニルエチル)ベンゼン、1,2,3,4,5-ペンタフルオロ-6-(1-メチルテラニルエチル)ベンゼン、2-メチルテラニルプロピオニトリル、(2-メチルテラニルプロピル)ベンゼン、メチル2-メチルテラニル-2-メチル-プロピネート、エチル2-メチルテラニル-2-メチル-プロピネート、2-メチルテラニル-2-メチル-プロピオニトリル等が挙げられる。また、上記の化合物のメチルテラニルの部分をエチルテラニル、*n*-ブチルテラニル、*n*-オクチルテラニル等に変更した化合物も全て含まれる。その他、国際公開第2004/014962号(4頁25行目~7頁18行目)に記載された有機テルル化合物の全てを例示することができる。

[0088] 上記式(1)で表される有機テルル化合物は、その使用量を適宜調整することにより、目的とする数平均分子量の重合体を得ることができる。好ましい使用量としては、概ね原料ビニルモノマーの質量(単位はグラム)を、目的とする重合体の数平均分子量で割った値(使用量の単位はモル数)であり、場合によりその値の0.3~3倍程度の量を使用することが好ましい。

[0089] なお、重合するビニル系モノマーの種類により、重合開始剤として用いた上記式(1)で表される有機テルル化合物に加えて、上記式(2)で表されるジテルル化合物をさらに添加することもできる。

[0090] 上記式(2)で表されるジテルル化合物の具体例としては、ジメチルジテルリド、ジエチルジテルリド、ジ-*n*-プロピルジテルリド、ジイソプロピルジテルリド、ジシクロプロピルジテルリド、ジ-*n*-ブチルジテルリド、ジ-*sec*-ブチルジテルリド、ジ-*tert*-ブチルジテルリド、ジシクロブチルジテルリド、ジフェニルジテルリド、ビス-(*p*-メトキシフェニル)ジテルリド、ビス-(*p*-アミノフェニル)ジテルリド、ビス-(*p*-ニトロフェニル)ジテルリド、ビス-(*p*-シアノフェニル)ジテルリド、ビス-

— (p-スルホニルフェニル) ジテルリド、ジナフチルジテルリド、ジピリジルジテルリド等が挙げられる。これらの中では、ジメチルジテルリド、ジエチルジテルリド、ジ-n-プロピルジテルリド、ジ-n-ブチルジテルリド、及びジフェニルジテルリドが好ましく、ジメチルジテルリド、ジエチルジテルリド、ジ-n-プロピルジテルリド、及びジ-n-ブチルジテルリドがより好ましい。

[0091] 上記式(2)で表されるジテルル化合物を使用する場合、その使用量は、上記式(1)で表される有機テルル化合物の総量を1molとしたとき、通常0.01~100molであり、好ましくは0.1~10mol、より好ましくは0.1~5molである。

[0092] 重合開始剤としては、上記の有機テルル化合物に加え、アゾ系重合開始剤を使用してもよい。アゾ系重合開始剤としては、通常のラジカル重合に用いる開始剤であれば特に限定されず、例えば、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(AMBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(ADVN)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)(ACHN)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート(MAIB)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリアン酸)(ACVA)、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチルアミド)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルアミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)等が挙げられる。

[0093] これらのアゾ系重合開始剤は、反応条件に応じて適宜選択することが好ま

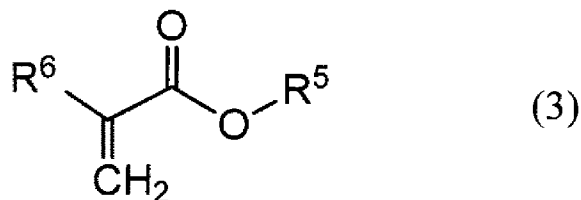
しい。例えば、低温重合（40℃以下）のときは2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（ADV N）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、中温重合（40～80℃）のときは2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）（AIB N）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（AMBN）、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート（MAIB）、1, 1'-アゾビス（1-アセトキシ-1-フェニルエタン）、高温重合（80℃以上）のときは1, 1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）（ACHN）、2-シアノー-2-プロピルアゾホルムアミド、2, 2'-アゾビス（N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド）、2, 2'-アゾビス（N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド）、2, 2'-アゾビス（2, 4, 4-トリメチルペンタン）を、それぞれ用いるのが好ましい。また、水系溶剤を用いた反応では、4, 4'-アゾビス（4-シアノバレリアン酸）（ACVA）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチルアミド）、2, 2'-アゾビス（2-メチルアミジノプロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド〕を用いるのが好ましい。

[0094] アゾ系重合開始剤を使用する場合、その使用量は、上記式（1）で表される有機テルル化合物の総量を1molとしたとき、通常0.01～100molであり、好ましくは0.1～10mol、より好ましくは0.1～5molである。

[0095] 上記式（1）で表される有機テルル化合物と上記式（2）で表される有機ジテルル化合物との混合物、又は上記式（1）で表される有機テルル化合物とアゾ系重合開始剤と上記式（2）で表される有機ジテルル化合物との混合物のいずれかを重合開始剤として分散剤を調製した場合、調製した分散剤は有機テルル化合物を含有する。このため、ICP発光分析法、原子吸光法等の公知の金属測定法を用いることにより、分散剤中のテルル総量を測定することができる。

[0096] 分散剤（A-Bブロックポリマー）としては、Aブロックを構成するモノマーが下記式（3）で表される1種類以上のモノマーであり、Bブロックを構成するモノマーがベンジルメタクリレート及び／又はベンジルアクリレートであるものが好ましい。

[0097] [化3]



（式（3）中、R⁵は、水素原子又は炭素数4の分岐を有していてもよいアルキル基を示し、R⁶は、水素原子又はメチル基を示す。）

[0098] 上記式（3）で表されるモノマーの中でも、R⁵が水素原子であり、R⁶がメチル基であるモノマー；又はR⁵がn-ブチル基であり、R⁶がメチル基であるモノマーが好ましい。また、これら2種類のモノマーを併用するのがより好ましい。

[0099] Bブロックを構成するモノマーは、ベンジルメタクリレート及びベンジルアクリレートから選択される1種類以上のモノマーであり、好ましくはベンジルメタクリレートである。

[0100] 分散剤の酸価は、通常90～200mg KOH/gであり、好ましくは100～150mg KOH/g、より好ましくは100～120mg KOH/gである。このような酸価とすることにより、水又は水溶性有機溶剤と水との混合物に対する分散性が良好となり、被記録材を着色したときの発色性が向上する傾向にある。

[0101] 分散剤の質量平均分子量は、10000～60000が好ましく、より好ましくは10000～40000であり、さらに好ましくは15000～30000である。このような質量平均分子量とすることにより、分散液の安定性が向上する傾向にある。

- [0102] 着色剤の総量に対する分散剤の使用量の比は、質量基準で0.1～1が好ましく、より好ましくは0.1～0.6であり、さらに好ましくは0.2～0.4である。この使用量とすることにより、分散液の安定性が良好となり、記録画像の画質が向上する傾向もある。
- [0103] 分散剤を水に均一に分散させる目的で、中和剤を用いることができる。中和剤としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、脂肪族アミン化合物、アルカノールアミン化合物等が挙げられる。
- [0104] アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。アルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等が挙げられる。好ましくはアルカリ金属の水酸化物であり、より好ましくは水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムである。
- [0105] 脂肪族アミン化合物としては、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン等が挙げられる。これらの中では、アンモニア又はトリエチルアミンが好ましい。
- [0106] アルカノールアミン化合物としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらの中では3級アルカノールアミンが好ましく、トリエタノールアミンがより好ましい。
- [0107] 中和剤の使用量は特に限定されない。分散剤の酸価の理論当量で中和したときが100%中和度であり、理論当量を超えて中和剤を使用することもできる。中和度は通常50～200%であり、好ましくは80～150%、より好ましくは100～120%である。
- [0108] 酸価が200mg KOH/gを超える分散剤を用いたとき、100%中和度よりも低い中和度とすることにより、その酸価よりも低酸価の分散剤を使

用したときと同様の効果が得られるときがある。

[0109] 着色剤の表面に分散剤を被覆させる方法としては、公知の方法が挙げられる。その方法は、物理的又は機械的手法と化学的手法との2つに大別される。後者の化学的手法の中には、表面析出法、混錬法、界面重合法等がある。ここで、表面析出法とは、pH調整や媒体への溶解性の違いを利用して着色剤の表面に分散剤を析出させる手法であり、酸析法、転相乳化法等が含まれる。界面重合法は、着色剤の表面にモノマー、オリゴマー、又は顔料誘導体を吸着させた後に重合反応を行う手法であり、表面重合法とも呼ばれている。上記のいずれの方法を用いることもできるが、これらの中では表面析出法が好ましく、より好ましくは転相乳化法である。なお、本明細書において「着色剤の表面に分散剤を被覆させる」とは、着色剤の表面の少なくとも一部に分散剤を被覆させることを意味する。

[0110] 分散剤により分散された着色剤の平均粒径は、通常10～200nmであり、好ましくは50～150nm、より好ましくは60～120nmである。このような平均粒径とすることにより、分散安定性及び吐出安定性が優れるとともに、記録画像の印字濃度を高くすることができる。平均粒径は、例えば、レーザ光散乱法を用いて分散液を測定することにより得ることができる。

[0111] 着色剤を分散させる方法としては、サンドミル（ビーズミル）、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、超音波分散機、マイクロフルイダイザー等を用いる方法が挙げられ、これらの中ではサンドミルを用いる方法が好ましい。サンドミルを用いた分散液の調製は、径の小さいビーズ（0.01～1mm径）を使用し、ビーズの充填率を大きくすること等により分散効率を高めた条件で処理することが好ましい。このような条件で分散を行うことにより、着色剤の粒子サイズを小さくすることができ、分散性が良好な分散液を得ることができる。

[0112] 調製された分散液は、濾過、遠心分離等から選択される方法により、粒子サイズの大きい固体成分を除去することも好ましく行われる。

また、分散液の調製において発泡が激しいときは、シリコーン系、アセチレングリコール系等の消泡剤を極微量添加することができる。但し、着色剤の分散や微粒子化を阻害する消泡剤もあることから、消泡剤の種類は適宜選択して使用するのが好ましい。

[0113] (ウレタン樹脂)

カラーインクが水不溶性の着色剤を含有する場合、ウレタン樹脂をさらに含有することが好ましい。

[0114] ウレタン樹脂は、ラテックス（エマルション）の形で市販されていることも多く、容易に購入することができる。市販品の具体例としては、パーマリンUA-150、200、310、368、3945、ユーコートUX-320のラテックス（以上、三洋化成株式会社製）、ハイドランWLS-201、210、HW-312Bのラテックス（以上、DIC株式会社製）、スーパーフレックス150、170、470（以上、第一工業製薬株式会社製）；等が挙げられる。それらの多くは、固形分を30～60%含有するエマルションである。

[0115] ウレタン樹脂の中でもポリカーボネートウレタン樹脂が好ましい。ポリカーボネートウレタン樹脂の市販品の具体例としては、パーマリン UA-310、3945；ユーコート UX-320等が挙げられ、これらの中ではユーコート UX-320が好ましい。

[0116] (水溶性有機溶剤)

カラーインクは、水溶性有機溶剤を含有することが好ましい。水溶性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1-C4モノオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-又は1,4-ブタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール等のC2-C6アルカンジオール；グリセリン、ヘキサン-1,2,6-トリオール、トリメチロールプロパン

等のC₃–C₆アルカントリオール；N，N–ジメチルホルムアミド、N，N–ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド；2–ピロリドン、N–メチル–2–ピロリドン、1，3–ジメチルイミダゾリジン–2–オン、1，3–ジメチルヘキサヒドロピリミド–2–オン等の複素環式尿素類；アセトン、メチルエチルケトン、2–メチル–2–ヒドロキシペンタン–4–オン等のケトン又はケトアルコール；1，2–ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の直鎖状又は環状エーテル；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール等のジ若しくはトリC₂–C₃アルキレングリコール又はチオグリコール；テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（好ましくは分子量400、800、1540等の分子量が2000以下のもの）、ポリプロピレングリコール等の繰り返し単位が4以上で分子量が約20000以下程度のポリC₂–C₃アルキレングリコール（好ましくは液状のもの）；ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン等のポリグリセリルエーテル；ポリグリセリン酸化アルキレン付加物；ポリオキシエチレンポリグリセリルエーテル、ポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテル等のポリオキシC₂–C₃アルキレンポリグリセリルエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールのC₁–C₄アルキルエーテル；γ–ブチロラクトン、エチレンカーボネート等の環状エステル又はカーボネート；ジメチルスルホキシド；酢酸；などが挙げられる。

[0117] また、カラーインクは、ポリグリセリン酸化アルキレン付加物、好ましくはジグリセリンC₂–C₄アルキレン付加物をさらに含有することが好ましい。ジグリセリンC₂–C₄アルキレン付加物の市販品としては、例えば、SC–P400、SC–P750、SC–P1000、SC–P1200、

SC-P1600、SC-E450、SC-E750、SC-E1000、SC-E1500、SC-E2000、SC-E3000、SC-E4500（以上、阪本薬品工業株式会社製）；ユニリーブDGP-700、DGP-700F（以上、日油株式会社製）；等が挙げられる。

カラーインクの総量中におけるポリグリセリン酸化アルキレン付加物の含有率は、通常0.5～2.5%程度であり、好ましくは1～2%程度である。

[0118] （ノニオン界面活性剤）

カラーインクは、ノニオン界面活性剤を含有することが好ましい。ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレングリコール（アルコール）系；サーフィノール 104、105PG50、82、420、440、465、485、DF-110D、オルフィンSTG（以上、日信化学工業株式会社製）；Tergitol 15-S-7（SIGMA-ALDRICH社製）等のポリグリコールエーテル系；などが挙げられる。これらの中ではアセチレングリコール界面活性剤が好ましい。

[0119] アセチレングリコール界面活性剤としては、例えば、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、2,4-ジメチル-5-デシン-4-

オール、及び2，4-ジメチル-5-デシン-4-オール又はこれらのアルキレンオキサイド付加物から選択される界面活性剤が好ましい。アルキレンオキサイドとしては、C₂-C₄の直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキレンオキサイドが挙げられる。これらの中では直鎖状又は分岐鎖状のアルキレンオキサイドが好ましい。そのような界面活性剤としては、オルフィン 104、E1010等のオルフィンシリーズ（エアプロダグツ社製）；サーフィノール 420 440、465、61等のサーフィノールシリーズ（日信化学工業株式会社製）；などが挙げられる。

[0120]（インク調製剤）

カラーインクは、必要に応じて、上記以外のインク調製剤をさらに含有していてもよい。インク調製剤としては、防黴剤、防腐剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、酸化防止剤等が挙げられる。

[0121]（各成分の含有率）

上述した各成分は、いずれも1種類を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。カラーインクの総質量中における各成分の含有率（2種類以上の化合物を含有するときはその合計）は、例えば、以下のとおりである。なお、これら以外の残部は水である。

水不溶性の着色剤：

通常1～15%、好ましくは1～10%、より好ましくは1～7%。

分散剤：

通常0.1～15%、好ましくは0.1～9%、より好ましくは0.2～6%。

ウレタン樹脂：

通常1～20%、好ましくは3～15%、より好ましくは3～12%。

水溶性有機溶剤：

通常10～45%、好ましくは20～45%、より好ましくは30～40%。

ノニオン界面活性剤：

通常0.01～5%、好ましくは0.05～3%、より好ましくは0.2～2.5%。

インク調製剤：

通常0～5%、好ましくは0.1～2%、より好ましくは0.2～1%。

[0122] (表面張力)

カラーインクの25℃における表面張力は、通常29～35 mN/mであり、好ましくは30～34 mN/mである。

[0123] (カラーインクの調製方法)

カラーインクの調製方法は特に限定されず、公知の方法を採用することができる。その一例としては、水不溶性の着色剤及び分散剤を含有する水性の分散液を調製した後、他の成分を加えて攪拌する方法が挙げられる。カラーインクが水溶性の染料を含有する場合には、分散液を調製することなく、必要な成分を加えて攪拌する方法を採用することができる。

得られたカラーインクは、必要に応じて公知の方法で精密濾過を行い、固体の不純物を濾別してもよい。例えば、カラーインクをインクジェットプリンタで吐出するときは、精密濾過を行うのが好ましい。

[0124] 本実施形態に係るインクセットは、白インクで形成した下地上にカラーインクを付着させた場合に、ベタ埋まりが良好なカラー画像を形成することが可能であるため、繊維の捺染用のインクセットとして極めて有用である。

[0125] <記録方法>

上述したインクセットを用いた本実施形態に係る記録方法は、インクセットが備える各インクを被記録材へ付着させることにより記録を行うものである。各インクを被記録材へ付着させる方法は特に限定されず、目的に応じて筆、刷毛、ロールコーター、バーコーター、インクジェットプリンタ等を使用することができる。

[0126] インクジェットプリンタを使用する場合、各インクが充填された容器をインクジェットプリンタの所定の位置にセットし、記録信号に応じて各インク

の液滴を吐出させて被記録材へ付着させることにより記録を行うことができる。

[0127] インクジェットプリンタのノズル等は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。また、インクジェットプリンタの方式も特に限定されず、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用してインク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てインクに照射し、その放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式；インク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；等を適宜選択することができる。

[0128] 被記録材としては特に限定されないが、繊維、及びその構造物である布帛等が好ましい。

[0129] 繊維の種類は特に限定されない。その一例としては、ポリエステル、セルロース、ポリアミド、及び天然繊維からなる群より選択される繊維、又はこれらの混紡繊維が挙げられる。ポリエステル繊維としては、ポリエチレンテレフタレートを主成分とする繊維が挙げられる。セルロース繊維としては、綿、木綿、レーヨン、トリアセテート繊維、ジアセテート繊維等が挙げられる。ポリアミド繊維としては、ナイロン繊維等が挙げられる。天然繊維としては、絹、羊毛等が挙げられる。

[0130] 繊維は、インク受容層（しみ防止層）を設けたものであってもよい。繊維にインク受容層を設ける方法は公知であり、そのような繊維を市販品として購入することができる。また、公知公用の技術から適宜構成成分、形成方法等を選定し、繊維にインク受容層を設けることもできる。インク受容層は、その機能を有するものであれば特に限定されない。

[0131] 繊維に各インクを付着させた後、必要に応じて、ベーキング（サーモゾル）処理を行うことができる。ベーキング処理としては、通常130～250℃、好ましくは170～210℃、通常10秒～30分、好ましくは60～180秒程度の条件が挙げられる。この方法は、乾熱固着等とも称される。

[0132] 上述した全ての事項について、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましく、より好ましいもの同士の組み合わせはさらに好ましい。好ましいものより好ましいもの、より好ましいものとさらに好ましいものとの組み合わせ等についても同様である。

実施例

[0133] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、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。

実施例中の合成反応、晶析等の各操作は、特に断りの無い限り、いずれも攪拌下で行った。また、反応等の温度は、反応液等の内部温度を記載した。

また、実施例中で使用した「水」は、特に断りの無い限り、「イオン交換水」である。

また、液の固形分含有量を測定するときは、株式会社エイ・アンド・デイ社製のMS-70を用い、乾燥重量法により求めた。着色剤の含有量は、分散液が含有する固形分の総含有量から換算した、着色剤のみの含有量である。

[0134] [実施例1～5及び比較例1～7：白インクの調製]

下記表1に記載の成分を十分に攪拌して混合し、白インクを得た。得られた白インクを孔径5 μ mのミックスセルロースエステルフィルターで濾過した後、真空ポンプを用いて脱気処理することにより、試験用の白インクW1を得た。

下記表1中の数値は「部」を意味し、固形分換算値である。

[0135] 下記表1中の略号等は、以下の意味を有する。

TiO₂=TF-5760 WHITE (D2B) (大日精化工業株式会社製の酸化チタンスラリー、酸化チタン固形分濃度：60%、平均粒子径：300nm)

UX320=ユーコート UX-320 (三洋化成工業株式会社製のポリカーボネートウレタン樹脂、固形分濃度：40%)

UA-150=パーマリン UA-150 (三洋化成工業株式会社製のポリ

エーテルウレタン樹脂、固形分濃度：30%)

UWS-145=ユーコート UWS-145 (三洋化成工業株式会社製の
ポリエステルウレタン樹脂、固形分濃度：36%)

UX-390=ユーコート UX-390 (三洋化成工業株式会社製のポリ
カーボネートウレタン樹脂、固形分濃度：38%)

UA-368=パーマリン UA-368 (三洋化成工業株式会社製のポリ
カーボネートウレタン樹脂、固形分濃度：50%)

WLS-201=ハイドラン WLS-201 (DIC株式会社製のポリカ
ーボネートウレタン樹脂、固形分濃度：35%)

R967=NeoRez R-967 (楠本化成工業株式会社製のポリエー
テルウレタン樹脂、固形分濃度：40%)

GL=グリセリン

PG=プロピレングリコール

SF104=サーフィノール 104 PG50

LA-10=ハイテノール LA10

DYNOL=ダイノール 604

TEA=トリエタノールアミン

GXL(S)=PROXEL GXL(S)

[0136]

[表1]

成分	実施例					比較例						
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
TiO ₂	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
UX-320	10	10	12	13	8	-	-	-	-	16	-	-
UX-390	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16
UA-368	-	-	-	-	-	-	16	-	-	-	-	-
R-967	5	5	4	3	8	-	-	-	16	-	-	-
UA-150	-	-	-	-	-	16	-	-	-	-	-	-
WLS-201	-	-	-	-	-	-	-	16	-	-	-	-
UWS-145	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16	-
GL	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
PG	7.5	7.5	10	8	7	6	7.5	11	6	8	2	2.5
SF104	0.7	-	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
LA-10	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
DYNOL	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TEA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
GXL(s)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水	残部					残部						
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0137] [前処理された繊維の調製]

センカ株式会社製のユニセンス KHE100L（固形分濃度：60%、15部）、日本合成化学株式会社製のモビニール 6960（固形分濃度：45%、1.5部）、及び第一工業製薬株式会社製のエパン U-103（0.15部）に水を加えて総量を100部とし、混合することにより、繊維の前処理液を得た。

得られた前処理液の付着量が、単位面積あたりの塗布量0.025g/cm²となるように、綿100%のTシャツ（トムス株式会社製Printstarヘビーウェイト、黒色生地）に対してローラーによりA4サイズで塗布した。得られた前処理液の付着したTシャツに対して、ヒートプレス機で1

50℃、30秒間の加熱処理を行い、前処理された繊維を得た。

[0138] [評価用の繊維の調製]

上記のようにして得た前処理された繊維の、前処理された部分に対して、実施例1～5及び比較例1～7の各インクを、産業用インクジェット評価装置（拡張型塗布装置EV2500：リコー株式会社製）により吐出させて、白色のベタパターン画像をインクジェット記録した。このときのヘッド温度は25℃、解像度1200×2400dpiで2回重ねて記録した。得られた白インクが付着した繊維に対して、熱風乾燥機で150℃、4分間の加熱処理を行い、評価用の各繊維を得た。

[0139] 上記のようにして得た評価用の繊維に対して、下記の評価試験を実施した。

各試験の評価結果は、下記表2中に示した。

[0140] [白色度の評価]

白色度の評価は、評価用の繊維のL*値を測色することにより行った。測色機としてはX-Rite社製のeXactを用いて、CIE/L*a*b*表色系における、L*値を測色した。このときの測色条件は、観測光源がD65、観測視野が2°、濃度がStatus Tであった。各評価用の繊維に対して5回測色を行い、その平均値を測定結果とした。L*値は大きい程、高い白色度を示すため好ましい。

[0141] [ヒビ割れの評価]

評価用の繊維を、繊維が破れない程度に両手で限界まで延伸し、3秒間保持した後、延伸を止めた。その繊維の白色のベタパターン画像のヒビ割れを目視で観察し、その状態を下記3段階の評価基準で評価した。

—評価基準—

A：画像には延伸によるヒビ割れが認められなかった。

B：画像は延伸により僅かにヒビ割れし、生地の色である黒色が僅かに観察された。

C：画像は延伸によりヒビ割れし、生地の色である黒色が明確に観察され

た。

[0142] [画像ムラの評価]

評価用の繊維の白色のベタパターン画像を目視で観察し、画像ムラを下記3段階の評価基準で評価した。

—評価基準—

A：画像にはムラが認められなかった。

B：画像には僅かにムラが認められ、白色ではあるが濃淡が生じている部分があった。

C：画像にはムラが認められ、白インクが過剰に付着してしまった部分や、白インクが付着せず、生地の色である黒色が明確に観察される部分があった。

[0143] [表2]

	実施例					比較例						
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
白色度	91	91	91	92	91	93	89	92	93	88	86	87
ヒビ割れ	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C
画像ムラ	A	A	A	A	B	C	B	C	C	A	B	B

[0144] 表2に示した結果より、実施例1～5の白インクを使用した繊維は、比較例1～7の白インクを使用した繊維と比較して、白色度が高く、延伸によるヒビ割れを殆ど生じず、画像のムラが極めて少ないことが分かった。

[0145] [調製例1～2：白インクの調製]

下記表3に記載の成分を十分に攪拌して混合し、白インクを得た。得られた白インクを孔径5 μ mのミックスセルロースエステルフィルターで濾過した後、真空ポンプを用いて脱気処理することにより、試験用の白インクW1、W2を得た。

下記表3中の数値は「部」を意味し、固形分換算値である。

[0146] 下記表3中の略号等は、以下の意味を有する。

TiO₂ = TF-5760 WHITE (D2B) (大日精化工業株式会社製の酸化チタンスラリー、酸化チタン固形分濃度：60%、平均粒子径：300nm)

UX320 = ユーコート UX-320 (三洋化成工業株式会社製のポリカーボネートウレタン樹脂、固形分濃度：40%)

R967 = NeoRez R-967 (楠本化成工業株式会社製のポリエーテルウレタン樹脂、固形分濃度：40%)

GL = グリセリン

PG = プロピレングリコール

604 = ダイノール 604

TEA = トリエタノールアミン

GXL (S) = PROXEL GXL (S)

[0147] [表3]

成分	調製例1	調製例2
	インク No. W1	インク No. W2
TiO ₂	10	10
UX320	13	13
R967	3	3
GL	17	15
PG	5	7.5
604	0.9	0.45
TEA	0.4	0.4
GXL(S)	0.05	0.05
水	残部	残部
合計	100	100

[0148] [合成例1：分散剤の合成]

国際公開2013/115071号の「[合成例3] ブロック共重合体Aの合成」に従い、質量平均分子量が24300、PDIが1.49の分散剤

138gを得た。得られた分散剤は、Bブロックを構成するモノマーがベンジルメタクリレートであり、Aブロックを構成するモノマーが、上記式(3)で表されるモノマーのうち、R⁵が水素原子、R⁶がメチル基であるモノマーと、R⁵がn-ブチル基、R⁶がメチル基であるモノマーとの2種類である。

[0149] [調製例3：着色剤を含有する分散液の調製]

合成例1で得た分散剤(6.3部)を、2-ブタノン(20部)に溶解して溶液を得た。この溶液に、0.47部の水酸化ナトリウムを水(51.45部)に溶解させた液を加え、1時間攪拌することにより乳化液を得た。得られた液にC.1.ピグメントイエロー155(21部)を加え、水冷下、サンドグラインダーで1500rpmの条件で15時間分散処理をして液を得た。得られた液をイオン交換水で希釈し、分散用ビーズを濾別して濾液を得た。この濾別は、アドバンテック社製ガラス濾紙のGA100が上、GC50が下となるように2枚重ねとして行った。得られた濾液中の2-ブタノン及び水の一部を、エバポレータで減圧留去することにより、着色剤の含有量が12%の分散液を得た。この分散液を「DP1」とする。

[0150] [調製例4～6：着色剤を含有する分散液の調製]

調製例3で使用した各成分を、下記表4に記載の成分及び使用量に代える以外は調製例3と同様にして、調製例4～6の分散液であるDP2～DP4をそれぞれ得た。なお、各成分の数値は「部」であり、各分散液中の着色剤の総含有量が12%となるように、加える水の量を調整した。

[0151] 下記表4中の略号等は、以下の意味を有する。

PY155=C.1.ピグメントイエロー155

PR122=C.1.ピグメントレッド122

PB15:4=C.1.ピグメントブルー15:4

CB=カーボンブラック

DpA=合成例1で合成した分散剤

MEK=2-ブタノン

NaOH=水酸化ナトリウム

[0152] [表4]

成分	調製例			
	3	4	5	6
PY155	21	-	-	-
PR122	-	20	-	-
PB15:4	-	-	20	-
CB	-	-	-	24
DpA	6.3	6	6	7.2
MEK	20	20	20	20
NaOH	0.47	0.34	0.45	0.54
水	残部			
合計	100	100	100	100
DP No.	DP1	DP2	DP3	DP4

[0153] [調製例7～10：カラーインクの調製]

下記表5に記載の各成分を混合し、十分に攪拌した後、孔径3 μ mのメンブランフィルタで濾過することにより、評価試験に用いるY1、M1、C1、K1のインクを得た。なお、各成分の数値は「部」であり、その合計が100部となるように、加える水の量を調整した。

[0154] 下記表5中の略号等は、以下の意味を有する。

UX320=ユーコート UX-320（三洋化成工業株式会社製のポリカーボネートウレタン樹脂、固形分濃度：40%）

PG=プロピレングリコール

GL=グリセリン

DGA=SC-P1000

TEA=トリエタノールアミン

SF420=サーフィノール 420

SF104=サーフィノール 104 PG50

GXL (S) = PROXEL GXL (S)

[0155] [表5]

成分	調製例			
	7	8	9	10
DP1	33.1	-	-	-
DP2	-	34.3	-	-
DP3	-	-	30.0	-
DP4	-	-	-	31.8
UX320	13.6	15	14.8	14.9
PG	12	13.5	13	9
GL	21	19.5	23	17
DGA	-	-	-	1.5
TEA	0.5	0.5	0.5	0.5
SF420	0.9	0.9	0.8	0.7
SF104	0.2	0.2	0.2	0.15
GXL(S)	0.05	0.05	0.05	0.05
水	残部			
合計	100	100	100	100
インク No.	Y1	M1	C1	K1

[0156] [前処理された繊維の調製]

センカ株式会社製のユニセンス KHE100L (ジメチルアミン・アンモニア・エピクロルヒドリン重縮合物、固形分濃度：60%、7.5部)、日本合成化学株式会社製のモビニール 6960 (スチレン/アクリル系樹脂エマルジョン、固形分濃度：45%、 $T_g = -23^\circ\text{C}$ 、0.75部)、及び第一工業製薬株式会社製のエパン U-103 (0.075部) に水を加えて総量を100部とし、混合することにより、繊維の前処理液を得た。

得られた前処理液の付着量が、単位面積あたりの塗布量 0.025 g/cm^2 となるように、綿100%のTシャツ (トムス株式会社製 Printst

a rへビーウェイト、黒色生地) に対してローラーによりA4サイズで塗布した。得られた前処理液の付着したTシャツに対して、ヒートプレス機で150℃、30秒間の加熱処理を行い、前処理された繊維を得た。

[0157] [評価用の繊維の調製]

上記のようにして得た前処理された繊維の、前処理された部分に対して、ガーメントプリンター(武藤工業株式会社製: VJ-405GT)を用い、白インクを600×1200dpiの印刷設定モードで吐出して、白インクが付着した繊維を得た。白インクの後にカラーインクをガーメントプリンター(武藤工業株式会社製: VJ-405GT)を用い、600×1200dpiの印刷設定モードで吐出して、カラーインクが付着した繊維を得た。得られた繊維に対して熱風乾燥機で150℃、4分間の加熱処理を行い、評価用の各繊維を得た。

[0158] [測色条件]

上記のようにして得た評価試験用の繊維に対して測色が必要なときは、X-Rite社製の分光濃度・測色計、X-Rite eXactを用い、観測光源がD65、観測視野が2°、濃度がANSI Tの条件で測色した。また、測色はCIE/L*a*b*表色系で行った。

[0159] [カラーインクのベタ埋まり評価試験]

評価試験用の繊維について、各カラー画像のベタ埋まりの程度を目視で確認し、下記3段階の基準で評価した。評価結果を下記表6及び表7に示す。

—評価基準—

A: 白い筋は確認できず、ベタ埋まりは良好であった。

B: 白い筋が確認できる部分はあるが、ベタ埋まりは比較的に良好であった。

C: 白い筋が明確に確認できる部分があり、ベタ埋まりは良好ではない。

D: 白い筋が多数確認され、ベタ埋まりしていなかった。

[0160] [表面張力測定]

インクの表面張力は、協和界面科学株式会社製のCBVP-Z型表面張力

計を使用し、室温25℃の環境下、プレート法で測定した。測定結果を下記表6及び表7に示す。各表中の表面張力の単位は「mN/m」である。

[0161] [表6]

インクセット	実施例							
	6		7		8		9	
インク No.	W1	Y1	W1	M1	W1	C1	W1	K1
表面張力	32	30	32	30	32	30	32	30
ベタ埋まり	A		A		A		A	

[0162] [表7]

インクセット	比較例							
	8		9		10		11	
インク No.	W2	Y1	W2	M1	W2	C1	W2	K1
表面張力	35	30	35	30	35	30	35	30
ベタ埋まり	C		C		C		C	

[0163] 表6及び表7に示した結果より、実施例6～9のインクセットを使用した繊維は、比較例8～11のインクセットを使用した繊維と比較して、カラーインクのベタ埋まりが良好であることが分かった。

請求の範囲

- [請求項1] 白顔料、ポリカーボネートウレタン樹脂、ポリエーテルウレタン樹脂、及び水を含有する白インク。
- [請求項2] 水溶性有機溶剤をさらに含有する請求項1に記載の白インク。
- [請求項3] 界面活性剤をさらに含有する請求項1又は2に記載の白インク。
- [請求項4] 前記界面活性剤が、アセチレングリコール及びポリアルキレングリコールから選択される少なくとも1種の界面活性剤である請求項3に記載の白インク。
- [請求項5] 前記ポリカーボネートウレタン樹脂及び前記ポリエーテルウレタン樹脂の合計の含有率が10～20質量%である請求項1～4のいずれか1項に記載の白インク。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の白インクと、1種類以上のカラーインクとを備え、
前記カラーインクが白顔料以外の着色剤を含有する水性インクであり、
前記白インクと前記カラーインクとの25℃における表面張力の差が±0～3mN/mであるインクセット。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の白インクを被記録材へ付着させることにより記録を行う記録方法。
- [請求項8] 前記白インクをインクジェットプリンタにより吐出させて前記被記録材へ付着させることにより記録を行う請求項7に記載の記録方法。
- [請求項9] 請求項6に記載のインクセットが備える各インクを被記録材へ付着させることにより記録を行う記録方法。
- [請求項10] 前記インクセットが備える各インクをインクジェットプリンタにより吐出させて前記被記録材へ付着させることにより記録を行う請求項9に記載の記録方法。
- [請求項11] 前記被記録材が、ポリエステル繊維、セルロース繊維、ポリアミド繊維、及び天然繊維からなる群より選択される繊維、これらの繊維を

含む混紡繊維、又はこれらの繊維を含む布帛である請求項 7～10 のいずれか 1 項に記載の記録方法。

[請求項12] 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の白インクが付着した繊維。

[請求項13] 請求項 6 に記載のインクセットが備える白インクと 1 種類以上のカラーインクとの両方が付着した繊維。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/012529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D11/322 (2014.01) i, B41J2/01 (2006.01) i, B41M5/00 (2006.01) i

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. C09D11/00-11/54, B41M5/00, 5/52, B41J2/01, 2/165, 2/21-2/215

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2017-179263 A (BROTHER INDUSTRIES, LTD.) 05 October 2017, paragraph [0054], examples 1-7	1-5, 7-8, 11-12
Y	& US 2017/0283637 A1, paragraph [0053], examples 1-7	6, 9-10, 13
X	JP 2017-179264 A (BROTHER INDUSTRIES, LTD.) 05 October 2017, paragraph [0057], examples 9-14,	1-5, 7-8, 11-12
Y	comparative examples 7-10 & US 2017/0283638 A1, paragraph [0056] , examples 9-14, comparative examples 7-10	6, 9-10, 13

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	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 05.06.2019	Date of mailing of the international search report 18.06.2019
---	--

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/JP2019/012529

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2009/0306285 A1 (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 10 December 2009, paragraph [0022], table 2, examples (Family: none)	1-5, 7-8, 11-12 6, 9-10, 13
Y	JP 2009-30014 A (RISO KAGAKU CORPORATION) 12 February 2009, example 9 & US 2010/0091052 A1, example 9	6, 9-10, 13
Y	WO 2011/013503 A1 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 03 February 2011, paragraph [0006] & CN 102471623 A	6, 9-10, 13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C09D11/322(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i

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））
 Int.Cl. C09D11/00-11/54, B41M5/00, 5/52, B41J2/01, 2/165, 2/21-2/215

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2017-179263 A（ブラザー工業株式会社）2017.10.05, [0054]、実施例1～7	1-5, 7-8, 11-12
Y	& US 2017/0283637 A1 [0053], Examples1-7	6, 9-10, 13
X	JP 2017-179264 A（ブラザー工業株式会社）2017.10.05, [0057]、実施例9～14、比較例7～10	1-5, 7-8, 11-12
Y	& US 2017/0283638 A1 [0056], Examples9-14, Comparative examples7-10	6, 9-10, 13

☑ 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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 05.06.2019	国際調査報告の発送日 18.06.2019
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 上條 のぶよ 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 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	US 2009/0306285 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2009. 12. 10,	1-5, 7-8, 11-12
Y	[0022]、[表2]、実施例 (ファミリーなし)	6, 9-10, 13
Y	JP 2009-30014 A (理想科学工業株式会社) 2009. 02. 12, 実施例9 & US 2010/0091052 A1 Example9	6, 9-10, 13
Y	WO 2011/013503 A1 (日本化薬株式会社) 2011. 02. 03, [0006] & CN 102471623 A	6, 9-10, 13