

(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
2018年3月8日(08.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/043416 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) *C09D 11/328* (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01) *D06P 5/00* (2006.01)
B41J 2/175 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/030768
- (22) 国際出願日: 2017年8月28日(28.08.2017)
- (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 2016-170037 2016年8月31日(31.08.2016) 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: 藤江 賀彦(FUJIE Yoshihiko); 〒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). 谷 征夫 (TANI Yukio); 〒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). 原 未奈子(HARA Minako); 〒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: 特許業務法人航栄特許事務所, 外 (KOH-EI PATENT FIRM, P.C. et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

(54) Title: PRINTING METHOD, INKJET INK AND COLORED FABRIC

(54) 発明の名称: 印刷方法、インクジェットインク及び着色布

(57) Abstract: A printing method and a method for producing a printed material, which have excellent pinning properties, color developability and friction resistance are able to be provided by a printing method and a method for producing a printed material, each of which comprises the steps (A) and (B) described below, an inkjet ink used in these method, an ink cartridge filled with the inkjet ink, a printed material and a colored fabric. In addition, the present invention is able to provide: an inkjet ink which enables the achievement of a printed material that has excellent pinning properties, color developability and friction resistance; an ink cartridge filled with this inkjet ink; a printed material; and a colored fabric. Step (A): a step for applying an inkjet ink to a substrate by an inkjet method, said inkjet ink containing a polymerizable compound, a polymerization initiator, and an aqueous dispersion of a dye polymer (P) having a repeating unit that contains a structure derived from a dye Step (B): a light irradiation step

(57) 要約: 下記工程 (A) 及び (B) を含む印刷方法、印刷物の製造方法、上記方法に用いるインクジェットインク、インクジェットインクを充填したインクカートリッジ、印刷物、及び着色布により、ピニング性、発色性、及び耐摩擦性に優れた、印刷方法、及び印刷物の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、ピニング性、発色性、及び耐摩擦性に優れた印刷物を提供することができるインクジェットインク、インクジェットインクを充填したインクカートリッジ、印刷物、及び着色布を提供することができる。工程 (A): 基材に、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマー (P) の水分散体、重合性化合物、及び重合開始剤を含むインクジェットインクをインクジェット法で付与する工程 工程 (B): 光照射工程

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

印刷方法、インクジェットインク及び着色布

技術分野

[0001] 本発明は、印刷方法、印刷物の製造方法、インクジェットインク、インクカートリッジ、印刷物、及び着色布に関する。

背景技術

[0002] インクジェット記録方法は、微細なノズルヘッドからインクの小滴を吐出して飛翔させ、基材に付着させて印刷を行う方法である。このインクジェット記録方法は、高解像度かつ高品位な画像を、高速で印刷可能であるという特徴を有するものである。

[0003] インクジェット記録方法で使用されるインクとしては、着色剤として顔料又は染料を用いた水性インクが広く利用されている。水性インクは、安全性、環境問題の点では優れているが、上質紙、普通紙に印字した場合に滲みが発生しやすいという問題がある。また、インクを吸収しない記録媒体、例えば高分子樹脂フィルム、陶器、ガラス基板上では、印字したインクを定着できないといった問題が生じ得る。このような問題を解決するため、着色剤、重合性化合物、及び重合開始剤を含む水性の光硬化型インクが提案されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、色材、重合性化合物、及び光重合開始剤を含む水系インク組成物が記載されている。また、特許文献2には、染料、重合性化合物、及び光重合開始剤を含む捺染用インク組成物が記載されている。

[0005] なお、特許文献3には、ポリマー骨格に特定の染料が連結した特定の構造を有するポリマーを含有するインクジェットインクが記載されている。

また、特許文献4には、着色剤の構造を有するポリウレタンを含むインクジェットインクが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：日本国特開2016-089123号公報
特許文献2：日本国特開2016-060815号公報
特許文献3：日本国特表2004-534106号公報
特許文献4：日本国特表2002-509957号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、従来公知の顔料を用いたインクでは、インクの発色性及び得られた画像の耐摩擦性が不十分であるという問題がある。また、光硬化型インクを半硬化状態にするために紫外線などの光を照射する、いわゆるピニングという操作が行われることがあるが、顔料と重合性化合物との親和性が低く、光硬化時に顔料の凝集ムラが発生する（ピニング性に劣る）という問題についても十分に解決されていない。一方、従来公知の染料を用いたインクでは、染料の重合禁止能によりピニング性に劣る、またピニングにより染色性が悪化し、得られた画像の耐摩擦性に劣るという問題がある。
- [0008] 本発明の課題は、発色性及び耐摩擦性が良好であり、かつピニング性に優れた印刷方法、及び印刷物の製造方法を提供することにある。また、本発明の別の課題は、発色性及び耐摩擦性が良好であり、かつピニング性に優れた印刷物を提供できるインクジェットインク、インクジェットインクを充填したインクカートリッジ、印刷物、及び着色布を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ね、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマーの水分散体、重合性化合物、及び重合開始剤を含むインクを用いて、インクジェット法で基材に印刷する方法により、ピニング性、発色性、及び耐摩擦性に優れた印刷物が得られることを見出した。

また、基材が布帛である場合には、得られる画像の耐洗濯性、耐汗性、耐摩擦性、及び耐ドライクリーニング性などの堅牢性が著しく改善することを見出した。

上記方法により上記課題が解決できるメカニズムとして、詳細は不明であるが、本発明者らは以下のように推測している。

染料ポリマー、重合性化合物、及び重合開始剤を併用すると、ピニング処理、または熱処理を行うことで、基材の表面に重合性化合物により形成されたポリマーと、染料ポリマーが絡み合いながら相溶し、三次元的な緻密なポリマー膜が形成され、画像の耐摩擦性が向上するものと考えられる。また、染料ポリマーは染料に由来する構造を有しており、発色性に優れ、かつポリマーであるため重合性化合物との相溶性にも優れ、ピニング性が良好である。

本発明の課題は、具体的には下記的手段によって達成された。

[0010] <1>

下記工程（A）及び（B）を含む印刷方法。

工程（A）：基材に、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマー（P）の水分散体、重合性化合物、及び重合開始剤を含むインクジェットインクをインクジェット法で付与する工程

工程（B）：光照射工程

<2>

更に、工程（C）熱処理工程を含む<1>に記載の印刷方法。

<3>

上記基材が布帛である<1>又は<2>に記載の印刷方法。

<4>

上記工程（C）の熱処理の温度が50℃以上250℃未満である<2>に記載の印刷方法。

<5>

上記水分散体における上記染料ポリマー（P）が粒子状の染料ポリマーで

あり、上記粒子状の染料ポリマーの平均粒子径が、50～500nmである
<1>～<4>のいずれか1項に記載の印刷方法。

<6>

上記染料ポリマー（P）の重量平均分子量が3,000～200,000である<1>～<5>のいずれか1項に記載の印刷方法。

<7>

上記重合性化合物の含有量が、上記インクジェットインク全量に対して、1～30質量%である<1>～<6>のいずれか1項に記載の印刷方法。

<8>

下記工程（A）及び（B）を含む印刷物の製造方法。

工程（A）：布帛に、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマー（P）の水分散体、重合性化合物、及び重合開始剤を含むインクジェットインクをインクジェット法で付与する工程

工程（B）：光照射工程

<9>

更に、工程（C）熱処理工程を含む<8>に記載の印刷物の製造方法。

<10>

染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマー（P）の水分散体、重合性化合物、及び重合開始剤を含むインクジェットインク。

<11>

捺染用である、<10>に記載のインクジェットインク。

<12>

<10>又は<11>に記載のインクジェットインクを充填したインクカートリッジ。

<13>

基材の少なくとも一部の表面に、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマーと、上記染料ポリマーとは異なるポリマーとを含む画像を有する印刷物。

< 1 4 >

布帛の少なくとも一部の表面に、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマーと、上記染料ポリマーとは異なるポリマーとを含む画像を有する着色布。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ピニング性、発色性、及び耐摩擦性に優れた、印刷方法、及び印刷物の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、ピニング性、発色性、及び耐摩擦性に優れた印刷物を提供することができるインクジェットインク、インクジェットインクを充填したインクカートリッジ、印刷物、及び着色布を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、「(メタ) アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートの少なくとも一種を表し、「(メタ) アクリル」はアクリル及びメタクリルの少なくとも一種を表し、「(メタ) アクリロイル」は、アクリロイル及びメタクリロイルの少なくとも一種を表す。

[0013] 〔印刷方法〕

本発明の印刷方法は、下記工程 (A) 及び (B) を含む印刷方法である。

[0014] 工程 (A) : 基材に、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマー (P) の水分散体、重合性化合物、及び重合開始剤を含むインクジェットインクをインクジェット法で付与する工程

工程 (B) : 光照射工程

[0015] < 工程 (A) >

工程 (A) は、基材に、染料ポリマー (P) の水分散体、重合性化合物、及び重合開始剤を含むインクジェットインクをインクジェット法で付与する工程である。

[0016] <工程（B）>

工程（B）は、光照射工程であり、より具体的には、上記インクジェットインクが付与された基材に対し、光（典型的には活性光線）を照射することにより、インクジェットインクにより形成される画像を硬化する工程である。これは、上記インクジェットインクに含まれる重合開始剤が活性光線の照射により分解して、ラジカルなどの重合開始種を発生し、その重合開始種の機能に重合性化合物の重合反応が、生起、促進されるためである。

[0017] 重合性化合物の重合反応を進行させ、インクジェットインクにより形成される画像を硬化させる印刷方法においては、光照射による画像硬化が好ましい。光照射による画像硬化は高速で進行するため、乾燥（硬化）システムを大幅に簡易化することができる。本発明の印刷方法においては、上記重合反応を工程（B）において完遂してもよく、上記重合反応の一部を工程（B）で行ってもよい。

[0018] 本発明の印刷方法の工程（B）においては、上記重合性化合物の重合反応を進行させ、インクジェットインクにより形成される画像を完全硬化させることが、好ましい第一の態様として挙げられる。

また、工程（B）として、上記重合反応の一部を工程（B）で行い、後述する工程（C）において、インクジェットインクにより形成される画像の未硬化部分を熱処理により硬化させることが好ましい第二の態様として挙げられる。

熱処理により染料ポリマーが溶融し完全硬化を容易とする観点から、上記第二の態様がより好ましい。

[0019] ～予硬化工程～

工程（B）の好ましい第一の態様においては、基材上に付与されたインクジェットインクを予硬化する予硬化工程を設けることが好ましい。

予硬化工程は、例えば、2色以上のインクジェットインクを用いて画像形成する場合においては、基材の上に第1のインクジェットインクを付与後、第2のインクジェットインクを付与する前に、第1のインクジェットインク

に光照射（ピニング露光ともいう。）して予硬化することが好ましい。ピニング露光とは、基材に付与されたインクジェットインクに、完全硬化するには不十分な光量の光で部分硬化させる露光方法である。

2色以上の画像を形成する場合に、1色ごとにピニング露光することにより基材上のインクは増粘するため、色間のいわゆるカラーブリードの発生を抑えることができる。

[0020] 予硬化させるためのピニング露光の露光量としては、後述する硬化工程で本硬化するための露光量に対して半分以下が好ましく、4分の1以下が更に好ましい。

[0021] 予硬化させるために使用する光源としては、インクジェットインクの重合硬化を促進する波長光を発する光源であれば、特に制限はなく、例えば後述する硬化工程で使用可能な光源と同様の光源を適用することができる。

[0022] インクジェットインクの着弾から活性光線照射までの時間、及び活性光線照射時間については、後述する硬化工程における好ましい時間を適用することができる。

[0023] ～硬化工程～

上記第一の態様においては、基材上に付与されたインクジェットインクにより形成される画像を工程（B）において完全硬化させる。

[0024] 活性光線は、 α 線、 γ 線、電子線、X線、紫外線（UV）、可視光又は赤外光などが好適である。活性光線のピーク波長は、増感剤の吸収特性にもよるが、例えば、200～600nmが好ましく、300～450nmがより好ましく、320～420nmが更に好ましく、活性光線がピーク波長340～400nmの紫外線であることが特に好ましい。

[0025] また、本発明に用いられる上記インクジェットインクの露光面照度としては、 $10\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 4,000\text{ mW}/\text{cm}^2$ が好ましく、より好ましくは $20\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 2,500\text{ mW}/\text{cm}^2$ である。

[0026] 活性光線源としては、水銀ランプ、ガス又は固体レーザー等が主に利用されており、紫外線光硬化型インクジェットインクの硬化に使用される光源と

しては、水銀ランプ、メタルハライドランプが広く知られている。しかしながら、現在環境保護の観点から水銀フリー化が強く望まれており、GaN系半導体紫外発光デバイスへの置き換えは産業的、環境的にも非常に有用である。

また、発光ダイオード（LED）及びレーザーダイオード（LD）を活性光線源として用いることが可能である。これらは、小型、高寿命、高効率、低コストであり、光硬化型インクジェット用光源として期待されている。特に、紫外線源を要する場合、紫外LED及び紫外LDを使用することができる。さらに一層短い波長が必要とされる場合、米国特許第6,084,250号明細書には、300nmと370nmとの間に中心付けされた活性光線を放出し得るLEDが開示されている。また、他の紫外LEDも、入手可能であり、異なる紫外線帯域の放射を照射することができる。本発明で特に好ましい活性光線源はUV-LEDであり、特に好ましくは340～400nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

なお、LEDの基材上での最高照度は、 $10\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 2000\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $20\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $50\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 800\text{ mW}/\text{cm}^2$ であることが特に好ましい。

[0027] 本発明に用いられる上記インクジェットインクは、このような活性光線に、好ましくは0.01秒～120秒、より好ましくは0.1秒～90秒照射されることが適当である。

活性光線の照射条件並びに基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている。具体的には、インクジェットインクの吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査することによって行われる。活性光線の照射は、インクジェットインクの着弾後、一定時間（好ましくは0.01秒～0.5秒、より好ましくは0.01秒～0.3秒、更に好ましくは0.01秒～0.15秒）をおいて行われることになる。このようにインクジェットインクの着

弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、記録媒体に着弾したインクジェットインクが硬化前に滲むことを防止することが可能となる。また、多孔質な基材に対しても光源の届かない深部までインクジェットインクが浸透する前に露光することができるため、未反応モノマーの残留を抑えることができるので好ましい。

さらに、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させてもよい。照射方法としては、例えば国際公開第 99/54415 号パンフレットに記載されているように、光ファイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へ UV を照射する方法も適用することができる。

[0028] また、活性光線を照射する際に、被記録媒体の表面周辺の雰囲気を貧酸素雰囲気とすることも好ましい。硬化雰囲気の酸素濃度を抑えることで、硬化に必要な活性光線のエネルギーを小さくすることができる。

[0029] 工程（B）の第二の態様は、重合性化合物の重合反応の一部のみを工程（B）で行い、インクジェットインクにより形成される画像の硬化を部分的に行うものである。硬化条件（露光量、インクジェットインク着弾後の露光までの時間、露光時間）、硬化させるために使用する光源については、上記第一の態様における予硬化工程に記載の硬化条件、光源であることが好ましい。すなわち、好ましい第二の態様は、工程（B）において基材に付与したインクジェットインクをピニング露光により仮固めし、工程（C）においてピニングしたインクジェットインクの硬化を完遂させるものである。

[0030] また、工程（B）の後、下記工程（C）の前に、必要により基材の乾燥工程を設けてもよい。乾燥温度は 10～100℃が好ましく、15～80℃がより好ましく、20～60℃が特に好ましい。乾燥時間として好ましくは 1～24 時間であり、より好ましくは 2～18 時間であり、特に好ましくは 2～12 時間である。乾燥工程を設けることによって印刷画像の鮮鋭性（シャープネス）に優れるために好ましい。

[0031] <工程（C）>

本発明の印刷方法は、更に、工程（C）として、熱処理工程を含むことが好ましい。特に、基材に画像を印刷した後に、熱処理工程を行うことで、粒子状の染料ポリマーを溶融（もしくは軟化）させ、基材との密着性を高めることができる（すなわち、熱処理することにより、溶融染着させることができる）。

工程（C）における熱処理の温度としては、50℃以上250℃未満であることが好ましく、60～200℃であることがより好ましく、80～180℃であることが更に好ましい。上記範囲とすることで、本発明の効果を十分に発揮できるようになる。また、熱処理の時間としては、15～360秒が好ましく、30～180秒がより好ましい。この範囲にすることで、本発明の効果を十分にかつ安定に発揮できる。熱処理時間が長すぎると布帛へのダメージが大きく、布帛の風合いが悪くなり、熱処理時間が短すぎると十分に重合反応が完遂せずに本発明の効果を発揮することができない。

熱処理工程は上記の温度で行うことが好ましいため、染料ポリマーは250℃未満で溶融することが好ましく、200℃以下で溶融することがより好ましく、180℃以下で溶融することが更に好ましい。

染料ポリマーが特定の温度で溶融するかは、融点測定機により染料ポリマーを10℃／minで特定温度まで昇温し、染料ポリマーの状態を目視することで確認できる。

また、工程（B）の上記第二の態様においては、この熱処理工程において、未反応であった重合性化合物の重合反応を促進させ、画像硬化させることが好ましい。そのため、重合性化合物は、光重合性化合物であると同時に熱重合性化合物であることも好ましい。

[0032] <後処理>

基材が布帛である場合、本発明の印刷方法（この場合は捺染方法でもある）により着色した布帛（着色布）は、風合いの柔軟性及び堅牢性に優れるが、必要に応じて、着色布に後処理剤を全面にパディング処理することで、風合いの柔軟性及び堅牢性（特に耐摩擦性）が、更に向上した着色布を得るこ

とができる。柔軟化を目的とした後処理剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、ジメチルシリコンオイル、アミノシリコンオイル、カルボキシ変性シリコンオイル、ヒドロキシ変性シリコンオイル、脂肪酸、脂肪酸アミド、鉱物油、植物油、動物油、可塑剤などが挙げられる。

また、着色布表面のスベリ性を向上させる目的の後処理剤としては、金属石鹸、パラフィンワックス、カルナバワックス、マイクロスタリンワックス、ジメチルシリコンオイル、アミノシリコンオイル、カルボキシ変性シリコンオイル、ヒドロキシ変性シリコンオイルなどが挙げられる。

パディング処理は、これらの後処理剤を水溶媒にミキサー攪拌により乳化、熱乳化、又は分散したものに、着色布を浸漬しマングル等で絞り乾燥、熱処理を加えて処理する。

また、後処理剤中に固着剤として樹脂エマルジョンを少量配合することにより、着色布の耐摩擦性を向上させることができる。後処理剤に対しての配合量は5%未満が好ましく、これにより着色布の風合いの柔らかさが損なわれにくいため好ましい。

後処理剤に固着剤として配合する樹脂エマルジョンとしては、特に限定するものではないが、アクリル酸エステル樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂（EVA樹脂）エマルジョン、シリコン／アクリル樹脂エマルジョン、ポリエステル樹脂エマルジョンなどを用いることができ、着色布の風合いを柔らかくするために、これ等の樹脂エマルジョンのガラス転移点が0℃以下であることが好ましい。

[0033] 以下、本発明に用いる各成分について詳しく説明する。

[0034] 本発明の印刷方法に用いるインクジェットインクは、基材上における画像の定着性、耐摩擦性を高める目的で重合性化合物及び重合開始剤を含有する。

本発明の印刷方法においては、重合性化合物及び重合開始剤は、光重合性であっても、熱重合性であってもよいが、上記工程（B）の光照射によって

画像硬化が進行するよう、光重合性化合物及び光重合開始剤であることが好ましい。

光重合性化合物は、さらに熱重合性化合物であることも好ましい。熱重合性を有することにより、上記工程（C）においても重合反応を進行させることが可能となる。

[0035] <重合性化合物>

本発明に用いるインクジェットインクは、重合性化合物としてエチレン性不飽和結合を有する水溶性の光重合性化合物の少なくとも1種を含有することが好ましい。

上記重合性化合物は、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する水溶性化合物であれば、どのようなものでもよく、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態を持つものが含まれる。重合性化合物は1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するために任意の比率で2種以上を併用してもよい。好ましくは2種以上併用して用いることが、反応性、物性などの性能を制御する上で好ましい。またインクの吐出安定性の観点から、水に対する溶解性が良く、且つ、水性インク組成物中に析出しにくい化合物を用いることが好ましい。

[0036] 水溶性の重合性化合物とは、25℃において蒸留水に2質量%以上溶解する化合物を意味するが、15質量%以上溶解することが好ましく、任意の割合で水と均一に混合するものが特に好ましい。

[0037] 重合性化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、およびマレイン酸等の不飽和カルボン酸、ならびに、それらのエステル誘導体およびそれらの塩、アクリルアミドおよびメタクリルアミドならびにその誘導体、エチレン性不飽和基を有する無水物、アクリロニトリル、スチレン、更に種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン、ビニルエーテル、アリルエーテル等が挙げられ、アクリル酸およびメタクリル酸、ならびに、それらのエステル誘導体および塩、アクリルアミドおよびメタクリルアミド、ならび

にその誘導体から選ばれる少なくとも1種が好ましく、アクリル酸またはメタクリル酸のモノエステル（以下、「モノアクリレート」ということがある）、アクリル酸またはメタクリル酸とポリオール化合物とのエステル（以下、「多官能アクリレートモノマー」または「多官能アクリレートオリゴマー」ということがある）、またはアクリルアミドまたはメタクリルアミドとその誘導体の少なくとも1種であることがより好ましい。

[0038] 重合性化合物は、水溶性付与の観点から、ポリ（エチレンオキシ）鎖、ポリ（プロピレンオキシ）鎖、イオン性基（例えばカルボキシル基、スルホ基など）、および水酸基の少なくとも1種を有することが好ましい。

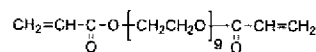
重合性化合物が、ポリ（エチレンオキシ）鎖、ポリ（プロピレンオキシ）鎖を有する場合、エチレンオキシ単位、およびプロピレンオキシ単位のユニットの数は1～10の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～5の範囲である。ユニットの数が10以下であることで硬化した時の皮膜の硬度及び基材に対する密着性等が向上する。

[0039] 重合性化合物のうち、モノアクリレート、多官能アクリレートモノマー、多官能アクリレートオリゴマー、および、（メタ）アクリルアミド誘導体の特に好ましい具体例としては、例えば、以下に示す構造の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

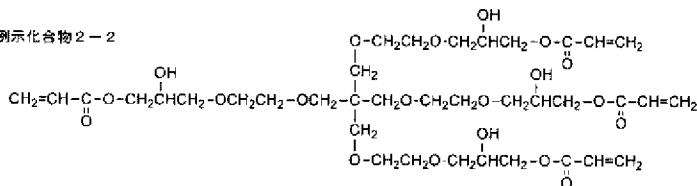
[0040]

[化1]

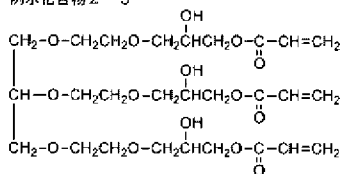
例示化合物 2-1



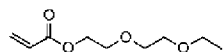
例示化合物 2-2



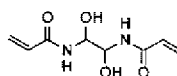
例示化合物 2-3



例示化合物 2-4



例示化合物 2-5



[0041] また上記例示化合物以外に、メタクリル酸、3-スルホプロピルアクリレートのカリウム塩などのイオン性基を有する化合物も好ましく用いられる。

本発明において重合性化合物は、１種単独でも、２種以上を組み合わせてもよい。

[0042] また本発明においては、感度、滲み、基材との密着性をより改善するために、重合性化合物として、モノアクリレートの少なくとも１種と、分子量４００以上、好ましくは５００以上の多官能アクリレートモノマー又は多官能アクリレートオリゴマーを併用することが好ましい。特に、樹脂フィルムなどの柔軟な基材への記録に使用するインクジェットインクにおいては、上記化合物群の中から選ばれるモノアクリレートと、多官能アクリレートモノマー又は多官能アクリレートオリゴマーとの併用は、膜に可撓性を持たせて密着性を高めつつ、膜強度を高められるため好ましい。

さらに、単官能、2官能、および3官能以上の多官能モノマーの少なくとも3種の重合性化合物を併用する態様が、安全性を維持しつつ、更に、感度、滲み、基材との密着性をより改善することができるという観点から好ましい。

[0043] また、本発明においては、透明性（無色透明であること）、柔軟性、屈曲性、表面硬度、密着性の観点から、重合性化合物がポリマーの形態であるものも好ましい形態である。ポリマー形態の重合性化合物（以下、重合性ポリマーと称す）とは、高分子ポリマーの主鎖または側鎖に重合性官能基を含有したものである。

高分子ポリマーに導入された重合性基は高分子間の橋かけの役割を担い、透明性、柔軟性、屈曲性、表面硬度、密着性などを改善する。この観点において、重合性ポリマーの例として、好ましくは、ポリ（グリシジル（メタ）アクリレート変性（メタ）アクリル酸- c o -（メタ）アクリレート）、ポリ（グリシジル（メタ）アクリレート変性（メタ）アクリル酸- c o -メタ（アクリレート）- c o -スチレン）、ポリ（スチレン- c o -4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル変性アクリル酸）などが挙げられる。

[0044] 本発明における重合性ポリマーとして、重合性官能基の導入量は、本発明の効果を十分に発揮するために、 0.01 mmol/g 以上 10 mmol/g 以下であることが好ましく、 0.1 mmol/g 以上 5 mmol/g 以下であることがより好ましく、 0.5 mmol/g 以上 3 mmol/g 以下であることがより好ましい。

[0045] 本発明における重合性ポリマーとしては、インクジェット打滴性の観点から水溶性、または水性ラテックスの形態が好ましい。

[0046] 重合性ポリマーが水溶性の場合は、 25°C における水溶解度が1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることが特に好ましい。また、重合性ポリマーが水溶性の場合は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定におけるポリスチレン（またはポリメタクリル酸）換算での平均分子量が3,000以上2,000,000以下が好ましく、5,000以上1,500,000以下がより好ましく、10,000以上1,000,000以下が特に好ましい。なお、GPCの条件の詳細は後述する染料ポリマー（P）についてのもと同様であ

る。

[0047] 重合性ポリマーが水性ラテックスの場合、平均粒子径が1～500nmであることが好ましく、10～300nmであることがより好ましく、30～200nmであることが特に好ましい。また、重合性ポリマーが水性ラテックスである場合、GPC測定におけるポリスチレン（またはポリメタクリル酸）換算での平均分子量が3,000以上2,000,000以下が好ましく、5,000以上1,500,000以下がより好ましく、10,000以上1,000,000以下が特に好ましい。

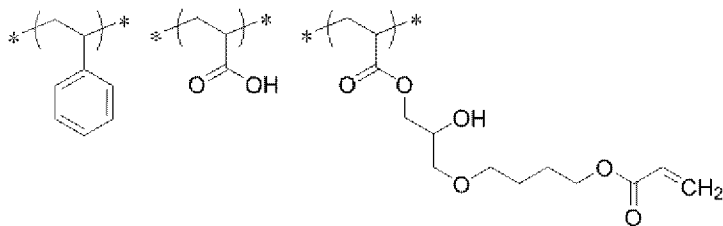
[0048] さらに、単官能、2官能、及び3官能以上の多官能モノマーの重合性化合物を併用する様態も、感度、滲み、基材との密着性をより改善できるという観点から好ましい。

[0049] 重合性ポリマーの好ましい具体例としては、例えば、以下に示す構造の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。Meはメチル基を表す。

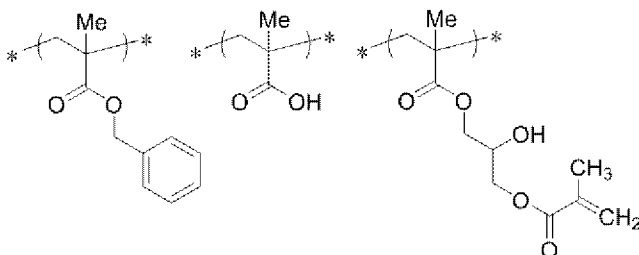
[0050]

[化2]

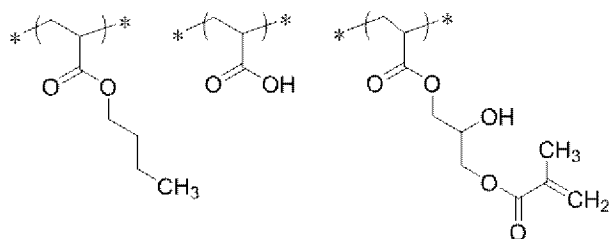
例示化合物 3-1



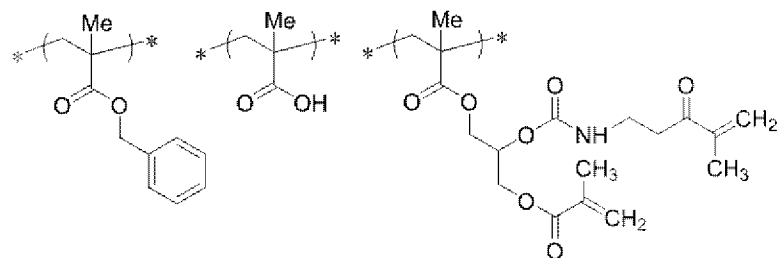
例示化合物 3-2



例示化合物 3-3



例示化合物 3-4



[0051] 重合性化合物としては、2官能メタクリレートモノマー、3官能以上のメタクリレートモノマー、重合性ポリマー、又はそれらの併用であることが好ましく、重合性ポリマーであることがより好ましく、ポリ（スチレンーcoー4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル変性アクリル酸）、ポリ（エチレングリコール）ーポリ（スチレンーcoー4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル変性アクリル酸）、ポリ（スチレンー

c o o グリシジル（メタ）アクリレート変性アクリル酸）、又はポリ（ベンジルメタクリレートーc o o グリシジルメタクリレート変性メタクリル酸）が特に好ましい。

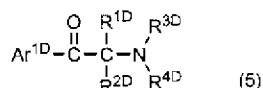
[0052] <重合開始剤>

本発明に用いるインクジェットインクは、重合開始剤を含む。重合開始剤としては、良好な重合開始能を有するものであれば特に限定されるものではなく、公知の重合開始剤の中から選択することができる。重合開始剤の中でも、水溶性の光重合開始剤が好ましい。「水溶性」の程度としては、25℃において蒸留水に0.5質量%以上溶解することが好ましく、1質量%以上溶解することが好ましく、3質量%以上溶解することが特に好ましい。

[0053] 重合開始剤のうち、α-アミノケトン系化合物、及びアシルホスフィンオキシド系化合物からなる群より選択される重合開始剤が好ましい。

[0054] 上記α-アミノケトン系化合物としては、下記一般式（5）で表される構造を有する化合物を用いることが好ましい。

[0055] [化3]



[0056] 上記一般式（5）において、Ar^{1D}は、-SR⁵¹又は-N(R⁵²)(R⁵³)で置換されているフェニル基を表し、R⁵¹は、水素原子、又は無置換のアルキル基を表す。R⁵²とR⁵³は、それぞれ独立に、水素原子、無置換の炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ置換された炭素数2～4のアルキル基、又は無置換の炭素数3～5のアルケニル基を表す。R⁵²とR⁵³は、互いに結合して炭素数3～7のアルキレン基を形成してもよく、そのアルキレン基は、アルキレン鎖中に-O-あるいは-N(R⁵⁴)-を含むものであってもよい。R⁵⁴は、無置換の炭素数1～4のアルキル基を表す。

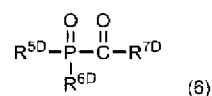
[0057] R^{1D}及びR^{2D}は、それぞれ独立に無置換の炭素数1～8のアルキル基を表す。R^{1D}とR^{2D}は、互いに結合して炭素数2～9のアルキレン基を構成して

もよい。R^{3D}及びR^{4D}は、それぞれ独立に水素原子、無置換の炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ置換された炭素数2～4のアルキル基、又は無置換の炭素数3～5のアルケニル基を表す。ここで、R^{3D}とR^{4D}は、互いに結合して炭素数3～7のアルキレン基を形成してもよく、そのアルキレン基は、アルキレン鎖中に—O—あるいは—N(R⁵⁴)—を含むものであってもよい。R⁵⁴は、無置換の炭素数1～4のアルキル基を表す。

[0058] 上記α-アミノケトン系化合物に含まれる化合物の例としては、2-メチル-1-フェニル-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(ヘキシル)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-エチル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1等が挙げられる。また、BASF社製のイルガキュアシリーズ、例えばイルガキュア907、イルガキュア369、イルガキュア379等の市販品としても入手可能であり、これらもα-アミノケトン系化合物に含まれる化合物である。

[0059] 上記アシルホスフィンオキシド系化合物としては、下記一般式(6)又は一般式(7)で表される化合物が好ましい。

[0060] [化4]



[0061] 上記一般式(6)において、R^{5D}及びR^{6D}は、それぞれ独立に、脂肪族基、芳香族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、複素環基を表し、R^{7D}は、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。

[0062] 上記R^{5D}、R^{6D}、又はR^{7D}で表される脂肪族基は、例えば、無置換アルキル基、置換アルキル基、無置換アルケニル基、置換アルケニル基、無置換アルキニル基、置換アルキニル基、無置換アラルキル基、又は置換アラルキル基等が挙げられ、中でも、無置換アルキル基、置換アルキル基、無置換アルケニル基、置換アルケニル基、無置換アラルキル基、又は置換アラルキル基

が好ましく、無置換アルキル基、置換アルキル基が特に好ましい。また、上記脂肪族基は、環状脂肪族基でも鎖状脂肪族基でもよい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。

[0063] 上記置換又は無置換のアルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、アルキル基の炭素原子数としては、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ネオペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基等が挙げられる。

[0064] 上記置換アルキル基の置換基としては、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、ヒドロキシ基、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基）、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、炭素数30以下のアシルアミノスルホニル基、炭素数30以下のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシエトキシ基、フェネチルオキシ基等）、炭素数30以下のアルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、メチルチオエチルチオエチル基等）、炭素数30以下のアリーロキシ基（例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等）、ニトロ基、炭素数30以下のアルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ基、炭素数30以下のアシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等）、炭素数30以下のアシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、N

、N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等)、炭素数30以下のアリール基(例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、 α -ナフチル基等)、置換アミノ基(例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アシルアミノ基等)、置換ウレイド基、置換ホスホノ基、複素環基等が挙げられる。ここで、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基は、塩の状態であってもよい。

[0065] 上記置換又は無置換のアルケニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基が挙げられ、アルケニル基の炭素原子数としては、2~30が好ましく、2~20がより好ましい。上記置換アルケニル基の置換基としては、上記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

[0066] 上記置換又は無置換のアルキニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキニル基が挙げられ、アルキニル基の炭素原子数としては、2~30が好ましく、2~20がより好ましい。置換アルキニル基の置換基としては、上記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

[0067] 上記置換又は無置換のアラルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアラルキル基が挙げられ、アラルキル基の炭素原子数としては、7~35が好ましく、7~25がより好ましい。置換アラルキル基の置換基としては、上記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

[0068] 上記R^{5D}、R^{6D}、又はR^{7D}で表される芳香族基としては、例えば、無置換アリール基、置換アリール基が挙げられる。置換又は無置換のアリール基の炭素原子数としては、6~30が好ましく、6~20がより好ましい。上記アリール基としては、例えば、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基等が挙げられる。置換アリール基の置換基としては、炭素数1~12のアルキル基に加え、上記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

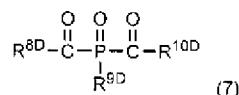
[0069] 上記R^{5D}、又はR^{6D}で表される脂肪族オキシ基としては、置換又は無置換の炭素数1~30のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、フェノキシエトキシ基等が挙げられ

る。但し、これらに限定されるものではない。

[0070] 上記 R^{5D} 、又は R^{6D} で表される芳香族オキシ基としては、置換又は無置換の炭素数 6 ～ 30 のアリールオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシ基、メチルフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、オクチルオキシフェニルオキシ基等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

[0071] 上記 R^{5D} 、 R^{6D} 、又は R^{7D} で表される複素環基としては、窒素原子、酸素原子又はイオウ原子を含む複素環基が好ましく、置換又は無置換の複素環基であり、例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピロリル基等が挙げられる。

[0072] [化5]



[0073] 上記一般式 (7) において、 R^{8D} 及び R^{10D} は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の複素環基を表し、 R^{9D} は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、又は置換若しくは無置換の複素環基を表す。置換基を有する場合の置換基としては、上記一般式 (6) における場合と同様の置換基が挙げられる。

[0074] 上記一般式 (7) における置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換のアルコキシ基及び置換若しくは無置換のアリールオキシ基としては、上記一般式 (6) における場合と同義である。

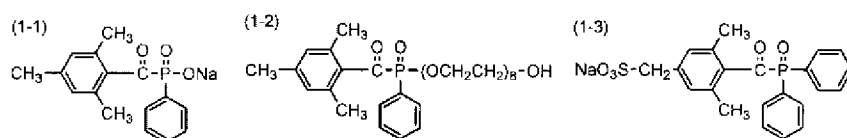
[0075] なお、上記のうち例えば、[2, 4, 6-トリメチルベンゾイルルージフェニル-ホスフィンオキシド] は、Irgacure TPO (BASF 社製) の商品名で入手可能であり、[ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル

）ーフェニルホスフィンオキシド] は、Irgacure 819 (BASF 社製) の商品名で入手可能である。

[0076] さらに、重合開始剤として、水溶性のアシルホスフィンオキシド系化合物が好適に挙げられる。このアシルホスフィンオキシド系化合物は、25℃で蒸留水に0.5質量%以上溶解することが好ましく、1質量%以上溶解することが好ましく、3質量%以上溶解することが特に好ましい。

[0077] 水溶性のアシルホスフィンオキシド系化合物の具体例としては、特開 2005-307199 号公報に記載の化合物（例えば例示化合物 5、6、7）が挙げられる。また、水溶性のアシルホスフィンオキシド系化合物の好ましい具体例（例示化合物 1-1～1-3）を以下に挙げる。但し、これらに限定されるものではない。

[0078] [化6]



[0079] 重合開始剤としては、アシルホスフィンオキシド系化合物が好ましい。

上記の重合開始剤のほか、本発明の効果を損なわない範囲で他の重合性開始剤を用いてもよい。また、アシルホスフィンオキシド系化合物との併用も可能である。この場合、水溶性の重合開始剤を用いることが好ましい。「水溶性」については既述と同様である。

[0080] 上記他の重合開始剤としては、例えば、カンファーキノン、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば、 α -ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン、ジアルコキシアセトフェノン類、 α -ヒドロキシ-又は4-アロイル-1, 3-ジオキサラン類、ベンゾインアルキルエーテル類、及びベンジルケタール類、例えば、ベンジルジメチルケタール、グリオキサール酸フェニル及びその誘導体、二量体グリオキサール酸フェニル、ペルエステル類、例えば、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ペル

エステル類（例えば、E P 1 1 2 6 5 4 1 号明細書に記載のもの）、ハロメチルトリアジン類、例えば、2-〔2-（4-メトキシフェニル）-ビニル〕-4, 6-ビス-トリクロロメチル〔1, 3, 5〕トリアジン、2-（4-メトキシフェニル）-4, 6-ビス-トリクロロメチル〔1, 3, 5〕トリアジン、2-（3, 4-ジメトキシフェニル）-4, 6-ビス-トリクロロメチル〔1, 3, 5〕トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス-トリクロロメチル〔1, 3, 5〕トリアジン、ヘキサアリアルビスイミダゾール／共同開始剤系、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾールと組み合わせたオルト-クロロヘキサフェニル-ビスイミダゾール；フェロセニウム化合物又はチタノセン類（titanocenes）、例えば、ジシクロペンタジエニル-ビス（2, 6-ジフルオロ-3-ピロロフェニル）チタン；例えば、G B 2, 3 3 9, 5 7 1 号明細書に記載のO-アシルオキシムエステル化合物との混合物を使用することもできる。共同開始剤として、ホウ酸化合物を使用することもできる。

[0081] <染料ポリマー（P）>

本発明に用いられる染料ポリマー（P）は、任意の染料に由来する構造を繰り返し単位として含む色素多量体である。

染料に由来する構造とは、染料として用いられる化合物から任意の水素原子を1個以上取り除いてなる基（染料残基）である。

染料に由来する構造としては、カラーインデックスで分類されているような有機色素に由来する構造であり、例えば、アゾ（モノアゾ、ジスアゾ、トリスアゾ、ポリアゾ）、スチルベン、カロテノイド、ジアリールメタン、トリアリールメタン、キサンテン、アクリジン、キノリン、メチン、アニリン、インダミン、インドフェノール、アジン、オキサジン、チアジン、アントラキノ、インジゴ、キノフタロン、及びフタロシアニンなどが挙げられる。着色力の観点から、アゾ、スチルベン、ジアリールメタン、トリアリールメタン、キサンテン、インドフェノール、キノフタロン、及びフタロシアニンなどを好ましく用いることができる。

染料に由来する構造としては、上記のカラーインデックスで分類されているような染料に由来する構造、又はその構造に本発明の効果を奏する範囲内で任意の置換基を置換させた構造、若しくはその構造から本発明の効果を奏する範囲内で任意の置換基を取り除いた構造などが挙げられる。

染料としては、水に溶解する染料であってもよいし、水に不溶な染料であってもよいが、染料ポリマーの耐水性及び耐洗濯性の観点から、水に不溶な染料であることが好ましい。また、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基、及びこれらの塩、アンモニウム基などのイオン性基を有さない染料であることが好ましい。このような染料としては、特に限定されないが、例えば分散染料など水に不溶な染料を用いてもよいし、水に可溶な染料からイオン性基を除いたものを用いてもよい。

染料ポリマー（P）としては、側鎖に染料に由来する構造を含むポリマーが特に好ましく用いられる。側鎖に染料に由来する構造を含むポリマーにおける主鎖を構成するポリマーとしては特に限定されないが、アクリルポリマー、ウレタンポリマー、又はスチレンポリマーが好ましく用いられる。

本発明におけるアクリルポリマーとは、（メタ）アクリル酸に由来する繰り返し単位及び（メタ）アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位からなる群のうち、少なくとも1種の繰り返し単位を有するポリマーである。なお、「（メタ）アクリル酸」はアクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種を表し、「（メタ）アクリル酸エステル」はアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの少なくとも1種を表す。

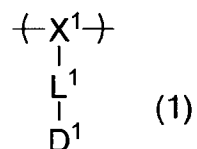
本発明におけるウレタンポリマー（「ポリウレタン」ともいう）とは、ウレタン結合を有するポリマーのことであり、ヒドロキシル基を2個以上有するポリオール化合物とイソシアネート基を2個以上有するポリイソシアネート化合物の反応により形成される。

[0082] 染料ポリマー（P）において、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を導入する方法は任意であり、重合性の染料単量体を重合、又は共重合させて多量体を得てもよく、ポリマーを形成した後に、高分子反応などにより染料

に由来する構造を導入してもよい。

染料ポリマー（P）は、染料に由来する構造を含む繰り返し単位として、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を含んでなる染料ポリマーであることが好ましい。

[0083] [化7]



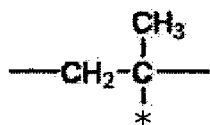
[0084] 一般式（1）中、X¹は連結基を表し、L¹は単結合又は2価の連結基を表し、D¹は染料から任意の水素原子を1個取り除いた染料残基を表す。

[0085] 一般式（1）中、X¹は連結基を表す。X¹は重合によって形成される連結基であることが好ましく、重合反応で形成される主鎖に相当する部分であることが好ましい。すなわち、X¹はポリマー主鎖の部分構造であることが好ましい。X¹は、置換もしくは無置換の不飽和エチレン基を重合して形成される連結基、環状エーテルを開環重合して形成される連結基等が挙げられ、好ましくは、不飽和エチレン基を重合して形成される連結基である。具体的には以下に示す連結基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、下記（X-1）～（X-15）において*で示された部位でL¹と連結していることを表す。

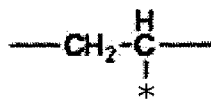
[0086]

[化8]

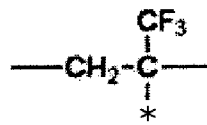
(X-1)



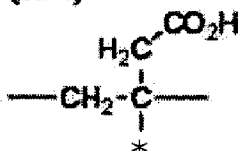
(X-2)



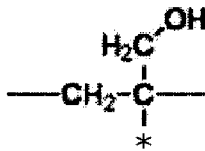
(X-3)



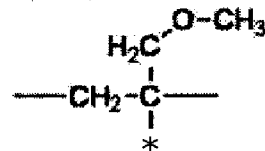
(X-4)



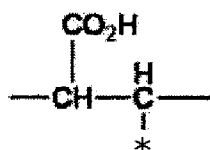
(X-5)



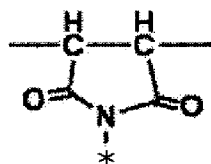
(X-6)



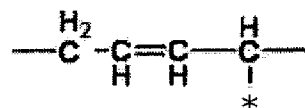
(X-7)



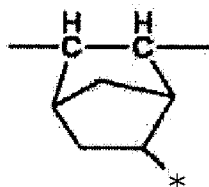
(X-8)



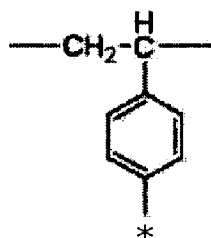
(X-9)



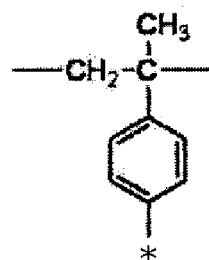
(X-10)



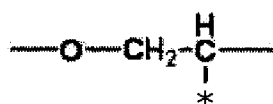
(X-11)



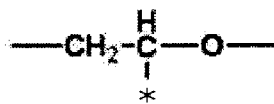
(X-12)



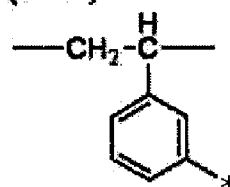
(X-13)



(X-14)



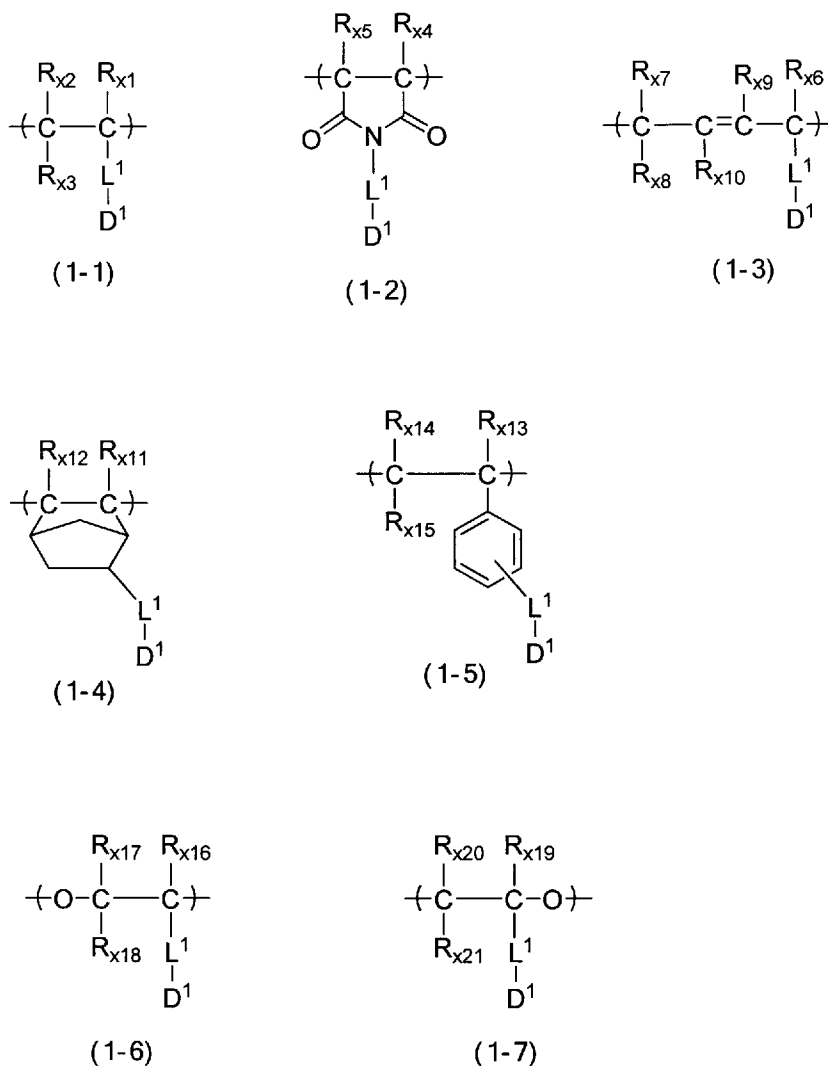
(X-15)



[0087] 一般式(1)で表される繰り返し単位は、下記一般式(1-1)～(1-7)のいずれかで表される繰り返し単位であることが好ましく、下記一般式(1-1)で表される繰り返し単位であることがより好ましい。

[0088]

[化9]



[0089] 一般式(1-1)～(1-7)中、 $\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x21}$ はそれぞれ水素原子又は置換基を表し、 L^1 は単結合又は2価の連結基を表し、 D^1 は染料から任意の水素原子を1個取り除いた染料残基を表す。

$\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x21}$ が置換基を表す場合の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、又はこれらを組み合わせてなる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、メチル基であることが更に好ましい。

R_{x1} 、 R_{x6} 、 R_{x13} 、 R_{x16} 、及び R_{x19} は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、カルボキシメチル基、ヒドロキシメチル基、又はメチルオキ

シメチル基を表すことが好ましく、水素原子又はメチル基を表すことがより好ましい。

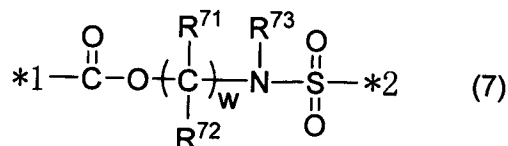
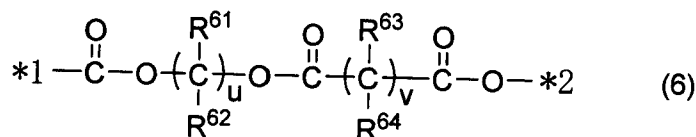
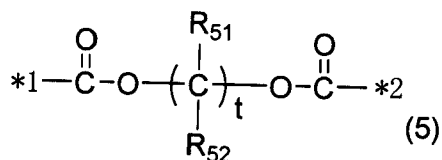
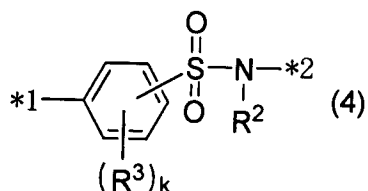
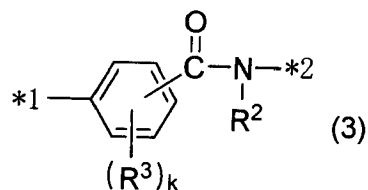
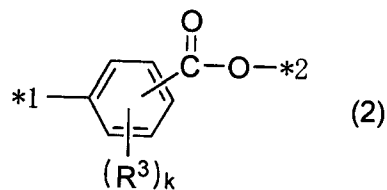
R_{X2} 、 R_{X3} 、 R_{X4} 、 R_{X5} 、 R_{X7} 、 R_{X8} 、 R_{X9} 、 R_{X10} 、 R_{X11} 、 R_{X12} 、 R_{X14} 、 R_{X15} 、 R_{X17} 、 R_{X18} 、 R_{X20} 、及び R_{X21} は水素原子又はカルボキシル基を表すことが好ましく、水素原子を表すことがより好ましい。

[0090] 一般式(1)、(1-1)～(1-7)中、 L^1 は単結合又は2価の連結基を表す。 L^1 が2価の連結基を表す場合の2価の連結基としては、本発明の効果を奏しうる範囲であれば何ら限定されないが、炭素数1～30の置換もしくは無置換の直鎖、分岐もしくは環状アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基など）、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば、フェニレン基、ナフタレン基等）、置換もしくは無置換のヘテロ環連結基、 $-CH=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ （Rは、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。）、 $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及びこれらを2個以上連結して形成される連結基が好ましく用いられる。特に、下記一般式(2)～(7)のいずれかで表される連結基が好ましく用いられる。

また、 L^1 が2価の連結基を表す場合、2価の連結基は置換基（たとえば、アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基など）を有していてもよい。

[0091]

[化10]



[0092] 一般式(2)～(7)中、*1及び*2は、一方が、一般式(1)におけるX¹又は一般式(1-1)～(1-7)におけるポリマー主鎖の炭素原子若しくは窒素原子と結合する位置を表し、他方が、一般式(1)、(1-1)～(1-7)におけるD¹と結合する位置を表すものであるが、*1は、一般式(1)におけるX¹又は一般式(1-1)～(1-7)におけるポリマー主鎖の炭素原子若しくは窒素原子と結合する位置を表し、*2は、一般式(1)、(1-1)～(1-7)におけるD¹と結合する位置を表すことが好ましい。

一般式(2)中、R³は置換基を表す。kは0～4の整数を表す。kが2以上のときは、R³は同じであっても異なってもよい。

一般式(3)中、R²は水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環

基を表す。 R^3 は置換基を表す。 k は0～4の整数を表す。 k が2以上のときは、 R^3 は同じであっても異なってもよい。

一般式(4)中、 R^2 は水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。 R^3 は置換基を表す。 k は0～4の整数を表す。 k が2以上のときは、 R^3 は同じであっても異なってもよい。

一般式(5)中、 R_{51} 及び R_{52} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 t は1～10の整数を表す。 t 個の R_{51} 及び R_{52} はそれぞれ同じでも異なってもよい。

一般式(6)中、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 及び R^{64} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 u 及び v はそれぞれ独立に1～10の整数を表す。 u 個の R^{61} 及び R^{62} はそれぞれ同じでも異なってもよい。 v 個の R^{63} 及び R^{64} はそれぞれ同じでも異なってもよい。

一般式(7)中、 R^{71} 、 R^{72} 及び R^{73} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 w は1～10の整数を表す。 w 個の R^{71} 及び R^{72} はそれぞれ同じでも異なってもよい。

[0093] 一般式(3)中の R^2 がアルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す場合のアルキル基、アリール基、又はヘテロ環基の例としては、後述する置換基群Aに記載されたアルキル基、アリール基、又はヘテロ環基が挙げられる。

一般式(2)～(4)中の R^3 が表す置換基としては、後述する置換基群Aから選択される置換基が挙げられる。

一般式(5)中の R_{51} 及び R_{52} が置換基を表す場合の置換基としては、後述する置換基群Aから選択される置換基が挙げられる。 R_{51} 及び R_{52} は各々独立に水素原子又はヒドロキシル基を表すことが好ましい。 t は1～5の整数であることが好ましく、1～3の整数であることがより好ましい。

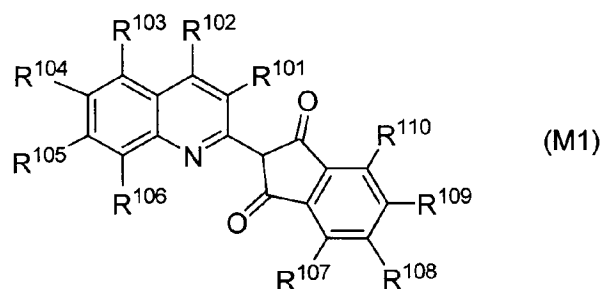
一般式(6)中の R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 及び R^{64} が置換基を表す場合の置換基としては、後述する置換基群Aから選択される置換基が挙げられる。 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 及び R^{64} は各々独立に水素原子又はヒドロキシル基を表すことが

好ましく、水素原子を表すことがより好ましい。u 及び v はそれぞれ独立に、1～5の整数であることが好ましく、1～3の整数であることがより好ましい。

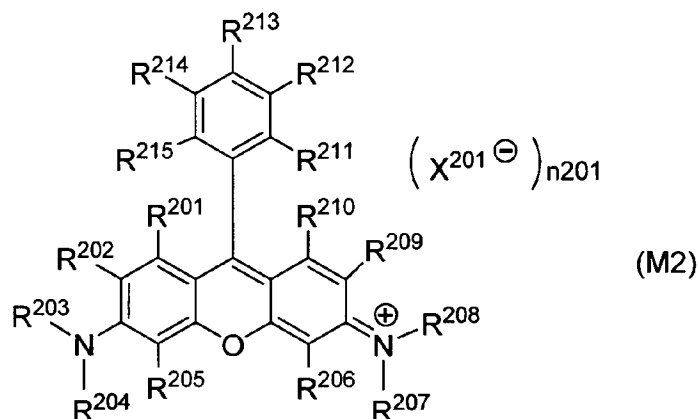
一般式(7)中の R^{71} 、 R^{72} 及び R^{73} が置換基を表す場合の置換基としては、後述する置換基群Aから選択される置換基が挙げられる。 R^{71} 、 R^{72} 及び R^{73} は各々独立に水素原子又はヒドロキシル基を表すことが好ましく、水素原子を表すことがより好ましい。wは1～5の整数であることが好ましく、1～3の整数であることがより好ましい。

[0094] 一般式(1)、(1-1)～(1-7)中、 D^1 は染料から任意の水素原子を1個取り除いた染料残基を表す。 D^1 は本発明の効果を奏する範囲であれば限定されないが、下記一般式(M1)～(M4)のいずれかで表される染料から任意の水素原子を1個取り除いた染料残基を表すことが更に好ましい。なお、一般式(M2)及び(M3)は、それぞれの共鳴構造も含むものとする。

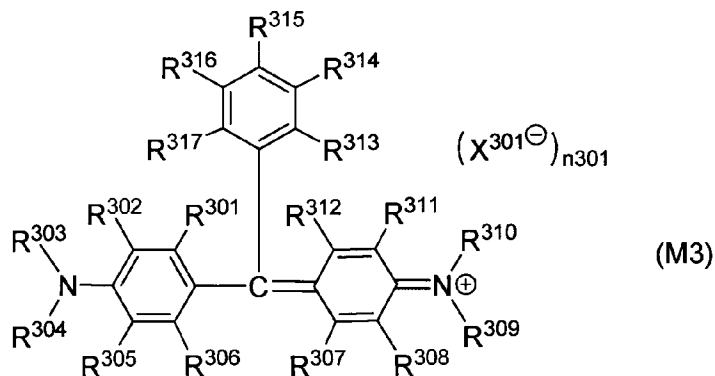
[0095] [化11]



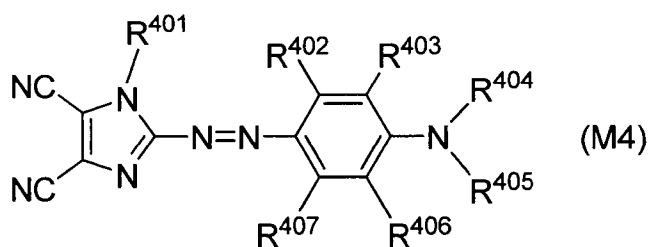
[0096] [化12]



[0097] [化13]



[0098] [化14]



[0099] 一般式 (M1) 中、 $R^{101} \sim R^{110}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表す。

[0100] 一般式 (M2) 中、 $R^{201} \sim R^{215}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表し、 X^{201} は一価の陰イオンを表し、 n^{201} は 0 又は 1 を表す。

[0101] 一般式 (M3) 中、 $R^{301} \sim R^{317}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表し、 X^{301} は一価の陰イオンを表し、 n^{301} は 0 又は 1 を表す。

[0102] 一般式 (M4) 中、 $R^{401} \sim R^{407}$ は各々独立に水素原子又は置換基を表す。

[0103] 一般式 (M1) 中の $R^{101} \sim R^{110}$ 、一般式 (M2) 中の $R^{201} \sim R^{215}$ 、一般式 (M3) 中の $R^{301} \sim R^{317}$ 、及び一般式 (M4) 中の $R^{401} \sim R^{407}$ が置換基を表す場合の置換基としては、たとえば下記置換基群 A から選ばれる置換基が挙げられる。

[0104] (置換基群 A)

置換基群 A に含まれる置換基を以下に示す。

ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、アルキル基（好ましくは炭素数 1～48、より好ましくは炭素数 1～24 の、直鎖、分岐、又は環状のアルキル基で、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-ノルボルニル基、1-アダマンチル基）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～48、より好ましくは炭素数 2～18 のアルケニル基で、例えば、ビニル基、アリル基、3-ブテン-1-イル基）、アリール基（好ましくは炭素数 6～48、より好ましくは炭素数 6～24 のアリール基で、例えば、フェニル基、ナフチル基）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1～32、より好ましくは炭素数 1～18 のヘテロ環基で、例えば、2-チエニル基、4-ピリジル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基、1-ピリジル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、ベンゾトリアゾール-1-イル基）、シリル基（好ましくは炭素数 3～38、より好ましくは炭素数 3～18 のシリル基で、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、*t*-ヘキシルジメチルシリル基）、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～48、より好ましくは炭素数 1～24 の、直鎖、分岐、又は環状のアルコキシ基で、例えば、メトキシ基、エトキシ基、1-ブトキシ基、2-ブトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ドデシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数 6～48、より好ましくは炭素数 6～24 のアリーロキシ基で、例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数 1～32、より好ましくは炭素数 1～18 のヘテロ環オキシ基で、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基）、シリロキシ基（好ましくは炭素数 1～32、より好ましくは炭素数 1～18 のシリロキシ基で、例えば、トリメチルシ

リルオキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~48、より好ましくは炭素数2~24のアシルオキシ基で、例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ドデカノイルオキシ基)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2~48、より好ましくは炭素数2~24の、直鎖、分岐、又は環状のアルコキシカルボニルオキシ基で、例えば、エトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数7~32、より好ましくは炭素数7~24のアリールオキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~48、よりこの好ましくは炭素数1~24のカルバモイルオキシ基で、例えば、*N,N*-ジメチルカルバモイルオキシ基、*N*-ブチルカルバモイルオキシ基、*N*-フェニルカルバモイルオキシ基、*N*-エチル-*N*-フェニルカルバモイルオキシ基)、スルファモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~24のスルファモイルオキシ基で、例えば、*N,N*-ジエチルスルファモイルオキシ基、*N*-プロピルスルファモイルオキシ基)、アルキルスルホニルオキシ基(好ましくは炭素数1~38、より好ましくは炭素数1~24のアルキルスルホニルオキシ基で、例えば、メチルスルホニルオキシ基、ヘキサデシルスルホニルオキシ基、シクロヘキシルスルホニルオキシ基)、アリールスルホニルオキシ基(好ましくは炭素数6~32、より好ましくは炭素数6~24のアリールスルホニルオキシ基で、例えば、フェニルスルホニルオキシ基)、アシル基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24の、直鎖、分岐、又は環状のアシル基で、例えば、ホルミル基、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、テトラデカノイル基、シクロヘキサノイル基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~48、より好ましくは炭素数2~24の、直鎖、分岐、又は環状のアルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、オクタデシルオ

キシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~32、より好ましくは炭素数7~24のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル基)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のカルバモイル基で、例えば、カルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、N-エチル-N-オクチルカルバモイル基、N, N-ジブチルカルバモイル基、N-プロピルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-メチルN-フェニルカルバモイル基、N, N-ジシクロヘキシルカルバモイル基)、アミノ基(好ましくは炭素数32以下、より好ましくは炭素数24以下のアミノ基で、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、N, N-ジブチルアミノ基、テトラデシルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基)、アニリノ基(好ましくは炭素数6~32、より好ましくは6~24のアニリノ基で、例えば、アニリノ基、N-メチルアニリノ基)、ヘテロ環アミノ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは1~18のヘテロ環アミノ基で、例えば、4-ピリジルアミノ基)、カルボンアミド基(好ましくは炭素数2~48、より好ましくは2~24のカルボンアミド基で、例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、ピバロイルアミド基、シクロヘキサナアミド基)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~24のウレイド基で、例えば、ウレイド基、N, N-ジメチルウレイド基、N-フェニルウレイド基)、イミド基(好ましくは炭素数36以下、より好ましくは炭素数24以下のイミド基で、例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~48、より好ましくは炭素数2~24の、直鎖、分岐、又は環状のアルコキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert-ブトキシカルボニルアミノ基、オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、シクロヘキシルオキシカルボニルアミノ基)、アリールオキシカルボ

ニルアミノ基（好ましくは炭素数7～32、より好ましくは炭素数7～24のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基）、スルホンアミド基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24のスルホンアミド基で、例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基）、スルファモイルアミノ基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24のスルファモイルアミノ基で、例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイルアミノ基）、アゾ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～24のアゾ基で、例えば、フェニルアゾ基、3-ピラゾリルアゾ基）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24の、直鎖、分岐、又は環状のアルキルチオ基で、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、オクチルチオ基、シクロヘキシルチオ基）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～48、より好ましくは炭素数6～24のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ基）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～18のヘテロ環チオ基で、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2-ピリジルチオ基、1-フェニルテトラゾリルチオ基）、アルキルスルフィニル基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～24の、直鎖、分岐、又は環状のアルキルスルフィニル基で、例えば、ドデカンスルフィニル基）、アリールスルフィニル基（好ましくは炭素数6～32、より好ましくは炭素数6～24のアリールスルフィニル基で、例えば、フェニルスルフィニル基）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24の、直鎖、分岐、又は環状のアルキルスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基、オクチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素数6～48、

より好ましくは炭素数6～24のアリールスルホニル基で、例えば、フェニルスルホニル基、1-ナフチルスルホニル基)、スルファモイル基(好ましくは炭素数32以下、より好ましくは炭素数24以下のスルファモイル基で、例えば、スルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N-エチル-N-フェニルスルファモイル基、N-シクロヘキシルスルファモイル基)、スルホ基、ホスホニル基(好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～24のホスホニル基で、例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル)、ホスフィノイルアミノ基(好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～24のホスフィノイルアミノ基で、例えば、ジエトキシホスフィノイルアミノ基、ジオクチルオキシホスフィノイルアミノ基)。

[0105] 一般式(M1)中の $R^{101} \sim R^{110}$ 、一般式(M2)中の $R^{201} \sim R^{215}$ 、一般式(M3)中の $R^{301} \sim R^{317}$ 、及び一般式(M4)中の $R^{401} \sim R^{407}$ が置換基を表す場合、その置換基は、さらに置換可能な基である場合には、置換基をさらに有していてもよく、その置換基としては上記置換基群Aから選ばれる置換基が挙げられ、2個以上の置換基を有している場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。また、一般式(M1)中の $R^{101} \sim R^{110}$ 、一般式(M2)中の $R^{201} \sim R^{215}$ 、一般式(M3)中の $R^{301} \sim R^{317}$ 、及び一般式(M4)中の $R^{401} \sim R^{407}$ が置換基を表す場合、その置換基のうち少なくとも2つは、互いに結合して5員、6員、又は7員の飽和環、又は不飽和環を形成していてもよい。形成される5員、6員、及び7員の環が、さらに置換可能な基である場合には、置換基をさらに有していてもよく、その置換基としては上記置換基群Aから選ばれる置換基が挙げられ、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

[0106] 一般式(M1)における R^{101} として、好ましくは水素原子、ヒドロキシル基であり、より好ましくはヒドロキシル基である。

一般式 (M1) における R^{102} として、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素数 2～20 のアルコキシカルボニル基であり、より好ましくは水素原子、ハロゲン原子、又はカルボキシル基であり、特に好ましくは水素原子、臭素原子、カルボキシル基である。

一般式 (M1) における R^{104} として、好ましくは水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素 1～20 のアルキル基であり、より好ましくは水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1～12 のアルキル基であり、特に好ましくは無置換の炭素数 1～8 のアルキル基である。

一般式 (M1) における R^{108} として、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、カルボキシル基、置換若しくは無置換の炭素数 2～20 のアルコキシカルボニル基、又は置換もしくは無置換のカルバモイル基を表す。

一般式 (M1) における R^{103} 、 R^{105} 、及び R^{106} として、好ましくは各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 6～10 のアリール基、又はハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1～12 のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子である。

一般式 (M1) における R^{107} 、 R^{109} 、及び R^{110} として、好ましくは各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 6～10 のアリール基、ハロゲン原子、カルボキシル基、置換若しくは無置換の炭素数 2～20 のアルコキシカルボニル基、又は置換若しくは無置換のカルバモイル基であり、より好ましくは水素原子、ハロゲン原子であり、特に好ましくは水素原子、塩素原子、臭素原子である。

[0107] 一般式 (M2) における R^{201} 、 R^{205} 、 R^{206} 、及び R^{210} として、好ましくは各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基であり、より好ましくは水素原子である。

一般式 (M2) における R^{202} 、及び R^{209} として、好ましくは各々独立に

、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、スルホ基であり、より好ましくは、水素原子、スルホ基であり、特に好ましくは水素原子である。

一般式 (M2) における R^{203} 、 R^{204} 、 R^{207} 、及び R^{208} として、好ましくは各々独立に水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6～18 のアリール基であり、より好ましくは水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6～10 のアリール基であり、特に好ましくは、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 2～12 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6～10 のアリール基である。

一般式 (M2) における R^{211} として、好ましくはカルボキシレート基 ($-CO_2^-$)、スルホネート基 ($-SO_3^-$)、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又は置換若しくは無置換のスルファモイル基であり、より好ましくは、スルホネート基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又は置換若しくは無置換のスルファモイル基であり、特に好ましくはスルホネート基、アルコキシカルボニル基である。

一般式 (M2) における R^{212} 、 R^{213} 、 R^{214} 、及び R^{215} として、好ましくは各々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、カルボキシル基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、スルホ基、置換若しくは無置換のスルファモイル基、又は置換若しくは無置換のアミノ基であり、より好ましくは各々独立に水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、スルホ基、置換若しくは無置換のスルファモイル基、又は置換若しくは無置換のアミノ基であり、特に好ましくは各々独立に水素原子、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、スルホ基、置換若しくは無置換のスルファモイル基、又は置換若しくは無置換のアミノ基である。

一般式 (M2) における R^{214} と R^{215} は、互いに結合して環を形成することとも好ましい。

一般式 (M2) における X^{201} として、好ましくは塩素イオン、アセテートイオン、トリフラートイオン、テトラフルオロボレートイオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートイオン、パークロレートイオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオンであり、より好ましくは、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートイオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオンである。

一般式 (M2) における n^{201} として、好ましくは 0 または 1 であり、より好ましくは 0 である。

[0108] 一般式 (M3) における R^{301} 、 R^{302} 、 R^{305} 、 R^{306} 、 R^{307} 、 R^{308} 、 R^{311} 、 R^{312} として、好ましくは各々独立に水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 6～20 のアリール基、ハロゲン原子、又はヒドロキシル基であり、より好ましくは水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基であり、特に好ましくは水素原子である。

一般式 (M3) における R^{303} 、 R^{304} 、 R^{309} 、 R^{310} として、好ましくは各々独立に水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6～20 のアリール基を表し、より好ましくは水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6～20 のアリール基であり、特に好ましくは水素原子、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基である。

一般式 (M3) における R^{313} として、好ましくはカルボキシレート基、スルホネート基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又は置換若しくは無置換のスルファモイル基であり、より好ましくは、スルホネート基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、置換若しくは無置換

のスルファモイル基であり、特に好ましくはスルホネート基、アルコキシカルボニル基である。

一般式 (M3) における R^{314} として、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、スルホ基、カルボキシル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、より好ましくは水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基であり、特に好ましくは水素原子である。

一般式 (M3) における R^{315} として、好ましくは水素原子、置換若しくは無置換のアミノ基、カルボキシル基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、スルホ基、置換若しくは無置換のスルファモイル基、又はヒドロキシル基であり、より好ましくは水素原子、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又は置換若しくは無置換のスルファモイル基であり、特に好ましくは置換若しくは無置換のアミノ基、又は置換若しくは無置換のスルファモイル基である。

一般式 (M3) における R^{316} 、 R^{317} として、好ましくは各々独立に水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基、ヒドロキシル基、又はハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、ハロゲン原子、又はヒドロキシル基であり、特に好ましくは水素原子である。

一般式 (M3) における R^{316} と R^{317} は、互いに結合して環を形成することも好ましい。

一般式 (M3) における X^{301} として、好ましくは塩素イオン、アセテートイオン、トリフラートイオン、テトラフルオロボレートイオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートイオン、パークロレートイオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオンであり、より好ましくは、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートイオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオンである。

一般式 (M3) における n_{301} として、好ましくは 0 または 1 であり、

より好ましくは0である。

[0109] 一般式 (M4) における R^{401} として、好ましくは水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基、又は置換若しくは無置換のアシル基であり、より好ましくは置換または無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基であり、特に好ましくは置換または無置換の炭素数 1 ~ 16 のアルキル基である。

一般式 (M4) における R^{402} として、好ましくは水素原子、又は置換若しくは無置換のアミノ基であり、より好ましくは置換または無置換のアミノ基であり、特に好ましくは置換または無置換のアシルアミノ基である。

一般式 (M4) における R^{403} 、 R^{406} 、 R^{407} として、好ましくは各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、又はハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、又は置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基であり、特に好ましくは水素原子である。

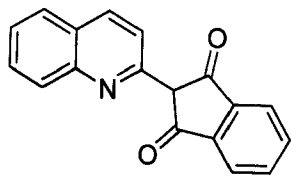
一般式 (M4) における R^{404} 、 R^{405} として好ましくは、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、より好ましくは置換または無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、特に好ましくは置換または無置換の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基である。

[0110] 上記一般式 (M1)、一般式 (M2)、一般式 (M3) 及び一般式 (M4) で表される染料の具体例を以下に示す。Me はメチル基を表し、Et はエチル基を表し、i-Pr はイソプロピル基を表す。

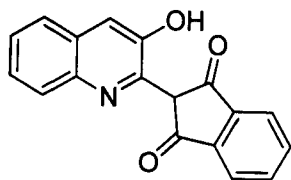
[0111]

[化15]

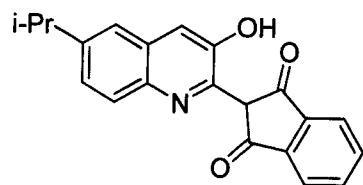
(M1-1)



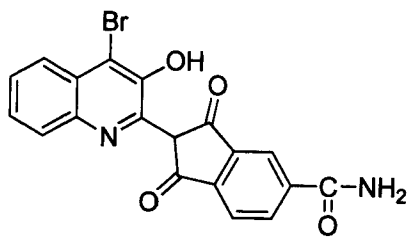
(M1-2)



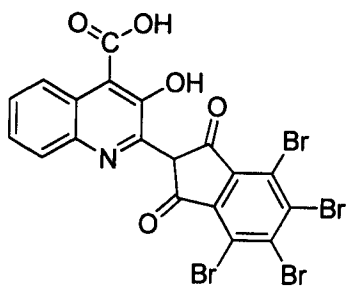
(M1-3)



(M1-4)



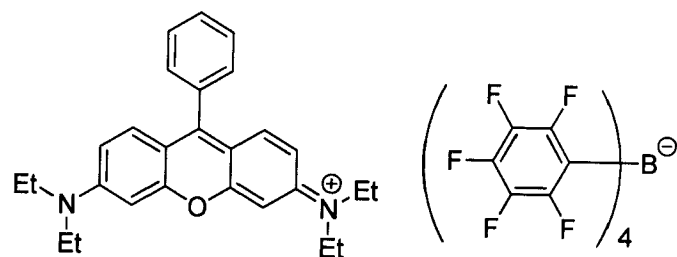
(M1-5)



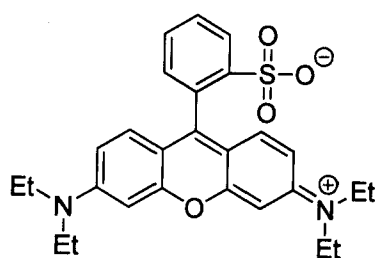
[0112]

[化16]

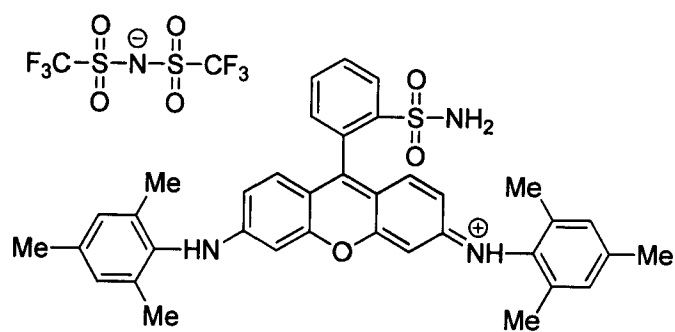
(M2-1)



(M2-2)



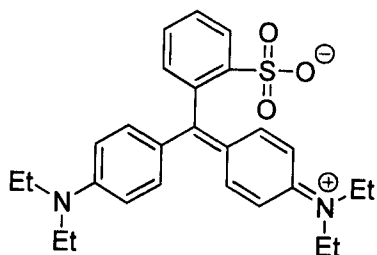
(M2-3)



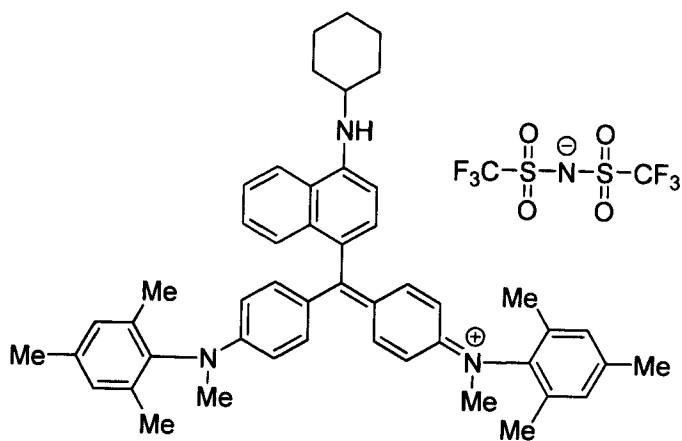
[0113]

[化17]

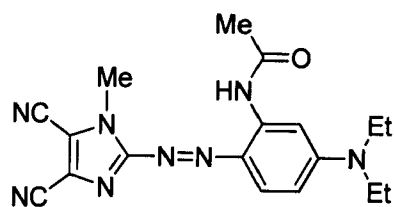
(M3-1)



(M3-2)



(M4-1)



[0114] 上記一般式 (M1) で表される染料、一般式 (M2) で表される染料、一般式 (M3) で表される染料、及び一般式 (M4) で表される染料は従来公知の方法により合成することができる (例えば、特公平7-49583号公報、特公平5-5257号公報、特許5715380号、WO2010/110199、WO2015/016265など)。合成方法は具体的には実

施例で例示する。

[0115] (染料ポリマー (P) の分子量)

本発明では染料ポリマー (P) を水に分散した状態で用いるため、分散性に関して、染料ポリマー (P) には最適な分子量の範囲があり、その分子量の範囲の上限以下であれば分散体の再凝集が起きにくい。一方、最適な分子量の範囲の下限以上であれば水及び水性有機溶剤へ溶解しにくい。使用する染料ポリマー (P) の種類により異なるが、概ねその重量平均分子量が 3,000~2,000,000 のものを用いるのが好ましく、3,000~1,000,000 のものを用いるのがより好ましく、3,000~200,000 のものを用いるのが特に好ましい。

染料ポリマー (P) の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定から算出できる。本明細書において、GPC は、特に断らない限り、HLC-8220GPC (東ソー (株) 製) を用い、カラムを TSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ200 (東ソー社製) で測定し、数平均分子量はポリスチレン換算により算出した。キャリアは適宜選定すればよいが、溶解可能であるかぎり、NMP (N-メチルピロリドン) を用いた。

[0116] (染料ポリマー (P) の構造)

染料ポリマー (P) は、必須の構造として、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有していればよいが、水への分散性の観点から疎水基 (電氣的に中性の非極性基で水と親和性が低い基)、及びイオン性基 (電氣的にイオン性の極性基で、水との親和性が高い基) の少なくとも 1 種を含む繰り返し単位を導入することがより好ましい。染料ポリマー (P) の分子構造は、直鎖又は分岐したものいずれでもよく、ランダム、交互、周期、ブロックのいずれの構造でもよく、幹と枝の構造がデザインされたグラフトポリマーであってもよい。

染料ポリマー (P) の形成方法としては、いわゆる共重合などの方法が、

設計の自由度の観点から好ましい。共重合成分としては以下のような疎水基含有単量体、陰イオン性基含有単量体、陽イオン性基含有単量体、その他の機能性単量体が挙げられる。

[0117] 染料ポリマー（P）における染料に由来する構造を有する繰返し単位 of 全繰返し単位に対する含有率は、好ましくは10～90質量%であり、より好ましくは25～90質量%であり、特に好ましくは50～80質量%である。染料に由来する構造を有する繰返し単位の含有率が10質量%以上であれば、単位質量当たりの着色力が向上し布帛への染色濃度が高くなる。また、90質量%以下であると、染料ポリマー合成時において分子量を適切な範囲に調整しやすい。

[0118] 以下に染料ポリマー（P）に導入し得る、染料に由来する構造を有する繰返し単位以外の繰返し単位について説明する。

[0119] 〔疎水基含有単量体〕

疎水基含有単量体としては、例えば、スチレン系単量体、フェニル基含有（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、アルキルビニルエーテル類、（メタ）アクリロニトリル等のビニル単量体；ポリイソシアネートとポリオール又はポリアミン等から形成されるウレタン基含有ビニル単量体；エピクロルヒドリンとビスフェノール等から形成されるエポキシ基含有ビニル単量体；多価カルボン酸とポリアルコール等を単量体から形成されるエステル基含有ビニル単量体；オルガノポリシロキサン等から形成されるシリコーン基含有ビニル単量体などが挙げられる。

好ましくは、スチレン、ベンジルメタクリレート、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-〔（3,5-ジメチルピラゾリル）カルボニルアミノ〕エチルメタクリレート、2-（0-〔1'-メチルプロピリデンアミノ〕カルボキシアミノ）エチルメタクリレートである。

[0120] 次に、イオン性基には、陰イオン性基と陽イオン性基があるが、これらの

イオン性基を与える単量体としては、以下のものがある。

[0121] 〔陰イオン性基含有単量体〕

陰イオン性基含有単量体として、以下の不飽和カルボン酸単量体、不飽和スルホン酸単量体、不飽和リン酸単量体、又はこれらの無水物や塩等を用いることができる。不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル等またはそれらの無水物及び塩などが挙げられる。

好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-メタクリロイロキシエチルコハク酸である。

不飽和スルホン酸単量体としては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシアルキルの硫酸エステル等、又はそれらの塩等が挙げられる。

不飽和リン酸単量体としては、例えば、ビニルホスホン酸、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル（炭素数2～6）の燐酸エステル、（メタ）アクリル酸アルキルホスホン酸類等が挙げられる。

好ましくはスチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である。

[0122] 〔陽イオン性基含有単量体〕

陽イオン性基含有単量体として、以下の、不飽和アミン含有単量体、不飽和アンモニウム塩含有単量体等を用いることができる。不飽和アミン含有単量体としては、例えば、ビニルアミン、アリルアミン、ビニルピリジン、メチルビニルピリジン、N，N-ジアルキルアミノスチレン、N，N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、ジアルキルアミノエチルビニルエーテル等が挙げられる。

不飽和アンモニウム塩含有単量体としては、上記不飽和3級アミン含有単量体を4級化剤で4級化させたもの等が挙げられる。

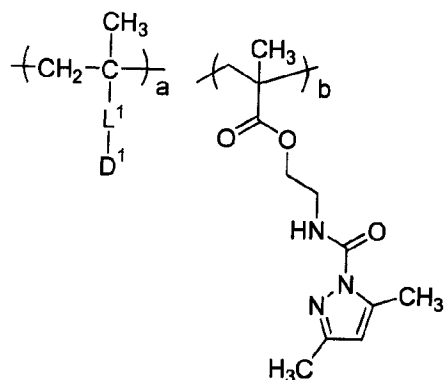
[0123] [その他の機能性単量体]

上記の共重合法によるもの以外に、例えば、イオン性基を予め導入したウレタン形成基含有単量体をウレタン重合、又はイオン性基を予め導入したエポキシ形成基含有単量体をエポキシ重合するなどの方法も採用することができる。また、基幹の高分子を重合形成した後、目的のイオン性基を導入することで、本発明の染料ポリマー（P）を得ることもできる。なお、その他の成分を含有していてもよく、例えば、イオン性を伴わない、ヒドロキシル基やアミド基を持つポリエチレンオキサイド、ポリオールやヒドロキシアルキルエステル類含有単量体、アクリルアミド、ヒドロキシアルキルアクリレート、酢酸ビニル、ビニルアルコール、N-エチルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン等を単量体として共重合させることもできる。

[0124] 本発明で好ましく用いられる染料ポリマー（P）の具体例を以下に示すが、これらに限定されない。L¹中の*1はポリマー主鎖の炭素原子との結合位置を、*2はD¹との結合位置をそれぞれ表し、D¹中の*3はL¹との結合位置を表す。Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表す。

[0125]

[化18]

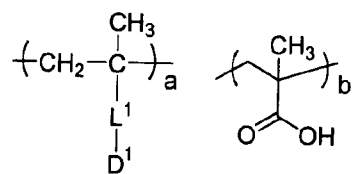


例示化合物	L^1	D^1
(Y-1-1)	$*1-C(=O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-C(=O)-*2$	
(Y-1-2)		
(Y-1-3)		
(Y-1-4)		
(Y-1-5)		

例示化合物	a 質量%	b 質量%	重量平均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
(Y-1-1)	90	10	9,800	1.8
(Y-1-2)	80	20	10,600	1.7
(Y-1-3)	60	40	12,000	1.9
(Y-1-4)	50	50	35,200	1.9
(Y-1-5)	50	50	80,000	2.1

[0126]

[化58]

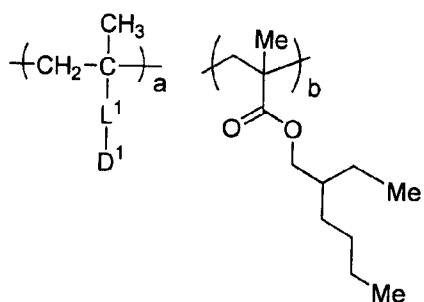


例示化合物	L ¹	D ¹
(Y-2-1)	$\text{*1} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{*2}$	
(Y-2-2)		
(Y-2-3)		
(Y-2-4)		
(Y-2-5)		

例示化合物	a 質量%	b 質量%	重量平均分子量 (M _w)	分散度 (M _w /M _n)
(Y-2-1)	90	10	10, 500	1. 7
(Y-2-2)	80	20	12, 800	1. 8
(Y-2-3)	60	40	35, 800	1. 9
(Y-2-4)	30	70	60, 100	1. 9
(Y-2-5)	50	50	32, 200	2. 1

[0127]

[化59]

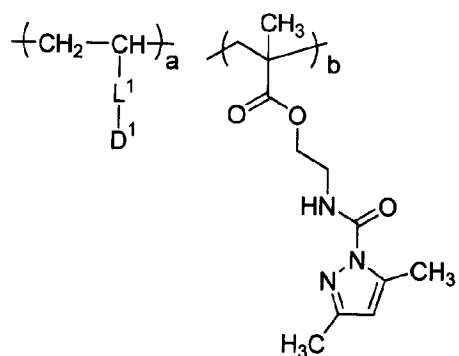


例示化合物	L ¹	D ¹
(R-1-1)	$*1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-*2$	
(R-1-2)		
(R-1-3)		
(R-2-1)	$*1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-*2$	
(R-2-2)		

例示化合物	a 質量%	b 質量%	重量平均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
(R-1-1)	90	10	7,800	2.4
(R-1-2)	80	20	10,800	2.2
(R-1-3)	60	40	9,200	2.1
(R-2-1)	90	10	8,900	1.7
(R-2-2)	80	20	10,800	1.7

[0128]

[化60]

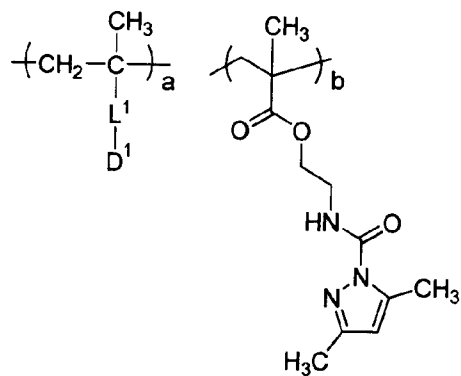


例示化合物	L^1	D^1
(R-3-1)		
(R-3-2)		

例示化合物	a 質量%	b 質量%	重量平均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
(R-3-1)	90	10	8,800	1.6
(R-3-2)	80	20	9,800	1.7

[0129]

[化61]

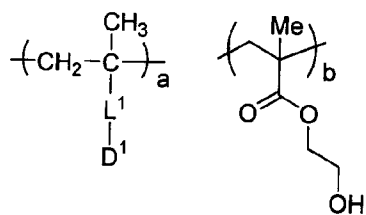


例示化合物	L^1	D^1
(B-1-1)		
(B-1-2)		

例示化合物	a 質量%	b 質量%	重量平均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
(B-1-1)	90	10	7,800	1.7
(B-1-2)	80	20	8,400	1.8

[0130]

[化62]

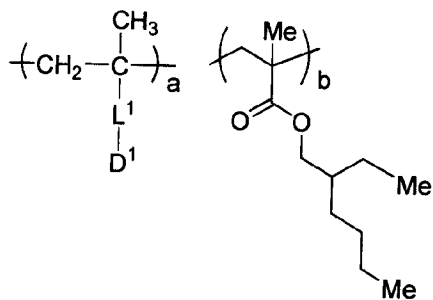


例示化合物	L ¹	D ¹
(B-2-1)		
(B-2-2)		

例示化合物	a 質量%	b 質量%	重量平均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
(B-2-1)	90	10	10, 200	1.8
(B-2-2)	80	20	12, 300	1.9

[0131]

[化63]

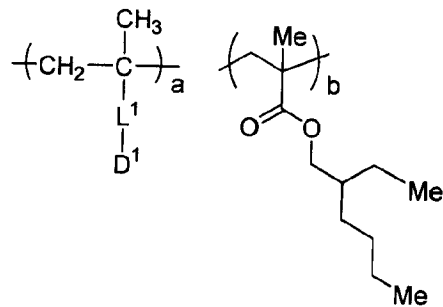


例示化合物	L ¹	D ¹
(B-3-1)		
(B-3-2)		

例示化合物	a 質量%	b 質量%	重量平均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
(B-3-1)	90	10	14, 800	2. 0
(B-3-2)	80	20	10, 800	1. 8

[0132]

[化64]



例示化合物	L ¹	D ¹
(B-4-1)		
(B-4-2)		
(B-4-3)		

例示化合物	a 質量%	b 質量%	重量平均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
(B-4-1)	90	10	40,900	2.4
(B-4-2)	80	20	29,800	2.3
(B-4-3)	60	40	9,100	2.3

[0133] <染料ポリマー（P）の水分散体>

染料ポリマー（P）の水分散体は、少なくとも、水、及び〔A〕染料ポリマー（P）を含んでおり、好ましくは〔B〕水性有機溶剤を含有する。また、染料ポリマー（P）の水分散体の製造方法によっては、〔C〕低分子型界面活性剤又は高分子型分散剤を併用する場合と、併用しない場合（いわゆる自己分散）のいずれの形態であってもよい。

[0134] 〔A〕染料ポリマー（P）

本発明では、上述の染料ポリマー（P）を、水に溶解した状態ではなく、

水に分散した状態（水分散体）として用いる。

染料ポリマーが水に分散した状態では、水に溶解した状態とは異なり、実質的に水に溶けないポリマーになっているので、耐洗濯性、耐汗性などの耐水性の面で優れる。本発明では、印捺後に、水で洗い流す工程が不要であるため、染料ポリマーは実質的に水に溶けないポリマーである。本発明に用いる水分散体は、水に溶けないポリマーは粒子として分散しており、粒径が50～500nmであることが好ましい。ポリマーが水に溶けている場合にはポリマーは水中で粒子として存在しない。

染料ポリマーは1種のみ用いることもできるし、2種以上を任意の割合で混合して用いることもできる。

水としては特に限定はなく、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または、超純水等を用いることができる。また、紫外線照射、又は過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることもできる。水としては超純水を用いることが好ましい。

[0135] (1-1) 分散性

染料ポリマー(P)は、水分散時において、染料ポリマー(P)自体の性質として、又は併用する低分子型界面活性剤若しくは高分子型分散剤との吸着により、水となじみやすく（濡れやすく）、静電反発（斥力）や立体反発により染料ポリマーの微粒子の再凝集を防止し、沈降生成の抑制の機能を有する。

[0136] (1-2) 平均粒子径

染料ポリマー(P)は水分散体中で粒子状になっている。染料ポリマー(P)の水分散体における粒子状の染料ポリマーの平均粒子径は50～500nmであることが好ましく、50～300nmであることがより好ましく、50～200nmであることが特に好ましい。この範囲内であると、インクジェット法により布帛に直接印捺することができる。

本明細書における平均粒子径は、粒度分布測定装置（ナノトラックUPAE X150、日機装株式会社製、商品名）を用いて測定した値を用いた。

[0137] 水分散体中の染料ポリマー（P）の含有量として、好ましくは0.1～40質量%であり、より好ましくは1～30質量%であり、特に好ましくは3～25質量%である。この範囲であるとインクジェットインクとしての貯蔵安定性を確保しつつ、印刷において高濃度の染色布を得ることができる。

水分散体中の水の含有量として、好ましくは50～95質量%であり、より好ましくは55～90質量%であり、特に好ましくは60～90質量%である。この範囲であると、水分散体の安定性と、インクジェットインクとしての吐出安定性を付与することができる。なお、水分散体の安定性とは沈降などが起こりにくいことを示す。

[0138] [B] 水性有機溶剤

水性有機溶剤としては、25℃における水溶解度として10g/100g-H₂O以上であるものが好ましく、20g/100g-H₂Oであるものがより好ましく、水と任意の割合で混和するものが特に好ましい。水性有機溶剤としては、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、ニトリル系溶剤が挙げられる。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、ポリ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、チオグリコール、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、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、アセトニトリルなどが挙げられる。好ましく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、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、エチレングリコールモノブチルエーテルであり、より好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、2-ピロ

リドン、エチレングリコールモノブチルエーテルであり、特に好ましくはエチレングリコール、グリセリン、2-ピロリドンである。

水分散体中の水性有機溶剤の含有量として、好ましくは5～50質量%であり、より好ましくは5～40質量%であり、特に好ましくは、10～30質量%である。この範囲であると、水分散体の安定性と、インクジェットインクとしての吐出安定性を付与することができる。

[0139] [C] 低分子界面活性剤又は高分子型分散剤

低分子界面活性剤又は高分子型分散剤としては、好ましくは、疎水基とイオン性基を有する低分子界面活性剤又は高分子型分散剤であり、以下の特性を有することが好ましい。

[0140] (2-1) 分散性

低分子界面活性剤又は高分子型分散剤は、染料ポリマー(P)を分散させる際に添加されることで、低分子界面活性剤又は高分子型分散剤が染料ポリマー表面に吸着し水となじませ(濡れさせる)、機械的作用により摩砕させた染料ポリマー微粒子を静電反発(斥力)や立体反発により微粒子の再凝集を防止し、沈降生成の抑制の機能を有する。

[0141] (2-2) 分子量

高分子型分散剤の場合には、染料ポリマー(P)に対して、分散効果の最適な分子量があり、その分子量を超えて大きくなると染料ポリマーと染料ポリマーの間での橋渡しを引き起こし染料ポリマーの凝集を招く。一方、最適な分子量よりも小さいと染料ポリマーからの脱着が起こりやすく分散剤としての効果が小さくなる。また、分子量が小さくなると架橋させた後の固着剤としての効果が弱くなる。従って、高分子型分散剤としては、重量平均分子量が2,000～50,000のものをを用いるのがよい。高分子型分散剤の重量平均分子量は染料ポリマーの重量平均分子量と同様の方法で測定される。

[0142] (2-3) 構造及び形態

低分子型界面活性剤又は高分子型分散剤は、疎水基(電氣的に中性の非極

性基で水と親和性が低い基）とイオン性基（電氣的にイオン性の極性基で、水との親和性が高い基）を有することが好ましい。その構造は、直鎖又は分岐したものいずれでもよい。高分子型界面活性剤の場合はランダム、交互、周期、ブロックのいずれの構造でもよく、幹と枝の構造がデザインされたグラフトポリマーであってもよい。

低分子界面活性剤、及び高分子型分散剤は、水又は水性有機溶剤に配合した状態が、水溶液、ディスパージョン、エマルジョンのいずれの形態でも用いることができる。

[0143] (2-4) 形成法及び入手方法

低分子界面活性剤は例えば以下のようなものを用いることができる。

陽イオン性界面活性剤として、例えば、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、及びイミダゾリニウム塩等が挙げられる。陰イオン性界面活性剤として、例えば、脂肪酸石鹼（たとえばオレイン酸ナトリウムなど）、N-アシルグルタミン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホ酢酸塩、硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル塩、及びアルキルリン酸エステル塩等が挙げられる。両性界面活性剤として、例えば、カルボキシベタイン型、スルホベタイン型、アミノカルボン酸塩、及びイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型も好適な例として挙げられる。

非イオン性界面活性剤として、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、及びアセチレングリコール等が挙げられる。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好適な例として挙げられる。その他、特開

昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)において界面活性剤として挙げられているものも用いることができる。

低分子界面活性剤の含有量は、水分散体の全質量に対して、0.001～5.0質量%の範囲であることが好ましく、かかる範囲で水分散体の表面張力を任意に調整することが好ましい。

[0144] 高分子型分散剤は、疎水基含有単量体とイオン性基含有単量体とを共重合させることにより製造できる。なお、それぞれの単量体は一種類のみでも、又は二種類以上用いてもよい。上記の疎水基含有単量体及びイオン性基含有単量体としては、前述の染料ポリマー(P)の共重合成分の単量体と同じである。高分子型分散剤として、ビッケミー・ジャパン社製のDISPERBYK-194N(商品名)、BASF社製のEFKA7422(商品名)などを用いることもできる。

高分子型分散剤の含有量は、水分散体の全質量に対して、0.001～50質量%の範囲であることが好ましく、かかる範囲で水分散体の表面張力を任意に調整することが好ましい。

[0145] 染料ポリマー(P)の水分散体の製造方法は、(A)染料ポリマーの粉体又はペースト、及び必要に応じて低分子型界面活性剤又は高分子型分散剤を、水又は水性有機溶剤中で混合した後に、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、チタニアビーズ、又はステンレス球などとともにアトライターやミル機等で微分散する方法、又は、(B)水又は水性有機溶剤と、水又は水性有機溶剤に難溶な重合性染料モノマーと必要に応じて共重合モノマー、及び乳化剤(界面活性剤)を混合し、そこに水又は水性有機溶剤に溶解可能な重合開始剤(通常ラジカル発生剤)を加えて行う乳化重合を用いる方法があり、これらを好適に用いることができる。

また、これらの分散体には、必要に応じ湿潤剤としてのグリコール溶剤、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコールなど、及び、尿素、ヒアルロン酸

、ショ糖などを添加することができる。その他に、分散助剤として、上述の非イオン性界面活性剤や陰イオン界面活性剤を添加することができるが、これらの界面活性剤は、分散安定性としての性能を低下させないように、少量配合することが好ましい。

[0146] <インクジェットインク>

本発明の印刷方法では、上記の染料ポリマー（P）の水分散体、重合性化合物、及び重合開始剤を含むインクジェットインクを用いる。

本発明の印刷方法で用いるインクジェットインクは、水を含む液体中に染料ポリマーが分散した分散液である。なお、インクジェットインク中で染料ポリマーは粒子状になっており、粒子状の染料ポリマーの好ましい平均粒子径は前述したものと同様である。

[0147] インクジェットインクにおける重合性化合物の含有率としては、上記インクジェットインク全量に対して、1～30質量%であることが好ましく、5～20質量%であることがより好ましい。

[0148] インクジェットインク中の重合開始剤の含有量としては、上記重合性化合物100質量部に対して、0.01～35質量部が好ましく、より好ましくは0.1～35質量部、さらに好ましくは0.5～35質量部の範囲で含有される。なお、重合開始剤の含有量は、重合開始剤の使用した総量を意味する。

[0149] なお、本発明は、染料ポリマー（P）の水分散体、重合性化合物、及び重合開始剤を含むインクジェットインクにも関するものである。上記インクジェットインクは捺染用であることが好ましい。

[0150] 本発明で用いられるインクジェットインクは、好ましくは、水又は水性有機溶剤を更に含有する。また、必要に応じて、その他の着色剤、有機溶媒、界面活性剤、及び各種添加剤等の成分を含有していてもよい。

本発明の染料ポリマーの水分散体を含有するインクジェットインクは、優れた耐光性を有しているので、繊維染色用途のみならず、紙媒体染色、プラスチック染色、塗料、塗膜、建材として用いることができる。

[0151] 本発明で用いられるインクジェットインクは、染料ポリマー（P）以外の他の着色剤（染料、顔料等）をさらに含んでもよい。他の着色剤を含む場合、染料ポリマー（P）の含有量は、染料ポリマー（P）を含めた着色剤の全質量に対して、50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、さらには100質量%、すなわち染料ポリマー（P）のみを含有することが好ましい。

着色剤（染料ポリマー（P）、及びこれ以外の着色剤を含む）のインクジェットインク中の含有量としては、良好な染色濃度が得られ、インクジェットインクの保存安定性を考慮すると、インクジェットインクの全質量に対して、0.1～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましく、3～12質量%がさらに好ましい。

[0152] インクジェットインク中の染料ポリマー（P）の含有量は、インクジェットインクの全質量に対して、0.1～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましく、3～12質量%がさらに好ましい。

インクジェットインク中の水の含有量は、40～90質量%であることが好ましく、50～85質量%であることがより好ましく、50～80質量%であることが更に好ましい。

インクジェットインクの調製方法は特に限定されないが、たとえば、染料ポリマーの水分散体、重合性化合物、重合開始剤と、必要に応じて水若しくは水性有機溶剤又はその他の成分とを混合することで調製することができる。

[0153] <有機溶媒>

本発明で用いられるインクジェットインクが含有し得る有機溶媒の例としては、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、グリセリン、2-エチルー2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2,4-ブタントリオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジ

オール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、及び2-メチル-1, 3-プロパンジオール等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、及び2-(ジメチルアミノ)エタノール等)、一価アルコール類(例えばメタノール、エタノール、及びブタノール等)、多価アルコールのアルキルエーテル類(例えば、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ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、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ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテル等)、2, 2'-チオジエタノール、アミド類(例えばN, N-ジメチルホルムアミド等)、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、複素環類(2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、及びN-エチルモルホリン等)、及びアセトニトリル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明で用いられるインクジェットインクが含有し得る有機溶媒は、前述の水性有機溶剤であることが好ましい。

インクジェットインク中の有機溶媒の含有量は、インクジェットインク的全質量に対して、1質量%~60質量%であることが好ましく、2質量%~50質量%であることがより好ましい。

[0154] <界面活性剤>

本発明で用いられるインクジェットインクは、保存安定性、吐出安定性、及び吐出精度などを高める観点から、各種界面活性剤をさらに用いることができる。界面活性剤としては、陽イオン性、陰イオン性、両性、及び非イオ

ン性のいずれの界面活性剤も用いることができる。

[0155] 陽イオン性界面活性剤として、例えば、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、及びイミダゾリニウム塩等が挙げられる。

[0156] 陰イオン性界面活性剤として、例えば、脂肪酸石鹼、N-アシルグルタミン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホ酢酸塩、硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル塩、及びアルキルリン酸エステル塩等が挙げられる。

[0157] 両性界面活性剤として、例えば、カルボキシベタイン型、スルホベタイン型、アミノカルボン酸塩、及びイミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型も好適な例として挙げられる。

[0158] 非イオン性界面活性剤として、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、及びアセチレングリコール等が挙げられる。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるサーフィノール（エアプロダクツ社製、商品名）も好適な例として挙げられる。

その他、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119（1989年）において界面活性剤として挙げられているものも用いることができる。

[0159] これらの各界面活性剤を使用する場合、界面活性剤は1種を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

本発明で用いられるインクジェットインク中の界面活性剤の含有量は、インクジェットインクの全質量に対して、0.001質量%～5.0質量%の範囲であることが好ましく、かかる範囲でインクジェットインクの表面張力

を任意に調整することが好ましい。

[0160] <各種添加剤>

本発明で用いられるインクジェットインクは、その他に従来公知の各種添加剤を含有していてもよい。添加剤として、例えば、酸塩基や緩衝液等の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、無機顔料、還元防止剤、防腐剤、防黴剤、キレート剤、増感剤及び架橋剤等が挙げられる。

[0161] (紫外線吸収剤)

紫外線吸収剤として、特開昭58-185677号公報、特開昭61-190537号公報、特開平2-782号公報、特開平5-197075号公報、特開平9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号明細書等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、特公昭56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、特開平8-53427号公報、特開平8-239368号公報、特開平10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。インクジェットインクが、紫外線吸収剤を含有することで、画像の保存性を向上させることができる。

[0162] (退色防止剤)

退色防止剤として、各種の有機系及び金属錯体系の退色防止剤を使用することができる。有機系の退色防止剤として、例えば、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、アルコシアニリン類、及びヘ

テロ環類等が挙げられる。金属錯体として、例えば、ニッケル錯体、及び亜鉛錯体等が挙げられる。より具体的にはリサーチ・ディスクロージャー No. 17643 の第 V I I の I 項及び J 項、同 No. 15162、同 No. 18716 の 650 頁左欄、同 No. 36544 の 527 頁、同 No. 307105 の 872 頁、同 No. 15162 に引用された特許に記載された化合物や特開昭 62-215272 号公報の 127 頁～137 頁、及び米国特許第 5356443 号明細書に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。インクジェットインクが、退色防止剤を含有することで、画像の保存性を向上させることができる。

[0163] (防腐剤及び防黴剤)

本発明で用いられるインクジェットインクは、インクの長期保存安定性を保つため、防腐剤及び防黴剤の少なくとも一方を含有していてもよい。インクジェットインクが、防腐剤や防黴剤を含有することで、長期での保存安定性を高めることができる。防腐剤及び防黴剤として、例えば、芳香族ハロゲン化合物（例えば、プリベントール CMK；ランクセス社製、商品名）、メチレンジチオシアナート、含ハロゲン窒素硫黄化合物、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン（例えば、プロキセル GXL；アーチケミカルズ社製、商品名）、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。

防腐剤及び防黴剤は、一種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。インクジェットインクが防腐剤及び防黴剤を含有する場合、防腐剤及び防黴剤の含有量は、インクジェットインクの全質量に対して、0.02 質量%～1.00 質量%が好ましい。

[0164] (乾燥防止剤)

乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水性有機溶剤を好適に用いることができる。インクジェットインクに乾燥防止剤が含有されることで、インクジェット記録用途に使用する場合、インクを吐出する吐出ヘッドのノズル

の噴射口において、インクが乾燥することによる目詰まりを防止することができる。

乾燥防止剤の具体的な例として、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、及びトリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又は、エチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又は、エチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又は、ブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、及びN-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、及び3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、及びジエタノールアミン等の多官能化合物、並びに尿素誘導体が挙げられる。これらのうち、グリセリン、及びジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。

また、乾燥防止剤は、一種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。上記のインクジェットインクが乾燥防止剤を含有する場合、乾燥防止剤の含有量は、インクジェットインクの全質量に対して、10質量%～50質量%が好ましい。

[0165] (pH調整剤)

pH調整剤として、例えば、有機塩基、及び無機アルカリ等の中和剤を用いることができる。インクジェットインクを記録に使用する場合、インクジェットインクにpH調整剤が含有されることで、インクジェットインクの保存安定性を向上させることができる。pH調整剤は、インクジェットインクのpHが5～12になるように添加することが好ましく、pHが5～9になるように添加することがより好ましい。

[0166] (表面張力調整剤及び消泡剤)

表面張力調整剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、及びアニオン系界面活性剤等の各種界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の好ましい例は、既述の界面活性剤の欄にて例示したものと同じである。

消泡剤としては、フッ素系、及びシリコン系化合物が好ましい。

[0167] 本発明で用いられるインクジェットインクは、その表面張力を、 20 mN/m ～ 70 mN/m に調整することが好ましく、 25 mN/m ～ 60 mN/m に調整することがより好ましい。また、インクジェットインクの粘度は、 $40\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下に調整することが好ましく、 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下に調整することがより好ましく、 $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下に調整することが特に好ましい。

表面張力及び粘度は、種々の添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防黴剤、防錆剤、分散剤、及び界面活性剤等を添加することによって、調整することができる。

[0168] (キレート剤)

キレート剤は、インクジェットインク中における沈殿物等の析出物の発生を防止する目的、また、保存安定性や目詰まり回復性を改良する目的で好適に使用される。インクジェットインクの着色剤として染料を用いると、インク中に含まれる金属(Ca、Mg、Si、及びFe等)が析出物の発生や目詰まり回復性の低下の原因となり得るため、金属イオンを一定量以下に管理する必要があることが知られている。また、銅錯体染料を用いた場合には、金属イオンの量を管理しても、遊離の銅イオンの量も管理しなければ、析出物の発生や目詰まり回復性の低下が認められることが知られている(特開2000-355665号、及び特開2005-126725号公報等参照)。

キレート剤として、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、ニトリロトリ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ウラミルジ酢酸、及びそれらの金属塩(例えば、ナトリウム塩)が挙げられる。

[0169] (架橋剤)

着色した基材の耐摩擦性や、着色した基材が布である場合の洗濯堅牢度を向上させる目的で、インクジェットインクは架橋剤を含有してもよい。架橋剤としては、ブロックイソシアネート架橋剤（例えば、メイカネートCX、同TP-10、同DM-35HC、SU-268Aなど、いずれも明成工業株式会社製、商品名）や、多官能エポキシ架橋剤（例えば、デナコールEX-313、同314、同322、411など、いずれもナガセケムテクス株式会社製、商品名）が挙げられる。

[0170] [印刷物の製造方法]

本発明は、上記工程（A）及び（B）を含む印刷物の製造方法にも関する。

本発明の印刷物の製造方法は、更に上記工程（C）を含むことが好ましい。

[0171] <基材>

本発明の印刷方法は、基材上に上記インクジェットインクを付与するものである。

本発明の印刷方法に用いる基材としては、特に制限はないが、通常のコート紙、コート紙などの紙類、種々の繊維種の布帛等の浸透性基材が挙げられる。また、本発明の印刷方法は上記インクジェットインクに含まれる重合性化合物が重合し、基材と染料ポリマー間のバインダーとして機能することから、上記重合性化合物と親和性の高い非浸透性基材を用いることも可能である。

上記非浸透基材としては、公知の基材を制限なく使用することができ、合成樹脂、ゴム、樹脂コート紙、金属等が挙げられる。

上記合成樹脂としては、公知の合成樹脂を制限なく使用することができるが、例えば、ポリ塩化ビニル；ポリスチレン；ポリウレタン；ポリエチレン、及び、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、及び、ポリブタジエンテレフタレート等のポリエステル；ナイロン等のポ

リアミド；並びに、アクリル樹脂、ポリカーボネート、及び、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体等や、ジアセテート、トリアセテート、ポリイミド、セロハン、及び、セルロイド等が挙げられる。

[0172] このように、本発明の印刷方法は、多様な基材に対して適用可能であるが、特に布帛を基材として使用した場合に好適である。

[0173] ー布帛ー

本発明の印刷方法、及び着色布の製造方法を適用し得る布帛としては、以下のものがある。生地布帛（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、及びこれらの混合繊維、織物、編み物、不織布等が挙げられる。

衣料品としては、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、ブラウスなどが挙げられる。また、寝具、ハンカチなどにも好適である。

[0174] 本発明の印刷方法、又は印刷物の製造方法で製造した印刷物は、ピンング性、発色性、耐摩擦性の何れの特性においても、優れた効果を奏するので、本発明の印刷方法、印刷物の製造方法、及びインクジェットインクには高い価値がある。

[0175] 〔インクカートリッジ〕

本発明は、上記本発明のインクジェットインク、すなわち、染料ポリマー（Ｐ）の水分散体、重合性化合物、及び重合開始剤を含むインクジェットインクを充填したインクカートリッジにも関する。

[0176] 〔印刷物〕

本発明は、基材の少なくとも一部の表面に、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマーと、上記染料ポリマーとは異なるポリマーを含む画像を有する印刷物にも関する。

染料ポリマーとは異なるポリマーは、上記重合性化合物の重合物であることが好ましい。

[0177] [着色布]

本発明は、布帛の少なくとも一部の表面に、染料に由来する構造を含む繰返し単位を有する染料ポリマーと、上記染料ポリマーとは異なるポリマーとを含む画像を有する着色布にも関する。

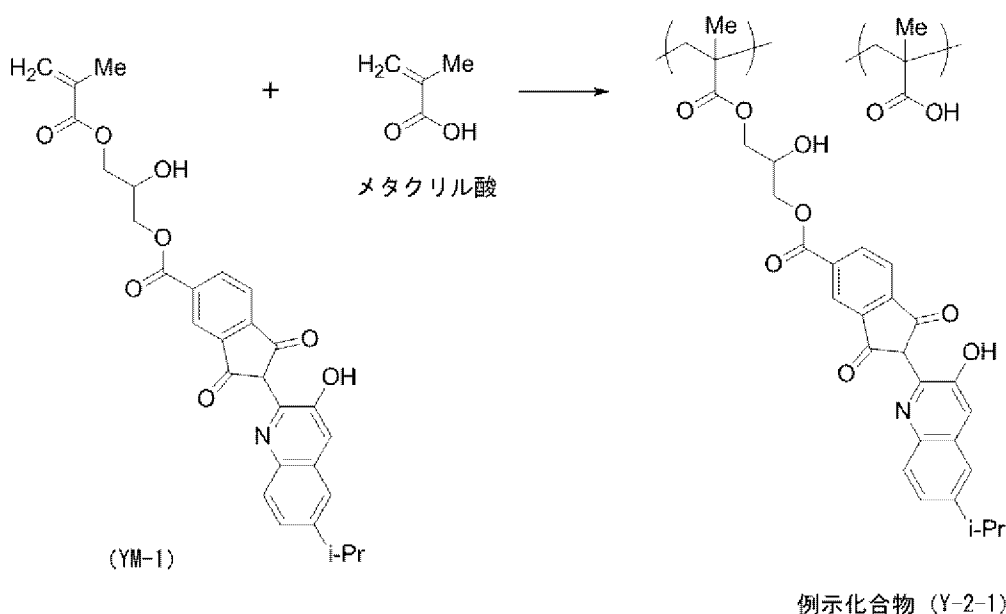
実施例

[0178] (合成例 1)

[染料ポリマー (Y-2-1) の合成]

例示化合物 (Y-2-1) は以下のスキームにより合成した。

[0179] [化26]



[0180] 100 mL三口フラスコにN-メチルピロリドン (NMP) 10 mLを加え、内温を85℃に昇温した。上記NMPに、重合性モノマーであるYM-1 (特許5315267号公報記載の方法で合成) 9.0 g、重合性モノマーであるメタクリル酸 (MAA、和光純薬製) 1.0 g、V-601 (和光純薬製、商品名) 0.126 g、及び1-ドデカンチオール (和光純薬製) 0.443 gを13.24 gのNMPに溶解させた溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、85℃で1時間反応させて反応液Aを得た。その後、反応液Aに、V-601 (0.098 g) を添加し、さらに85℃で2時間反応させ、反応液Bを得た。反応液Bを室温まで放冷し、水500 mLに注

ぎ入れ、結晶を析出させ、ろ過により結晶をろ別した後に、ろ別した結晶を60℃の送風乾燥機で1日間乾燥させ、例示化合物(Y-2-1)の黄色粉末を得た。例示化合物(Y-2-1)の収量は9.8gであった。例示化合物(Y-2-1)のテトラヒドロフラン(THF)希薄溶液での紫外可視吸収スペクトルの吸収極大波長は441nmであった。また、例示化合物(Y-2-1)のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定での重量平均分子量(Mw)は10,500(ポリスチレン換算)であった。

[0181] 他の染料ポリマーも上記合成例1に準じて合成した。

[0182] (合成例2)

〔両親媒性UV硬化樹脂(B1)の合成〕

(1) ポリエチレングリコール原子移動ラジカル重合(ATRP)マクロ開始剤の合成:

20g(0.01モル)のポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテル(数平均分子量2000)と2.0g(0.02モル)のトリエチルアミンとを、140mLの無水テトラヒドロフラン(THF)に溶解した。この溶液を氷冷槽中で少し冷却させ、8.6mL(0.07モル)の2-ブロモイソブチリルブロミドをゆっくりと加えた。次いで、この溶液を20℃まで加温し、24時間攪拌した。水にこの混合液を注いだ後、塩化メチレンを用いて抽出を行った。得られた抽出物を1モル/Lの塩酸水溶液及び1モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液を用いて順に洗浄した後、硫酸マグネシウム上で乾燥し、さらに減圧下で溶媒を除去した。得られた粗生成物を溶解可能な最少量の塩化メチレンに溶解し、ジエチルエーテルを添加して沈殿させ、沈殿物をろ過して白色の固形物を得た。

(2) ポリ(エチレングリコール)-ポリ(スチレン-co-アクリル酸)の合成:

1.1モル当量のN,N,N',N',N'',N''-ペンタメチルジエレントリアミンと1.1モル当量の臭化銅(I)と5モル当量のスチレンと5モル当量のアクリル酸とをTHFに溶解し、1モル当量のポリエチレングリ

コール A T R P マクロ開始剤を加えた。これを、20℃で、アルゴンガスを利用して15～20分間脱気し、次いで60℃で8時間加熱した。これを、10%のメタノールを含むTHFに注いだ。析出したポリマーをシリカゲル上でろ過し、臭化銅を除去した。さらに、得られたポリマーを水に対して48時間透析し、凍結乾燥した。

(3) ポリ(エチレングリコール)ーポリ(スチレンー α -4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル変性アクリル酸)の合成：

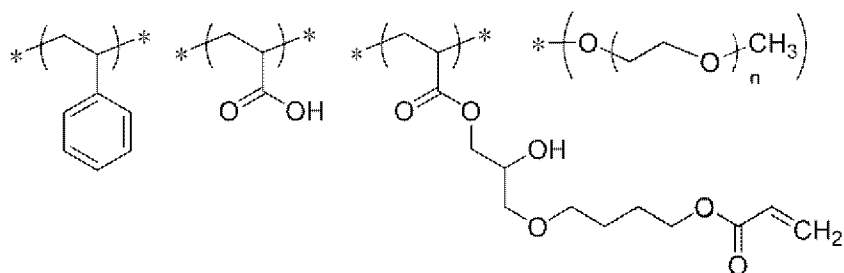
[0183] 11モル当量のポリ(エチレングリコール)ーポリ(スチレンー α -アクリル酸)をメチルエチルケトンに溶解した。この溶解液に5モル当量の4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル(日本化成社(Nippon Kasei Chemical Co., Ltd)製)を加えた。ここに、テトラブチルアンモニウムクロライドを5000ppm、かつ、ヒドロキノンモノメチルエーテルを2000ppm添加して、50℃で10時間反応させた。反応終了後、水洗して、エバポレータを用いてメチルエチルケトンを除去した。

得られた合成物を、赤外分光光度計を用いて調べたところ、エポキシド基の特性吸収 1250 cm^{-1} 及び $950\sim 800\text{ cm}^{-1}$ の消失、並びにビニル基の特性吸収 810 cm^{-1} の存在を確認した。すなわち、ポリ(エチレングリコール)ーポリ(スチレンー α -アクリル酸)から、ポリ(エチレングリコール)ーポリ(スチレンー α -4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル変性アクリル酸)が合成されたことが確認できた。また、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定での重量平均分子量(Mw)は89,600(ポリスチレン換算)であった。

なお、ポリ(エチレングリコール)ーポリ(スチレンー α -4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル変性アクリル酸)は下記式で表される。

[0184]

[化27]



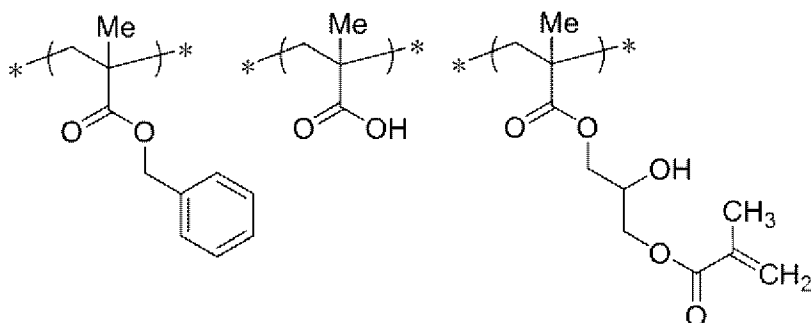
[0185] (合成例3)

重合性ポリマー（B2）〔ポリ（ベンジルメタクリレート-*c o*-グリシジルメタクリレート変性メタクリル酸）の合成：

[0186] ミツロフラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテル75gを加え、窒素雰囲気下、内温を85℃まで上昇させた。ここへ別途調整したベンジルメタクリレート54g、メタクリル酸27.6g、及び重合開始剤V-601（和光純薬製、商品名）4.5gをプロピレングリコールモノメチルエーテル75gに溶解させた溶液を2時間かけて、内温を84～86℃に保ちながらゆっくりと滴下した。滴下終了後、内温85℃で1時間反応させた後に、V-601を1.5g追添した。内温85℃で1時間反応させた後に、100℃で120分反応させ、内温を90℃に調整した。ここへ*p*-メトキシフェノール0.2g、次いでドデシルジメチルアミン1.5g、グリシジルメタクリレート19.2gを加え、90℃で6時間反応させた。得られた反応液を室温に冷却し、水を用いて再沈殿した。得られた合成物を、赤外分光光度計を用いて調べたところ、エポキシド基の特性吸収1250cm⁻¹及び950～800cm⁻¹の消失、並びにビニル基の特性吸収810cm⁻¹の存在を確認した。すなわち、ポリ（ベンジルメタクリレート-*c o*-グリシジルメタクリレート変性メタクリル酸）が合成されたことが確認できた。また、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定での重量平均分子量（Mw）は43,600（ポリスチレン換算）であった。

なお、重合性ポリマー（B2）〔ポリ（ベンジルメタクリレート-*c o*-グリシジルメタクリレート変性メタクリル酸）は下記式で表される。

[0187] [化28]



[0188] (実施例1)

〔染料ポリマーの水分散体の調製〕

例示化合物(Y-2-1) 0.25 g、ジルコニアビーズ(ニッカトー製、商品名YTZボール、直径0.1 μm) 10 g、オレイン酸ナトリウム 0.05 g、グリセリン 0.5 g、及び超純水 4.2 gを加え、遊星型微粒粉砕機(フリッチュ製Pulverisette 7)を用いて、回転数400 rpm (rotation per minute)で、10時間分散させた。得られた分散液から、ろ布を用いてジルコニアビーズを除き、染料ポリマー水分散体(1)を得た。

[0189] 〔インクジェットインクの調製〕

以下の成分を、20℃で混合し、15分間攪拌したのちに、メンブランフィルター(平均孔径0.8 μm)でろ過して、インクジェットインク(A1)を調製した。

染料ポリマー水分散体(1)	30 g
両親媒性UV硬化性樹脂(B1)	6 g
重合開始剤IRGACURE TPO (BASF社製、商品名)	2 g
エチレングリコール	6 g
界面活性剤BYK-349 (ビッケミー社製、商品名)	2 g
超純水	34 g

[0190] <工程(A):インクジェット印刷、工程(B):光照射>

調製したインクジェットインク(A1)を、インクカートリッジに充填し、LEDを搭載できるように改造したインクジェットプリンタ(セイコーエ

プソン（株）製カラリオPX-045A、商品名）を用いて、ピニング（着弾後0.02秒後に100mJ/cm²照射）を行う工程を含む方法で、基材としてのポリ塩化ビニルフィルム（IMAGIn JT 5829 R、M ACTAC社製）に印刷を行った。

[0191] <工程（C）：熱処理>

上記得られた印刷物を20℃で24時間乾燥後、ヒートプレス（アサヒ繊維機械株式会社製、商品名：卓上自動平プレス機AF-54TEN型）を用いて、温度120℃、圧力0.20N/cm²、時間60秒間の熱処理を行い、印刷物を得た。

[0192] （実施例2）

実施例1における基材を、ポリエステル布帛（ポリエステルトロピカル（帝人製）、色染社製、商品コードA02-01019）に変更した以外は実施例1と同様にして印刷物（着色布）を得た。

[0193] （実施例3）

実施例1における基材を、コットン布帛（綿ブロードシル付、色染社製、商品コードA02-01002）に変更した以外は実施例1と同様にして印刷物（着色布）を得た。

[0194] （実施例4）

実施例1における基材を、ポリエステル65%コットン35%混紡（混紡ポリエステル65/綿35ブロード、色染社製、商品コードA02-01030）に、変更した以外は実施例1と同様にして印刷物（着色布）を得た。

[0195] （実施例5）

実施例1の染料ポリマーの種類を例示化合物（Y-1-3）に変更した以外は、実施例1と同様にして印刷物を得た。

[0196] （実施例6）

実施例1の染料ポリマーの種類を（Y-2-2）に変更した以外は、実施例1と同様にして印刷物を得た。

[0197] （実施例7）

実施例 1 の染料ポリマーの種類を例示化合物 (B-2-2) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして印刷物を得た。

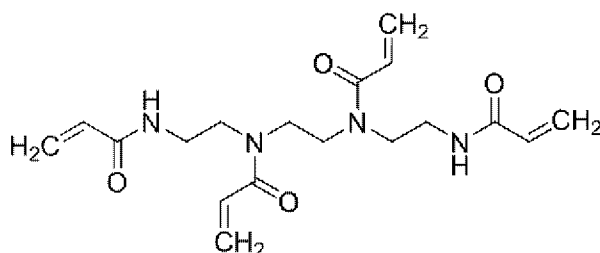
[0198] (実施例 8)

実施例 1 の両親媒性 UV 硬化性樹脂 (B 1) を、重合性ポリマー (B 2) に変更した以外は同様にして印刷物を得た。

[0199] (実施例 9)

実施例 1 の両親媒性 UV 硬化性樹脂 (B 1) を水溶性多官能モノマー FAM-402 (富士フィルム株式会社製、商品名) に変えた以外は同様にして印刷物を得た。

[0200] [化29]

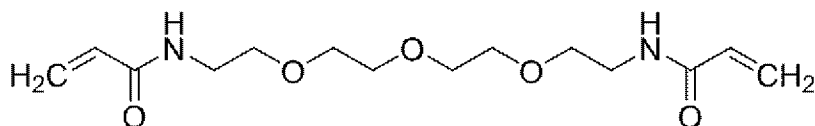


FAM-402

[0201] (実施例 10)

実施例 1 の両親媒性 UV 硬化性樹脂 (B 1) を水溶性 2 官能モノマー FAM-201 (富士フィルム株式会社製、商品名) に変えた以外は同様にして印刷物を得た。

[0202] [化30]



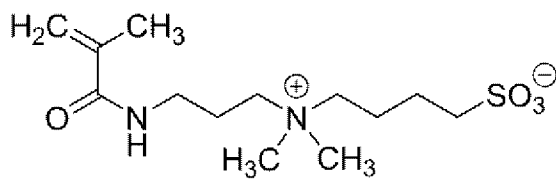
FAM-201

[0203] (実施例 11)

実施例 1 の両親媒性 UV 硬化性樹脂 (B 1) を水溶性単多官能モノマー FAM-101 (富士フィルム株式会社製、商品名) に変えた以外は同様にして印刷物を得た。

[0204]

[化31]



FAM-101

[0205] (実施例 1 2)

実施例 1 の染料ポリマー (Y-2-1) の分散時間を 10 時間から 30 分に変えた以外は同様にして、着色布を得た。得られた着色布には、僅かに印画画像欠陥が観測された。

[0206] (比較例 1)

20 g のポリ (エチレングリコール) - ポリ (スチレン-co-4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル変性アクリル酸) と、4 g の重合開始剤 IRGACURE TPO (BASF 社製、商品名) と、顔料固形分として 5 g の Sicotan Yellow L 1912 (エボニックデグザ社製) を添加し、水 20 g に加え、40℃ に加温して混合した。混合後、容器を氷冷しながら、ホモジナイザー S-250D (BRANSON 社製) を用い、周波数 19.9 kHz で 1 時間超音波混合した。超音波混合後、ここに、51 g の水を徐々に添加して、上記光重合開始剤及び上記顔料を内包した両親媒性ブロックポリマーの乳化物、すなわち光重合性ポリマーミセル液を調製した。調製した光重合性ポリマーミセル液を以下の成分と混合し、インクジェットインク (R1) を調製した。

[0207]	光重合性ポリマーミセル液	50 g
	プロピレングリコール	6 g
	1, 2-ヘキサジオール	3 g
	界面活性剤 BYK-349 (ビックケミー社製、商品名)	2 g
	トリプロパノールアミン	0.5 g
	超純水	38.5 g

[0208] 実施例 1 のインクジェットインク (A1) をインクジェットインク (R1

）に変更した以外は実施例１と同様にして、工程（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）を行い、印刷を行った。

[0209] 実施例及び比較例の印刷物を以下のようにして評価した。

・ピニング性：

A：凝集ムラがない、B：凝集ムラがある、C：ピニングできていない（ドットがにじむなど）

・発色性： 反射濃度を分光測色計 X r i t e 9 3 9（エックスライト社製、商品名）を用い、視野角 2°、測定範囲 4 mmΦ、A 光源の条件で測定した際の V i s u a l D e n s i t y（可視濃度）値として測定し、以下のようにして評価した。

A：反射濃度が 1.2 以上、B：反射濃度が 1.0 以上 1.2 未満、C：反射濃度が 1.0 未満

・耐摩擦性：日本工業規格（J I S） L 0 8 4 9：2 0 1 3、摩擦に対する染色堅ろう度試験方法（摩擦試験機 I I 形（学振形）法）

なお耐摩擦性の評価は級数で評価した。級数が高い方が耐摩擦性に優れていることを表す。

[0210] なお、下記表 1 に示す染料ポリマーの平均粒子径は、調製した各染料ポリマーの水分散体における平均粒子径の測定値を示す。

[0211] [表1]

実施例／ 比較例	染料ポリマー		ピニング性	発色性	耐摩擦性	
	種類	平均粒子径			乾燥	湿潤
実施例 1	(Y-2-1)	123nm	A	A	4	3-4
実施例 2	(Y-2-1)	123nm	A	A	4-5	3-4
実施例 3	(Y-2-1)	123nm	A	A	4-5	3-4
実施例 4	(Y-2-1)	123nm	A	A	4-5	3-4
実施例 5	(Y-1-3)	181nm	A	A	4	3-4
実施例 6	(Y-2-2)	106nm	A	A	4	3-4
実施例 7	(B-2-2)	245nm	A	A	4	3-4
実施例 8	(Y-2-1)	123nm	A	A	4	3-4
実施例 9	(Y-2-1)	123nm	A	A	4	3-4
実施例 10	(Y-2-1)	123nm	B	A	4	3-4
実施例 11	(Y-2-1)	123nm	B	A	4	3
実施例 12	(Y-2-1)	504nm	A	A	4	3-4
比較例 1	—	—	B	C	3-4	2

[0212] 上記の結果から明らかなように、本発明の実施例による印刷方法により、
 ピニング性、発色性、耐摩擦性に優れた印刷物を与えることが明らかである。

[0213] また印刷物が着色布である場合、着色布の評価を以下の方法で実施した。
 なお着色布の評価は以下により実施した級数である。級数が高い方が着色
 堅牢性に優れていることを表す。

・耐洗濯性：日本工業規格（J I S）L O 8 4 4：2 0 1 1、洗濯に対する
 染色堅ろう度試験方法（A－2号試験）

・耐汗性：J I S L O 8 4 8：2 0 0 4、汗に対する染色堅ろう度試験
 方法（酸性、及びアルカリ性）

・耐摩擦性：J I S L O 8 4 9：2 0 1 3、摩擦に対する染色堅ろう度
 試験方法（摩擦試験機 I I 形（学振形）法）

・耐ドライクリーニング性：J I S O 8 6 0：2 0 0 8、ドライクリー
 ニングに対する染色堅ろう度試験方法（A－2号試験）

[0214] [表2]

	耐洗濯性	耐汗性		耐摩擦性		耐ドライ クリーニング性
		酸性	アルカリ性	乾燥	湿潤	
実施例2	4	4－5	4－5	4－5	3－4	4
実施例3	4	4－5	4	4－5	3－4	4
実施例4	4－5	4－5	4－5	4－5	3－4	4

[0215] 上記結果から明らかなように、本発明の実施例による印刷方法により、優
 れた画像堅牢性を有する着色布を与えることがわかる。

産業上の利用可能性

[0216] 本発明によれば、ピンニング性、発色性、及び耐摩擦性に優れた、印刷方法
 、及び印刷物の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、
 ピニング性、発色性、及び耐摩擦性に優れた印刷物を提供することができる
 インクジェットインク、インクジェットインクを充填したインクカートリッ
 ジ、印刷物、及び着色布を提供することができる。

[0217] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2016年8月31日出願の日本特許出願（特願2016-170037）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記工程（A）及び（B）を含む印刷方法。
- 工程（A）：基材に、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマー（P）の水分散体、重合性化合物、及び重合開始剤を含むインクジェットインクをインクジェット法で付与する工程
- 工程（B）：光照射工程
- [請求項2] 更に、工程（C）熱処理工程を含む請求項1に記載の印刷方法。
- [請求項3] 前記基材が布帛である請求項1又は2に記載の印刷方法。
- [請求項4] 前記工程（C）の熱処理の温度が50℃以上250℃未満である請求項2に記載の印刷方法。
- [請求項5] 前記水分散体における前記染料ポリマー（P）が粒子状の染料ポリマーであり、前記粒子状の染料ポリマーの平均粒子径が、50～500nmである請求項1～4のいずれか1項に記載の印刷方法。
- [請求項6] 前記染料ポリマー（P）の重量平均分子量が3,000～200,000である請求項1～5のいずれか1項に記載の印刷方法。
- [請求項7] 前記重合性化合物の含有量が、前記インクジェットインク全量に対して、1～30質量％である請求項1～6のいずれか1項に記載の印刷方法。
- [請求項8] 下記工程（A）及び（B）を含む印刷物の製造方法。
- 工程（A）：布帛に、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマー（P）の水分散体、重合性化合物、及び重合開始剤を含むインクジェットインクをインクジェット法で付与する工程
- 工程（B）：光照射工程
- [請求項9] 更に、工程（C）熱処理工程を含む請求項8に記載の印刷物の製造方法。
- [請求項10] 染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマー（P）の水分散体、重合性化合物、及び重合開始剤を含むインクジェットインク。

- [請求項11] 捺染用である、請求項10に記載のインクジェットインク。
- [請求項12] 請求項10又は11に記載のインクジェットインクを充填したインクカートリッジ。
- [請求項13] 基材の少なくとも一部の表面に、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマーと、前記染料ポリマーとは異なるポリマーとを含む画像を有する印刷物。
- [請求項14] 布帛の少なくとも一部の表面に、染料に由来する構造を含む繰り返し単位を有する染料ポリマーと、前記染料ポリマーとは異なるポリマーとを含む画像を有する着色布。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41J2/175(2006.01)i, C09D11/328(2014.01)i, D06P5/00(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)

B41M5/00, B41J2/01, B41J2/175, C09D11/328, D06P5/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 A	JP 2002-20663 A (Upepo And Maji Kabushiki Kaisha), 23 January 2002 (23.01.2002), claims; paragraphs [0001], [0010], [0032], [0037], [0044] to [0048]; example 7 (Family: none)	13-14 1-12
X A	JP 2004-534106 A (Agfa-Gevaert NV), 11 November 2004 (11.11.2004), claims; paragraph [0001]; examples & US 2004/0147631 A1 paragraph [0001]; examples; claims & WO 2002/072721 A1 & DE 10111655 A1	13 1-12, 14

☒ 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
03 October 2017 (03.10.17)

Date of mailing of the international search report
17 October 2017 (17.10.17)

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/JP2017/030768

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2014/126167 A1 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 21 August 2014 (21.08.2014), paragraph [0001]; examples; claims & US 2016/0040013 A1 paragraph [0001]; examples; claims & EP 2957578 A1 & CN 105073801 A	13 1-12, 14
X A	JP 2011-74270 A (Fujifilm Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims; paragraphs [0001], [0201]; examples & US 2012/0021354 A1 paragraphs [0001], [0294], [0295]; examples; claims & WO 2010/143745 A1 & CN 102405261 A	13 1-12, 14
A	US 6447553 B1 (SIGMA TECHNOLOGIES INTERNATIONAL, INC.), 10 September 2002 (10.09.2002), & WO 2002/040598 A2	1-14
A	US 6162846 A (SCITEX DIGITAL PRINTING, INC.), 19 December 2000 (19.12.2000), (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41J2/175(2006.01)i, C09D11/328(2014.01)i, D06P5/00(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. B41M5/00, B41J2/01, B41J2/175, C09D11/328, D06P5/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 A	JP 2002-20663 A (ウペポ・アンド・マジ株式会社) 2002.01.23, 特許請求の範囲, [0001], [0010], [0032], [0037], [0044]-[0048], 実施例7 (ファミリーなし)	13-14 1-12
X A	JP 2004-534106 A (アグフアーゲヴェルト, ナームローゼ・フエンノートシヤツプ) 2004.11.11, 特許請求の範囲, [0001], 実施例 & US 2004/0147631 A1, [0001], 実施例, 特許請求の範囲 & WO 2002/072721 A1 & DE 10111655 A1	13 1-12, 14

☑ 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

「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

03.10.2017

国際調査報告の発送日

17.10.2017

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)

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

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 A	WO 2014/126167 A1 (和光純薬工業株式会社) 2014.08.21, [0001], 実施例, 請求の範囲 & US 2016/0040013 A1, [0001], 実施例, 特許請求 の範囲 & EP 2957578 A1 & CN 105073801 A	13 1-12, 14
X A	JP 2011-74270 A (富士フイルム株式会社) 2011.04.14, 特許請求の 範囲, [0001], [0201], 実施例 & US 2012/0021354 A1 [0001], [0294], [0295], 実施例, 請求の範囲 & WO 2010/143745 A1 & CN 102405261 A	13 1-12, 14
A	US 6447553 B1 (SIGMA TECHNOLOGIES INTERNATIONAL, INC.) 2002.09.10, & WO 2002/040598 A2	1-14
A	US 6162846 A (SCITEX DIGITAL PRINTING, INC.) 2000.12.19, (フ ァミリーなし)	1-14