(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年9月30日(30.09.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/193322 A1

(51) 国際特許分類:
B41J 2/01 (2006.01)　*B41M 5/00* (2006.01)
C09D 11/30 (2014.01)　*D06P 5/00* (2006.01)
C09D 11/54 (2014.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/010969

(22) 国際出願日：　2021年3月18日(18.03.2021)

(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 2020-054345　2020年3月25日(25.03.2020)　JP

(71) 出願人:京セラドキュメントソリューションズ株式会社 (**KYOCERA DOCUMENT SOLUTIONS INC.**) [JP/JP]; 〒5408585 大阪府大阪市中央区玉造１丁目２番２８号 Osaka (JP).

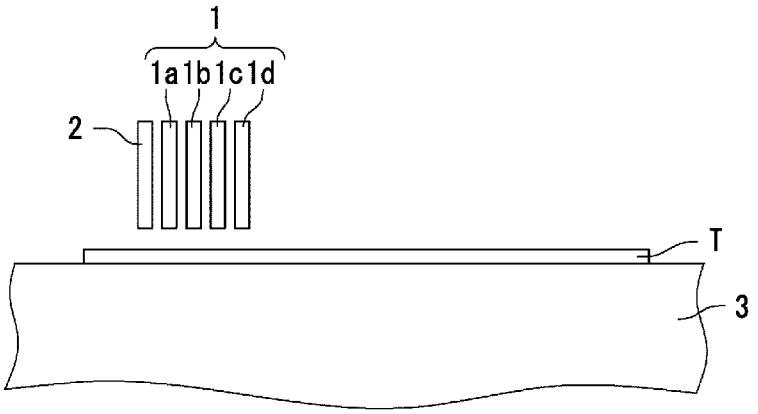
(72) 発明者: 日置　潤 (**HIOKI Jun**); 〒5408585 大阪府大阪市中央区玉造１丁目２番２８号 京セラドキュメントソリューションズ株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: ＴＲＹ国際特許業務法人 (**TRY INTERNATIONAL IP LAW FIRM**); 〒1020074 東京都千代田区九段南４丁目７番１０号 九段藤山ビル２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,

(54) **Title:** PRETREATMENT SOLUTION FOR INKJET TEXTILE PRINTING, INKJET, INKJET TEXTILE PRINTING METHOD, AND INKJET TEXTILE PRINTING DEVICE

(54) 発明の名称：インクジェット捺染用前処理液、インクセット、インクジェット捺染方法及びインクジェット捺染装置



(57) **Abstract:** Provided is a pretreatment solution which is for inkjet textile printing, and can form a printed product having excellent color development while suppressing the occurrence of bleeding and deterioration of tactile sensation. The pretreatment solution for inkjet textile printing is discharged from an inkjet nozzle, and contains a specific solvent and specific resin particles. The specific solvent includes water and a polyhydric alcohol. The specific resin particles include a cationic resin having a cationic group. The particle diameter of the specific resin particles is 30 nm to 150 nm.

(57) 要約：滲みの発生及び触感の低下を抑制しつつ、発色性に優れる捺染物を形成できるインクジェット捺染用前処理液を提供する。インクジェット捺染用前処理液は、インクジェットノズルで吐出するインクジェット捺染用前処理液であって、特定溶媒と、特定樹脂粒子とを含有する。前記特定溶媒は、水と、多価アルコールとを含む。前記特定樹脂粒子は、カチオン性基を有するカチオン性樹脂を含む。前記特定樹脂粒子の粒子径は、３０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下である。

WO 2021/193322 A1

［続葉有］

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

インクジェット捺染用前処理液、インクセット、インクジェット捺染方法及びインクジェット捺染装置

技術分野

[0001]　本発明は、インクジェット捺染用前処理液、インクセット、インクジェット捺染方法及びインクジェット捺染装置に関する。

背景技術

[0002]　インクジェット捺染方法においては、滲みの発生及び触感の低下を抑制しつつ、発色性に優れる捺染物を形成できることが要求されている。このような要求に対して、前処理液を用いたインクジェット捺染方法が提案されている（例えば、特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平８－５２８６８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　しかしながら、特許文献１に記載のインクジェット捺染方法によっても、滲みの発生及び触感の低下を抑制しつつ、発色性に優れる捺染物を形成することは困難である。

[0005]　本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、滲みの発生及び触感の低下を抑制しつつ、発色性に優れる捺染物を形成できるインクジェット捺染用前処理液、インクセット、インクジェット捺染方法及びインクジェット捺染装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006]　本発明に係るインクジェット捺染用前処理液は、インクジェットノズルで

吐出するインクジェット捺染用前処理液であって、特定溶媒と、特定樹脂粒子とを含有する。前記特定溶媒は、水と、多価アルコールとを含む。前記特定樹脂粒子は、カチオン性基を有するカチオン性樹脂を含む。前記特定樹脂粒子の粒子径は、３０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下である。

[0007] 本発明に係るインクセットは、インクジェット捺染用インクと、上述のインクジェット捺染用前処理液とを備える。前記インクジェット捺染用インクは、顔料と、バインダー樹脂粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを含有する。

[0008] 本発明に係るインクジェット捺染方法は、上述のインクセットを用いて捺染対象の画像形成領域に画像を形成するインクジェット捺染方法であって、前記画像形成領域に前記インクジェット捺染用前処理液をインクジェット吐出する前処理工程と、前記画像形成領域に前記インクジェット捺染用インクをインクジェット吐出する画像形成工程とを備える。

[0009] 本発明に係るインクジェット捺染装置は、上述のインクセットを用いて捺染対象の画像形成領域に画像を形成するインクジェット捺染装置であって、前記画像形成領域に前記インクジェット捺染用前処理液をインクジェット吐出する前処理部と、前記画像形成領域に前記インクジェット捺染用インクをインクジェット吐出する画像形成部とを備える。

発明の効果

[0010] 本発明に係るインクジェット捺染用前処理液、インクセット、インクジェット捺染方法及びインクジェット捺染装置によれば、滲みの発生及び触感の低下を抑制しつつ、発色性に優れる捺染物を形成できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]インクジェット捺染装置の一例を示す側面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下において、粒子径の測定値は、何ら規定していなければ、動的光散乱式粒径分布測定装置（シスメックス株式会社製「ゼータサイザーナノＺＳ」）を用いて、キュムラント法により測定されたキュムラント平均粒子径である。体積中位径（D_{50}）の

測定値は、何ら規定していなければ、動的光散乱式粒径分布測定装置（シスメックス株式会社製「ゼータサイザーナノＺＳ」）を用いて測定された値である。

[0013] 本明細書では、アクリル及びメタクリルを包括的に「（メタ）アクリル」と総称する場合がある。本明細書に記載の各成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0014] ＜第１実施形態：インクジェット捺染用前処理液＞

以下、本発明の第１実施形態に係るインクジェット捺染用前処理液（以下、単に前処理液と記載することがある）を説明する。本発明の前処理液は、インクジェットノズルで吐出する前処理液であって、特定溶媒と、特定樹脂粒子とを含有する。特定溶媒は、水と、多価アルコールとを含む。特定樹脂粒子は、カチオン性基を有するカチオン性樹脂を含む。特定樹脂粒子の粒子径は、３０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下である。

[0015] 本発明の前処理液は、上述の構成を備えることにより、滲みの発生及び触感の低下を抑制しつつ、発色性に優れる捺染物を形成できる。その理由は以下の通りであると推察される。本発明の前処理液は、カチオン性樹脂を含む特定樹脂粒子を含有する。ここで、インクジェット捺染に用いる一般的なインクは、アニオン性を有するインク成分（例えば、アニオン性を有する顔料及びアニオン性を有するバインダー樹脂粒子）を含有する。そのため、本発明の前処理液で前処理された捺染対象にインクを吐出すると、前処理液が含有する特定樹脂粒子と、アニオン性を有するインク成分とが捺染対象の表面で凝集する。凝集した特定樹脂粒子及びアニオン性を有するインク成分は、捺染対象の表面に強固に固着する。その結果、本発明の前処理液は、インク成分が捺染対象の内部に浸透することによる発色性及び触感の低下と、インク成分（特に、顔料）が捺染対象の内部を拡散することによる滲みの発生とを抑制する。また、本発明の前処理液は、水及び多価アルコールを含む特定溶媒を含有する。特定溶媒は、カチオン性樹脂との親和性が適度に低い。そのため、本発明の前処理液において、カチオン性樹脂は、特定溶媒には溶解

せず、特定溶媒に分散した樹脂粒子の状態（エマルション状態）で安定的に存在する。更に、特定樹脂粒子は、粒子径が比較的大きい。そのため、本発明の前処理液は、捺染対象を前処理した際に、捺染対象の内部に浸透せず、特定樹脂粒子が捺染対象の表面に留まり易い。捺染対象の表面に留まった特定樹脂粒子は、捺染対象の表面でインク成分と凝集する。以上から、本発明の前処理液は、滲みの発生及び触感の低下を抑制しつつ、発色性に優れる捺染物を形成できる。

[0016] ［特定溶媒］

特定溶媒は、水及び多価アルコールを含む。特定溶媒は、多価アルコール以外の他の水溶性有機溶媒を更に含んでもよいが、水及び多価アルコールのみを含むことが好ましい。

[0017] 特定溶媒のＳＰ値としては、３０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上４５（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下が好ましく、３５（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上４０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下がより好ましい。特定溶媒のＳＰ値を３０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上４５（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下とすることで、特定溶媒及びカチオン性樹脂の親和性が適度に低下する傾向がある。その結果、本発明の前処理液のエマルションとしての安定性を向上できる。

[0018] なお、特定溶媒のＳＰ値は、下記数式で求められる水のＳＰ値と多価アルコールのＳＰ値との加重平均値である。

特定溶媒のＳＰ値＝（水の質量×水のＳＰ値＋多価アルコールの質量×多価アルコールのＳＰ値）／特定溶媒の質量

[0019] （水）

本発明の前処理液において、水の含有割合としては、２０．０質量％以上７０．０質量％以下が好ましく、４５．０質量％以上６０．０質量％以下がより好ましい。特定溶媒及びカチオン性樹脂の親和性が適度に低下する傾向がある。その結果、本発明の前処理液のエマルションとしての安定性を向上できる。

[0020] （多価アルコール）

多価アルコールとは、複数のヒドロキシ基で置換されたアルカンを示す。上述のアルカンとしては、例えば、炭素原子数２以上１０以下の直鎖状アルカン及び炭素原子数２以上１０以下の分岐状アルカンが挙げられる。多価アルコールの有するヒドロキシ基の個数としては、２個以上５個以下が好ましく、２個以上３個以下がより好ましい。多価アルコールの炭素原子数としては、２以上５以下が好ましく、２以上３以下がより好ましい。

[0021] 多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－１，４－ブタンジオール、テトラヒドロキシブタン、グリセリン、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールが挙げられる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール又はグリセリンが好ましい。

[0022] 本発明の前処理液における多価アルコールの含有割合としては、２０．０質量％以上７５．０質量％以下が好ましく、３０．０質量％以上６０．０質量％以下がより好ましく、３５．０質量％以上４５．０質量％以下が更に好ましい。多価アルコールの含有割合を２０．０質量％以上７５．０質量％以下とすることで、特定溶媒及びカチオン性樹脂の親和性が適度に低下する傾向がある。その結果、本発明の前処理液のエマルションとしての安定性を向上できる。

[0023] ［特定樹脂粒子］

特定樹脂粒子は、カチオン性基を有するカチオン性樹脂を含む。特定樹脂粒子は、特定溶媒に分散してエマルションを形成する。そのため、本発明の前処理液は、通常、外観が不透明である。

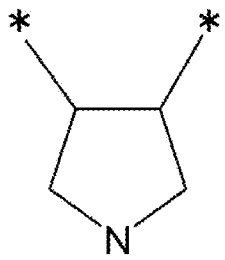
[0024] 特定樹脂粒子の粒子径としては、３０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下であり、４５ｎｍ以上８０ｎｍ以下が好ましい。特定樹脂粒子の粒子径を３０ｎｍ以上とすることで、特定樹脂粒子が捺染対象の表面に更に留まり易くなる。捺染対象の表面に留まった特定樹脂粒子は、捺染対象の表面でインク成分と凝集

する。その結果、本発明の前処理液は、滲みの発生及び触感の低下を更に効果的に抑制しつつ、発色性に更に優れる捺染物を形成できる。特定樹脂粒子の粒子径を１５０ｎｍ以下とすることで、本発明の前処理液の吐出性を向上できる。

[0025] カチオン性基の価数としては、例えば、１又は２である。カチオン性基としては、例えば、アミノ基（例えば、一級アミノ基、二級アミノ基及び三級アミノ基）及び四級アンモニウム基が挙げられる。なお、三級アミノ基は、芳香族複素環（例えば、ピリジン環）を形成していてもよい。二級アミノ基は、複素環式アミン基（例えば、ピペリジン環及びピロリジン環）を形成していてもよい。カチオン性基としては、アミノ基又は四級アンモニウム基が好ましく、トリメチルアンモニウム基、ジメチルアミノ基、ピリジル基、下記化学式（Ａ）で表される基、及び－ＮＨ$_2$が挙げられる。下記化学式において、＊は、それ

ぞれ、結合手を示す。なお、カチオン性基は、酸（例えば、塩酸及び酢酸）又はハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子）と共に塩を形成していてもよい。

[0026] [化1]



(A)

[0027] （カチオン性樹脂）

カチオン性樹脂は、カチオン性基含有不飽和モノマーに由来する特定繰り返し単位（以下、繰り返し単位（１）と記載することがある）を含むことが好ましい。カチオン性樹脂は、繰り返し単位として、繰り返し単位（１）のみを有してもよいが、繰り返し単位（１）と、カチオン性基を有しない不飽和モノマーに由来する繰り返し単位（２）とを含むことが好ましい。このよ

うに、カチオン性樹脂が繰り返し単位（２）を含むことで、特定溶媒及びカチオン性樹脂の親和性が適度に低下する傾向がある。その結果、本発明の前処理液のエマルションとしての安定性を向上できる。

[0028] カチオン性基含有不飽和モノマーは、例えば、カチオン性基と、重合性基（例えば、ビニル基、アリル基及び（メタ）アクリロイル基）とを有する。カチオン性基含有不飽和モノマーにおけるカチオン性基の個数としては、１個が好ましい。カチオン性基含有不飽和モノマーにおける重合性基の個数としては、１個又は２個が好ましい。具体的なカチオン性基含有不飽和モノマーとしては、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル四級塩、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩酸塩、ビニルピリジン（特に、ｐ－ビニルピリジン）、ジアリルアミン塩酸塩又はアリルアミン塩酸塩が好ましい。

[0029] カチオン性樹脂における繰り返し単位（１）の含有割合としては、１０．０質量％以上８０．０質量％以下が好ましく、３０．０質量％以上７０．０質量％以下がより好ましく、５０．０質量％以上７０．０質量％以下が更に好ましい。繰り返し単位（１）の含有割合を１０．０質量％以上とすることで、カチオン性樹脂に十分なカチオン性を付与することができる。繰り返し単位（１）の含有割合を８０．０質量％以下とすることで、特定溶媒及びカチオン性樹脂の親和性が適度に低下する傾向がある。その結果、本発明の前処理液のエマルションとしての安定性を向上できる。

[0030] カチオン性基を有しない不飽和モノマーとしては、例えば、ビニル化合物、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル及びエチレン性不飽和カルボン酸が挙げられる。ビニル化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン及びスチレンが挙げられる。（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル及び（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシルが挙げ

られる。（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸シクロペンチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル及び（メタ）アクリル酸シクロオクチルが挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、及びフタル酸が挙げられる。なお、エチレン性不飽和カルボン酸は、無水物であってもよい。

[0031] カチオン性基を有しない不飽和モノマーとしては、スチレン、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル又はマレイン酸が好ましい。

[0032] カチオン性樹脂において、繰り返し単位（２）の含有割合としては、２０．０質量％以上９０．０質量％以下が好ましく、３０．０質量％以上７０．０質量％以下がより好ましく、３０．０質量％以上５０．０質量％以下が更に好ましい。繰り返し単位（２）の含有割合を２０．０質量％以上９０．０質量％以下とすることで、特定溶媒及びカチオン性樹脂の親和性が適度に低下する傾向がある。その結果、本発明の前処理液のエマルションとしての安定性を向上できる。

[0033] カチオン性樹脂としては、アクリル酸ブチルとジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル四級塩との共重合体、アクリル酸ブチルとジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩酸塩との共重合体、スチレンとｐ－ビニルピリジンとの共重合体、メタクリル酸シクロヘキシルとジアリルアミン塩酸塩との共重合体、又はスチレンとマレイン酸とアリルアミン塩酸塩との共重合体が好ましい。

[0034] カチオン性樹脂のＳＰ値としては、１０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上２０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下が好ましく、１５（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上２０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下がより好ましい。カチオン性樹脂のＳＰ値を１０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上２０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下とすることで、特定溶媒及びカチオン性樹脂の親和性が適度に低下する傾向がある。その結果、本発明の前処理液のエマルションとしての安定性を向上できる。

[0035] 特定溶媒のＳＰ値と、カチオン性樹脂のＳＰ値との差としては、１５（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上２５（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下が好ましく、１８（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上２２（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下がより好ましい。上述の差を１５（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上２５（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下とすることで、特定溶媒及びカチオン性樹脂の親和性が適度に低下する。その結果、本発明の前処理液のエマルションとしての安定性を向上できる。

[0036] 本発明の前処理液における特定樹脂粒子の含有割合としては、１．０質量％以上５．０質量％以下が好ましく、２．０質量％以上３．０質量％以下がより好ましい。特定樹脂粒子の含有割合を１．０質量％以上とすることで、滲みの発生及び触感の低下を更に効果的に抑制しつつ、発色性に更に優れる捺染物を形成できる。特定樹脂粒子の含有割合を５．０質量％以下とすることで、本発明の前処理液の吐出性を向上できる。

[0037] （他の成分）

本発明の前処理液は、必要に応じて、公知の添加剤（より具体的には、例えば、界面活性剤、溶解安定剤、乾燥防止剤、酸化防止剤、粘度調整剤、ｐＨ調整剤及び防カビ剤）を更に含有してもよい。本発明の前処理液は、界面活性剤を更に含有することが好ましい。

[0038] 界面活性剤は、捺染対象に対する本発明の前処理液の浸透性（濡れ性）を向上させる。界面活性剤としては、例えば、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤が挙げられる。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤が好ましい。

[0039] 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ドデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、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ソルビタンモノオレエートエーテル、モノデカノイルショ糖、及びアセチレングリコールのエチレンオキシド付加物が挙げられる。本発明の前処理液において、ノニオン界面活性剤としては、アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物が好ましい。

[0040] 本発明の前処理液が界面活性剤を含有する場合、本発明の前処理液におけ

る界面活性剤の含有割合としては、０．１質量％以上５．０質量％以下が好ましく、０．３質量％以上１．０質量％以下がより好ましい。

[0041] ［前処理液の製造方法］

本発明の前処理液は、例えば、特定樹脂粒子を含有する樹脂粒子分散液と、水と、多価アルコールと、必要に応じて添加される添加剤とを混合することで調製できる。樹脂粒子分散液は、例えば、特定樹脂粒子と、水と、界面活性剤とを含有する。樹脂粒子分散液は、例えばカチオン性樹脂の原料となるモノマー（例えば、カチオン性基含有不飽和モノマー及びカチオン性基を有しない不飽和モノマー）と、界面活性剤（例えば、カチオン界面活性剤）と、水と、重合開始剤（例えば、過硫酸カリウム）とを反応（乳化重合）させることにより調製できる。

[0042] ＜インクセット＞

次に、本発明の第２実施形態に係るインクセットについて説明する。本発明のインクセットは、インクジェット捺染用インク（以下、インクと記載することがある）と、第１実施形態に記載の前処理液とを備える。

[0043] ［インク］

インクは、顔料と、バインダー樹脂粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを含有する。顔料は、アニオン性を有することが好ましい。バインダー樹脂粒子は、アニオン性を有することが好ましい。

[0044] （顔料）

顔料は、例えば、溶媒に分散して存在する。インクの色濃度、色相、又は安定性を向上させる観点から、顔料のD_{50}としては、３０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下が好ましく、７０ｎｍ以上１６０ｎｍ以下がより好ましい。

[0045] 顔料としては、例えば、黄色顔料、橙色顔料、赤色顔料、青色顔料、紫色顔料、及び黒色顔料が挙げられる。黄色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー（７４、９３、９５、１０９、１１０、１２０、１２８、１３８、１３９、１５１、１５４、１５５、１７３、１８０、１８５、及び１９３）が挙げられる。橙色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントオ

レンジ（３４、３６、４３、６１、６３、及び７１）が挙げられる。赤色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド（１２２及び２０２）が挙げられる。青色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー（１５、より具体的には１５：３）が挙げられる。紫色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット（１９、２３、及び３３）が挙げられる。黒色顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック（７）が挙げられる。

[0046] インクにおける顔料の含有割合としては、１．０質量％以上１２．０質量％以下が好ましく、２．０質量％以上６．０質量％以下がより好ましい。顔料の含有割合を１．０質量％以上とすることで、本発明のインクセットにより形成される捺染物の画像濃度を向上できる。また、顔料の含有割合を１２．０質量％以下とすることで、インクの流動性を向上できる。

[0047] （バインダー樹脂粒子）

バインダー樹脂粒子は、バインダー樹脂を含む。バインダー樹脂粒子におけるバインダー樹脂の含有割合としては、８０質量％以上が好ましく、９５質量％以上がより好ましく、１００質量％が更に好ましい。

[0048] バインダー樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂及びこれらの樹脂の単量体を含む共重合体（例えば、スチレン－（メタ）アクリル樹脂）が挙げられる。バインダー樹脂としては、ウレタン樹脂が好ましい。

[0049] インクにおけるバインダー樹脂粒子の含有割合としては、１．０質量％以上１５．０質量％以下が好ましく、３．０質量％以上１０．０質量％以下がより好ましい。バインダー樹脂粒子の含有割合を１．０質量％以上とすることで、形成される捺染物の摩擦堅ろう度を向上できる。バインダー樹脂粒子の含有割合を１５．０質量％以下とすることで、インクの吐出安定性を確保できる。

[0050] （水）

インクにおける水の含有割合としては、３０．０質量％以上８０．０質量％以下が好ましく、４０．０質量％以上６０．０質量％以下が好ましい。

[0051] （水溶性有機溶媒）

水溶性有機溶媒としては、例えば、グリコール化合物、多価アルコールのエーテル化合物、ラクタム化合物、含窒素化合物、アセテート化合物、チオジグリコール、グリセリン及びジメチルスルホキシドが挙げられる。

[0052] グリコール化合物としては、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、トリエチレングリコール及びテトラエチレングリコールが挙げられる。

[0053] 多価アルコールのエーテル化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、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、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ジエチルエーテル、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エチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。

[0054] ラクタム化合物としては、例えば、２－ピロリドン及びＮ－メチル－２－ピロリドンが挙げられる。

[0055] 含窒素化合物としては、例えば、１，３－ジメチルイミダゾリジノン、ホルムアミド及びジメチルホルムアミドが挙げられる。

[0056] アセテート化合物としては、例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが挙げられる。

[0057] 水溶性有機溶媒としては、グリコール化合物が好ましく、プロピレングリコールがより好ましい。

[0058] インクにおける水溶性有機溶媒の含有割合としては、１５．０質量％以上６０．０質量％以下が好ましく、２５．０質量％以上５０．０質量％以下がより好ましい。

[0059] （他の成分）

インクは、必要に応じて、公知の添加剤（より具体的には、例えば、界面活性剤、溶解安定剤、乾燥防止剤、酸化防止剤、粘度調整剤、ｐＨ調整剤及び防カビ剤）を更に含有してもよい。インクは、界面活性剤を更に含有することが好ましい。

[0060] 界面活性剤は、インクに含まれる各成分の相溶性及び分散安定性を向上させる。また、界面活性剤は、捺染対象に対するインクの浸透性（濡れ性）を向上させる。界面活性剤としては、例えば、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤が挙げられる。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤が好ましい。ノニオン界面活性剤としては、例えば、上述の前処理液において例示したノニオン界面活性剤と同様の化合物が挙げられる。インクにおいて、ノニオン界面活性剤としては、アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物が好ましい。

[0061] インクが界面活性剤を含有する場合、インクにおける界面活性剤の含有割合としては、０．０５質量％以上５．０質量％以下が好ましく、０．２質量％以上１．０質量％以下がより好ましい。

[0062] ［インクの調製方法］

インクは、例えば、顔料分散液と、バインダー樹脂粒子分散液と、水と、水溶性有機溶媒と、必要に応じて配合される他の成分（例えば、界面活性剤）とを攪拌機により均一に混合することにより調製できる。顔料分散液は、例えば、顔料と、水とを含有する。バインダー樹脂粒子分散液は、例えば、バインダー樹脂粒子と、水とを含有する。インクの調製では、各成分を均一に混合した後、フィルターろ過処理又は遠心分離処理により異物及び粗大粒子を除去してもよい。

[0063] ＜第３実施形態：インクジェット捺染方法＞

次に、本発明の第３実施形態に係るインクジェット捺染方法を説明する。本発明のインクジェット捺染方法は、第２実施形態に係るインクセットを用いて捺染対象の画像形成領域に画像を形成するインクジェット捺染方法であって、画像形成領域に前処理液をインクジェット吐出する前処理工程と、画

像形成領域にインクをインクジェット吐出する画像形成工程とを備える。本発明のインクジェット捺染方法は、画像形成工程後、捺染対象を加熱する加熱工程を更に備えることが好ましい。本発明のインクジェット捺染方法は、第２実施形態に係るインクセットを用いるため、滲みの発生及び触感の低下を抑制しつつ、発色性に優れる捺染物を形成できる。

[0064] 使用する捺染対象としては、特に限定されないが、例えば、木綿生地、絹生地、麻生地、アセテート生地、レーヨン生地、ナイロン生地、ポリウレタン生地、及びポリエステル生地が挙げられる。捺染対象としては、木綿生地が好ましい。

[0065] ［前処理工程］

本工程では、画像形成領域に前処理液をインクジェット吐出する。本工程では、画像形成領域の中でも、インクが吐出される領域のみに前処理液を塗布することが好ましい。これにより、前処理液の使用量を低減できる。本工程に用いるヘッドとしては、特に限定されないが、例えば、ピエゾ方式ヘッド及びサーマルインクジェット方式ヘッドが挙げられる。

[0066] 本工程において、前処理液の吐出量としては、例えば、５ｇ／m^2以上４０ｇ／m^2以下である。

[0067] ［画像形成工程］

本工程では、画像形成領域にインクをインクジェット吐出し、所望の画像を形成する。本工程に用いるヘッドとしては、特に限定されないが、例えば、ピエゾ方式ヘッド及びサーマルインクジェット方式ヘッドが挙げられる。

[0068] 本工程において、インクの吐出量としては、例えば、５ｇ／m^2以上４０ｇ／m^2以下である。

[0069] ［加熱工程］

本工程では、画像形成工程後、捺染対象を加熱する。これにより、前処理液及びインクに含まれる揮発成分を除去し、捺染対象への画像の固定を促進する。加熱条件としては、例えば、温度を１２０℃以上１８０℃以下、時間を１分以上１０分以下とすることができる。

[0070] ＜第４実施形態：インクジェット捺染装置＞

次に、本発明の第４実施形態に係るインクジェット捺染装置を説明する。本発明のインクジェット捺染装置は、第２実施形態に係るインクセットを用いて捺染対象の画像形成領域に画像を形成するインクジェット捺染装置であって、画像形成領域に前処理液をインクジェット吐出する前処理部と、画像形成領域にインクをインクジェット吐出する画像形成部とを備える。本発明のインクジェット捺染装置は、第２実施形態に係るインクセットを用いるため、滲みの発生及び触感の低下を抑制しつつ、発色性に優れる捺染物を形成できる。

[0071] 前処理部は、画像形成領域の中でも、画像形成部によってインクが吐出される領域のみに前処理液を塗布することが好ましい。これにより、前処理液の使用量を低減できる。

[0072] 前処理部及び画像形成部としては、特に限定されないが、例えば、ピエゾ方式ヘッド及びサーマルインクジェット方式ヘッドが挙げられる。

[0073] 以下、図面を参照して本発明のインクジェット捺染装置の詳細について説明する。なお、参照する図面は、理解しやすくするために、それぞれの構成要素を主体に模式的に示しており、図示された各構成要素の大きさ、個数等は、図面作成の都合上から実際とは異なる場合がある。

[0074] 図１は、本発明のインクジェット捺染装置の一例であるインクジェット捺染装置の要部を示す側面図である。図１に示すインクジェット捺染装置は、インクを吐出する画像形成部１と、前処理液を吐出する前処理部２と、載置台３とを備える。載置台３には、捺染対象Ｔが載置されている。画像形成部１は、第１画像形成部１ａ、第２画像形成部１ｂ、第３画像形成部１ｃ、及び第４画像形成部１ｄを有する。第１画像形成部１ａ、第２画像形成部１ｂ、第３画像形成部１ｃ、及び第４画像形成部１ｄは、それぞれ、異なる色のインク（例えば、シアンインク、マゼンタインク、イエローインク及び黒色インク）を吐出する。画像形成部１及び前処理部２は、載置台３の上方において、捺染対象Ｔにインク及び前処理液を吐出可能なように配設されている

。

[0075] 載置台３は、特定方向（例えば、図１の左方向又は右方向）に水平移動することにより、捺染対象Ｔを搬送する。画像形成部１及び前処理部２は、捺染対象Ｔの搬送方向と直行する方向に水平移動する。これにより、画像形成部１及び前処理部２は、それぞれ、捺染対象Ｔの任意の位置にインク及び前処理液を吐出する。このように、図１のインクジェット捺染装置は、いわゆるフラットベッド式インクジェット捺染装置である。

[0076] 以上、本発明のインクジェット捺染装置の一例について図面に基づいて説明した。しかし、本発明のインクジェット捺染装置は、図１のインクジェット捺染装置に限定されない。例えば、本発明のインクジェット捺染装置が備える記録ヘッドの個数は、１～３個又は５個以上でもよい。また、本発明のインクジェット捺染装置は、フラットベッド式ではないインクジェット捺染装置であってもよい。更に、本発明のインクジェット捺染装置は、２個以上の前処理部を備えてもよい。

実施例

[0077] 以下、本発明の実施例を説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されない。

[0078] 本実施例において、ＳＰ値は、ＳＰ値算出及び推定ソフトである「Ｈａｎｓｅｎ Ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ Ｐａｒａｍｅｔｅｒ ｉｎ Ｐｒａｃｔｉｃｅ（ＨＳＰｉＰ）Ｖｅｒ．５．２．０６」（開発者：Ｐｒｏｆ． Ｓｔｅｖｅｎ Ａｂｂｏｔｔ達）にて計算した値を示す。

[0079] ［前処理液の調製］

以下の方法により、前処理液（Ｔ－１）～（Ｔ－９）及び（ｔ－１）～（ｔ－３）を調製した。

[0080] （樹脂粒子分散液Ａの調製）

温度計及び攪拌羽を備えた容量１Ｌの３つ口フラスコを反応容器として用いた。反応容器に、イオン交換水７９０．０ｇ及びカチオン界面活性剤（花王株式会社製「コータミン（登録商標）２４Ｐ」、ラウリルトリメチルアン

モニウムクロライド）２９．０ｇを投入した。次いで、ウォーターバスを用いて、反応容器内の温度を８０℃まで昇温させた後、この温度を保持した。別途、アクリル酸ブチル８９．４ｇ、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル四級塩４９．５ｇを含む混合液Ａと、過硫酸カリウム０．５ｇ及びイオン交換水３０．０ｇを含む混合液Ｂとをそれぞれ調製した。次いで、混合液Ａ及びＢを、５時間かけて反応容器にそれぞれ滴下した。次いで、反応容器の内温を８０℃で２時間保持することにより、内容物を重合させた。これにより、樹脂粒子分散液Ａを得た。樹脂粒子分散液Ａは、四級アンモニウム基を有するカチオン性樹脂を含む樹脂粒子を含有していた。

[0081] 以下の点を変更した以外は、樹脂粒子分散液Ａの調製と同様の方法により、樹脂粒子分散液Ｂ～Ｇを調製した。

[0082] （樹脂粒子分散液Ｂの調製）

樹脂粒子分散液Ｂの調製では、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル四級塩４９．５ｇをジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩酸塩４９．６ｇに変更した。樹脂粒子分散液Ｂは、三級アミノ基を有するカチオン性樹脂を含む樹脂粒子を含有していた。

[0083] （樹脂粒子分散液Ｃの調製）

樹脂粒子分散液Ｃの調製では、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル四級塩を同量のｐ－ビニルピリジンに変更し、アクリル酸ブチルを同量のスチレンに変更した。樹脂粒子分散液Ｃは、三級アミノ基を有するカチオン性樹脂を含む樹脂粒子を含有していた。

[0084] （樹脂粒子分散液Ｄの調製）

樹脂粒子分散液Ｄの調製では、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル四級塩４９．５ｇをｐ－ビニルピリジン９８．５ｇに変更し、アクリル酸ブチル８９．４ｇをスチレン４５．５ｇに変更した。樹脂粒子分散液Ｄは、三級アミノ基を有するカチオン性樹脂を含む樹脂粒子を含有していた。

[0085] （樹脂粒子分散液Ｅの調製）

樹脂粒子分散液Ｅの調製では、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル四級塩４９．５ｇをＮ－イソプロピルアクリルアミド４４．５ｇに変更した。樹脂粒子分散液Ｅは、アミド基を有する樹脂を含む樹脂粒子を含有していた。

[0086] （樹脂粒子分散液Ｆの調製）

樹脂粒子分散液Ｆの調製では、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル四級塩４９．５ｇをジアリルアミン塩酸塩４０．０ｇに変更し、アクリル酸ブチル８９．４ｇをメタクリル酸シクロヘキシル７５．０ｇに変更した。樹脂粒子分散液Ｆは、二級アミノ基を有するカチオン性樹脂を含む樹脂粒子を含有していた。

[0087] （樹脂粒子分散液Ｇの調製）

樹脂粒子分散液Ｇの調製では、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩化メチル四級塩４９．５ｇをアリルアミン塩酸塩１５．０ｇに変更し、アクリル酸ブチル８９．４ｇをスチレン４０．０ｇ及びマレイン酸４０．０ｇに変更した。樹脂粒子分散液Ｇは、一級アミノ基を有するカチオン性樹脂を含む樹脂粒子を含有していた。

[0088] 以下の方法により、樹脂粒子分散液Ａ～Ｇに含有される樹脂粒子の粒子径をそれぞれ測定した。まず、測定対象となる樹脂粒子分散液をイオン交換水で１０００倍に希釈することで測定試料を調製した。次に、動的光散乱式粒径分布測定装置（シスメックス株式会社製「ゼータサイザーナノＺＳ」）を用いて、キュムラント法により粒子径（キュムラント平均粒子径）を測定した。測定は、「ＩＳＯ（国際標準化機構）１３３２１：１９９６」に準じて行った。測定結果を下記表１に示す。

[0089] 上述のＨＳＰｉＰを用いて、樹脂粒子分散液Ａ～Ｇに含有されるカチオン性樹脂のＳＰ値をそれぞれ算出した。算出結果を下記表１に示す。

[0090]

[表1]

樹脂粒子分散液	樹脂			固形分濃度
	官能基	粒子径[nm]	SP 値	[wt%]
A	四級ｱﾝﾓﾆｳﾑ基	50	19	14
B	三級ｱﾐﾉ基	60	18	14
C	三級ｱﾐﾉ基	70	20	14
D	三級ｱﾐﾉ基	20	21	14
E	ｱﾐﾄﾞ基	50	20	14
F	二級ｱﾐﾉ基	40	19	12
G	一級ｱﾐﾉ基	80	20	10

[0091] 樹脂粒子分散液Ａ～Ｄ及びＦ～Ｇが含有する樹脂粒子は、カチオン性基を有するカチオン性樹脂を含んでいた。つまり、樹脂粒子分散液Ａ～Ｄ及びＦ～Ｇは、特定樹脂粒子を含有していた。

[0092] （前処理液（Ｔ－１）の調製）

上述の樹脂粒子分散液Ａを２０．０ｇと、イオン交換水４０．０ｇと、水溶性有機溶媒としてのプロピレングリコール３９．５ｇと、ノニオン界面活性剤（日信化学株式会社製「サーフィノール（登録商標）４４０」、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物）０．５ｇとを混合することにより、前処理液（Ｔ－１）を得た。前処理液（Ｔ－１）において、溶媒（イオン交換水及びプロピレングリコール）のＳＰ値をＨＳＰｉＰにより算出したところ、３９（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$であった。

[0093] （前処理液（Ｔ－２）～（Ｔ－８）及び（ｔ－１）～（ｔ－３）の調製）

樹脂粒子分散液、イオン交換水及び水溶性有機溶媒の種類及び添加量を下記表２に示す通りに変更した以外は、前処理液（Ｔ－１）の調製と同様の方法により、前処理液（Ｔ－２）～（Ｔ－８）及び（ｔ－１）～（ｔ－３）を調製した。また、前処理液（Ｔ－２）～（Ｔ－８）及び（ｔ－１）～（ｔ－３）の溶媒のＳＰ値を、ＨＳＰｉＰにより算出した。算出結果を下記表２に示す。

[0094] 調製した前処理液（Ｔ－１）～（Ｔ－８）及び（ｔ－１）～（ｔ－３）の

外観を観察した。前処理液（Ｔ－１）～（Ｔ－８）及び（ｔ－３）は、不透明の溶液であった。そのため、前処理液（Ｔ－１）～（Ｔ－８）及び（ｔ－３）は、樹脂粒子が溶媒に溶解せずに樹脂粒子の状態で分散していると判断した。一方、前処理液（ｔ－１）及び（ｔ－２）は、透明の溶液であった。そのため、前処理液（ｔ－１）及び（ｔ－２）は、樹脂粒子が溶媒に溶解していると判断した。

[0095] なお、下記表２において、「ＰＧ」、「ＥＧ」、「Ｇｌｙ」及び「ＢＴＧ」は、それぞれ、プロピレングリコール、エチレングリコール、グリセリン及びトリエチレングリコールモノブチルエーテルを示す。「部」及び「ｗｔ％」は、それぞれ、質量部及び質量％を示す。

[0096] [表2]

種類	原料					組成				外観
	樹脂粒子分散液		溶媒			樹脂粒子[wt%]	溶媒			
	種類	部	イオン交換水[部]	水溶性有機溶媒			水[wt%]	多価アルコール[wt%]	SP値	
				種類	部					
T-1	A	20.0	40.0	PG	39.5	2.8	56.6	39.5	39	不透明
T-2	B	20.0	40.0	PG	39.5	2.8	56.6	39.5	39	不透明
T-3	C	20.0	40.0	PG	39.5	2.8	56.6	39.5	39	不透明
T-4	A	20.0	10.0	PG	79.5	2.5	24.2	72.3	35	不透明
T-5	A	20.0	40.0	EG	39.5	2.8	56.6	39.5	40	不透明
T-6	A	20.0	40.0	Gly	39.5	2.8	56.6	39.5	43	不透明
T-7	F	20.0	40.0	PG	39.5	2.4	57.0	39.5	39	不透明
T-8	G	20.0	40.0	PG	39.5	2.0	57.4	39.5	39	不透明
t-1	D	20.0	40.0	PG	39.5	2.8	56.5	39.5	39	透明
t-2	A	20.0	40.0	BTG	39.5	2.8	56.6	39.5	34	透明
t-3	E	20.0	40.0	PG	39.5	2.8	56.7	39.5	39	不透明

[0097] 前処理液（Ｔ－１）～（Ｔ－８）、（ｔ－１）及び（ｔ－３）が含有する溶媒は、水と、多価アルコールとを含んでいた。つまり、前処理液（Ｔ－１）～（Ｔ－８）、（ｔ－１）及び（ｔ－３）が含有する溶媒は、特定溶媒であった。

[0098] ［インクの調製］

（インク（Ｉ－ａ）の調製）

攪拌羽を備えた容量１Ｌの３つ口フラスコに、イオン交換水１２５ｇ及びノニオン界面活性剤（日信化学株式会社製「サーフィノール（登録商標）４４０」、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物）２ｇを投入した。次いで、上述の３つ口フラスコの内容物を攪拌しながら、上述の３つ口フラスコにプロピレングリコール１６５ｇ、黒色顔料（山陽色素株式会社製「ＡＥ２０７８Ｆ」、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌａｃｋ　７、固形分：２０質量％）１００ｇ及びウレタン樹脂粒子を含有するバインダー樹脂粒子分散液（第一工業製薬株式会社製「スーパーフレックス（登録商標）４７０」、固形分：３８質量％）１０８ｇを、この順番で添加した。次いで、上述の３つ口フラスコの内容物を１０分間攪拌した。これにより、インク（Ｉ－ａ）を得た。

[0099] （インク（Ｉ－ｂ）の調製）

攪拌羽を備えた容量１Ｌの３つ口フラスコに、イオン交換水１４０ｇ及びノニオン界面活性剤（日信化学株式会社製「サーフィノール（登録商標）４４０」、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物）２ｇを投入した。次いで、上述の３つ口フラスコの内容物を攪拌しながら、上述の３つ口フラスコにプロピレングリコール２２５ｇ、黒色顔料（大日精化工業株式会社製「ＡＣ－ＡＫ１」、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌａｃｋ　７、固形分：１５質量％）８３ｇ及びウレタン樹脂粒子を含有するバインダー樹脂粒子分散液（宇部興産株式会社製「Ｅｔｅｒｎａｃｏｌ（登録商標）ＵＷ－１５２７Ｆ」、固形分：４０質量％）５０ｇを、この順番で添加した。次いで、上述の３つ口フラスコの内容物を１０分間攪拌した。これにより、インク（Ｉ－ｂ）を得た。

[0100] ［インクセットの準備］

前処理液（Ｔ－１）～（Ｔ－８）及び（ｔ－１）～（ｔ－３）のうち１つと、インク（Ｉ－ａ）及び（Ｉ－ｂ）のうち１つとを、下記表３に示す通りに組み合わせた。これにより、実施例１～９及び比較例１～３のインクセッ

トを準備した。また、比較例４では、インク（Ｉ－ａ）のみを備えるインクセットを準備した。

[0101] [表3]

	前処理液					インク
	種類	樹脂粒子分散液	樹脂		溶媒	
			官能基	粒子径[nm]		
実施例 1	T-1	A	四級アンモニウム基	50	PG	I-a
実施例 2	T-2	B	三級アミノ基	60	PG	I-a
実施例 3	T-3	C	三級アミノ基	70	PG	I-a
実施例 4	T-4	A	四級アンモニウム基	50	PG	I-a
実施例 5	T-5	A	四級アンモニウム基	50	EG	I-a
実施例 6	T-6	A	四級アンモニウム基	50	Gly	I-a
実施例 7	T-1	A	四級アンモニウム基	50	PG	I-b
実施例 8	T-7	F	二級アミノ基	40	PG	I-a
実施例 9	T-8	G	一級アミノ基	80	PG	I-a
比較例 1	t-1	D	三級アミノ基	20	PG	I-a
比較例 2	t-2	A	四級アンモニウム基	50	BTG	I-a
比較例 3	t-3	E	アミド基	50	PG	I-a
比較例 4	-	-	-	-	-	I-a

[0102] ＜評価＞

以下の方法により、実施例１～９及び比較例１～４のインクセットを用いて捺染物を形成し、滲みと、触感と、発色性とを評価した。評価結果を下記表４に示す。

[0103] ［評価機及び捺染対象］

評価においては、評価機としてインクジェットプリンター（セイコーエプソン株式会社製「ＰＸ－０４５ａ」）を用いた。捺染対象としては、Ａ４サイズの綿ブロード（株式会社色染社製）を用いた。

[0104] ［発色性］

評価機の専用カートリッジのインク室に、評価対象のインクセットが備える前処理液（詳しくは、前処理液（Ｔ－１）～（ｔ－８）及び（ｔ－１）～

（ｔ－３）の何れか）を充填した。次いで、前処理液を充填した専用カートリッジを評価機に装着した。次いで、評価機を用いて、捺染対象の全面に前処理液をインクジェット吐出することで塗布した。前処理液の塗布量は、１０ｇ／m^2とした。なお、比較例４のインクセットの評価では、上

述の操作は行わなかった。次いで、専用カートリッジのインク室に、評価対象のインクセットが備えるインク（詳しくは、インク（Ｉ－ａ）及び（Ｉ－ｂ）の何れか）を充填した。次いで、インクを充填した専用カートリッジを評価機に装着した。次いで、評価機を用いて、捺染対象の全面にインクをインクジェット吐出することでソリッド画像を形成した。インクの塗布量は、２０ｇ／m^2とした。次いで、ソリッド画像を形成した捺染対象を

、１６０℃で３分間加熱することで乾燥させた。これにより、ソリッド画像が形成された評価用捺染物を得た。次いで、蛍光分光濃度計（コニカミノルタ株式会社製「ＦＤ－５」）を用いて、評価用捺染物のソリッド画像を測色した。評価用捺染物の発色性は、上述の蛍光分光濃度計で測色されたソリッド画像のＬ＊の値に基づいて、下記基準に沿って判定した。

[0105] （発色性の基準）

Ａ（合格）：Ｌ＊が２４以下

Ｂ（不合格）：Ｌ＊が２４超

[0106] ［滲み］

評価機の専用カートリッジのインク室に、評価対象のインクセットが備える前処理液（詳しくは、前処理液（Ｔ－１）～（ｔ－８）及び（ｔ－１）～（ｔ－３）の何れか）を充填した。次いで、前処理液を充填した専用カートリッジを評価機に装着した。次いで、評価機を用いて、捺染対象の全面に前処理液をインクジェット吐出することで塗布した。前処理液の塗布量は、１０ｇ／m^2とした。なお、比較例４のインクセットの評価では、上

述の操作は行わなかった。次いで、専用カートリッジのインク室に、評価対象のインクセットが備えるインク（詳しくは、インク（Ｉ－ａ）及び（Ｉ－ｂ）の何れか）を充填した。次いで、インクを充填した専用カートリッジ

を評価機に装着した。次いで、評価機を用いて、捺染対象にインクをインクジェット吐出することで、白抜き細線（画像形成部と、細線状の画像非形成部とにより構成される細線状の画像）を形成した。画像形成部におけるインクの塗布量は、２０ｇ／m^2とした。白抜き細線の線幅（画像非形成部の幅）は、

１００μｍ、２５０μｍ、５００μｍ、７５０μｍ又は１ｍｍとした。次いで、白抜き細線を形成した捺染対象を、１６０℃で３分間加熱することで乾燥させた。これにより、白抜き細線が形成された評価用捺染物を得た。次いで、評価用捺染物の白抜き細線を目視で観察し、画像形成部の滲みによって白抜き細線が途切れているか否かを確認した。白抜き細線は、その線幅が小さいほど、画像形成部の滲みによる途切れが発生し易い。画像形成部の滲みによる途切れが発生していない線幅の最小値（最小線幅）を、滲みの評価値とした。インクセットが滲みの発生を抑制できるか否かは、下記基準に沿って判定した。

[0107] （滲みの基準）

Ａ（合格）：最小線幅が２５０μｍ以下

Ｂ（不合格）：最小線幅が２５０μｍ超

[0108] ［触感］

未使用の捺染対象を経糸に沿って（長さ方向に）に二つ折りにし、折り目における下側の生地と上側の生地との間の距離（ループ高さ）を測定した。測定された未使用の捺染対象のループ高さを、捺染前のループ高さとした。次いで、発色性の評価において記載した方法と同様の方法により、ソリッド画像が形成された評価用捺染物を得た。次いで、評価用捺染物のソリッド画像が形成された領域を、経糸に沿って（長さ方向に）に二つ折りにし、ループ高さを測定した。測定された評価用捺染物のループ高さを、捺染後のループ高さとした。式「ループ高さの変化率＝１００×捺染後のループ高さ／捺染前のループ高さ」に従って、捺染前後におけるループ高さの変化率（単位：％）を算出した。ループ高さの変化率が低い程、捺染後も捺染対象が硬く

ならずふくらまないため、捺染物の触感の低下が抑制されていることを示す。インクセットが捺染物の触感の低下を抑制できるか否かは、下記基準に沿って判断した。

[0109] （触感の基準）

A（合格）：ループ高さの変化率が１３０％以下

B（不合格）：ループ高さの変化率が１３０％超

[0110] [表4]

	発色性		滲み		触感	
	L*	判定	最小線幅[μm]	判定	ループ高さ[%]	判定
実施例１	24	A	250	A	120	A
実施例２	23	A	250	A	125	A
実施例３	24	A	250	A	120	A
実施例４	24	A	250	A	125	A
実施例５	24	A	250	A	120	A
実施例６	24	A	250	A	115	A
実施例７	24	A	250	A	110	A
実施例８	23	A	250	A	110	A
実施例９	24	A	250	A	130	A
比較例１	23	A	750	B	110	A
比較例２	22	A	750	B	105	A
比較例３	29	B	500	B	125	A
比較例４	32	B	750	B	140	B

[0111] 表３及び表４に示すように、実施例１～９のインクセットに用いた前処理液（Ｔ－１）～（Ｔ－９）は、インクジェットノズルで吐出するインクジェット捺染用前処理液であって、特定溶媒と、特定樹脂粒子とを含有していた。特定溶媒は、水と、多価アルコールとを含んでいた。特定樹脂粒子は、カチオン性基を有するカチオン性樹脂を含んでいた。特定樹脂粒子の粒子径は、３０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下であった。実施例１～９のインクセットは、滲みの発生及び触感の低下を抑制しつつ、発色性に優れる捺染物を形成できた。

[0112] 一方、比較例１～４のインクセットは、上述の構成を満たさなかった。そのため、比較例１～４のインクセットは、滲みの発生及び触感の低下を抑制しつつ、発色性に優れる捺染物を形成することができなかった。

[0113] 詳しくは、比較例１で用いた前処理液（ｔ－１）は、樹脂粒子の粒子径が３０ｎｍ未満であったため、滲みの発生を抑制できなかった。前処理液（ｔ－１）が含有する樹脂粒子は、小径であるため、捺染対象の表面に留まらず、捺染対象の内部に浸透したと判断される。その結果、前処理液（ｔ－１）は、捺染対象の表面にインクの顔料を固着させることができなかったと判断される。

[0114] 比較例２で用いた前処理液（ｔ－２）は、溶媒が多価アルコールを含まなかったため、滲みの発生を抑制できなかった。前処理液（ｔ－２）は、溶媒及び樹脂粒子の親和性が高いため、樹脂粒子が粒子としての状態を維持できず、樹脂粒子が溶媒に溶解したと判断される。これは、前処理液（ｔ－２）の外観が透明であることから確認できる。このように、前処理液（ｔ－２）が含有する樹脂粒子は、溶媒に溶解しているため、捺染対象の表面に留まらず、捺染対象の内部に浸透したと判断される。その結果、前処理液（ｔ－２）は、捺染対象の表面にインクの顔料を固着させることができなかったと判断される。

[0115] 比較例３で用いた前処理液（ｔ－３）は、樹脂粒子がカチオン性樹脂を含まなかったため、滲みの発生を抑制できず、かつ発色性に優れる捺染物を形成できなかった。前処理液（ｔ－３）が含有する樹脂粒子は、カチオン性を有していないため、捺染対象の表面にインクの顔料を固着させることができなかったと判断される。

[0116] 比較例４では、前処理液を用いなかった。その結果、比較例４のインクセットは、滲みの発生及び触感の低下を抑制しつつ、発色性に優れる捺染物を形成できなかった。

産業上の利用可能性

[0117] 本発明の前処理液、インクセット、インクジェット捺染方法及びインクジ

ェット捺染装置は、捺染物を形成するために用いることができる。

符号の説明

[0118] 1 画像形成部

1 a 第１記録ヘッド

1 b 第２記録ヘッド

1 c 第３記録ヘッド

1 d 第４記録ヘッド

2 前処理部

3 載置台

T 捺染対象

請求の範囲

[請求項1] インクジェットノズルで吐出するインクジェット捺染用前処理液であって、

特定溶媒と、特定樹脂粒子とを含有し、

前記特定溶媒は、水と、多価アルコールとを含み、

前記特定樹脂粒子は、カチオン性基を有するカチオン性樹脂を含み、

前記特定樹脂粒子の粒子径は、３０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下である、インクジェット捺染用前処理液。

[請求項2] 前記特定樹脂粒子の含有割合は、１．０質量％以上５．０質量％以下である、請求項１に記載のインクジェット捺染用前処理液。

[請求項3] 前記多価アルコールの炭素原子数は、２以上５以下である、請求項１又は２に記載のインクジェット捺染用前処理液。

[請求項4] 前記多価アルコールは、エチレングリコール、プロパンジオール又はグリセリンを含む、請求項３に記載のインクジェット捺染用前処理液。

[請求項5] 前記多価アルコールの含有割合は、３０．０質量％以上６０．０質量％以下である、請求項１～４の何れか一項に記載のインクジェット捺染用前処理液。

[請求項6] 前記カチオン性基は、アミノ基又は四級アンモニウム基を含む、請求項１～５の何れか一項に記載のインクジェット捺染用前処理液。

[請求項7] 前記特定溶媒のＳＰ値は、３０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上４５（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下であり、

前記カチオン性樹脂のＳＰ値は、１０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上２０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下である、請求項１～６の何れか一項に記載のインクジェット捺染用前処理液。

[請求項8] 前記特定溶媒のＳＰ値と、前記カチオン性樹脂のＳＰ値との差は、１５（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上２５（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下である、請求項１

～７の何れか一項に記載のインクジェット捺染用前処理液。

[請求項9] 前記カチオン性樹脂は、カチオン性基含有不飽和モノマーに由来する特定繰り返し単位を含み、

前記カチオン性樹脂における前記特定繰り返し単位の含有割合としては、１０．０質量％以上８０．０質量％以下である、請求項１～８の何れか一項に記載のインクジェット捺染用前処理液。

[請求項10] インクジェット捺染用インクと、請求項１～９の何れか一項に記載のインクジェット捺染用前処理液とを備え、

前記インクジェット捺染用インクは、顔料と、バインダー樹脂粒子と、水溶性有機溶媒と、水とを含有する、インクセット。

[請求項11] 請求項１０に記載のインクセットを用いて捺染対象の画像形成領域に画像を形成するインクジェット捺染方法であって、

前記画像形成領域に前記インクジェット捺染用前処理液をインクジェット吐出する前処理工程と、

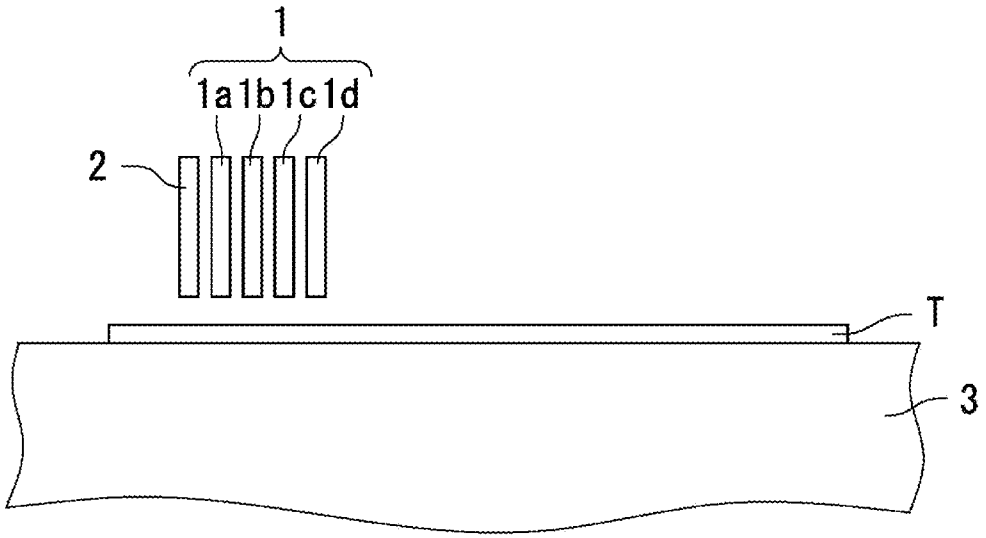
前記画像形成領域に前記インクジェット捺染用インクをインクジェット吐出する画像形成工程とを備える、インクジェット捺染方法。

[請求項12] 請求項１０に記載のインクセットを用いて捺染対象の画像形成領域に画像を形成するインクジェット捺染装置であって、

前記画像形成領域に前記インクジェット捺染用前処理液をインクジェット吐出する前処理部と、

前記画像形成領域に前記インクジェット捺染用インクをインクジェット吐出する画像形成部とを備える、インクジェット捺染装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/010969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B41J 2/01(2006.01)i; C09D 11/30(2014.01)i; C09D 11/54(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; D06P 5/00(2006.01)i
FI: D06P5/00 102; B41J2/01 123; B41J2/01 501; B41M5/00 132; C09D11/30; C09D11/54
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B41J2/01; C09D11/30; C09D11/54; B41M5/00; D06P5/00

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	TP 2019-178469 A (BROTHER INDUSTRIES, LTD.) 17 October 2019 (2019-10-17) claims 1, 6, 8-9, 11-13, paragraphs [0013], [0017], [0069]	1-6, 9 10-12
X Y	JP 2019-178470 A (BROTHER INDUSTRIES, LTD.) 17 October 2019 (2019-10-17) claims 1, 5, 11-12, paragraphs [0014], [0017], [0026], [0029]-00030], [0072], [0076]	1-6, 9 10-12
Y	JP 2011-168912 A (SEIKO EPSON CORP.) 01 September 2011 (2011-09-01) claims 6, 7, paragraphs [0038]-[0064]	10-12
A	JP 2019-131919 A (SEIKO EPSON CORP.) 08 August 2019 (2019-08-08) claim 8	10-12

☒ 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	Date of mailing of the international search report
01 June 2021 (01.06.2021)	15 June 2021 (15.06.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/010969

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-105805 A (UNIONCHEMICAR CO., LTD.) 02 June 2011 (2011-06-02) claim 1	10-12
A	JP 2018-135445 A (RISO KAGAKU CORPORATION) 30 August 2018 (2018-08-30) claim 1	7, 8
A	JP 2020-033660 A (SEIKO EPSON CORP.) 05 March 2020 (2020-03-05) claim 1	7, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/010969

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-178469 A	17 Oct. 2019	US 2019/0301085 A1 claims 1-20, paragraphs [0030], [0035], [0102]	
JP 2019-178470 A	17 Oct. 2019	US 2019/0301084 A1 claims 1, 5, 11, 14, 19, paragraphs [0021], [0024], [0035], [0041]- [0042], [0089], [0093]	
JP 2011-168912 A	01 Sep. 2011	US 2011/0200751 A1 claims 5, 6, paragraphs [0079]- [0111] US 2017/0136782 A1 EP 2362014 A2 CN 102162192 A CN 105040441 A	
JP 2019-131919 A	08 Aug. 2019	US 2019/0234015 A1 claim 8 EP 3521507 A1 CN 110093793 A	
JP 2011-105805 A	02 Jun. 2011	(Family: none)	
JP 2018-135445 A	30 Aug. 2018	US 2018/0237987 A1 claim 1	
JP 2020-033660 A	05 Mar. 2020	US 2020/0071553 A1 claim 1 EP 3617284 A1 CN 110863378 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/010969

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B41J 2/01(2006.01)i; C09D 11/30(2014.01)i; C09D 11/54(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; D06P 5/00(2006.01)i
FI: D06P5/00 102; B41J2/01 123; B41J2/01 501; B41M5/00 132; C09D11/30; C09D11/54

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B41J2/01; C09D11/30; C09D11/54; B41M5/00; 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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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 2019-178469 A (ブラザー工業株式会社) 17.10.2019 (2019-10-17) 請求項１、６、８－９、１１－１３、段落１３、１７、６９	1-6, 9
Y		10-12
X	JP 2019-178470 A (ブラザー工業株式会社) 17.10.2019 (2019-10-17) 請求項１、５、１１－１２、段落１４、１７、２６、２９－３０、７２、７６	1-6, 9
Y		10-12
Y	JP 2011-168912 A (セイコーエプソン株式会社) 01.09.2011 (2011-09-01) 請求項６、７、段落３８－６４	10-12
A	JP 2019-131919 A (セイコーエプソン株式会社) 08.08.2019 (2019-08-08) 請求項８	10-12
A	JP 2011-105805 A (ユニオンケミカー株式会社) 02.06.2011 (2011-06-02) 請求項１	10-12
A	JP 2018-135445 A (理想科学工業株式会社) 30.08.2018 (2018-08-30) 請求項１	7, 8

☑ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
01.06.2021	15.06.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
桜田　政美 4Z 3771

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2020-033660 A（セイコーエプソン株式会社）05.03.2020（2020-03-05） 請求項１	7, 8

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/010969

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-178469 A	17.10.2019	US 2019/0301085 A1 claims 1-20, paragraphs 30, 35, 102	
JP 2019-178470 A	17.10.2019	US 2019/0301084 A1 claims 1, 5, 11, 14, 19, paragraphs 21, 24, 35, 41-42, 89, 93	
JP 2011-168912 A	01.09.2011	US 2011/0200751 A1 claims 5, 6, paragraphs 79-111 US 2017/0136782 A1 EP 2362014 A2 CN 102162192 A CN 105040441 A	
JP 2019-131919 A	08.08.2019	US 2019/0234015 A1 claim 8 EP 3521507 A1 CN 110093793 A	
JP 2011-105805 A	02.06.2011	（ファミリーなし）	
JP 2018-135445 A	30.08.2018	US 2018/0237987 A1 claim 1	
JP 2020-033660 A	05.03.2020	US 2020/0071553 A1 claim 1 EP 3617284 A1 CN 110863378 A	