

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7154431号

(P7154431)

(45)発行日 令和4年10月17日(2022.10.17)

(24)登録日 令和4年10月6日(2022.10.6)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 11/32 (2014.01)

C 0 9 D 11/32

C 0 9 D 11/40 (2014.01)

C 0 9 D 11/40

C 0 9 B 67/46 (2006.01)

C 0 9 B 67/46

A

C 0 9 B 67/20 (2006.01)

C 0 9 B 67/20

L

C 0 9 B 33/10 (2006.01)

C 0 9 B 33/10

請求項の数 17 (全55頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-550422(P2021-550422)

(86)(22)出願日 令和2年8月24日(2020.8.24)

(86)国際出願番号 PCT/JP2020/031884

(87)国際公開番号 WO2021/065250

(87)国際公開日 令和3年4月8日(2021.4.8)

審査請求日 令和3年10月26日(2021.10.26)

(31)優先権主張番号 特願2019-180626(P2019-180626)

(32)優先日 令和1年9月30日(2019.9.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74)代理人 110001519

特許業務法人太陽国際特許事務所

(72)発明者 鈴木 昭太

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

(72)発明者 玉國 史子

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

(72)発明者 ▲濱▼田 直佳

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

(72)発明者 佐藤 憲晃

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色樹脂粒子分散物、インク、インクセット、インクジェット捺染方法、油溶性染料の製造方法、及び捺染物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水と、

親水性基を含むポリマーPと油溶性染料とを含む着色樹脂粒子と、

を含有し、

前記油溶性染料は、水溶性の反応性染料が炭素数4以上のアルキル基によって修飾されてなるか、又は、酸性染料中の対カチオンが、炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンに交換されてなる油溶性染料(D)を含む着色樹脂粒子分散物。

【請求項2】

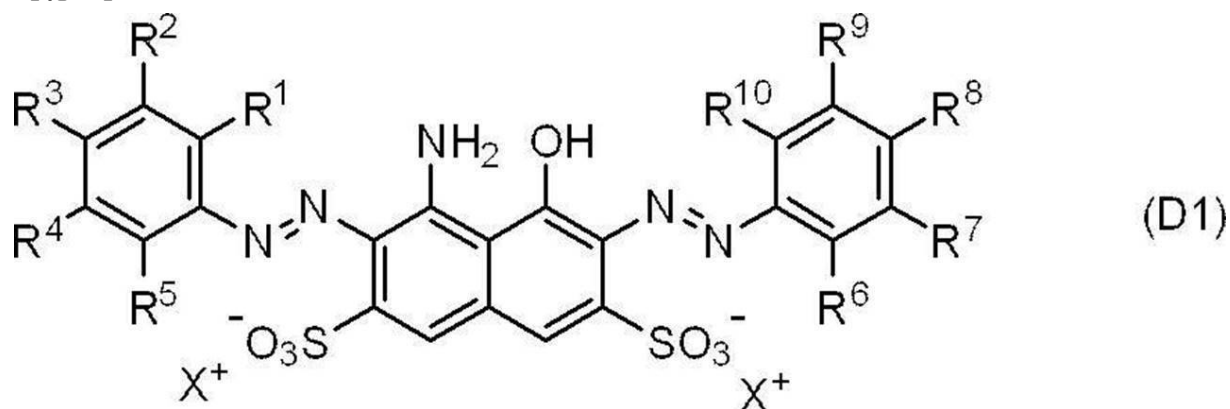
水と、

油溶性染料と親水性基を含むポリマーPとを含む着色樹脂粒子と、

を含有し、

前記油溶性染料が、下記式(D1)で表される油溶性染料(D1)を含む着色樹脂粒子分散物。

【化 1】



10

式 (D 1) 中、

$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、若しくは塩素原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 60 の炭化水素基、水素原子、塩素原子、ニトロ基、アミノ基、スルホ基、又はスルホ基の塩を表し、

2 つの X^+ は、無機カチオン又は有機カチオンを表す。

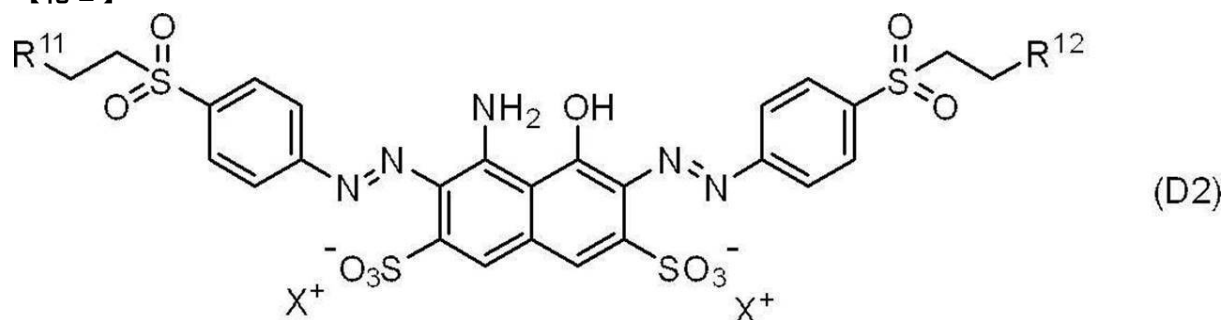
但し、 $R^1 \sim R^{10}$ のうちの少なくとも 1 つが、炭素数 4 以上のアルキル基を含む基であること、及び、2 つの X^+ のうちの少なくとも 1 つが、炭素数 4 以上のアルキル基を含む有機カチオンであることの少なくとも一方を満足する。

20

【請求項 3】

前記油溶性染料 (D 1) が、下記式 (D 2) で表される油溶性染料 (D 2) である請求項 2 に記載の着色樹脂粒子分散物。

【化 2】



30

式 (D 2) 中、

R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基を表し、

2 つの X^+ は、無機カチオン又は有機カチオンを表す。

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

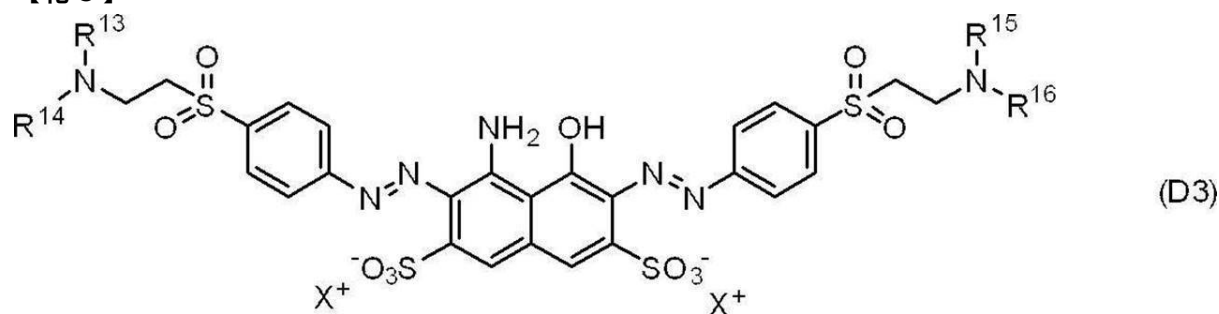
40

【請求項 4】

前記油溶性染料 (D 1) が、下記式 (D 3) で表される油溶性染料 (D 3) である請求項 2 又は請求項 3 に記載の着色樹脂粒子分散物。

50

【化 3】



10

式 (D 3) 中、

$R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 25 の炭化水素基、又は水素原子を表し、

2 つの X^+ は、無機カチオン又は有機カチオンを表す。

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

【請求項 5】

前記式 (D 3) 中、

$R^{13} \sim R^{16}$ のうちの少なくとも 1 つが、炭素数 4 以上のアルキル基を含む基であり、

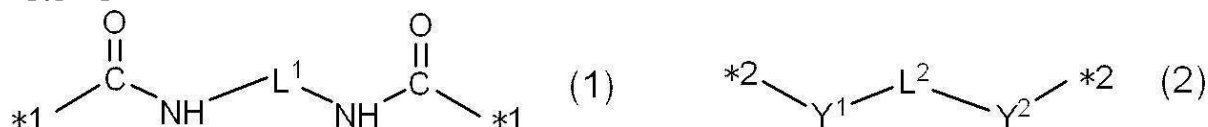
2 つの X^+ の各々が、 K^+ 又は Na^+ である請求項 4 に記載の着色樹脂粒子分散物。

20

【請求項 6】

前記親水性基を含むポリマー P が、更に、下記式 (1) で表される構造単位及び下記式 (2) で表される構造単位を含む請求項 1 ～ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の着色樹脂粒子分散物。

【化 4】



30

式 (1) 中、

L^1 は、炭化水素基を表し、

2 つの $*1$ は、それぞれ、結合位置を表す。

式 (2) 中、

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

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR_z-$ を表し、

R_z は、水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表し、

2 つの $*2$ は、それぞれ、結合位置を表す。

40

【請求項 7】

前記式 (2) 中の前記 L^2 が、ポリカーボネート鎖又はポリエーテル鎖からなる数平均分子量 500 以上のポリマー鎖である請求項 6 に記載の着色樹脂粒子分散物。

【請求項 8】

前記親水性基を含むポリマー P のガラス転移温度が、50℃以下である請求項 1 ～ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の着色樹脂粒子分散物。

【請求項 9】

前記親水性基を含むポリマー P における前記親水性基が、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ～ 請求項 8 のいずれか 1

50

項に記載の着色樹脂粒子分散物。

【請求項 10】

前記親水性基を含むポリマー P の重量平均分子量が、8000～30000である請求項 1～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の着色樹脂粒子分散物。

【請求項 11】

請求項 1～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の着色樹脂粒子分散物を含有するインク。

【請求項 12】

インクジェットインクとして用いられる請求項 11 に記載のインク。

【請求項 13】

捺染用インクとして用いられる請求項 11 又は請求項 12 に記載のインク。

10

【請求項 14】

2 種以上のインクを備え、

前記 2 種以上のインクのうちの少なくとも 1 種が、請求項 11～請求項 13 のいずれか 1 項に記載のインクであるインクセット。

【請求項 15】

請求項 11～請求項 13 のいずれか 1 項に記載のインクを、インクジェット法によって布帛に付与する工程と、

前記インクが付与された前記布帛に対し、熱処理を施すことにより、捺染物を得る工程と、

を有するインクジェット捺染方法。

20

【請求項 16】

水溶性の反応性染料と、炭素数 4 以上のアルキル基を含む基を含む 1 級アミン化合物、炭素数 4 以上のアルキル基を含む基を含む 2 級アミン化合物、炭素数 4 以上のアルキル基を含む基を含むヒドロキシ化合物、若しくは、炭素数 4 以上のアルキル基を含む基を含むチオール化合物と、を反応させる方法 (1)、又は、酸性染料と、炭素数 4 以上のアルキル基を含む有機カチオンを含む塩と、を反応させる方法 (2) により、油溶性染料を得る工程を有する油溶性染料の製造方法。

【請求項 17】

布帛及び画像を備え、

前記画像は、水溶性の反応性染料が炭素数 4 以上のアルキル基によって修飾されてなるか、又は、酸性染料中の対カチオンが、炭素数 4 以上のアルキル基を含む有機カチオンに、交換されてなる油溶性染料 (D) と、親水性基を含むポリマー P と、を含む捺染物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、着色樹脂粒子分散物、インク、インクセット、インクジェット捺染方法、油溶性染料の製造方法、及び捺染物に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット法によって画像を形成する技術について、様々な検討がなされている。近年では、布帛に対し、インクジェット法によって画像を形成することも行われている。かかる態様の画像形成は、インクジェット捺染と称されている。

40

例えば、特許文献 1 には、耐水性に優れ、耐光性、かつ保存安定性に優れたインクジェット記録方式に最適のインクジェット記録用インクとして、水、色素、および樹脂を主成分とするインクにおいて、特定構造のアゾ色素を、少なくとも 1 種含有することを特徴とするインクジェット記録用水性インクが開示されている。

また、特許文献 2 には、保存安定性及び連続印刷安定性に優れ、固化したインクによってワイピングのメンテナンスによってヘッドに負担が掛かる事無く、印刷環境及びプリンタ機器に優しく且つ良好な捺染物を得ることが出来るインクジェット捺染用インク組成物として、(A) 水酸基を置換基として有するラクトン構造の有機酸において、1 つ以上の

50

水酸基がアルカリ塩化されているラクトン構造の有機酸、(B)着色剤、(C)スチレンー(メタ)アクリル共重合体、(D)グリセリン、及び(E)ウレタン樹脂を含有するインクジェット捺染用インク組成物が開示されている。

【0003】

特許文献1：特開2002-20661号公報

特許文献2：特開2018-150401号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

色材及び水を含有するインク(即ち、水性インク)を用いた画像形成において、光学濃度により優れた画像を形成することが求められる場合がある。

画像の光学濃度を向上させるためには、インク中の色材として、油溶性を有する染料(即ち、油溶性染料)を用いることが有効であると考えられる。油溶性染料を含むインクを用いて記録媒体に画像を形成する場合には、記録媒体の表面及び／又は表層部分に、油溶性染料を高密度に凝集させることができるので、光学濃度に優れた画像を形成できると考えられる。

しかし、油溶性染料及び水を含有するインクは、保存安定性に劣る場合がある。

以上の観点から、光学濃度に優れた画像を形成でき、かつ、保存安定性にも優れた水性インクを提供することが望ましいと考えられる。

【0005】

本開示の一態様の課題は、光学濃度に優れた画像を形成でき、かつ、保存安定性にも優れた着色樹脂粒子分散物及びインクを提供することである。

本開示の別の態様の課題は、上記インクを備えるインクセット、及び、上記インクを用いたインクジェット捺染方法を提供することである。

本開示の更に別の態様の課題は、上記着色樹脂粒子分散物における染料として好適な油溶性染料を製造できる油溶性染料の製造方法を提供することである。

本開示の更に別の態様の課題は、光学濃度に優れた画像を備える捺染物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 水と、

親水性基を含むポリマーPと油溶性染料とを含む着色樹脂粒子と、
を含有し、

油溶性染料は、水溶性の反応性染料が炭素数4以上のアルキル基によって修飾されてなるか、又は、酸性染料中の対カチオンが、炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンに交換されてなる油溶性染料(D)を含む着色樹脂粒子分散物。

【0007】

<2> 水と、

油溶性染料と親水性基を含むポリマーPとを含む着色樹脂粒子と、
を含有し、

油溶性染料が、下記式(D1)で表される油溶性染料(D1)を含む着色樹脂粒子分散物。

【0008】

10

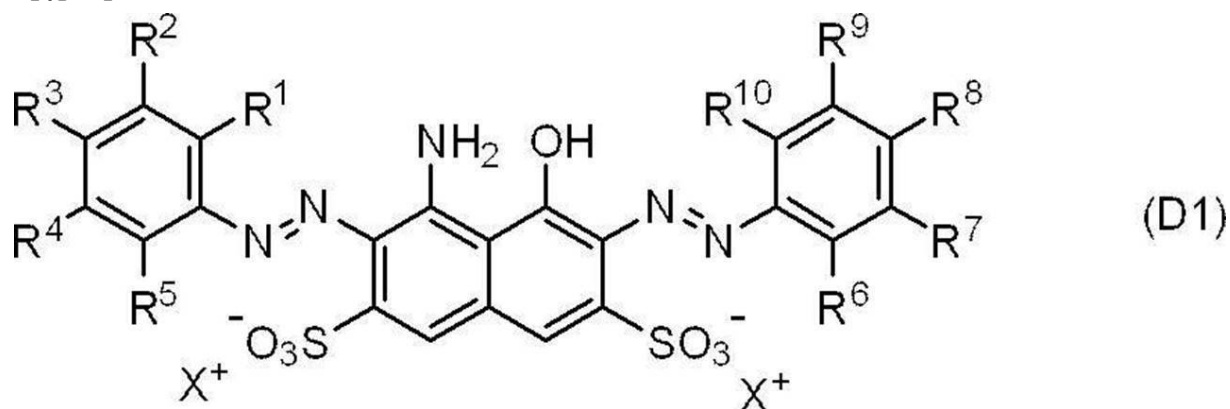
20

30

40

50

【化 1】



10

【0009】

式 (D1) 中、

$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、若しくは塩素原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 60 の炭化水素基、水素原子、塩素原子、ニトロ基、アミノ基、スルホ基、又はスルホ基の塩を表し、

2 つの X^+ は、無機カチオン又は有機カチオンを表す。

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

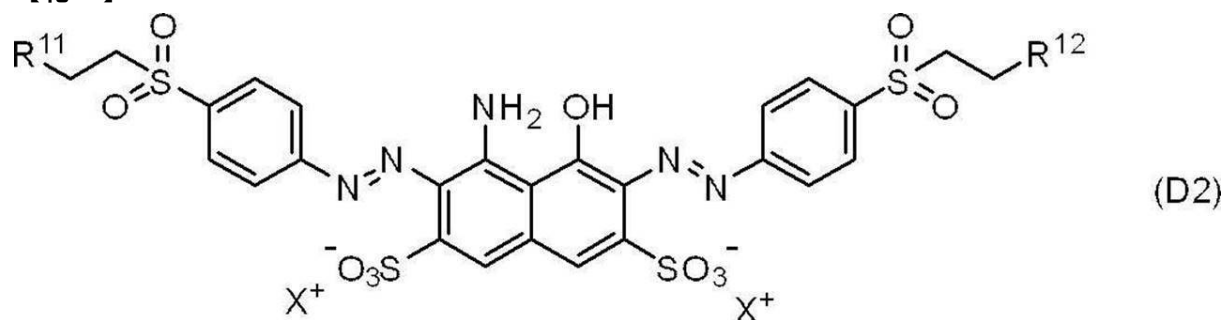
20

【0010】

< 3 > 油溶性染料 (D1) が、下記式 (D2) で表される油溶性染料 (D2) である < 2 > に記載の着色樹脂粒子分散物。

【0011】

【化 2】



30

【0012】

式 (D2) 中、

R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基を表し、

2 つの X^+ は、無機カチオン又は有機カチオンを表す。

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

40

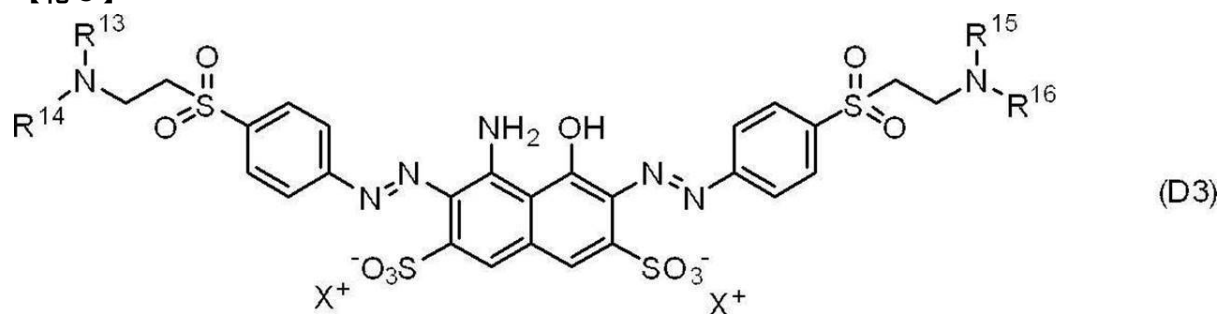
【0013】

< 4 > 油溶性染料 (D1) が、下記式 (D3) で表される油溶性染料 (D3) である < 2 > 又は < 3 > に記載の着色樹脂粒子分散物。

【0014】

50

【化3】



10

【0015】

式 (D3) 中、

$R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数 1～25 の炭化水素基、又は水素原子を表し、

2つの X^+ は、無機カチオン又は有機カチオンを表す。

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

【0016】

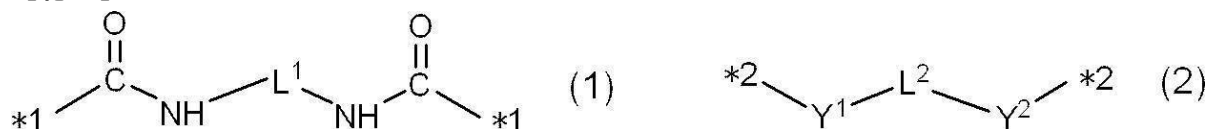
<5> 式 (D3) 中、

$R^{13} \sim R^{16}$ のうちの少なくとも 1つが、炭素数 4 以上のアルキル基を含む基であり、2つの X^+ の各々が、 K^+ 又は Na^+ である<4>に記載の着色樹脂粒子分散物。

<6> 親水性基を含むポリマー P が、更に、下記式 (1) で表される構造単位及び下記式 (2) で表される構造単位を含む<1>～<5>のいずれか 1つに記載の着色樹脂粒子分散物。

【0017】

【化4】



30

【0018】

式 (1) 中、

L^1 は、炭化水素基を表し、

2つの $*1$ は、それぞれ、結合位置を表す。

式 (2) 中、

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

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR_z-$ を表し、

R_z は、水素原子又は炭素数 1～20 の炭化水素基を表し、

2つの $*2$ は、それぞれ、結合位置を表す。

【0019】

<7> 式 (2) 中の L^2 が、ポリカーボネート鎖又はポリエーテル鎖からなる数平均分子量 500 以上のポリマー鎖である<6>に記載の着色樹脂粒子分散物。

<8> 親水性基を含むポリマー P のガラス転移温度が、50℃以下である<1>～<7>のいずれか 1つに記載の着色樹脂粒子分散物。

<9> 親水性基を含むポリマー P における親水性基が、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも 1種である<1>～<8>のいずれか 1つに記

40

50

載の着色樹脂粒子分散物。

<10> 親水性基を含むポリマーPの重量平均分子量が、8000～30000である
<1>～<9>のいずれか1つに記載の着色樹脂粒子分散物。

【0020】

<11> <1>～<10>のいずれか1つに記載の着色樹脂粒子分散物を含有するインク。

<12> インクジェットインクとして用いられる<11>に記載のインク。

<13> 捺染用インクとして用いられる<11>又は<12>に記載のインク。

【0021】

<14> 2種以上のインクを備え、

2種以上のインクのうちの少なくとも1種が、<11>～<13>のいずれか1つに記載のインクであるインクセット。

【0022】

<15> <11>～<13>のいずれか1つに記載のインクを、インクジェット法によって布帛に付与する工程と、

インクが付与された布帛に対し、熱処理を施すことにより、捺染物を得る工程と、を有するインクジェット捺染方法。

【0023】

<16> 水溶性の反応性染料と、炭素数4以上のアルキル基を含む基を含む1級アミン化合物、炭素数4以上のアルキル基を含む基を含む2級アミン化合物、炭素数4以上のアルキル基を含む基を含むヒドロキシ化合物、若しくは、炭素数4以上のアルキル基を含む基を含むチオール化合物と、を反応させる方法(1)、又は、酸性染料と、炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンを含む塩と、を反応させる方法(2)により、油溶性染料を得る工程を有する油溶性染料の製造方法。

【0024】

<17> 布帛及び画像を備え、

画像は、水溶性の反応性染料が炭素数4以上のアルキル基によって修飾されてなるか、又は、酸性染料中の対カチオンが、炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンに、交換されてなる油溶性染料(D)と、親水性基を含むポリマーPと、を含む捺染物。

【発明の効果】

【0025】

本開示の一態様によれば、光学濃度に優れた画像を形成でき、かつ、保存安定性にも優れた着色樹脂粒子分散物及びインクが提供される。

本開示の別の一態様によれば、上記インクを備えるインクセット、及び、上記インクを用いたインクジェット捺染方法が提供される。

本開示の更に別の一態様によれば、上記着色樹脂粒子分散物における染料として好適な油溶性染料を製造できる油溶性染料の製造方法が提供される。

本開示の更に別の一態様によれば、光学濃度に優れた画像を備える捺染物が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本開示において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合は、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

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

本開示において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

【0027】

10

20

30

40

50

本開示において、「画像」とは、捺染用インクを用いて形成される膜全般（塗膜を含む）を意味する。

本開示における「画像」の概念には、ベタ画像（solid image）も包含される。

【0028】

〔着色樹脂粒子分散物（第1態様）〕

本開示の第1態様の着色樹脂粒子分散物は、

水と、

親水性基を含むポリマーPと油溶性染料とを含む着色樹脂粒子と、
を含有し、

油溶性染料は、水溶性の反応性染料が炭素数4以上のアルキル基によって修飾されてなるか、又は、酸性染料中の対カチオンが、炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンに交換されてなる油溶性染料（D）を含む。

【0029】

本開示において、「水溶性」とは、25℃の蒸留水100gに対する溶解量が1g超であることを意味し、「水不溶性」とは、25℃の蒸留水100gに対する溶解量が1g以下であることを意味する。

【0030】

本開示において、「油溶性染料」とは、20℃におけるメチルエチルケトンに対する溶解度（以下、「MEK溶解度」ともいう）が5質量%以上である染料を意味する。

以下では、水溶性の反応性染料を炭素数4以上のアルキル基によって修飾して油溶性染料（D）を得ることを、「水溶性の反応性染料を油溶化する」と表現することがあり、酸性染料中の対カチオンを、炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンに交換して油溶性染料（D）を得ることを、「酸性染料を油溶化する」と表現することがある。

【0031】

油溶性染料としては、水不溶性を有する染料、即ち、20℃における蒸留水100gに対する溶解量が1g以下である染料が好ましい。

【0032】

第1態様の着色樹脂粒子分散物は、光学濃度に優れた画像を形成でき、かつ、保存安定性にも優れる。

【0033】

光学濃度に優れた画像を形成できる理由は、水溶性の反応性染料又は酸性染料が油溶化されてなる油溶性染料（D）が油溶性を有することにより、油溶性染料（D）が、記録媒体（例えば布帛）の表面及び／又は表層部分に高密度に凝集するためと考えられる。

【0034】

一方、油溶性染料及び水を含有するインクは、保存安定性に劣る場合がある。

しかし、第1態様の着色樹脂粒子分散物は、保存安定性にも優れる。

保存安定性の効果が得られる一つ目の要因として、着色樹脂粒子が、親水性基を含むポリマーPを含むことにより、第1態様の着色樹脂粒子分散物において、着色樹脂粒子の分散安定性が確保されていることが考えられる。

保存安定性の効果が得られる二つ目の要因としては、油溶性染料（D）の原料である水溶性の反応性染料及び酸性染料に、もともと親水性基が含まれており、油溶性染料（D）もこの親水性基を含むこと（即ち、着色樹脂粒子に含まれている油溶性染料（D）が、自己分散性を有していること）が考えられる。

これら二つの要因が相まって、上述した着色樹脂粒子分散物の保存安定性の効果が奏されることが考えられる。

【0035】

なお、後述する実施例では、着色樹脂粒子分散物の保存安定性の指標として、着色樹脂粒子分散物を含むインクの吐出性及び保存安定性を評価した。

【0036】

以下、第1態様の着色樹脂粒子分散物に含有され得る各成分について説明する。

10

20

30

40

50

【0037】

<水>

第1態様の着色樹脂粒子分散物は、水を含有する。

第1態様の着色樹脂粒子分散物中における水の含有量は、第1態様の着色樹脂粒子分散物の全量に対し、例えば40質量%以上であり、好ましくは50質量%以上であり、更に好ましくは60質量%以上である。

水の含有量の上限は、第1態様の着色樹脂粒子分散物中の固形分の量にもよるが、第1態様の着色樹脂粒子分散物の全量に対し、例えば90質量%である。

【0038】

<着色樹脂粒子>

第1態様の着色樹脂粒子分散物は、着色樹脂粒子を含有する。

着色樹脂粒子は、親水性基を含むポリマーPと、油性染料と、を含む。

【0039】

(油性染料(D))

油性染料は、油性染料(D)を含む。

油性染料(D)は、水溶性の反応性染料が炭素数4以上のアルキル基によって修飾されてなるか、又は、酸性染料中の対カチオンが、炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンに交換されてなる。

【0040】

油性染料(D)において、炭素数4以上のアルキル基の炭素数は、4~25が好ましく、4~20がより好ましく、4~12が更に好ましく、4~10が更に好ましい。

炭素数4以上のアルキル基は、直鎖アルキル基であっても分岐アルキル基であってもよい。

【0041】

本開示において、水溶性の反応性染料が水溶性を有することは言うまでもないが、酸性染料も水溶性を有する。

水溶性の反応性染料及び酸性染料は、いずれも油性を有しない。

【0042】

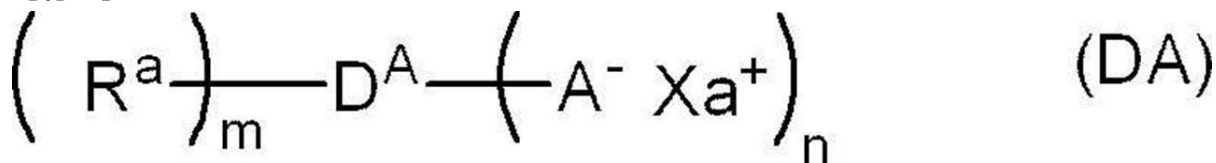
-水溶性の反応性染料-

油性染料(D)の原料の一態様である水溶性の反応性染料として、好ましくは、染料骨格を含むアニオンと、対カチオンと、反応性基と、を含む染料である。

水溶性の反応性染料として、好ましくは、下記水溶性の反応性染料(DA)である。

【0043】

【化5】



【0044】

水溶性の反応性染料(DA)中、 D^A は、染料骨格を有する(m+n)価の有機基を表し、 R^a は、反応性基を表し、 A^- は、アニオン基を表し、 X^{a+} は、対カチオンとしての、水素イオン(H^+)又はアルカリ金属イオンを表し、mは、1以上の整数を表し、nは1以上の整数である。

【0045】

D^A として、好ましくは、アゾ染料骨格を有する(m+n)価の有機基であり、より好ましくは、ジスアゾ染料骨格を有する(m+n)価の有機基である。

【0046】

R^a として、好ましくは、下記反応性基(R1)である。反応性基(R1)中、 X^{b+} は、水素イオン又はアルカリ金属イオンを表し、*は、結合位置を表す。

10

20

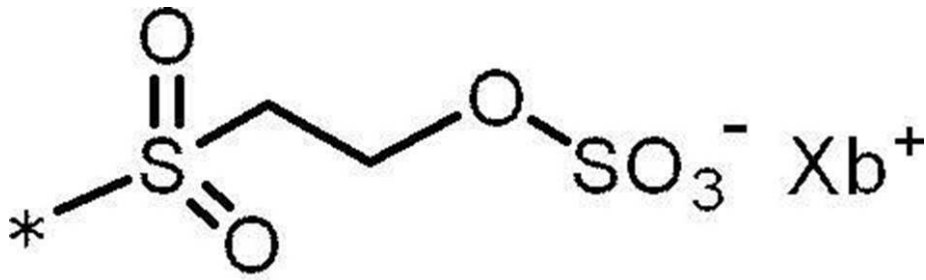
30

40

50

【0047】

【化6】



10

(R1)

【0048】

水溶性の反応性染料（DA）中、A⁻で表されるアニオン基として、好ましくは、スルホナト基（-SO₃⁻基）又はカルボキシラト基（-COO⁻基）である。

【0049】

水溶性の反応性染料（DA）中、Xa⁺で表されるアルカリ金属イオンとして、好ましくは、Na⁺又はK⁺である。

20

【0050】

水溶性の反応性染料（DA）中、mは、好ましくは、1～4の整数であり、より好ましくは1～3の整数であり、更に好ましくは1又は2であり、更に好ましくは2である。

水溶性の反応性染料（DA）中、nは、好ましくは、1～4の整数であり、より好ましくは1～3の整数であり、更に好ましくは1又は2であり、更に好ましくは2である。

【0051】

水溶性の反応性染料としては、カラーインデックス（C.I.）番号において、「Reactive」の語が用いられている水溶性の反応性染料の中から適宜選択して用いることができる。

30

かかる水溶性の反応性染料の具体例としては、例えば；

C. I. Reactive Black 5, 14；

C. I. Reactive Yellow 15, 17, 23, 24, 37, 42, 57, 76, 145, 160, 167；

C. I. Reactive Orange 7, 15, 16, 56, 72, 74, 82, 107；

C. I. Reactive Red 21, 22, 23, 35, 106, 111, 112, 113, 114, 174, 180, 194, 195, 222, 223；

C. I. Reactive Violet 4, 5, 22；

C. I. Reactive Blue 19, 21, 27, 28, 38, 147, 194, 221, 222, 231；

40

C. I. Reactive Brown 21, 46；

等が挙げられる。

これら具体例は、いずれも、水溶性の反応性染料（DA）に該当する。

【0052】

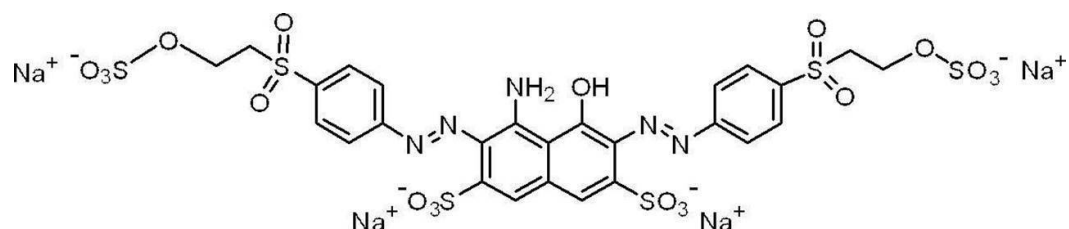
例えば、C. I. Reactive Black 5、C. I. Reactive Yellow 145、C. I. Reactive Orange 72、及び、C. I. Reactive Red 195の構造は以下のとおりである。

以下、「C. I.」の表記は省略することがある。

【0053】

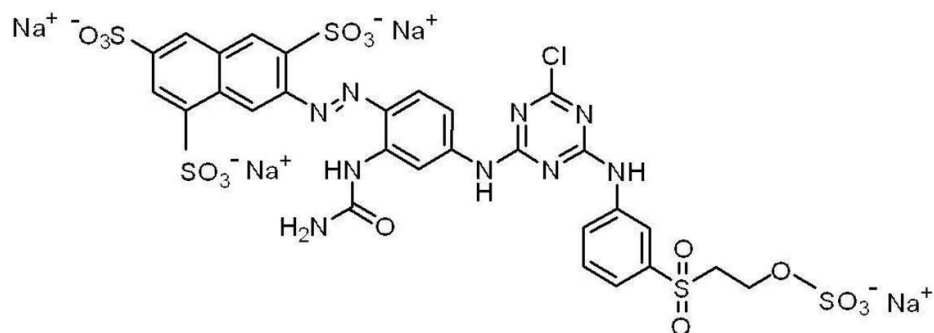
50

【化 7】



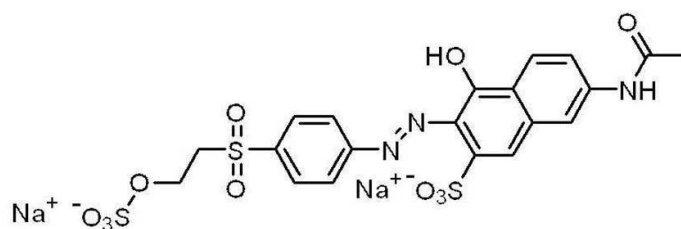
Reactive Black 5

10



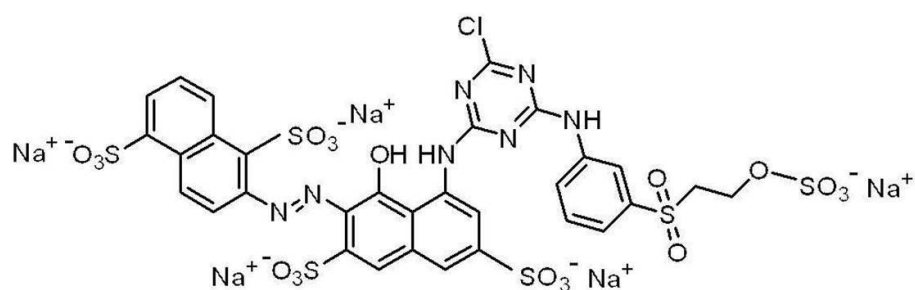
Reactive Yellow 145

20



Reactive Orange 72

30



Reactive Red 195

40

【 0 0 5 4】

ー水溶性の反応性染料の油溶化ー

水溶性の反応性染料の油溶化は、前述したとおり、水溶性の反応性染料を炭素数 4 以上のアルキル基によって修飾することによって行われる。

ここで、「水溶性の反応性染料を炭素数 4 以上のアルキル基によって修飾する」ことは、好ましくは、水溶性の反応性染料中の反応性基の一部（好ましくは、反応性基（R 1）中の $-OSO_3^-Xb^+$ ）を、炭素数 4 以上のアルキル基を含む基に置き換えることによって行う。

【 0 0 5 5】

50

炭素数 4 以上のアルキル基を含む基全体の炭素数としては、4～60 が好ましく、4～50 がより好ましく、4～30 が更に好ましく、4～25 が更に好ましい。

【0056】

炭素数 4 以上のアルキル基を含む基としては、2 級アミノ基、3 級アミノ基、置換されていてもよいアルコキシ基、又は、置換されていてもよいチオアルキル基が挙げられる。

炭素数 4 以上のアルキル基を含む基としては、油溶化の反応性に優れ、水溶性の副生成物の生成をより抑制できる点で、2 級アミノ基又は 3 級アミノ基が好ましい。

【0057】

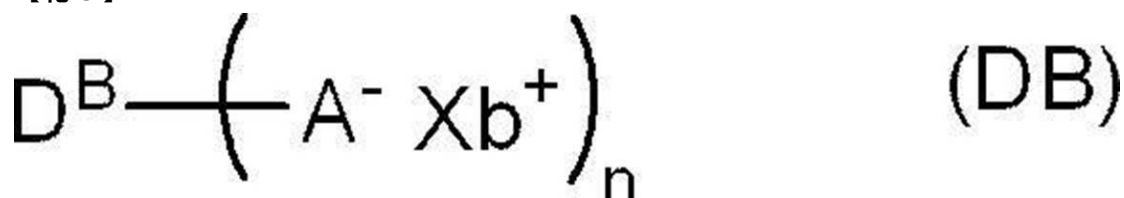
－酸性染料－

油溶性染料（D）の原料の別の一態様である酸性染料として、好ましくは、染料骨格を含むアニオンと、対カチオンと、を含む染料である。

酸性染料として、好ましくは、下記酸性染料（DB）である。

【0058】

【化 8】



【0059】

酸性染料（DB）中、 D^B は、染料骨格を有する n 個の有機基を表し、 A^- は、アニオン基を表し、 X^{b+} は、対カチオンとしての、水素イオン（ H^+ ）又はアルカリ金属イオンを表し、 n は 1 以上の整数を表す。

【0060】

酸性染料（DB）中の、 D^B 、 A^- 、 X^{b+} 、及び n の好ましい態様は、それぞれ、水溶性反応染料（DA）中の、 D^A 、 A^- 、 X^{a+} 、及び n の好ましい態様と同様である。

【0061】

酸性染料としては、カラーインデックス（C. I.）番号において、「Acid」の語が用いられている酸性染料の中から適宜選択して用いることができる。

酸性染料の具体例としては、例えば；

C. I. Acid Black 1, 2, 3, 24, 24:1, 26, 31, 50, 52, 52:1, 58, 60, 63, 63S, 107, 109, 112, 119, 132, 140, 155, 172, 187, 188, 194, 207, 222；

C. I. Acid Yellow 1, 3, 6, 11, 17, 18, 19, 23, 25, 36, 38, 40, 40:1, 42, 44, 49, 59, 59:1, 61, 65, 67, 72, 73, 79, 99, 104, 159, 169, 176, 184, 193, 200, 204, 207, 215, 219, 219:1, 220, 230, 232, 235, 241, 242, 246；

C. I. Acid Orange 3, 7, 8, 10, 19, 22, 24, 51, 51S, 56, 67, 74, 80, 86, 87, 88, 89, 94, 95, 107, 108, 116, 122, 127, 140, 142, 144, 149, 152, 156, 162, 166, 168；

C. I. Acid Red 1, 6, 8, 9, 13, 18, 27, 35, 37, 52, 54, 57, 73, 82, 88, 97, 97:1, 106, 111, 114, 118, 119, 127, 131, 138, 143, 145, 151, 183, 195, 198, 211, 215, 217, 225, 226, 249, 251, 254, 256, 257, 260, 261, 265, 266, 274, 276, 277, 289, 296, 299, 315, 318, 336, 337, 357, 359, 361, 362, 364, 366, 399, 407, 415, 447；

C. I. Acid Violet 17, 19, 21, 42, 43, 47, 48, 49, 54, 66, 78, 90, 97, 102, 109, 126;

C. I. Acid Blue 1, 7, 9, 15, 23, 25, 40, 61:1, 62, 72, 74, 80, 83, 90, 92, 103, 104, 112, 113, 114, 120, 127, 127:1, 128, 129, 138, 140, 142, 156, 158, 171, 182, 185, 193, 199, 201, 203, 204, 205, 207, 209, 220, 221, 224, 225, 229, 230, 239, 258, 260, 264, 277:1, 278, 279, 280, 284, 290, 296, 298, 300, 317, 324, 333, 335, 338, 342, 350;

C. I. Acid Green 9, 12, 16, 19, 20, 25, 27, 28, 40, 43, 56, 73, 81, 84, 104, 108, 109;

C. I. Acid Brown 2, 4, 13, 14, 19, 28, 44, 123, 224, 226, 227, 248, 282, 283, 289, 294, 297, 298, 301, 355, 357, 413;

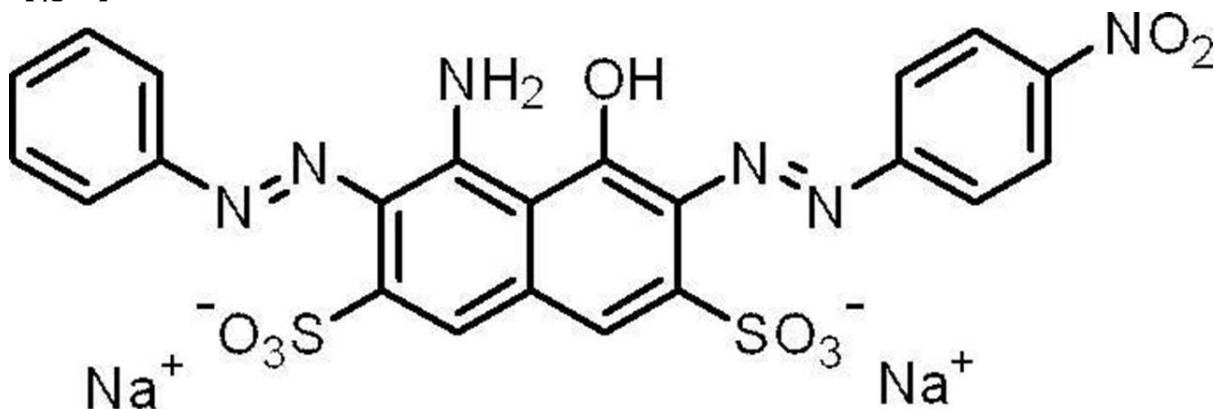
等が挙げられる。

【0062】

酸性染料の具体例の一つである、C. I. Acid Black 1（以下、「C. I.」は省略することがある）の構造は以下のとおりである。

【0063】

【化9】



Acid Black 1

【0064】

－酸性染料の油溶化－

酸性染料の油溶化は、酸性染料中の対カチオンが、炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンに交換されることにより行われる。

本開示において、「酸性染料中の対カチオンが、炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンに交換されてなる」とは、酸性染料中の対カチオンが、対カチオン交換反応により、炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンに交換されていることを意味する。

【0065】

炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオン全体の炭素数としては、4～60が好ましく、4～50がより好ましく、4～30が更に好ましく、4～25が更に好ましい。

炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンとしては、炭素数4以上のアルキル基を含む有機アンモニウムイオンが好ましい。

【0066】

油溶性染料（D）は、画像の光学濃度をより向上させる観点から、水溶性の反応性染料が炭素数4以上のアルキル基によって修飾されてなる染料であることが好ましい。

【0067】

油溶性染料（D）の分子量は特に制限はないが、好ましくは2000以下であり、より好ましくは1500以下である。

また、油溶性染料（D）の分子量の下限は、染料の骨格にもよるが、例えば600以上であり、より好ましくは700以上である。

【0068】

（油溶性染料（D）の製造方法）

油溶性染料（D）を製造する方法としては、以下の方法（以下、製法（D）とする）が好適である。

製法（D）は、

水溶性の反応性染料と、炭素数4以上のアルキル基を含む基を含む1級アミン化合物、炭素数4以上のアルキル基を含む基を含む2級アミン化合物、炭素数4以上のアルキル基を含む基を含むヒドロキシ化合物、若しくは、炭素数4以上のアルキル基を含む基を含むチオール化合物と、を反応させる方法（1）、又は、酸性染料と、炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオンを含む塩と、を反応させる方法（2）により、油溶性染料を得る工程を有する。

製法（D）は、必要に応じ、その他の工程を有していてもよい。

【0069】

油溶性染料を得る工程で得られる油溶性染料は、前述した油溶性染料（D）に相当する。

油溶性染料を得る工程で用いられる各化合物における、「炭素数4以上のアルキル基」の好ましい炭素数は前述したとおりである。

以下、油溶性染料を得る工程における方法（1）及び方法（2）について説明する。

【0070】

－方法（1）－

方法（1）では、以下のようにして、水溶性の反応性染料の油溶化（即ち、水溶性の反応性染料を、炭素数4以上のアルキル基によって修飾すること）を行い、前述した油溶性染料（D）を得る。

【0071】

方法（1）において、

水溶性の反応性染料と、

炭素数4以上のアルキル基を含む基を含む1級アミン化合物と、

を反応させた場合には、前述した油溶性染料（D）として、

水溶性の反応性染料における反応性基の一部が、炭素数4以上のアルキル基を含む基を含む2級アミノ基に置き換わった構造を有する油溶性染料（例えば、後述の実施例におけるd-4～d-6）が得られる。

【0072】

炭素数4以上のアルキル基を含む基を含む1級アミン化合物全体の炭素数としては、4～60が好ましく、4～50がより好ましく、4～30が更に好ましく、4～25が更に好ましい。

【0073】

方法（1）において、

水溶性の反応性染料と、

炭素数4以上のアルキル基を含む基を含む2級アミン化合物と、

を反応させた場合には、前述した油溶性染料（D）として、

水溶性の反応性染料における反応性基の一部が、炭素数4以上のアルキル基を含む基を含む3級アミノ基に置き換わった構造を有する油溶性染料（例えば、後述の実施例におけるd-7～d-10）が得られる。

【0074】

炭素数4以上のアルキル基を含む基を含む2級アミン化合物全体の炭素数としては、4～60が好ましく、4～50がより好ましく、4～30が更に好ましく、4～25が更に好ましい。

【0075】

方法（１）において、
水溶性の反応性染料と、
炭素数４以上のアルキル基を含む基を含むヒドロキシ化合物と、
を反応させた場合には、前述した油溶性染料（Ｄ）として、
水溶性の反応性染料における反応性基の一部（好ましくは、反応性基（Ｒ１）中の－OSO₃－X^{b+}。以下同じ。）が、炭素数４以上のアルキル基を含む基とエーテル結合（－O－）とからなる１価の有機基に置き換わった構造を有する油溶性染料（例えば、後述の実施例におけるｄ－２）が得られる。

【0076】

炭素数４以上のアルキル基を含む基を含むヒドロキシ化合物全体の炭素数としては、４～６０が好ましく、４～５０がより好ましく、４～３０が更に好ましく、４～２５が更に好ましい。

【0077】

方法（１）において、
水溶性の反応性染料と、
炭素数４以上のアルキル基を含む基を含むチオール化合物と、
を反応させた場合には、前述した油溶性染料（Ｄ）として、
水溶性の反応性染料における反応性基の一部が、炭素数４以上のアルキル基を含む基とチオエーテル結合（－S－）とからなる１価の有機基に置き換わった構造を有する油溶性染料（例えば、後述の実施例におけるｄ－３）が得られる。

【0078】

炭素数４以上のアルキル基を含む基を含むチオール化合物全体の炭素数としては、４～６０が好ましく、４～５０がより好ましく、４～３０が更に好ましく、４～２５が更に好ましい。

【0079】

方法（１）における反応の反応温度は、例えば４０℃～１００℃であり、好ましくは４０℃～９０℃であり、より好ましくは５０℃～９０℃であり、更に好ましくは５０℃～８０℃である。

【0080】

方法（１）における反応の反応時間は、例えば０．３時間～８時間であり、好ましくは０．５時間～６時間であり、更に好ましくは１時間～４時間である。

【0081】

方法（１）における反応は、好ましくは、反応溶媒としての有機溶媒中で行う。

有機溶媒としては、酢酸エチル、メチルエチルケトン、等が挙げられる。

方法（１）における反応を反応溶媒中で行った場合、得られた反応液に対し、水を加えることにより生成物（即ち、油溶性染料）を析出させることが好ましい。

【0082】

－方法（２）－

方法（２）では、酸性染料と、炭素数４以上のアルキル基を含む有機カチオンを含む塩と、を反応させることにより、酸性染料における対カチオンを、炭素数４以上のアルキル基を含む有機カチオンに置き換える。これにより、酸性染料の油溶化を行い、前述した油溶性染料（Ｄ）を得る。

【0083】

炭素数４以上のアルキル基を含む有機カチオンを含む塩全体の炭素数としては、４～６０が好ましく、４～５０がより好ましく、４～３０が更に好ましく、４～２５が更に好ましい。

【0084】

炭素数４以上のアルキル基を含む有機カチオンを含む塩におけるアニオンとして、好ましくはハロゲン化物イオン（例えば、Cl⁻、Br⁻）である。

10

20

30

40

50

【0085】

方法（2）における反応条件の好ましい態様（反応温度、反応時間、反応溶媒等）は、方法（1）における反応条件の好ましい態様と同様である。

【0086】

油溶性染料を得る工程は、画像の光学濃度をより向上させる観点から、方法（1）によって油溶性染料を得ることが好ましい。

【0087】

（油溶性染料（D）の好ましい態様）

前述した油溶性染料（D）の好ましい態様の一つとして、下記式（D1）で表される油溶性染料（D1）が挙げられる。

【0088】

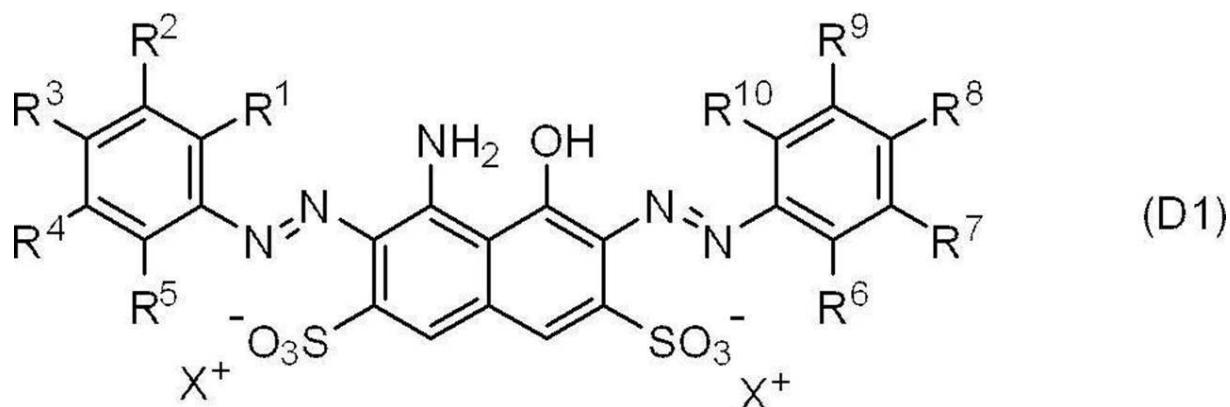
油溶性染料（D1）は、水溶性の反応性染料であるリアクティブブラック5中の染料骨格を含み、かつ、酸性染料であるアシッドブラック1中の染料骨格を含む。

従って、第1態様の着色樹脂粒子分散物における油溶性染料（D1）は、リアクティブブラック5又はアシッドブラック1を油溶化して得ることができる。

但し、後述する第2態様の着色樹脂粒子分散物においては、油溶性染料（D1）は、リアクティブブラック5又はアシッドブラック1を油溶化して得られたものであることには限定されない。

【0089】

【化10】



【0090】

式（D1）中、

$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、若しくは塩素原子を含んでもよい炭素数1～60の炭化水素基、水素原子、塩素原子、ニトロ基、アミノ基、スルホ基、又はスルホ基の塩を表し、

2つの X^+ は、無機カチオン又は有機カチオンを表す。

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

【0091】

式（D1）中、 $R^1 \sim R^{10}$ の各々で表される、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、若しくは塩素原子を含んでもよい炭素数1～60の炭化水素基とは、炭素原子及び水素原子を含み、かつ、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、若しくは塩素原子を含んでもよい、総炭素数1～60の有機基を意味する。

【0092】

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

酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及び塩素原子を含まない炭化水素基としては、アルキ

ル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基、等が挙げられる。

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

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

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

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

10

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

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

【0093】

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

20

【0094】

$R^1 \sim R^{10}$ の各々で表される、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、若しくは塩素原子を含んでもよい炭素数1～60の炭化水素基として、好ましくは、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1～60（より好ましくは1～50）の炭化水素基である。

【0095】

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

【0096】

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

30

【0097】

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

スルホ基の塩として、好ましくはアルカリ金属塩である。

40

【0098】

2つの X^+ は、無機カチオン又は有機カチオンを表す。

無機カチオンとして、好ましくは水素イオン（ H^+ ）又はアルカリ金属イオンであり、より好ましくはアルカリ金属イオンであり、より好ましくは、 K^+ 又は Na^+ である。

有機カチオンとして、好ましくは、有機アンモニウムイオンである。

【0099】

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

50

式(D1)中における「炭素数4以上のアルキル基を含む基」及び「炭素数4以上のアルキル基を含む有機カチオン」の各々の好ましい態様は、油溶性染料(D)の説明中で述べたとおりである。

【0100】

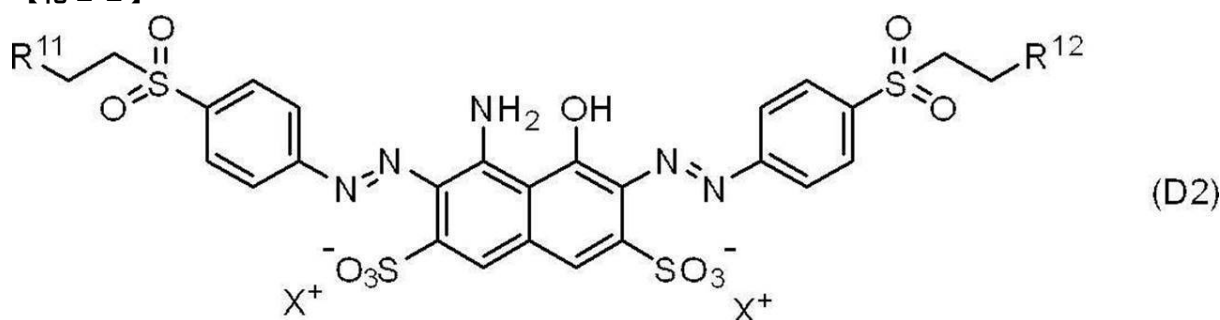
画像の光学濃度をより向上させる観点から、式(D1)の好ましい態様は、 $R^1 \sim R^{10}$ のうちの少なくとも1つが、炭素数4以上のアルキル基を含む基であり、2つの X^+ が、それぞれ独立に、 K^+ 又は Na^+ である態様である。

【0101】

画像の光学濃度をより向上させる観点から、油溶性染料(D1)として、好ましくは、下記式(D2)で表される油溶性染料(D2)である。

【0102】

【化11】



【0103】

式(D2)中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数1~50の炭化水素基を表し、2つの X^+ は、無機カチオン又は有機カチオンを表す。

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

【0104】

式(D2)中における各基及びカチオンの好ましい態様としては、式(D1)中における各基及びカチオンの好ましい態様を適宜参照できる。

【0105】

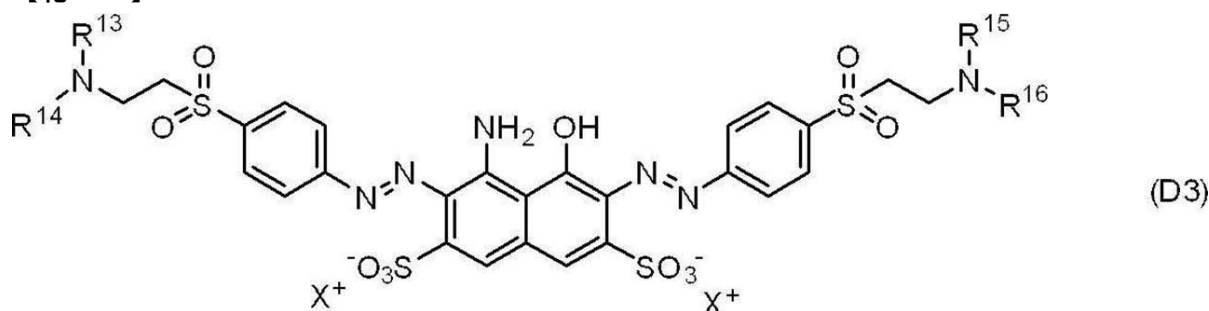
画像の光学濃度をより向上させる観点から、式(D2)の好ましい態様は、 R^{11} 及び R^{12} のうちの少なくとも1つ(より好ましくは2つ)が、炭素数4以上のアルキル基を含む基であり、2つの X^+ が、それぞれ独立に、 K^+ 又は Na^+ である態様である。

【0106】

画像の光学濃度をより向上させる観点から、油溶性染料(D1)として、更に好ましくは、下記式(D3)で表される油溶性染料(D3)である。

【0107】

【化12】



【0108】

式(D3)中、

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

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

【0109】

式(D3)中における各基及びカチオンの好ましい態様としては、式(D1)中における各基及びカチオンの好ましい態様を適宜参照できる。

【0110】

画像の光学濃度をより向上させる観点から、式(D3)の好ましい態様は、 $R^{13} \sim R^{16}$ のうちの少なくとも1つ（より好ましくは少なくとも2つ）が、炭素数4以上のアルキル基を含む基であり、2つの X^+ が、それぞれ独立に、 K^+ 又は Na^+ である態様である。

【0111】

(油溶性染料(D)の具体例)

以下、油溶性染料(D)の具体例について説明するが、油溶性染料(D)はこれらの具体例には限定されない。

油溶性染料(D)の具体例としては、後述の実施例に示すd-1～d-10が挙げられる。d-1～d-10は、油溶性染料(D1)の具体例でもある。

【0112】

(その他の油溶性染料)

着色樹脂粒子は、上述した油溶性染料(D)を含むが、必要に応じ、更に、油溶性染料(D)以外のその他の油溶性染料を含んでもよい。

その他の油溶性染料としては、カラーインデックス(C.I.)番号において、「Solvent」の語が用いられている油溶性染料を用いることができる。

かかる油溶性染料の具体例としては、例えば；

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

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

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

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

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

C. I. Solvent Green 3, 5, 7, 28；

C. I. Solvent Brown 53；

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

等が挙げられる。

【0113】

着色樹脂粒子中の油溶性染料に占める油溶性染料(D)の割合は、好ましくは50質量%～100質量%であり、より好ましくは60質量%～100質量%であり、更に好ましくは80質量%～100質量%である。

【0114】

(ポリマーP)

着色樹脂粒子は、親水性基を含むポリマーPを少なくとも1種含む。

ポリマーPは、親水性基を含むこと以外には特に制限はない。

【0115】

-親水性基-

ポリマーPは、親水性基を少なくとも1種含む。

前述のとおり、ポリマーPにおける親水性基は、着色樹脂粒子分散物中において、着色樹脂粒子の分散安定性に寄与する。

【0116】

親水性基としては、アニオン性基又はノニオン性基が好ましく、分散安定性向上の効果に優れる点から、アニオン性基が好ましい。

例えば、同じ分子量のアニオン性基とノニオン性基とを比較した場合、アニオン性基の方が、分散安定性向上の効果に優れる。即ち、アニオン性基（特に好ましくは、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも1種）は、その分子量が小さい場合においても、分散安定性向上の効果を十分に発揮し得る。

【0117】

ノニオン性基としては、ポリエーテル構造を有する基が挙げられ、ポリアルキレンオキシ基を含む1個の基が好ましい。

【0118】

アニオン性基としては、中和されていてもよいし、中和されていなくてもよい。

中和されていないアニオン性基としては、カルボキシ基、スルホ基、硫酸基、ホスホン酸基、リン酸基、等が挙げられる。

中和されているアニオン性基としては、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩、硫酸基の塩、ホスホン酸基の塩、リン酸基の塩、等が挙げられる。

【0119】

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

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

【0120】

ポリマーPにおける親水性基としては、分散安定性の観点から、アニオン性基が好ましく、

カルボキシ基、カルボキシ基の塩、スルホ基、スルホ基の塩、硫酸基、硫酸基の塩、ホスホン酸基、ホスホン酸基の塩、リン酸基、及びリン酸基の塩からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも1種が更に好ましい。

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

アルカリ金属塩におけるアルカリ金属としては、K又はNaが好ましい。

【0121】

また、ポリマーPが親水性基としてアニオン性基（例えば、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも1種）を含む場合において、1gのポリマーP中に含まれるアニオン性基（例えば、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩）の総ミリモル数をポリマーPの酸価とした場合、ポリマーPの酸価は、分散安定性の観点から、 $0.10\text{ mmol/g} \sim 2.00\text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.30\text{ mmol/g} \sim 1.50\text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。

【0122】

10

20

30

40

50

また、ポリマーPが親水性基としてアニオン性基を有する場合、ポリマーPにおけるアニオン性基の中和度は、50%～100%が好ましく、70%～90%がより好ましい。

ここで、中和度とは、ポリマーPにおける、「中和されていないアニオン性基（例えばカルボキシ基）の数と中和されているアニオン性基（例えばカルボキシ基の塩）の数との合計」に対する「中和されているアニオン性基の数」の比（即ち、比〔中和されているアニオン性基の数／（中和されていないアニオン性基の数＋中和されているアニオン性基の数）〕）を指す。

ポリマーPの中和度（%）は、中和滴定によって測定できる。

【0123】

－ガラス転移温度（T_g）－

ポリマーPのガラス転移温度（T_g）は、画像の光学濃度及び耐摩擦性をより向上させる観点から、好ましくは60℃以下であり、より好ましくは50℃以下であり、更に好ましくは45℃以下であり、更に好ましくは40℃以下である。

ポリマーPのT_gの下限には特に制限はないが、T_gの下限として、例えば、－50℃、－40℃等が挙げられる。

【0124】

本開示において、ポリマーPのガラス転移温度（T_g）は、示差走査熱量測定（DSC）を用いて測定された値を意味する。

ガラス転移温度の具体的な測定は、JIS K 7121（1987年）又はJIS K 6240（2011年）に記載の方法に順じて行う。

本開示におけるガラス転移温度は、補外ガラス転移開始温度（以下、T_{ig}と称することがある）である。

ガラス転移温度の測定方法をより具体的に説明する。

ガラス転移温度を求める場合、予想されるガラス転移温度より約50℃低い温度にて装置が安定するまで保持した後、加熱速度：20℃／分で、ガラス転移が終了した温度よりも約30℃高い温度まで加熱し、示差熱分析（DTA）曲線又はDSC曲線を作成する。

補外ガラス転移開始温度（T_{ig}）、すなわち、本開示におけるガラス転移温度は、DTA曲線又はDSC曲線における低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になる点で引いた接線と、の交点の温度として求める。

【0125】

－重量平均分子量（M_w）－

ポリマーPの重量平均分子量（M_w）は、着色樹脂粒子の分散安定性をより向上させる観点から、好ましくは5000～50000であり、より好ましくは6000～40000であり、更に好ましくは8000～30000であり、更に好ましくは10000～30000である。

【0126】

本開示において、重量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算で算出された値を意味する。

使用カラムとしては、例えば、TSK gel（登録商標） Super HZ M-H、TSK gel（登録商標） Super HZ 4000、及びTSK gel（登録商標） Super HZ 200（以上、東ソー社製）を用いる。

【0127】

－ポリマーPの種類－

ポリマーPの種類には特に制限はない。

ポリマーPとしては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリプロラクトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリイソブレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、等が挙げられる。

ここで、ウレタン樹脂とは、ウレタン結合、ウレア結合、及びチオウレタン結合からな

10

20

30

40

50

る群から選択される少なくとも１種を含む樹脂を意味する。

従って、ウレタン樹脂には、上記結合に加えて、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカプロラクトン鎖、ポリカーボネート鎖、ポリブタジエン鎖、ポリイソプレン鎖、ポリオレフィン鎖等が含まれていてもよい。

【０１２８】

画像の光学濃度及び耐摩擦性をより向上させる観点から、ポリマーＰとしては、ウレタン樹脂が好ましい。

上記観点からみたより好ましい態様は、ポリマーＰが、

下記式（１）で表される構造単位（以下、「単位（１）」ともいう）と、

下記式（２）で表される構造単位（以下、「単位（２）」ともいう）と、
を含む態様である。

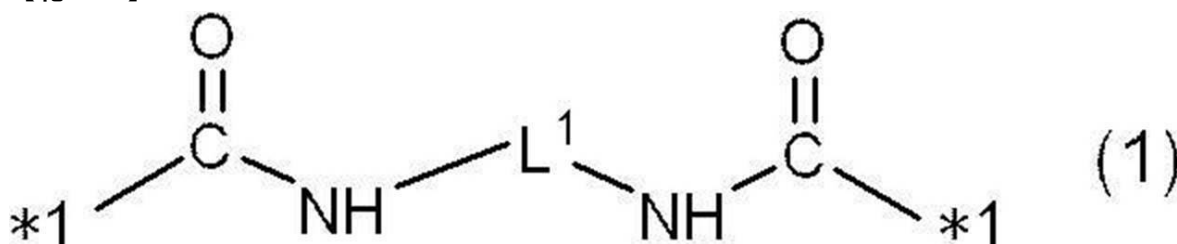
【０１２９】

一式（１）で表される構造単位（単位（１））－

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

【０１３０】

【化１３】



【０１３１】

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

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

【０１３２】

L^1 で表される炭化水素基としては特に制限はない。

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

L^1 で表される炭化水素基としては、例えば、分岐構造及び／又は脂環式構造を含んでもよいアルキレン基、分岐構造及び／又は脂環式構造を含んでもよいアルキレン基、分岐構造及び／又は脂環式構造を含んでもよいアルケニレン基、並びに、アリーレン基からなる群Ｐ１から選択される１種である２価の炭化水素基；

上記群Ｐ１から選択される２種以上が結合してなる２価の炭化水素基；
等が挙げられる。

【０１３３】

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

【０１３４】

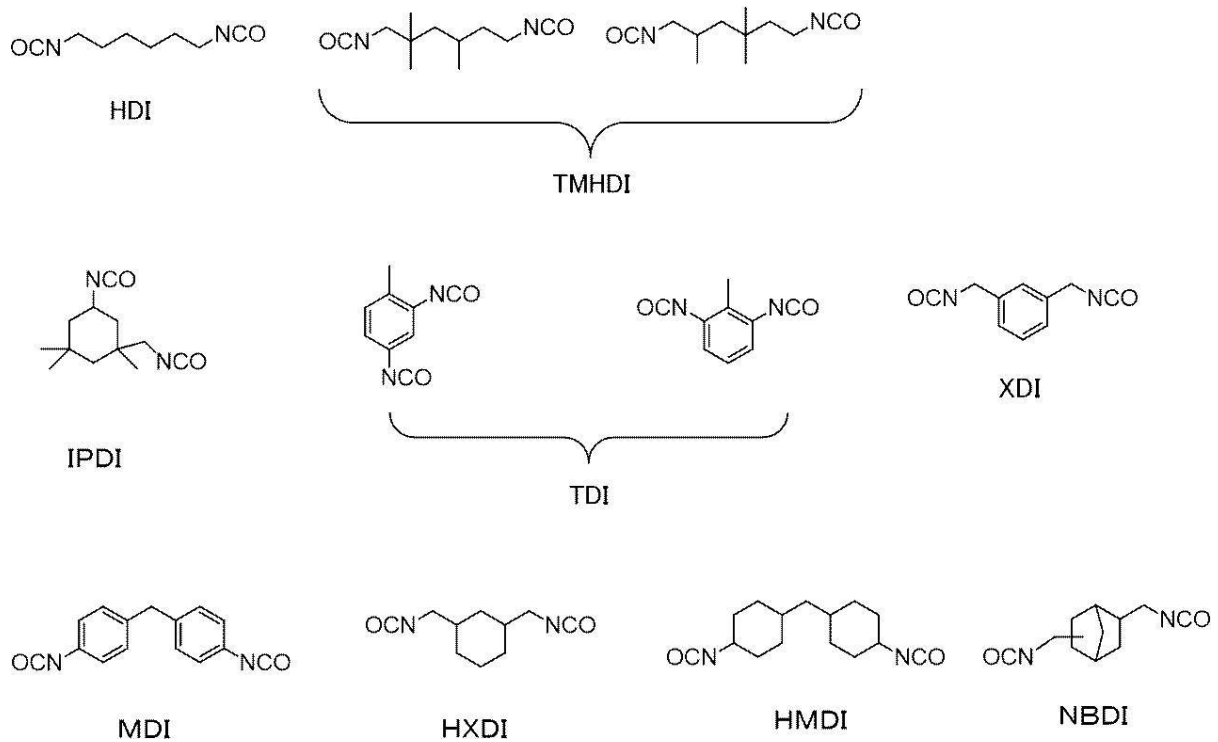
単位（１）を形成するための化合物（以下、「単位（１）形成用化合物」ともいう）としては、単位（１）における２つの「 $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})-*1$ 」の部位の各々を、イソシアネート基（ $-\text{NCO}$ 基）に置き換えた構造を有するジイソシアネート化合物が挙げられる。

単位（１）形成用化合物の具体例を以下に示す。

但し、単位（１）形成用化合物は、以下の具体例には限定されない。

【０１３５】

【化１４】



10

20

【０１３６】

また、２官能のイソシアネート化合物としては、上記具体例から誘導される２官能のイソシアネート化合物も使用することができる。例えば、デュラネート（登録商標）D 1 0 1、D 2 0 1、A 1 0 1（旭化成株式会社製）などが挙げられる。

【０１３７】

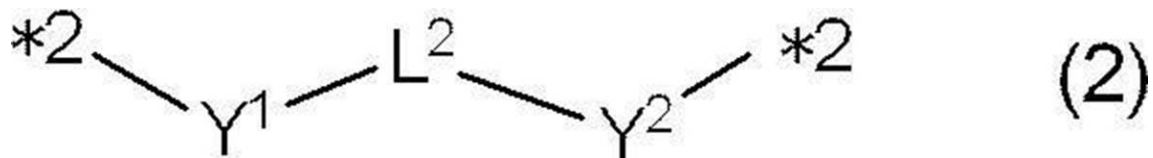
ー式（２）で表される構造単位ー

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

30

【０１３８】

【化１５】



【０１３９】

式（２）中、

L²は、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数２～５０の炭化水素基、又は、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカプロラクトン鎖、ポリカーボネート鎖、ポリブタジエン鎖、ポリイソプレン鎖、若しくはポリオレフィン鎖からなる数平均分子量５００以上のポリマー鎖を表し、

Y¹及びY²は、それぞれ独立に、－O－、－S－、又は－NR_z－を表し、

R_zは、水素原子又は炭素数１～２０の炭化水素基を表し、

２つの＊２は、それぞれ、結合位置を表す。

【０１４０】

ここで、「酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい炭素数２～５０の炭

40

50

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

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

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

【0141】

単位 (2) は、少なくとも単位 (1) と結合していることが好ましい。

【0142】

式 (2) 中、 L^2 で表される炭化水素基の炭素数は、画像の光学濃度及び耐摩擦性をより向上させる観点から、好ましくは 4 ～ 50 であり、より好ましくは 6 ～ 40 である。

【0143】

L^2 で表される炭化水素基は、画像の光学濃度及び耐摩擦性をより向上させる観点から、好ましくは、酸素原子、窒素原子、若しくは硫黄原子を含んでもよい、分岐構造を有する炭素数 4 ～ 25 の鎖状炭化水素基であり、

より好ましくは、炭素数 6 ～ 25 の無置換の分岐アルキレン基、炭素数 6 ～ 25 のアルコキシ化分岐アルキレン基（即ち、アルコキシ基によって置換された分岐アルキレン基）、又は、炭素数 6 ～ 25 のアルキルカルボニルオキシ化分岐アルキレン基（即ち、アルキルカルボニルオキシ基によって置換された分岐アルキレン基）である。

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

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

【0144】

L^2 で表される炭化水素基は、画像の光学濃度及び耐摩擦性をより向上させる観点から、置換基 A によって置換された炭素数 2 以上のアルキレン基であることも好ましい。

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

【0145】

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

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

【0146】

L^2 で表されるポリマー鎖は、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリカプロラクトン鎖、ポリカーボネート鎖、ポリブタジエン鎖、ポリイソプレン鎖、又はポリオレフィン鎖からなる。

ポリエーテル鎖としては、ポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖、ポリブチレングリコール鎖等が挙げられる。

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

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

10

20

30

40

50

ポリカーボネート鎖としては、後述する化合物(2-18)PCから両末端のヒドロキシ基を除いた残基が挙げられる。

【0147】

L²としては、画像の耐摩擦性、及び、着色樹脂粒子分散物の保存安定性をより向上させる観点から、ポリカーボネート鎖又はポリエーテル鎖からなる数平均分子量500以上のポリマー鎖が好ましい。

L²がポリカーボネート鎖からなる数平均分子量500以上のポリマー鎖である態様は、特に、画像の耐摩擦性の観点からみて有利である。

L²がポリエーテル鎖からなる数平均分子量500以上のポリマー鎖である態様は、特に、着色樹脂粒子分散物の保存安定性の観点からみて有利である。

【0148】

画像の耐摩擦性、及び、着色樹脂粒子分散物の保存安定性を更に向上させる観点から、ポリマーPは、

式(2)におけるL²が、ポリカーボネート鎖からなる数平均分子量500以上のポリマー鎖である単位(2)と、

式(2)におけるL²が、ポリエーテル鎖からなる数平均分子量500以上のポリマー鎖である単位(2)と、
を含むことが好ましい。

【0149】

ポリカーボネート鎖は、炭素数2~12(好ましくは3~8、より好ましくは3~6)のアルキレン基を含むことが好ましく、後述する化合物(2-18)PCから両末端のヒドロキシ基を除いた残基であることが更に好ましい。

ポリエーテル鎖は、ポリエチレングリコール鎖(後述する化合物(2-22)PEGから両末端のヒドロキシ基を除いた残基)又はポリプロピレングリコール鎖(後述する化合物(2-16)PPGから両末端のヒドロキシ基を除いた残基)であることが好ましい。

【0150】

式(2)中、Y¹及びY²は、それぞれ独立に、-O-、-S-、又は-NR_z-を表し、R_zは、水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表す。

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

Y¹及びY²の各々としては、-O-又は-S-が好ましく、-O-がより好ましい。

【0151】

単位(2)を形成するための化合物(以下、「単位(2)形成用化合物」ともいう)としては、

単位(2)における「*2-Y¹-」及び「-Y²-*2」を、それぞれ、ヒドロキシ基、チオール基、又はアミノ基に置き換えた構造を有する化合物(例えば、ジオール化合物、ジチオール化合物、ジアミン化合物等)が好ましく、

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

【0152】

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

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

【0153】

以下、単位(2)形成用化合物の具体例を以下に示す。

但し、単位(2)形成用化合物は、以下の具体例には限定されない。

【0154】

10

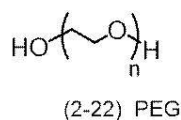
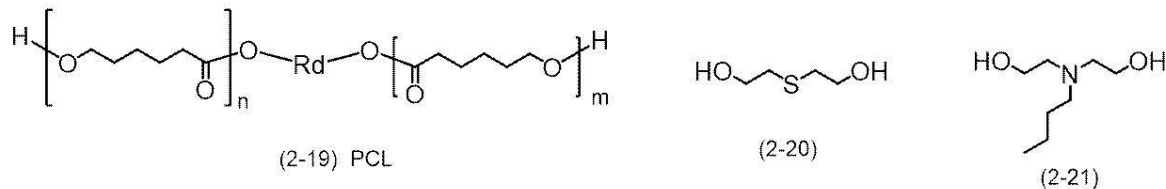
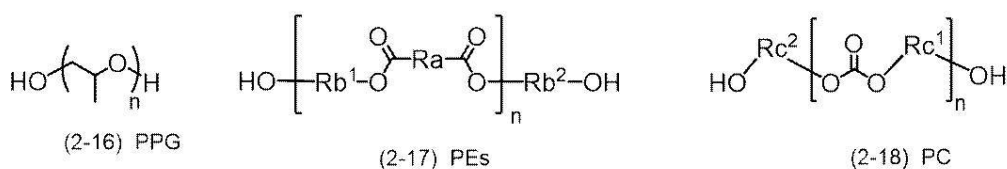
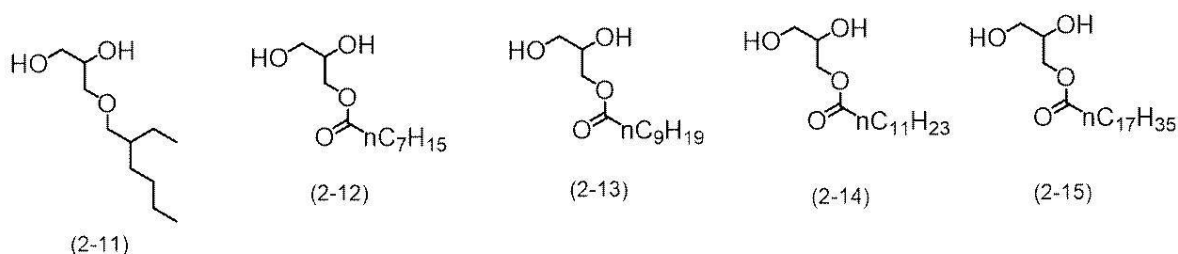
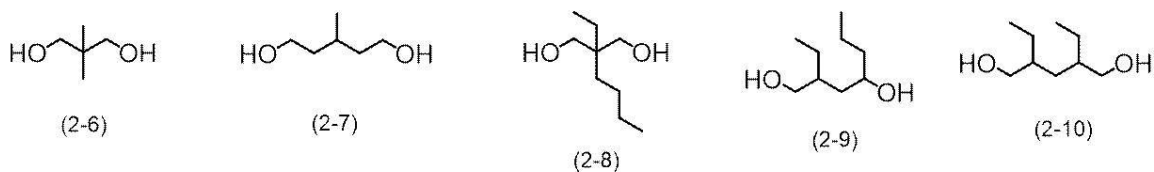
20

30

40

50

OCCO CC(O)CO OCCCCO OCCCCCO OCCCCCCCCCO
 (2-1) (2-2) (2-3) (2-4) (2-5)



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

40

化合物(2-17) PEsは、ポリエステルジオールであり、nは、繰り返し数であり、Ra、Rb¹、及びRb²は、それぞれ独立に、炭素数2~25の2価の炭化水素基である。化合物(2-17) PEs中のn個のRaは、同一であっても異なってもよい。化合物(2-17) PEs中のn個のRb¹は、同一であっても異なってもよい。

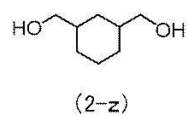
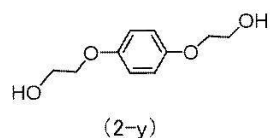
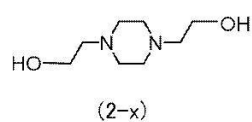
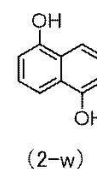
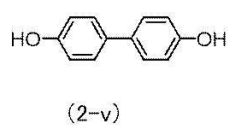
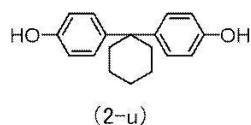
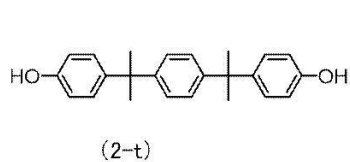
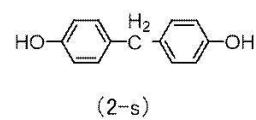
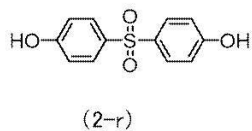
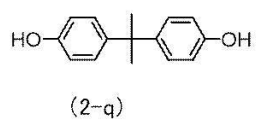
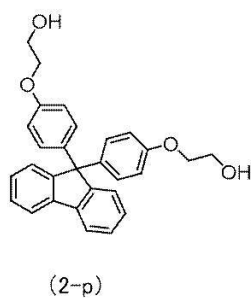
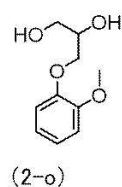
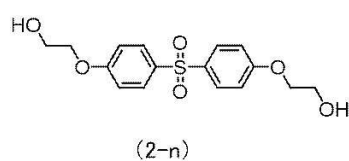
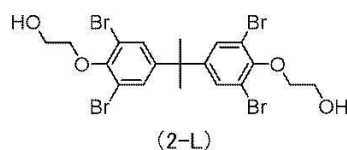
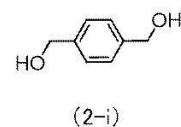
化合物(2-18)PCは、ポリカーボネートジオールであり、nは、繰返し数であり、Rc¹及びRc²は、それぞれ独立に、炭素数2~12(好ましくは3~8、より好ましくは3~6)のアルキレン基である。化合物(2-18)PC中のn個のRc¹は、同一であっても異なってもよい。

50

【 0 1 5 6 】

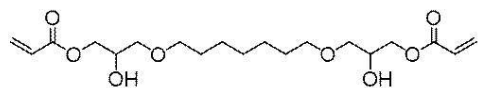
【 0 1 5 7 】

【化 1 7】

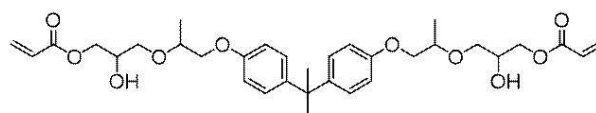


【 0 1 5 8 】

【化 18】

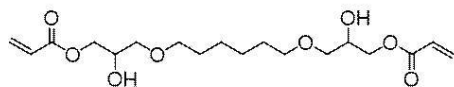


(2-101)

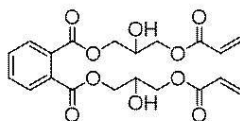


DA-250

(2-102)

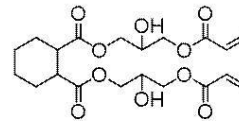


(2-103)



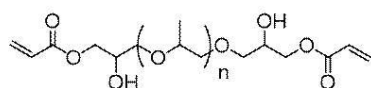
DA-721

(2-104)



DA-722

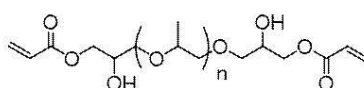
(2-105)



DA-911M

n=1

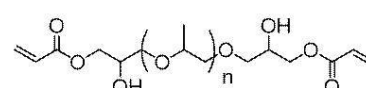
(2-106)



DA-920

n=3

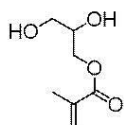
(2-107)



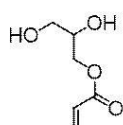
DA-931

n=11

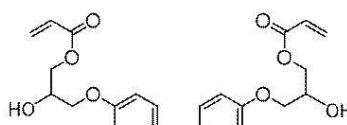
(2-108)



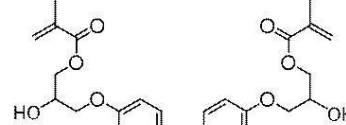
(2-109)



(2-110)



(2-111)



(2-112)

【0159】

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

【0160】

単位（２）形成用化合物としてのポリマージオールとしては、市販品を用いてもよい。ポリマージオールの市販品については、後述する実施例を参照できる。

また、ポリマージオールの市販品については、国際公開第 2016 / 152254 号の段落 0111 を参照してもよい。

【0161】

画像の光学濃度及び耐摩擦性をより向上させる観点から、ポリマー P 中における単位（１）及び単位（２）の総含有量は、ポリマー P の全量に対し、好ましくは 50 質量%以上であり、より好ましくは 60 質量%以上であり、更に好ましくは 80 質量%以上である。

【0162】

ポリマー P 中において、単位（１）に対する単位（２）のモル比（以下、「モル比〔単位（２）／単位（１）〕」ともいう）は、好ましくは 0.20 以上 1.00 未満であり、より好ましくは 0.30 以上 0.90 以下であり、更に好ましくは 0.50 以上 0.90 以下である。

【0163】

－親水性基を有する構造単位－

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

親水性基の具体例及び好ましい態様は前述のとおりである。

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

10

20

30

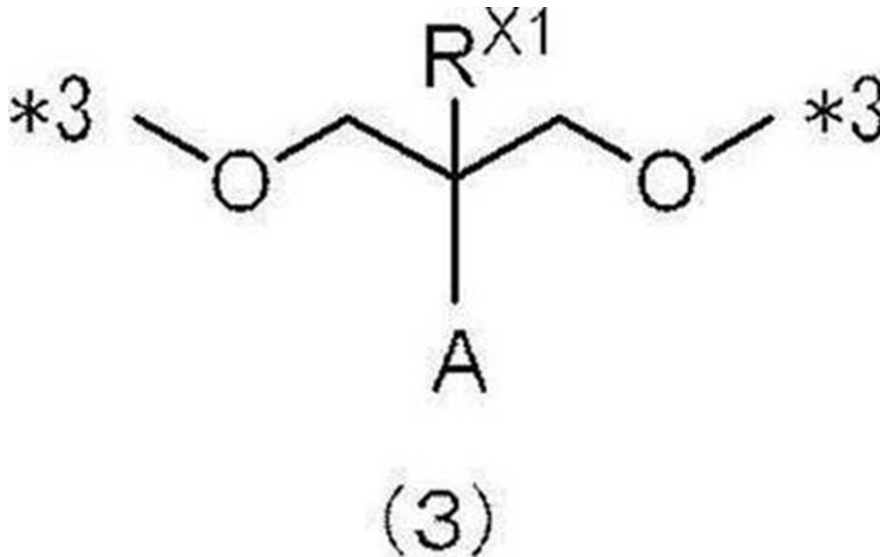
40

50

親水性基を有する構造単位として、特に好ましくは、アニオン基を有する構造単位である、下記式（３）で表される構造単位（以下、「単位（３）」ともいう）である。

【０１６４】

【化１９】



10

【０１６５】

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

【０１６６】

単位（３）は、少なくとも単位（１）と結合することが好ましい。

【０１６７】

A で表されるアニオン性基の例としては、前述のアニオン性の例と同様である。

A で表されるアニオン性基としては、カルボキシ基又はカルボキシ基の塩が好ましい。

ポリマーＰは、 A がカルボキシ基である態様の単位（３）と、 A がカルボキシ基の塩である態様の単位（３）と、を含んでいてもよい。

【０１６８】

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

ポリマーＰの全量に対するアニオン性基を有する構造単位の含有量は、ポリマーＰの酸価（mmol/g）を考慮して調整してもよい。

【０１６９】

－親水性基導入用化合物－

ポリマーＰへの親水性基の導入は、親水性基導入用化合物を用いて行うことができる。

親水性基導入用化合物のうち、アニオン性基導入用化合物としては、

単位（３）における２つの＊３に、それぞれ、水素原子が結合した化合物；

α-アミノ酸（具体的には、リシン、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン）等のアミノ酸；

等が挙げられる。

単位（３）における２つの＊３に、それぞれ、水素原子が結合した化合物としては、２，２-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）、２，２-ジメチロールブタン酸（DMBA）等が挙げられる。

【０１７０】

アニオン性基導入用化合物は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機塩基；トリエチルアミンなどの有機塩基；等を用い、アニオン性基の少なくとも一部を中和して用

20

30

40

50

いてもよい。

また、アニオン性基の中和は、ポリマー P の形成過程（例えば着色樹脂粒子の形成過程）で行ってもよい（後述の実施例参照）。

【0171】

親水性基導入用化合物のうち、ノニオン性基導入用化合物としては、ポリエーテル構造を有する化合物が好ましく、ポリオキシアルキレン基を有する化合物がより好ましい。

【0172】

ポリマー P は、上述した構造単位以外のその他の構造単位を含んでいてもよい。

但し、ポリマー P が親水性基を有する構造単位を含む場合、画像の光学濃度及び耐摩擦性、並びに、着色樹脂粒子の分散安定性の観点から、単位（1）、単位（2）、及び親水性基を有する構造単位の総含有量は、ポリマー P の全量に対し、80質量%以上であることが好ましい。

【0173】

ーポリマー P の好ましい態様ー

ポリマー P は、

単位（1）形成用化合物（好ましくは、単位（1）における2つの「 —NH(C=O)—*1 」の部位の各々を、イソシアネート基（ —NCO 基）に置き換えた構造を有するジイソシアネート化合物）と、

単位（2）形成用化合物（好ましくは、単位（2）における「 $*2\text{—Y}^1\text{—}$ 」及び「 $\text{—Y}^2\text{—*2}$ 」を、それぞれ、ヒドロキシ基、チオール基、又はアミノ基に置き換えた構造を有する化合物）と、

親水性基導入用化合物（好ましくは、単位（3）における2つの*3に、それぞれ、水素原子が結合した化合物）と、

の反応生成物の構造を含むことが好ましい。

【0174】

また、ポリマー P は、ウレタン結合を含むことが好ましい。

ウレタン結合の例としては、単位（1）と、 Y^1 及び Y^2 の各々が —O— である態様の単位（2）と、が結合することによって形成されたウレタン結合、単位（1）と単位（3）とが結合することによって形成されたウレタン結合、等が挙げられる。

【0175】

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

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

【0176】

また、ポリマー P は、画像の光学濃度及び耐摩擦性をより向上させる観点から、鎖状ポリマーであることが好ましい。

ここで、鎖状ポリマーとは、架橋構造を含まないポリマーを意味する。

鎖状ポリマーには、環状構造が含まれていてもよい。鎖状ポリマーに分岐構造が含まれていてもよいことは言うまでもない。

【0177】

着色樹脂粒子中におけるポリマー P の含有量は、画像の光学濃度及び耐摩擦性をより向上させる観点から、着色樹脂粒子の固形分量に対し、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは20質量%以上であり、更に好ましくは30質量%以上である。

着色樹脂粒子中におけるポリマー P の含有量は、画像の光学濃度をより向上させる観点から、着色樹脂粒子の固形分量に対し、好ましくは90質量%以下であり、より好ましく

10

20

30

40

50

は 80 質量%以下であり、更に好ましくは 70 質量%以下であり、更に好ましくは 60 質量%以下である。

【0178】

本開示において、着色樹脂粒子の固形分量とは、着色樹脂粒子が溶媒（例えば後述の油性有機溶剤。以下同じ。）を含む場合には、溶媒を除いた全量を意味し、着色樹脂粒子が溶媒を含まない場合には、着色樹脂粒子の全量を意味する。

また、本開示において、着色樹脂粒子の固形分とは、着色樹脂粒子が溶媒を含む場合には、溶媒を除いた全成分を意味し、着色樹脂粒子が溶媒を含まない場合には、着色樹脂粒子の全成分を意味する。

【0179】

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

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

【0180】

着色樹脂粒子中における油溶性染料の含有量は、画像の光学濃度をより向上させる観点から、着色樹脂粒子の固形分量に対し、好ましくは 10 質量%以上であり、より好ましくは 20 質量%以上であり、更に好ましくは 30 質量%以上であり、更に好ましくは 40 質量%以上である。

着色樹脂粒子中における油溶性染料の含有量は、画像の光学濃度及び耐摩擦性をより向上させる観点から、着色樹脂粒子の固形分量に対し、好ましくは 90 質量%以下であり、より好ましくは 80 質量%以下であり、更に好ましくは 70 質量%以下である。

【0181】

油溶性染料の含有質量に対するポリマー P の含有質量の比（以下、「含有質量比〔P／染料〕」ともいう）は、画像の光学濃度をより向上させる観点から、好ましくは 0.10～4.00 であり、より好ましくは 0.10～2.50 であり、更に好ましくは 0.20～2.50 であり、更に好ましくは 0.20～1.50 であり、更に好ましくは 0.25～1.00 である。

【0182】

（その他の成分）

着色樹脂粒子は、必要に応じ、ポリマー P 及び油溶性染料以外のその他の成分を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。

画像の光学濃度及び耐摩擦性をより向上させる観点から、着色樹脂粒子におけるポリマー P 及び油溶性染料の総含有量は、着色樹脂粒子の固形分量に対し、80 質量%以上であることが好ましい。

【0183】

また、画像の光学濃度及び耐摩擦性をより向上させる観点から、着色樹脂粒子の固形分量は、着色樹脂粒子の全量に対し、80 質量%以上であることが好ましい。

【0184】

着色樹脂粒子に含有され得るその他の成分としては、油性有機溶剤が挙げられる。

着色樹脂粒子が油性有機溶剤を含有する場合、含有される油性有機溶剤は、1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

油性有機溶剤とは、20℃における水に対する溶解度が 10 質量%以下である有機溶剤を表す。

油性有機溶剤の 20℃における水に対する溶解度は、5 質量%以下が好ましく、1 質量%以下が更に好ましい。油性有機溶剤の 20℃における水に対する溶解度が 5 質量%以下である場合には、乳化時に油（有機成分）と水とがより混ざりにくくなり、合成適性及び

10

20

30

40

50

着色樹脂粒子の安定性がより向上する。

【0185】

油性有機溶剤は、揮発性を有する油性有機溶剤及び不揮発性を有する油性有機溶剤のいずれを含んでいてもよい。これらのうち、不揮発性を有する油性有機溶剤が、着色樹脂粒子中により存在し易い。

ここで、揮発性を有する油性有機溶剤とは、沸点100℃未満の油性有機溶剤を意味する。揮発性を有する油性有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。

不揮発性を有する有機溶剤とは、沸点100℃超の油性有機溶剤を意味する。

不揮発性を有する油性有機溶剤としては、反応時に不揮発性を示す観点、及び、着色樹脂粒子分散物又はインク保管時の分散安定性の観点から、沸点180℃以上の油性有機溶剤が好ましい。

なお、本開示における沸点は、標準条件（1気圧、25℃）での沸点の値である。1気圧は101.325kPaである。

【0186】

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

式（M-A）で表される染料の溶解性の観点からは、特に、DBE、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、コハク酸ジイソプロピル、トリス（2-エチルヘキサン酸）グリセロール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、又はジエチレングリコールジブチルエーテルが好ましい。

【0187】

着色樹脂粒子が油性有機溶剤を含む場合、油性有機溶剤の含有量は、着色樹脂粒子の固形分量に対し、0.1質量%～20質量%であることが好ましく、1質量%～15質量%であることがより好ましく、3質量%～10質量%であることが更に好ましい。

【0188】

（体積平均粒子径）

着色樹脂粒子の体積平均粒子径は、200nm以下であることが好ましく、20nm～200nmであることがより好ましく、40nm～150nmであることが更に好ましい。上記着色樹脂粒子の体積平均粒子径が200nm以下である場合には、インクジェットインクとした場合の吐出性により優れる。

ここでいう着色樹脂粒子の体積平均粒子径は、粒度分布測定装置（例えば、ナノトラックUPA EX150、日機装社製、商品名）を用いて測定された値を意味する。

【0189】

第1態様の着色樹脂粒子分散物は、水と、上述した着色樹脂粒子と、を含有する。

第1態様の着色樹脂粒子分散物は、水及び着色樹脂粒子以外のその他の成分を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。

画像の光学濃度及び耐摩擦性をより向上させる観点から、着色樹脂粒子分散物における水及び着色樹脂粒子の総含有量は、着色樹脂粒子分散物の全量に対し、80質量%以上であることが好ましい。

【0190】

<着色樹脂粒子分散物の製造方法の一例>

第1態様の着色樹脂粒子分散物を製造するための製造方法には特に制限はない。

10

20

30

40

50

以下、第1態様の着色樹脂粒子分散物の製造方法の一例（以下、「製法A」ともいう）を示す。

製法Aは、

油性有機溶剤（即ち、揮発性を有する油性有機溶剤及び／又は不揮発性を有する油性有機溶剤）、ポリマーP又は親水性基としてのアニオン性基を中和する前のポリマーP、及び油溶性染料を含む油相成分を準備する工程と、

水（及び必要に応じ中和剤）を含む水相成分を準備する工程と、

油相成分と水相成分とを混合し、得られた混合物を乳化させて乳化物を得る乳化工程と、を含む。

製法Aでは、乳化工程により、着色樹脂粒子の形成及び形成された着色樹脂粒子の水中への分散が行われ、これにより、着色樹脂粒子が水中に分散されている着色樹脂粒子分散物が得られる。

【0191】

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

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

【0192】

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

乳化における分散機の回転数は、例えば、 $5000\text{rpm} \sim 20000\text{rpm}$ であり、好ましくは $10000\text{rpm} \sim 15000\text{rpm}$ である。ここで、rpmは、revolution per minuteの略である。

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

【0193】

乳化工程における乳化は、加熱下で行ってもよい。

乳化を加熱下で行うことにより、着色樹脂粒子をより効率よく形成できる。

また、乳化を加熱下で行うことにより、油相成分中の油性有機溶剤の少なくとも一部を、混合物中から除去し易い。

乳化を加熱下で行う場合の加熱温度としては、 $35^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ が好ましく、 $40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ がより好ましい。

【0194】

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

加熱工程における加熱温度としては、 $35^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ が好ましく、 $40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ がより好ましい。

【0195】

〔着色樹脂粒子分散物（第2態様）〕

本開示の第2態様の着色樹脂粒子分散物は、

水と、

親水性基を含むポリマーPと油溶性染料とを含む着色樹脂粒子と、を含有し、

油溶性染料が、前述した油溶性染料（D1）を含む。

【0196】

第2態様の着色樹脂粒子分散物は、油溶性染料（D1）が、第1態様における「水溶性

10

20

30

40

50

の反応性染料が炭素数 4 以上のアルキル基によって修飾されてなるか、又は、酸性染料中の対カチオンが、炭素数 4 以上のアルキル基を含む有機カチオンに交換されてなる油溶性染料 (D)」に該当することには限定されない。即ち、油溶性染料 (D 1) の原料及び製造方法には特に制限はない。

この点以外は、第 2 態様の着色樹脂粒子分散物は、第 1 態様の着色樹脂粒子分散物と同様であり、好ましい態様も同様である。

【0197】

第 1 態様の着色樹脂粒子分散物及び第 2 態様の着色樹脂粒子分散物は、概念的に重複する部分を有していても構わない。

即ち、第 2 態様の着色樹脂粒子分散物における油溶性染料 (D 1) は、第 1 態様における油溶性染料 (D) に該当するものであってもよい。

油溶性染料 (D 1) の好ましい態様は、第 1 態様の説明で述べたとおりである。

【0198】

〔インク〕

本開示のインクは、前述した本開示の着色樹脂粒子分散物 (即ち、本開示の第 1 態様の着色樹脂粒子分散物、又は、本開示の第 2 態様の着色樹脂粒子分散物。以下同じ。) を含有する。

言い換えれば、本開示のインクは、前述した本開示の着色樹脂粒子分散物中の各成分 (少なくとも水及び着色樹脂粒子) を含有する。

【0199】

本開示のインク中における水の含有量は、インクの全量に対し、例えば 40 質量% 以上であり、好ましくは 50 質量% 以上であり、更に好ましくは 60 質量% 以上である。

水の含有量の上限は、インク中の固形分の量にもよるが、インクの全量に対し、例えば 90 質量% である。

【0200】

本開示のインク中における、着色樹脂粒子の固形分の含有量は、インクの全量に対し、好ましくは 1 ~ 20 質量% であり、より好ましくは 1 ~ 15 質量% であり、更に好ましくは 3 ~ 10 質量% である。

【0201】

<水性有機溶剤>

本開示のインクは、水性有機溶剤を少なくとも 1 種含有することが好ましい。

これにより、インクの安定性に優れ (即ち、沈降などが起こりにくく)、インクジェットインクとして用いた場合の吐出性にも優れる。

ここで、水性有機溶剤における「水性」とは、25℃の蒸留水 100 g に対する溶解量が 1 g 超であることを意味する。

水性有機溶剤における上記溶解量は、好ましくは 5 g 以上であり、より好ましくは 10 g 以上であり、更に好ましくは 20 g 以上である。

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

【0202】

水性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、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、ポリエチレングリコール (例えば、分子量 400 ~ 800)、ヒドロキシエチルピロリドン、ヒドロキシプロピルピロリドン、バレロラクタム、カ

10

20

30

40

50

プロラクタム、ヘプタラクタム、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（分子量 400）、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（分子量 550）、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（分子量 500）、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（分子量 400）、ポリプロピレングリコール（分子量 600）、ポリプロピレングリコール（分子量 700）、等が挙げられる。

【0203】

水性有機溶剤は、

トリメチロールプロパン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、2-ピロリドン、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、及びエチレングリコールモノブチルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、2-ピロリドン、及びエチレングリコールモノブチルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、

エチレングリコール、グリセリン、2-ピロリドン、及びテトラエチレングリコールからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが更に好ましい。

【0204】

インク中の水性有機溶剤の含有量は、インク全量に対し、好ましくは5質量%～50質量%であり、より好ましくは5質量%～40質量%であり、更に好ましくは10質量%～30質量%である。

水性有機溶剤の含有量が上記範囲内であると、インクの安定性に優れ（沈降などが起こりにくく）、インクジェットインクとしての吐出性にも優れる。

【0205】

<架橋剤>

本開示のインクは、更に架橋剤を少なくとも1種含んでいてもよい。

架橋剤は、架橋性基を少なくとも2つ有する化合物であることが好ましい。

架橋剤が有する架橋性基としては、カルボキシ基、ヒドロキシル基、スルホン酸基、アミド基等が好ましい。

架橋剤としては、ブロック化イソシアネート系化合物、オキサゾリン系化合物、カルボジイミド化合物などが挙げられる。

中でも、

ジイソシアネート（例えば、HDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）、H6XDI（水添キシリレンジイソシアネート）、IPDI（イソホロンジイソシアネート）、H12MDI（ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート））のTMP（トリメチロールプロパン）アダクト体又はイソシアヌレート体を、ブロック剤によりブロックしたブロック化イソシアネート系化合物；又は；カルボジイミド化合物が好ましい。

【0206】

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

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

【0207】

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

【0208】

10

20

30

40

50

架橋剤の解離温度としては、架橋効率の観点からは、低いほど好ましい一方、保存安定性の観点からは高いほど好ましい。

これらのバランスの観点から、解離温度としては、90℃～180℃が好ましく、90℃～120℃がより好ましく、110℃～120℃が特に好ましい。

また、架橋剤は、親水基を付与することで、水溶性又は自己乳化性があるものとしてインクに配合するのが好ましい。この状態であれば、配合したインク粘度を低粘度とすることができ、再分散性に優れたものとすることができる。

【0209】

架橋剤は、架橋剤粒子であってもよい。

架橋剤粒子の平均粒子径は、インクジェットでの吐出性向上の観点から、200nm以下であることが好ましい。

ここでいう平均粒子径は、粒度分布測定装置（ナノトラックUPA EX150、日機装株式会社製、商品名）を用いて測定した体積平均粒子径（MV）の値を用いることができる。

架橋剤粒子としては、特に限定されないが、例えば、エラストロンBN-77（ブロックイソシアネート、粒径19nm、解離温度120℃以上、第一工業製薬社製）、エラストロンBN-27（ブロックイソシアネート、粒径108nm、解離温度180℃以上、第一工業製薬社製）、デュラネートWM44-70G（ブロックイソシアネート、粒径42nm、解離温度約90℃、旭化成社製）、TRIXENE AQUA BI200（ブロックイソシアネート、粒径94nm、解離温度110～120℃、BAXENDEN製）などが挙げられる。

【0210】

インクが架橋剤を含有する場合、インク中の架橋剤の含有量は、インクの全量に対し、0.1質量%～10質量%であることが好ましく、0.5質量%～8質量%であることがより好ましく、1質量%～5質量%であることが更に好ましい。

【0211】

<顔料>

本開示のインクは、色相調整又は色濃度向上の観点から、更に、顔料を少なくとも1種含んでもよい。

顔料としては、例えば、

カーボンブラック、アニリンブラック；

C. I. ピグメントイエロー3、12、53、55、74、81、83、93、94、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、128、138、153、155、180、185；

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

C. I. ピグメントバイオレット19、23；

C. I. ピグメントオレンジ36、43、64；

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

C. I. ピグメントグリーン36；

等が挙げられる。

【0212】

本開示のインクが顔料を含む場合、インク中の顔料の含有量は、インクの全量に対し、0.5質量%～10質量%が好ましく、0.5質量%～8質量%がより好ましく、0.5質量%～5質量%が更に好ましい。

【0213】

本開示では、インクの調製に際して、分散剤を用いて顔料を水中に分散させた顔料の水分散体（「顔料水分散体」とも呼ぶ。）を用いることもできる。顔料水分散体としては、

たとえば特開 2012-7148 号公報に記載された顔料分散体を用いることができる。
また、顔料水分散体としては、Project Black APD1000 (Fuji film Imaging Colorants 社製) などの市販品を用いることもできる。

顔料としては、自己分散型顔料を使用することもできる。

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

自己分散型顔料は好ましくは、自己分散型カーボンブラックである。

使用し得る自己分散型顔料としては、自己分散型カーボンブラック CAB-O-JET 200、同 300、同 400 (以上、キャボット社製)、BONJET CW-1 (カルボキシ基として $500 \mu\text{mol/g}$)、同 CW-2 (カルボキシ基として $470 \mu\text{mol/g}$) (以上、オリエント化学工業株式会社製)、東海カーボン株式会社の Aqua-Black 162 (カルボキシ基として約 $800 \mu\text{mol/g}$) 等の市販品が挙げられる。

顔料としては分散剤を用いて顔料を水中に分散させた顔料の水分散体あるいは自己分散顔料いずれも好ましく用いることができる。

【0214】

<ワックス>

本開示のインクは、ワックスを少なくとも 1 種含有してもよい。

これにより、画像の耐摩擦性をより向上させることができる。

【0215】

上記ワックスは、本開示のインク中で粒子の形態で存在することが好ましい。

粒子の形態のワックスを、以下、「ワックス粒子」という。

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

【0216】

ワックスとしては、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、又はカルナバワックスが好ましい。

【0217】

ワックスの融点としては、安定性と摩擦性向上の観点で、 60°C ~ 120°C の範囲にあることが好ましく、 60°C ~ 100°C の範囲がより好ましい。融点を高くすることで捺染インクの安定性を向上させることができる一方、融点を必要以上に高くしないことが、摩擦性向上に効果的である。

ワックスの融点は、一般的な融点測定機にて測定することができる。

【0218】

ワックス粒子の体積平均粒子径 (MV) としては、インクジェットでの吐出性の観点で、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

体積平均粒子径は、上述の着色樹脂粒子と同様の方法にて測定できる。

【0219】

本開示のインクがワックスを含む場合、ワックスの含有量としては、インクの全量に対し、 0.1 質量%~ 10 質量%が好ましく、 0.5 質量%~ 8 質量%がより好ましく、 1 質量%~ 5 質量%が更に好ましい。

【0220】

ワックス粒子としては、市販品を用いてもよい。

市販品としては、例えば、ポリロン L-787 (中京油脂社製、ポリエチレン、ノニオン、融点 102°C 、体積平均粒子径 $0.1 \mu\text{m}$)、ハイドリン-703 (中京油脂社製、パラフィン、アニオン、融点 75°C 、体積平均粒子径 $0.1 \mu\text{m}$)、R108 (中京油脂社製、パラフィン、ノニオン、融点 66°C 、体積平均粒子径 $0.2 \mu\text{m}$)、セロゾール 524 (中京油脂社製、カルナバ、ノニオン、融点 83°C 、体積平均粒子径 $0.07 \mu\text{m}$)

10

20

30

40

50

などが挙げられる。

【0221】

<界面活性剤>

本開示のインクは、界面活性剤を少なくとも1種含有することができる。

界面活性剤としては、特に制限はなく、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等の公知の界面活性剤を用いることができる。

界面活性剤としては、インクジェットインクとして用いた場合の吐出性の観点から、ノニオン系界面活性剤が好ましく、中でも、アセチレン系界面活性剤が特に好ましい。

アセチレン系界面活性剤の市販品の例としては、日信化学社製のサーフィノール（登録商標）シリーズ、日信化学社製のオルフィン（登録商標）シリーズ等が挙げられる。

10

【0222】

本開示のインクが界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、インクジェットインクとして用いた場合の吐出性の観点から、インクの全量に対し、0.1質量%~2.0質量%であることが好ましく、0.5質量%~2.0質量%であることがより好ましい。

【0223】

<その他の成分>

本開示のインクは、上記成分以外のその他の成分を含有していてもよい。

その他の成分としては、たとえば、上記油溶性染料以外の染料、顔料、架橋剤、ワックス、pH調整剤、蛍光増白剤、表面張力調整剤、消泡剤、乾燥防止剤、潤滑剤、増粘剤、紫外線吸収剤、退色防止剤、帯電防止剤、マット剤、酸化防止剤、比抵抗調整剤、防錆剤、還元防止剤、防腐剤、防黴剤、及びキレート剤等が挙げられる。

20

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

【0224】

<用途>

本開示のインクの用途には特に制限はない。

本開示のインクは、例えば、インクジェットインクとして用いる。本開示のインクをインクジェットインクとして用いた場合には、インクジェットヘッドからの吐出性が確保される。

また、前述のとおり、本開示のインクによれば、布帛に対し光学濃度及び耐摩擦性に優れた画像を形成できるため、本開示のインクは捺染用インクとして好適であり、インクジェット捺染用インクとして特に好適である。

30

【0225】

本開示のインクをインクジェットインクとして用いる場合、インクの表面張力は、好ましくは20mN/m~70mN/mであり、より好ましくは25mN/m~60mN/mである。

ここでいう表面張力は、25℃で測定される値を意味する。

表面張力の測定は、例えば、Automatic Surface Tensionmeter CBVP-Z（共和界面科学（株）製）を用いて行うことができる。

【0226】

また、本開示のインクをインクジェットインクとして用いる場合、インクの粘度は、好ましくは40mPa・s以下であり、より好ましくは30mPa・s以下である。

ここでいう粘度は、25℃で測定される値である。

粘度計としては、例えば、VISCOMETER TV-22型粘度計（東機産業（株）製）を用いることができる。

40

【0227】

〔インクセット〕

本開示のインクは、1種単独で用いられてもよいが、インクセットの態様で用いられてもよい。

ここでいうインクセットは、2種以上のインクを備え、この2種以上のインクのうちの

50

少なくとも1種が、本開示のインクであるインクセットである。

即ち、インクセットは、2種以上の本開示のインクからなるものであってもよいし、1種以上の本開示のインクと、1種以上のその他のインクと、からなるものであってもよい。

また、インクセットは、更に、後述する水性前処理液を備えていてもよい。

【0228】

インクセットの一例として、ブラックインク、イエローインク、マゼンタインク、及びシアンインクを含むインクセットであって、インクセットのうちの少なくとも1種のインクが、本開示のインクである態様が挙げられる。

この態様の中でも、ブラックインクが本開示のインクである態様が特に好ましい。

【0229】

〔インクジェット捺染方法〕

本開示のインクは、あらゆる基材に対する画像形成に用いることができるが、特に、布帛に対する画像形成の用途に好適である。

布帛に対する画像形成の一例として、以下のインクジェット捺染方法Aが挙げられる。

【0230】

インクジェット捺染方法Aは、

本開示のインクを、インクジェット法によって布帛に付与する工程（以下、「インク付与工程」ともいう）と、

インクが付与された布帛に対し、熱処理を施す工程（以下、「熱処理工程」ともいう）と、
を有する。

インクジェット捺染方法Aによれば、布帛に対し、光学濃度及び耐摩擦性に優れた画像を形成できる。

布帛の具体例については後述する。

【0231】

インクジェット捺染方法Aでは、一般的な捺染方法に設けられることがある、転写工程、捺染糊付与工程等が不要である。

【0232】

また、インクジェット捺染方法Aでは、一般的なインクジェット捺染方法に設けられることがあるスチーム処理工程（即ち、スチーム処理によって画像を定着させる工程）も不要である。一般的なインクジェット捺染方法では、特に、スチーム処理工程によって画像の光学濃度及び耐摩擦性を確保している場合がある。

インクジェット捺染方法Aでは、スチーム処理工程を省略した場合においても、布帛に対し、光学濃度及び耐摩擦性に優れた画像を形成できる。

【0233】

インクジェット捺染方法Aにおいて、画像形成の対象となる布帛としては、凝集剤を含む水性前処理液によって前処理が施された布帛であってもよい。

画像形成の対象となる布帛が、前処理が施された布帛である場合、画像形成工程において、凝集剤の作用により、布帛表面に色濃度が高い画像が形成される。次に、熱処理工程において、ポリマーPの作用により、画像が布帛の内部にまで浸透する。これらの過程を経て、布帛に対し、光学濃度及び耐摩擦性により優れた画像が定着される。

【0234】

前処理が施された布帛は、インクジェット捺染方法Aの実施に先立って、予め準備されたものであってもよい。

また、インクジェット捺染方法Aは、画像形成工程の前に、凝集剤を含む水性前処理液を布帛に付与して、前処理された布帛を得る前処理工程を有していてもよい。

【0235】

以下、インクジェット捺染方法Aに含まれ得る各工程について説明する。

【0236】

（前処理工程）

10

20

30

40

50

前処理工程は、凝集剤を含む水性前処理液を布帛に付与して、前処理された布帛を得る工程である。

水性前処理液を布帛に付与する方法としては、特に限定されるものではないが、コーティング法、パディング法、インクジェット法、スプレー法、スクリーン印刷法などが挙げられる。

水性前処理液に含まれる凝集剤としては、着色樹脂粒子を凝集させる作用を有するものであれば特に限定されないが、有機酸、多価金属塩、及びカチオン性化合物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、多価金属塩及びカチオン性化合物から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

【0237】

－多価金属塩－

多価金属塩は、2価以上の金属イオンと、アニオンと、から構成される化合物である。

具体的には、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、塩化バリウム、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、硝酸銅等が挙げられる。

【0238】

－カチオン性化合物－

カチオン性化合物としては、特に限定されず、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。

低分子のカチオン性化合物としては、例えば、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムクロリド、ベンゾイルコリンクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、トリメチルアセトヒドラジドアンモニウムクロリド、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムクロリド、3-ヒドロキシ-4-(トリメチルアンモニオ)ブチレート塩酸塩、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、L-カルニチン塩酸塩、炭素数6~30のアルキルカルボニルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

高分子のカチオン性化合物としては、例えば、ポリアリルアミン又はその誘導体、アミン-エピハロヒドリン共重合体、又は他の第4級アンモニウム塩型カチオンポリマーなどの、水に可溶であり、かつ水中で正に荷電するカチオン性高分子が挙げられる。尚、場合によっては水分散性カチオンポリマーを用いることもできる。

【0239】

捺染物における画像の耐洗濯性をより向上させる観点から、低分子のカチオン性化合物が好ましい。

低分子のカチオン性化合物の分子量は、1000以下が好ましく、500以下がより好ましい。

【0240】

凝集剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

水性前処理液は、例えば、前述の凝集剤と水とを含む。

水性前処理液は、更に、水性有機溶剤、界面活性剤等のその他の成分を含有していてもよい。

水性前処理液に含有され得る成分としては、インクに含有され得る成分を適宜参照できる。

【0241】

(インク付与工程)

インク付与工程は、本開示のインクを、インクジェット法によって布帛に付与する工程である。

本開示では、インク付与工程によってインクが付与された布帛を、着色布と称することがある。

【0242】

インク付与工程におけるインクの付与は、公知のインクジェット記録装置を用いて行う

10

20

30

40

50

ことができる。

インクジェット記録装置としては特に制限はなく、目的とする解像度を達成し得る公知のインクジェット記録装置を任意に選択して使用することができる。

インクジェット記録装置としては、例えば、インク供給系、温度センサー、及び加熱手段を含む装置が挙げられる。

インク供給系は、例えば、本開示のインクを含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、及びピエゾ型のインクジェットヘッドを含む。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、好ましくは1 p L（ピコリットル）～100 p L、より好ましくは8 p L～30 p Lのマルチサイズドットを、好ましくは320 dpi × 320 dpi～4000 dpi × 4000 dpi、より好ましくは400 dpi × 400 dpi～1600 dpi × 1600 dpi、さらに好ましくは720 dpi × 720 dpiの解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、dpi（dot per inch）とは、2.54 cm（1 inch）当たりのドット数を表す。

【0243】

（熱処理工程）

熱処理工程は、インクが付与された布帛に対して熱処理を施す工程である。

本工程における熱処理により、光学濃度及び耐摩擦性に優れた画像が得られる。

【0244】

熱処理工程における熱処理の温度（布帛に付与されたインクの温度）は、100℃～220℃が好ましく、130℃～200℃がより好ましい。

熱処理工程における熱処理の時間は、20秒～300秒が好ましく、30秒～240秒がより好ましく、40秒～180秒が更に好ましい。

【0245】

熱処理工程における熱処理は、インクジェット捺染において公知のスチーム処理であってもよいが、工程の簡略化の観点から、スチーム処理以外の熱処理が好ましい。

スチーム処理以外の熱処理として、好ましくは、インクが付与された布帛（即ち着色布）をヒートプレスする態様の熱処理である。この態様の熱処理では、着色布をヒートプレスすることにより、着色布中のインクを熱処理することができる。

ヒートプレスは、公知のヒートプレス機を用いて行うことができる。

【0246】

前述したとおり、インクジェット捺染方法Aでは、スチーム処理を省略した場合においても、スチーム処理以外の熱処理により、布帛に対し、光学濃度及び耐摩擦性に優れた画像を形成できる。

【0247】

インクジェット捺染方法Aは、上記工程以外のその他の工程を含んでもよい。

その他の工程としては、例えば、熱処理工程後の着色布に対し、後処理剤を用いて後処理を施す後処理工程等、インクジェット捺染方法における公知の工程が挙げられる。

【0248】

<布帛>

インクジェット捺染方法Aは、様々な種類の布帛に適用できる。

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

布帛における繊維種としては、綿及びポリエステルから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

布帛の態様としては、織物、編み物、不織布等が挙げられる。

布帛は、布帛製品用の布帛であってもよい。

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

【0249】

〔その他の画像形成方法〕

本開示のインクは、インクジェット捺染方法A以外の画像形成方法に用いてもよいことは言うまでもない。

インクジェット捺染方法A以外の画像形成方法としては、インクジェット捺染方法Aにおける布帛を、布帛以外の基材に変更した方法が挙げられる。

【0250】

布帛以外の基材としては、例えば、プラスチック基材が挙げられる。

プラスチック基材におけるプラスチックとしては、ポリ塩化ビニル（PVC）樹脂、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン（PE）、ポリスチレン（PS）、ポリプロピレン（PP）、ポリカーボネート（PC）、ポリビニルアセタール、アクリル樹脂、等が挙げられる。

プラスチック基材は、コロナ処理されていてもよい。

【0251】

本開示のインクによれば、PET基材等の一般的なプラスチック基材に対してだけでなく、水系インクによる画像形成では画像との密着性を確保することが難しい基材に対しても、密着性に優れた画像を形成することができる。

水系インクによる画像形成では画像との密着性を確保することが難しい基材としては、極性基を有しない疎水性の基材が挙げられる。

極性基を有しない疎水性の基材としては、PS基材、コロナ処理されたPP基材（「コロナPP」と称されることがある）、PE基材、PEがラミネートされた紙基材、等が挙げられる。

【0252】

〔捺染物〕

本開示の捺染物は、布帛及び画像を備える。

上記画像は、前述した油溶性染料（D）又は油溶性染料（D1）と、親水性基を含むポリマーPと、を含む。

本開示の捺染物は、必要に応じ、その他の要素を備えていてもよい。

本開示の捺染物は、光学濃度に優れた画像を備える。

かかる効果が奏される理由は、前述したとおりである。

布帛、油溶性染料（D）、油溶性染料（D1）、及び親水性基を含むポリマーPの好ましい態様も前述したとおりである。

画像は、必要に応じ、上記以外の成分を含んでもよい。画像に含有され得る成分については、前述の本開示のインク中の成分を参照できる。

【0253】

本開示の捺染物の製造方法には特に限定はない。

本開示の捺染物は、例えば本開示のインクを用いて製造でき、好ましくは、前述したインクジェット捺染方法Aによって製造できる。

【実施例】

【0254】

以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例には限定されない。

【0255】

〔油溶性染料（D）及び比較化合物の準備〕

油溶性染料（D）の具体例であるd-1～d-10、並びに、比較染料であるR-1及びR-2を、それぞれ準備した。更に、これらの具体例のMEK溶解度を測定した（結果は後述の表1に示す）。

d-1～d-10は、油溶性染料（D1）の具体例にも該当する。

これらの具体例は、下記のReactive Black 5又はAcid Black 1を油溶化して得た。

10

20

30

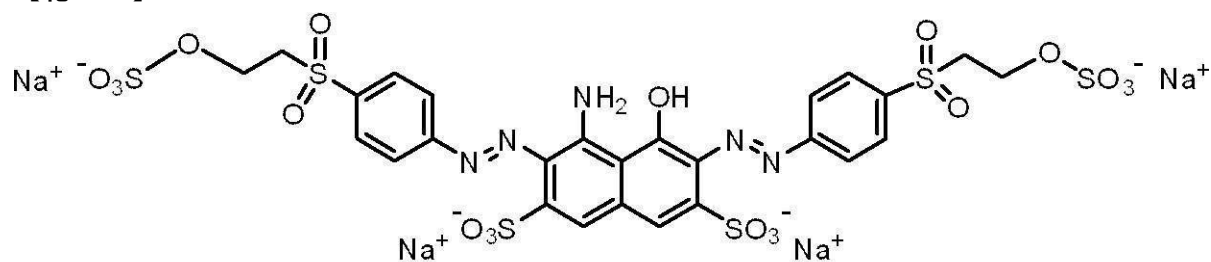
40

50

但し、比較染料である R-1 及び R-2 は、油溶性（MEK 溶解度 5 質量%以上）を有していなかった。

【0256】

【化20】

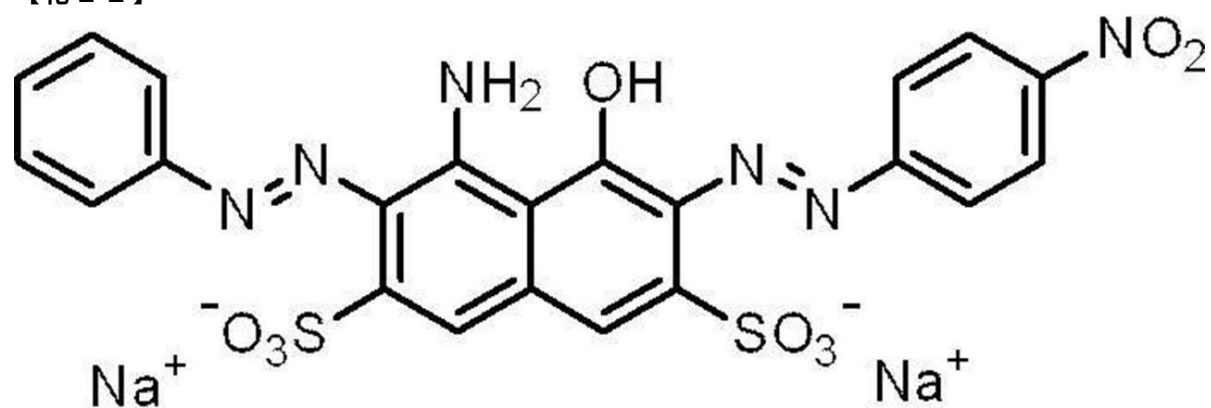


10

Reactive Black 5

【0257】

【化21】



20

Acid Black 1

【0258】

30

40

50

【化 2 2】

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

【 0 2 5 9】

10

20

30

40

50

【化 2 3】

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

10

【 0 2 6 0】

【化 2 4】

比較染料			
	染料構造 (油溶化 前)	染料構造 (油溶化後)	カチオン構造
R-1	Acid Black 1		2
R-2	Reactive Black 5		2Na ⁺

20

30

【 0 2 6 1】

以下、各染料の合成の具体的な操作を示す。

【 0 2 6 2】

(d-6の合成)

300mLの三口ナスフラスコ中で、Reactive Black 5 (20g; Aldrich製)の水11.84gの溶液を、30℃下で1時間攪拌した後、ここに、テオクチルアミン5.1g (富士フイルム和光純薬製)、酢酸エチル31.17g、メチルエチルケトン10.39g、及び炭酸ナトリウム5.71gを加えて60℃で2時間攪拌した。次いでここに、水53.4gを添加して30℃まで冷却した後、2時間攪拌した。得られた析出物をろ過によって集め、乾燥させ、d-6を得た。構造同定は、¹H-NMR (DMSO) にて行った。d-6のNMRデータを以下に示す。

40

【 0 2 6 3】

— d-6のNMRデータ —

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

【 0 2 6 4】

50

(d-2~d-5 及び d-7~d-9 の合成)

t-オクチルアミンを、

同モル数の 2-エチルヘキサノール、

同モル数の 1-ドデシルチオール、

同モル数の 3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、

同モル数のイソブチルアミン、

同モル数のジブチルアミン、

同モル数のジヘキシルアミン、又は

同モル数のジオクチルアミンに変更したこと以外は d-6 の合成と同様にして、d-2~d-5 及び d-7~d-9 をそれぞれ得た。

これらの構造同定も、¹H-NMR (DMSO) にて行った。

【0265】

- d-2 の NMR データ -

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

- d-3 の NMR データ -

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

- d-4 の NMR データ -

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d6):15.61-15.15 (s, 1H) , 10.65-10.48(d, 2H), 8.29(d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.48-3.44(q, 6H), 2.81-2.72 (q, 4H), 2.50-2.41(m, 4H), 1.57-1.50(m, 10H), 1.31-1.12(m, 16H), 0.89-0.75(m, 12H)

- d-5 の NMR データ -

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d6):15.61-15.15 (s, 1H) , 10.65-10.48(d, 2H), 8.29(d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.48-3.44(q, 4H), 2.81-2.72 (q, 4H), 2.50-2.41(m, 4H), 1.67(s, 2H), 0.89-0.75(m, 12H)

- d-7 の NMR データ -

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d6):15.61-15.15 (s, 1H) , 10.65-10.48(d, 2H), 8.29(d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.48-3.44(q, 4H), 2.81-2.72 (q, 4H), 2.25(q, 8H), 1.29-1.12(m, 16H), 0.89-0.81(m, 12H)

- d-8 の NMR データ -

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d6):15.61-15.15 (s, 1H) , 10.65-10.48(d, 2H), 8.29(d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.48-3.44(q, 4H), 2.81-2.72 (q, 4H), 2.25(q, 8H), 1.29-1.12(m, 32H), 0.89-0.81(m, 12H)

- d-9 の NMR データ -

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d6):15.61-15.15 (s, 1H) , 10.65-10.48(d, 2H), 8.29(d, 2H), 8.18-7.90 (m, 6H), 7.49(s, 1H), 7.41(s, 1H), 3.48-3.44(q, 4H), 2.81-2.72 (q, 4H), 2.25(q, 8H), 1.29-1.12(m, 48H), 0.89-0.81(m, 12H)

【0266】

(d-10 の合成)

原料として、Na 塩の形態の Reactive Black 5 に代えて K 塩の形態の Reactive Black 5 を用いたこと、及び、炭酸ナトリウムを、同モル数の炭酸カリウムに変更したこと以外は d-9 の合成と同様にして、d-10 を得た。構造同定は、¹H-NMR (DMSO) にて行った。NMR データは d-9 と同等であるため省略する。

【0267】

(d-1 の合成)

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

【0268】

— d-1のNMRデータ —

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): 10.80 (s, 1H), 10.58 (s, 1H), 8.39 (d, 2H), 8.23 (d, 2H), 7.81 (q, 2H), 7.61-7.42 (m, 13H), 7.40 (s, 1H), 7.28 (t, 1H), 4.51 (s, 4H), 3.19-3.29 (m, 4H), 2.91 (s, 12H), 1.31-1.20 (m, 24H), 0.89-0.80 (t, 6H)

10

【0269】

(R-1の合成)

ベンジルジメチルオクチルアンモニウムクロリドを、同モル数のベンジルトリメチルアンモニウムクロリドに変更したこと以外はd-1の合成と同様にして、R-1を得た。

構造同定は、 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) にて行った。NMRデータは省略する。

【0270】

(R-2の合成)

ト-オクチルアミンを、同モル数のジプロピルアミンに変更したこと以外はd-6の合成と同様にして、R-2を得た。

構造同定は、 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) にて行った。NMRデータは省略する。

20

【0271】

〔実施例1〕

<ポリマーPの合成>

三口フラスコに、

単位(1)形成用化合物としてのヘキサメチレンジイソシアネート(HDI) 176.2 g、

親水性基導入用化合物としての2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA) 68.1 g、

単位(2)形成用化合物としての化合物「(2-18) PC T5651」(ポリカーボネートジオール) 491.9 g、及び

30

酢酸エチル 1202.62 g

を仕込み、70℃に加熱した。

ここで、化合物「(2-18) PC T5651」は、旭化成ケミカルズ社製のデュラノール(登録商標) T5651(表中では単に「T5651」と表記する。Mnは1000である。Rc¹及びRc²は、それぞれ、炭素数5又は6のアルキレン基である。)である。

次に、上記三口フラスコ中に、ネオスタンU-600(日東化成(株)製、無機ビスマス触媒; 以下、「U-600」ともいう)を2.454 g添加し、70℃で5時間攪拌した。

次に、そこに、イソプロピルアルコール 515.41 g 及び酢酸エチル 711.75 g を添加し、70℃で3時間攪拌した。

40

上記3時間の攪拌後の反応液を、室温(23℃)まで放冷し、次いで酢酸エチルで濃度調整を行うことにより、ポリマーPの30質量%溶液(溶媒は、酢酸エチル/イソプロピルアルコールの混合溶液)を得た。

なお、上記の量のイソプロピルアルコールのうちの一部は、ポリマーPの末端封止剤としても機能している。

ポリマーPにおける、各単位を形成するための化合物(原料)の種類、Mw、Tg(℃)、及び酸価(mmole/g)を表1に示す。

【0272】

<前処理液の調製>

50

下記組成の成分を混合し、前処理液 P C - 1 を得た。

【 0 2 7 3 】

ー前処理液 P C - 1 の組成ー

- ・ P A S - H - 1 L (含凝集剤 (ジアリルジメチルアンモニウムクロリド重合体)、ニッ
トーメディカル社製、固形分 2 8 質量%) (1 0 0 質量部)
- ・ B Y K 3 4 8 (ビックケミー・ジャパン社製) (5 質量部)
- ・ 2 - ピロリドン (5 0 質量部)
- ・ グリセリン (5 0 質量部)
- ・ 水 (8 4 5 質量部)

【 0 2 7 4 】

<着色樹脂粒子分散物の調製>

(油相成分の調製)

酢酸エチルと、ポリマー P の 3 0 質量% 溶液と、油溶性染料 (D) としての d - 1 と、
を混合し、1 5 分間攪拌することにより、固形分 3 0 質量% の油相成分 1 4 9 . 8 g を得
た。

油相成分の調製において、ポリマー P の 3 0 質量% 溶液及び d - 1 の使用量は、それぞ
れ、

製造される着色樹脂粒子の固形分に対するポリマー P の含有量が 4 0 質量% となり、

製造される着色樹脂粒子の固形分に対する d - 1 の含有量が 6 0 質量% となり、

製造される着色樹脂粒子における含有質量比 [P / 染料] (即ち、油溶性染料の含有質量
に対するポリマー P の含有質量の比) が 0 . 6 7 となるように調整した。

【 0 2 7 5 】

(水相成分の調製)

蒸留水 1 3 5 . 3 g と、中和剤としての水酸化ナトリウムと、を混合し、1 5 分間攪拌
することにより、水相成分を調製した。

中和剤としての水酸化ナトリウムの使用量は、製造される着色樹脂粒子において、中和
度 (即ち、カルボキシ基とカルボキシ基のナトリウム塩との総数に対する、カルボキシ基
のナトリウム塩の数の割合) が 9 0 % となるように調整した。

【 0 2 7 6 】

(着色樹脂粒子分散物の調製)

上記油相成分と上記水相成分とを混合し、得られた混合物を室温でホモジナイザーを用
いて 1 8 0 0 0 r p m で 1 0 分間乳化させ、乳化物を得た。得られた乳化物を蒸留水 4 8
. 0 g に添加し、得られた液体を 5 0 ° C に加熱し、5 0 ° C で 5 時間攪拌することにより、
上記液体から酢酸エチル及びイソプロピルアルコールを留去した。

酢酸エチル及びイソプロピルアルコールが留去された液体を、固形分含有量が 2 0 質量
% となるように蒸留水で希釈することにより、着色樹脂粒子及び水を含有する黒色の着色
樹脂粒子分散物を得た。

着色樹脂粒子分散物における着色樹脂粒子の体積平均粒径は、1 5 0 n m であった (後
述の実施例 2 ~ 1 7 及び比較例 1 ~ 2 も同様)。

【 0 2 7 7 】

<インクの調製>

上記着色樹脂粒子分散物、下記界面活性剤、グリセリン、及び蒸留水を混合し、得られ
た混合物をポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 製メンブレンフィルター (孔径: 1
μ m) でろ過することにより、以下の組成を有するインクを得た。この実施例 1 のインク
は、黒色インクである。

【 0 2 7 8 】

ーインクの組成ー

- ・ 着色樹脂粒子の固形分 (即ち、上記着色樹脂粒子分散物中の固形分) … 1 0 質量部
- ・ 界面活性剤 (日信化学工業社製「オルフィン E 1 0 1 0」) … 1 質量部
- ・ グリセリン … 2 0 質量部

10

20

30

40

50

・蒸留水 … 69 質量部

【0279】

<インクジェット捺染>

上記前処理液及び上記インクを用い、インクジェット捺染を実施した。

概略的には、上記前処理液によって綿布帛を前処理し、前処理が施された綿布帛に、上記インクを付与して着色布を得、得られた着色布に対して熱処理を施すことにより、捺染物を得た。

以下、詳細を示す。

【0280】

(綿布帛の前処理)

上記前処理液 PC-1 を、パディング法により、綿布帛（綿ブロード40、色染社製）に絞り率60%にて浸透させ、24時間乾燥させた。

ここで、絞り率(%)とは、水性前処理液を含んだ布帛を絞った後の、布帛に対する水性前処理液の残存量(質量比率)を表す。

【0281】

(インクの付与)

インクジェットプリンタ(PX-045A、セイコーエプソン社製)を用い、上記インクを、前述の前処理が施された綿布帛に付与してベタ画像を形成し、着色布を得た。インクの付与量は、 15 g/m^2 とした。

【0282】

(熱処理(ヒートプレス))

上記着色布を20℃で12時間乾燥させた。

乾燥後の着色布を、ヒートプレス機(卓上自動平プレス機AF-54TEN型、アサヒ繊維機械社製)を用い、140℃、120秒の条件で熱処理した。これにより、乾燥後の着色布中のベタ画像を熱処理し、捺染物を得た。

【0283】

<評価>

上記インク及び上記捺染物を用い、以下の評価を実施した。

結果を表1に示す。

【0284】

(画像の光学濃度)

捺染物における画像の光学濃度(OD(Optical Density)値)を測定し、下記評価基準に従い、画像の光学濃度を評価した。

OD値は、測色機(Gretag Macbeth Spectrolino, X-Rite社製)を用いて測定した。

以下の評価基準において、画像の光学濃度に最も優れるランクは、SSSである。

【0285】

—画像の光学濃度の評価基準—

SSS: OD値 1.7以上

SS: OD値 1.6以上1.7未満

S: OD値 1.4以上1.6未満

A: OD値 1.2以上1.4未満

B: OD値 1.0以上1.2未満

C: OD値 0.8以上1.0未満

D: OD値 0.8未満

【0286】

(画像の耐洗濯性)

捺染物における画像の耐洗濯性を、ISO 105-C06に基づいて評価した。

画像の耐洗濯性の評価結果において、画像の耐洗濯性に最も優れるランクは5である。

【0287】

10

20

30

40

50

(画像の耐摩擦性)

捺染物における画像の耐摩擦性を、ISO 105-X12に基づいて評価した。

画像の耐摩擦性の評価は、乾燥条件及び湿潤条件のそれぞれにおいて行った。

ここで、乾燥条件(表1中では単に「乾燥」と表記する)は、水を含まない乾燥した白い布で擦る条件を意味し、湿潤条件(表1中では単に「湿潤」と表記する)は、水を含む白い布で擦る条件を意味する。

画像の耐摩擦性の評価結果において、画像の耐摩擦性に最も優れるランクは5である。

【0288】

表1における、耐洗濯性及び耐摩擦性の評価結果において、

「1-2」との表記は、ランク1より高くランク2より低いことを意味し、

「2-3」との表記は、ランク2より高くランク3より低いことを意味し、

「3-4」との表記は、ランク3より高くランク4より低いことを意味し、

「4-5」との表記は、ランク4より高くランク5より低いことを意味する。

【0289】

(インクの吐出性)

着色樹脂粒子分散物中における着色樹脂粒子の分散安定性の指標として、インクの吐出性を評価した。以下、詳細を示す。

調製後室温で1日以内保管した上記インクをインクジェットプリンタ(FujiFilm Dimatix社製、DMP)のヘッドから30分間吐出し、次いで吐出を停止した。吐出の停止から5分間経過した後、ポリスチレン基材(Robert Horne社製の「falcon hi impact polystyrene」)上に、再び上記ヘッドから上記インクを吐出させ、5cm×5cmのベタ画像を形成した。

得られたベタ画像を目視で観察し、不吐出ノズルの発生等によるドット欠けの有無を確認し、下記評価基準に従ってインクの吐出性を評価した。

下記評価基準において、インクの吐出性が最も優れるランクは、Aである。

【0290】

—吐出性の評価基準—

A：不吐出ノズルの発生等によるドット欠けの発生が認められず、良好な画像が得られた。

B：不吐出ノズルの発生等によるドット欠けの発生がわずかに認められたが、実用上支障を来さない程度であった。

C：不吐出ノズルの発生等によるドット欠けの発生があり、実用に耐えない画像であった。

D：ヘッドから吐出できなかった。

【0291】

(インクの保存安定性)

着色樹脂粒子分散物中における着色樹脂粒子の分散安定性の指標として、インクの保存安定性を評価した。以下、詳細を示す。

調製後室温で1日以内保管した上記インクを容器に密封し、50℃で4週間経時させた。

4週間経時後のインクを用い、上記インクの吐出性の評価と同様の評価を行った。

【0292】

〔実施例2～10〕

油溶性染料としてのd-1を、同質量の、表1に示す油溶性染料に変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。

結果を表1に示す。

【0293】

〔実施例11～13、及び、15～17〕

以下の点以外は実施例1と同様の操作を行った。

結果を表1に示す。

—実施例1からの変更点—

10

20

30

40

50

・インクに含有されるポリマー P の合成において、単位 (1) 形成用化合物及び単位 (2) 形成用化合物の合計使用質量、並びに、使用モル比〔単位 (2) 形成用化合物／単位 (1) 形成用化合物〕は変更せずに、単位 (1) 形成用化合物の種類及び単位 (2) 形成用化合物の種類の組み合わせを表 1 に示す組み合わせに変更した。表 1 における、単位 (1) 形成用化合物の種類及び単位 (2) 形成用化合物の種類は、それぞれ、前述した具体例の符号に対応する。

・実施例 13 では、単位 (2) 形成用化合物として、同じモル数の「(2-22) PEG (Mn=3 万)」及び「(2-18) PC T5651」を用い、これらの総モル数が、実施例 1 における「(2-18) PC T5651」のモル数と同じになるように調整した。

・ポリマー P の重量平均分子量が 15000 となるように、反応条件（反応温度及び反応時間）を調整した。

【0294】

〔実施例 14〕

前処理液 PC-1 を、以下の組成の前処理液 PC-2 に変更したこと以外は実施例 13 と同様の操作を行った。

結果を表 1 に示す。

【0295】

－前処理液 PC-2 の組成－

・下記化合物 (X1)

… 10 質量%

・2-ピロリドン

… 16 質量%

・2-メチル-1,3-プロパンジオール

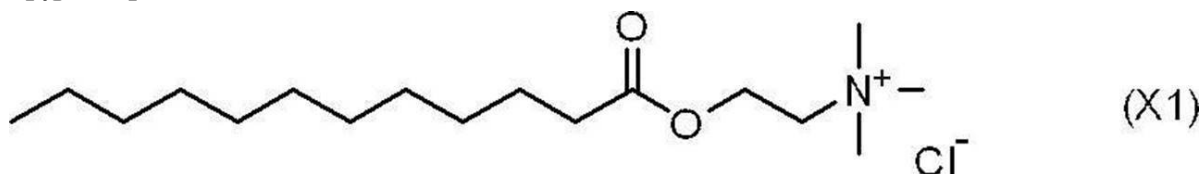
… 9 質量%

・水

… 合計で 100 質量%となる残量

【0296】

【化 25】



【0297】

〔比較例 1 及び 2〕

油溶性染料としての d-1 を、同質量の、表 1 に示す比較染料に変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

結果を表 1 に示す。

比較染料である R-1 及び R-2 は、いずれも、MEK 溶解度が 5 質量%未満であり、油溶性染料ではなかった。

【0298】

10

20

30

40

50

【表 1】

	インク中の着色樹脂粒子								前処理液	評価結果							
	油溶性染料		ポリマーP or 比較用化合物							種類	光学濃度	耐洗濯性	耐摩擦性		吐出性	保存安定性	
			原料			ポリマー物性							乾燥	湿潤			
			親水性基導入用化合物	式(1)形成用化合物	式(2)形成用化合物	Mw	Tg(℃)	酸価(mmol/g)									
実施例1	d-1	7	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	S	4	4-5	4	B	A		
実施例2	d-2	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SS	4	4-5	4	B	A		
実施例3	d-3	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SS	4	4-5	4	B	A		
実施例4	d-4	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
実施例5	d-5	7	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
実施例6	d-6	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
実施例7	d-7	7	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
実施例8	d-8	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
実施例9	d-9	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
実施例10	d-10	10	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
実施例11	d-6	10	DMPA	HDI	(2-22) PEG (Mn=1万)	15000	-10	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
実施例12	d-6	10	DMPA	HDI	(2-22) PEG (Mn=3万)	15000	-10	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
実施例13	d-6	10	DMPA	HDI	(2-22) PEG (Mn=3万)／(2-18) PC T5651	15000	-5	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
実施例14	d-6	10	DMPA	HDI	(2-22) PEG (Mn=3万)／(2-18) PC T5651	15000	-5	0.69	PC-2	SSS	5	4-5	4	A	A		
実施例15	d-6	10	DMPA	XDI	(2-18) PC T5651	15000	10	0.69	PC-1	SSS	4-5	4-5	4	A	A		
実施例16	d-6	10	DMPA	HDI	(2-e)	15000	20	0.69	PC-1	SSS	4-5	4	4	A	B		
実施例17	d-6	10	DMPA	HDI	(2-5)	15000	20	0.69	PC-1	SSS	4-5	4	4	A	B		
比較例1	R-1	1	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	A	3	4-5	4	C	D		
比較例2	R-2	3	DMPA	HDI	(2-18) PC T5651	15000	0	0.69	PC-1	A	3	4-5	4	C	D		

【0299】

表 1 に示すように、水溶性の反応性染料が炭素数 4 以上のアルキル基によって修飾されてなるか、又は、酸性染料中の対カチオンが、炭素数 4 以上のアルキル基を含む有機カチオンに交換されてなる油溶性染料（D）を用いた各実施例は、画像の光学濃度及びインクの保存安定性に優れていた。

これに対し、酸性染料中の対カチオンが、炭素数 4 以上のアルキル基を含まない有機カチオンに交換されてなる比較染料 R-1 を用いた比較例 1、及び、水溶性の反応性染料が炭素数 3 以下のアルキル基によって修飾されてなる比較染料 R-2 を用いた比較例 2 では、画像の光学濃度及びインクの保存安定性が低下した。これら比較染料 R-1 及び比較染料 R-2 は、MEK 溶解度が 5 質量%未満であり、油溶性染料には該当しなかった。

【0300】

実施例 1 と実施例 2 ～ 17 との対比より、水溶性の反応性染料が炭素数 4 以上のアルキル基によって修飾されてなる油溶性染料（D）を用いた場合には（実施例 2 ～ 17）、画

像の光学濃度がより向上することがわかる。

【0301】

実施例2及び3と実施例4～17との対比より、油溶性染料(D3)に該当する油溶性染料を用いた場合(実施例4～17)には、画像の光学濃度がより向上することがわかる。

【0302】

実施例6及び11～15と、実施例16及び17と、の対比より、ポリマーPにおける単位(2)中の L^2 が、ポリカーボネート鎖又はポリエーテル鎖からなる数平均分子量500以上のポリマー鎖である場合(実施例6及び11～15)、画像の耐摩擦性及びインクの保存安定性がより向上することがわかる。

【0303】

以上、本開示の着色樹脂粒子分散物として、黒色の着色樹脂粒子分散物を用いた場合の実施例群を示したが、黒色の着色樹脂粒子分散物に代えて、又は、黒色の着色樹脂粒子分散物に加えて、他の色の着色樹脂粒子分散物を少なくとも1種用いた場合にも、上記実施例群と同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0304】

2019年9月30日に出願された日本国特許出願2019-180626号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

D 0 6 P 1/18 (2006.01)**D 0 6 P 1/18****D 0 6 P 5/30 (2006.01)****D 0 6 P 5/30**

神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内

審査官 岩下 直人

(56)参考文献 特開昭 5 0 - 1 8 4 8 1 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 9 D 1 1**C 0 9 B 6 7****C 0 9 B 3 3****D 0 6 P 1****D 0 6 P 5****C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)**