

(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
2017年6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/110744 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/38 (2014.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *D06P 5/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087801
- (22) 国際出願日: 2016年12月19日(19.12.2016)
- (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 2015-254967 2015年12月25日(25.12.2015) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川嶋 宏毅(KAWASHIMA, Kouki).
- (74) 代理人: 鷲田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-2-3-7 新宿ファーストウェスト8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

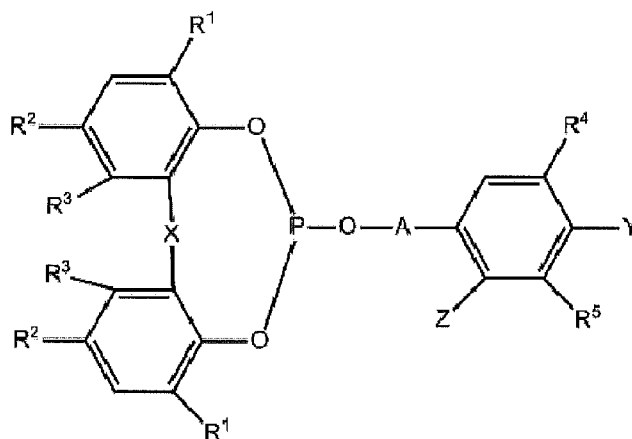
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: AQUEOUS INK AND INKJET TEXTILE PRINTING METHOD

(54) 発明の名称: 水系インクおよびインクジェット捺染方法



(1)

(57) Abstract: The present invention relates to an aqueous ink for inkjet textile printing, which contains a compound represented by formula (1), a fixing resin, a water-soluble organic solvent, a pigment and water. The present invention also relates to an inkjet textile printing method which uses this aqueous ink. The present invention provides: an aqueous ink for inkjet textile printing, which is capable of forming images that have improved rubbing resistance, while suppressing texture change of a fabric after textile printing due to heat; and an inkjet textile printing method which uses the aqueous ink.

(57) 要約: 本発明は、式(1)で表される化合物、定着樹脂、水溶性有機溶剤、顔料および水を含む、インクジェット捺染用の水系インクに関する。また、本発明は、上記水系インクを用いたインクジェット捺染方法に関する。本発明によれば、インクジェット捺染用の水系インクであって、捺染後の布帛の熱による風合いの変化を抑制し、かつ、形成された画像の耐擦性を高めることができる水系インク、およびそのような水系インクを用いたインクジェット捺染方法が提供される。

WO 2017/110744 A1

明 細 書

発明の名称：水系インクおよびインクジェット捺染方法

技術分野

[0001] 本発明は、水系インクおよびインクジェット捺染方法に関する。

背景技術

[0002] インクジェット記録方式による布帛の捺染（以下、単に「インクジェット捺染」ともいう。）は、インクの液滴をインクジェットヘッドから吐出して布帛に着弾させて、布帛に画像を形成する画像形成方法である。

[0003] インクジェット捺染は、版を作製する必要がないため、種々の画像を少量作成するのに適している。また、インクジェット捺染は、画像形成のために必要な量だけインクを用いるため、廃液が少なく環境適性にも優れている。

[0004] インクジェット捺染では、色材として酸性染料、反応性染料または分散染料を含有する水系インクが用いられることが多い。しかし、これらの染料を含有するインクでインクジェット捺染を行うと、画像形成の前後に追加の処理が必要となるため、画像形成の費用が高くなり、かつ、画像形成に長時間を必要とするという課題がある。そのため、上記追加の処理が不要である、顔料を含有する水系インクでインクジェット捺染をする方法が開発されている。

[0005] しかし、顔料は染料と異なり布帛を構成する繊維の内部に入り込みにくいいため、顔料を含有するインクで捺染を行うと、形成された画像の耐擦性が低いことがある。そのため、顔料を含有する捺染用の水系インクは、布帛への顔料の定着性を高めるために、定着樹脂を含有することがある。定着樹脂は、水系インクの液滴が布帛の表面に着弾した後、加熱されることで、布帛の表面に薄い膜を形成する。定着樹脂を含有する水系インクは、上記膜の中に色材が保持されることにより、布帛に形成された画像の耐擦性を高めることができると考えられる。定着樹脂などの樹脂化合物は、インク中での分散性を高めるため、酸性基を中和して用いられることがある。

[0006] しかし、定着樹脂などの樹脂化合物は、熱により酸化して変性することがある。インクジェット捺染で布帛の表面に着弾した樹脂が変性すると、布帛がごわごわした風合いになってしまうことがある。この熱による樹脂の変性を防ぐため、インクに酸化防止剤を含有させる技術が知られている。たとえば、特許文献1には、顔料および熱硬化性バインダーを含有するカラーフィルター用インクジェットインクに、フェノール系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤をさらに含有させることで、加熱時に樹脂が劣化することによるインク材料の黄変を抑制できると記載されている。

[0007] なお、特許文献2には、酸化防止剤であるヒドロキノンは、インク中の気泡形成を抑制して、インクジェットヘッドからのインクの吐出安定性を高める効果があると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2010-237617号公報

特許文献2：特開2003-311948号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1のインクによれば、加熱による樹脂の変性を抑制できることが期待される。しかし、本発明者の知見によれば、特許文献1のようにフェノール系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤を含有する水系インクを用いてインクジェット捺染を用いても、加熱時の樹脂の変性による布帛の風合いの変化を十分に抑制できていなかった。

[0010] また、インクが多量の樹脂を含有すると、インクの粘度が高まり、インクジェットヘッドから液滴として吐出できないことがあるため、インクジェット捺染用の水系インクは少量の樹脂しか含有できない。そのため、少量の定着樹脂によって耐擦性をより高める方法の開発が求められていた。

[0011] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、インクジェット捺染用

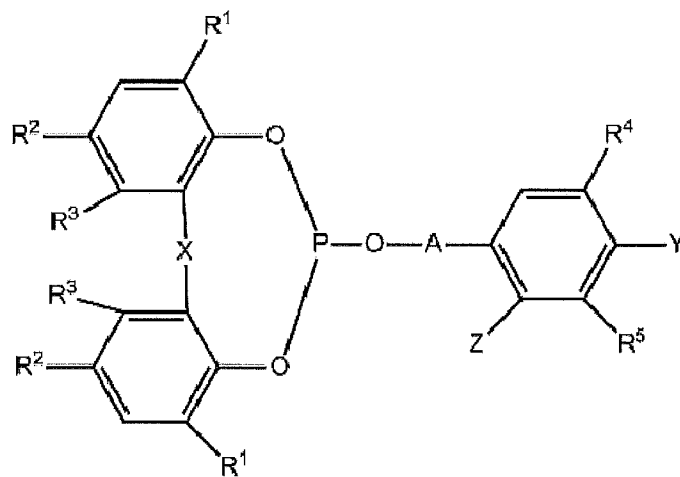
の水系インクであって、捺染後の布帛の風合いの変化を抑制し、かつ、形成された画像の耐擦性を高めることができる水系インク、およびそのような水系インクを用いたインクジェット捺染方法を提供することを、その目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題に鑑み、本発明は、以下の水系インクおよびインクジェット捺染方法に関する。

[0013] [1] 式(1)で表される化合物、定着樹脂、水溶性有機溶剤、顔料および水を含む、インクジェット捺染用の水系インク。

[0014] [化1]



・・・式(1)

[0015] (式(1)中、

R¹、R²、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立して、水素原子、または、炭素数1以上8以下のアルキル基、炭素数5以上8以下のシクロアルキル基、炭素数6以上8以下のアルキルシクロアルキル基、炭素数7以上12以下のアラルキル基、およびフェニル基からなる群から選択される1つの官能基であり、

R³は、水素原子または炭素数1以上8以下のアルキル基であり、

Xは、単結合、硫黄原子または—CH R⁶—で表される2価の構造であり、

R⁶は、水素原子、または、炭素数1以上8以下のアルキル基および炭素数

5以上8以下のシクロアルキル基からなる群から選択される1つの官能基であり、

Aは、炭素数2以上8以下のアルキレン基または $*-CO-R^7$ で表される2価の構造であり、

R^7 は、単結合または炭素数1以上8以下のアルキレン基であり、

$*$ は、酸素原子との結合部位であり、

YおよびZのうちいずれか一方は、ヒドロキシル基、炭素数1以上8以下のアルコキシ基および炭素数7以上12以下のアラルキルオキシ基からなる群から選択される1つの官能基であり、

YおよびZのうち別の一方は、水素原子または炭素数1以上8以下のアルキル基である。)

[0016] [2] 前記式(1)で表される化合物を、インク的全質量に対して0.0質量%以上3.0質量%以下の量で含有する、[1]に記載の水系インク。

[3] 前記水溶性有機溶剤は、1,2-アルカンジオール、2-メチル-1,3-プロパングジオールおよび2-ピロリドンからなる群から選択される1つの溶剤である、[1]または[2]に記載の水系インク。

[4] 前記界面活性剤は、アセチレングリコール系の界面活性剤である、[1]～[3]のいずれかに記載の水系インク。

[5] 前記定着樹脂は、ポリアクリル系の樹脂またはポリウレタン系の樹脂を含む、[1]～[4]のいずれかに記載の水系インク。

[6] [1]～[5]のいずれかに記載の水系インクで布帛に画像を形成することを特徴とする、インクジェット捺染方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、インクジェット捺染用の水系インクであって、捺染後の布帛の熱による風合いの変化を抑制し、かつ、形成された画像の耐擦性を高めることができる水系インク、およびそのような水系インクを用いたインクジェット捺染方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0018] [図1A]図 1 Aは、ライン記録方式のインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す側面図である。

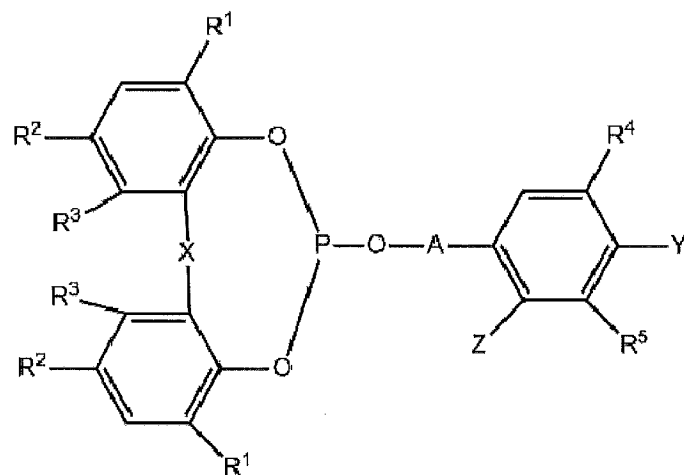
[図1B]図 1 Bは、ライン記録方式のインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 1. インクジェット捺染用の水系インク

本発明に係るインクジェット捺染用の水系インク（以下、単に「本発明のインク」ともいう。）は、水、顔料、水溶性有機溶剤、定着樹脂および式（1）で表される化合物を含有する水系インクである。本発明のインクは、さらに、酸化防止剤、界面活性剤および防黴剤を含むその他の成分を含有してもよい。

[0020] [化2]



・・・式（1）

[0021] 式（1）において、

R¹、R²、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立して、水素原子、または、炭素数1以上8以下のアルキル基、炭素数5以上8以下のシクロアルキル基、炭素数6以上8以下のアルキルシクロアルキル基、炭素数7以上12以下のアラルキル基、およびフェニル基から選択される1つの官能基であり、

R³は、水素原子または炭素数1以上8以下のアルキル基であり、

Xは、単結合、硫黄原子または $-CHR^6-$ で表される2価の構造であり、
R⁶は、水素原子、または、炭素数1以上8以下のアルキル基および炭素数5以上8以下のシクロアルキル基から選択される1つの官能基であり、
Aは、炭素数2以上8以下のアルキレン基または $*-CO-R^7-$ で表される2価の構造であり、
R⁷は、単結合または炭素数1以上8以下のアルキレン基であり、
*は、酸素原子との結合部位であり、
YおよびZのうちいずれか一方は、ヒドロキシル基、炭素数1以上8以下のアルコキシ基および炭素数7以上12以下のアラルキルオキシ基から選択される1つの官能基であり、
YおよびZのうち別の一方は、水素原子または炭素数1以上8以下のアルキル基である。

[0022] 本発明のインクは、捺染後の布帛の熱による風合いの変化を抑制し、かつ、定着樹脂を含有させたときの形成された画像の耐擦性を高めることができる。これは、以下の理由によるものと考えられる。

[0023] 式(1)で表される化合物が有するベンゼン環の近傍に酸素原子を有する構造およびリン原子は、いずれもラジカルを捕捉する活性が高い。式(1)で表される化合物は、これらの構造および原子が同一分子内に存在することで、ラジカルを捕捉する活性が相乗的に高まっていると考えられる。そのため、式(1)で表される化合物を含有するインクは、ラジカルが捕捉されて加熱時にも少量しか存在しないため、ラジカルによる樹脂の変性が生じにくく、樹脂の変性による布帛の熱による風合いの変化が抑制されることが考えられる。また、インクが定着樹脂を含有するときも、定着樹脂が変性せずに顔料を十分に布帛に定着させるため、形成された画像の耐擦性が十分に高まると考えられる。

[0024] なお、本発明者の知見によれば、特許文献1に記載のフェノール系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤、ならびに特許文献2のようにヒドロキノンなどの、従来の酸化防止剤と、中和塩基で中和された樹脂と、を含有する水系

インクは、特にインクを長期間保存した後に、インクの吐出安定性が低下することがあった。これは、従来の酸化防止剤が、インク中で長期間保存されるうちに劣化して酸化するためと考えられる。この劣化して酸化した酸化防止剤は、樹脂の酸性基を中和している中和塩基に作用して中和塩基を樹脂から引きはがし、樹脂の分散安定性を低下させると考えられる。これに対し、式（１）で表される化合物は、インク中で長期間保存されても劣化しにくいため、上記樹脂の分散安定性の低下を生じさせにくいと考えられる。

[0025] 以下、各成分の詳細な説明を通じて、本発明のインクをより詳細に説明する。

[0026] １－１．式（１）で表される化合物

本発明のインクは、式（１）で表される化合物を含有する。式（１）で表される化合物は、本発明のインク中に、１種のみが含有されていてもよく、異なる構造を有する２種以上が含有されていてもよい。

[0027] 式（１）で表される化合物において、 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立して、水素原子、または、炭素数１以上８以下のアルキル基、炭素数５以上８以下のシクロアルキル基、炭素数６以上８以下のアルキルシクロアルキル基、炭素数７以上１２以下のアラルキル基、およびフェニル基から選択される１つの官能基である。

[0028] 上記炭素数１以上８以下のアルキル基の例には、メチル基、エチル基、*n*－プロピル基、*i*－プロピル基、*n*－ブチル基、*i*－ブチル基、*sec*－ブチル基、*t*－ブチル基、*t*－ペンチル基、*i*－オクチル基、*t*－オクチル基および２－エチルヘキシル基が含まれる。

[0029] 上記炭素数５以上８以下のシクロアルキル基の例には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基およびシクロオクチル基が含まれる。

[0030] 上記炭素数６以上８以下のアルキルシクロアルキル基の例には、１－メチルシクロペンチル基、１－メチルシクロヘキシル基および１－メチル－４－*i*－プロピルシクロヘキシル基が含まれる。

- [0031] 上記炭素数 7 以上 12 以下のアルキル基の例には、ベンジル基、 α -メチルベンジル基および α , α -ジメチルベンジル基が含まれる。
- [0032] これらのうち、 R^1 、 R^2 および R^4 は、炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基、炭素数 5 以上 8 以下のシクロアルキル基または炭素数 6 以上 8 以下のアルキルシクロアルキル基であることが好ましい。定着樹脂との親和性を高めて定着樹脂を劣化しにくくして、樹脂の変性による布帛の風合いの変化をより十分に抑制するの観点からは、 R^1 および R^4 は、*t*-ブチル基、*t*-ペンチル基および*t*-オクチル等を含む*t*-アルキル基、シクロヘキシル基または 1-メチルシクロヘキシル基であることがより好ましく、*t*-ブチル基または*t*-ペンチル基であることがさらに好ましい。
- [0033] また、 R^2 は、炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基または炭素数 5 以上 8 以下のシクロアルキル基であることがより好ましい。入手しやすい原料から製造して、式 (1) で表される化合物の製造コストをより安価にする観点からは、 R^2 は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基および*t*-ペンチル基を含む炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であることがさらに好ましく、メチル基、*t*-ブチル基または*t*-ペンチル基であることが特に好ましい。
- [0034] R^5 は、水素原子、炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基または炭素数 5 以上 8 以下のシクロアルキル基であることが好ましく、中でも、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基および*t*-ペンチル基を含む炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であることがより好ましい。
- [0035] 式 (1) で表される化合物において、 R^3 は、水素原子または炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基である。 R^3 がとり得る上記炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基の例には、前記 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 がとり得る炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基が含まれる。
- [0036] R^3 は、水素原子または炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であることが好ましく、水素原子またはメチル基であることがより好ましい。

- [0037] 式(1)で表される化合物において、Xは、単結合、硫黄原子または $\text{—CHR}^6\text{—}$ で表される2価の構造である。上記 R^6 は、水素原子、または、炭素数1以上8以下のアルキル基および炭素数5以上8以下のシクロアルキル基から選択される1つの官能基である。 R^6 がとり得る上記炭素数1以上8以下のアルキル基および炭素数5以上8以下のシクロアルキル基の例には、それぞれ、前記 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 がとり得る炭素数1以上8以下のアルキル基および炭素数5以上8以下のシクロアルキル基が含まれる。
- [0038] Xは、単結合、メチレン基、または、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基もしくは t -ブチル基で置換されたメチレン基であることが好ましい。
- [0039] 式(1)で表される化合物において、Aは、炭素数2以上8以下のアルキレン基または $\text{*—CO—R}^7\text{—}$ で表される2価の構造である。上記 R^7 は、単結合または炭素数1以上8以下のアルキレン基である。上記 * は、酸素原子との結合部位である。
- [0040] Aがとり得る炭素数2以上8以下のアルキレン基の例には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基および2,2-ジメチルー1,3-プロピレン基が含まれる。Aが炭素数2以上8以下のアルキレン基であるとき、Aはプロピレン基であることが好ましい。
- [0041] R^7 がとり得る上記炭素数1以上8以下のアルキレン基の例には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基および2,2-ジメチルー1,3-プロピレン基が含まれる。Aが $\text{*—CO—R}^7\text{—}$ で表される2価の構造であるとき、 R^7 は単結合またはエチレン基であることが好ましい。
- [0042] 式(1)で表される化合物において、YおよびZのうちいずれか一方は、ヒドロキシ基、炭素数1以上8以下のアルコキシ基および炭素数7以上12以下のアラルキルオキシ基から選択される1つの官能基である。YおよびZがとり得る炭素数1以上8以下のアルコキシ基の例には、前記 R^1 、 R^2 、

R⁴およびR⁵がとり得る炭素数1以上8以下のアルキル基に酸素が結合した官能基が含まれる。YおよびZがとり得る炭素数7以上12以下のアラルキルオキシ基の例には、前記R¹、R²、R⁴およびR⁵がとり得る炭素数7以上12以下のアラルキル基の一方の末端に酸素が結合した官能基が含まれる。

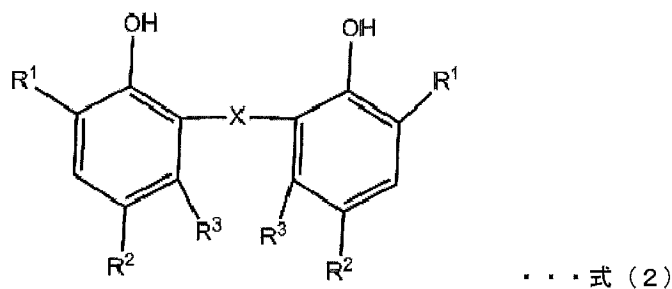
[0043] 式(1)で表される化合物において、YおよびZのうちの上記とは別の一方は、水素原子または炭素数1以上8以下のアルキル基である。

[0044] 式(1)で表される化合物の具体例には、2, 10-ジメチル-4, 8-ジ-*t*-ブチル-6-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロポキシ]-12*H*-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン、2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチル-6-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロポキシ]ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン、2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ペンチル-6-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロポキシ]-12-メチル-12*H*-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン、2, 10-ジメチル-4, 8-ジ-*t*-ブチル-6-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-12*H*-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン、2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ペンチル-6-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-12-メチル-12*H*-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン、2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチル-6-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン、2, 10-ジメチル-4, 8-ジ-*t*-ブチル-6-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)-12*H*-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン、2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチル-6-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)-12-メチル-12*H*-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキサホスホシン、2, 4, 8, 10-テトラ-

t-ブチル-6-[3-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)プロポキシ]ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピン、2,10-ジメチル-4,8-ジ-t-ブチル-6-[3-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)プロポキシ]-12H-ジベンゾ[d,g][1,3,2]ジオキサホスホシン、2,4,8,10-テトラ-t-ブチル-6-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロポキシ]-12H-ジベンゾ[d,g][1,3,2]ジオキサホスホシン、2,10-ジエチル-4,8-ジ-t-ブチル-6-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロポキシ]-12H-ジベンゾ[d,g][1,3,2]ジオキサホスホシン、および2,4,8,10-テトラ-t-ブチル-6-[2,2-ジメチル-3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピンが含まれる。

[0045] 式(1)で表される化合物は、例えば、式(2)で表されるビスフェノール類と、三ハロゲン化リンと、式(3)で表されるヒドロキシ化合物とを反応させることにより製造することができる。

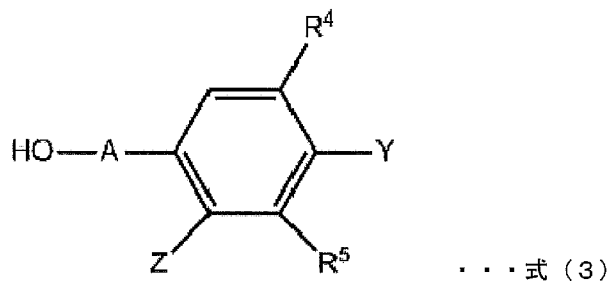
[0046] [化3]



[0047] 式(2)において、R¹、R²、R³およびXは、式(1)における前記R¹、R²、R³およびXと同じである。

[0048]

[化4]



[0049] 式(2)において、R⁴、R⁵、A、YおよびZは、式(1)における前記R⁴、R⁵、A、YおよびZと同じである。

[0050] 上記三ハロゲン化リンの例には、三塩化リンおよび三臭化リンが含まれる。上記三ハロゲン化リンは、三塩化リンであることが好ましい。

[0051] 式(1)で表される化合物の製造方法の例には、式(2)で表されるビスフェノール類と上記三ハロゲン化リンとを公知の方法で反応させて中間体を生成し、得られた中間体と式(3)で表されるヒドロキシ化合物とを公知の方法でさらに反応させる二段反応法が含まれる。

[0052] 本発明のインクは、式(1)で表される化合物を、インク的全質量に対して0.002質量%以上5.0質量%以下の量で含有することが好ましい。式(1)で表される化合物の含有量を0.002質量%以上とすることで、上記熱による風合いの変化を抑制し、かつ、形成された画像の耐擦性を高める効果がより好適に奏される。式(1)で表される化合物の含有量を5.0質量%以下とすることで、式(1)で表される化合物をインク中に十分に溶解させ、溶解しなかった成分による吐出安定性の低下および形成された画像の表面への溶解しなかった成分の析出を抑制することができる。熱による風合いの変化を抑制する効果と、形成された画像の耐擦性を高める効果とを、いずれも高める観点からは、本発明のインクは式(1)で表される化合物を0.01質量%以上3.0質量%以下の量で含有することがより好ましく、0.1質量%以上3.0質量%以下の量で含有することがさらに好ましい。

[0053] 1-2. 定着樹脂

本発明のインクは、定着樹脂を含有する。定着樹脂の例には、ポリアクリル系の樹脂およびポリウレタン系の樹脂が含まれる。定着樹脂は、本発明のインク中に、1種のみが含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。熱による風合いの変化をより十分に抑制し、かつ、吐出安定性をより高める観点からは、本発明のインクは、ポリアクリル系の樹脂およびポリウレタン系の樹脂をいずれも含有することが好ましい。また、本発明のインクは、これら以外の定着樹脂を含んでいてもよい。

[0054] 本発明のインクは、上記定着樹脂を、インクの全質量に対して0.1質量%以上20質量%以下の量で含有することが好ましく、1質量%以上15質量%以下の量で含有することがより好ましく、2質量%以上10質量%以下の量で含有することがさらに好ましい。

[0055] インク中での定着樹脂の分散性をより高める観点からは、定着樹脂は、酸性基を有することが好ましい。式(1)で表される化合物は、従来の酸化剤よりも劣化して酸化しにくいため、中和塩基に作用して中和塩基を樹脂から引きはがすことによる、樹脂の分散安定性の低下が生じにくいと考えられる。上記酸性基の例には、カルボキシル基、スルホ基およびホスホノ基が含まれる。本発明において、ホスホノ基にはリン酸基が含まれる。上記ポリアクリル系の樹脂は、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸およびフマル酸を含むカルボキシル基を有する(メタ)アクリルモノマーに由来する構成単位を有することが好ましく、(メタ)アクリル酸またはメタクリル酸に由来する構成単位を有することが好ましい。

[0056] なお、本発明において、「(メタ)アクリル」とは「アクリル」および「メタクリル」を意味し、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート」および「メタクリレート」を意味し、「(メタ)アクリロイル」とは「アクリロイル」および「メタクリロイル」を意味し、「(イソまたはターシャリー)」および「(イソ)」は、これらの基が存在する場合および存在しない場

合の双方を意味し、これらの基が存在しない場合には、ノルマルを示す。

[0057] 上記酸性基は、中和塩基で少なくとも部分的に中和されていることが好ましい。上記中和塩基の例には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムを含むアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムを含むアルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属リン酸塩、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミンおよびトリエチルアミンを含むアルキルアミン類、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、イソプロパノールアミン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、および2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール（AEPD）を含むアルコールアミン類、コリン、モルホリン、N-メチルモノホルリン、N-メチル-2-ピロリドン、および2-ピロリドンを含む環状アミン、ならびに、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムを含む水酸化有機アンモニウムが含まれる。インクの保存安定性および吐出安定性をより高める観点からは、上記中和塩基は、アルコールアミン類であることが好ましく、エタノールアミンまたはジメチルエタノールアミンであることがより好ましい。

[0058] 1-2-1. ポリアクリル系の樹脂

ポリアクリル系の樹脂は市販品を用いてもよいし、合成して用いてもよい。ポリアクリル系の樹脂の市販品の例には、BASF社製、JONCRYL 741（ T_g ：15℃、スチレン／アクリル系）、JONCRYL 775（ T_g ：37℃、スチレン／アクリル系）、JONCRYL 537（ T_g ：49℃、スチレン／アクリル系）、およびJONCRYL 538（ T_g ：66℃、スチレン／アクリル系）（「JONCRYL」は同社の登録商標）、東亜合成株式会社製、アロンHD-5（ T_g ：45℃、アクリル系）（「アロン」は同社の登録商標）、ならびに日本合成化学工業株式会社製、モビニー

ル 7 4 2 N (T g : 3 7 ° C 、 ア ク リ ル 系) (「 モ ビ ニール 」 は 同 社 の 登 録 商 標) が 含 ま れ る 。 ポ リ ア ク リ ル 系 の 樹 脂 は 、 本 発 明 の イ ン ク 中 に 、 1 種 の み が 含 有 さ れ て い て も よ く 、 2 種 以 上 が 含 有 さ れ て い て も よ い 。

[0059] 好ましい上記ポリアクリル系の樹脂の例には、ポリアクリル系の高分子微粒子が含まれる。

[0060] 上記高分子微粒子の、平均粒子径は、50nm以上500nm以下であることが好ましく、60nm以上300nm以下であることがより好ましい。上記高分子微粒子の平均粒子径を50nm以上とすることで、布帛への顔料の定着性をより高め、形成された画像の耐擦性をより高めることができる。上記高分子微粒子の平均粒子径を500nm以下とすることで、インクの粘度を高めすぎず、インクジェットヘッドからの吐出安定性の低下を抑制することができる。

[0061] 本発明において、粒子の平均粒子径は、動的光散乱法粒度分布計（マルバーン社製、ゼータサイザーナノS（「ゼータサイザー」は同社の登録商標））で測定したz-平均粒子径とする。

[0062] 顔料の定着性をより高め、形成された画像の耐擦性をより高める観点からは、上記高分子微粒子のガラス転移温度（以下、単に「Tg」ともいう。）は-10℃以下であることが好ましい。上記観点からは、上記高分子微粒子のTgは-15℃以下であることが好ましく、-20℃以下であることがさらに好ましく、-25℃以下であることがさらに好ましく、-30℃以下であることがさらに好ましい。

[0063] 捺染された布帛の洗濯堅牢性をより高める観点からは、上記高分子微粒子の酸価は100mg KOH/g以下であることが好ましく、50mg KOH/g以下であることがより好ましく、30mg KOH/g以下であることがさらに好ましい。

[0064] 本発明において、樹脂の酸価は、JIS K 0070に準じて中和滴定法で求めた酸価とする。

[0065] また、捺染された布帛の洗濯堅牢性をより高める観点からは、上記高分子

微粒子の重量平均分子量は10万以上であることが好ましく、20万以上であることがより好ましい。

[0066] 本発明において、樹脂の重量平均分子量は、測定試料1mgに対してTHFを1ml加えた溶媒を用いて、ポリスチレンゲルカラムを組み合わせたGPCにて測定された、スチレン換算分子量とする。

[0067] 捺染された布帛の乾摩擦時および湿摩擦時の摩擦堅牢性をより高める観点からは、上記高分子微粒子は、アルキル（メタ）アクリレートまたは環状アルキル（メタ）アクリレートに由来する構成単位がその全質量のうち70重量%以上を占めることが好ましい。上記観点からは、上記高分子微粒子は、上記アルキル（メタ）アクリレートまたは環状アルキル（メタ）アクリレートに由来する構成単位に加えて、スチレンに由来する構成単位がその全質量のうち5重量%以上25重量%以下を占めることが好ましい。

[0068] 上記アルキル（メタ）アクリレートの例には、炭素数が1～24のアルキル（メタ）アクリレートが含まれ、具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレートおよびテトラメチルピペリジル（メタ）アクリレートが含まれる。

[0069] 上記環状アルキル（メタ）アクリレートの例には、炭素数が3～24の環状アルキル（メタ）アクリレートが含まれ、具体的には、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシ（メタ）アクリレートおよびベヘニル（メタ）アクリレートが含まれる。

[0070] 1-2-2. ポリウレタン系の樹脂

ポリウレタン系の樹脂は市販品を用いてもよいし、合成して用いてもよい。ポリウレタン系の樹脂の市販品の例には、大成ファインケミカル株式会社製、アクリットWBR-016U ($T_g: 20^\circ\text{C}$)、アクリットWEM-321U ($T_g: 20^\circ\text{C}$)、アクリットWBR-2018 ($T_g: 20^\circ\text{C}$)、アクリットWBR-2000U ($T_g: 45^\circ\text{C}$)、およびアクリットWBR-601U ($T_g: -30^\circ\text{C}$) (「アクリット」は同社の登録商標)、株式会社村山化学研究所製、PUE-1000、PUE-1020A、PUE-1370、およびPUE-800、第一工業製薬株式会社製、スーパーフレックス650、スーパーフレックス860、およびスーパーフレックス210 (「スーパーフレックス」は同社の登録商標)、東亜合成株式会社製、ネオタンUE-1100 (「ネオタン」は同社の登録商標)、三洋化成工業株式会社製、ユーコートUX-150、ユーコートUWS-145、バーマリンUA-150 ($T_g 36^\circ\text{C}$)、ユーコートUA-368、およびユープレンUXA-307 (「ユーコート」、「バーマリン」および「ユープレン」はいずれも同社の登録商標)、住化コベストロウレタン株式会社製、インプラニールDLP-R ($T_g 21^\circ\text{C}$)、インプラニールDLN ($T_g -55^\circ\text{C}$)、インプラニールDLC-F ($T_g -42^\circ\text{C}$)、バイヒドロール(UHXP2648 ($T_g -51^\circ\text{C}$))、およびディスパコールU-53 ($T_g -58^\circ\text{C}$) (「インプラニール」、「バイヒドロール」および「ディスパコール」はいずれもバイエル社の登録商標)、ならびに宇部興産株式会社製のUW-1005-E ($T_g -30^\circ\text{C}$)、およびUW-5101-E ($T_g 69^\circ\text{C}$)が含まれる。ポリウレタン系の樹脂は、本発明のインク中に、1種のみが含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。

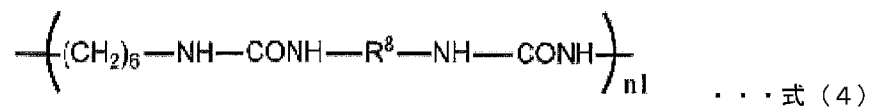
[0071] 好ましい上記ポリウレタン系の樹脂の例には、式(4)～式(7)のいずれかで表される構造を有する樹脂(以下、単に「ポリウレタンA」ともいう。)、および、式(9)で表されるポリオールに由来する構成単位または式(10)で表されるポリオールに由来する構成単位と、ポリイソシアネート

に由来する構成単位と、を有するポリウレタン系の樹脂であって、ポリウレタンA以外のもの（以下、単に「ポリウレタンB」ともいう。）が含まれる。

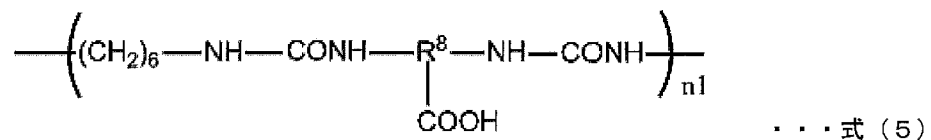
[0072] 1-2-2-1. ポリウレタンA

ポリウレタンAは、式（4）～式（7）のいずれかで表される構造を有する樹脂である。ポリウレタンAは、本発明のインク中に、1種のみが含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。

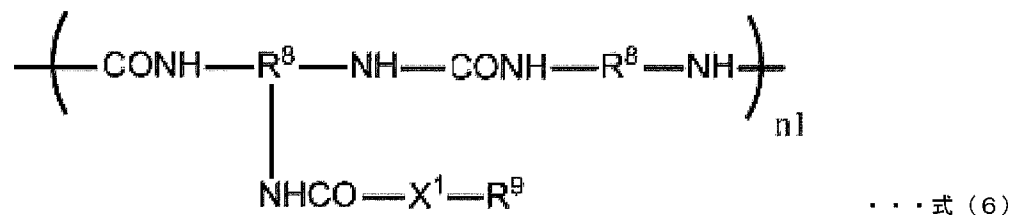
[0073] [化5]



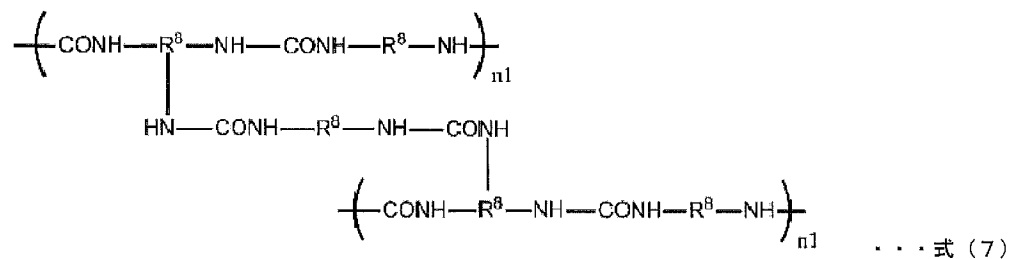
[0074] [化6]



[0075] [化7]



[0076] [化8]



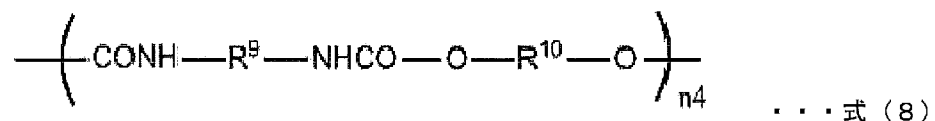
[0077] 式（4）～式（7）において、 R^8 は脂肪族基又は芳香族基であり、 R^9 は

$-(CH_2)_{n_2}-COOH$ 又は $-(CH_2CH_2O)_{n_3}-CH_3$ であり、 n_1 は任意の自然数であり、 n_2 は 1 以上 10 以下の整数であり、 n_3 は 1 以上 100 以下の整数であり、 X^1 は NH または O である。

[0078] 形成された画像の耐擦性、捺染された布帛の洗濯堅牢性および捺染された布帛の乾摩擦時および湿摩擦時の摩擦堅牢性をより高める観点からは、ポリウレタン A は、樹脂中に架橋結合を有することが好ましい。

[0079] 好ましいポリウレタン A の例には、式 (8) で表される構造を有する樹脂が含まれる。

[0080] [化9]



[0081] 式 (8) において、 R^9 は脂肪族基または芳香族基であり、 R^{10} はジオール化合物の残基であり、 n_4 は、樹脂の重量平均分子量が 3000 以上 200000 以下となるように選択される任意の整数である。

[0082] R^9 で表される脂肪族基の例には、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、水素化 m-キシレンジイソシアネート (H6XDI)、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート (H12MDI)、およびヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) に由来する 2 価の基が含まれる。

[0083] R^9 で表される芳香族基の例には、m-キシレンジイソシアネート (XDI)、トリレンジイソシアネート (TDI)、およびジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) に由来する 2 価の基が含まれる。

[0084] 形成された画像の耐擦性をより高める観点からは、 R_1 は脂肪族基であることが好ましい。

[0085] R^{10} で表されるジオール化合物の残基の例には、アルキレン基、ポリエーテル基、ポリエステル基、ポリカーボネート基およびポリカプロラクトン基が含まれる。形成された画像の耐擦性をより高める観点からは、 R^{10} はアル

キレン基、ポリエーテル基、ポリエステル基またはポリカプロラクトン基であることが好ましく、炭素数 1 以上 30 以下のアルキレン基、炭素数 2 以上 60 以下のアルキルエーテル基、または炭素数 1 以上 30 以下のアルキルエステル基であることがより好ましい。

[0086] 1-2-2-2. ポリウレタン B

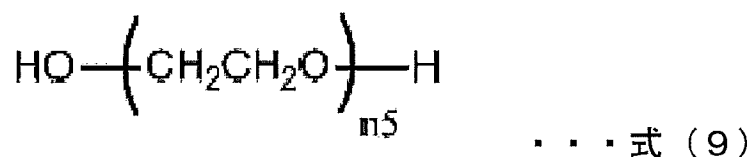
ポリウレタン B は、式 (9) で表されるポリオールに由来する構成単位または式 (10) で表されるポリオールに由来する構成単位と、ポリイソシアネートに由来する構成単位と、を有するポリウレタン系の樹脂である。ポリウレタン B は、本発明のインク中に、1 種のみが含有されていてもよく、2 種以上が含有されていてもよい。

[0087] 形成された画像の耐擦性、捺染された布帛の洗濯堅牢性、および本発明のインクの吐出安定性をより高める観点からは、ポリウレタン B の T_g は、30℃以下であることが好ましく、25℃以下であることがより好ましい。

[0088] また、形成された画像の耐擦性、捺染された布帛の洗濯堅牢性、および本発明のインクの吐出安定性をより高める観点からは、ポリウレタン B の酸価は、100 mg KOH/g 以下であることが好ましく、60 mg KOH/g 以下であることがより好ましい。

[0089] また、形成された画像の耐擦性、捺染された布帛の洗濯堅牢性、および本発明のインクの吐出安定性をより高める観点からは、ポリウレタン B の動的光散乱法で測定した体積平均粒子径は、20 nm 以上 300 nm 以下であることが好ましく、30 nm 以上 200 nm 以下であることがより好ましい。

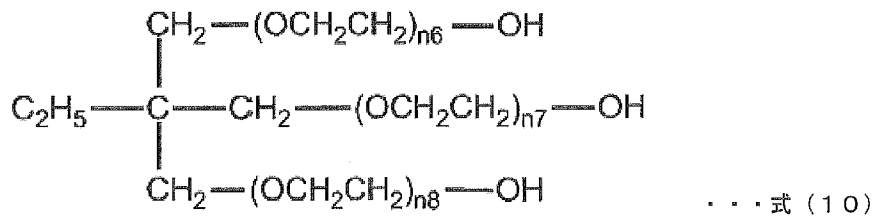
[0090] [化10]



[0091] 式 (9) において、 $n5$ は 1 以上 6 以下の整数である。形成された画像の耐擦性、捺染された布帛の洗濯堅牢性、および本発明のインクの吐出安定性

をより高める観点からは、 $n5$ は 2 以上 4 以下であることが好ましい。

[0092] [化11]



[0093] 式 (10) において、 $n6$ 、 $n7$ および $n8$ は、 $n6 + n7 + n8$ が 0 以上 6 以下の整数となるように選択される、それぞれ 0 以上の整数である。形成された画像の耐擦性、捺染された布帛の洗濯堅牢性、および本発明のインクの吐出安定性をより高める観点からは、 $n6 + n7 + n8$ は 0 以上 3 以下の整数であることが好ましい。

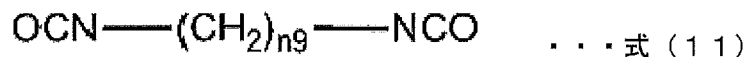
[0094] 上記ポリイソシアネートの例には、ジエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、2, 6-ビス (イソシアナトメチル) デカヒドロナフタレン、リジントリイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、o-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、3-(2'-イソシアネートシクロヘキシル) プロピルイソシアネート、トリス (フェニルイソシアネート) チオホスフェート、イソプロピリデンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、2, 2'-ビス (4-イソシアネートエニル) プロパン、トリフェニルメタントリイソシアネート、ビス (ジイソシアネートトリル) フェニルメタン、4, 4', 4''-トリイソシアネート-2, 5-ジメトキシフェニルアミン、3, 3'-ジメトキシベンジジン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、4, 4'-ジイソシ

アナト-3, 3'-ジメチルビフェニル、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 1'-メチレンビス(4-イソシアナトベンゼン)、1, 1'-メチレンビス(3-メチル-4-イソシアナトベンゼン)、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス((2-イソシアナト-2-プロピル)ベンゼン、2, 6-ビス(イソシアナトメチル)テトラヒドロジシクロペンタジエン、ビス(イソシアナトメチル)ジシクロペンタジエン、ビス(イソシアナトメチル)テトラヒドロチオフェン、ビス(イソシアナトメチル)チオフェン、2, 5-ジイソシアネートメチルノルボルネン、ビス(イソシアナトメチル)アダマンタン、3, 4-ジイソシアネートセレノファン、2, 6-ジイソシアネート-9-セレナビシクロノナン、ビス(イソシアナトメチル)セレノファン、3, 4-ジイソシアネート、-2, 5-ジセレノラン、ダイマー酸ジイソシアネート、1, 3, 5-トリ(1-イソシアナトヘキシル)イソシアヌル酸、2, 5-ジイソシアナトメチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(イソシアナトメチル-4-イソシアネート-2-チアブチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(3-イソシアネート-2-チアプロピル)1, 4-ジチアン、1, 3, 5-トリイソシアナトシクロヘキサン、1, 3, 5-トリス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ビス(イソシアナトメチルチオ)メタン、1, 5-ジイソシアネート-2-イソシアナトメチル-3-チアペンタン、1, 2, 3-トリス(イソシアナトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-(イソシアナトメチルチオ)プロパン、1, 1, 6, 6-テトラキス(イソシアナトメチル)-2, 5-ジチアヘキサン、1, 1, 5, 5-テトラキス(イソシアナトメチル)-2, 4-ジチアペンタン、1, 2-ビス(イソシアナトメチルチオ)エタン、および1, 5-ジイソシアネート-3-イソシアナトメチル-2, 4-ジチアペンタン、これらのビュレット型反応による2量体、これらの環化3量体、これらにアルコールまたはチオールを付加した付加物、なら

びにこれらのイソシアネート基の一部又は全部をイソチオシアネート基に変えた化合物が含まれる。

[0095] 上記ポリイソシアネートの好ましい例には、式（１１）で表される化合物が含まれる。

[0096] [化12]

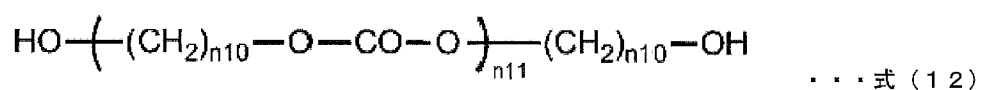


[0097] 式（１１）において、 $n9$ は３以上１０以下の整数である。形成された画像の耐擦性、捺染された布帛の洗濯堅牢性、および本発明のインクの吐出安定性をより高める観点からは、 $n9$ は４以上７以下の整数であることが好ましい。

[0098] 形成された画像の耐擦性、捺染された布帛の洗濯堅牢性、および本発明のインクの吐出安定性をより高める観点からは、ポリウレタンＢは、式（９）で表されるポリオールに由来する構成単位の数を上記ポリイソシアネートに由来する構成単位の数で除算した値が０．７５以下であることが好ましい。

[0099] ポリウレタンＢは、式（９）で表されるポリオールまたは式（１０）で表されるポリオール以外のポリオールに由来する構成単位を含んでよい。上記式（９）で表されるポリオールまたは式（１０）で表されるポリオール以外のポリオールの例には、式（１２）で表されるポリオール、直鎖脂肪族グリコール、脂肪族分岐グリコール、脂環族グリコール、多官能グリコール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、およびポリテトラメチレンエーテルグリコールが含まれる。これらのうち、式（１２）で表されるポリオールに由来する構成単位を含むことが好ましい。

[0100] [化13]



[0101] 式(12)において、 n_{10} は3以上10以下の整数であり、 n_{11} は2以上14以下の整数である。形成された画像の耐擦性、捺染された布帛の洗濯堅牢性、および本発明のインクの吐出安定性をより高める観点からは、 n_{10} は5以上7以下の整数であることが好ましい。

[0102] 上記直鎖脂肪族グリコールの例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-ヘキサンジオール、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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,8-オクタンジオール、1,2-オクタンジオール、および1,9-ノナンジオールが含まれる。

上記脂肪族分岐グリコールの例には、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジブチル-1,3-プロパンジオール、および2-メチル-1,8-オクタンジオールが含まれる。

上記脂環族グリコールの例には、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールが含まれる。

上記多官能グリコールの例には、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリブチロールプロパン、ペンタエリスリトール、およびソルビトールが含まれる。

[0103] 上記ポリエステルポリオールは、脱水縮合によって形成された、グリコール類またはエーテル類に由来する構成単位と、2価のカルボン酸またはその無水物に由来する構成単位と、を有する化合物である。

[0104] 上記ポリエステルポリオールの構成単位となり得るグリコール類の例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール

、 1, 3-ブタンジオール、 1, 4-ブタンジオール、 1, 5-ペンタンジオール、 1, 2-ペンタンジオール、 3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、 1, 6-ヘキサジオール、 1, 2-ヘキサジオール、 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、 ジプロピレングリコール、 トリプロピレングリコール、 ポリエチレングリコール、 ポリプロピレングリコール、 1, 8-オクタンジオール、 1, 2-オクタンジオール、 および 1, 9-ノナンジオールを含む直鎖脂肪族グリコール、 ネオペンチルグリコール、 3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、 2-メチル-1, 3-プロパンジオール、 2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、 2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、 2, 2-ジブチル-1, 3-プロパンジオール、 および 2-メチル-1, 8-オクタンジオールを含む脂肪族分岐グリコール、 1, 4-シクロヘキサジオール、 1, 4-シクロヘキサジメタノールを含む脂環族グリコール、 ならびに、 グリセリン、 トリメチロールエタン、 トリメチロールプロパン、 トリブチロールプロパン、 ペンタエリスリトール、 およびソルビトールを含む多官能グリコールが含まれる。

[0105] 上記ポリエステルポリオールの構成単位となり得るエーテル類の例には、 n-ブチルグリシジルエーテルおよび 2-エチルヘキシルグリシジルエーテルを含むアルキルグリシジルエーテル類、 ならびにバーサティック酸グリシジルエステルを含むモノカルボン酸グリシジルエステル類が含まれる。

[0106] 上記ポリエステルポリオールの構成単位となり得る 2 価のカルボン酸またはその無水物の例には、 アジピン酸、 マレイン酸、 フマル酸、 無水フタル酸、 イソフタル酸、 テレフタル酸、 コハク酸、 しゅう酸、 マロン酸、 グルタル酸、 ピメリン酸、 アゼライン酸、 セバシン酸およびスベリン酸、 ならびにこれらの無水物、 ダイマー酸、 ひまし油ならびにこれらの脂肪酸等が挙げられる。

[0107] 上記ポリエステルポリオールは、 環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルポリオールでもよい。

- [0108] 上記ポリエステルポリオールの商品例には、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとアジピン酸とを脱水縮合させたポリ[3-メチル-1,5-ペンタンジオール]-a1t-(アジピン酸)](株式会社クラレ製、クラレポリオールP2010)が含まれる。
- [0109] 上記ポリカーボネートポリオールの商品例には、多価アルコールに由来する構成単位とジメチルカーボネートに由来する構成単位とを有する、これらの脱メタノール縮合反応によって生成された化合物、多価アルコールに由来する構成単位とジフェニルカーボネートに由来する構成単位とを有する、これらの脱フェノール縮合反応によって生成された化合物、および多価アルコールに由来する構成単位とエチレンカーボネートに由来する構成単位とを有する、これらの脱エチレングリコール縮合反応によって生成された化合物化合物が含まれる。
- [0110] 上記多価アルコールの商品例には、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、オクタンジオール、1,4-ブチンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、およびポリテトラメチレンエーテルグリコールを含む飽和もしくは不飽和のグリコール類、ならびに、1,4-シクロヘキサンジグリコール、および1,4-シクロヘキサンジメタノールを含む脂環族グリコール類が含まれる。
- [0111] 上記ポリカーボネートポリオールの商品例には、1,6-ヘキサンジオールを主成分とした東ソー株式会社製、PES-EXP815が含まれる。
- [0112] 上記ポリテトラメチレンエーテルグリコールの商品例には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、およびネオペンチルグリコールを含む多価アルコールにテトラヒドロフランを開環重合により付加して得ら

れる化合物が含まれる。

[0113] 上記ポリテトラメチレンエーテルグリコールの市販品の例には、テトラヒドロフランと、ネオペンチルグリコールから得られる旭化成株式会社製、PTXG-1800が含まれる。

[0114] 上記ポリオールその他の市販品の例には、三井化学株式会社製、アクトコールEP3033（「アクトコール」は同社の登録商標）、旭硝子株式会社製、PREMINOL7003およびPREMINOL7001（「PREMINOL」は同社の登録商標）、株式会社ADEKA製、アデカポリエーテルAM302が含まれる。

[0115] 1-2-3. その他の定着樹脂

上記その他の定着樹脂の例には、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタ樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合体樹脂などが含まれる。

[0116] 定着樹脂は、形成すべき画像に要求される特性に応じて、組み合わせて用いることが好ましい。これらの特性の例には、耐擦性、耐水性、柔軟性および風合いなどが含まれる。特に、画像の耐擦性と風合いとは、捺染用途では重視される特性であるが、一般的には相反する特性であり、一種類の樹脂のみで高い耐擦性と良好な風合いとを両立させることは難しいことがある。そのため、印刷される布の材質、厚みおよび用途などに応じて、複数の樹脂を組み合わせ、適宜配合を変えて用いることが好ましい。例えば、高級な衣服に用いられる絹、ナイロンおよびウールなどでは風合いが重視されることが多く、Tシャツや作業着に用いられる綿およびポリエステルなどでは、耐擦性が重視されることがある。また、同じ材質の布でも厚みの薄い布では、厚みの厚い布よりも、風合いを損ねないようにする要求が高いことが多い。このように、捺染用途では、様々な布での要求品質に対応できることが、大変に重要である。

[0117] そのため、含有する樹脂の種類および配合量が異なる複数種のインクを独立して布帛に付与してもよい。たとえば、風合いを良好にし得る定着樹脂を

含有する第一のインクと、耐擦性を高め得る定着樹脂を含有する第二のインクと、を用いて捺染を行うことができる。

[0118] たとえば、ポリウレタン樹脂およびポリウレア樹脂は、柔軟な特性を示し、布帛に付与されたときに良好な風合いを発現し得る。そのため、ポリウレタン樹脂またはポリウレア樹脂と、ポリウレタン樹脂またはポリウレア樹脂以外の樹脂との配合割合を調整して、画像の耐擦性と風合いとを容易に調節できる。たとえば、ポリウレタン樹脂の含有量が少ない（または実質的に含有しない）第一のインクと、ポリウレタン樹脂またはポリウレア樹脂を含有する第二の液体を用いることは好ましい。

[0119] 第一のインクおよび第二のインクは、少なくともいずれか一方が上述した式（１）で表される化合物を含有すればよく、上記式（１）で表される化合物を含有するインクが、インクジェット法によって布帛に付与されれば、もう一方のインクは、別の方法で布帛に付与されてもよい。

[0120] なお、定着樹脂は高分子であり、インクが含有する水分の乾燥を抑制するため、乾燥性を高める観点からは、インク中の定着樹脂の量はなるべく少ないことが好ましい。このとき、含有する樹脂の種類および配合量が異なる複数種のインクを用いると、必要な量だけの定着樹脂を画像中の各領域に付与できるため、乾燥性が高まり、本発明のインクを付与された布帛を、より短時間で乾燥することができる。そのため、上記複数種のインクは、より短時間でインクの乾燥が要求される用途、たとえば、捺染された画像の高速多生産に好適に用いることができ、高速多生産が容易であるシングルパス記録方式のプリンタを用いての捺染に好適に用いることができる。

[0121] 一方で、含有する樹脂の種類および配合量が異なる複数種のインクを用いると、布帛に付与されたインクの濡れ広がりをより容易に調整できる。インクを付与されてから乾燥までの時間が画像に含まれる領域間で異なると、上記領域間で液滴の濡れ広がりの度合いが異なり、光沢感の違和感やスジ状のムラが生じることがある。このときも、含有する樹脂の種類および配合量が異なる複数種のインクを用いると、インクの濡れ広がりを調整可能な量の定

着樹脂を画像中の各領域に付与できるため、乾燥までの時間がより長くてもインクが過剰に濡れ広がらず、上記光沢感の違和感やスジ状のムラを効率的に抑制できる。そのため、上記複数種のインクは、印字速度がより遅いスキャン記録方式のプリンタを用いての捺染にも好適に用いることができる。

[0122] 1-3. 水溶性有機溶剤

本発明のインクは、水溶性有機溶剤を含有する。水溶性有機溶剤の例には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノールおよびターシャリーブタノールを含むアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、およびチオジグリコールを含む多価アルコール類、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルおよびジプロピレングリコールモノブチルエーテルを含むグリコールエーテル類、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレン тетрамин、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、およびテトラメチルプロピレンジアミンを含むアミン類、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、およびN, N-ジメチルアセトアミドを含むアミド類、ならびに2-ピロリドンが含まれる。水溶性有機溶剤は、本発明のインク中に、1種のみが含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。

[0123] これらのうち、式(1)で表される化合物を樹脂に吸着または浸透しやすくして、熱に対する樹脂の安定性を高め、樹脂の変性による布帛の風合いの変化をより抑制しやすくする観点からは、水溶性有機溶剤は多価アルコール類、または2-ピロリドンを含むことが好ましい。好ましい多価アルコール

類の例には、1、2-ヘキサンジオール、1、2-ペンタンジオール、および4-メチル-1、2-ペンタンジールを含む1、2-アルキレングリコール、1、2-アルカンジオールならびに2-メチル-1，3-プロパンジオールが含まれる。これらの水溶性有機溶媒のうち、1，2-アルカンジオール、2-メチル-1，3-プロパンジオールおよび2-ピロリドンがより好ましい。

[0124] また、定着樹脂の水への溶解性を高めて、インク保存中の定着樹脂の沈殿を抑制し、本発明のインクの吐出安定性をより高める観点からは、水溶性有機溶剤はアミン類を含むことが好ましい。また、揮発しにくく臭気が少ないという観点、および反応性が低く安定性が高いという観点からは、水溶性有機溶剤はトリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミンおよびN-エチルジエタノールアミンなどを含む3級のモノ、ジまたはトリアルカノールアミンを含むことがより好ましい。

[0125] 本発明のインクは、上記水溶性有機溶剤を、インク的全質量に対して0.1質量%以上70質量%以下の量で含有することが好ましく、1.0質量%以上60質量%以下の量で含有することがより好ましい。水溶性有機溶剤の含有量は、水溶性有機溶剤の種類に応じて設定することもできる。たとえば、本発明のインクが1，2-アルキレングリコールを含有するときは、1，2-アルキレングリコールを、インク的全質量に対して0.3質量%以上30質量%の量で含有することが好ましく、0.5質量%以上10質量%の量で含有することがより好ましい。また、本発明のインクがグリコールエーテルを含有するときは、グリコールエーテルを、インク的全質量に対して0.1質量%以上20質量%の量で含有することが好ましく、0.5質量%以上10質量%の量で含有することがより好ましい。

[0126] 1-4. 顔料

本発明のインクは、顔料を含有する。顔料は、分散樹脂によって分散されていてもよい。顔料の例には、公知の有機顔料および無機顔料が含まれる。顔料の例には、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、ならびにキレ

ートアゾ顔料を含むアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレンおよびペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、ならびにキノフタロニ顔料を含む多環式顔料、塩基性染料型レーキならびに酸性染料型レーキを含む染料レーキ、ならびに、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックならびに昼光蛍光顔料を含む有機溶剤、ならびにカーボンブラックを含む無機顔料が含まれる。顔料は、本発明のインク中に、1種のみが含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。

[0127] 顔料の分散性を高める観点からは、本発明のインクは、分散樹脂を含有してもよい。

[0128] 本発明のインクの吐出安定性をより高める観点からは、顔料または分散樹脂と顔料との複合体の最大粒子径は、1.0 μm 未満であることが好ましい。

[0129] 1-4-1. 分散樹脂

分散樹脂の例には、顔料に対する吸着性または親和性と分散媒である水に対する親和性とを併せもつ分散剤（以下、単に「分散剤」ともいう。）が含まれる。分散樹脂は、本発明のインク中に、1種のみが含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。

[0130] インク中での顔料および分散樹脂の分散性をより高める観点からは、分散樹脂は、酸性基を有することが好ましい。式（1）で表される化合物は、従来の酸化剤よりも劣化して酸化しにくいいため、中和塩基に作用して中和塩基を樹脂から引きはがすことによる、樹脂の分散安定性の低下が生じにくいと考えられる。上記酸性基の例には、カルボキシル基、スルホ基およびホスホノ基が含まれる。

[0131] 上記酸性基は、中和塩基で少なくとも部分的に中和されていることが好ましい。上記中和塩基の例には、前述した定着樹脂の酸性基を中和し得る中和塩基が含まれる。インクの保存安定性および吐出安定性をより高める観点からは、上記中和塩基は、アルコールアミン類であることが好ましく、エタノ

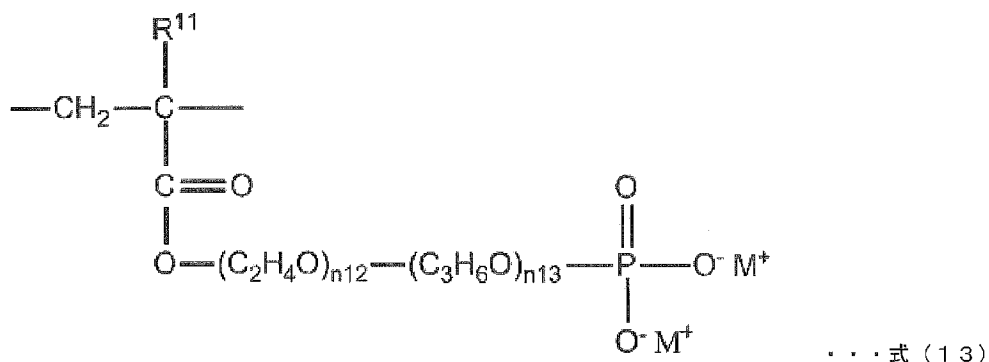
ールアミンまたはジメチルエタノールアミンであることがより好ましい。

[0132] 1-4-1-1. 分散剤

上記分散剤の例には、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアミドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアミドと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合体、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキル燐酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、およびステアリルアミンアセテートが含まれる。分散剤は、本発明のインク中に、1種のみが含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。

[0133] 顔料の分散安定性および本発明のインクの吐出安定性をより高める観点からは、分散剤は、以下の式(13)～式(16)で示される構造を有する、リン酸基を有する共重合体であることが好ましい。

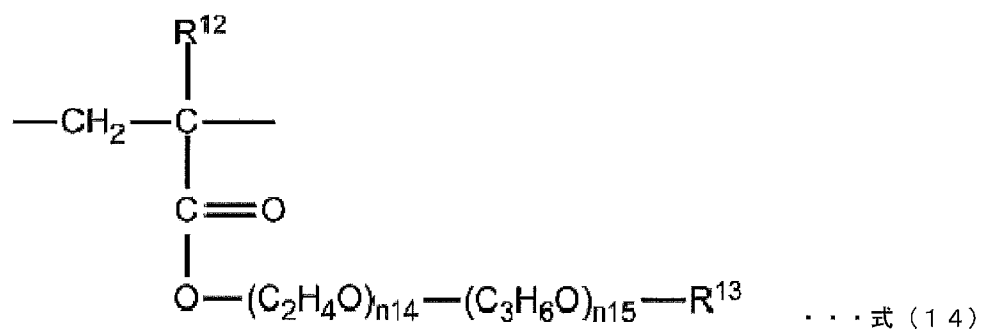
[0134] [化14]



[0135] 式(13)において、 R^{11} は水素原子またはメチル基であり、 M^+ はプロトン、アルカリ金属イオンまたは有機アンモニウムイオンであり、 $n12$ および $n13$ は、同時に0とはならないように選択される、それぞれ0から6の整数である。

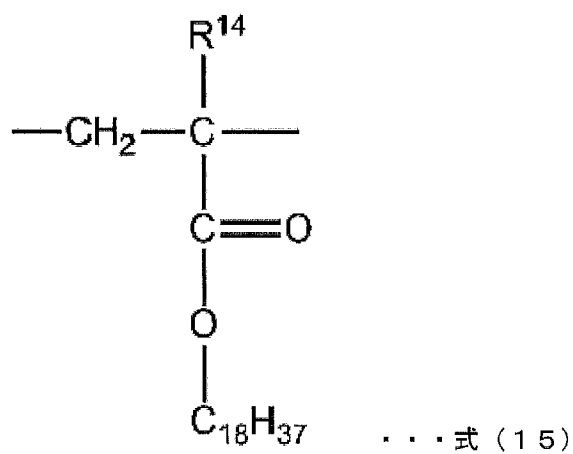
[0136]

[化15]



[0137] 式(14)において、 R^{12} は水素原子またはメチル基であり、 R^{13} は炭素数が1以上4以下のアルキル基であり、 $n14$ および $n15$ は、 $n14 + n15$ が2以上30以下となるように選択される、それぞれ0以上30以下の整数である。

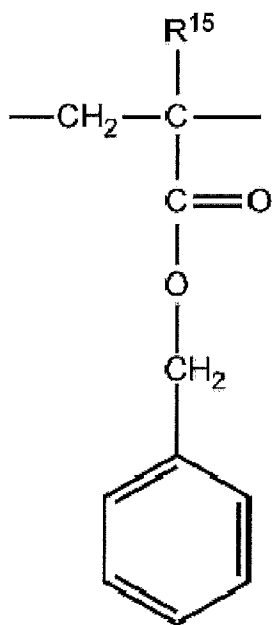
[0138] [化16]



[0139] 式(15)において、 R^{14} は水素原子またはメチル基である。

[0140]

[化17]



[0141] 式(16)において、 R^{15} は水素原子またはメチル基である。

[0142] 上記リン酸基を有する共重合体は、式(13)～式(16)で示される構造以外の構成単位を有していてもよい。このような構成単位の例には、疎水性の重合性モノマーに由来する構成単位および親水性の重合性モノマーに由来する構成単位が含まれる。

[0143] 上記疎水性の重合性モノマーの例には、スチレン、 α -メチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、および4-クロロメチルスチレンを含む芳香族環を有する不飽和エチレンモノマー、(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*n*-ブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシル、(メタ)アクリル酸ヘンイコシル、および(メタ)アクリル酸ドコシルを含む(メタ)アクリル酸アルキル、ならびに、1-ヘプテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、3-メチ

ルー 1-ヘキセン、4-メチルー 1-ヘキセン、5-メチルー 1-ヘキセン、1-オクテン、3,3-ジメチルー 1-ヘキセン、3,4-ジメチルー 1-ヘキセン、4,4-ジメチルー 1-ヘキセン、1-ノネン、3,5,5-トリメチルー 1-ヘキセン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、および 1-ドコセンを含むアルキル基を持つ不飽和エチレンモノマーが含まれる。

[0144] 上記親水性の重合性モノマーの例には、(メタ)アクリル酸およびその塩、マレイン酸およびその塩、マレイン酸モノメチル、イタコン酸、イタコン酸モノメチル、フマル酸、4-スチレンスルホン酸、ならびに 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を含むアニオン性不飽和エチレンモノマー、ならびに、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、および N-tert-オクチルアクリルアミドを含む非イオン性不飽和エチレンモノマーが含まれる。

[0145] 形成される画像の濃度をより高め、かつ、顔料の分散安定性をより高める観点からは、上記リン酸基を有する共重合体における上記式(13)で表される構造単位の含有率は、10質量%以上60質量%以下であることが好ましく、15質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。顔料の分散安定性をより高める観点からは、上記リン酸基を有する共重合体における上記式(14)で表される構造単位の含有率は、5質量%以上50質量%以下であることが好ましく、5質量%以上40質量%以下であることがより好

ましい。上記リン酸基を有する共重合体における上記式（15）で表される構造単位の含有率は、10質量%以上70質量%以下であることが好ましく、20質量%以上60質量%以下であることがより好ましい。

[0146] 形成される画像の濃度をより高め、かつ、顔料の分散安定性をより高める観点からは、上記リン酸基を有する共重合体の固形分10質量%水溶液の25℃での粘度は、1.5 mPa・s以上30.0 mPa・s以下であることが好ましく、1.7 mPa・s以上20.0 mPa・s以下であることがより好ましい。

[0147] 本発明のインクが含有する上記リン酸基を有する共重合体の量は、顔料1質量部に対し0.005質量部以上5質量部以下であることが好ましく、顔料1質量部に対し0.01質量部以上2質量部以下であることがより好ましく、顔料1質量部に対し0.02質量部以上0.5質量部であることがさらに好ましい。

[0148] 1-4-1-2. その他の分散樹脂

分散樹脂は、上記分散剤以外の樹脂であってもよい。上記分散剤以外の分散樹脂の例には、顔料を被覆して分散させることが可能な公知の樹脂が含まれる。

[0149] 1-5. その他の成分

本発明のインクは、酸化防止剤、界面活性剤および防黴剤を含む、その他の成分を含有してもよい。

[0150] 1-5-1. 酸化防止剤

上記酸化防止剤の例には、フェノール系水酸基含有化合物、メトキノ（ヒドロキノンモノメチルエーテル）、ハイドロキノンおよび4-メトキシ-1-ナフトールなどを含むキノン類、ヒンダードアミン系酸化防止剤、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルフリーラジカル、N-オキシルフリーラジカル化合物類、含窒素複素環メルカプト系化合物、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸類、硫酸亜鉛、チオシアン酸塩類、チオ尿素誘導体、各種糖類、リン酸系酸化防止

剤、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、芳香族アミン、フェニレンジアミン類、イミン類、スルホンアミド類、尿素誘導体、オキシム類、ヒドロキシルアミン誘導体、ジシアンジアミドとポリアルキレンポリアミンの重縮合物、トリフェニルホスフィンなどの燐含有化合物、フェノチアジン等の含硫黄化合物、テトラアザアンヌレン（TAA）をベースとする錯化剤、ならびにヒンダードアミン類などが挙げられる。

[0151] 上記フェノール系水酸基含有化合物の例には、

フェノール、

o-、m-またはp-クレゾール（メチルフェノール）、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、6-tert-ブチル-2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、2-メチル-4-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェノール、または2,2'-メチレンビス（6-tert-ブチル-メチルフェノール）、4,4'-オキシジフェニル、3,4-メチレンジオキシジフェノール（ゴマ油）、3,4-ジメチルフェノール、ベンズカテキン（1,2-ジヒドロキシベンゾール）、2-（1'-メチルシクロヘキシル-1'-イル）-4,6-ジメチルフェノール、2-または4-（1'-フェニルエチル-1'-イル）フェノール、2-tert-ブチル-6-メチルフェノール、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール [CAS-Nr. 11066-49-2]、オクチルフェノール [CAS-Nr. 140-66-9]、2,6-ジメチルフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールC、ビスフェノールF、ビスフェノールS、3,3',5,5'-テトラブロモビスフェノールA、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、BASF Aktiengesellschaft 社製のコレシン（Koresin）、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、4-tert-ブチルベンズカテキン、2-ヒドロキシベンジルアルコール、2-メトキシ-

4-メチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 4, 5-
 トリメチルフェノール、2, 4, 6-トリメチルフェノール、2-イソプロ
 ピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、6-イソプロピル-m-ク
 レゾール、n-オクタデシル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロ
 キシフェニル)プロピオネート、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-
 ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-
 2, 4, 6-トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル
)ベンゾール、1, 3, 5-トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒド
 ロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス-(3, 5-ジ-
t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル-イソシ
 アヌレート、1, 3, 5-トリス-(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-
 4-*t*-ブチルベンジル)イソシアヌレートまたはペンタエリスリット-テ
 トラキス-[β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロ
 ピオネート]、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェ
 ノール、6-s-*t*-ブチル-2, 4-ジニトロフェノール、Firma Ci
 ba Spezialitaetenchemie社製のイルガノックス (Irganox) 565、1010、1076、1141、1192、12
 22および1425、3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキ
 シフェニル)プロピオン酸オクタデシルエステル。3-(3', 5'-ジ-
t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ヘキサデシルエステ
 ル、3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロ
 ピオン酸オクチルエステル、3-チア-1, 5-ペンタンジオール-ビス-
 [3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネー
 ト]、4, 8-ジオキサー1, 11-ウンデカンジオール-ビス-[3',
 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4,
 8-ジオキサー1, 11-ウンデカンジオール-ビス-[(3'-*t*-ブ
 チル-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)プロピオネート]、1,
 9-ノナンジオール-ビス-[(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒド

ロキシフェニル) プロピオネート]、1, 7-ヘプタンジアミン-ビス [3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アミド]、1, 1-メタンジアミン-ビス [3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アミド]、3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ヒドラジド、3-(3', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ヒドラジド、ビス-(3-*t*-ブチル-5-エチル-2-ヒドロキシフェニ-1-イル) メタン、ビス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニ-1-イル) メタン、ビス-[3-(1'-メチルシクロヘキ-1'-イル)-5-メチル-2-ヒドロキシフェニ-1-イル] メタン、ビス-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニ-1-イル) メタン、1, 1-ビス-(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニ-1-イル) エタン、ビス-(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニ-1-イル) スルフィド、ビス-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニ-1-イル) スルフィド、1, 1-ビス-(3, 4-ジメチル-2-ヒドロキシフェニ-1-イル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス-(5-*t*-ブチル-3-メチル-2-ヒドロキシフェニ-1-イル) ブタン、1, 3, 5-トリス-[1'-(3'', 5''-ジ-*t*-ブチル-4''-ヒドロキシフェニ-1''-イル) メチ-1'-イル]-2, 4, 6-トリメチルベンゾール、1, 1, 4-トリス-(5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ-2'-メチルフェニ-1'-イル) ブタンならびに *t*-ブチルカテコールなどを含むアルキルフェノール、

p-アミノフェノールなどを含むアミノフェノール、

p-ニトロソフェノールおよび p-ニトロソーオクレゾールなどを含むニトロソフェノール

2-メトキシフェノール (グアヤコール、ベンズカテキンモノメチルエーテル)、2-エトキシフェノール、2-イソプロポキシフェノール、4-メトキシフェノール (ヒドロキノンモノメチルエーテル)、モノ-またはジ-

t-ブチル-4-メトキシフェノール、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3-ヒドロキシ-4-メトキシベンジルアルコール、2, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシベンジルアルコール（シリングアルコール）、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド（バニリン）、4-ヒドロキシ-3-エトキシベンズアルデヒド（エチルバニリン）、3-ヒドロキシ-4-メトキシベンズアルデヒド（イソバニリン）、1-（（4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル）エタノン（アセトバニリン）、オイゲノール、ジヒドロオイゲノールおよびイソオイゲノールを含むアルコキシフェノール、ならびに

α -、 β -、 γ -、 δ -及び ε -トコフェロール、トコール、 α -トコフェロールヒドロキノン、および2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチル-7-ヒドロキシベンゾフラン（2, 2-ジメチル-7-ヒドロキシクマラン）などを含むトコフェロールなどが含まれる。

[0152] 上記キノン類の例には、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル（4-メトキシフェノール）、メチルヒドロキノン、2, 5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、2-メチル-p-ヒドロキノン、2, 3-ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン4-メチルベンズカテキン、t-ブチルヒドロキノン、3-メチルベンズカテキン、ベンゾキノン、2-メチル-p-ヒドロキノン、2, 3-ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、4-エトキシフェノール、4-ブトキシフェノール、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、p-フェノキシフェノール、2-メチルヒドロキノン、テトラメチル-p-ベンゾキノン、ジエチル-1, 4-シクロヘキサジオン-2, 5-ジカルボキシレート、フェニル-p-ベンゾキノン、2, 5-ジメチル-3-ベンジル-p-ベンゾキノン、2-イソプロピル-5-メチル-p-ベンゾキノン（チモキノン）、2, 6-ジイソプロピル-p-ベンゾキノン、2, 5-ジメチル-3-ヒドロキシ-p-ベンゾキノン、2, 5-ジヒドロキシ-p-ベンゾキノン、エンベリン、テトラヒドロキシ-p-ベンゾキノン、2, 5-ジメトキシ-1, 4-ベンゾ

キノン、2-アミノ-5-メチル-p-ベンゾキノン、2, 5-ビスフェニルアミノ-1, 4-ベンゾキノン、5, 8-ジヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン、2-アニリノ-1, 4-ナフトキノン、アントラキノン、N, N-ジメチルインドアニリン、N, N-ジフェニル-p-ベンゾキノンジイミン、1, 4-ベンゾキノンジオキシム、セルリグノン、3, 3'-ジ-t-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェノキノン、p-ロゾール酸（オーリン）、2, 6-ジ-t-ブチル-4-ベンジリデン-ベンゾキノン、および2, 5-ジ-t-ブチル-アミルヒドロキノンなどが含まれる。

[0153] 上記N-オキシル フリーラジカル化合物類の例には、ニトロキシルまたはN-オキシル基などの、少なくとも1個の>N-O・基を有する化合物が含まれ、たとえば、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル、BASF Aktiengesellschaft のウビヌル (Uvinul) 4040P、4, 4', 4"-トリス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-ピペリジン-N-オキシル) ホスフィット、3-オキソ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-ピロリジン-N-オキシル、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-メトキシピペリジン、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-トリメチルシリルオキシピペリジン、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル-2-エチルヘキサノエート、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル-セバケート、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル-ステアレート、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル-ベンゾエート、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル-(4-t-ブチル) ベンゾエート、ビス-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメ

チルピペリジン-4-イル) スクシネート、ビス-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アジペート、1, 10-デカンジ酸-ビス-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) エステル、ビス-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) n-ブチルマロネート、ビス-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) フタレート、ビス-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) イソフタレート、ビス-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) テレフタレート、ビス-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) ヘキサヒドロテレフタレート、N, N'-ビス-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アジピンアミド、N-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) カプロラクタム、N-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) ドデシルスクシンイミド、2, 4, 6-トリス-[N-ブチル-N-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)] トリアジン、N, N'-ビス-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-N, N'-ビス-ホルミル-1, 6-ジアミノヘキサン、および4, 4'-エチレン-ビス-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペラジン-3-オン) などが含まれる。

[0154] 上記芳香族アミンおよびフェニレンジアミンの例には、N, N-ジフェニルアミン、N-ニトロソ-ジフェニルアミン、ニトロソジエチルアニリン、p-フェニレンジアミン、N, N'-ジアルキル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、イミノジベンジル、N, N'-ジフェニルベンジジン、N-フェニルテトラアニリン、アクリドン、3-ヒドロキシジフェニルアミン、および4-ヒドロキシジフェニルアミンなどが含まれる。上記N, N'-ジアルキル-p-フェニレンジアミンが有する2つのアルキル基は同じでも異なっていてよく、それぞれ独立して、1~4個の炭

素原子を含む直鎖または分子鎖であってよい。このようなN, N' -ジアールキル-p-フェニレンジアミンの例には、N, N' -ジイソブチル-p-フェニレンジアミン、N, N' -ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン、Firma Ciba Spezialitaetenchemie社製のイルガノックス5057、N-フェニル-p-フェニレンジアミン、N, N' -ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N-フェニル-p-フェニレンジアミン、N, N' -ジ-s-ブチル-p-フェニレンジアミン (BASF Aktiengesellschaft社製のケロビット (Kerobit) BPD)、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン (Bayer AG社製のブルカノックス (Vulkanox) 4010)、およびN-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンなどが含まれる。

[0155] 上記イミンの例には、メチルエチルイミン、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾキノニイミン、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノンイミン、N, N-ジメチルインドアニリン、チオニン(7-アミノ-3-イミノ-3H-フェノチアジン)、およびメチレンバイオレット(7-ジメチルアミノ-3-フェニチアジノン)などが含まれる。

[0156] 上記スルホンアミドの例には、N-メチル-4-トルオールスルホンアミド、N-t-ブチル-4-トルオールスルホンアミド、N-t-ブチル-N-オキシル-4-トルオールスルホンアミド、N, N'-ビス(4-スルファニルアミド)ピペリジン、および3-{[5-(4-アミノベンゾイル)-2, 4-ジメチルベンゾールスルホニル]エチルアミノ}-4-メチルベンゾールスルホン酸などが含まれる。

[0157] 上記オキシムは、アルドキシム、ケトキシムおよびアミドキシムであってもよい。上記オキシムの例には、ジエチルケトキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム、ベンズアルデヒドキシム、ベンジルジオキシム、ジメチルグリオキシム、2-ピリジンアルドキシム、サリチルアルドキシム、フェニル-2-ピリジルケトキシム、1, 4-ベ

ンゾキノンジオキシム、2, 3-ブタンジオンジオキシム、2, 3-ブタンジオンモノオキシム、9-フルオレノンオキシム、4-*t*-ブチル-シクロヘキサノンオキシム、*N*-エトキシ-アセチミド酸エチルエステル、2, 4-ジメチル-3-ペンタノンオキシム、シクロドデカノンオキシム、4-ヘプタノンオキシムおよびジ-2-フラニルエタンジオンジオイキシムなどを含む脂肪族または芳香族オキシム、ならびに、アルキルハロゲニド、-トリフレート、-スルホネート、-トシレート、-カルボネート、-スルフェート、-ホスフェートなどの、アルキル転移剤と上記オキシムとの反応生成物などが含まれる。

[0158] 上記ヒドロキシルアミンの例には、*N*, *N*-ジエチルヒドロキシルアミンおよび国際公開第2003/099757号に記載されている化合物などが含まれる。

[0159] 上記尿素誘導体の例には、尿素およびチオ尿素などが含まれる。

[0160] 上記燐含有化合物の例には、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィット、次亜燐酸、トリノニルホスフィット、トリエチルホスフィットおよびジフェニルイソプロピルホスフィンなどが含まれる。

[0161] 上記硫黄含有化合物の例には、ジフェニルスルフィド、フェノチアジン、およびシステインなどの硫黄含有天然物質などが含まれる。

[0162] 上記テトラアザアンヌレン (TAA) をベースとする錯化剤の例には、Chem. Soc. Rev. 1998, 27, 105-115に挙げられている、ジベンゾテトラアザ [14] 環およびポルフィリンなどが含まれる。

[0163] 上記ヒンダードアミン類の例には、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ポリ { [6- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ] }、テトラキス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリ

ジニルベンゾエート、（ミックスト 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル／トリデシル）-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ミックスト {2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル／ β , β , β' , β' -テトラメチル-3-9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン]ジエチル}-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ {[6-N-モルホリル-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]}、および [N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-2-メチル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]プロピオンアミドなどが含まれる。上記ヒンダードアミン類の市販品の例には、LA-77、LA-57、およびLA-67（以上、ADEKA社製）、ならびに、TINUVIN123、およびTINUVIN152（以上、チバ・ジャパン社製）などが含まれる。

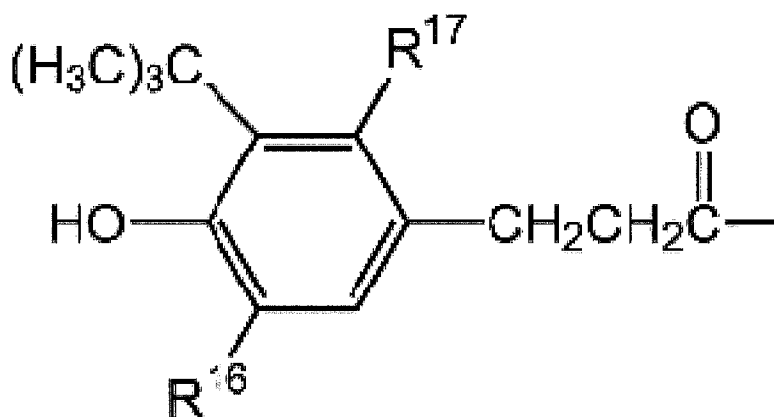
[0164] 上記酸化防止剤は、炭酸、塩酸、ジチオカルバミン酸、硫酸、サリチル酸、酢酸、ステアリン酸、エチルヘキサン酸などの金属塩（銅、マンガン、セリウム、ニッケル、クロムなどの円）であってもよい。

[0165] また、本発明のインクは顔料を含有することから、上記酸化防止剤は、フェノール系酸化防止剤または硫黄系酸化防止剤であることが好ましい。

[0166] このようなフェノール系酸化防止剤は、分散樹脂が熱分解されて遊離したアミンから発生するラジカルを捕捉できるものであることが好ましく、たとえば、下記式(17)に示す基を少なくとも1つ有するフェノール系化合物であることが好ましい。

[0167]

[化18]



[0168] 式(17)中、 R^{16} および R^{17} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数が1以上4以下のアルキル基である。

[0169] 上記化学式(17)において、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基である。直鎖状の上記アルキル基の例には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基および*n*-ブチル基が含まれる。分岐状の上記アルキル基の例には、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、および*t*-ブチル基などが含まれる。これらのうち、メチル基、および*t*-ブチル基が好ましく、 R^{16} が*t*-ブチル基であることが、ラジカル安定性の観点からより好ましい。

[0170] 上記フェノール系化合物の分子量は、沸点および分解温度を高くする観点から、600以上であることが好ましく、1000以上3000以下であることがより好ましい。

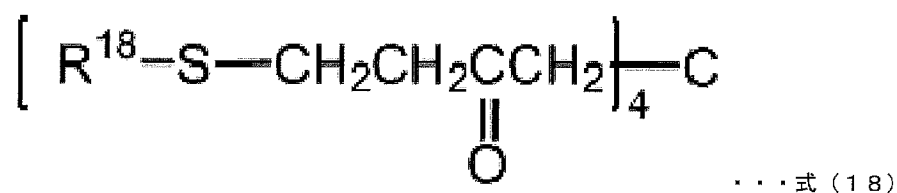
また、上記フェノール系化合物の融点は、150℃以下であることが好ましく、50℃以上140℃以下であることがより好ましい。

[0171] 上記フェノール系酸化防止剤の例には、*n*-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(分子量531)(エーピーアイコーポレーション社製、トミノックスSS)、およびチバ・ジャパン株式会社製、IRGANOX 1076など)、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プ

ロピオネート] メタン (分子量 1178) (エーピーアイコーポレーション社製、トミノックス TT、およびチバ・ジャパン株式会社製、IRGANOX 1010 など)、N, N' -ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド) (分子量 637) (チバ・ジャパン株式会社製、IRGANOX 1098 など)、トリエチレングリコールビス [3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート] (分子量 587) (エーピーアイコーポレーション社製、トミノックス 917、チバ・ジャパン株式会社製、IRGANOX 245 など)、3, 9-ビス [2- [3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニロキシ] -1, 1-ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] -ウンデカン (分子量 741) (住友化学株式会社製、Sumilizer GA-80 など)、2, 2-チオージエチレンビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (分子量 643) (チバ・ジャパン株式会社製、IRGANOX 1035 など)、および 1, 6-ヘキサンジオール-ビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (分子量 639) (チバ・ジャパン株式会社製、IRGANOX 259 など) などが含まれる。

[0172] また、このような硫黄系酸化防止剤は、分散樹脂が熱分解されて遊離したアミンから発生するラジカルが基点となって発生した過酸化物を分解できるものであればよく、たとえば、下記式 (18) ~ 式 (20) で表されるスルフィドであることが好ましい。

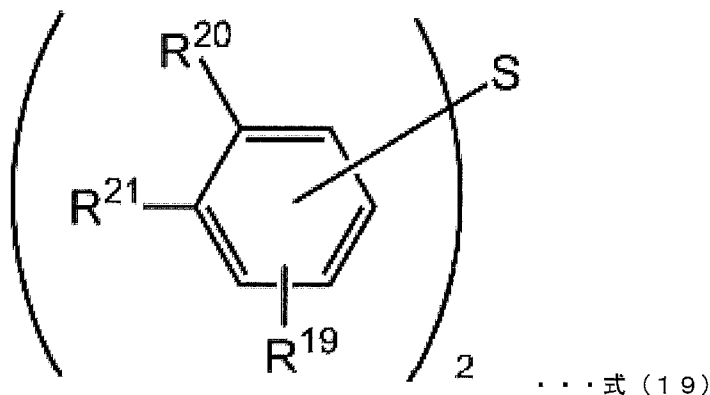
[0173] [化19]



[0174] 式 (18) 中、 R^{18} は、それぞれ独立して、炭素数 1 以上 30 以下のアル

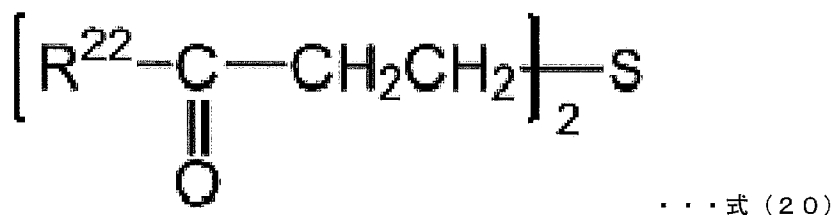
キル基、炭素数 7 以上 30 以下のアラルキル基、または炭素数 6 以上 30 以下のアリール基である。

[0175] [化20]



[0176] 式 (19) 中、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 以上 30 以下のアルキル基、炭素数 7 以上 30 以下のアラルキル基、または炭素数 6 以上 30 以下のアリール基である。

[0177] [化21]



[0178] 式 (20) 中、 R^{22} は、それぞれ独立して、炭素数 1 以上 30 以下のアルキル基、炭素数 7 以上 30 以下のアラルキル基、または炭素数 6 以上 30 以下のアリール基である。

[0179] 上記化学式 (18) ~ (20) の、炭素数 1 以上 30 以下のアルキル基は、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素数 5 以上 20 以下のシクロアルキル基、または炭素数 6 以上 20 以下のアルキル置換シクロアルキル基であることが好ましい。上記炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基の例には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブ

チル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、t-ペンチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、およびイコシル基などが含まれる。上記炭素数5以上20以下のシクロアルキル基の例には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、およびシクロオクチル基などが含まれる。上記炭素数6以上20以下のアルキル置換シクロアルキル基の例には、1-メチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、および1-メチル-4-*i*-プロピルシクロヘキシル基などが含まれる。

[0180] 上記化学式(18)～(20)の、炭素数7以上30以下のアラルキル基は、炭素数7以上20以下のアラルキル基であることが好ましい。炭素数7以上20以下のアラルキル基の例には、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、および α 、 α -ジメチルベンジル基などが含まれる。

[0181] 上記化学式(18)～(20)の、炭素数6以上30以下のアリアル基の例には、フェニル基、ナフチル基、およびアントリル基などが含まれる。これらのうち、フェニル基が好ましい。

[0182] 上記硫黄系酸化防止剤の分子量は、沸点および分解温度を高くする観点から、500以上であることが好ましく、500以上1300以下であることがより好ましい。

[0183] 上記硫黄系酸化防止剤の市販品の例には、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート(分子量571)(住友化学株式会社製、Sumilizer TPMなど)、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(分子量1162)(住友化学株式会社製、Sumilizer TP-D)、ジステアрил3, 3'-チオジプロピオネート(分子量683)(住友化学株式会社製、Sumilizer TPS)、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート(分子量515)(住友化学株式会社製、Sumilizer TPL-Rなど)などが含まれる。

[0184] 前記酸化防止剤の含有量は、本発明のインクが含有する全固形分の質量に対して、0.01質量%以上10.0質量%未満であることが好ましく、0.1質量%以上5.0質量%以下であることがより好ましい。

[0185] また、上記硫黄系酸化防止剤の含有量は、上記フェノール系化合物の全量100質量部に対して、10質量部以上1000質量部以下であることが好ましく、30質量部以上300質量部以下であることがより好ましい。

[0186] 1-5-2. 界面活性剤

上記界面活性剤の例には、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、両性界面活性剤（ベタイン型界面活性剤）および非イオン性界面活性剤（ノニオン型界面活性剤）が含まれる。界面活性剤は、本発明のインク中に、1種のみが含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。

[0187] 上記陽イオン性界面活性剤の例には、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、およびイミダゾリニウム塩が含まれる。

[0188] 上記陰イオン性界面活性剤の例には、脂肪酸石鹼、N-アシル-N-メチルグリシン塩、N-アシル-N-メチル- β -アラニン塩、N-アシルグルタミン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩、アルキルスルホ酢酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン、硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、第2級高級アルコールエトキシサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、モノグリサルフェート、脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩、およびアルキルリン酸エステル塩が含まれる。

[0189] 上記両性界面活性剤の例には、カルボキシベタイン型の界面活性剤、スルホベタイン型の界面活性剤、アミノカルボン酸塩、およびイミダゾリニウムベタインが含まれる。

[0190] 上記非イオン性界面活性剤の例には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミンオキサイド、アセチレングリコール系の界面活性剤、およびアセチレンアルコール系の界面活性剤が含まれる。

[0191] 捺染後の布帛の熱による風合いの変化をより十分に抑制し、かつ、特に中和塩基で中和された樹脂を含有させたときの、インクの吐出安定性の低下をより十分に抑制する観点からは、界面活性剤は、アセチレングリコール系の界面活性剤であることが好ましい。

[0192] アセチレングリコール系の界面活性剤の市販品の例には、エアー プロダクツ アンド ケミカルズ社製、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノール104BC、サーフィノール、サーフィノール104PA、サーフィノール104PG-50、サーフィノール104S、サーフィノール420、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485、サーフィノールSE、サーフィノールSE-F、サーフィノール504、サーフィノール61、サーフィノールDF37、サーフィノールCT111、サーフィノールCT121、サーフィノールCT131、サーフィノールCT136、サーフィノールTG、およびサーフィノールGA（「サーフィノール」は同社の登録商標）、日信化学工業株式会社製、オルフィンB、オルフィ

ンY、オルフィンP、オルフィンA、オルフィンSTG、オルフィンSPC、オルフィンE1004、オルフィンE1010、オルフィンPD-001、オルフィンPD-002W、オルフィンPD-003、オルフィンPD-004、オルフィンEXP. 4001、オルフィンEXP. 4036、オルフィンEXP. 4051、オルフィンAF-103、オルフィンAF-104、オルフィンAK-02、オルフィンSK-14、およびオルフィンAE-3（「オルフィン」は同社の登録商標）、ならびに、川研ファインケミカル株式会社製、アセチレノールE00、アセチレノールE00P、アセチレノールE40、およびアセチレノールE100（「アセチレノール」は同社の登録商標）が含まれる。

[0193] 1-5-3. 防黴剤

上記防黴剤の例には、芳香族ハロゲン化合物、メチレンジチオシアナート、含ハロゲン窒素硫黄化合物、および1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンが含まれる。防黴剤は、本発明のインク中に、1種のみが含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。

[0194] 1-6. 本発明のインクの物性

インクの射出性をより高める観点から、本発明のインクの25℃における粘度は、1 mPa・s以上40 mPa・s以下であることが好ましく、5 mPa・s以上40 mPa・s以下であることがより好ましく、5 mPa・s以上20 mPa・s以下であることがさらに好ましい。インクの粘度は、E型粘度計（たとえば、V-25、東機産業株式会社製）により、25℃、20 rpmで測定することができる。

[0195] 本発明のインクの25℃における表面張力は、25 mN/m以上50 mN/m以下であることが好ましい。表面張力が25 mN/m以上であると、画像の滲みがより生じにくい。表面張力が50 mN/m以下であると、本発明のインクがより布帛により浸透しやすい。インクの粘度は、たとえば、CBVP-Z、協和界面科学株式会社製により測定することができる。

[0196] 1-7. 本発明のインクの調製

本発明のインクは、たとえば、前記式（１）で表される化合物、定着樹脂、水溶性有機溶剤、顔料および水を、加熱下において混合して調製することができる。得られた混合液は、所定のフィルターで濾過することが好ましい。このとき、顔料および分散樹脂が水中に分散した顔料分散体をあらかじめ調製しておき、これに残りの成分を添加して加熱しながら混合してもよい。

[0197] 前記式（１）で表される化合物は、予め定着樹脂または分散樹脂と混合しておいてもよいし、上記顔料分散体に添加してもよいし、上記加熱下における混合時に添加してもよい。

[0198] ２．インクジェット捺染方法

本発明のインクジェット捺染方法は、上記した本発明のインクで布帛に画像を形成することを特徴とするインクジェット捺染方法である。本発明のインクジェット捺染方法は、前述した本発明のインクをインクジェット捺染インクとする以外は、顔料を含有するインクジェットインクによる公知のインクジェット捺染方法と同様に行い得る。

[0199] たとえば、本発明のインクジェット捺染方法は、本発明のインクの液滴を記録ヘッドから布帛に向けて吐出する工程（画像形成工程）を含む。本発明のインクジェット捺染方法は、インクが着弾した布帛を加熱する工程（加熱工程）をさらに含んでもよい。

[0200] また、本発明のインクジェット捺染方法は、後述の顔料凝集剤、前処理剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、浸透インクなどを布帛に付与する工程を、画像形成工程の前に含んでもよいし、コロナ処理を布帛に施す工程を、画像形成工程の前に含んでもよい。また、本発明のインクジェット捺染方法は、定着樹脂を含むインク（上述した第一のインクまたは第二のインク）を布帛に付与する工程を、画像形成工程の前、または画像形成工程の後かつ加熱工程の前、に含んでもよい。

[0201] また、本発明のインクジェット捺染方法は、後述の定着剤などを布帛に付与する工程を、画像形成工程の後に含んでもよい。なお、定着剤を布帛に付与する工程は、画像形成工程の後に含むことが好ましい。また、定着剤を布

帛に付与する工程は、加熱工程の前に含んでもよいし、加熱工程の後に含んでもよい。ただし、加熱によって定着樹脂および定着剤を同時に乾燥および定着できる観点からは、定着剤を布帛に付与する工程は、加熱工程の前に含むことが好ましい。なお、定着剤を布帛に付与する工程を加熱工程の後に含むときは、定着剤を乾燥および定着させるための加熱をさらに行うことが好ましい。定着剤を乾燥および定着するための加熱は、後述の加熱工程と同様に行い得る。

[0202] 2-1. 画像形成工程

画像形成工程は、本発明のインクの液滴を記録ヘッドから布帛に向けて吐出して、画像を形成する工程である。たとえば、複数の記録ヘッドを搭載するヘッドキャリッジに対して布帛を相対移動させながら、インクの液滴を記録ヘッドから吐出して、布帛に着弾させることで、画像を形成することができる。なお、本発明のインクを含む複数の色のインクを用いて画像を形成する場合、各色のインク液滴は、別々に吐出しても、同時に吐出してもよい。

[0203] 複数の色のインクを用いるとき、シアン、マゼンタおよびイエローの三原色のインクを用いることが好ましい。より広い色再現域を表現する観点からは、上記複数の色のインクは、ブラックおよびグレーのインクを含んでいてもよいし、グリーン、オレンジ、ブルー、レッド、バイオレット、シルバー、ゴールドなどの特色のインクを含んでいてもよい。色の濃い布帛に画像を形成する場合などは、ホワイトのインクを最初に布帛に着弾させ、その後に他色のインクを布帛に着弾させてもよい。

[0204] 2-2. 定着剤を付与する工程

定着剤を付与する工程は、顔料を定着させる定着剤を、本発明のインクが着弾した布帛の表面に付与する工程である。上記定着剤は、天然または合成された高分子、たとえばタンニンなどとすることができる。定着剤は、これを含む溶液または分散液を用いて、インクジェット法で布帛の表面に付与されてもよいし、パッド法、コーティング法およびスプレー法などで布帛の表面に付与されてもよい。

[0205] 2-3. 加熱工程

加熱工程は、特に本発明のインクが定着樹脂を含有するときに、インクが着弾した布帛を加熱して布帛の表面に定着樹脂の膜を形成して、この定着樹脂からなる膜の中に顔料を保持して定着させる工程である。このときの加熱条件は、顔料が十分に定着する程度であればよく、例えば、100℃以上180℃以下で3分以上15分以下、加熱することが好ましい。加熱は、温風の付与、および加熱されたローラーを用いての圧着などで行うことができる。

[0206] 2-4. その他の工程

本発明のインクジェット捺染方法は、水系インクの吐出を停止している間に、ノズルをクリーニングする工程を含んでもよい。

[0207] 本発明のインクが含有する定着樹脂は、インクジェットヘッドのノズルに固着すると、ノズルの詰まりや液滴の飛翔方向が斜めになる曲がりといった現象を生じる可能性がある。これに対し、ノズルをクリーニングすることで、定着樹脂のノズルへの固着を抑制し、ノズルの詰まりや液滴の飛翔方向の曲がりなどを抑制できる。

[0208] クリーニングは、ポリエステル布などのインク吸収部材でノズルの吐出面を拭いて行ってもよいし、上記インク吸収部材にクリーニング液を含ませ、クリーニング液によって定着樹脂を溶解または膨潤させて、ノズルから定着樹脂を取り除いてもよい。

[0209] 上記クリーニング液は、水および有機溶媒を含む。上記クリーニング液は、防黴剤などのその他成分をさらに含んでもよい。

[0210] 上記有機溶媒は、定着樹脂などの固着物などを溶解させやすくする観点から、平均SP値が15未満となるように選択されることが好ましく、また、インクが含有し得る顔料の分散安定性を向上させる観点から、平均SP値が10以上となるように選択されることが好ましい。上記観点からは、クリーニング液が含有する有機溶媒は、平均SP値が10以上15未満となるように選択されることが好ましく、10.5以上13以下となるように選択され

ることがより好ましく、10.6以上12以下となるように選択されることがさらに好ましい。

[0211] 上記有機溶媒の例には、グリコールモノアルキルエーテル、多価アルコール、環状アミド、ラクトン、環状カーボネート、環状スルホンおよびスルフォキシドなどが含まれる。

[0212] 上記グリコールエーテルアルキルエーテルは、グリコールのモノアルキルエーテルである。上記グリコールの例には、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、およびジプロピレングリコールなどが含まれる。これらのうち、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、およびプロピレングリコールが好ましい。

[0213] 上記グリコールエーテルアルキルエーテルのSP値は、グリコールの主鎖部分の炭素数やアルキルエーテル部分の炭素数によって調整されうる。有機溶媒の粘度や水との溶解安定性の観点から、上記グリコールエーテルアルキルエーテルの総炭素数は、4以上10以下であることが好ましく、4以上7以下であることがより好ましい。

[0214] 上記グリコールエーテルアルキルエーテルの例には、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(11.2)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(10.9)、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル(10.7)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(10.5)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(10.8)、トリエチレングリコールモノエチルエーテル(10.6)、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル(10.5)、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル(10.6)、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル(10.4)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(10.4)、プロピレングリコールモノエチルエーテル(10.9)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(9.6)、およびジプロピレングリコールモノプロピルエーテル(8.6)などが含まれる(括弧内の数値はSP値を表す(特に断りがない限り、以

下も同様である))。これらのうち、臭気が少なく、洗浄性も良好であることから、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、およびプロピレングリコールモノエチルエーテルが好ましい。

[0215] 上記多価アルコールは、炭素数4以上6以下の直鎖状または分岐状のアルキレン鎖に2つ以上の水酸基が置換した化合物から選択されうる。上記多価アルコールの例には、1, 4-ブタンジオール(1 5. 0)、1, 5-ペンタンジオール(1 4. 2)、1, 6-ヘキサジオール(1 3. 5)、1, 2-ヘキサジオール(1 3. 4)、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール(1 3. 1)、および3-メチル-1, 5-ペンタンジオール(1 3. 4)などが含まれる。これらのうち、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール(1 3. 1)が好ましい。

[0216] 上記環状アミドの例には、2-ピロリドン(1 2. 6)、N-メチルピロリドン(1 1. 5)、N-エチルピロリドン(1 1. 1)、2-ピペリドン(1 2. 0)、およびε-カプロラクタム(1 1. 6)などが含まれる。これらのうち、N-メチルピロリドンが好ましい。

[0217] 上記ラクTONの例には、γ-ブチロラクTON(1 0. 5)、δ-バレロラクTON(1 0. 2)、およびε-カプロラクTON(1 0. 0)などが含まれる。これらのうち、γ-ブチロラクTONが好ましい。

[0218] 上記環状カーボネートの例には、炭酸プロピレン(1 0. 5)、および炭酸エチレン(1 1. 2)などが含まれる。これらのうち、炭酸プロピレンが好ましい。

[0219] 上記環状スルホンおよびスルホキシドの例には、スルホラン、およびジメチルスルホキシド(1 2. 9)などが含まれる。これらのうち、ジメチルスルホキシドが好ましい。

[0220] なかでも、クリーニング液に含まれる有機溶媒の平均S P値を上記範囲に調整しやすいこと、洗浄性が良好であること、および安全性や臭気などの観点から、グリコールモノアルキルエーテルが好ましく、炭素数4以上10以

下のグリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

- [0221] 上記グリコールモノアルキルエーテル、多価アルコール、環状アミド、ラクトン、環状カーボネート、環状スルホンおよびスルフォキシドの、有機溶媒全体に対する含有割合は、60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、100質量%であることがさらに好ましい。
- [0222] 上記クリーニング液に含まれる有機溶媒は、有機溶媒全体の平均SP値が上記範囲を満たす範囲で、他の有機溶媒をさらに含んでもよい。
- [0223] クリーニング液と水系インクとが混和したときの、水系インクに含まれる顔料の分散安定性を向上させるために、クリーニング液中の有機溶媒のSP値とインク中の有機溶媒のSP値の差が一定以上であることが好ましい。具体的には、クリーニング液中の有機溶媒のSP値とインク中の有機溶媒のSP値の差は、3.0以上、好ましくは5.5以上とする。
- [0224] 上記有機溶媒は、25℃における表面張力が25mN/m以上35mN/m以下である有機溶媒を含むことが好ましく、上記有機溶媒のすべてが、25℃における表面張力が25mN/m以上35mN/m以下であることがより好ましい。このような有機溶媒を含むクリーニング液は、表面張力を低くしやすいため、クリーニング液が、顔料や樹脂の固着物などに浸透しやすく、良好な洗浄性が得られやすい。
- [0225] 前述した有機溶媒のうち、25℃における表面張力が25mN/m以上35mN/m以下である有機溶媒の例には、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（31.8）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（33.6）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（28.8）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（30.0）、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル（27.1）などのアルキレングリコールモノエーテル類、ならびに、1,2-ヘキサジオール（28.1）、および2-メチル-2,4-ペンタジオール（27.0）などの多価アルコールなどが含まれる（本段落において、括弧内の数値は表面張力値（mN/m）を表

す)。

[0226] 上記有機溶媒の表面張力は、例えば新実験化学講座第18巻(界面とコロイド)、日本化学会編、丸善株式会社発行:P. 68~117を参照することができ、垂直板法(ウィルヘルミー法)にて測定することができる。具体的には、有機溶媒の表面張力は、表面張力計CBVP式A-3型(協和科学株式会社)を用いて25℃雰囲気下で測定されうる。

[0227] 上記クリーニング液に含まれる有機溶媒の含有量は、クリーニング液全体に対して3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましい。有機溶媒の含有割合を一定以上とすることで、インクジェット記録ヘッドのノズル面の固着物を十分に溶解しうる。有機溶媒の含有割合は、クリーニング液全体に対して60質量%以下としうる。

[0228] 上記クリーニング液は、必要に応じて界面活性剤、防腐剤および防黴剤などの添加剤をさらに含有してもよい。上記界面活性剤の例には、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ベタイン類を含む両性界面活性剤、シリコーン系界面活性剤およびフッ素系界面活性剤などが含まれる。上記防腐剤および防黴剤の例には、防腐剤または防黴剤の例には、芳香族ハロゲン化合物(例えば、Preventol CMK)、メチレンジチオシアナート、含ハロゲン窒素硫黄化合物、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン(例えば、PROXEL GXL)などが含まれる。

[0229] なお、定着樹脂がアニオン性基を含む樹脂である場合は、クリーニング液に塩基を含有させて、上記定着樹脂を溶解させることができる。また、定着樹脂がカチオン性基を含む樹脂である場合は、クリーニング液に酸を含有させて、上記定着樹脂を溶解させることができる。

[0230] また、特開２０００－３２８０９３号公報、特開２００５－７７０３号公報、特開２０１１－１５６８１８号公報、および特開２００９－２３３９１１号公報などに記載のクリーニング液を用いてもよい。

[0231] また、インクの乾燥による定着樹脂の固着を防ぐため、蒸気画像形成工程中またはその前後に、インクジェットヘッドのノズルまたはその近傍に、加湿空気または蒸気を連続してまたは断続的に付与してもよい。

[0232] ２－５．布帛

布帛は、本発明のインクで捺染可能であれば限定されないが、木綿、麻、羊毛、絹、ビスコースレーヨン、キュプラレーヨン、ポリノジック、ビニロン、ナイロン、アクリル、ポリウレタン、レーヨンポリウレタン、ポリエステルおよびアセテートを含む繊維を含むものであることが好ましい。顔料の定着性をより高める観点からは、繊維の半径は１０ｄ以上１００ｄ以下であることが好ましい。

[0233] なお、本発明のインクジェット捺染方法は、定着樹脂を含有するインクを用いるため、布帛の種類を選ばずに捺染可能であるという特長を有する。特に、色材として染料を含有する従来の捺染用のインクジェットインクを用いるインクジェット捺染方法では、複数の繊維を含む混紡または交織などの布帛に捺染する際に、染料が一方の繊維には定着しやすいが別の繊維には定着しにくく、布帛への定着性が低いという問題があった。しかし、本発明のインクジェット捺染方法によれば、複数の繊維を含む布帛にも、定着性の高い画像を形成できる。

[0234] 特に、本発明のインクがポリエステル樹脂またはポリウレタン樹脂を含有するとき、これらの樹脂はポリエステル繊維への親和性が高いため、ポリエステル繊維を含む布帛（混紡または交織などを含む）に捺染すると定着性のより高い画像を形成できる。

[0235] なお、複数の繊維を含む布帛に画像を形成するときは、本発明のインクとともに、反応染料、酸性染料、分散染料および昇華染料などから選択される、上記布帛が含む繊維への定着性の高い染料を含むインクを併用することも

好ましい。

[0236] 布帛は、顔料を凝集させる薬剤（以下、単に「顔料凝集剤」ともいう。）を予め付与されていてもよい。

[0237] 顔料凝集剤は、顔料を凝集させる作用を有するものであればよい。たとえば、顔料がアニオン性の分散顔料であるとき、顔料凝集剤は、酸またはカチオン性化合物とすることができる。これらの顔料凝集剤は、1種類のみが含有されてもよく、2種類以上を組み合わせられて含有されていてもよい。

[0238] 酸は、pH変動によって上記アニオン性の分散顔料を凝集することができる。このような酸の例には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、シュウ酸、フマル酸、リンゴ酸、クエン酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、安息香酸、2-ピロリドン-5-カルボン酸、乳酸、アクリル酸およびその誘導体、メタクリル酸およびその誘導体、アクリルアミドおよびその誘導体、スルホン酸誘導体、ならびに、リン酸およびその誘導体などが含まれる。酸は、有機酸であることが好ましい。有機酸は、第1の処理液に含まれる他の成分（架橋剤など）との相溶性が高く、かつ、第1の処理液が基材上で乾燥しても塩になりにくいため基材上での透明性に優れ、形成された画像を変色させにくい。

[0239] カチオン性化合物は、塩析によって上記アニオン性の分散顔料を凝集することができる。カチオン性化合物として、例えば、多価金属塩やカチオン性界面活性剤またはカチオン性樹脂等を挙げることができる。多価金属塩としては、例えば、カルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、亜鉛塩等の水溶性の塩を好ましく挙げることができる。カチオン性界面活性剤（陽イオン性界面活性剤ともいう）としては、例えば、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩等を好ましく挙げることができる。カチオン性樹脂としては、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリエチレンジアミン、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

[0240] なお、酸を用いる場合、酸の付量は、本発明のインクに含まれるアニオン

成分の中和当量以下に処理液の pH を調整する量であることが好ましい。また、上記アニオン成分がアクリル酸基である場合、画像の滲みをより生じにくくする観点からは、上記酸の第一解離定数は 3.5 以下であることが好ましい。

[0241] 布帛は、水溶性高分子を含有する前処理剤を予め付与されていてもよい。前処理剤は、布帛の、本発明のインクが着弾する側の面に付与されることが好ましい。前処理剤は、インクジェット法で付与されてもよいし、パッド法、コーティング法およびスプレー法などで付与されてもよい。

[0242] 上記水溶性高分子の例には、天然水溶性高分子および合成水溶性高分子が含まれる。天然水溶性高分子の例には、トウモロコシおよび小麦を含むデンプン類、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロースを含むセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、グアーガム、タマリンドガム、ローカストビーンガムおよびアラビアゴムを含む多糖類、ならびにゼラチン、カゼインおよびケラチンを含む蛋白質物質が含まれる。合成水溶性高分子の例には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよびアクリル酸系ポリマーが含まれる。

[0243] 上記前処理剤は、pH 調整剤をさらに含むことが好ましい。より高濃度で鮮明な画像を形成する観点から、pH 調整剤は酸であることがより好ましい。酸である pH 調整剤の例には、クエン酸、リンゴ酸および酒石酸が含まれる。

[0244] 上記前処理剤は、必要に応じて還元防止剤、キレート剤および防腐剤を含む任意成分をさらに含有してもよい。還元防止剤の例には、m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムが含まれる。キレート剤の例には、アミノポリカルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、ポリカルボン酸塩、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ニトリロ三酢酸およびジエチレントリアミン五酢酸が含まれる。防腐剤の例には、N-(3-クロロフェニル)カルバミン酸イソプロピルを含む芳香族ハロゲン化合物、メチレンジチオシアナートおよび 1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンが含まれる。

- [0245] 布帛は、コロナ処理が予め施されていてもよい。コロナ処理を施すことで、画像の定着性が高くなる。これは、定着樹脂と親和性の高い極性基が、コロナ処理によって布帛の表面に形成されるためと推測される。コロナ処理は、布帛の、本発明のインクが着弾する側の面に施されることが好ましい。
- [0246] 布帛は、公知の紫外線吸収剤および酸化防止剤などを予め付与されていてもよい。これらの物質は、画像の保存性を高め、特に画像の色味および濃度の低下を抑制でき、かつ、画像の耐擦性の低下も抑制できる。これは、これらの物質が顔料の光退色およびオゾン退色を抑制し、かつ、定着樹脂の光、オゾン、窒素酸化物（ NO_x ）および硫黄酸化物（ SO_x ）などによる分解を防ぐためと推測される。
- [0247] 上記酸化防止剤の例には、上述した、本発明のインクが含有し得る紫外線吸収剤が含まれる。
- [0248] 上記紫外線吸収剤の例には、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、サリチル酸エステル化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物、およびシアノアクリレート化合物などが含まれる。
- [0249] ベンゾフェノン化合物である紫外線吸収剤の例には、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシ-ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシロキシ-ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシ-ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジロキシ-ベンゾフェノン、1,4-ビス（4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ）-ブタン、2,4-ジヒドロキシ-ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシ-ベンゾフェノン、および2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-ベンゾフェノンなどが含まれる。
- [0250] ベンゾトリアゾール化合物である紫外線吸収剤の例には、2-（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（3,5-ジ-tert-ペンチル-2-ヒドロキシフェニル

ー2ーベンゾトリアゾール、2ー（2ーベンゾトリアゾールー2ーイル）ー4ーメチルー6ー（3，4，5，6ーテトラヒドロフタリミジルメチル）フェノール、2ー（2ーヒドロキシー4ーオクチロキシフェニル）ー2ーベンゾトリアゾール、2ー（2ーヒドロキシー5ーtーオクチルフェニル）ー2ーベンゾトリアゾール、2ー（2ーヒドロキシー5ーメチルフェニル）ベンゾトリアゾールおよび2ー（2ーヒドロキシー5ーtーブチルフェニル）ベンゾトリアゾールなどが含まれる。

[0251] サリチル酸エステル化合物である紫外線吸収剤の例には、2ー4ージー tーブチルフェニルー3，5ージー tーブチルー4ーヒドロキシベンゾエート、サリチル酸フェニルおよびサリチル酸ー4ー tーブチルフェニルなどが含まれる。

[0252] ヒドロキシフェニルトリアジン化合物である紫外線吸収剤の例には、2，4ージフェニルー6ー（2ーヒドロキシー4ーメトキシフェニル）ー1，3，5ートリアジン、2，4ージフェニルー6ー（2ーヒドロキシー4ーエトキシフェニル）ー1，3，5ートリアジン、2，4ージフェニルー（2ーヒドロキシー4ープロポキシフェニル）ー1，3，5ートリアジン、2，4ージフェニルー（2ーヒドロキシー4ーブトキシフェニル）ー1，3，5ートリアジン、2，4ージフェニルー6ー（2ーヒドロキシー4ーブトキシフェニル）ー1，3，5ートリアジン、2ー（2ーヒドロキシー4ー[1ーオクチルオキシカルボニルエトキシ]フェニル）ー4，6ービス（4ーフェニルフェニル）ー1，3，5ートリアジン、2，4ージフェニルー6ー（2ーヒドロキシー4ーヘキシルオキシフェニル）ー1，3，5ートリアジン、2，4ージフェニルー6ー（2ーヒドロキシー4ーオクチルオキシフェニル）ー1，3，5ートリアジン、2，4ージフェニルー6ー（2ーヒドロキシー4ードデシルオキシフェニル）ー1，3，5ートリアジン、および2，4ージフェニルー6ー（2ーヒドロキシー4ーベンジルオキシフェニル）ー1，3，5ートリアジンなどが含まれる。

[0253] シアノアクリレート化合物である紫外線吸収剤の例には、2ーシアノー3

、 3-ジフェニルアクリル酸 2-エチルヘキシルおよびエチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどが含まれる。

[0254] 布帛は、布帛内への顔料の浸透性を高めるため、浸透インクを予め付与されていてよい。浸透インクは、たとえば、布帛への浸透性の高い、グリセリンおよびエチレングリコールなどの水溶性の有機溶剤を含む水溶液とすることができる。浸透インクは、布帛の、本発明のインクが着弾する側の面に付与されてもよいし、それとは反対側の面に付与されてもよい。浸透インクは、インクジェット法で付与されてもよいし、パッド法、コーティング法およびスプレー法などで付与されてもよい。

[0255] 2-6. インクジェット記録装置

本発明のインクジェット捺染方法は、インクジェットインクを用いて捺染を行うインクジェット記録装置を用いて行うことができる。

[0256] 上記インクジェット記録装置は、シングルパス記録方式（ライン記録方式）であってもよいし、スキャン記録方式であってもよい。記録方式は、求められる画像の解像度や記録速度に応じて選択されればよいが、高速記録の観点からは、シングルパス記録方式が好ましい。

[0257] 図 1 A および図 1 B は、シングルパス記録方式のインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す図である。このうち、図 1 A は側面図であり、図 1 B は平面図である。図 1 A に示されるように、インクジェット記録装置 10 は、複数の吐出用記録ヘッド 11 を収容するヘッドキャリッジ 13 と、脱気されたインクを貯留するインクタンク 17 と、インクタンク 17 およびヘッドキャリッジ 13 の間を連通するインク流路 15 とを有する。

[0258] ヘッドキャリッジ 13 は、布帛 20 の全幅を覆うように固定配置されており、複数の吐出用記録ヘッド 11 を収容する。各ヘッドキャリッジ 13 は、互いに異なる色の吐出用記録ヘッド 11 を収容している。

[0259] 記録ヘッド 11 には、インクタンク 17 中のインクがインク流路 15 を通じて供給される。

[0260] 布帛 20 の搬送方向に配置される吐出用記録ヘッド 11 の数は、吐出用記

録ヘッド 11 のノズル密度および印刷画像の解像度によって設定される。例えば、液滴量 2 p l、ノズル密度 360 d p i の記録ヘッド 11 を用いて 1440 d p i の解像度の画像を形成する場合には、布帛 20 の搬送方向に対して 4 つの吐出用記録ヘッド 11 をずらして配置すればよい。また、液滴量 6 p l、ノズル密度 360 d p i の吐出用記録ヘッド 11 を用いて 720 × 720 d p i の解像度の画像を形成する場合には、2 つの吐出用記録ヘッド 11 をずらして配置すればよい。d p i とは、2.54 c m 当たりのインク液滴（ドット）の数を表す。

[0261] 上記インクジェット記録装置は、複数のインク（上述した第一のインクまたは第二のインク）を布帛に付与するときは、吐出用記録ヘッド 11、インク流路 15 およびインクタンク 17 をそれぞれ複数備えていてもよいし、上記第一のインクおよび第二のインクの一方を付与するためのパディング手段、コーティング手段およびスプレーなどを備えていてもよい。

[0262] 上記インクジェット記録装置は、インクタンク 17 またはインク流路 15 などに、顔料の沈降を防止するための攪拌機構を有してもよい。また、上記インクジェット記録装置は、インク流路 15 などに、顔料凝集物などによるノズルの詰まりを抑制するためのフィルターを有してもよい。

[0263] インクジェット記録装置は、顔料表面に付着したガスによる吐出安定性の低下を抑制するため、脱気モジュールを有してもよい。脱気モジュールは、中空糸または超音波の照射などによって、インクを脱気できる。

[0264] インクジェット記録装置は、インクジェット記録ヘッドのノズル開孔部を有する面を洗浄するクリーニング手段を有していてもよい。クリーニング手段は、インクを吸収するインク吸収部材と、該インク吸収部材に有機溶媒を含有するクリーニング液を供給する機能とを有するワイプユニットや、ブレードワイプなどでありうる。ワイプユニットの具体的な構成の例には、国際公開第 2012/117742 号に記載の構成などが含まれる。

[0265] クリーニング手段は、水系インクの吐出を停止している間にノズル面を洗浄する。例えば、ワイプユニットの、洗浄液を含浸させたポリエステル布で

、記録ヘッドのノズル面を摺擦して、当該ノズル面を洗浄することができる。

[0266] 2-7. インクジェット捺染システム

上記インクジェット記録装置は、その下流側に設けられた乾燥装置およびこれらを制御する制御部とともに、インクジェット捺染システムを構成してもよい。

[0267] 上記乾燥装置は、インクが着弾した布帛を加熱できればよく、このときの加熱条件は、たとえば、100℃以上180℃以下で3分以上15分以下とすることができる。加熱は、温風の付与、および加熱されたローラーを用いての圧着などで行うことができる。

[0268] 上記乾燥装置は、本発明のインクに含まれる有機溶剤の系外への放出を抑止するための、溶剤捕集装置を有していてもよい。上記溶剤捕集装置は、乾燥熱により蒸発した上記有機溶剤を冷却してぎょうけてうし、捕集する装置とすることができる。

[0269] インクジェット捺染システムは、顔料凝集剤を含む付与液を布帛に付与する顔料凝集剤付与装置、前処理剤を布帛に付与する前処理剤付与装置、紫外線吸収剤または酸化防止剤などを含む付与液を布帛に付与する紫外線吸収剤等付与装置、浸透インクを布帛に付与する浸透インク付与装置などを、上記インクジェット記録装置の上流側に有していてもよい。

[0270] インクジェット捺染システムは、定着剤を布帛に付与する定着剤付与装置を、上記インクジェット記録装置の下流側に有していてもよい。なお、インクジェット捺染システムは、定着剤付与装置を、上記インクジェット記録装置の下流側かつ上記乾燥装置の上流側に有することが好ましい。

実施例

[0271] 以下において、実施例を参照して本発明をより詳細に説明するが、これらの記載によって本発明の範囲は限定して解釈されない。

[0272] なお、以下の実施例において、粒子の平均粒子径は、動的光散乱法粒度分布計（マルバーン社製、ゼータサイザーナノS（「ゼータサイザー」は同社

の登録商標)) で測定した z - 平均粒子径である。また、樹脂の酸価は、J I S K 0070 に準じて中和滴定法で求めた酸価である。また、樹脂の重量平均分子量は、測定試料 1 m g に対して T H F を 1 m l 加えた溶媒を用いて、ポリスチレンゲルカラムを組み合わせた G P C にて測定された、スチレン換算分子量である。

[0273] [樹脂の作製]

(樹脂 1)

水酸基価から計算した数平均分子量が 2, 000 の 3 - メチルーペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール (モル%比 : 30 / 70) 共重合ポリカーボネートジオール 60 部、水酸基価から計算した数平均分子量が 2, 000 の 1, 9 - ノナンジオール / 2 - メチルー 1, 8 - オクタンジオール (モル%比 : 15 / 85) 共重合ポリカーボネートジオール 140 部、エチレングリコール 12.7 部、2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートおよび 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物 77.5 部、ならびに N, N - ジメチルホルムアミド 677 部を仕込み、乾燥窒素雰囲気下で 70℃ で 15 時間反応させ、ポリウレタン樹脂溶液を得た。樹脂固形分重量に対し 3 倍量のイオン交換水を添加し、ホモジナイザーにより乳化した後、N, N - ジメチルホルムアミドを除去してポリウレタン系の樹脂 1 の水分散体を得た。

[0274] (樹脂 2)

大成ファインケミカル社製、アクリット W B R - 016 U (「アクリット」は同社の登録商標) をポリウレタン系の樹脂 2 の水分散体とした。この樹脂の重量平均分子量は 45000、酸価は 7 m g K O H / g、T g は 20℃ であった。

[0275] (樹脂 3)

イオン交換水中にて、エチルアクリレート 45 部、ブチルアクリレート 30 部、テトラヒドロフルフリルアクリレート 5 部、メチルアクリレート 25 部およびアクリル酸 5 部を重合反応させたのち、水酸化ナトリウムで p H を

8～8.5に調整して、0.3 μm のフィルターでろ過し、ポリアクリル系の樹脂3の水分散液を得た。この樹脂の重量平均分子量は150000、酸価は20 mg KOH/g、Tgは-15℃であった。

[0276] [顔料分散体の作製]

分散剤としてのビッケミー社製、DISPERBYK-190（「DISPERBYK」は同社の登録商標、くし型ブロックポリマー分散剤 固形分40%）15部をイオン交換水65部に加え混合した。こうして得られた溶液にシアン顔料としてC. I. Pigment Blue-15:3を20部添加し、プレミックスした後、0.5 mmジルコニアビーズを体積率で50%充填したサンドグラインダーを用いて分散し、顔料濃度20%のシアン顔料分散液を得た。

[0277] 得られたシアン顔料分散液が含有する分散粒子のz-平均粒子径を動的光散乱法粒度分布計（マルバーン社製、ゼータサイザーナノS）にて測定したところ、いずれも120 nmであった。

[0278] [インクジェット捺染用の水系インクの作製]

イオン交換水に、上記樹脂の水分散液、水溶性有機溶媒、界面活性剤、その他の成分、式（1）の化合物を順次加えて均一になるまで攪拌を行い、その後、上記顔料分散液を加えて、均一になるまでさらに攪拌を行った後、0.3 μm のフィルターでろ過し、表1および表2に記載の組成を有するインクジェット捺染用の水系インク1～16（以下、それぞれのインクを単に「インク1」～「インク16」ともいう。）を得た。

[0279] （水溶性有機溶媒）

HD： 1, 2-ヘキサンジオール

MPD： 2-メチル-1, 3-プロパンジオール

2P： 2-ピロリドン

TEGBE： トリエチレングリコールブチルエーテル

Gly： グリセリン

EG： エチレングリコール

T E A : トリエタノールアミン

[0280] (式(1)の化合物)

式(1)の化合物: 2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチル-6-[3-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)プロポキシ]ジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン)ホスフォネート
(住友化学株式会社製、スミライザーGP(「スミライザー」は同社の登録商標))

[0281] (酸化防止剤)

酸化防止剤1: *n*-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (フェノール系酸化防止剤、BASF社製、IRGANOX 1076、「IRGANOX」はビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ社の登録商標)

酸化防止剤2: ジステアрил 3, 3'-チオジプロピオネート (硫黄系酸化防止剤、住友化学株式会社製、スミライザー TPS)

[0282] (界面活性剤)

界面活性剤1: アセチレングリコール系の界面活性剤(アセチレングリコール (エアー プロダクツ アンド ケミカルス社製、サーフィノール 465(「サーフィノール」は同社の登録商標))

界面活性剤2: アセチレングリコール系の界面活性剤(アセチレングリコール (エアー プロダクツ アンド ケミカルス社製、サーフィノール 104))

界面活性剤3: 非イオン性の界面活性剤(ポリオキシエチレンラウリルエーテル (花王株式会社製、エマルゲン 147))

[0283] (防黴剤)

防黴剤: 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン(アーチ ユーケイ バイオサイズ社製、プロキセル GXL)

[0284] 表1および表2に、インク1～インク16の組成を示す。表1および表2において、各数字の単位は質量%であり、顔料、分散剤および定着樹脂の数

字は固形分換算量の質量％である。

[0285] [表1]

表1：インク1～8の組成

	インク1	インク2	インク3	インク4	インク5	インク6	インク7	インク8
顔料	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
分散剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
定着樹脂	樹脂1	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	樹脂2							
	樹脂3							
水溶性有機溶媒	HD	3.0	3.0	3.0	3.0			
	MPD					3.0		
	2P						3.0	
	TEGBE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Gly	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
式(1)の化合物	EG	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	TEA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		0.002	0.02	2	5	0.2	0.2	0.2
酸化防止剤	酸化防止剤1							
	酸化防止剤2							
界面活性剤	界面活性剤1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	界面活性剤2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	界面活性剤3							
イオン交換水	防黴剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		60.898	60.88	60.7	58.9	60.7	60.7	63.7

[0286]

[表2]

表2：インク9～16の組成

	インク9	インク10	インク11	インク12	インク13	インク14	インク15	インク16
顔料	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
分散剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
定着樹脂	樹脂1		2.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	樹脂2	4.0						
	樹脂3		2.0					
水溶性有機溶媒	HD	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	MPD							
	ZP							
	TEGBE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
式(1)の化合物	Gly	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	EG	20	20	20	20	20	20	20
	TEA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化防止剤	酸化防止剤1	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.1
	酸化防止剤2							0.1
界面活性剤	界面活性剤1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	界面活性剤2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	界面活性剤3				0.7			
イオン交換水	防黴剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		60.7	60.7	60.7	61.2	60.9	60.7	60.7

[0287] [評価]
(風合い)

インク1～16を用いてインクジェットプリンタ（コニカミノルタ株式会

社製、Nassenger-V、「Nassenger」はコニカミノルタ I J 株式会社の登録商標）にて、540 dpi × 720 dpi で、100% Duty の印字率で、糸の太さ 50 d のポリエステル繊維に 15 cm × 15 cm の矩形を印字した。その後、130℃の熱風環境下で10分間処理し、それぞれのインクによる印字物を作製した。その後、それぞれの印字物を手で触り、官能評価を行った。

[0288] ◎： 非常に柔らかく良好

○： 柔らかく良好

△： わずかにごわつきがあるが、許容できるレベル

×： ごわつきが大きく、許容できないレベル

[0289] （吐出安定性）

インク 1 ～ 16 を 60℃で2週間保存したのち、前記印字物の作製と同様の方法で、15 cm × 15 cm の矩形を連続で10回プリントを行い、画像を観察して、インクの射出不良によるかすかなスジ（画像欠陥）の有無およびその個数を調べた。

[0290] ◎： 画像欠陥はみられない

○： 1 か所の画像欠陥が見られる

△： 2 か所または3か所の画像欠陥が見られる

×： 4 か所以上の画像欠陥が見られる

[0291] インク 1 ～ 16 のそれぞれについての上記評価の結果を、表 3 に示す。

[0292]

[表3]

表3：インク1～インク16の評価

	風合い	吐出安定性
インク1	△	◎
インク2	○	○
インク3	◎	○
インク4	◎	○
インク5	◎	△
インク6	◎	○
インク7	◎	○
インク8	○	△
インク9	△	○
インク10	◎	○
インク11	◎	◎
インク12	○	△
インク13	○	△
インク14	×	△
インク15	×	×
インク16	×	×

[0293] 水、顔料、水溶性有機溶剤、定着樹脂および式(1)で表される化合物を含有するインクジェット捺染用の水系インクは、印字した布帛にごわつきが生じにくく、かつ、ノズルの目詰まりを発生させにくかった。(インク1～インク13)。

[0294] 特に、水溶性有機溶剤として1, 2-アルカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパングジオールまたは2-ピロリドン含有するインクジェット捺染用の水系インクは、印字した布帛にごわつきがより生じにくく、かつ、ノズルの目詰まりをより発生させにくかった(インク1～インク7とインク8との比較による。)

[0295] また、アセチレングリコール系の界面活性剤含有するインクジェット捺染用の水系インクは、印字した布帛にごわつきがより生じにくく、かつ、ノズルの目詰まりをより発生させにくかった(インク1～インク7とインク13との比較による。)

- [0296] また、前記定着樹脂がポリアクリル系の樹脂またはポリウレタン系の樹脂であるインクジェット捺染用の水系インクは、印字した布帛にごわつきがより生じにくく、かつ、ノズルの目詰まりをより発生させにくかった（インク 1～インク 7 およびインク 10 とインク 9 との比較による。）。
- [0297] また、式（1）で表される化合物の含有量が 0.01 質量%以上 3.0 質量%以下であるインクジェット捺染用の水系インクは、印字した布帛へのごわつきの生じにくさと、ノズルの目詰まりの発生しにくさを、両立させることが可能だった（インク 2～インク 4 とインク 1 およびインク 5 との比較による。）。
- [0298] また、前記定着樹脂としてポリアクリル系の樹脂およびポリウレタン系の樹脂をいずれも含有するインクジェット捺染用の水系インクは、印字した布帛へのごわつきの生じにくさと、ノズルの目詰まりの発生しにくさを、より高い程度に両立させることが可能だった（インク 11 とインク 1～インク 8 およびインク 10 との比較による。）。
- [0299] また、水溶性有機溶剤としてアミン類を含有するインクジェット捺染用の水系インクは、ノズルの目詰まりをより発生させにくかった（インク 3 とインク 12 との比較による。）。
- [0300] また、界面活性剤としてアセチレングリコール系の界面活性剤を含有するインクジェット捺染用の水系インクは、ノズルの目詰まりをより発生させにくかった（インク 3 とインク 13 との比較による。）。
- [0301] 一方で、式（1）で表される化合物を含有しないインクは、同量の界面活性剤を含有させても、印字した布帛にごわつきがより生じやすく、かつ、ノズルの目詰まりが発生しやすかった（インク 14～インク 16）。
- [0302] 本出願は、2015 年 12 月 25 日出願の日本国出願番号 2015-254967 号に基づく優先権を主張する出願であり、当該出願の特許請求の範囲および明細書に記載された内容は本出願に援用される。

産業上の利用可能性

- [0303] 本発明のインクは、インクジェット捺染システムが有するインクジェット

記録装置から吐出することで、布帛の染色に好適に用いることができる。

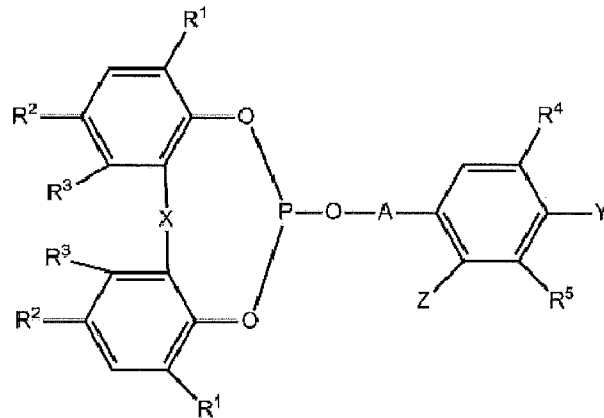
符号の説明

- [0304] 1 0 インクジェット記録装置
- 1 1 吐出用記録ヘッド
- 1 3 ヘッドキャリッジ
- 1 5 インク流路
- 1 7 インクタンク
- 2 0 布帛

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表される化合物、定着樹脂、水溶性有機溶剤、顔料および水を含有する、インクジェット捺染用の水系インク。

[化1]



・・・式(1)

(式(1)中、

R¹、R²、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立して、水素原子、または、炭素数1以上8以下のアルキル基、炭素数5以上8以下のシクロアルキル基、炭素数6以上8以下のアルキルシクロアルキル基、炭素数7以上12以下のアラルキル基、およびフェニル基からなる群から選択される1つの官能基であり、

R³は、水素原子または炭素数1以上8以下のアルキル基であり、

Xは、単結合、硫黄原子または $-\text{CHR}^6-$ で表される2価の構造であり、

R⁶は、水素原子、または、炭素数1以上8以下のアルキル基および炭素数5以上8以下のシクロアルキル基からなる群から選択される1つの官能基であり、

Aは、炭素数2以上8以下のアルキレン基または $^*\text{-CO-R}^7-$ で表される2価の構造であり、

R⁷は、単結合または炭素数1以上8以下のアルキレン基であり、

*は、酸素原子との結合部位であり、

YおよびZのうちいずれか一方は、ヒドロキシル基、炭素数1以上8以下のアルコキシ基および炭素数7以上12以下のアラルキルオキシ基からなる群から選択される1つの官能基であり、

YおよびZのうち別の一方は、水素原子または炭素数1以上8以下のアルキル基である。)

[請求項2] 前記式(1)で表される化合物を、インク的全質量に対して0.01質量%以上3.0質量%以下の量で含有する、請求項1に記載の水系インク。

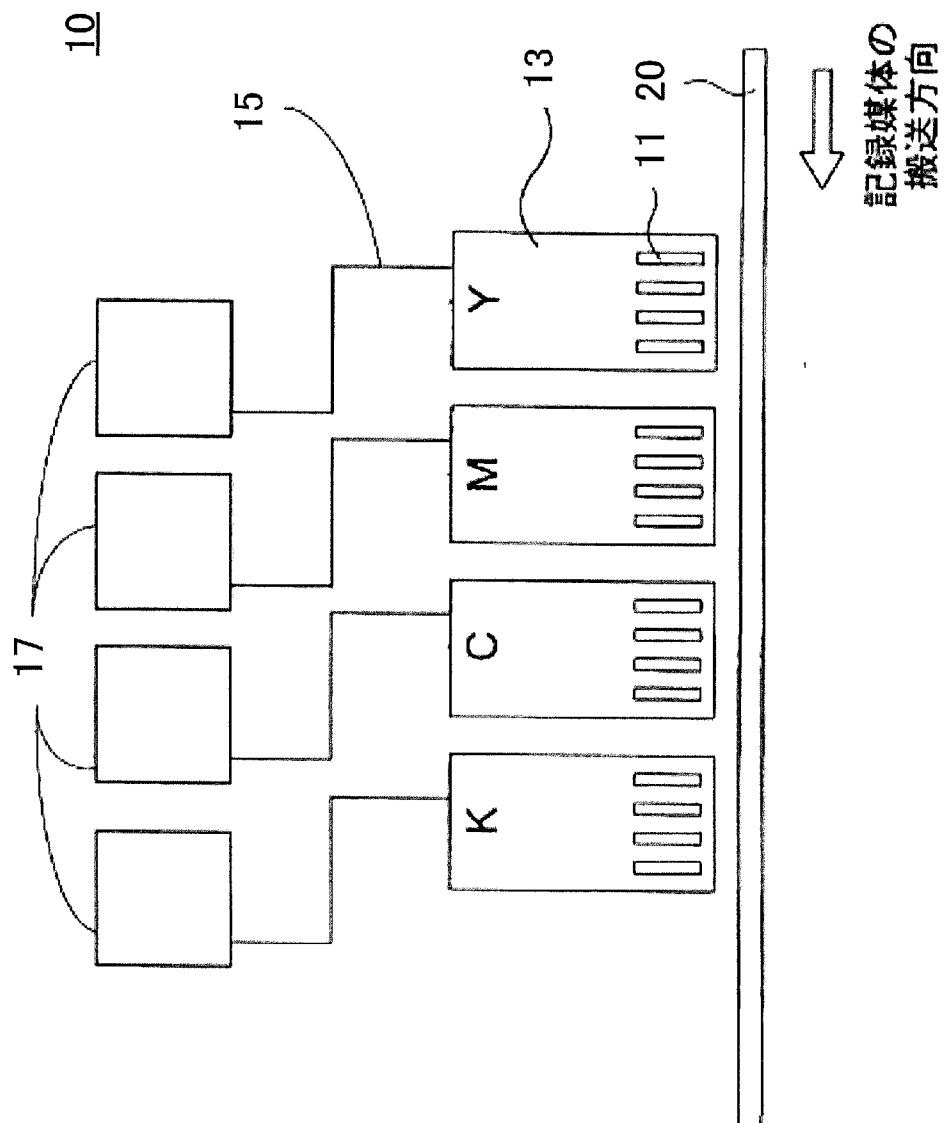
[請求項3] 前記水溶性有機溶剤は、1,2-アルカンジオール、2-メチル-1,3-プロパングジオールおよび2-ピロリドンからなる群から選択される1つの溶剤である、請求項1または2に記載の水系インク。

[請求項4] 前記界面活性剤は、アセチレングリコール系の界面活性剤である、請求項1～3のいずれか1項に記載の水系インク。

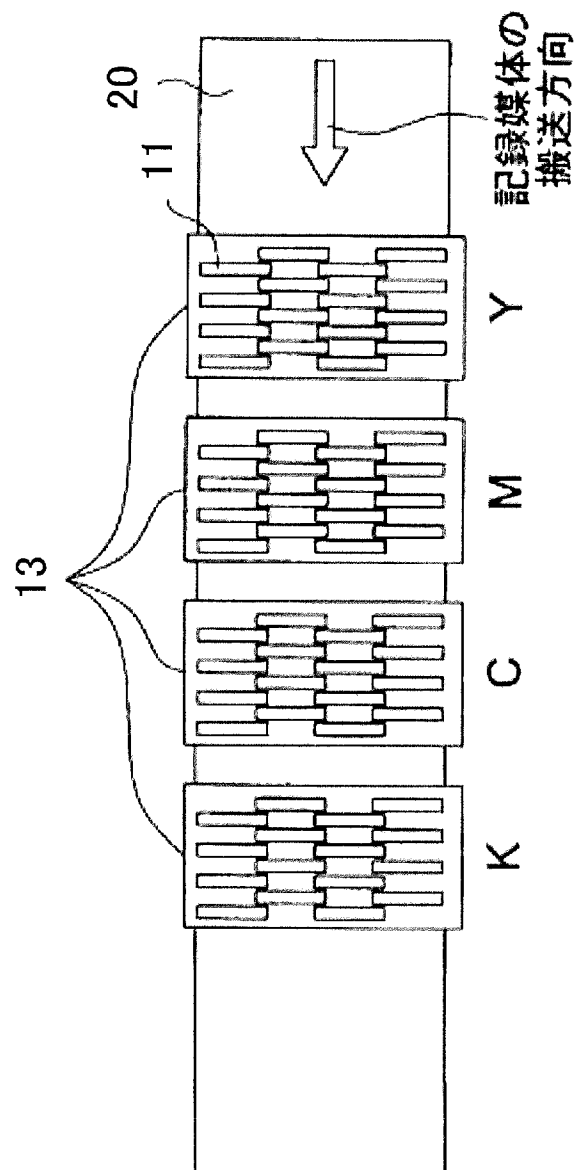
[請求項5] 前記定着樹脂は、ポリアクリル系の樹脂またはポリウレタン系の樹脂を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の水系インク。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の水系インクで布帛に画像を形成することを特徴とする、インクジェット捺染方法。

[図1A]



[図1B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/38(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, D06P5/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D11/38, B41J2/01, B41M5/00, D06P5/00

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

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

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

CAplus/REGISTRY (STN), DWPI (Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 09-143407 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 03 June 1997 (03.06.1997), claim 1; paragraphs [0007] to [0010], [0012] (Family: none)	1-6
Y	JP 2010-134278 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), claim 1; paragraphs [0006], [0051], [0053]; example 13 (Family: none)	1-6

☒ 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
16 February 2017 (16.02.17)

Date of mailing of the international search report
28 February 2017 (28.02.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087801

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/063996 A1 (Seiko Epson Corp.), 22 May 2009 (22.05.2009), claims 1, 13; paragraphs [0001], [0030] & US 2010/0222498 A1 claims 1, 13; paragraphs [0001], [0052]	4
A	JP 2008-291079 A (Konica Minolta IJ Technologies, Inc.), 04 December 2008 (04.12.2008), (Family: none)	1-6
A	JP 2004-211057 A (JSR Corp.), 29 July 2004 (29.07.2004), & WO 2004/055091 A1	1-6
A	JP 2007-523974 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 23 August 2007 (23.08.2007), & WO 2005/070989 A2	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D11/38(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, D06P5/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D11/38, B41J2/01, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN), DWPI (Thomson Innovation)

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
Y	JP 09-143407 A (東洋インキ製造株式会社) 1997.06.03, 請求項1、段落07-10, 12 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2010-134278 A (大日本印刷株式会社) 2010.06.17, 請求項1、段落06, 51, 53、実施例13 (ファミリーなし)	1-6
Y	WO 2009/063996 A1 (セイコーエプソン株式会社) 2009.05.22, 請求項1, 13、段落01, 30 & US 2010/0222498 A1 請求項1, 13、段落01, 52	4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.02.2017

国際調査報告の発送日

28.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大島 彰公

4 V

4869

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-291079 A (コニカミノルタ I J 株式会社) 2008. 12. 04, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2004-211057 A (J S R 株式会社) 2004. 07. 29, & WO 2004/055091 A1	1-6
A	JP 2007-523974 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールデ ィング インコーポレーテッド) 2007. 08. 23, & WO 2005/070989 A2	1-6