

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6286581号
(P6286581)

(45) 発行日 平成30年2月28日 (2018. 2. 28)

(24) 登録日 平成30年2月9日 (2018. 2. 9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 B 11/28 (2006. 01)

C O 9 B 11/28 C S P C

D O 6 P 5/30 (2006. 01)

D O 6 P 5/30

C O 9 B 67/24 (2006. 01)

C O 9 B 67/24 A

D O 6 P 3/16 (2006. 01)

D O 6 P 3/16

D O 6 P 3/14 (2006. 01)

D O 6 P 3/14 D

請求項の数 10 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-561541 (P2016-561541)
(86) (22) 出願日 平成27年11月19日 (2015. 11. 19)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2015/082592
(87) 国際公開番号 W02016/084711
(87) 国際公開日 平成28年6月2日 (2016. 6. 2)
審査請求日 平成29年3月28日 (2017. 3. 28)
(31) 優先権主張番号 特願2014-237961 (P2014-237961)
(32) 優先日 平成26年11月25日 (2014. 11. 25)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願2015-171439 (P2015-171439)
(32) 優先日 平成27年8月31日 (2015. 8. 31)
(33) 優先権主張国 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 110002505
特許業務法人航栄特許事務所
(72) 発明者 八木 一成
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 立石 桂一
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 藤江 賀彦
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

最終頁に続く

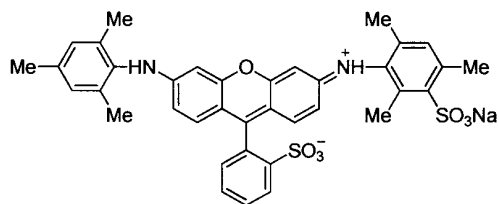
(54) 【発明の名称】 捺染用着色組成物、捺染方法、インクジェット捺染用インク、捺染色された布帛、及び化合物

(57) 【特許請求の範囲】

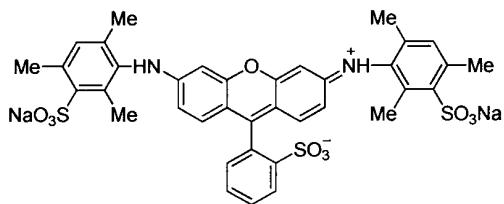
【請求項 1】

下記式 (1 - 1) ~ (1 - 6) 、 (1 - 1 L i) ~ (1 - 6 L i) のいずれかで表される化合物を含有する捺染用着色組成物。

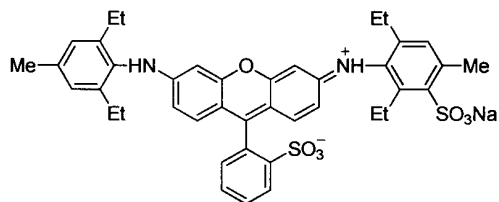
【化 1】



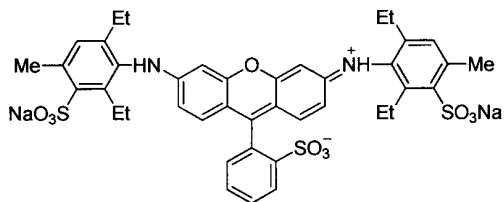
(1-1)



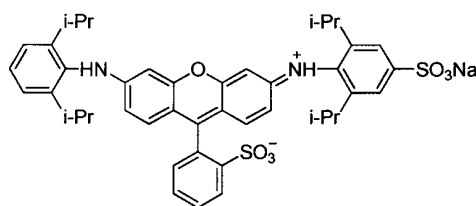
(1-2)



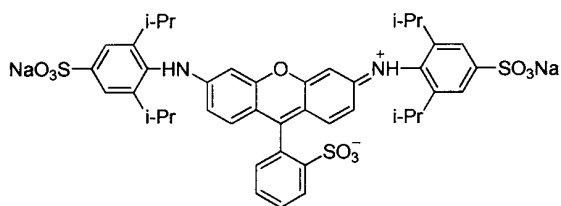
(1-3)



(1-4)

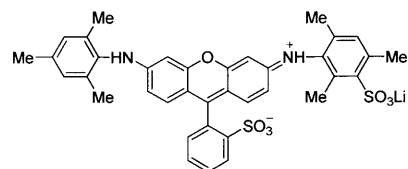


(1-5)

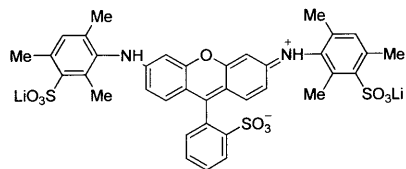


(1-6)

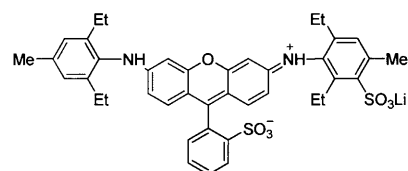
【化 2】



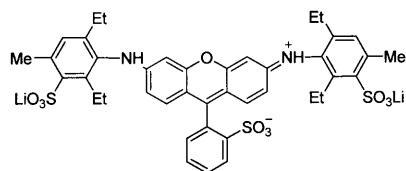
(1-1Li)



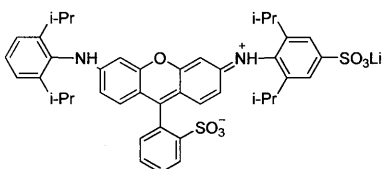
(1-2Li)



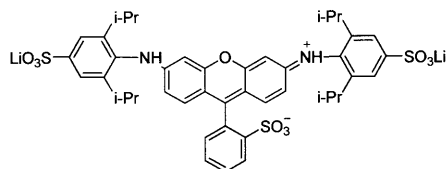
(1-3Li)



(1-4Li)



(1-5Li)



(1-6Li)

【請求項 2】

前記捺染用着色組成物中に含まれる、カチオン性の発色団部分のカチオンを除くすべてのカチオンの 10 モル % 以上がリチウムイオンである請求項 1 に記載の捺染用着色組成物。

【請求項 3】

10

20

30

40

50

下記(1)～(4)の工程を含む捺染方法。

(1) 少なくとも高分子化合物及び水を含む液に対し、請求項1又は2に記載の捺染用着色組成物を添加し、色糊を調整する工程

(2) 上記(1)の色糊を布帛に印捺する工程

(3) 蒸気を印捺した布帛にあてる工程

(4) 印捺した布帛を水洗、乾燥する工程

【請求項4】

請求項1又は2に記載の捺染用着色組成物を含有するインクジェット捺染用インク。

【請求項5】

請求項4に記載のインクジェット捺染用インクを用いて、インクジェット法により布帛を捺染する捺染方法。

【請求項6】

下記(11)～(14)の工程を含む請求項5に記載の捺染方法。

(11) 少なくとも高分子化合物及び水を含む糊を布帛に付与する工程

(12) 請求項4に記載のインクジェット捺染用インクをインクジェット法により布帛に印捺する工程

(13) 蒸気を印捺した布帛にあてる工程

(14) 印捺した布帛を水洗、乾燥する工程

【請求項7】

前記布帛がポリアミドを含む請求項3、5及び6のいずれか1項に記載の捺染方法。

【請求項8】

請求項1又は2に記載の捺染用着色組成物を用いて捺染された布帛。

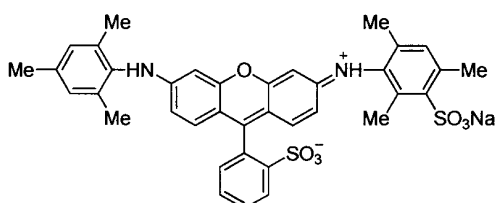
【請求項9】

請求項3、5、6及び7のいずれか1項に記載の捺染方法によって捺染された布帛。

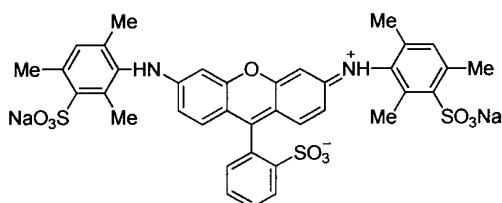
【請求項10】

下記式(1-1)～(1-6)、(1-1Li)～(1-6Li)のいずれかで表される化合物。

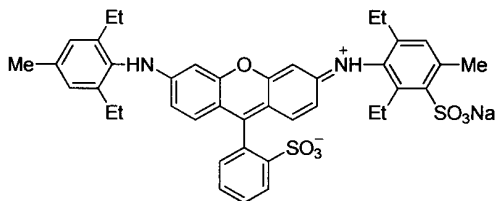
【化3】



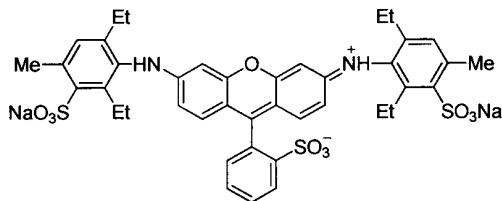
(1-1)



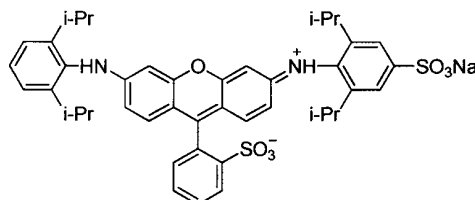
(1-2)



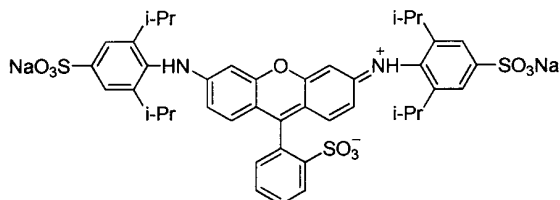
(1-3)



(1-4)



(1-5)



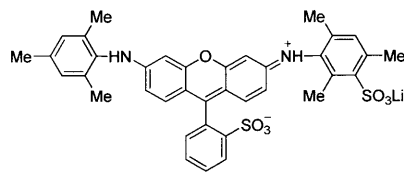
(1-6)

30

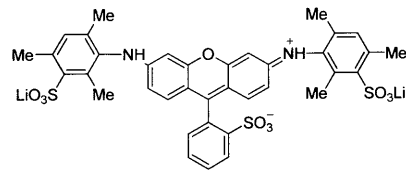
40

50

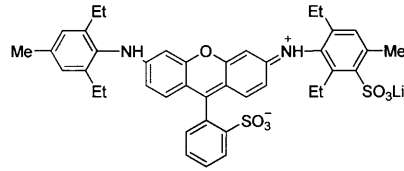
【化 4】



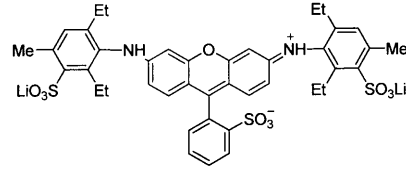
(1-1Li)



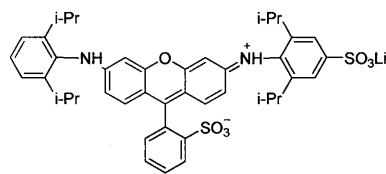
(1-2Li)



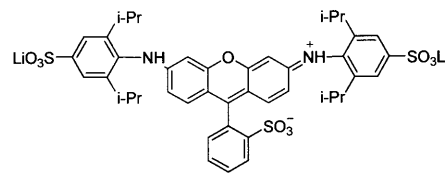
(1-3Li)



(1-4Li)



(1-5Li)



(1-6Li)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、本発明は、染色用着色組成物、捺染用着色組成物、捺染方法、インクジェット捺染用インク、及び染色された布帛に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、布帛を染色するための染料として、酸性染料、反応染料、直接染料、分散染料等が使用されている。例えば、綿やビスコースレーヨンなどセルロース繊維を染色する染料としては、反応染料、直接染料、硫化染料、建染染料、ナフトール染料などが知られており、絹、羊毛、ナイロンなどのポリアミド繊維を染色する染料としては、酸性染料、金属錯塩酸性染料、酸性媒染染料、直接染料などが知られている。ポリエステル繊維、セルロースエステル繊維などのエステル繊維は分散染料や顔料による染色が知られている。また、アクリル繊維は一般にカチオン染料で染色するが、酸性染料で染まる繊維もある。

染料としては様々な色の染料を用いることができるが、特にマゼンタ色としては、特許文献1にモノアゾ染料が、特許文献2にアントラピリドン染料が記載されている。

【0003】

また、これまで、布帛を染色するための工業的染色方法として、スクリーン捺染、ローラー捺染、転写捺染等が行われてきた。これらの方法はデザインパターンの企画、彫刻若しくは製版、捺染糊の作成、生地の準備等、一連の各工程が統合して初めて完成する染色技術である。

これに対し、染料を布に直接供給できるインクジェット方式を用いたインクジェット捺染が提案されている。インクジェット捺染は、従来の捺染とは異なり、版を作製する必要がなく、手早く階調性に優れた画像を形成できる利点を有しており、納期短縮、少量多品種生産対応、製版工程が必要ない等のメリットを備えている。更に、形成画像として必要な量のインクのみを使用するため、従来方法に比較すると廃液が少ない等の環境的利点も有する優れた画像形成方法であるといえる。

特許文献3には、インクジェット捺染を使用して、服飾の立体形状に適合した図柄を設

10

20

30

40

50

計し、それを迅速に、かつデザインイメージを損なうことなく素材上に再現する方法が記載されている。

また、特許文献 4 にはインクジェット捺染方式に特定のキサンテン染料（アシッドレッド 289）を適用した例が記載されている。

【0004】

一方、特許文献 5 には、特定の置換位置に分岐アルキル基が置換したキサンテン化合物が記載されており、この化合物を含むインクジェット記録液について検討されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

10

【特許文献 1】日本国特許第 4750981 号公報

【特許文献 2】日本国特開平 11-029714 号公報

【特許文献 3】日本国特許第 2939908 号公報

【特許文献 4】日本国特開 2002-348502 号公報

【特許文献 5】日本国特開平 9-255882 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1～2 に記載された染料は、マゼンタ色としては赤みが強く鮮やかさが不十分であった。これに対し、Acid Red 52 や Acid Red 289 として知られているキサンテン骨格を有する染料は、鮮やかなマゼンタ色を呈し、高濃度で布帛を染色することができる。特許文献 4 では Acid Red 289 を用いて布帛を捺染しているが、この染料は、耐光性、湿潤堅牢性の面で不十分であった。また、インクジェット捺染においては、湿潤堅牢性が不足していると画像が滲むという問題もあった。

20

特許文献 5 に記載された特定の位置に分岐アルキルが置換したキサンテン化合物は、インクジェット受像紙上での印画画像の耐光性を有するものであるが、特許文献 5 には、布帛を染色する用途とした場合の課題の検討（特に耐光性）までは検討されていない。

したがって、高い染着性を有し、耐光性、湿潤堅牢性などの諸性能により優れた染色布帛を得ることができる染色用着色組成物が求められている。特に、細かい画像を印画した場合には、捺染工程におけるスチーム処理工程及び水洗工程の後に画像が滲むという課題があり、さらなる改善が求められているのが現状であった。

30

【0007】

本発明の目的は、色相に優れ、発色濃度が高く、高い染着性を有し、滲みが少なく、かつ耐光性に優れた染色用着色組成物、上記染色用着色組成物を捺染用に適用した捺染用着色組成物、及びこれらの着色組成物の材料として好適な化合物を提供することを目的とする。また、上記捺染用着色組成物を用いた捺染方法、上記捺染用着色組成物を含有するインクジェット捺染用インク、及び染色された布帛を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

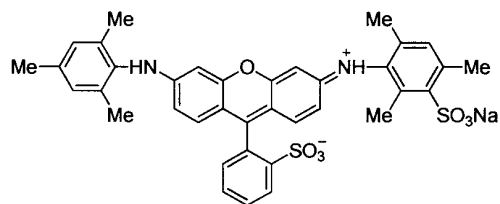
40

即ち、本発明は以下の通りである。

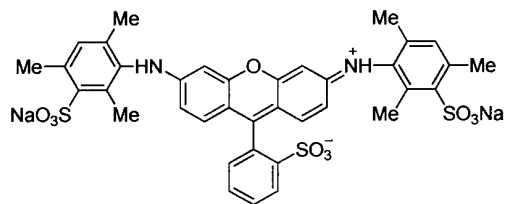
< 1 >

下記式 (1-1)～(1-6)、(1-1Li)～(1-6Li) のいずれかで表される化合物を含有する捺染用着色組成物。

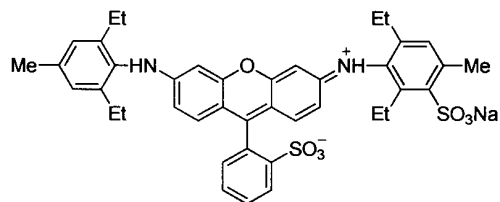
【化 1 0 1】



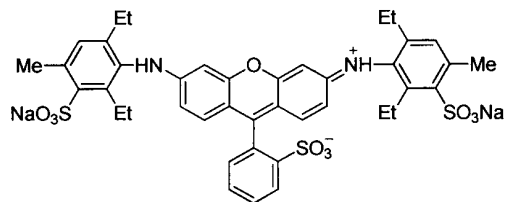
(1-1)



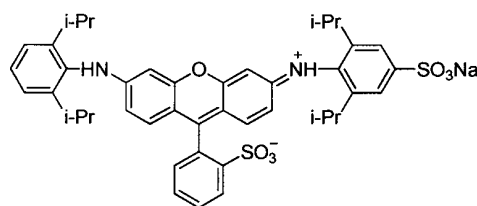
(1-2)



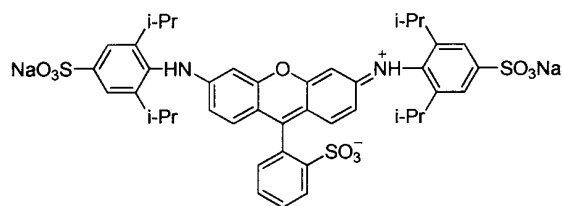
(1-3)



(1-4)

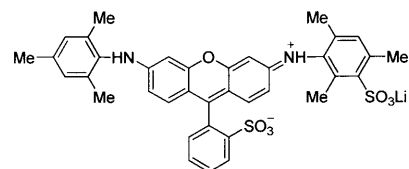


(1-5)

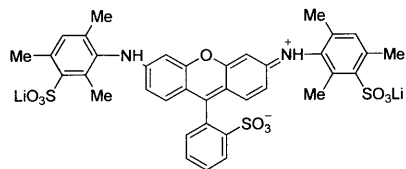


(1-6)

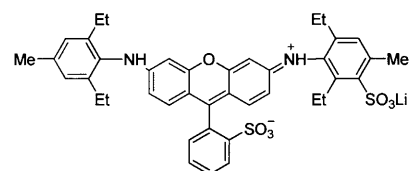
【化 1 0 2】



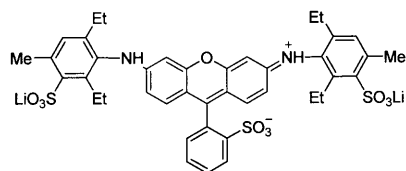
(1-1Li)



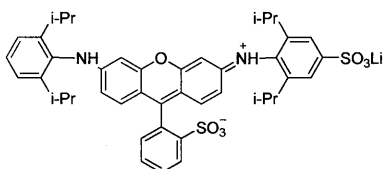
(1-2Li)



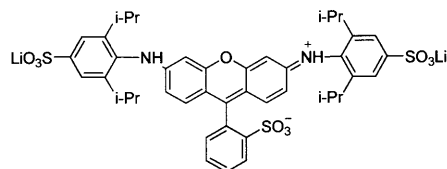
(1-3Li)



(1-4Li)



(1-5Li)



(1-6Li)

< 2 >

上記捺染用着色組成物中に含まれる、カチオン性の発色団部分のカチオンを除くすべてのカチオンの 10 モル % 以上がリチウムイオンである < 1 > に記載の捺染用着色組成物。

< 3 >

下記 (1) ~ (4) の工程を含む捺染方法。

10

20

30

40

50

(1) 少なくとも高分子化合物及び水を含む液に対し、 < 1 > 又は < 2 > に記載の捺染用着色組成物を添加し、色糊を調整する工程

(2) 上記 (1) の色糊を布帛に印捺する工程

(3) 蒸気を印捺した布帛にあてる工程

(4) 印捺した布帛を水洗、乾燥する工程

< 4 >

< 1 > 又は < 2 > に記載の捺染用着色組成物を含有するインクジェット捺染用インク。

< 5 >

< 4 > に記載のインクジェット捺染用インクを用いて、インクジェット法により布帛を捺染する捺染方法。

10

< 6 >

下記 (1 1) ~ (1 4) の工程を含む < 5 > に記載の捺染方法。

(1 1) 少なくとも高分子化合物及び水を含む糊を布帛に付与する工程

(1 2) < 4 > に記載のインクジェット捺染用インクをインクジェット法により布帛に印捺する工程

(1 3) 蒸気を印捺した布帛にあてる工程

(1 4) 印捺した布帛を水洗、乾燥する工程

< 7 >

上記布帛がポリアミドを含む < 3 >、 < 5 > 及び < 6 > のいずれか 1 項に記載の捺染方法。

20

< 8 >

< 1 > 又は < 2 > に記載の捺染用着色組成物を用いて捺染された布帛。

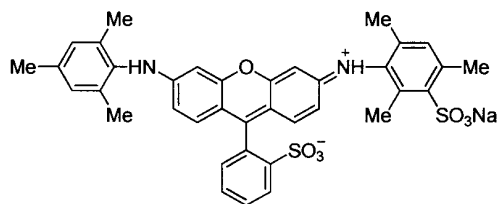
< 9 >

< 3 >、 < 5 >、 < 6 > 及び < 7 > のいずれか 1 項に記載の捺染方法によって捺染された布帛。

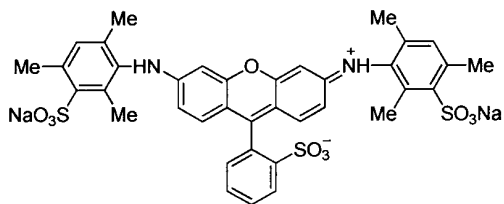
< 1 0 >

下記式 (1 - 1) ~ (1 - 6)、 (1 - 1 L i) ~ (1 - 6 L i) のいずれかで表される化合物。

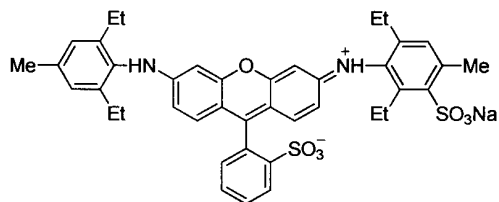
【化 1 0 3】



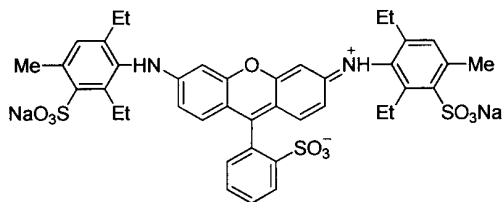
(1-1)



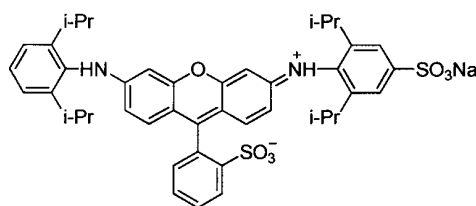
(1-2)



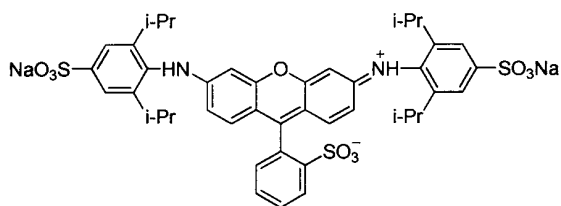
(1-3)



(1-4)

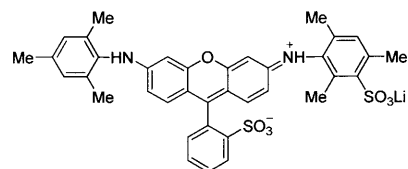


(1-5)

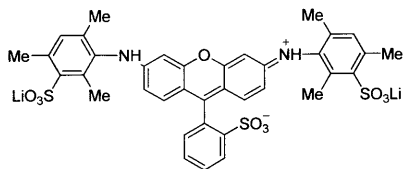


(1-6)

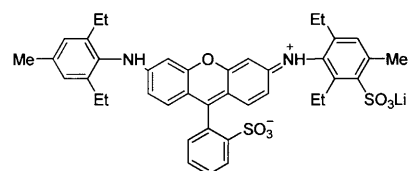
【化 1 0 4】



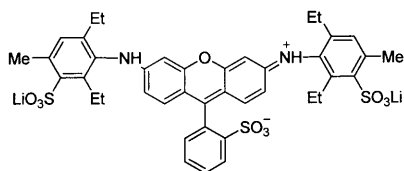
(1-1Li)



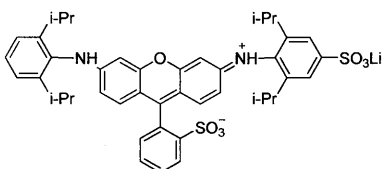
(1-2Li)



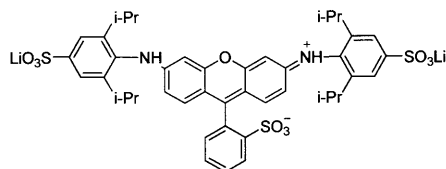
(1-3Li)



(1-4Li)



(1-5Li)



(1-6Li)

本発明は、上記＜ 1 ＞～＜ 1 0 ＞に係る発明であるが、以下、それ以外の事項についても参考のため記載している。

【 0 0 0 9 】

[1]

下記一般式（ 1 ）で表される化合物又はその塩を含有する染色用着色組成物。

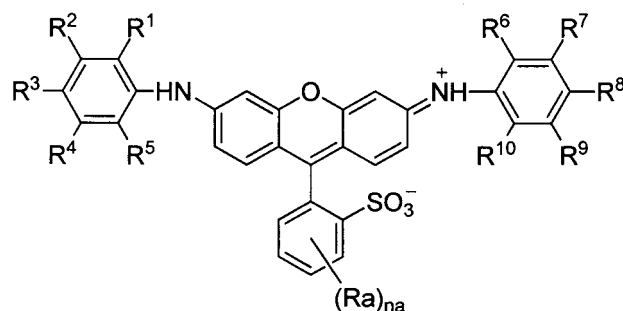
10

20

30

40

【化 1】



一般式(1)

10

一般式(1)中、 R^1 、 R^5 、 R^6 及び R^{10} は、各々独立に無置換のアルキル基を表す。 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、各々独立に、水素原子、無置換のアルキル基、又はスルホ基を表す。但し、 $R^1 \sim R^5$ が表す無置換のアルキル基の炭素数の総数、及び $R^6 \sim R^{10}$ が表す無置換のアルキル基の炭素数の総数は3以上であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 及び R^9 のいずれか1つはスルホ基を表す。また、 Ra は置換基を表し、 na は0～4を表す。

[2]

上記 $R^1 \sim R^5$ が表す無置換のアルキル基の炭素数の総数、及び上記 $R^6 \sim R^{10}$ が表す無置換のアルキル基の炭素数の総数が5以上である[1]に記載の染色用着色組成物。

20

[3]

上記 R^3 及び R^8 が、各々独立に、無置換のアルキル基、又はスルホ基を表す[1]又は[2]に記載の染色用着色組成物。

[4]

上記一般式(1)で表される化合物又はその塩がスルホ基を1～4個有する[1]～[3]のいずれか1項に記載の染色用着色組成物。

[5]

上記 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 が表すスルホ基に含まれるカチオンと上記 Ra が表すイオン性親水性基に含まれるカチオンとの合計の10モル%以上がリチウムイオンである[1]～[4]のいずれか1項に記載の染色用着色組成物。

30

[6]

上記 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 が表すスルホ基に含まれるカチオンと上記 Ra が表すイオン性親水性基に含まれるカチオンとの合計の25モル%以上がリチウムイオンである[1]～[5]のいずれか1項に記載の染色用着色組成物。

[7]

上記染色用着色組成物中に含まれる、カチオン性の発色団部分のカチオンを除くすべてのカチオンの10モル%以上がリチウムイオンである[1]～[6]のいずれか1項に記載の染色用着色組成物。

[8]

[1]～[7]のいずれか1項に記載の染色用着色組成物である捺染用着色組成物。

40

[9]

下記(1)～(4)の工程を含む捺染方法。

(1) 少なくとも高分子化合物及び水を含む液に対し、[8]に記載の捺染用着色組成物を添加し、色糊を調整する工程

(2) 上記(1)の色糊を布帛に印捺する工程

(3) 蒸気を印捺した布帛にあてる工程

(4) 印捺した布帛を水洗、乾燥する工程

[10]

[8]に記載の捺染用着色組成物を含有するインクジェット捺染用インク。

50

[1 1]

[1 0] に記載のインクジェット捺染用インクを用いて、インクジェット法により布帛を捺染する捺染方法。

[1 2]

下記 (1 1) ~ (1 4) の工程を含む [1 1] に記載の捺染方法。

(1 1) 少なくとも高分子化合物及び水を含む糊を布帛に付与する工程

(1 2) [1 0] に記載のインクジェット捺染用インクをインクジェット法により布帛に印捺する工程

(1 3) 蒸気を印捺した布帛にあてる工程

(1 4) 印捺した布帛を水洗、乾燥する工程

10

[1 3]

上記布帛がポリアミドを含む [9]、[1 1] 及び [1 2] のいずれか 1 項に記載の捺染方法。

[1 4]

[1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の染色用着色組成物、又は [8] に記載の捺染用着色組成物を用いて染色された布帛。

[1 5]

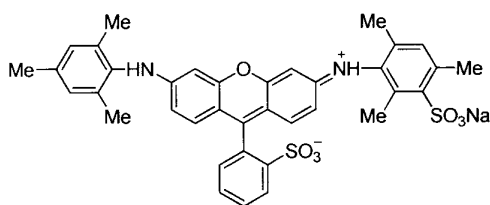
[9]、[1 1]、[1 2]、及び [1 3] のいずれか 1 項に記載の捺染方法によって捺染された布帛。

[1 6]

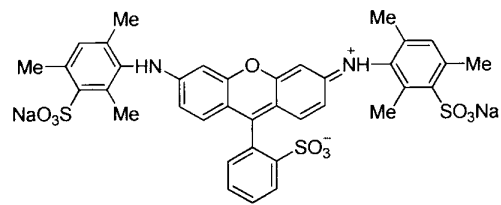
20

下記式 (1 - 1) ~ (1 - 6)、(1 - 1 L i) ~ (1 - 6 L i) のいずれかで表される化合物。

【化 2】

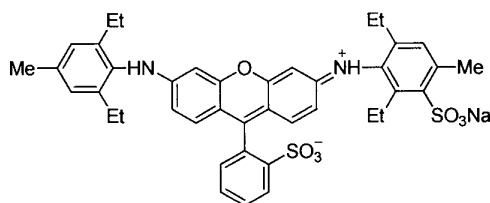


(1-1)

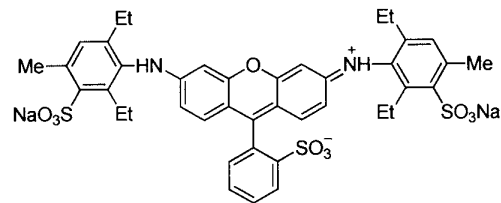


(1-2)

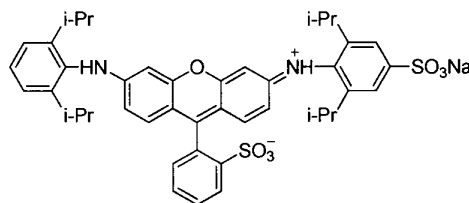
30



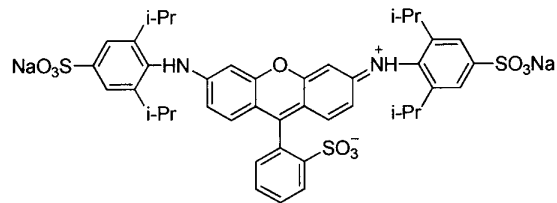
(1-3)



(1-4)



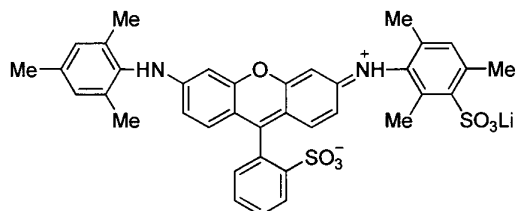
(1-5)



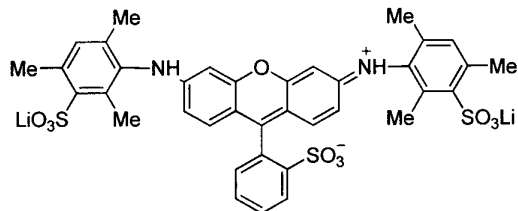
(1-6)

40

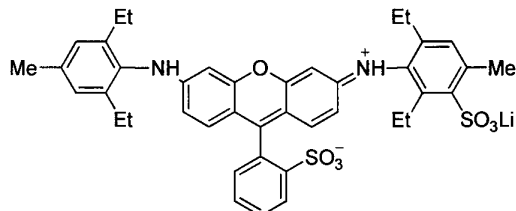
【化 3】



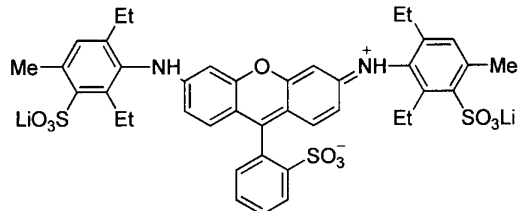
(1-1Li)



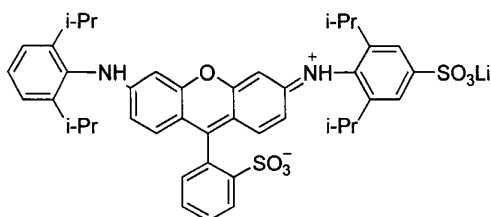
(1-2Li)



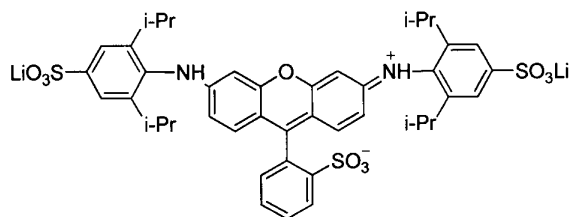
(1-3Li)



(1-4Li)



(1-5Li)



(1-6Li)

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、色相に優れ、発色濃度が高く、滲みが少なく、かつ耐光性に優れた染色又は捺染用着色組成物を提供することができる。また、上記染色又は捺染用着色組成物を含有するインクジェット捺染用インク、布帛を捺染する方法、及び染色又は捺染された布帛を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】例示化合物(1-1)の希薄水溶液における吸収スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明における置換基の具体例を、置換基群 A として定義する。

【 0 0 1 3 】

(置換基群 A)

ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル又はアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール又はヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、イオン性親水性基が例として挙げられる。これらの置換基

は更に置換されてもよく、更なる置換基としては、以上に説明した置換基群 A から選択される基を挙げることができる。

【0014】

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が挙げられる。

【0015】

アルキル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルキル基が挙げられ、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えば、アルコキシ基、アルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表す。

アルキル基としては、好ましくは、炭素数 1 から 30 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、t - ブチル基、n - オクチル基、エイコシル基、2 - クロロエチル基、2 - シアノエチル基、2 - エチルヘキシル基等が挙げられ、シクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 3 から 30 の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4 - n - ドデシルシクロヘキシル基等が挙げられ、ビスシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 5 から 30 の置換若しくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数 5 から 30 のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基、例えば、ビスシクロ[1, 2, 2]ヘプタン - 2 - イル基、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン - 3 - イル基等が挙げられる。

【0016】

アラルキル基としては、置換若しくは無置換のアラルキル基が挙げられ、置換若しくは無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が 7 ~ 30 のアラルキル基が好ましい。例えばベンジル基及び 2 - フェネチル基を挙げられる。

【0017】

アルケニル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルケニル基が挙げられ、シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を包含する。

アルケニル基としては、好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基等が挙げられ、シクロアルケニル基としては、好ましくは、炭素数 3 から 30 の置換若しくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数 3 から 30 のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基、例えば、2 - シクロペンテン - 1 - イル基、2 - シクロヘキセン - 1 - イル基等が挙げられ、ビスシクロアルケニル基としては、置換若しくは無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数 5 から 30 の置換若しくは無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基、例えば、ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト - 2 - エン - 1 - イル基、ビスシクロ[2, 2, 2]オクト - 2 - エン - 4 - イル基等が挙げられる。

【0018】

アルキニル基としては、好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換又は無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

【0019】

アリール基としては、好ましくは、炭素数 6 から 30 の置換若しくは無置換のアリール基、例えば、フェニル基、p - トリル基、ナフチル基、m - クロロフェニル基、o - ヘキサデカノイルアミノフェニル基等が挙げられる。

【0020】

ヘテロ環基としては、好ましくは、5 又は 6 員の置換若しくは無置換の芳香族若しくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数 3 から 30 の 5 又は 6 員の芳香族のヘテロ環基、例えば、2 - フリル基、2 - チエニル基、2 - ピリミジニル基、2 - ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。非芳香族のヘテロ環基の例としては、モルホリニル基等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

アルコキシ基としては、好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換若しくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t - ブトキシ基、n - オクチルオキシ基、2 - メトキシエトキシ基等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

アリールオキシ基としては、好ましくは、炭素数 6 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、2 - メチルフェノキシ基、4 - t - ブチルフェノキシ基、3 - ニトロフェノキシ基、2 - テトラデカノイルアミノフェノキシ基等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

シリルオキシ基としては、好ましくは、炭素数 0 から 2 0 の置換若しくは無置換のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

ヘテロ環オキシ基としては、好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換若しくは無置換のヘテロ環オキシ基、例えば、1 - フェニルテトラゾール - 5 - オキシ基、2 - テトラヒドロピラニルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

アシルオキシ基としては、好ましくは、ホルミルオキシ基、炭素数 2 から 3 0 の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p - メトキシフェニルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

カルバモイルオキシ基としては、好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換若しくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N , N - ジメチルカルバモイルオキシ基、N , N - ジエチルカルバモイルオキシ基、ホルホルノカルボニルオキシ基、N , N - ジ - n - オクチルアミノカルボニルオキシ基、N - n - オクチルカルバモイルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

アルコキシカルボニルオキシ基としては、好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、t - ブトキシカルボニルオキシ基、n - オクチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

アリールオキシカルボニルオキシ基としては、好ましくは、炭素数 7 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p - メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p - n - ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

アミノ基としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、好ましくは、アミノ基、炭素数 1 から 3 0 の置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数 6 から 3 0 の置換若しくは無置換のアニリノ基、例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N - メチル - アニリノ基、ジフェニルアミノ基、トリアジニルアミノ基等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

アシルアミノ基としては、好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数 1 から 3 0 の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数 6 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3 , 4 , 5 - トリ - n - オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ基等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

アミノカルボニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換若しくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、N , N - ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N , N - ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

アルコキシカルボニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、t - ブトキシカルボニルアミノ基、n - オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N - メチル-メトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

10

【 0 0 3 3 】

アリールオキシカルボニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数 7 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p - クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m - n - オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

スルファモイルアミノ基としては、好ましくは、炭素数 0 から 3 0 の置換若しくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ基、N , N - ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N - n - オクチルアミノスルホニルアミノ基等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

20

アルキル又はアリールスルホニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換若しくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数 6 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2 , 3 , 5 - トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p - メチルフェニルスルホニルアミノ基等が挙げられる。

アルキルチオ基としては、好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換若しくは無置換のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n - ヘキサデシルチオ基等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

アリールチオ基としては、好ましくは、炭素数 6 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p - クロロフェニルチオ基、m - メトキシフェニルチオ基等が挙げられる。

30

【 0 0 3 7 】

ヘテロ環チオ基としては、好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ基、1 - フェニルテトラゾール - 5 - イルチオ基等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

スルファモイル基としては、好ましくは、炭素数 0 から 3 0 の置換若しくは無置換のスルファモイル基、例えば、N - エチルスルファモイル基、N - (3 - ドデシルオキシプロピル) スルファモイル基、N , N - ジメチルスルファモイル基、N - アセチルスルファモイル基、N - ベンゾイルスルファモイル基、N - (N ' - フェニルカルバモイル) スルファモイル基等が挙げられる。

40

【 0 0 3 9 】

アルキル又はアリールスルフィニル基としては、好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、炭素数 6 から 3 0 の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p - メチルフェニルスルフィニル基等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

アルキル又はアリールスルホニル基としては、好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、炭素数 6 から 3 0 の置換又は無置換のアリールスルホ

50

ニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p - メチルフェニルスルホニル基等が挙げられる。

【0041】

アシル基としては、好ましくは、ホルミル基、炭素数2から30の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数2から30の置換若しくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2 - クロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、p - n - オクチルオキシフェニルカルボニル基、2 - ピリジルカルボニル基、2 - フリルカルボニル基等が挙げられる。

【0042】

アリールオキシカルボニル基としては、好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル基、o - クロロフェノキシカルボニル基、m - ニトロフェノキシカルボニル基、p - t - ブチルフェノキシカルボニル基等が挙げられる。

【0043】

アルコキシカルボニル基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t - ブトキシカルボニル基、n - オクタデシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0044】

カルバモイル基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、N - メチルカルバモイル基、N, N - ジメチルカルバモイル基、N, N - ジ - n - オクチルカルバモイル基、N - (メチルスルホニル)カルバモイル基等が挙げられる。

【0045】

アリール又はヘテロ環アゾ基としては、好ましくは炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換若しくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p - クロロフェニルアゾ、5 - エチルチオ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イルアゾ等が挙げられる。

【0046】

イミド基としては、好ましくは、N - スクシンイミド基、N - フタルイミド基等が挙げられる。

【0047】

ホスフィノ基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基等が挙げられる。

【0048】

ホスフィニル基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基等が挙げられる。

【0049】

ホスフィニルオキシ基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基等が挙げられる。

【0050】

ホスフィニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基が挙げられる。

【0051】

シリル基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、t - ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基

10

20

30

40

50

等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

イオン性親水性基としては、スルホ基、カルボキシル基、チオカルボキシル基、スルフィノ基、ホスホノ基、ジヒドロキシホスフィノ基、4級アンモニウム基などが挙げられる。特に好ましくはスルホ基、カルボキシル基である。またイオン性親水性基はカチオン又はアニオンを含んでいてもよく、カチオン又はアニオンを含む状態を塩の状態と呼ぶ。カルボキシル基、ホスホノ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対カチオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれ、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、リチウム塩、ナトリウム塩、又は、リチウム塩若しくはナトリウム塩を主成分とする混合塩が更に好ましく、リチウム塩又はナトリウム塩が最も好ましい。

10

【 0 0 5 3 】

なお、本発明においては、化合物が塩である場合は、水溶性インク中では塩はイオンに解離して存在している。

【 0 0 5 4 】

〔染色用着色組成物〕

本発明の染色用着色組成物は、下記一般式（１）で表される化合物又はその塩を含有する。

20

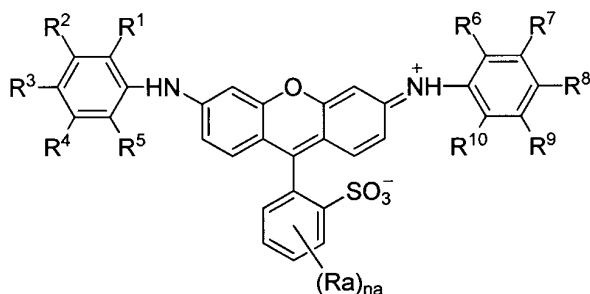
【 0 0 5 5 】

<一般式（１）で表される化合物>

一般式（１）で表される化合物について説明する。

【 0 0 5 6 】

【化４】



一般式(1)

30

【 0 0 5 7 】

一般式（１）中、 R^1 、 R^5 、 R^6 及び R^{10} は、各々独立に無置換のアルキル基を表す。 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、各々独立に、水素原子、無置換のアルキル基、又はスルホ基を表す。但し、 $R^1 \sim R^5$ が表す無置換のアルキル基の炭素数の総数、及び $R^6 \sim R^{10}$ が表す無置換のアルキル基の炭素数の総数は３以上であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 及び R^9 のいずれか１つはスルホ基を表す。また、 Ra は１価の置換基を表し、 na は０～４を表す。

40

【 0 0 5 8 】

一般式（１）で表される化合物又はその塩を含有する染色用着色組成物により、染色された布帛の耐光性が良化する。作用機構は不明であるが、 R^1 、 R^5 、 R^6 、及び R^{10} で表されるアルキル基で窒素原子周辺が立体的保護されていることにより、耐光性が良化したものと考えられる。

【 0 0 5 9 】

一般式（１）で表される化合物又はその塩を含有する染色又は捺染用着色組成物により、画像の滲みが良化する。作用機構は不明であるが、 $R^1 \sim R^5$ が表す無置換のアルキル基の総炭素数、及び $R^6 \sim R^{10}$ で表される無置換アルキル基の総炭素数が３以上、好ま

50

しくは5以上の場合に、顕著に改良効果が認められたため、染料が疎水化されたことで、耐水性が良化し、滲みが良化したものと考えられる。

【0060】

一般式(1)中、 R^1 、 R^5 、 R^6 及び R^{10} は、各々独立に無置換のアルキル基を表す。好ましくは炭素数1~12のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1~6のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基である。

R^1 、 R^5 、 R^6 及び R^{10} で表される無置換のアルキル基の立体効果によって、両アニリノ基がキサンテン部に対して、効果的に挟れることによって、一般式(1)で表される化合物又はその塩を含む捺染用着色組成物を染色したときに鮮やかなマゼンタ色の染色物を得ることができると考えている。

10

【0061】

一般式(1)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、各々独立に、水素原子、無置換のアルキル基、又はスルホ基を表す。

【0062】

一般式(1)中、 R^2 、及び R^7 は、原材料の入手性と合成の容易性の観点から、各々独立に、好ましくは水素原子、炭素数1~6の無置換のアルキル基であり、より好ましくは水素原子、炭素数1~3の無置換のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子である。

【0063】

一般式(1)中、 R^3 、及び R^8 は、原材料の入手性と合成の容易性の観点から、各々独立に、好ましくは無置換のアルキル基、スルホ基であり、より好ましくは炭素数1~3の無置換のアルキル基、スルホ基であり、特に好ましくはメチル基、スルホ基である。

20

【0064】

一般式(1)中、 R^4 、及び R^9 は、原材料の入手性と合成の容易性の観点から、各々独立に、好ましくは水素原子、炭素数1~6の無置換のアルキル基、スルホ基であり、より好ましくは水素原子、炭素数1~3の無置換のアルキル基、スルホ基であり、特に好ましくは水素原子、スルホ基である。

【0065】

一般式(1)中、 R^a は一価の置換基を表す。一般式(1)中、 R^a で表される一価の置換基は、上記置換基群Aで表される置換基を好ましく用いることができるが、原材料の入手性と合成の容易性の観点から、好ましくはメチル基、塩素原子、スルホ基であり、より好ましくは塩素原子、スルホ基であり、特に好ましくはスルホ基である。

30

【0066】

一般式(1)中、 n_a は0~4を表す。一般式(1)中、 n_a は原材料の入手性と合成の容易性の観点から、好ましくは0、1又は4であり、より好ましくは0又は1であり、特に好ましくは0である。

【0067】

また、水への溶解性の観点からは、一般式(1)中の R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 及び R^9 の少なくとも1つはスルホ基である。スルホ基の対カチオンとしては、水素原子(プロトン)、アルカリ金属カチオン(リチウム、ナトリウム、又はカリウム)、アンモニウムなどが挙げられる。一般式(1)で表される化合物又はその塩は水に対して、0.1~70質量%溶解することが好ましく、0.2~50質量%溶解することがより好ましく、0.3~25質量%溶解することが好ましい。一般式(1)で表される化合物又はその塩が有するスルホ基の数としては1~9個が好ましく、より好ましくは1~4個であり、更に好ましくは1~3個である。

40

【0068】

また、インクジェット捺染においては、インクジェットプリンターの記録ヘッドのノズルから染料を含むインクを布帛へ吐出させる工程があり、実用を考えると、インクを長期間貯蔵した後も、問題なくインクを吐出できることが好ましく、すなわちインク貯蔵安定性に優れることが好ましい。

50

インク貯蔵安定性の観点から、一般式(1)中の R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 が表すスルホ基に含まれるカチオンと R^a が表すイオン性親水性基に含まれるカチオンとの合計の10モル%以上がリチウムイオンであることが好ましく、25モル%以上がリチウムイオンであることがより好ましい。

【0069】

また、本発明の染色用着色組成物中に含まれるすべてのカチオンの10モル%以上がリチウムイオンであることが好ましく、25モル%以上がリチウムイオンであることがより好ましい。

更に、本発明の染色用着色組成物中に含まれる、カチオン性の発色団部分のカチオンを除くすべてのカチオンの10モル%以上がリチウムイオンであることが好ましく、25モル%以上がリチウムイオンであることがより好ましい。カチオン性発色団とは、1価正電荷をもつ色素母核(発色団)のことをいう。カチオン性発色団の具体例としては、シアニン色素母核、トリアリールメタン色素母核(トリアリールメタン色素母核、キサントン色素母核等)、ジアリールメタン色素母核などである。

10

染色用着色組成物中のリチウムイオン濃度は、一般式(1)で表される化合物又はその塩以外の成分により調整してもよい。

【0070】

インク貯蔵安定性の観点からは、一般式(1)で表される化合物又はその塩が有するスルホ基の数としては1～9個であることが好ましく、より好ましくは2～4個であり、更に好ましくは3個である。

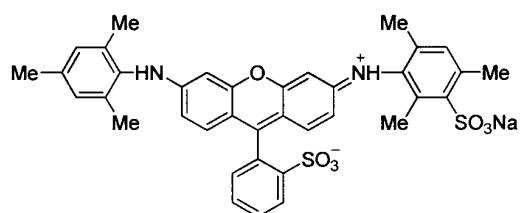
20

【0071】

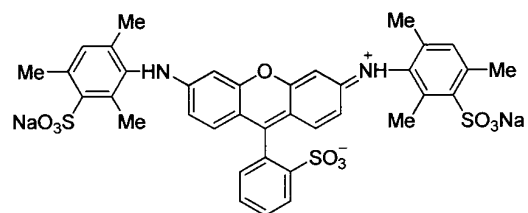
以下に一般式(1)で表される化合物又はその塩の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。下記具体的化合物の構造式中、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表し、i-Prはイソプロピル基を表す。

【0072】

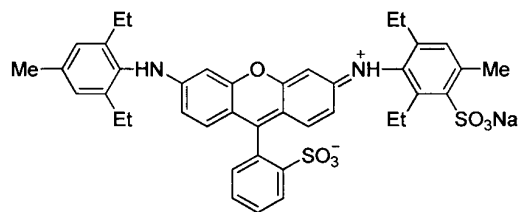
【化 5】



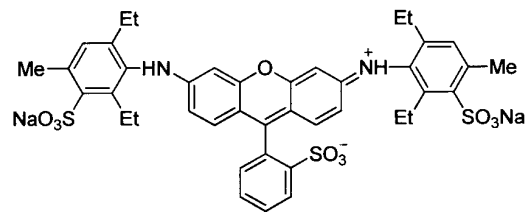
(1-1)



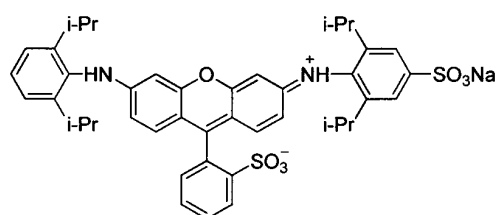
(1-2)



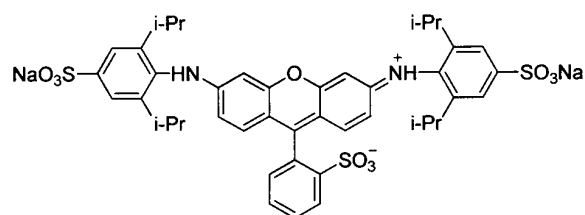
(1-3)



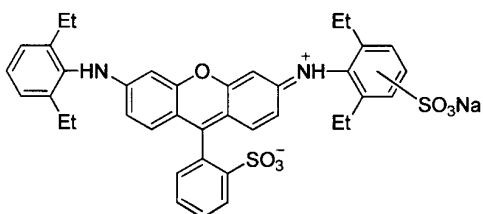
(1-4)



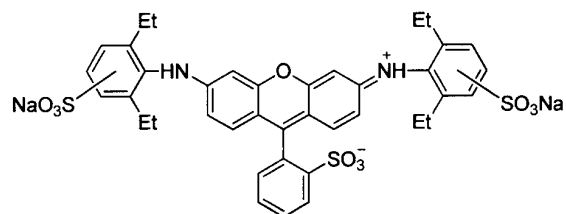
(1-5)



(1-6)



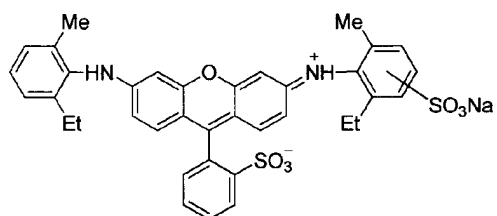
(1-7)



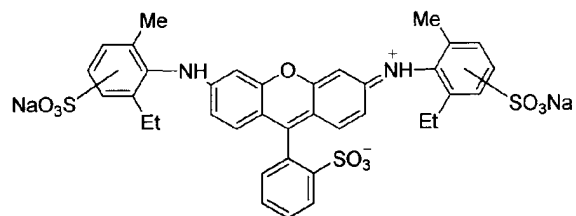
(1-8)

【 0 0 7 3 】

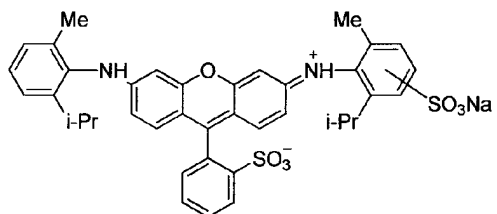
【化 6】



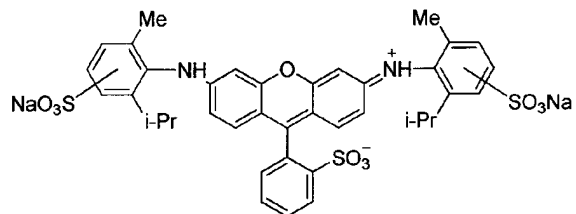
(1-9)



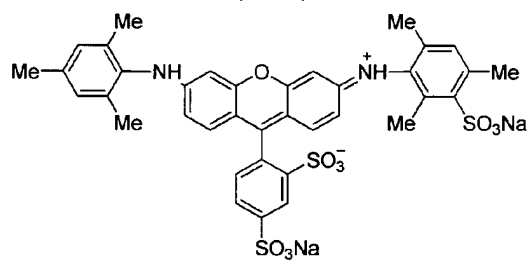
(1-10)



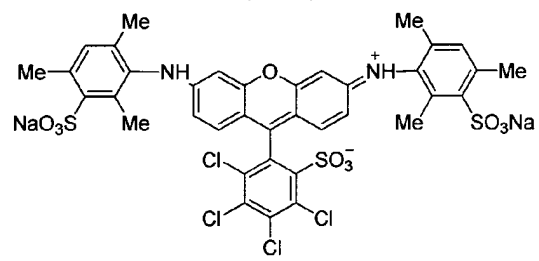
(1-11)



(1-12)



(1-13)



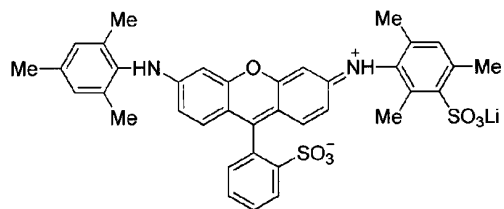
(1-14)

【 0 0 7 4 】

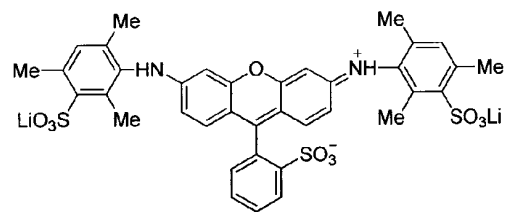
10

20

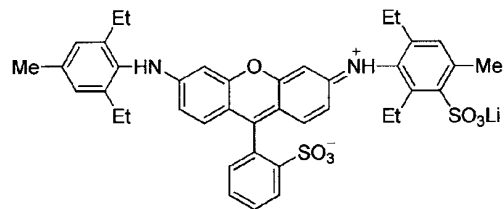
【化 7】



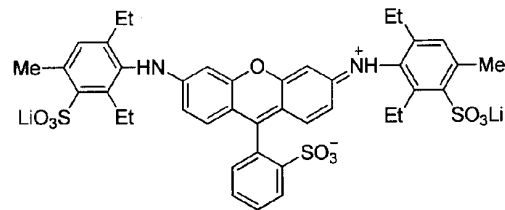
(1-1Li)



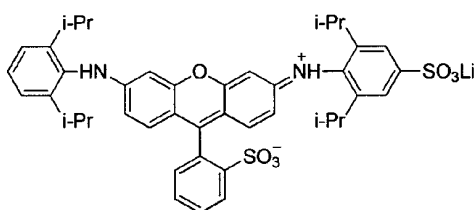
(1-2Li)



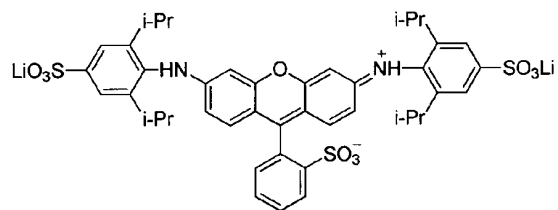
(1-3Li)



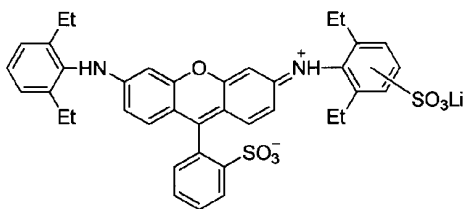
(1-4Li)



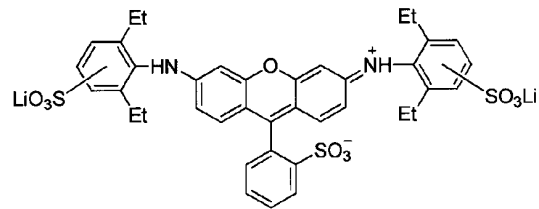
(1-5Li)



(1-6Li)



(1-7Li)



(1-8Li)

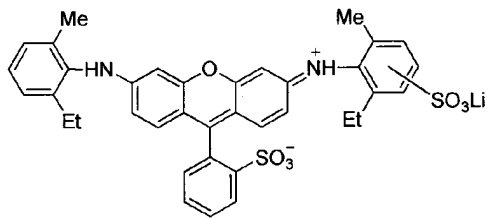
【 0 0 7 5 】

10

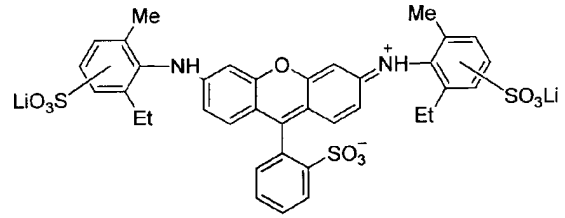
20

30

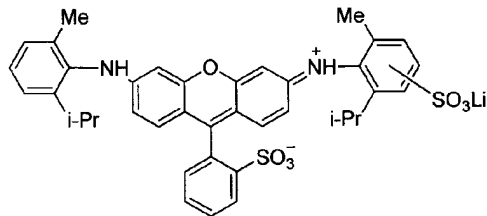
【化 8】



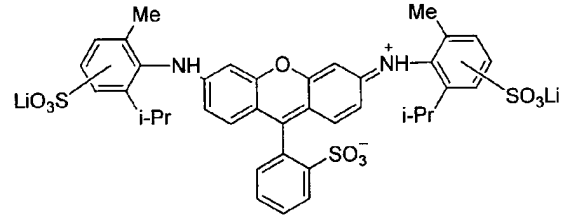
(1-9Li)



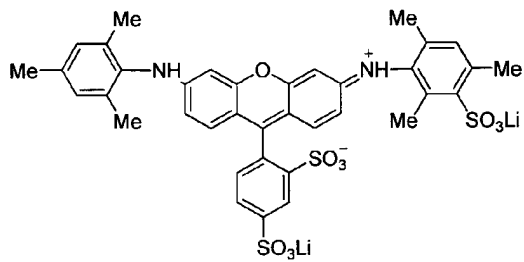
(1-10Li)



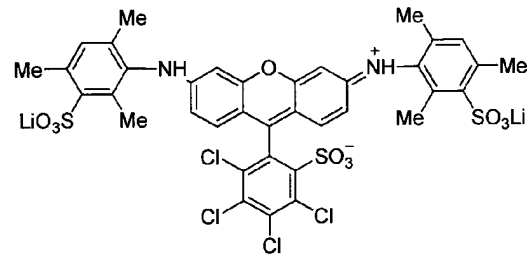
(1-11Li)



(1-12Li)



(1-13Li)



(1-14Li)

【 0 0 7 6 】

以下は混合塩の場合の具体例である。下記構造式中のMはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン及びアンモニウムイオンから選ばれるカチオンを表す。nは1、2、3、4、5、6又は7を表し、それぞれ混合塩のMが下記表1に記載されたカチオン混合比率であることを示す。

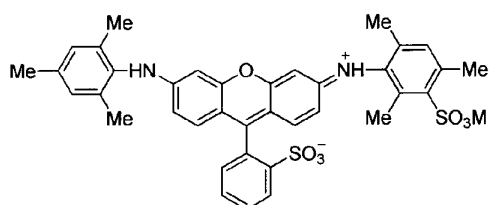
【 0 0 7 7 】

10

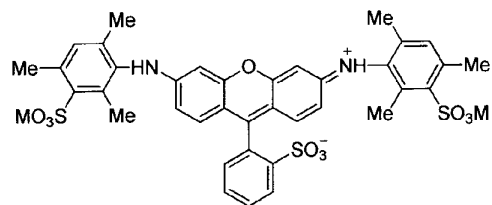
20

30

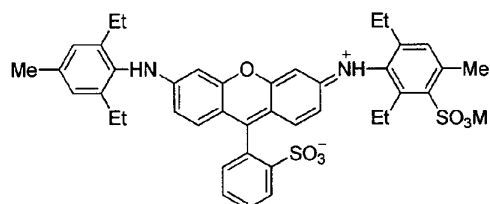
【化 9】



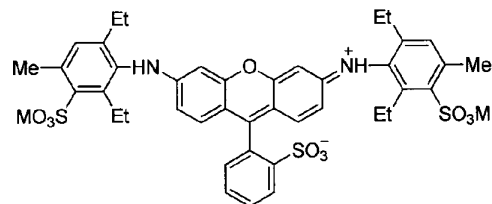
(1-1-n)



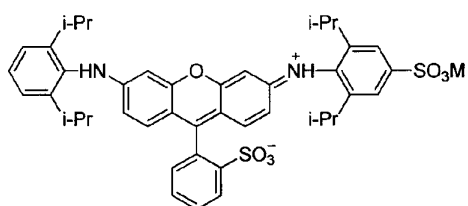
(1-2-n)



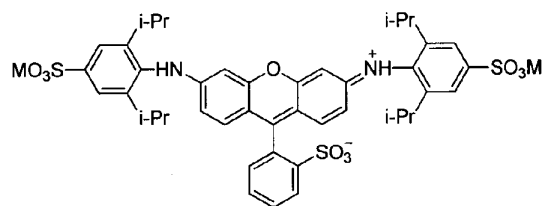
(1-3-n)



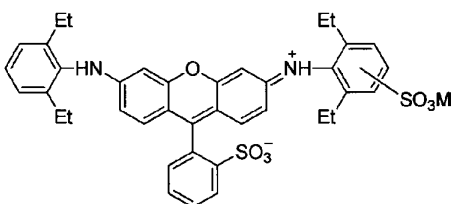
(1-4-n)



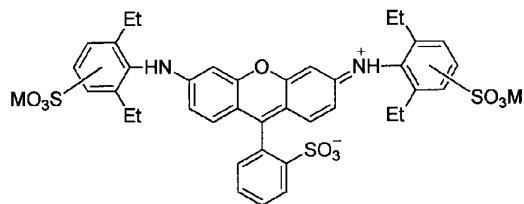
(1-5-n)



(1-6-n)



(1-7-n)



(1-8-n)

【 0 0 7 8 】

10

20

30

【表 1】

混合塩のカチオン混合比率(モル%)

n	M			
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
1	90	10	—	—
2	90	—	10	—
3	90	—	—	10
4	75	25	—	—
5	50	50	—	—
6	25	75	—	—
7	10	90	—	—

【0079】

一般式(1)で表される化合物又はその塩は、従来公知の方法(例えば特開平9-255882号公報)に準じて合成することができる。具体的な合成方法には実施例にて例示する。

【0080】

〔捺染用着色組成物〕

本発明の染色用着色組成物は、繊維を染めるための着色組成物であれば使用形態は限定されない。繊維の染色法は浸染法と捺染法に大別される。浸染とは、染料を溶媒に溶解又は分散した染料液に被染布又は被染糸を浸漬し、繊維表面に均一に吸着させ、染料を繊維内部に拡散し、結合によって染着を行う工程である。捺染とは、染料や顔料を被染布上に塗布して模様の形を与え、染顔料を染着又は固着させることによって模様のある染色物をつくる染色法であり、単色又は多色を用いて被染布の上に模様効果を発現する。工業的には版を用いるスクリーン捺染、ローラー捺染、転写紙を用いる転写捺染、無製版のインクジェット捺染が行われている。

本発明の染色用着色組成物は、捺染法に用いる着色組成物(捺染用着色組成物)とすることが好ましい。

【0081】

捺染用着色組成物を含む本発明の染色用着色組成物(以下「着色組成物」とも呼ぶ)は、一般式(1)で表される化合物又はその塩を1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の着色組成物は、着色剤として、一般式(1)で表される化合物又はその塩のみを含有するものであってもよいが、本発明の効果を損なわない範囲で、更に他の着色剤を含有していてもよい。併用してもよい着色剤としては、公知のものが挙げられ、例えば、染色ノート(株式会社色染社発行の第24版 以下同様)33頁~121頁の染料、124頁~130頁の顔料などが挙げられる。

【0082】

着色組成物中の一般式(1)で表される化合物又はその塩の含有量は、1~20質量%であることが好ましく、1~10質量%がより好ましい。

着色組成物中に含まれる一般式(1)で表される化合物又はその塩の含有量を1質量%以上にすることで、印刷したときの記録媒体上における画像の発色濃度を良好にでき、必要とされる画像濃度を確保できる。また、着色組成物中に含まれる一般式(1)で表される化合物又はその塩の合計量を20質量%以下にすることで、浸染や、スクリーン捺染、ローラー捺染などの捺染方法で用いた場合には、染料の析出を防止することができ、更に適切な濃度に調整しやすい。また、インクジェット捺染方法に用いた場合には着色組成物の吐出性を良好にでき、しかもインクジェットノズルが目詰まりしにくい等の効果が得られる。

【0083】

本発明における着色組成物は、一般式(1)の化合物以外に、溶媒を含有することが一般的である。溶媒の種類や量は、一般式(1)の化合物の種類、染める濃度や、染色方法によって異なるが、着色組成物の全量に対して、溶媒を40質量%以上含有することが好ましい。溶媒としては、水を含むことが好ましく、溶媒全量に対して、水を50質量%以上含むことが好ましい。また、着色組成物の全量に対して、水を30質量%以上含有することが好ましい。

【0084】

<浸染法による染色方法(浸染方法)>

浸染法による染色工程は、染料液に布帛又は糸を浸漬して染料を染着させる工程と、繊維に染着しない未固着の染料を洗い流す洗浄工程と、乾燥工程からなる。本発明の着色性組成物を浸染で用いる場合には、着色性組成物は、布帛を浸漬できる染色液として用いる。この場合、染色液としては、染料以外に、溶媒、均捺助剤、pH調整剤、無機中性塩、分散剤などを含有することができる。溶媒としては一般的に、水が用いられる。均捺助剤などの添加剤としては公知のものを使用でき、例えば、染色ノート134頁～145頁に記載の湿潤剤、浸透剤、染色ノート147頁～154頁記載の金属イオン封止剤、染色ノート216頁～222頁記載の分散剤、染色ノート230頁～255頁記載の均捺剤、染色ノート285頁～286頁記載の防染剤、染色ノート279頁～284頁記載のマイグレーション防止剤、染色ノート304頁～321頁記載の染料固着剤、染色堅牢度向上剤、染色ノート322頁～334頁記載のpH調整剤などが挙げられる。染料を高濃度で、均一に染めるには、添加剤使用する以外には、染料濃度、染浴pH、塩濃度、染色温度、染色時間、圧力、液流を制御することで調整できる。

洗浄工程では、一般に、常温から100℃の範囲の水若しくは温水を使用する。洗浄する水は、ソーピング剤を含有してもよい。未固着の色材が完全に除去されていることで、種々の耐水性、例えば、洗濯堅牢性、耐汗堅牢性等において良好な結果が得られる。

乾燥工程では、具体的には、洗浄した布帛を絞ったり脱水した後、干したりあるいは乾燥機、ヒートロール、アイロン等を使用して乾燥させる。

【0085】

<スクリーン捺染、ローラー捺染、又は転写捺染法による捺染方法>

本発明の着色性組成物をスクリーン捺染、ローラー捺染、又は転写捺染で用いる場合には、捺染用着色性組成物は、版又は転写紙を介して布帛に印捺する色糊として用いる。

本発明のスクリーン捺染、ローラー捺染、又は転写捺染法による捺染方法は、少なくとも以下の(1)～(4)の工程を含む。

(1)少なくとも高分子化合物及び水を含む液に対し、本発明の捺染用着色組成物を添加し、色糊を調整する工程

(2)上記(1)の色糊を布帛に印捺する工程

(3)蒸気を印捺した布帛にあてる工程

(4)印捺した布帛を水洗、乾燥する工程

上記布帛はポリアミドを含むことが好ましい。

【0086】

色糊には、版に印捺するのに適した印捺適正と染着、水洗処理など捺染物に必要な捺染適正を満たすことが求められる。

そのため、印捺適正、捺染適正を付与する目的で、色糊は、染料以外に、糊剤、溶媒、染色助剤などを含有することができる。

糊剤としては、着色組成物の媒体となるもので、水溶性高分子が用いられる。水溶性高分子としては、デンプン類、海藻類、天然ガム類、セルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、タンパク質物質、タンニン系物質、リグニン系物質等の公知の天然水溶性高分子が挙げられる。また、ポリビニルアルコール系化合物、ポリエチレンオキサイド系化合物、アクリル酸系水性高分子、スチレン系水性高分子、無水マレイン酸系水性高分子等の公知の合成高分子も糊剤として用いられる。たとえば、染色ノート349頁～361頁記載の捺染用糊剤などが挙げられる。また、染色ノート367頁～369頁記載の捺染糊改質剤を併用することもできる。2種類以上の糊を混合して使用してもよい。溶媒としては、水溶性溶媒が好ましく用いられ、水を少なくとも含む溶媒を使用することが最も好ましい。

10

【0087】

染色助剤としては、酸やアルカリなどの発色剤、染料溶解剤、湿潤剤、吸湿剤、濃染剤、還元防止剤、金属イオン封止剤、紫外線吸収剤、分散剤、防染剤、抜染剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、マイグレーション防止剤、染料固着剤、消泡剤などが挙げられる。

染色助剤としては、公知のものを使用でき、たとえば、染色ノート336頁～338頁に記載の溶解剤、可溶化剤、染色ノート339頁～345頁に記載の濃染剤、均捺剤、浸透剤、染色ノート346頁～348頁記載の消泡剤、染色ノート147頁～154頁記載の金属イオン封止剤、染色ノート216頁～222頁記載の分散剤、染色ノート370頁～374頁記載の防染剤、染色ノート375頁～381頁記載の抜染剤、染色ノート362頁～363頁記載の防腐剤、防黴剤、染色ノート279頁～284頁記載のマイグレーション防止剤、染色ノート426頁～429頁記載の染料固着剤、特開平6-166969公報記載の湿潤堅牢度向上剤、US5336443記載の光堅牢度向上剤などが挙げられる。

20

【0088】

上記(1)～(4)の工程について、更に詳細に説明する。

(1)色糊を調製する工程においては、糊を溶媒に溶解又は分散した糊溶液に染色助剤を添加し、これに染料を溶媒に溶解又は分散した染料液を添加攪拌して色糊を調製する。

【0089】

捺染方法では、浸染方法と異なり、(2)上記色糊を布帛に印捺する工程の後、(3)蒸気を印捺した布帛にあてる工程により、布帛に印捺された色材を繊維に染着させる処理を行う。これを発色工程といい、加熱空気を用いる方法、常圧飽和蒸気、過熱蒸気を用いる方法があり、常圧飽和蒸気を用いる方法が好ましい。蒸気を印捺した布帛にあてる工程において、蒸気で処理する温度、時間は、着色組成物の種類や布帛の種類によって異なるが、温度は100～108、時間は1～60分が好ましく、1～30分がより好ましい。蒸気を印捺した布帛にあてる工程の後に、浸染法による染色と同様に、(4)洗浄工程、乾燥工程を経て、捺染物を得る。

30

【0090】

<インクジェット捺染用着色組成物による捺染方法>

本発明の着色用組成物をインクジェット捺染で用いる場合は、本発明の捺染用着色組成物を含有するインクジェット捺染用インクを用いる。インクジェット捺染方法は従来の捺染方法と比較すると、手早く階調性に優れた画像を形成できる利点を有しており、納期短縮、少量多品種生産対応、製版工程が必要ない等のメリットを備えている。更に、形成画像として必要な量のインクのみを使用するため、従来方法に比較すると廃液が少ない等の環境的利点も有する優れた画像形成方法であるといえる。

40

インクジェット捺染用インクは、ノズル先端からの水や水性有機溶剤等の蒸発により高粘度化したり、あるいは固形分である染料が析出したりすると、インクジェットヘッドのノズルを目詰まりさせてしまうため、従来の捺染よりも高発色なインクが求められる。また、インク保存安定性、吐出安定性などのインク適正や、滲み防止、汚染防止などの捺染適正、耐光性、耐水性、耐洗濯性などの画像堅牢性も付与することが求められている。

50

【 0 0 9 1 】

本発明のインクジェット捺染方法は、少なくとも以下の(1 1) ~ (1 4) の工程を含む。

(1 1) 少なくとも高分子化合物及び水を含む糊を布帛に付与する工程

(1 2) 本発明のインクジェット捺染用インクをインクジェット法により布帛に印捺する工程

(1 3) 蒸気を印捺した布帛にあてる工程

(1 4) 印捺した布帛を水洗、乾燥する工程

上記布帛はポリアミドを含むことが好ましい。

インクジェット捺染方法は、従来の捺染方法で使用している色糊を使用するとノズルを目詰まりさせてしまうため、予め布帛に糊を付与しておく前処理工程(少なくとも高分子化合物及び水を含む糊を布帛に付与する工程) が必要になる。前処理工程を施すことで、布帛の取り扱いも容易になる。具体的には、糊剤、溶媒及びヒドロトロピー剤を含有する糊溶液を布帛に付着し、乾燥することで前処理した布帛が得られる。

【 0 0 9 2 】

糊剤としては、スクリーン捺染等で使用する糊剤と同様のものを使用することができる。

溶媒としては、水溶性溶媒が好ましく用いられ、少なくとも水を含む溶媒を使用することが最も好ましい。

ヒドロトロピー剤は、一般に、インク組成物が付与された布帛が蒸気下で加熱される際に、画像の発色濃度を高める役割を果たす。例えば、通常、尿素、アルキル尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、チオ尿素、グアニジン酸塩、ハロゲン価テトラアルキルアンモニウム等が使用される。また、公知のものも使用でき、染色ノート 4 2 6 頁 ~ 4 2 9 頁記載の染料固着剤などが挙げられる。糊溶液の全固形分に対するヒドロトロピー剤の含有量は 0 . 0 1 質量 % ~ 2 0 質量 % であることが好ましい。

糊溶液は、必要に応じて、p H 調整剤、水性(水溶性) 金属塩、撥水剤、界面活性剤、マイグレーション防止剤、ミクロポラス形成剤等を更に含有していてもよい。これらの添加剤としては、公知のものを使用でき、例えば、染色ノート 3 3 6 頁 ~ 3 3 8 頁に記載の溶解剤、可溶化剤、染色ノート 3 3 9 頁 ~ 3 4 5 頁に記載の濃染剤、均捺剤、浸透剤、染色ノート 1 4 7 頁 ~ 1 5 4 頁記載の金属イオン封止剤、染色ノート 3 7 0 頁 ~ 3 7 4 頁記載の防染剤、染色ノート 3 7 5 頁 ~ 3 8 1 頁記載の抜染剤、染色ノート 3 6 2 頁 ~ 3 6 3 頁記載の防腐剤、防黴剤、染色ノート 2 7 9 頁 ~ 2 8 4 頁記載のマイグレーション防止剤、特開平 7 - 3 1 6 9 9 1 公報記載のミクロポラス形成剤、特開平 6 - 1 6 6 9 6 9 公報記載の湿潤堅牢度向上剤、US 5 3 3 6 4 4 3 記載の光堅牢度向上剤等が挙げられる。また、特開 2 0 1 3 - 2 0 9 7 8 6 号公報の段落 [0 0 9 6] ~ [0 1 0 1] 記載のものも使用することができる。

【 0 0 9 3 】

上記(1 1) ~ (1 4) の工程について、更に詳細に説明する。

(1) 糊を布帛に付与する工程(前処理) においては、絞り率 5 % ~ 1 5 0 % 、好ましくは 1 0 % ~ 1 3 0 % の範囲で糊溶液をパッティングすることが好ましい。

前処理において、上記各糊溶液を布帛に含有させる方法は、特に制限されないが、通常行われる浸漬法、パッド法、コーティング法、スクリーン法、スプレー法、転写法、インクジェット法等を挙げることができる。

【 0 0 9 4 】

次に、(2) 前処理した布帛に、インクジェット捺染用インクを含む色糊を用いて、印捺する。

インクジェット捺染用インクは、溶媒中に一般式(1) で表される化合物(混合物) 又はその塩を溶解及び/ 又は分散させることによって作製することができる。

溶媒としては、用いられる一般式(1) における置換基の種類、着色組成物を製造するために用いる溶媒成分の種類、及び染色する布帛の種類等により決められるが、好ましく

10

20

30

40

50

は、水、又は水溶性有機溶媒が用いられる。

本発明のインク組成物が含有し得る水溶性有機溶媒は、例えば、ジエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類のほか、アミン類、一価アルコール類、多価アルコールのアルキルエーテル類等が挙げられる。また、特開 2 0 0 2 - 3 7 1 0 7 9 号公報の段落 [0 0 7 6] に記載の水混和性有機溶剤の例示として挙げられる各化合物が好適である。

【 0 0 9 5 】

本発明のインクジェット捺染用インク中の水溶性有機溶媒の含有量は、インクジェット捺染用インクの全質量に対して、10質量%以上60質量%以下であることが好ましい。

また、本発明のインクジェット捺染用インク中の溶媒として、水溶性有機溶媒を用いる場合には、溶媒の全質量に対する水の含有量は、35質量%以上90質量%以下であることが好ましい。

界面活性剤としては、陽イオン性、陰イオン性、両性、非イオン性のいずれの界面活性剤も用いることができる。陽イオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、等が挙げられる。陰イオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹸、N-アシル-N-メチルグリシン塩、等が挙げられる。両性界面活性剤としては、例えば、カルボキシベタイン型、スルホベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アセチレングリコール、アセチレンアルコール等が挙げられる。特開 2 0 0 2 - 3 7 1 0 7 9 号公報の段落 [0 0 7 3] に記載の表面張力調整剤の例示として挙げられる界面活性剤、特開 2 0 0 8 - 2 6 6 4 6 6、特開平 1 1 - 2 6 9 3 9 2 9 公報記載の界面活性剤が好適に用いられる。

また、本発明のインクジェット捺染用インクは、必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有することができる。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤(湿潤剤)、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤、還元防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、蛍光増白剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相又は水相に添加してもよい。油溶性染料を分散物の形にするときには分散剤を使用することができ、分散剤としては、例えば、染色ノート 2 1 6 頁 ~ 2 2 2 頁記載の分散剤が用いられる。

乾燥防止剤、褪色防止剤、紫外線吸収剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、キレート剤は特開 2 0 1 4 - 5 4 6 2 公報 [0 2 2 4] ~ [0 2 3 1] 記載のものを適用できる。また、特開平 6 - 1 6 6 9 6 9 公報記載の湿潤堅牢度向上剤、US 5 3 3 6 4 4 3 記載の光堅牢度向上剤も含有することができる。

浸透促進剤は、インクジェット捺染用インクを繊維の内部により良く浸透、固着させる目的で好適に使用される。浸透促進剤としては、公知のものを使用でき、たとえば、染色ノート 2 2 3 頁 ~ 2 5 5 頁に記載の湿潤剤、浸透剤、均捺剤、緩捺剤、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ノニオン性界面活性剤や、WO 1 0 / 1 0 9 8 6 7、特開平 6 - 5 7 6 4 4 記載の分岐多価アルコール等を用いることができる。これらはインク中に5~35質量%含有すれば通常効果があり、染色後のしみ、インクの裏漏れを起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【 0 0 9 6 】

本発明の一般式(1)で表される化合物(混合物)又はその塩を水性媒体に分散して、インクジェット捺染用インクを調製する場合は、特開 2 0 1 4 - 5 4 6 2 公報 [0 2 3 2] ~ [0 2 3 3] 記載の方法で分散できる。

本発明において、インクジェット捺染用インク中に含まれる一般式(1)で表される化

10

20

30

40

50

合物の含有量は、用いられる一般式(1)における置換基の種類、及びインクジェット捺染用インクを製造するために用いる溶媒成分の種類等により決められるが、インクジェット捺染用インク中の一般式(1)で表される化合物の含有量が、インクジェット捺染用インクの総質量に対して1~20質量%含まれることが好ましく、1~10質量%含まれることがより好ましい。

本発明のインクジェット捺染用インクは、粘度が30mPa・s以下であるのが好ましい。また、その表面張力は25mN/m以上70mN/m以下であるのが好ましい。粘度及び表面張力は、種々の添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、防黴剤、防錆剤、分散剤及び界面活性剤を添加することによって、調整できる。

10

本発明のインクジェット捺染用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色相インク、シアン色相インク、及びイエロー色相インクを用いることができ、また、色相を整えるために、更にブラック色相インクを用いてもよい。適用できる染料としては、特開2014-5462公報〔0237〕~〔0240〕記載のものが挙げられる。

本発明のインクジェット捺染用インクは、様々な色調のインク用いることができるが、マゼンタ色調インクに用いることが好ましい。

【0097】

インクジェット方法により印捺した布帛は、乾燥後、他の捺染方法と同様に、(13)蒸気を印捺した布帛にあてる工程(発色工程)、(14)印捺した布帛の洗浄工程、乾燥工程を経て、捺染物を得る。発色工程~乾燥工程の好ましい方法は、スクリーン捺染等と同様である。

20

【0098】

本発明で用いる布帛は、必要に応じて、予め処理されたものを使用してもよい。処理は、インクジェット捺染方法においては、糊剤を布帛に付着する前に行ってもよいし、後に行ってもよい。また、染色前に付着する糊溶液に前処理剤を添加して使用してもよい。具体的には、特開2002-339268、特開2000-54277、特開平7-150482、特開2008-174865、特開2012-154006、特開2012-12730、特開平2-68372、特公昭63-31594、特開2002-275769、特開2001-81680、特開2004-68208、特開平11-43873、特開2007-217829、特開2006-83495、特開2005-154936、特開2002-105875、特開2002-348786、特開平11-81163、特開平2-61183、特開2001-295186、特開2004-60073、特開2003-113583、特開平8-100379、特開平2-53976、特開2000-226781、特開2004-292989、特開2002-249991、特開2002-363872、特開平6-341070、特開2004-197237、特開2008-223192、特開2011-179130号公報記載の前処理方法などが挙げられる。

30

【0099】

本発明で用いる布帛は、必要に応じて、特開昭62-257464公報などに記載の難燃処理、特開平2-47378公報などに記載のプラズマ処理、特開昭60-94678、特開2002-266236、特開2007-321247、特開平3-287873、特開2004-131919公報などに記載の耐光性や耐湿潤性、耐塩素性などの堅牢性改良処理を行ってもよい。これらの処理は、染色する前に行ってもよいし、染色後に行ってもよい。

40

本発明のインクをインクジェット捺染する方法としては、インクジェット装置を用いて布帛にインクを吐出する工程が含まれていれば限定しない。例えば、特開平9-296379、特開平11-43873、特開平7-70953、特開平7-197384、特開平7-70950、特開平3-104977、特開2007-303046、特開2007-313717、特開2008-248437などに、インクジェット捺染する方法が

50

知られている。

また、インクジェット捺染する際に用いられる装置としては、任意のインクジェット装置を使用できる。例えば、特開平3-45774、特開2001-277656、特開2000-290882、特開2001-18390、特開2010-83040、特開2011-31418などが知られている。

【0100】

〔布帛〕

本発明は、染色用着色組成物、又は捺染用着色組成物を用いて染色された布帛にも関する。

本発明は更に、本発明の捺染方法によって捺染された布帛にも関する。

10

一般式(1)で表される化合物又はその塩は、染料として布帛を染色又は捺染する目的で使用する事が好ましい。

一般式(1)で表される化合物又はその塩の置換基の種類を変更することによって、様々な種類の染料を用意することができる。

一般式(1)で表される化合物又はその塩は、スルホ基を少なくとも1つ含有するため、酸性染料として、絹や羊毛などの蛋白繊維、6ナイロン、66ナイロンなどのポリアミド繊維からなる布帛を好適に染めることができる。

また、一般式(1)で表される化合物が、水に不溶な油溶性化合物である場合には、分散染料として、ポリエステルなどの疎水性繊維を染めるのが一般的だが、アクリル繊維やポリアミド繊維も染めることができる。

20

布帛としては、1種類の繊維からなる布帛を使用してもよいし、2種類以上の繊維からなる複合繊維を使用してもよい。

一般式(1)で表される化合物は、酸性染料であることが好ましく、特に、ポリアミド繊維を染色したときに、顕著に、高い染着性を有し、かつ、耐光性、湿潤堅牢性などの染色布帛としての諸性能が改善できる。

被染布としては、ポリアミドを含む布帛であることが好ましく、ポリアミド単独からなる布帛でもよいし、複合繊維からなる布帛でもよい。複合繊維としては、特開2008-202210、特開2006-322131、特開2007-100270公報など記載の繊維が挙げられる。ポリアミド繊維の中でも、6ナイロン、66ナイロンを含む繊維を用いた布帛であることが好ましい。

30

なお、被染対象物としては、布帛が好ましいが、糸を染めても同様の効果が得られる。

〔化合物〕

本発明は、上記式(1-1)~(1-6)、(1-1Li)~(1-6Li)で表される化合物にも関する。

上記式(1-1)~(1-6)、(1-1Li)~(1-6Li)で表される化合物は、本発明の染色用着色組成物に含まれる化合物として、特に好適である。

【実施例】

【0101】

以下、実施例を示して本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。例中の「%」及び「部」は、特記ない限り、質量%及び質量部である。

40

なお、実施例7~10、23、24、31、32、110~112は、「実施例」とあるのを「参考例」に読み替えるものとする。

【0102】

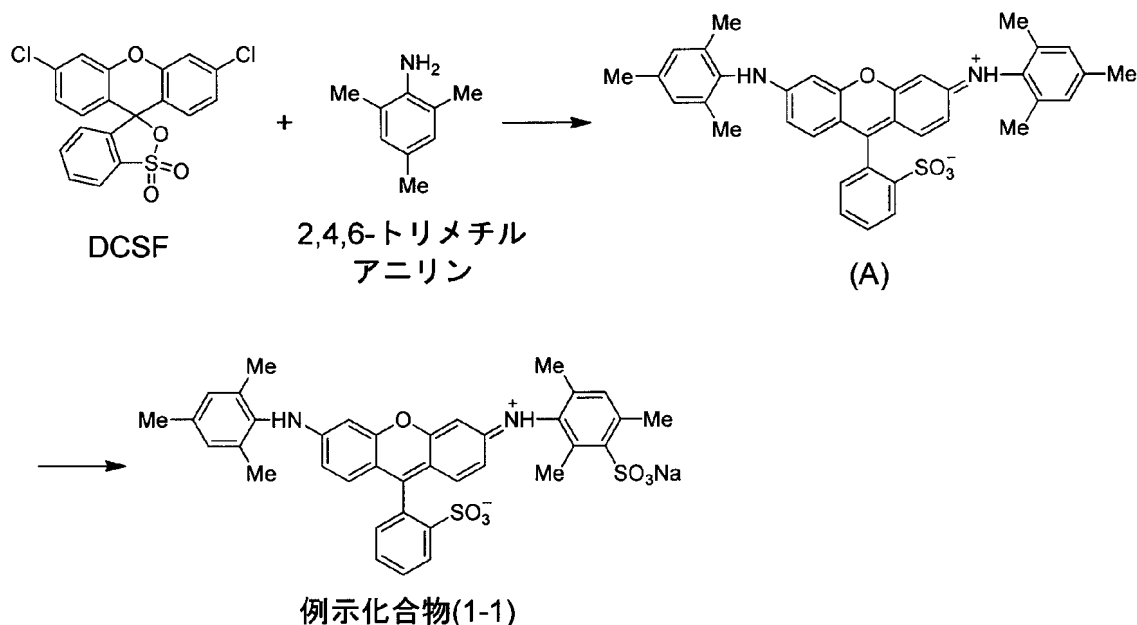
合成例

〔例示化合物(1-1)の合成〕

例示化合物(1-1)は、例えば下記スキームに従い、合成することができる。

【0103】

【化 10】



10

【0104】

(中間体(A)の合成)

20

ジクロロスルホフタレイン(DCSF) 74.1g(含有率70%、中外化成製DCSF、商品名)、2,4,6-トリメチルアニリン80.0g(東京化成製)及び塩化亜鉛28.6gをスルホラン320g中で200℃にて3時間反応させた。反応液を25℃まで放冷し、希塩酸2Lに注ぎ入れ、結晶を析出させ、析出した結晶をろ別し、希塩酸1L、続いて水1Lで洗浄した。得られたウェットケーキをアセトニトリル1Lに分散させて45℃で30分加熱攪拌し、結晶をろ別し、少量のアセトニトリルでかけ洗ったのちに、60℃の送風乾燥機で結晶を乾燥させ、中間体(A)の赤紫色結晶の粗体を得た。収量80g。MS(m/z)602.2(M⁺、100%)、603.2([M+1]⁺)。

【0105】

30

(例示化合物(1-1)の合成)

濃硫酸(95%、和光純薬製)180gに、中間体(A)18gを攪拌しながら20~30℃で分割添加し、溶解させた。内温を5℃に冷却し、ここへ発煙硫酸(25%、和光純薬製)50mLを0~8℃に保ちながら滴下し、滴下後内温5℃で2時間反応させた。反応液を10%食塩水の中に内温30℃以下に注ぎ入れ、析出した固体をろ別した。得られた固体を水200gに溶解させ、希水酸化ナトリウムでpHを7.0に調整した後に、カラムクロマトグラフィ(充填剤:セファデックスLH-20(ファルマシア製)、展開溶媒:水/メタノール)で精製したのちに、透析膜(分画分子量3500、Spectra/Por3 Dialysis Membrane(商品名、スペクトラム=ラボラトリー社製))を用いて、無機塩及び残留有機溶媒を除去し、得られた水溶液を再度、希水酸化ナトリウム水溶液でpHを7に調整し、メンブレンフィルターで除塵ろ過を行い、得られた水溶液をロータリーエバポレーターで濃縮乾固することで例示化合物(1-1)の結晶を得た。収量6.6g、収率31%。MS(m/z)=784([M-Na]⁺、100%)。例示化合物(1-1)の希薄水溶液中での吸収スペクトルを図1に示す。図1に示すように、例示化合物(1-1)の吸収極大波長は529nm、モル吸光係数は89,600であった。

40

【0106】

(例示化合物(1-2)の合成)

上記例示化合物(1-1)の合成法における、発煙硫酸の量を65mLに変更し、反応時間を48時間に変更した以外は同様にして例示化合物(1-2)を得た。MS(m/z)

50

) = 681 ($[M - Na]^+$ 、100%)。例示化合物(1-2)の希薄水溶液中での吸収スペクトルの吸収極大波長は528 nm、モル吸光係数は104,000であった。

【0107】

〔例示化合物(1-3)の合成〕

上記例示化合物(1-1)の合成法における、中間体(A)の合成法において2,4,6-トリメチルアニリンを2,6-ジエチル-4-メチルアニリンに変更した以外は例示化合物(1-1)の合成法と同様にして例示化合物(1-3)を得た。MS(m/z) = 738 ($[M - Na]^+$ 、100%)。例示化合物(1-3)の希薄水溶液中での吸収スペクトルの吸収極大波長は531 nm、モル吸光係数は88,100であった。

【0108】

(例示化合物(1-1Li)の合成)

例示化合物(1-1)を水に溶解させ、2質量%の水溶液を調製した。この水溶液を陽イオン交換樹脂(リチウムフォーム)を充填したカラムに通した。得られた水溶液をロータリーエバポレーターで濃縮乾固することで例示化合物(1-1Li)の結晶を得た。MS(m/z) = 784 ($[M - Li]^+$ 、100%)。例示化合物(1-1Li)の吸収極大波長は529 nm、モル吸光係数は89,200であった。イオンクロマトグラフにより、カチオンを確認したところ、リチウム塩率が100%であった。

【0109】

〔例示化合物(1-2Li)の合成〕

上記例示化合物(1-1Li)の合成法における、発煙硫酸の量を65 mLに変更し、反応時間を48時間に変更した以外は同様にして例示化合物(1-2Li)を得た。MS(m/z) = 681 ($[M - Li]^+$ 、100%)。例示化合物(1-2Li)の希薄水溶液中での吸収スペクトルの吸収極大波長は528 nm、モル吸光係数は104,200であった。イオンクロマトグラフにより、カチオンを確認したところ、リチウム塩率が100%であった。

【0110】

〔例示化合物(1-3Li)の合成〕

上記例示化合物(1-1Li)の合成法における、中間体(A)の合成法において2,4,6-トリメチルアニリンを2,6-ジエチル-4-メチルアニリンに変更した以外は例示化合物(1-1Li)の合成法と同様にして、目的物のNa体である、例示化合物(1-3)を経由して、例示化合物(1-3Li)を得た。MS(m/z) = 738 ($[M - Li]^+$ 、100%)。例示化合物(1-3Li)の希薄水溶液中での吸収スペクトルの吸収極大波長は531 nm、モル吸光係数は88,000であった。イオンクロマトグラフにより、カチオンを確認したところ、リチウム塩率が100%であった。

【0111】

またその他の例示化合物に関しても同様の合成法で合成することができ、目的とするカチオンフォームの陽イオン交換樹脂を用いることもできる。

【0112】

混合塩に関しては、それぞれの塩を目的のモル比率で混合することで得ることができる。例えば、例示化合物(1-1-1)は、90モル%の例示化合物(1-1Li)と10モル%の例示化合物(1-1)とを混合することで得ることができる。

【0113】

染料の対カチオンの比率は、染料水溶液をイオンクロマトグラフ(例えば、島津製作所製 HIC-NS ノンサプレッサイオンクロマトグラフ)にて分析することで確認できる。

【0114】

〔浸染評価〕

布帛であるナイロン6ジャージ(色染社製、以下の布帛についても色染社製のものを用いた)を表2の染料1.5 g、硫酸アンモニウム7.5 g、及び水を含む染浴150 gに投入し、40分かけて98℃に昇温し、同温度で30分染色した。染色後、60℃まで徐

10

20

30

40

50

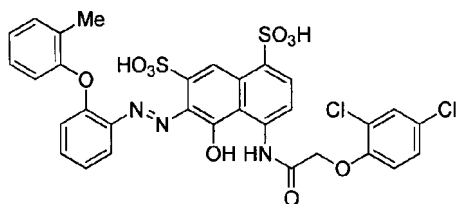
々に冷却し、水洗した。染色後の評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 5 】

比較化合物 A (特許 4 7 5 0 9 8 1 : 例示化合物 A)

【 0 1 1 6 】

【 化 1 1 】



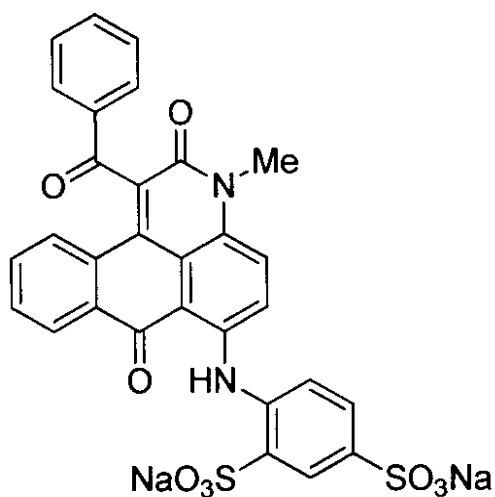
10

【 0 1 1 7 】

比較化合物 B (特開平 1 1 - 0 2 9 7 1 4 : 例示化合物 0 1 2)

【 0 1 1 8 】

【 化 1 2 】



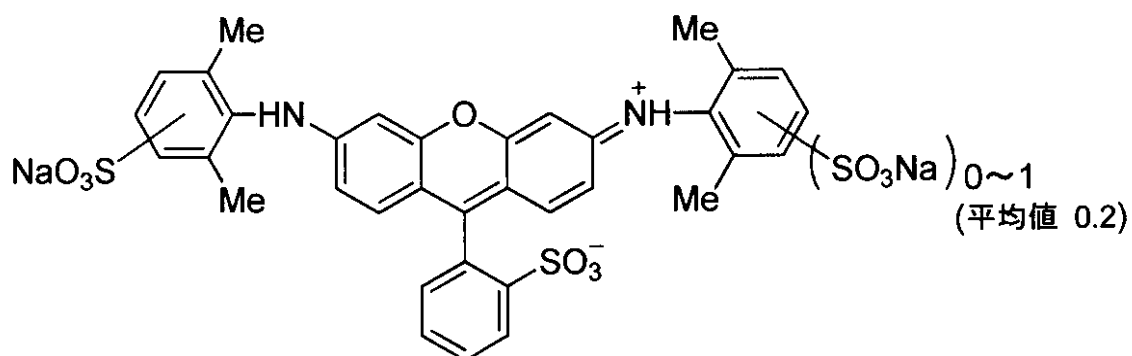
20

【 0 1 1 9 】

比較化合物 C (特開 2 0 0 2 - 3 4 8 5 0 2 : アシッドレッド 2 8 9)

【 0 1 2 0 】

【 化 1 3 】



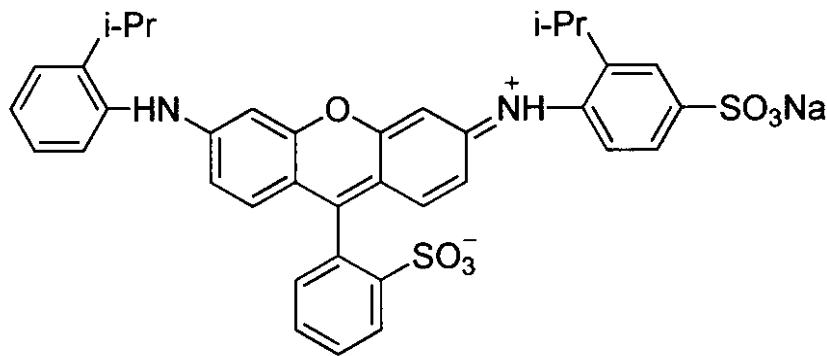
40

【 0 1 2 1 】

比較化合物 D (特開平 9 - 2 5 5 8 8 2 : 例示化合物 5)

【 0 1 2 2 】

【化 1 4】



10

【 0 1 2 3 】

〔 評価方法 〕

【 0 1 2 4 】

1. 色相

染色した布帛について目視にて色を観察した。

【 0 1 2 5 】

2. 発色濃度 (OD 値) の評価

染色した布帛について、分光濃度計 (X - r i t e 社製、「X - r i t e 9 3 8」) を使用し、濃度フィルタ (I S O ステータス A)、濃度白色基準 (絶対白色基準)、偏光フィルタなし、視野角 2° の条件で、C M Y K 濃度測定を行い、M (M a g e n t a) の反射濃度を O D - M a g e n t a として、測色した。

20

【 0 1 2 6 】

3. 耐光性評価

キセノンフェードメーターを用い、I S O 1 0 5 - B 0 2 に準じて作製された染色後のサンプルにキセノン光を 6 時間照射した。このキセノン光の照射前後において、各サンプルを分光濃度計 (X - r i t e 社製、「X - r i t e 9 3 8」) にて、C I E L * a * b * 表色系 (国際照明委員会規格 (1 9 7 6 年) / 又は J I S 規格 Z 8 7 8 1 - 4 : 2 0 1 3) における明度 L * と色度 a * 及び b * を測定し、L * a * b * 表色系における座標値 L *、a *、b * の差である Δ L *、Δ a *、Δ b * によって定義される 2 つの試料間の色差として E a b を求めた。値が小さいほど、光照射前後の挙動が小さく良好であることを示す。

30

【 0 1 2 7 】

$$E a b = (L ^ * ^ 2 + a ^ * ^ 2 + b ^ * ^ 2) ^ { 0 . 5}$$

【 0 1 2 8 】

【表 2】

	染料	色相	OD	耐光性 ΔE a b
実施例 1	例示化合物 (1-1)	マゼンタ色	1.5	6
実施例 2	例示化合物 (1-2)	マゼンタ色	1.4	6
実施例 3	例示化合物 (1-3)	マゼンタ色	1.5	5
実施例 4	例示化合物 (1-4)	マゼンタ色	1.4	5
実施例 5	例示化合物 (1-5)	マゼンタ色	1.4	5
実施例 6	例示化合物 (1-6)	マゼンタ色	1.4	4
実施例 7	例示化合物 (1-7)	マゼンタ色	1.4	8
実施例 8	例示化合物 (1-9)	マゼンタ色	1.4	8
実施例 9	例示化合物 (1-11)	マゼンタ色	1.4	7
実施例 10	例示化合物 (1-13)	マゼンタ色	1.4	8
比較例 1	比較化合物 A	赤みのマゼンタ色	1.3	7
比較例 2	比較化合物 B	くすんだマゼンタ色	1.0	7
比較例 3	比較化合物 C	マゼンタ色	1.1	14
比較例 4	比較化合物 D	マゼンタ色	1.1	16

10

【0129】

20

〔捺染評価〕

布帛であるナイロン 6 ジャージについて、下記組成からなる捺染糊をスクリーン捺染機でベタ画像を印捺した。

(捺染糊の組成)

- ・糊剤：MEYPRO GUM NP〔MAYHALL CHEMICAL AG 社製〕 50 g
- ・pH調整剤：硫酸アンモニウム〔和光純薬社製〕 5 g
- ・着色剤：下記表 3 に記載の染料 2 g
- ・水 43 g

印捺した布帛を乾燥した後、105 の飽和蒸気でスチーム処理を行った。その後、布帛を水洗し、未固着の染料を洗い流した。染色した布帛を酢酸 0.1 g、硫酸アンモニウム 0.6 g、サンライフ TN (日華化学製固着剤) 6 g を含む 200 mL の浴で 60 5 分固着処理を行い、乾燥して染色物を得た。染色物の評価結果を表 3 に示す。

30

【0130】

〔評価方法〕

【0131】

1. 発色濃度 (OD 値) の評価

印捺したベタ画像に対し、上記浸染評価における発色濃度 (OD 値) の評価と同様にして評価した。

【0132】

40

2. しみ評価

しみ評価においては、ベタ画像を印捺する代わりに、1 cm × 1 cm 角に「題」の文字を印字した捺染サンプルについて、目視により下記基準で評価した。

A：しみが視認できず、文字が明確に読める

B：しみが視認され、文字が若干読みにくい

【0133】

3. 耐光性評価

印捺したベタ画像に対し、上記浸染評価における耐光性評価と同様にして評価した。

【0134】

【表 3】

	染料	OD	滲み	耐光性 ΔE a b
実施例 1 1	例示化合物 (1-1)	1. 4	A	7
実施例 1 2	例示化合物 (1-2)	1. 4	A	6
実施例 1 3	例示化合物 (1-3)	1. 4	A	7
実施例 1 4	例示化合物 (1-4)	1. 4	A	6
実施例 1 5	例示化合物 (1-5)	1. 4	A	6
実施例 1 6	例示化合物 (1-6)	1. 4	A	6
比較例 5	比較化合物 C	1. 1	B	1 2

10

【0135】

また、滲み評価において、「題」の代わりに「VIII」の文字を印字して上記と同様に評価したところ、同様の結果が得られた。

【0136】

別途、布帛を、ナイロン 6 ジャージから、絹製布帛、羊毛製布帛、及びナイロン 6 6 ジャージに変更して、同様に捺染したところ、水洗後も色落ちすることなく、高濃度のマゼンタ色に染まった染色物が得られ、耐光性、湿潤堅牢性も良好であった。

【0137】

20

〔インクジェット捺染評価〕

インクジェット捺染においては、特開 2013-209786 号公報記載の方法に準じて行った。

< 前処理工程 >

布帛としてナイロン 6 ジャージを用いた。以下に示す成分を混合して前処理剤 A を調製した。得られた前処理剤 A を用い、布帛を絞り率 90% としてパッティングして、自然乾燥させ、処理済み布帛を得た。

(前処理剤 A)

- ・糊剤：グアーガム〔日晶株式会社製、MEYPRO GUM NP〕
2 g
- ・ヒドロトロピー剤：尿素〔和光純薬社製〕
5 g
- ・pH 調整剤：硫酸アンモニウム〔和光純薬社製〕
4 g
- ・水
89 g

30

< 印捺工程 >

次いで、下記組成からなるインク組成物を、30～40℃で加熱しながら 1 時間攪拌した。得られた液を平均孔径 0.5 μm のマイクロフィルターで減圧濾過しインクジェット捺染用インク液を調製した。

- ・表 4 及び表 5 に示す染料
5 質量%
- ・グリセリン〔和光純薬社製〕(水性有機溶媒)
10 質量%
- ・ジエチレングリコール〔和光純薬社製〕(水性有機溶媒)
10 質量%
- ・オルフィン E1010〔日信化学社製〕(アセチレングリコール系界面活性剤)
1 質量%
- ・水
74 質量%

40

【0138】

インクジェットプリンター (ディマティックス社製、DMP-2381) に、得られた各インクジェット捺染用インク液をセットした上、得られた前処理済み布帛にベタ画像を印捺した。

なお、実施例 25～32 で用いた各インクジェット捺染用インク液中に含まれる、カチオン性の発色団部分のカチオンを除くすべてのカチオンに対するリチウムイオンの割合は 100 モル% であった。

50

< 後処理工程 >

印捺した布帛を乾燥した後、スチーム工程にて飽和蒸気中、100 で、20分間スチームをかけ、染料を布帛の繊維に固着させた。その後、布帛を冷水で1分、60 の温水で1分洗った後、自然乾燥した。

【0139】

〔評価方法〕

【0140】

1. 発色濃度（OD値）の評価

印捺したベタ画像に対し、上記浸染評価における発色濃度（OD値）の評価と同様にして評価した。

【0141】

2. しみ評価

しみ評価においては、処理済み布帛にベタ画像を印捺する代わりに、フォント10、ゴシック体で「あ」と「題」の文字を印字した捺染サンプルについて、目視により下記基準で評価した。許容範囲はA又はBである。作成した捺染サンプルの画像の輪郭部分を目視にて観察し、しみを判定した。

A：しみが視認できず、「あ」「題」ともに文字が明確に読める

B：しみが若干視認され、「題」の字の方が読みにくい

C：しみが視認され、「あ」「題」の字ともに読みにくい

【0142】

3. 耐光性評価

印捺したベタ画像に対し、上記浸染評価における耐光性評価と同様にして評価した。

【0143】

【表4】

	染料	OD	しみ	耐光性 ΔE_{ab}
実施例17	例示化合物(1-1)	1.4	B	7
実施例18	例示化合物(1-2)	1.4	B	6
実施例19	例示化合物(1-3)	1.4	A	6
実施例20	例示化合物(1-4)	1.4	A	6
実施例21	例示化合物(1-5)	1.4	A	6
実施例22	例示化合物(1-6)	1.4	A	6
実施例23	例示化合物(1-7)	1.4	A	7
実施例24	例示化合物(1-8)	1.4	B	6
比較例6	比較化合物C	1.1	C	12
比較例7	比較化合物D	1.2	C	14

【0144】

10

20

30

【表 5】

	染料	OD	滲み	耐光性 △E a b
実施例 2 5	例示化合物 (1-1 L i)	1. 4	B	7
実施例 2 6	例示化合物 (1-2 L i)	1. 4	B	6
実施例 2 7	例示化合物 (1-3 L i)	1. 4	A	6
実施例 2 8	例示化合物 (1-4 L i)	1. 4	A	6
実施例 2 9	例示化合物 (1-5 L i)	1. 4	A	6
実施例 3 0	例示化合物 (1-6 L i)	1. 4	A	6
実施例 3 1	例示化合物 (1-7 L i)	1. 4	A	7
実施例 3 2	例示化合物 (1-8 L i)	1. 4	B	6

10

【0145】

また、滲み評価において、「あ」の代わりに「III」、「題」の代わりに「VIII」の文字をそれぞれ印字して上記と同様に評価したところ、同様の結果が得られた。

【0146】

例示化合物 (1-1-1) ~ 例示化合物 (1-1-7) に関しても、例示化合物 (1-1 L i) と同等の発色濃度 (OD 値)、滲み、耐光性 (E a b) であった。

例示化合物 (1-2-1) ~ 例示化合物 (1-2-7) に関しても、例示化合物 (1-2 L i) と同等の発色濃度 (OD 値)、滲み、耐光性 (E a b) であった。

20

例示化合物 (1-3-1) ~ 例示化合物 (1-3-7) に関しても、例示化合物 (1-3 L i) と同等の発色濃度 (OD 値)、滲み、耐光性 (E a b) であった。

例示化合物 (1-4-1) ~ 例示化合物 (1-4-7) に関しても、例示化合物 (1-4 L i) と同等の発色濃度 (OD 値)、滲み、耐光性 (E a b) であった。

例示化合物 (1-5-1) ~ 例示化合物 (1-5-7) に関しても、例示化合物 (1-5 L i) と同等の発色濃度 (OD 値)、滲み、耐光性 (E a b) であった。

例示化合物 (1-6-1) ~ 例示化合物 (1-6-7) に関しても、例示化合物 (1-6 L i) と同等の発色濃度 (OD 値)、滲み、耐光性 (E a b) であった。

例示化合物 (1-7-1) ~ 例示化合物 (1-7-7) に関しても、例示化合物 (1-7 L i) と同等の発色濃度 (OD 値)、滲み、耐光性 (E a b) であった。

30

例示化合物 (1-8-1) ~ 例示化合物 (1-8-7) に関しても、例示化合物 (1-8 L i) と同等の発色濃度 (OD 値)、滲み、耐光性 (E a b) であった。

【0147】

なお、実施例 1 7 ~ 3 2 及び比較例 6 ~ 7 で使用したインクをナイロンではなく、普通紙に印字した場合には、いずれも滲むことはなかった。

【0148】

別途、布帛を、ナイロン 6 ジャージから、絹製布帛、羊毛製布帛、及びナイロン 6 6 ジャージに変更して、同様に特開 2 0 1 3 - 2 0 9 7 8 6 記載の方法に準じて、それぞれの布帛にインクジェット捺染を施したところ、水洗後も色落ちすることなく、高濃度のマゼンタ色に染まった染色物が得られ、耐光性、湿潤堅牢性も良好であった。

40

【0149】

〔インク貯蔵安定性評価〕

<インク 1 及びインク 2 の調製>

下記組成からなるインク組成物を、30 ~ 40 で加熱しながら 1 時間攪拌した。得られた液を平均孔径 0.5 μm のマイクロフィルターで減圧濾過しインクジェット捺染用インク液 (インク 1 及びインク 2) を調製した。

<インク 1>

・表 6 に示す染料又は染料混合物

10 質量%

・水

90 質量%

50

< インク 2 >

- ・表 6 に示す染料又は染料混合物 5 質量%
- ・グリセリン〔和光純薬社製〕（水性有機溶媒） 10 質量%
- ・ジエチレングリコール〔和光純薬社製〕（水性有機溶媒） 10 質量%
- ・オルフィン E 1 0 1 0〔日信化学社製〕（アセチレングリコール系界面活性剤） 1 質量%
- ・水 7 4 質量%

【 0 1 5 0 】

上記で作成したインク 1 及びインク 2 を - 2 0 で 1 週間保存した後に、インク 1 及びインク 2 に関して析出物の観察及び粘度の測定、及びインク 2 に関してはインクジェットプリンター（ディマティックス社製、DMP - 2 3 8 1）に、インク 2 をセットした上、普通紙にベタ画像を印画した。析出物が少なく、粘度の上昇が少なく、印画物のカスレが少ないものがインク貯蔵安定性が良い。

10

【 0 1 5 1 】

〔評価方法〕

【 0 1 5 2 】

1 . 析出物

- A : 析出物が観測されなかった
- B : 析出物が観測された

【 0 1 5 3 】

20

2 . インクの粘度

- A : 保存後の粘度上昇が、保存前の粘度の 1 0 % 未満である。
- B : 保存後の粘度上昇が、保存前の粘度の 1 0 % 以上、2 5 % 未満である。
- C : 保存後の粘度上昇が、保存前の粘度の 2 5 % 以上である。

【 0 1 5 4 】

3 . 印画物のカスレ

- A : 印画像にカスレがない。
- B : 印画像にカスレが観測される。
- C : 印画できない。

【 0 1 5 5 】

30

【表 6】

	染料又は染料混合物	インク1		インク2		
		析出物	粘度	析出物	粘度	印画物のカスレ
実施例101	例示化合物(1-1Li)	A	A	A	A	A
実施例102	例示化合物(1-1-7)	A	A	A	B	A
実施例103	例示化合物(1-2Li)	A	A	A	A	A
実施例104	例示化合物(1-3Li)	A	A	A	A	A
実施例105	例示化合物(1-3-7)	A	A	A	B	A
実施例106	例示化合物(1-4Li)	A	A	A	A	A
実施例107	例示化合物(1-5Li)	A	A	A	A	A
実施例108	例示化合物(1-5-7)	A	A	A	B	A
実施例109	例示化合物(1-6Li)	A	A	A	A	A
実施例110	例示化合物(1-7Li)	A	A	A	A	A
実施例111	例示化合物(1-7-7)	A	A	A	B	A
実施例112	例示化合物(1-8Li)	A	A	A	A	A
実施例113	比較化合物C/ 例示化合物(1-1Li) (質量比 1/1)	A	A	A	B	A
比較例8	比較化合物C	B	C	B	C	C

10

20

【0156】

例示化合物(1-1-1)～例示化合物(1-1-6)は例示化合物(1-1Li)と同等の結果であった。

例示化合物(1-2-1)～例示化合物(1-2-7)は例示化合物(1-2Li)と同等の結果であった。

例示化合物(1-3-1)～例示化合物(1-3-6)は例示化合物(1-3Li)と同等の結果であった。

30

例示化合物(1-4-1)～例示化合物(1-4-7)は例示化合物(1-4Li)と同等の結果であった。

例示化合物(1-5-1)～例示化合物(1-5-6)は例示化合物(1-5Li)と同等の結果であった。

例示化合物(1-6-1)～例示化合物(1-6-7)は例示化合物(1-6Li)と同等の結果であった。

例示化合物(1-7-1)～例示化合物(1-7-6)は例示化合物(1-7Li)と同等の結果であった。

例示化合物(1-8-1)～例示化合物(1-8-7)は例示化合物(1-8Li)と同等の結果であった。

40

【産業上の利用可能性】

【0157】

本発明によれば、色相に優れ、発色濃度が高く、滲みが少なく、かつ耐光性に優れた染色又は捺染用着色組成物を提供することができる。また、上記染色又は捺染用着色組成物を含有するインクジェット捺染用インク、布帛を捺染する方法、及び染色又は捺染された布帛を提供することができる。

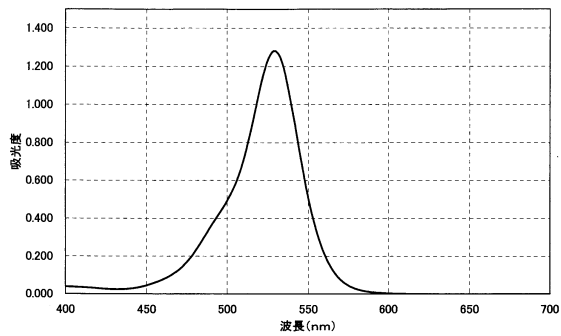
【0158】

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

50

本出願は、２０１４年１１月２５日出願の日本特許出願（特願２０１４－２３７９６１）及び２０１５年８月３１日出願の日本特許出願（特願２０１５－１７１４３９）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
D 0 6 P	3/24	(2006.01)	D 0 6 P	3/24	C
C 0 9 D	11/328	(2014.01)	C 0 9 D	11/328	
B 4 1 M	5/00	(2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 2 0
			B 4 1 M	5/00	1 1 4
			B 4 1 M	5/00	1 3 2
			B 4 1 M	5/00	1 0 0

- (72)発明者 飯泉 隆史
 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
- (72)発明者 袴田 旺弘
 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 桜田 政美

- (56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 1 3 3 3 9 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 1 3 3 3 9 5 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 1 3 3 3 9 6 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 1 3 3 3 9 7 (J P , A)
 特開昭 6 0 - 0 6 7 5 7 5 (J P , A)
 英国特許出願公開第 0 0 7 4 9 3 0 8 (G B , A)
 特開 2 0 0 1 - 1 3 1 8 8 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 0 6 2 1 4 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 2 3 9 1 5 2 (J P , A)
 英国特許出願公開第 0 2 1 3 4 1 2 9 (G B , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 B 1 1 / 2 8
 B 4 1 M 5 / 0 0
 C 0 9 B 6 7 / 2 4
 C 0 9 D 1 1 / 3 2 8
 D 0 6 P 3 / 1 4
 D 0 6 P 3 / 1 6
 D 0 6 P 3 / 2 4
 D 0 6 P 5 / 3 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)