



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115315492 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 02

(21) 申请号 202180023938.3
 (22) 申请日 2021.03.19
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 115315492 A
 (43) 申请公布日 2022.11.08
 (30) 优先权数据
 2020-054527 2020.03.25 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2022.09.23
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2021/011436 2021.03.19
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02021/193447 JA 2021.09.30

(72) 发明人 成瀬麻子 熊泽知志 荒川祐树
 (74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务
 所(普通合伙) 11277
 专利代理师 刘新宇 李茂家
 (51) Int.Cl.
C09D 11/38 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 105934484 A, 2016.09.07
 CN 108368367 A, 2018.08.03
 CN 108603059 A, 2018.09.28
 JP 2003012972 A, 2003.01.15
 US 2017107388 A1, 2017.04.20
 审查员 刘富良

(73) 专利权人 株式会社则武
 地址 日本爱知县

权利要求书1页 说明书17页 附图2页

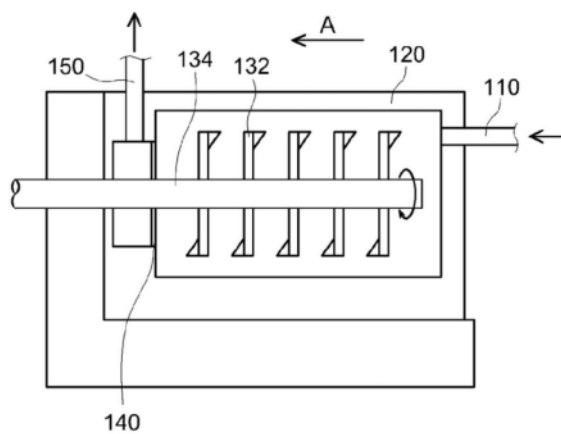
(54) 发明名称

喷墨墨

(57) 摘要

根据本发明,提供能够在玻璃基材的表面形成具有高隐蔽性的美丽图像的玻璃基材用喷墨墨。此处公开的喷墨墨含有:无机固体成分,其包含呈现出黑色以外的显色的无机颜料和玻璃料;具有光固化性的单体成分;和光聚合引发剂。而且,所述喷墨墨中,将墨的总体积设为100体积%时的无机固体成分的体积比为35体积%以下,将无机固体成分的总体积设为100体积%时的无机颜料的体积比为15体积%以上且不足90体积%,并且,无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比为11倍以下。由此,能够以高水平发挥印刷时的排出性、印刷后的光固化性、烧成后的图像的隐蔽性、和对玻璃基材的固着性,能够精密地在玻璃基材上描绘美丽的图像。

100



1. 一种玻璃基材用喷墨墨,其用于在透明的玻璃基材上描绘图像,所述玻璃基材用喷墨墨含有:
无机固体成分,其包含呈现出黑色以外的显色的无机颜料和玻璃料;
具有光固化性的单体成分;和
光聚合引发剂,
将所述玻璃基材用喷墨墨的总体积设为100体积%时的所述无机固体成分的体积比为10体积%以上且35体积%以下,
将所述无机固体成分的总体积设为100体积%时的所述无机颜料的体积比为15体积%以上且不足90体积%,并且
所述无机颜料相对于所述光聚合引发剂的体积比为0.3倍以上且11倍以下。
2. 根据权利要求1所述的玻璃基材用喷墨墨,其中,所述无机颜料为呈现出青色、品红色、黄色中的任一种显色的无机颜料。
3. 根据权利要求1或2所述的玻璃基材用喷墨墨,其中,将所述玻璃基材用喷墨墨的总体积设为100体积%时的所述无机固体成分的体积比为15体积%以上且30体积%以下。
4. 根据权利要求1或2所述的玻璃基材用喷墨墨,其中,将所述无机固体成分的总体积设为100体积%时的所述无机颜料的体积比为25体积%以上且85体积%以下。
5. 根据权利要求1或2所述的玻璃基材用喷墨墨,其中,所述无机颜料相对于所述光聚合引发剂的体积比为10.7倍以下。
6. 根据权利要求1或2所述的玻璃基材用喷墨墨,其中,所述单体成分至少含有:在分子内包含1个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的单官能丙烯酸酯单体、在含氮化合物的氮(N)原子上键合有1个乙烯基的单官能N-乙烯基化合物单体、及在分子内包含至少2个乙烯基醚基的多官能乙烯基醚单体。
7. 根据权利要求6所述的玻璃基材用喷墨墨,其中,将所述玻璃基材用喷墨墨的总体积设为100体积%时的所述单体成分的体积比率为50体积%以上且75体积%以下。
8. 一种玻璃制品的制造方法,其为具有装饰部的玻璃制品的制造方法,
所述制造方法包括:
将权利要求1或2所述的玻璃基材用喷墨墨喷墨印刷于玻璃基材的表面的工序;
对所述玻璃基材的表面照射紫外线,使附着于所述玻璃基材的表面的所述玻璃基材用喷墨墨固化的工序;和
以在450°C~1200°C的范围内设定最高烧成温度的条件对所述玻璃基材进行烧成的工序。
9. 一种玻璃基材用转印纸的制造方法,其用于伴随烧成的玻璃基材,
所述制造方法包括:
将权利要求1或2所述的玻璃基材用喷墨墨喷墨印刷于衬纸的表面的工序;和
对所述衬纸的表面照射紫外线,使附着于所述衬纸的表面的所述玻璃基材用喷墨墨固化的工序。

喷墨墨

技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨墨。具体而言,涉及用于在透明的玻璃基材上描绘图像的玻璃基材用喷墨墨。本申请主张基于2020年3月25日申请的日本专利申请2020-054527号的优先权,其申请的全部内容作为参照被并入本说明书中。

背景技术

[0002] 作为将图案、文字等期望的图像描绘于印刷对象的印刷方法之一,以往以来使用喷墨印刷。喷墨印刷由于能够用简单且廉价的装置描绘高的精度的图像而被用于各种领域。近年来,正在研究在玻璃基材、陶瓷基材(例如,陶磁器、瓷砖)、金属基材等无机基材上描绘图像时使用喷墨印刷。具体而言,在无机基材的领域中描绘图案、文字等图像时,以往以来实施手写、有版印刷等。但是,由于不需要手写这样熟练的工匠的技术、并且与有版印刷不同、能够按照要求提前进行印刷,因此从生产率提高的观点出发,喷墨印刷受到关注。

[0003] 但是,难以将以纸、布等为对象的其他领域中的喷墨印刷的技术直接转用于无机基材的领域,该无机基材的领域中的喷墨印刷仍留有很多改良的余地。例如,在使用无机基材的制品(无机制品)中,有时对描绘有图像的无机基材进行450℃以上(例如450℃~1200℃)的烧成处理。此时,若使用纸、布等中使用的喷墨墨,则有在烧成处理中颜料将会变色(或脱色)的担心。因此,要求伴随烧成的无机基材中使用的喷墨墨(无机基材用喷墨墨)为考虑了烧成的组成。作为所述无机基材用喷墨墨的一例,可举出专利文献1~3中记载的墨。另外,与纸、布等不同,无机基材不会吸收墨。因此,无机基材喷墨墨通常使用包含光固化性成分(光固化性单体等)的光固化性墨。

[0004] 此外,上述的无机基材中,对于玻璃基材、陶瓷基材和金属基材,要求的墨的性能(固着性等)不同。因此,近年的无机基材用喷墨墨的领域中,正在研究根据印刷对象更细致地改变墨组成。例如,专利文献4中公开了将玻璃基材作为印刷对象的喷墨墨(玻璃基材用喷墨墨)。对于所述专利文献4中记载的墨,推定通过交联剂及有机硅树脂具有硅氧烷键而与玻璃基板的密合性特别优异。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2007/20779号

[0008] 专利文献2:日本专利申请公开第2017-75251号

[0009] 专利文献3:日本专利申请公开第2009-154419号

[0010] 专利文献4:日本专利申请公开第2016-069390号

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而,在上述的现有技术中,正在研究对玻璃基材的密合性,但关于使用该墨形成的图像的美观并未进行充分研究。具体而言,对于透明的玻璃基材,描绘于其表面的图像的

透过性高(隐蔽性低)时,则可透视到该图像的相反侧,因此根据图像的种类,有美观显著受损的担心。

[0013] 本发明是鉴于所述点而作出的,其主要目的在于,提供一种能够通过喷墨印刷在玻璃基材的表面形成具有高隐蔽性的美丽图像的玻璃基材用喷墨墨。另外,作为另一方面,本发明提供一种使用该玻璃基材用喷墨墨的玻璃制品的制造方法。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 考虑到上述的问题,为了形成具有高隐蔽性的图像,需要增加墨中的无机颜料的含量。但是,增加了无机颜料量的墨会产生各种新的问题,因此无法容易地使用。

[0016] 第1,增加了无机颜料量的墨的粘度大幅上升从而喷墨印刷变得困难,因此无法描绘精密的图像。对此,本发明人等认为,喷墨墨的粘度受到包含无机颜料和玻璃料的无机固体成分的总量的影响,因此如果对应无机颜料的增加量而减少玻璃料的量从而将无机固体成分的总量抑制为一定以下,则能够将墨粘度维持为低的状态。另一方面,玻璃料是使无机颜料固着于基材表面的成分,因此若过度降低其含量,则有烧成后的图像变得不固着于玻璃基材表面的担心。考虑到这些点,本发明人等认为,调节“无机固体成分相对于墨总量的含量比”和“无机颜料相对于无机固体成分总量的含量比”,以高水平协调印刷时的排出性、烧成后的图像的隐蔽性和对玻璃基材的固着性。需要说明的是,直接影响墨粘度的不是无机固体成分的“重量”,而是“体积”。因此,此处公开的技术中,以体积比规定了无机固体成分和玻璃料各自的含量。

[0017] 第2,增加了无机颜料量的墨在印刷于玻璃基材表面后难以固化,产生洇渗,因此也有无法形成清晰的图像的问题。对于该墨洇渗所引起的清晰性的降低发生的原因,本发明人等认为,若因无机颜料的增量而导致透光性降低(隐蔽性提高),则不会将充分的光量供给至墨内部的光固化成分,墨在印刷后不会立即固化。基于所述见解,本发明人等为了使墨以少量的光量进行光固化而研究了无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比的适当的范围,结果发现,通过调节至规定的范围的体积比,由墨的固化不良所引起的洇渗得以消除,形成清晰的图像。

[0018] 此处公开的喷墨墨是基于上述的见解而作出的。该喷墨墨为用于在透明的玻璃基材上描绘图像的玻璃基材用喷墨墨。所述喷墨墨含有:无机固体成分,其包含呈现出黑色以外的显色的无机颜料和玻璃料;具有光固化性的单体成分;和光聚合引发剂。而且,此处公开的喷墨墨中,将该玻璃基材用喷墨墨的总体积设为100体积%时的无机固体成分的体积比为35体积%以下,将无机固体成分的总体积设为100体积%时的无机颜料的体积比为15体积%以上且不足90体积%,并且,无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比为11倍以下。

[0019] 如上所述,此处公开的喷墨墨中,“无机固体成分相对于墨总量的体积比”、“无机颜料相对于无机固体成分的总量的体积比”、和“无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比”被调节在规定的范围内。由此,能够以高水平发挥印刷时的排出性、印刷后的光固化性、烧成后的图像的隐蔽性、和对玻璃基材的固着性。需要说明的是,由于黑色的无机颜料比其他颜色的无机颜料透光性低,因此在黑色的墨中,所需的光聚合引发剂的含量与其他颜色的墨不同。因此,此处公开的喷墨墨将使用呈现出黑色以外的显色的无机颜料的墨作为对象。

[0020] 此处公开的喷墨墨的优选的一个方式中,无机颜料为呈现出青色、品红色、黄色中的任一种显色的无机颜料。作为上述的呈现出黑色以外的显色的无机颜料的一例,可举出

上述的减法混色的三原色。

[0021] 此处公开的喷墨墨的优选的一个方式中,将玻璃基材用喷墨墨的总体积设为100体积%时的无机固体成分的体积比为15体积%以上且30体积%以下。由此,能够以更高水平发挥印刷时的排出性、烧成后的图像的隐蔽性、和对玻璃基材的固着性。

[0022] 此处公开的喷墨墨的优选的一个方式中,将无机固体成分的总体积设为100体积%时的无机颜料的体积比为25体积%以上且85体积%以下。由此,能够以更高水平发挥烧成后的隐蔽性和对玻璃基材的固着性。

[0023] 此处公开的喷墨墨的优选的一个方式中,无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比为10.7倍以下。由此,能够以更高水平发挥烧成后的隐蔽性和印刷后的光固化性。

[0024] 此处公开的喷墨墨的优选的一个方式中,单体成分至少含有:在分子内包含1个丙烯酸基或甲基丙烯酸基的单官能丙烯酸酯单体、在含氮化合物的氮(N)原子上键合有1个乙烯基的单官能N-乙烯基化合物单体、和在分子内包含至少2个乙烯基醚基的多官能乙烯基醚单体。通过使用含有所述3种单体的光固化性单体成分,能够适当地固着于印刷对象的表面、并且能够描绘固着后的柔软性优异的图像。

[0025] 另外,在包含上述3种单体的方式中,将玻璃基材用喷墨墨的总体积设为100体积%时的单体成分的体积比率优选为50体积%以上且75体积%以下。由此,能够以更高水平兼顾对印刷对象的表面的固着性和固着后的柔软性,并且能够在烧成后形成光泽和显色性优异的图像。

[0026] 另外,作为本发明的另一方面,提供一种具有装饰部的玻璃制品的制造方法。所述玻璃制品的制造方法包括:将此处公开的喷墨墨喷墨印刷于玻璃基材的表面的工序;对玻璃基材的表面照射紫外线,使附着于玻璃基材的表面的玻璃基材用喷墨墨固化的工序;和在450℃~1200℃的范围内设定最高烧成温度的条件对玻璃基材进行烧成的工序。

[0027] 此处公开的玻璃制品的制造方法中,使用上述的喷墨墨。由此,能够以优异的排出性实施喷墨印刷,因此能够将精密的图像印刷于玻璃基材的表面。进而,所述墨具有优异的光固化性,因此可防止发生印刷后的涂膜的附着、图像的洇渗从而能够形成清晰的图像。进而,烧成后的图像(装饰部)以高水平兼顾了隐蔽性和固着性,因此能够长期维持优异的美观。即,利用此处公开的制造方法,能够容易地制造具有美丽的图像的玻璃制品。

[0028] 另外,利用本发明,还提供用于玻璃基材的玻璃基材用转印纸(以下,也简称为“转印纸”)的制造方法。所述转印纸的制造方法包括:将上述的喷墨墨喷墨印刷于衬纸的表面的工序;和对衬纸的表面照射紫外线,使附着于衬纸的表面的玻璃基材用喷墨墨固化的工序。

附图说明

[0029] 图1为示意性地示出喷墨墨的制造中使用的搅拌粉碎机的截面图。

[0030] 图2为示意性地示出喷墨装置的一例的整体图。

[0031] 图3为示意性地示出图2中的喷墨装置的喷墨头的截面图。

具体实施方式

[0032] 以下,对本发明的适宜的实施方式进行说明。需要说明的是,本说明书中特别提及

的事项以外的、本发明的实施所需的事项可以作为基于该领域中的现有技术的本领域技术人员的设计事项来把握。本发明可以基于本说明书中公开的内容和该领域的技术常识来实施。

[0033] 1. 喷墨墨

[0034] 此处公开的喷墨墨为用于在透明的玻璃基材上描绘图像的玻璃基材用喷墨墨。所述喷墨墨至少包含：无机固体成分、具有光固化性的单体成分（光固化性单体成分）和光聚合引发剂。以下，对各成分进行说明。

[0035] (1) 无机固体成分

[0036] 无机固体成分为构成烧成后的图像（装饰部）的母材的成分，包含无机颜料和玻璃料。

[0037] (a) 无机颜料

[0038] 无机颜料是为了在烧成后的基材表面使期望的颜色显色而添加的。无机颜料例如可以包含金属化合物。所述无机颜料的耐热性优异。因此，对附着有墨的玻璃基材进行450℃以上（例如450℃～1200℃）的烧成处理时，能够防止颜料变色（或脱色）。作为所述无机颜料的具体例，可举出包含由Cu、Mn、Zr、Ti、Pr、Cr、Sb、Ni、Co、Al、Cd组成的组中的至少一种以上的金属元素的复合金属氧化物。这些之中，从耐热性的观点出发，可以优选使用主要包含Zr的Zr系复合金属氧化物（例如， $ZrSiO_4$ ）。

[0039] 此处公开的技术将使用呈现出黑色以外的显色的无机颜料的墨作为对象。这是因为，黑色的无机颜料比其他颜色的无机颜料透光性低，因此形成具有高隐蔽性的图像所需的含量与其他颜色的无机颜料不同。需要说明的是，此处公开的喷墨墨中使用的无机颜料的颜色只要是黑色以外，就没有特别限定，可以没有特别限制地选择期望的颜色。例如，在通常的喷墨印刷中，作为黑色以外的墨，使用青色、黄色、品红色的减法混色的三原色的墨。使用上述的Zr系复合金属氧化物作为无机颜料的情况下，通过在该Zr系复合金属氧化物中掺杂规定的金属元素，能够得到上述的3色的无机颜料。例如，可举出作为青色的Zr系复合金属氧化物的 $ZrSiO_4$ -V（钒）、作为黄色的Zr系复合金属氧化物的 $ZrSiO_4$ -Pr（镨）、作为品红色的Zr系复合金属氧化物的 $ZrSiO_4$ -Fe。另外，作为上述三原色以外的无机颜料的一例，可举出白色（white）的无机颜料。所述白色的无机颜料优选使用例如 TiO_2 、 ZrO_2 、ZnO、 $ZrSiO_4$ 等。

[0040] 无机颜料典型而言可以为颗粒状。所述颗粒状的无机颜料的粒径优选考虑后述的喷墨装置的排出口的直径而适宜调整。若无机颜料的粒径过大，则有无机颜料堵塞排出口从而墨的排出性降低的担心。通常的喷墨装置的排出口的直径为15 μ m～60 μ m（例如25 μ m）左右，因此优选以相当于从小粒径侧起累积100个数%的 D_{100} 粒径（最大粒径）为5 μ m以下（优选1 μ m以下）的方式将无机颜料微粒化。需要说明的是，上述 D_{100} 粒径可采用基于利用动态光散射法的粒度分布测定而测得的值。

[0041] 无机颜料也可以为混合分散于后述的玻璃料中的无机颗粒。所述无机颗粒例如可以为纳米金属颗粒。作为纳米金属颗粒，例如，可举出纳米金颗粒、纳米银颗粒、纳米铜颗粒、纳米铂颗粒、纳米钛颗粒、纳米钯颗粒等。纳米金属颗粒由于表面等离子共振（SPR：surface plasmon resonance），在紫外～可见区域分别具有固有的光学特征（例如强的光吸收带）。例如纳米金（Au）颗粒吸收530nm附近的波长的光（绿色～水色光）从而呈现被称为

“栗色 (maroon)” 的略带蓝色的红色 (红紫色) 的显色。因此, 例如制备红色、紫色的墨的情况下, 作为纳米金属颗粒, 可以适当地使用纳米金颗粒。另外, 例如纳米银 (Ag) 颗粒吸收 420nm 附近的波长的光 (蓝色光) 从而呈现出黄色的显色。因此, 例如制备橙色、黄色的墨的情况下, 作为纳米金属颗粒, 可以适当地使用纳米银颗粒。适宜的一个方式中, 纳米金属颗粒的 D_{50} 粒径为 5nm 以上, 典型而言为 10nm 以上, 例如为 15nm 以上。适宜的另一方式中, 纳米金属颗粒的 D_{50} 粒径大致为 80nm 以下, 典型而言为 50nm 以下, 例如为 30nm 以下。通过将 D_{50} 粒径设为上述范围, 从而纳米金属颗粒的特定波长的吸光度增大从而能够以少量的添加实现良好的显色。另外, 能够描绘颜色不均少的致密的图像。

[0042] (b) 玻璃料

[0043] 玻璃料在对附着有墨的玻璃基材进行烧成时熔解、并伴随其后的冷却而固化, 由此使无机颜料固着于基材表面。另外, 此处公开的喷墨墨的玻璃料优选含有在冷却后涂布无机颜料、显现美丽光泽的玻璃材料。

[0044] 作为可具有这样的性状的玻璃材料, 例如, 可举出 SiO_2 - B_2O_3 系玻璃、 SiO_2 -R0 (R0 表示第 2 族元素的氧化物、例如 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 。以下相同。) 系玻璃、 SiO_2 -R0- R_2O (R_2O 表示碱金属元素的氧化物、例如 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 Fr_2O 。特别是 Li_2O 。以下相同。) 系玻璃、 SiO_2 - B_2O_3 - R_2O 系玻璃、 SiO_2 -R0-ZnO 系玻璃、 SiO_2 -R0- ZrO_2 系玻璃、 SiO_2 -R0- Al_2O_3 系玻璃、 SiO_2 -R0- Bi_2O_3 系玻璃、 SiO_2 - R_2O 系玻璃、 SiO_2 -ZnO 系玻璃、 SiO_2 - ZrO_2 系玻璃、 SiO_2 - Al_2O_3 系玻璃、R0- R_2O 系玻璃、R0-ZnO 系玻璃等。需要说明的是, 玻璃材料除了包含上述呼称中所出现的主要的构成成分以外, 还可以包含 1 种或 2 种以上的成分。另外, 玻璃料除了包含通常的非晶质玻璃以外, 还可以包含含有晶体的结晶化玻璃。

[0045] 适宜的一个方式中, 将玻璃材料整体设为 100mol% 时, SiO_2 占据一半 (50mol%) 以上。 SiO_2 的比例大致可以为 80mol% 以下。另外, 从提高玻璃料的熔融性的观点出发, 可以添加 R0、 R_2O 、 B_2O_3 等成分。适宜的一个方式中, 将玻璃材料整体设为 100mol% 时, R0 占 0 ~ 35mol%。适宜的另一方式中, 将玻璃材料整体设为 100mol% 时, R_2O 占 0 ~ 10mol%。适宜的另一方式中, 将玻璃材料整体设为 100mol% 时, B_2O_3 占 0 ~ 30mol%。

[0046] 另外, 适宜的一个方式中, 玻璃材料由 4 成分以上的 (例如 5 成分以上的) 多成分体系构成。由此, 烧成后的图像的物理稳定性提高。例如, 可以以例如 1mol% 以上的比例添加 Al_2O_3 、ZnO、CaO、 ZrO_2 等成分。由此, 能够提高装饰部的化学耐久性、耐磨耗性。适宜的一个方式中, 将玻璃材料整体设为 100mol% 时, Al_2O_3 占 0 ~ 10mol%。适宜的一个方式中, 将玻璃材料整体设为 100mol% 时, ZrO_2 占 0 ~ 10mol%。

[0047] 作为此处公开的玻璃料的适宜的一例, 可举出包含将玻璃材料整体设为 100mol% 时以氧化物换算的摩尔比计由以下的组成构成的硼硅酸玻璃的玻璃料。

[0048] SiO_2 40 ~ 70mol% (例如 50 ~ 60mol%);

[0049] B_2O_3 10 ~ 40mol% (例如 20 ~ 30mol%);

[0050] R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 中的至少 1 者) 3 ~ 20mol% (例如 5 ~ 10mol%);

[0051] Al_2O_3 0 ~ 20mol% (例如 5 ~ 10mol%);

[0052] ZrO_2 0 ~ 10mol% (例如 3 ~ 6mol%);

[0053] SiO_2 在所述硼硅酸玻璃的玻璃基质整体中所占的比例例如为 40mol% 以上, 典型而言为 70mol% 以下, 例如也可以为 65mol% 以下。 B_2O_3 在玻璃基质整体中所占的比例典型而

言为10mol%以上,例如为15mol%以上,典型而言为40mol%以下,例如也可以为35mol%以下。 R_2O 在玻璃基质整体中所占的比例典型而言为3mol%以上,例如为6mol%以上,典型而言为20mol%以下,例如也可以为15mol%以下。优选的一个方式中,硼硅酸玻璃包含 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 作为 R_2O 。 Li_2O 在玻璃基质整体中所占的比例例如可以为3mol%以上且6mol%以下。 K_2O 在玻璃基质整体中所占的比例例如可以为0.5mol%以上且3mol%以下。 Na_2O 在玻璃基质整体中所占的比例例如可以为0.5mol%以上且3mol%以下。 Al_2O_3 在玻璃基质整体中所占的比例典型而言为3mol%以上,典型而言为20mol%以下,例如也可以为15mol%以下。 ZrO_2 在玻璃基质整体中所占的比例典型而言为1mol%以上,典型而言为10mol%以下,例如也可以为8mol%以下。

[0054] 另外,硼硅酸玻璃可以包含上述以外的附加的成分。作为所述附加的成分,例如,以氧化物的形态可举出 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Ag_2O 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CuO 、 Cu_2O 、 Nb_2O_5 、 P_2O_5 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Bi_2O_3 、 Pb_2O_3 等。对于附加的成分,将玻璃基质整体设为100mol%时,作为标准,可以以合计10mol%以下的比例包含。

[0055] 作为此处公开的玻璃料的其他例子,可举出包含将玻璃整体设为100mol%时90mol%以上以氧化物换算的摩尔比计由以下的组成构成的玻璃材料的玻璃料。

[0056] SiO_2 45~70mol% (例如50~60mol%);

[0057] SnO_2 0.1~6mol% (例如1~5mol%);

[0058] ZnO 1~15mol% (例如4~10mol%);

[0059] R_0 (BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 中的至少1者) 15~35mol% (例如20~30mol%);

[0060] R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 中的至少1者) 0~5mol% (例如1~5mol%);

[0061] B_2O_3 0~3mol% (例如0~1mol%)。

[0062] SiO_2 在所述组成的玻璃材料的玻璃基质整体中所占的比例例如为50mol%以上,典型而言为65mol%以下,例如也可以为60mol%以下。 SnO_2 在玻璃基质整体中所占的比例典型而言为0.5mol%以上,例如为1mol%以上,典型而言为5.5mol%以下,例如也可以为5mol%以下。 ZnO 在玻璃基质整体中所占的比例典型而言为2mol%以上,例如为4mol%以上,典型而言为12mol%以下,例如也可以为10mol%以下。 R_0 在玻璃基质整体中所占的比例典型而言为18mol%以上,例如为20mol%以上,典型而言为32mol%以下,例如也可以为30mol%以下。 R_2O 在玻璃基质整体中所占的比例大致为0.1mol%以上,例如为1mol%以上,例如也可以为3mol%以下。 B_2O_3 在玻璃基质整体中所占的比例典型而言为1mol%以下,例如也可以为0.1mol%以下。

[0063] 另外,上述玻璃料可以包含上述以外的附加的成分。作为所述附加的成分,例如,以氧化物的形态可举出 Ag_2O 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CuO 、 Cu_2O 、 Nb_2O_5 、 P_2O_5 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Bi_2O_3 等。对于附加的成分,将玻璃基质整体设为100mol%时,作为标准,可以以合计10mol%以下的比例包含。

[0064] 需要说明的是,玻璃料的线热膨胀系数(使用热机械分析装置在25℃~500℃的温度区域中测定的平均线膨胀系数。以下相同。)例如优选为 $10.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ 以下。由此,与烧成时的装饰对象(玻璃基材)的收缩率之差变小,装饰部不易产生剥离、龟裂等。另外,玻璃料的屈服点没有特别限定,例如可以为400℃~700℃。另外,玻璃料的玻璃化转变点(基于差示扫描量热分析的 T_g 值。以下相同。)没有特别限定,例如可以为400℃~700℃。

[0065] 另外,玻璃料典型而言包含颗粒状的玻璃材料。所述玻璃料的粒径会影响墨粘度,因此优选考虑从喷墨装置的排出性来适宜调整。具体而言,若在墨中包含粒径大的玻璃料,则有排出口的堵塞变得容易发生、排出性降低的担心。因此,优选控制玻璃料的粒径以使玻璃料的最大粒径(相当于自小粒径侧起累积100个数%的 D_{100} 粒径)为 $1\mu\text{m}$ 以下(优选 $0.85\mu\text{m}$ 以下)。

[0066] (2) 光固化性单体成分

[0067] 此处公开的喷墨墨为含有具有光固化性的单体成分的光固化型喷墨墨。本说明书中的“光固化性单体成分”典型而言为液态,是指包含至少一种在光(例如紫外线)照射时进行聚合(或交联)从而固化的树脂的单体(monomer)的材料。所述光固化性单体成分在不显著妨碍本发明效果的范围内可以没有特别限制地使用通常的光固化型墨中可使用的单体。

[0068] 作为光固化性单体成分的适宜例,可举出包含(a)单官能丙烯酸酯单体、(b)单官能N-乙烯基化合物单体和(c)多官能乙烯基醚单体的光固化性单体成分。包含上述(a)~(c)的单体的光固化性单体成分对印刷对象的固着性(光固化性)优异,因此可以适合于各种印刷对象。另外,包含上述(a)~(c)的单体的光固化性单体成分还具有光固化后的柔软性优异的优点,因此可以特别适合用于在使用时需要弯曲的印刷对象(例如,无机器材用转印纸)。

[0069] (a) 单官能丙烯酸酯单体

[0070] 单官能丙烯酸酯单体是在分子内包含1个丙烯酰基($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$)或甲基丙烯酰基($\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-$)的化合物。

[0071] 所述单官能丙烯酸酯单体的无机固体成分的分散性优异,能够抑制墨粘度的上升,因此能够有助于具有适当的排出性的墨的制备。另外,单官能丙烯酸酯单体在具有光固化性的单体中还具有光固化后的刚性比较低(柔软性高)这样的特性。

[0072] 需要说明的是,从进一步提高排出性和柔软性的观点出发,将光固化性单体成分的总体积设为100体积%时的单官能丙烯酸酯单体的体积比优选为40体积%以上、更优选为45体积%以上、进一步优选为50体积%以上、特别优选为55体积%以上,例如为60体积%以上。另一方面,单官能丙烯酸酯单体有光固化性比较低的倾向,因此从确保后述的光固化性优异的单体的含量的观点出发,优选为96体积%以下、更优选为90体积%以下、进一步优选为85体积%以下、特别优选为80体积%以下,例如为78体积%以下。

[0073] 作为单官能丙烯酸酯单体的具体例,例如,可举出丙烯酸苄酯、环状三羟甲基丙烷甲醛丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸环己酯、乙基卡必醇丙烯酸酯、(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)甲基丙烯酸酯、丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸正硬脂基酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸异肉豆蔻酯、丙烯酸异硬脂酯、丙烯酸2-乙基己酯、2-乙基己基-2-甘醇丙烯酸酯、丙烯酸4-羟基丁酯、甲氧基二乙二醇丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇丙烯酸酯、2-(2-乙氧

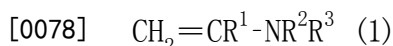
基乙氧基)乙基丙烯酸酯、2-乙基己基卡必醇丙烯酸酯、苯氧基乙氧基乙基丙烯酸酯等。上述的(甲基)丙烯酸酯化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。这些之中,丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、环状三羟甲基丙烷甲醛丙烯酸酯的光固化后的柔软性特别优异,因此能够适当地防止使转印纸弯曲时的裂纹的产生。

[0074] (b) 单官能N-乙烯基化合物单体

[0075] 单官能N-乙烯基化合物单体为在含氮化合物的氮(N)原子上键合有1个乙烯基的化合物。此处所说的“乙烯基”是指 $\text{CH}_2=\text{CR}^1$ - (此处, R^1 为氢原子或有机基团)。所述单官能N-乙烯基化合物单体由于拉伸性高,因此能够抑制描绘的图像产生裂纹。另外,单官能N-乙烯基化合物单体具有优异的光固化性,具有提高对印刷对象的表面的固着性的功能。

[0076] 需要说明的是,从进一步提高固着性的观点出发,将光固化性单体成分的总体积设为100体积%时的单官能N-乙烯基化合物单体的体积比优选为2体积%以上、更优选为3体积%以上、进一步优选为4体积%以上、特别优选为5体积%以上。另一方面,添加单官能N-乙烯基化合物单体时,有固化后的墨的柔软性降低的倾向。因此,将无机基材用转印纸等作为印刷对象的情况下,优选减少单官能N-乙烯基化合物单体的含量。从所述观点出发,单官能N-乙烯基化合物单体的体积比优选20体积%以下、更优选17体积%以下、进一步优选15体积%以下、特别优选13体积%以下,例如为10体积%以下。

[0077] 上述N-乙烯基化合物单体例如由下述通式(1)表示。



[0079] 上述通式(1)中, R^1 为氢原子、碳原子数1~4的烷基、苯基、苄基或卤素基。其中,优选氢原子、碳原子数1~4的烷基,特别优选氢原子。 R^2, R^3 可以为氢原子、选自可以具有取代基的烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷醇基、乙酰基($\text{CH}_3\text{CO}-$)及芳香族基团中的基团。需要说明的是, R^2, R^3 各自任选相同或不同。可以具有取代基的烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷醇基及乙酰基中的碳原子的总数可以为1~20。另外,上述可以具有取代基的烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷醇基及乙酰基可以为链状或环状,优选为链状。另外,芳香族基团为可以具有取代基的芳基。上述芳香族基团中的碳原子的总数为6~36。上述烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷醇基、乙酰基及芳香族基团可具有的取代基例如包含羟基、氟原子、氯原子等卤素原子。另外,上述通式(1)中, R^2 与 R^3 可以彼此键合而形成环状结构。

[0080] 作为上述单官能N-乙烯基化合物单体的一适宜例,可举出N-乙烯基-2-己内酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-3-吗啉酮、N-乙烯基哌啶、N-乙烯基吡咯烷、N-乙烯基氮丙啶、N-乙烯基氮杂环丁烷(azetidene)、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吗啉、N-乙烯基吡唑、N-乙烯基戊内酰胺、N-乙烯基呋唑、N-乙烯基苯二甲酰亚胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-甲基-N-乙烯基甲酰胺、N-甲基-N-乙烯基乙酰胺等。这些之中,N-乙烯基-2-己内酰胺在单官能N-乙烯基化合物单体中光固化性高、能够更适当地提高对印刷对象的表面的固着性。

[0081] (c) 多官能乙烯基醚单体

[0082] 多官能乙烯基醚单体为在分子内包含至少2个乙烯基醚基的化合物。此处所说的“乙烯基醚基”是指 $-\text{O}-\text{CH}=\text{CHR}^1$ (此处, R^1 为氢原子或有机基团)。所述包含至少2个乙烯基醚基的多官能乙烯基醚单体在UV照射时光固化速度快,并且光固化性优异,因此具有提高对

印刷对象的表面的固着性的功能。进而,多官能乙烯基醚单体在光固化性优异的单体中具有固化后的刚性低、柔软性优异的特性。

[0083] 需要说明的是,从兼顾对印刷对象的固着性和光固化后的柔软性的观点出发,将单体成分的总体积设为100体积%时的多官能乙烯基醚单体的体积比优选为2体积%以上、更优选为5体积%以上、进一步优选为7体积%以上、特别优选为10体积%以上,例如为15体积%以上。另一方面,若过度添加多官能乙烯基醚单体,则有单官能丙烯酸酯单体的添加量变少从而光固化后的柔软性低的倾向。因此,多官能乙烯基醚单体的体积比的上限优选为40体积%以下、更优选为35体积%以下、进一步优选为30体积%以下、特别优选为25体积%以下,例如为20体积%以下。

[0084] 作为上述多官能乙烯基醚单体的一适宜例,可举出乙二醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、四乙二醇二乙烯基醚、聚乙二醇二乙烯基醚、丙二醇二乙烯基醚、二丙二醇二乙烯基醚、三丙二醇二乙烯基醚、聚丙二醇二乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、新戊二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、壬二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚等。这些之中,二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚能够以高水平兼顾对基材表面的固着性和光固化后的柔软性,因此特别优选。

[0085] 需要说明的是,使用含有上述的(a)~(c)的单体的光固化性单体成分的情况下,将喷墨墨的总体积设为100体积%时的单体成分的体积比率优选设为50体积%以上、更优选设为52体积%以上、进一步优选设为58体积%以上、特别优选设为60体积%以上。由此,能够以更高水平兼顾对印刷对象的表面的固着性和固着后的柔软性。另外,从充分确保无机固体成分的含量、形成光泽和显色性优异的图像(装饰部)的观点出发,上述单体成分的体积比率优选设为85体积%以下、更优选设为80体积%以下、进一步优选设为75体积%以下、特别优选设为70体积%以下。

[0086] (d)其他单体

[0087] 需要说明的是,如上所述,此处公开的喷墨墨中的光固化性单体成分可以没有特别限制地使用通常的光固化型喷墨墨中可使用的单体成分,不限于上述的(a)~(c)的单体。

[0088] 作为上述(a)~(c)以外的单体(其他单体)的一例,可举出在分子内包含至少2个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的多官能丙烯酸酯单体。作为该多官能丙烯酸酯单体的适宜例,可举出1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷-1,4-二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷-1,3-二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚AE03.8摩尔加成物二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基辛烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙酸二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇三(甲

基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚丙氧基四(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇四(甲基)丙烯酸酯、丙酸二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0089] 另外,作为多官能丙烯酸酯单体以外的其他单体的一例,可举出丁基乙烯基醚、丁基丙烯基醚、丁基丁烯基醚、己基乙烯基醚、乙基己基乙烯基醚、苯基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、苯基烯丙基醚、乙酸乙烯酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、三羟甲基丙烷三((甲基)丙烯酰氧基丙基)醚、三((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、双酚A二缩水甘油基醚丙烯酸加成物等。

[0090] (3) 光聚合引发剂

[0091] 接着,此处公开的喷墨墨含有光聚合引发剂。光聚合引发剂吸收光从而活化,生成自由基分子、氢离子等反应引发物质。这些反应引发物质作用于光固化性单体,从而促进该光固化性单体的聚合反应、交联反应。即,通过增加光聚合引发剂的含量,能够制备能够以少量的光容易地固化的墨。需要说明的是,光聚合引发剂可以没有特别限制地使用以往以来使用的光聚合引发剂。作为一例,可举出烷基苯酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂等自由基系光聚合引发剂。作为所述烷基苯酮系光聚合引发剂,例如,优选使用 α -氨基烷基苯酮系光聚合引发剂(例如,2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1,2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮等)。另外,作为烷基苯酮系光聚合引发剂的其他例子,可以使用 α -羟基烷基苯酮系光聚合引发剂(1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮等)。上述的各种光聚合引发剂中,2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基丙烷-1-酮等 α -氨基烷基苯酮系光聚合引发剂能够发挥高的反应性从而提高墨的固化速度,薄膜固化性、表面固化性优异,因此可以特别优选使用。

[0092] (4) 其他成分

[0093] 此处公开的喷墨墨可以在不损害本发明效果的范围内、根据需要还含有喷墨墨(典型而言为玻璃基材用喷墨墨及光固化性喷墨墨)中可使用的公知的添加剂(例如,分散剂、阻聚剂、粘结剂、粘度调节剂等)。需要说明的是,上述添加剂的含量可以根据其添加目的来适宜设定,由于并不给本发明赋予特征,因此省略详细的说明。

[0094] (a) 分散剂

[0095] 此处公开的喷墨墨可以包含分散剂。作为分散剂,例如使用阳离子系分散剂。所述阳离子系分散剂通过酸碱反应而效率良好地附着于无机颜料的表面,因此与磷酸系分散剂等其他分散剂不同,能够抑制上述的无机颜料的聚集并使其适当地分散。作为所述阳离子系分散剂的一例,可举出胺系分散剂。所述胺系分散剂能够通过立体阻碍而防止无机颜料聚集、并且能够使该无机颜料稳定化。另外,能够给无机颜料的颗粒赋予相同电荷,因此在该点上,也能够适当地防止无机颜料的聚集。因此,能够适当地降低墨的粘度从而大幅提高印刷性。作为所述胺系分散剂的例子,可举出脂肪酸胺系分散剂、聚酯胺系分散剂等,例如,可以优选使用BYK Japan KK.制的DISPERBYK-2013等。

[0096] (b) 阻聚剂

[0097] 此处公开的喷墨墨可以包含阻聚剂。通过添加所述阻聚剂,能够抑制光固化性单体成分在使用前聚合·固化,因此能够使墨的保存容易。只要使包含上述(a)~(c)的单体的光固化性单体成分的光固化性显著降低、不降低此处公开的技术效果,则阻聚剂可以没有特别限制地使用光固化型喷墨墨的领域中以往使用的阻聚剂。作为所述阻聚剂,例如,可举出氢醌、对羟基苯甲醚(methoquinone)、二叔丁基氢醌、对甲氧基苯酚、丁基羟基甲苯、亚硝基胺盐等。这些所包含的化合物中,N-硝基苯基羟基胺铝盐由于长期保存的稳定性优异,因此特别适合。

[0098] (5) 各成分的含量

[0099] 而且,此处公开的喷墨墨通过将(a)无机固体成分相对于墨总量的体积比、(b)无机颜料相对于无机固体成分的总量的体积比、和(c)无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比控制为规定的范围来赋予特征。以下,对各要素进行说明。

[0100] (a) 无机固体成分相对于墨总量的体积比

[0101] 首先,此处公开的喷墨墨中,将喷墨墨的总体积设为100体积%时的无机固体成分的体积比为35体积%以下。所述“无机固体成分的体积”是指上述的无机颜料和玻璃料的合计体积。随着该无机固体成分的体积变大,有墨粘度上升的倾向。需要说明的是,无机固体成分中包含的无机颜料和玻璃料有很多种类,其比重是各种各样的,因此在本实施方式中,不是调节无机固体成分的“重量”,而是调节“体积”。详细情况在后面叙述,此处公开的喷墨墨中,为了形成隐蔽性高的图像,可以增加无机颜料的量。即使为包含所述多量的无机颜料的墨,通过将无机固体成分相对于墨总量的体积比设为35体积%以下,也能够得到适于喷墨印刷的低的墨粘度(典型而言不足110Pa·s、适当的是70Pa·s以下)。需要说明的是,从更适当地降低墨粘度的观点出发,上述无机固体成分的体积比优选为32体积%以下、更优选为30体积%以下、进一步优选为28体积%以下、特别优选为25体积%以下。另一方面,从充分确保烧成后的图像的隐蔽性、固着性的观点出发,上述无机固体成分的体积比的下限优选为10体积%以上、更优选为12体积%以上、进一步优选为15体积%以上、特别优选为16体积%以上。

[0102] (b) 无机颜料相对于无机固体成分的总量的体积比

[0103] 接着,此处公开的喷墨墨中,将无机固体成分的总体积设为100体积%时的无机颜料的体积调节至15体积%以上。通过这样含有多量的无机颜料,能够形成隐蔽性优异的图像。需要说明的是,从形成具有更优异的隐蔽性的图像的观点出发,上述无机颜料的体积比优选为17.5体积%以上、更优选为20体积%以上、进一步优选为25体积%以上、特别优选为27.5体积%以上。另一方面,若过度增加无机颜料相对于无机固体成分的总量的体积比,则有烧成后的图像的固着性因玻璃料含量的减少而降低的担心。从所述观点出发,上述无机颜料的体积比的上限设定为不足90体积%。需要说明的是,从更可靠地确保烧成后的图像的固着性的观点出发,无机颜料的体积比的上限优选为85体积%以下、更优选为80体积%以下、特别优选为70体积%以下。

[0104] (c) 无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比

[0105] 而且,此处公开的技术中,为了在增加了无机颜料量的墨中也发挥适当的光固化作用,规定了无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比。根据本发明人等进行的实验,确认到

了即使是无机固体成分与光聚合引发剂的体积比相同的墨,无机颜料所占的体积多的墨的光固化性也低的结果。并不意在限定此处公开的技术,但推测产生这样的现象是因为,无机颜料的体积比高、隐蔽性高的墨不会将充分的光量供给至光固化性单体。对此,此处公开的喷墨墨中,考虑到作为光固化性的降低因素的无机颜料的体积比,确定了光聚合引发剂的添加量。具体而言,此处公开的喷墨墨中,无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比调节为11倍以下。由此,尽管包含多量无机颜料,也能够发挥充分的光固化性,形成没有洇渗的清晰的图像。需要说明的是,从得到更适当的光固化性的观点出发,无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比优选为10.7倍以下、更优选为10倍以下、进一步优选为8.4倍以下。另一方面,无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比的下限值没有特别限定,可以为0.3倍以上、可以为1.1倍以上、可以为1.3倍以上、也可以为1.7倍以上。

[0106] 如上所述,此处公开的喷墨墨中,(a)无机固体成分相对于墨总量的体积比、(b)无机颜料相对于无机固体成分的总量的体积比、和(c)无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比被控制为规定的范围。所述喷墨墨能够以高水平发挥印刷时的排出性、印刷后的光固化性、烧成后的图像的隐蔽性、和对玻璃基材的固着性,因此能够容易地制造具有美丽的图像的玻璃制品。

[0107] 2.喷墨墨的制备

[0108] 接着,对制备(制造)此处公开的喷墨墨的步骤进行说明。此处公开的喷墨墨可以通过将上述的各材料以规定的比例混合后进行无机固体成分的解碎·分散来制备。图1为示意性地示出喷墨墨的制造中使用的搅拌粉碎机的截面图。需要说明的是,以下的说明并不意在限定此处公开的喷墨墨。

[0109] 制造此处公开的喷墨墨时,首先,称量上述各种材料并混合,制备作为该墨的前体物质的浆料。

[0110] 接着,使用图1所示那样的搅拌粉碎机100,进行浆料的搅拌和无机固体成分(无机颜料及玻璃料)的粉碎。具体而言,在上述的浆料中添加粉碎用珠(例如,直径0.5mm的氧化锆珠)后,自供给口110向搅拌容器120内供给浆料。在该搅拌容器120内收纳有具有多个搅拌叶片132的轴134。所述轴134的一端安装于马达(图示省略),使该马达运转而使轴134旋转,由此一边将浆料向送液方向A的下游侧送出一边用多个搅拌叶片132进行搅拌。在该搅拌时,无机固体成分被添加至浆料中的粉碎用珠粉碎,微粒化的无机固体成分被分散于浆料中。

[0111] 然后,送出到送液方向A的下游侧的浆料通过过滤器140。由此,粉碎用珠、未微粒化的无机固体成分被过滤器140捕集,充分分散有经微粒化的无机固体成分的喷墨墨被从排出口150排出。通过调节此时的过滤器140的孔径,能够控制喷墨墨中的无机固体成分的最大粒径。

[0112] 3.喷墨墨的用途

[0113] 接着,对此处公开的喷墨墨的用途进行说明。如上所述,此处公开的喷墨墨用于在透明的玻璃基材上描绘图像。需要说明的是,本说明书中“用于在透明的玻璃基材上描绘图像”为不仅包含使墨直接附着于玻璃基材的表面的情况、还包含借助转印纸等间接地使墨附着于玻璃基材的表面的情况的概念。即,此处公开的喷墨墨可以用于向玻璃基材用转印纸的印刷(转印纸的制造)、向玻璃基材的表面的印刷(玻璃制品的制造)。

[0114] (1) 转印纸的制造

[0115] 对使用此处公开的喷墨墨制造玻璃基材用转印纸的方法(在转印纸的表面上描绘图像的印刷方法)进行说明。图2为示意性地示出喷墨装置的一例的整体图。图3为示意性地示出图2中的喷墨装置的喷墨头的截面图。

[0116] 此处公开的喷墨墨贮藏于图2所示的喷墨装置1的喷墨头10内。所述喷墨装置1具备4个喷墨头10。在各个喷墨头10贮藏有黑色(K)、青色(C)、黄色(Y)、品红色(M)的不同的4个颜色的墨。此处公开的喷墨墨除了贮藏于黑色(K)的喷墨头10中以外,还贮藏于青色(C)、黄色(Y)、品红色(M)的喷墨头10中。而且,各个喷墨头10被收纳于印刷墨盒40的内部。所述印刷墨盒40构成为插通至导引轴20并且沿该导引轴20的轴方向X往复运动。另外,虽然省略图示,但该喷墨装置1具备使导引轴20在垂直方向Y移动的移动机构。由此,能够自喷墨头10朝向转印纸的衬纸W的期望的位置排出墨。

[0117] 图2所示的喷墨头10例如使用图3所示那样的压电型的喷墨头。在所述压电型的喷墨头10中,在壳体12内设置有贮藏墨的贮藏部13,该贮藏部13经由送液路径15与排出部16连通。在该排出部16设置有向壳体12外开放的排出口17,并且以与该排出口17相对的方式配置有压电元件18。在所述喷墨头10中,通过使压电元件18振动,从而将排出部16内的墨自排出口17向衬纸W(参照图2)排出。

[0118] 而且,在图2所示的喷墨装置1的导引轴20安装有UV照射机构30。所述UV照射机构30以与印刷墨盒40邻接的方式配置,随着印刷墨盒40的往复运动而移动,对附着有墨的衬纸W照射紫外线。由此,墨在附着于衬纸W的表面后立即固化,因此能够使充分的厚度的墨固着于转印纸(衬纸W)的表面。

[0119] 如上所述,此处公开的喷墨墨中,相对于喷墨墨的总体积而言的无机固体成分的体积被调节为35体积%以下。由此,能够将墨粘度维持为较低的状态,因此自排出口17精度高地排出墨,能够在印刷对象(此处为转印纸)的表面描绘精密的图像。进而,此处公开的喷墨墨中,无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比被调节为11倍以下。由此,能够确保高的光固化性,因此能够使UV照射印刷后的墨立即固化、防止墨的洇渗。

[0120] 另外,该转印纸的制造中优选使用含有上述的(a)~(c)的单体的光固化性单体成分。由此,能够描绘具有充分的柔软性的图像(固化后的墨),因此能够适当地防止使转印纸弯曲时图像产生裂纹。

[0121] (2) 玻璃制品的制造方法

[0122] 接着,对使用此处公开的喷墨墨制造玻璃制品的方法进行说明。所述制造方法包括:使此处公开的喷墨墨附着于玻璃基材的表面的工序、和对玻璃基材进行烧成的工序。

[0123] 该制造方法中制造的玻璃制品只要在玻璃基材的表面形成有图像,就没有特别限定。例如,玻璃制品不限于餐具、窗玻璃、烹饪设备等日用品,也可以为电子设备、显示器等工业用品等。另外,作为印刷对象的玻璃基材没有特别限定,可以没有特别限制地使用通常使用的玻璃制的构件。需要说明的是,考虑到后述的烧成工序时,玻璃基材优选使用软化点为500℃以上(更优选600℃以上、进一步优选700℃以上)者。另一方面,玻璃基材的软化点的上限没有特别限定。例如,玻璃基材的软化点的上限可以为1600℃以下、可以为1200℃以下、也可以为1000℃以下。

[0124] 此处公开的制造方法中,最初,使喷墨墨附着于玻璃基材的表面。使墨附着于玻璃

基材的手段没有特别限定,可以私用喷墨装置直接使墨附着于玻璃基材的表面,也可以借助上述的转印纸间接地使墨附着。需要说明的是,使用喷墨装置使墨直接附着于玻璃基材的表面的情况下,优选按照与上述的“转印纸的制造”相同的步骤,向玻璃基材的表面排出墨。

[0125] 此处公开的制造方法中,接着,在于450℃~1200℃(优选500℃~1000℃、更优选550℃~850℃)的范围内设定最高烧成温度的条件下对附着有墨的玻璃基材进行烧成。由此,单体固化而成的树脂成分被烧掉,并且无机固体成分中的玻璃料熔解。然后,在烧成后冷却,由此熔解的玻璃料固化,无机颜料固着于基材表面。此时,此处公开的制造方法中,使用了相对于无机固体成分的总体积而言的无机颜料的体积被调节为15体积%以上的墨,因此能够形成隐蔽性优异的美丽的图像。进而,由于相对于无机固体成分的总体积而言的无机颜料的体积被调节为不足90体积%,因此能够使无机颜料适当地固着于玻璃基材的表面。

[0126] [试验例]

[0127] 以下,对本发明相关的试验例进行说明,但所述试验例并不意在限定本发明。

[0128] <喷墨墨>

[0129] 本试验中,制备包含无机固体成分、光固化性单体和光聚合引发剂的18种喷墨墨(例1~18)。具体而言,制备以表1及表2所示的体积比混合有各原料的浆料,进行使用了粉碎用珠(直径0.5mm的氧化锆珠)的粉碎·分散处理,由此得到例1~18的墨。需要说明的是,除了进行了特别说明的某些位置以外,表中的体积比是将墨的总体积设为100体积%时的值。另外,本试验例中,作为其他添加剂,也添加分散剂(BYK Japan KK.制:DISPER BYK-2013)和阻聚剂(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制:Q-1301(N-亚硝基-N-苯基羟基胺铝))。关于这些的体积比,也如表1~表2所示。需要说明的是,各成分的体积比为将小数点后第2位进行四舍五入而得的值。

[0130] 需要说明的是,关于本试验例中使用的无机固体成分,表1~2中的“黄色”为金红石型的二氧化钛系的黄色的无机颜料。另外,“青色”为锆石系的青色的无机颜料。而且,“白色”为二氧化钛系的白色的无机颜料。而且,“玻璃料”为软化点550℃的硼硅酸玻璃。

[0131] 另外,表1~2中的“光固化成分”是将单官能丙烯酸酯单体、单官能N-乙烯基化合物单体、多官能丙烯酸酯单体、和多官能乙烯基醚单体以规定的体积比混合而成者。需要说明的是,作为单官能丙烯酸酯单体,使用混合有丙烯酸异冰片酯(大阪有机化学工业株式会社制)、丙烯酸苄酯(大阪有机化学工业株式会社制)、丙烯酸苯氧基乙酯(大阪有机化学工业株式会社制)、环状三羟甲基丙烷甲醛丙烯酸酯(大阪有机化学工业株式会社制)者。另外,作为单官能N-乙烯基化合物单体,使用N-乙烯基己内酰胺(东京化成株式会社制)。进而,作为多官能丙烯酸酯单体,使用1,9-壬二醇二丙烯酸酯(大阪有机化学工业株式会社制)。而且,作为多官能乙烯基醚单体,使用混合有三乙二醇二乙烯基醚(NIPPON CARBIDE INDUSTRIES CO., INC.制)、二乙二醇二乙烯基醚(NIPPON CARBIDE INDUSTRIES CO., INC.制)、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚(NIPPON CARBIDE INDUSTRIES CO., INC.制)者。

[0132] 另外,作为光聚合引发剂,使用酰基氧化膦系光聚合引发剂(IGMRESINS公司制:Omnirad 819)。

[0133] 而且,本试验例中,对各例算出“无机固体成分相对于墨总量的体积比”、“无机颜

料相对于无机固体成分的体积比”和“无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比”。需要说明的是，“无机固体成分相对于墨总量的体积比”是将墨总量设为100体积%时的值，“无机颜料相对于无机固体成分的体积比”是将无机固体成分的总量设为100体积%时的值。而且，“无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比”是无机颜料的体积除以光聚合引发剂的体积所得的值(倍数)。

[0134] <评价试验>

[0135] (1) 墨粘度的评价

[0136] 使用B型粘度计对制备的各例的墨粘度进行测定。需要说明的是,测定时的墨温度设定为25℃、主轴(spindle)的转速设为5rpm。然后,将粘度不足70mPa·s的墨评价为“优”,将粘度为70mPa·s以上且不足110mPa·s的墨评价为“可”,将粘度为110mPa·s以上的墨评价为“不可”。将评价结果示于表1及表2。

[0137] (2) 图像的印刷

[0138] 使用喷墨印刷,将各例的墨印刷于厚度5mm的玻璃基材(软化点:820℃)的表面。具体而言,使用喷墨装置(FUJIFILM Corporation制:材料打印机(DMP-2831),向玻璃基材的表面排出墨后,照射UV光(波长:395nm)1秒钟,由此在玻璃基材的表面上描绘厚度5~50μm的图像。然后,将该玻璃基材在700℃下进行烧成,由此制作具有装饰部的玻璃制品。

[0139] (3) 固着性评价

[0140] 测定烧成后的装饰部的密合强度、并评价墨对玻璃基材的固着性。具体而言,基于JIS K5600-5-4,对装饰部实施基于铅笔法的刮痕硬度试验。然后,将装饰部的铅笔硬度为3H以上的情况评价为“优”,将不足3H的情况评价为“不可”。将评价结果示于表1及表2。

[0141] (4) 隐蔽性评价

[0142] 通过目视观察对形成于玻璃基材上的装饰部的隐蔽性进行评价。具体而言,将记载有文字的纸配置于玻璃基材的下侧,从装饰面侧观察装饰部,将文字完全看不见的情况评价为“优”,将文字透过但无法读取的情况评价为“可”,将装饰部透过至可读取文字的程度评价为“不可”。将评价结果示于表1及表2。

[0143] (5) UV固化性评价

[0144] 此处,对UV照射后、烧成处理前的墨的UV固化性进行评价。具体而言,将擦拭纸(wipe)轻轻按压于UV照射后的玻璃基材,将墨没有向擦拭件移动的情况评价为“优”,将有少许墨移动但图像的外观未产生混乱(洇渗)的且情况评价为“可”,将因多量的墨移动而在图像的外观产生混乱的情况评价为“不可”。将评价结果示于表1及表2。

[0145] [表1]

[0146] 表1

[0147]	组成 (体积%)	颜料	黄色	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9
			青色	4.0	5.5	7.5	10.0	-	10.3	10.0	-	8.3
			白色	-	-	-	-	10.0	-	-	-	9.7
		玻璃料	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		分散剂	16.0	14.5	12.5	10.0	10.0	10.3	10.0	9.7	21.8	
		光固化单体	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	5.5	10.8	13.1	14.7	
		聚合引发剂	66.6	63.6	66.6	66.6	67.8	68.6	65.5	66.0	52.8	
		阻聚剂	2.3	2.3	2.3	2.3	1.2	5.1	3.5	1.2	2.3	
	合计	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
	无机固体成分相对于墨总量的体积比 (体积%)	100.0	99.9	99.9	99.9	100.0	100.0	100.0	99.9	100.1		
无机颜料相对于无机固体成分的体积比 (体积%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.6	20.0	19.4	30.1			
无机颜料相对于聚合引发剂的体积比 (倍)	20.0	27.5	37.5	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	27.6			
评价	墨粘度	1.7	2.4	3.3	4.3	8.3	2.0	2.9	8.1	3.6		
	固着性	优	优	优	优	优	优	优	优	可		
	隐蔽性	优	优	优	优	优	优	优	优	优		
	光固化性	可	优	优	优	优	优	优	优	优		
	综合评价	优	优	优	优	优	优	优	优	可		

[0148] [表2]

[0149] 表2

[0150]	组成 (体积%)	颜料	黄色	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	
			青色	-	6.0	-	-	-	2.6	-	-	-	9.7
			白色	17.5	-	-	-	3.0	-	14.0	-	-	-
		玻璃料	-	-	13.9	3.0	-	-	-	-	18.0	-	
		分散剂	7.5	10.0	3.0	17.0	12.0	17.4	6.0	2.0	25.5		
		光固化单体	14.4	8.1	13.9	12.3	7.2	10.8	10.8	17.3	17.3		
		聚合引发剂	58.7	75.0	60.8	65.1	67.6	66.6	67.8	60.4	45.1		
		阻聚剂	1.8	0.6	2.1	2.3	10.0	2.3	1.2	2.1	2.3		
	合计	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
	无机固体成分相对于墨总量的体积比 (体积%)	100.0	99.9	99.9	99.9	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	100.1		
无机颜料相对于无机固体成分的体积比 (体积%)	25.0	16.0	19.9	20.0	15.0	20.0	20.0	20.0	20.0	35.2			
无机颜料相对于聚合引发剂的体积比 (倍)	70.0	37.5	84.9	15.2	20.0	12.9	70.0	90.0	27.5				
评价	墨粘度	9.7	10.0	8.0	1.3	0.3	1.1	11.7	8.6	4.2			
	固着性	优	优	优	优	优	优	优	优	不可			
	隐蔽性	优	优	优	可	可	不可	优	优	-			
	光固化性	优	可	优	优	优	优	不可	优	-			
	综合评价	优	可	优	可	可	不可	不可	不可	不可			

[0151] 如表1及表2所示,例1~14中,墨粘度、密合强度、隐蔽性、光固化性的各评价的结果为“可”以上。由此确认了,通过将无机固体成分相对于墨总量的体积比设为35体积%以下、将无机颜料相对于无机固体成分的体积比设为15体积%以上且不足90体积%、并且将无机颜料相对于光聚合引发剂的体积比设为11倍以下,能够制备这些性能平衡性地提高了的墨。

[0152] 以上,详细地对本发明的具体例进行了说明,但这些不过是例示,并不限定权利要求的保护范围。权利要求书中记载的技术包含对以上例示的具体例进行各种变形、变更而得者。

[0153] 附图标记说明

[0154] 1 喷墨装置

[0155] 10 喷墨头

- [0156] 12 壳体
- [0157] 13 贮藏部
- [0158] 15 送液路径
- [0159] 16 排出部
- [0160] 17 排出口
- [0161] 18 压电元件
- [0162] 20 导引轴
- [0163] 30 UV照射机构
- [0164] 40 印刷墨盒
- [0165] 100 搅拌粉碎机
- [0166] 110 供给口
- [0167] 120 搅拌容器
- [0168] 132 搅拌叶片
- [0169] 134 轴
- [0170] 140 过滤器
- [0171] 150 排出口
- [0172] A 送液方向
- [0173] X 导引轴的轴方向
- [0174] Y 导引轴的垂直方向

100

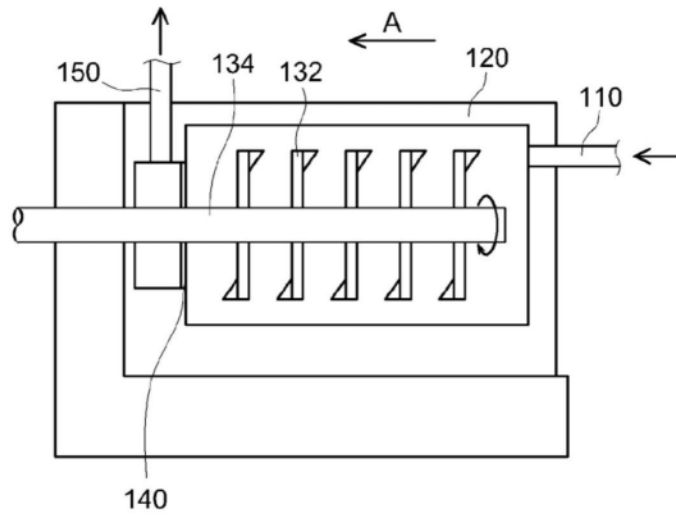


图1

1

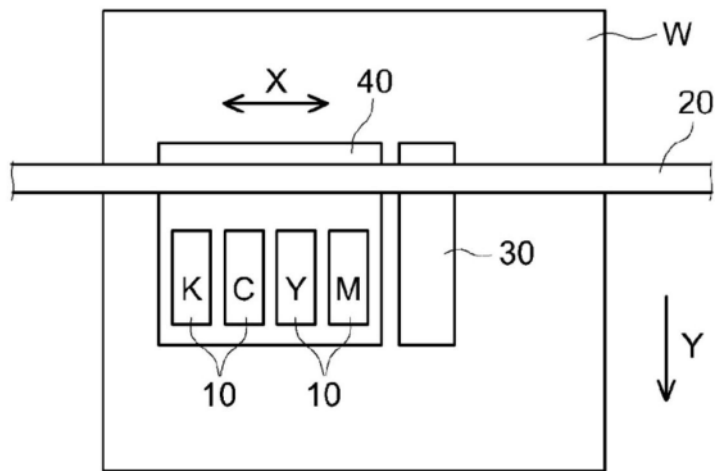


图2

10

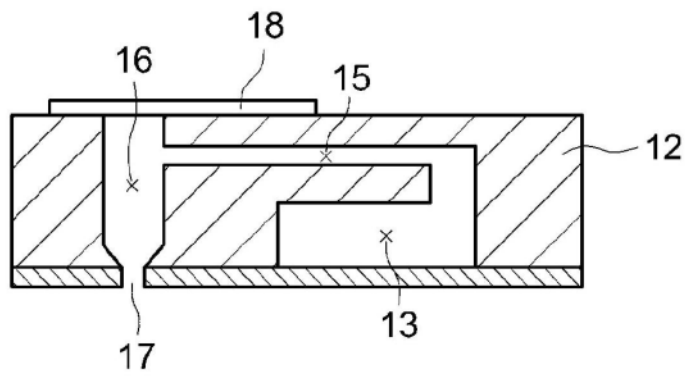


图3