



(10) 申请公布号 CN 120187917 A

(43) 申请公布日 2025.06.20

(21) 申请号 202380078122.X

(22) 申请日 2023.11.07

(30) 优先权数据

2022-185287 2022.11.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.05.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/040100 2023.11.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/106276 JA 2024.05.23

(71) 申请人 株式会社日本触媒

地址 日本

(72) 发明人 秋山达彦 中元桂一 下道谦太

坂元芳峰 池元亘

(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 李恩华

(51) Int.Cl.

D06P 5/30 (2006.01)

C09D 11/30 (2006.01)

D06P 1/52 (2006.01)

权利要求书1页 说明书27页

(54) 发明名称

印染墨液用聚合物、包含该聚合物的印染墨
液用乳液以及印染墨液

(57) 摘要

本发明的技术问题在于提供能得到表现出
优异的湿摩擦坚牢度的印染物的新型的印染墨
液。上述技术问题可以通过使印染墨液包含具有
源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元的聚
合物来解决。

1. 一种印染墨液,其包含具有源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元的聚合物。
2. 根据权利要求1所述的印染墨液,其中,印染墨液中的所述聚合物的含有比例为1~30质量%。
3. 根据权利要求1所述的印染墨液,其还包含由水和水溶性有机溶剂构成的水系溶剂,所述水系溶剂100质量%中的所述水溶性有机溶剂的含有比例为10~40质量%。
4. 根据权利要求1所述的印染墨液,其中,所述(甲基)丙烯酸与仲醇的酯包含选自由(甲基)丙烯酸2-辛酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯构成的组中的至少一种。
5. 根据权利要求1所述的印染墨液,其用于喷墨印染。
6. 一种布帛,其用根据权利要求1~5中任一项所述的印染墨液印刷而成。
7. 一种印染墨液用聚合物,其具有源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元。
8. 根据权利要求7所述的聚合物,其中,所述(甲基)丙烯酸与仲醇的酯包含选自由(甲基)丙烯酸2-辛酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯构成的组中的至少一种。
9. 根据权利要求7所述的聚合物,其中,在所述聚合物100质量%中,所述源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元的含量为5~100质量%。
10. 根据权利要求7所述的聚合物,其玻璃化转变温度为-50~10°C。
11. 一种印染墨液用乳液,其包含根据权利要求7所述的聚合物。
12. 一种使用墨液进行印染的方法,其中,所述墨液包含具有源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元的聚合物。
13. 一种经印刷的布帛的制造方法,其中,将包含具有源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元的聚合物的墨液印刷于布帛。

印染墨液用聚合物、包含该聚合物的印染墨液用乳液以及印染墨液

技术领域

[0001] 本发明涉及一种印染墨液用聚合物、包含该聚合物的印染墨液用乳液以及印染墨液。

背景技术

[0002] 印染是指使用墨液在布料、纤维制品等布帛上印刷图像等呈现物。例如专利文献1公开了一种关于印染印刷方法的发明,记载了通过对布帛的加热温度、墨液的喷出量以及印刷次数进行设计,能容易地得到洗涤坚牢度、摩擦坚牢度优异的印染物。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2018-9260号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 然而,布帛的加热温度、墨液的喷出量以及印刷次数等有时无法根据印刷对象(布帛的种类)而采用适当的条件。因此,本发明的技术问题在于提供一种新型的印染墨液、适于该印染墨液的聚合物以及包含该聚合物的乳液,所述新型的印染墨液即使不将对布帛的加热温度、墨液的喷出量、印刷次数等进行设计作为必要手段,也能得到表现出优异的湿摩擦坚牢度的印染物(印刷有印染墨液的布帛)。

[0008] 用于解决问题的方案

[0009] 本发明人等为了解决所述问题而反复进行了深入研究,结果发现,通过使用包含具有源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元的聚合物的新型的印染墨液,得到的印染物表现出优异的湿摩擦坚牢度,从而完成了本发明。

[0010] 即,本发明如下所述。

[0011] [1]一种印染墨液,其包含具有源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元的聚合物。

[0012] [2]根据[1]所述的印染墨液,其中,印染墨液中的所述聚合物的含有比例为1~30质量%。

[0013] [3]根据[1]或[2]所述的印染墨液,其还包含由水和水溶性有机溶剂构成的水系溶剂,所述水系溶剂100质量%中的所述水溶性有机溶剂的含有比例为10~40质量%。

[0014] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的印染墨液,其中,所述(甲基)丙烯酸与仲醇的酯包含选自自由(甲基)丙烯酸2-辛酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯构成的组中的至少一种。

[0015] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的印染墨液,其用于喷墨印染。

[0016] [6]一种布帛,其用根据[1]~[5]中任一项所述的印染墨液印刷而成。

[0017] [7]一种印染墨液用聚合物,其具有源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元。

[0018] [8]根据[7]所述的聚合物,其中,所述(甲基)丙烯酸与仲醇的酯包含选自由(甲基)丙烯酸2-辛酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯构成的组中的至少一种。

[0019] [9]根据[7]或[8]所述的聚合物,其中,在所述聚合物100质量%中,所述源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元的含量为5~100质量%。

[0020] [10]根据[7]~[9]中任一项所述的聚合物,其玻璃化转变温度为-50~10°C。

[0021] [11]一种印染墨液用乳液,其包含根据[7]~[10]中任一项所述的聚合物。

[0022] [12]一种使用墨液进行印染的方法,其中,所述墨液包含具有源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元的聚合物。

[0023] [13]根据[12]所述的方法,其中,所述墨液中的所述聚合物的含有比例为1~30质量%。

[0024] [14]根据[12]或[13]所述的方法,其中,所述墨液还包含由水和水溶性有机溶剂构成的水系溶剂,所述水系溶剂100质量%中的所述水溶性有机溶剂的含有比例为10~40质量%。

[0025] [15]根据[12]~[14]中任一项所述的方法,其通过喷墨法进行印染。

[0026] [16]根据[12]~[15]中任一项所述的方法,其中,所述(甲基)丙烯酸与仲醇的酯包含选自由(甲基)丙烯酸2-辛酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯构成的组中的至少一种。

[0027] [17]根据[12]~[16]中任一项所述的方法,其中,在所述聚合物100质量%中,所述源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元的含量为5~100质量%。

[0028] [18]根据[12]~[17]中任一项所述的方法,其中,所述聚合物的玻璃化转变温度为-50~10°C。

[0029] [19]一种经印刷的布帛的制造方法,其中,将包含具有源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元的聚合物的墨液印刷于布帛。

[0030] [20]根据[19]所述的制造方法,其中,所述墨液中的所述聚合物的含有比例为1~30质量%。

[0031] [21]根据[19]或[20]所述的制造方法,其中,所述墨液还包含由水和水溶性有机溶剂构成的水系溶剂,所述水系溶剂100质量%中的所述水溶性有机溶剂的含有比例为10~40质量%。

[0032] [22]根据[19]~[21]中任一项所述的制造方法,其通过喷墨法在布帛上进行印刷。

[0033] [23]根据[19]~[22]中任一项所述的制造方法,其中,所述(甲基)丙烯酸与仲醇的酯包含选自由(甲基)丙烯酸2-辛酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯构成的组中的至少一种。

[0034] [24]根据[19]~[23]中任一项所述的制造方法,其中,在所述聚合物100质量%中,所述源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元的含量为5~100质量%。

[0035] [25]根据[19]~[24]中任一项所述的制造方法,其中,所述聚合物的玻璃化转变温度为-50~10°C。

[0036] 有益效果

[0037] 根据本发明,能够提供能得到表现出优异的湿摩擦坚牢度的印染物的新型的印染墨液。

具体实施方式

[0038] 以下对本发明的一个实施方式进行说明,但本发明并不限于此。需要说明的是,在本说明书中,只要没有特别说明,表示数值范围的“A~B”是指“A以上且B以下”。此外,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。“(甲基)丙烯酰氧基”、“(甲基)丙烯酰基”等术语也同理。此外,“源自~的结构单元”相当于各单体成分所具有的烯属不饱和双键打开后的结构(双键(C=C)成为单键(-C-C-)的结构)。

[0039] 本发明的印染墨液的特征在于,包含具有源自(甲基)丙烯酸与仲醇的酯的结构单元的聚合物(以下有时称为聚合物A)。即,聚合物A适于在印染墨液中使用,该聚合物A在印染墨液中使用也包含在本发明中。此外,聚合物A也可以说是印染墨液用聚合物,该印染墨液用聚合物也包含在本发明中。

[0040] [聚合物A]

[0041] 以下,对构成所述聚合物A的各单体成分进行说明。

[0042] [(甲基)丙烯酸与仲醇的酯]

[0043] 构成(甲基)丙烯酸与仲醇的酯(以下有时称为单体b)的仲醇优选为在与羟基直接键合的碳原子上键合有两个脂肪族烃基和一个氢原子的醇。需要说明的是,与上述碳原子键合的两个脂肪族烃基可以相互在任意的部位键合,形成包含所述碳原子的环。

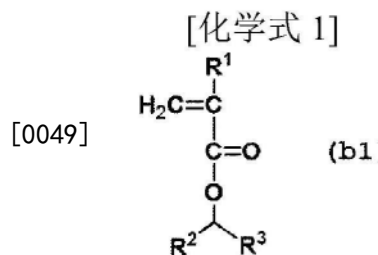
[0044] 即,作为所述仲醇,优选为在与羟基直接键合的碳原子上键合有两个烷基(C_nH_{2n+1} 表示的基团)和一个氢原子的醇(以下有时称为仲烷基醇),或者具有以与羟基直接键合的碳原子为组成成员的饱和脂肪族烃环且在所述碳原子上键合有一个氢原子的醇(以下有时称为仲脂环醇)。

[0045] 所述烷基可以为直链状,也可以为支链状,但优选为直链状。此外,所述烷基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~12。

[0046] 所述饱和脂肪族烃环可以为单环式,也可以为多环式。此外,所述饱和脂肪族烃环的碳原子数优选为3~18。

[0047] 作为仲醇的碳原子数,优选为3~21,更优选为4~18,进一步优选为6~15。

[0048] 作为(甲基)丙烯酸与仲烷基醇的酯,可列举出下述式(b1)表示的化合物。



[0050] [式(b1)中, R^1 表示氢原子或甲基。 R^2 和 R^3 表示烷基, R^2 和 R^3 的烷基的合计碳原子数为2~20,且满足 R^2 的碳原子数 $\leq R^3$ 的碳原子数。]

[0051] R^2 和 R^3 表示的烷基可以为直链状,也可以为支链状,但优选为直链状。

[0052] 作为 R^2 和 R^3 表示的烷基,具体而言,可列举出:甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十二烷基等直链状烷基;异丙基、异丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、2,3-二甲基-2-丁基、3-甲基庚基、2-乙基己基等支链状烷基。

- [0053] R^2 和 R^3 的烷基的合计碳原子数优选为3~20,更优选为3~15,进一步优选为5~14。
- [0054] 此外, R^2 的烷基的碳原子数优选为1~4,更优选为1或2,进一步优选为1。
- [0055] 此外, R^3 的烷基的碳原子数优选为4~12,更优选为4~10,进一步优选为5~8。
- [0056] 作为(甲基)丙烯酸与仲烷基醇的酯,具体而言,可列举出:(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸2-丁酯、(甲基)丙烯酸2-戊酯、(甲基)丙烯酸3-甲基-2-丁酯、(甲基)丙烯酸3-戊酯、(甲基)丙烯酸2-己酯、(甲基)丙烯酸3,3-二甲基-2-丁酯、(甲基)丙烯酸3-甲基-2-戊酯、(甲基)丙烯酸4-甲基-2-戊酯、(甲基)丙烯酸2,4-二甲基-3-戊酯、(甲基)丙烯酸2-庚酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-3-己酯、(甲基)丙烯酸3-庚酯、(甲基)丙烯酸4-庚酯、(甲基)丙烯酸5-甲基-2-己酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸2,2-二甲基-3-己酯、(甲基)丙烯酸2,5-二甲基-3-己酯、(甲基)丙烯酸3-辛酯、(甲基)丙烯酸4-辛酯、(甲基)丙烯酸5-甲基-2-庚酯、(甲基)丙烯酸5-甲基-3-庚酯、(甲基)丙烯酸6-甲基-2-庚酯、(甲基)丙烯酸6-甲基-3-庚酯等。
- [0057] 作为(甲基)丙烯酸与仲脂环醇的酯,具体而言,可列举出:(甲基)丙烯酸环丙酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环庚酯、(甲基)丙烯酸环辛酯等(甲基)丙烯酸与环烷醇的酯(即(甲基)丙烯酸环烷基酯);(甲基)丙烯酸异冰片酯等(甲基)丙烯酸与仲多环醇的酯等。
- [0058] 作为所述单体b,优选式(b1)表示的化合物、(甲基)丙烯酸与环烷醇的酯((甲基)丙烯酸环烷基酯)、(甲基)丙烯酸异冰片酯,更优选式(b1)中 R^2 为碳原子数1~4的烷基且 R^3 为碳原子数4~12的烷基的化合物、(甲基)丙烯酸与碳原子数6~10的环烷醇的酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯,进一步优选(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯。
- [0059] 特别是,所述单体b优选至少包含式(b1)表示的化合物和/或(甲基)丙烯酸与仲多环醇的酯;更优选至少包含式(b1)中 R^2 为碳原子数1~2的烷基且 R^3 为碳原子数4~10的烷基的化合物和/或(甲基)丙烯酸异冰片酯;进一步优选至少包含(甲基)丙烯酸2-辛酯和/或(甲基)丙烯酸异冰片酯。
- [0060] 在源自单体b的结构单元100质量%中,源自式(b1)表示的化合物的结构单元和源自(甲基)丙烯酸与仲多环醇的酯的结构单元的合计含量优选为30~100质量%,更优选为50~100质量%,进一步优选为70~100质量%,也可以为80~98质量%。特别是,更优选将源自单体b的结构单元100质量%中的、源自式(b1)中 R^2 为碳原子数1~2的烷基且 R^3 为碳原子数4~10的烷基的化合物的结构单元和源自(甲基)丙烯酸异冰片酯的结构单元的合计含量调整至上述范围,进一步优选将源自单体b的结构单元100质量%中的、源自(甲基)丙烯酸2-辛酯的结构单元和源自(甲基)丙烯酸异冰片酯的结构单元的合计含量调整至上述范围。
- [0061] 此外,从提高所得到的印染物的耐水性的观点考虑,作为所述单体b,优选包含(甲基)丙烯酸与仲醇的酯;更优选至少包含式(b1)中 R^1 为甲基的化合物和/或(甲基)丙烯酸与仲多环醇的酯;进一步优选至少包含式(b1)中 R^1 为甲基且 R^2 为碳原子数1~2的烷基且 R^3 为碳原子数4~10的烷基的化合物和/或(甲基)丙烯酸异冰片酯;更进一步优选至少包含(甲基)丙烯酸2-辛酯和/或(甲基)丙烯酸异冰片酯。
- [0062] 此外,从进一步提高所得到的印染物的湿摩擦坚牢度的观点考虑,所述单体b优选

包含式 (b1) 表示的化合物,更优选包含式 (b1) 中 R^2 为碳原子数1~2的烷基且 R^3 为碳原子数4~10的烷基的化合物,进一步优选包含(甲基)丙烯酸2-辛酯。在源自单体b的结构单元100质量%中,源自式 (b1) 表示的化合物的结构单元的含量优选为30~100质量%,更优选为50~100质量%,进一步优选为70~100质量%,也可以为80~98质量%。特别是,更优选将源自单体b的结构单元100质量%中的、源自式 (b1) 中 R^2 为碳原子数1~2的烷基且 R^3 为碳原子数4~10的烷基的化合物的结构单元的含量调整至上述范围,进一步优选将源自(甲基)丙烯酸2-辛酯的结构单元的含量调整至上述范围。

[0063] 此外,从减轻环境负荷的观点考虑,作为所述单体b,优选能以生物质材料为原料进行合成的仲醇与(甲基)丙烯酸的酯。作为能以生物质材料为原料进行合成的仲醇与(甲基)丙烯酸的酯,可列举出(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等,其中优选(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯。

[0064] 在聚合物A中的源自单体b的结构单元100质量%中,源自能以生物质材料为原料进行合成的仲醇与(甲基)丙烯酸的酯(优选为(甲基)丙烯酸2-辛酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯)的结构单元的合计含量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上。所述含量的上限没有特别限定,可以为100质量%,也可以为95质量%以下。

[0065] 例如,(甲基)丙烯酸2-辛酯可以通过如下方法得到:将由从蓖麻的种子中采集并提取的蓖麻油衍生的蓖麻油酸裂解,然后使从包含作为副产物的癸二酸的混合液中通过蒸馏等而得到的2-辛醇与(甲基)丙烯酸发生酯化而得到。

[0066] 此外,(甲基)丙烯酸异冰片酯可以通过如下方法得到:将从松脂、松精油中得到的 α -蒎烯异构化而形成茨烯,然后使该茨烯与(甲基)丙烯酸反应而得到。

[0067] 需要说明的是,用于(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等的制造的(甲基)丙烯酸可以源自生物,也可以源自石油。

[0068] 在聚合物A中,可以单独包含一种、也可以包含两种以上源自单体b的结构单元。

[0069] 聚合物A中的源自单体b的结构单元的比例优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上,特别优选为20质量%以上,此外,也可以为100质量%,但优选为95质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下。即,聚合物A中的源自单体b的结构单元的比例例如为5~100质量%,优选为10~95质量%,更优选为15~80质量%,进一步优选为20~70质量%。通过将源自单体b的结构单元的比例调整至上述范围,湿摩擦坚牢度、洗涤坚牢度(特别是洗涤坚牢度)进一步提高。

[0070] 所述聚合物A也可以包含源自除了单体b以外的单体(以下有时称为单体c)的结构单元。作为单体c,没有特别限定,可举例示出如后述说明那样的苯乙烯系单体、除了单体b以外的(甲基)丙烯酸烷基酯、含酸基的单体、含羟基的单体、其他单体等。作为单体c,特别优选以聚合物A的玻璃化转变温度为后述的范围的方式适当进行选择。

[0071] 例如,在聚合物A包含源自单体b的结构单元100质量%中的50质量%以上(优选55质量%以上,更优选70质量%以上)为源自均聚物的玻璃化转变温度为 -20°C 以下(优选 -30°C ~ -80°C)的单体b(以下有时称为单体 b_L)的结构单元的情况下,该聚合物A优选包含源自单体 b_L 的结构单元,并且包含源自均聚物的玻璃化转变温度为 0°C ~ 120°C 的单体c(以下有时称为单体 c_H)的结构单元。

[0072] 作为单体 b_L ,可以从所述单体b中选择均聚物的玻璃化转变温度表现为 -20°C 以下

的单体b,例如可列举出式(b1)中R¹为氢原子且均聚物的玻璃化转变温度为-20°C以下的化合物。其中,作为单体b_L,优选丙烯酸2-辛酯。

[0073] 作为单体c_H,可列举出后述的苯乙烯系单体、甲基丙烯酸C₁₋₅烷基酯等,其中,优选苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯。

[0074] 源自单体b_L的结构单元和源自单体c_H的结构单元的合计含量(特别是源自单体b_L的结构单元和源自选自苯乙烯系单体和甲基丙烯酸C₁₋₅烷基酯中的至少一种单体的结构单元的合计含量)在聚合物A中优选为40~100质量%,更优选为50~95质量%,也可以为70~95质量%或85~95质量%。

[0075] 此外,在聚合物A包含源自单体b的结构单元100质量%中的超过50质量%(优选为55质量%以上,更优选为70质量%以上)为源自均聚物的玻璃化转变温度超过-20°C(高于-20°C)的单体b(以下有时称为单体b_H)的结构单元的情况下,该聚合物A优选包含源自单体b_H的结构单元,并且包含源自均聚物的玻璃化转变温度低于0°C(优选为-80~-10°C)的单体c(以下有时称为单体c_L)的结构单元。所述单体b_H的均聚物的玻璃化转变温度优选为-10~100°C。

[0076] 作为单体b_H,可以从所述单体b中选择均聚物的玻璃化转变温度表现为超过-20°C的单体b,例如可列举出式(b1)中R¹为甲基且均聚物的玻璃化转变温度超过-20°C的化合物、甲基丙烯酸环烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等。其中,作为单体b_H,优选甲基丙烯酸2-辛酯、甲基丙烯酸环烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯,更优选甲基丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯。

[0077] 作为单体c_L,可列举出后述的低T_g(甲基)丙烯酸烷基酯等,优选丙烯酸正丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正庚酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正壬酯等丙烯酸C₄₋₁₀烷基酯。

[0078] 源自单体b_H的结构单元和源自单体c_L的结构单元的合计含量(特别是源自单体b_H的结构单元和源自丙烯酸C₄₋₁₀烷基酯的结构单元的合计含量)在聚合物A中优选为40~100质量%,更优选为50~95质量%,也可以为70~95质量%或85~95质量%。

[0079] 需要说明的是,在本说明书中,“均聚物的玻璃化转变温度”例如采用在“POLYMER HANDBOOK THIRD EDITION”(J.BRANDRUP,E.H.IMMERGUT著,1989年,John Wiley&Sons,Inc.发行,页码:VI/209~VI/277)中记载的值(在记载多个T_g的情况下为最低值)即可。此外,对于“POLYMER HANDBOOK THIRD EDITION”中没有记载的化合物,使用利用市售的玻璃化转变温度计算软件(例如Accelrys Software Inc.制“MATERIALS STUDIO”,版本:4.0.0.0,模块:Synthia,条件:以聚合平均分子量10万计算)通过计算机求出的值(计算值)即可。

[0080] 以下,对聚合物A所含的源自除了单体b以外的单体的结构单元进行进一步详述。

[0081] [苯乙烯系单体]

[0082] 聚合物A优选包含源自苯乙烯系单体的结构单元。通过使聚合物A包含源自苯乙烯系单体的结构单元,湿摩擦坚牢度、洗涤坚牢度(特别是洗涤坚牢度)进一步提高。

[0083] 作为苯乙烯系单体,可列举出可以具有一个以上如下取代基的苯乙烯:卤素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、烷基(例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基等C₁₋₄烷基)、烯基、烷氧基甲硅烷基(例如三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基等C₁₋₄三烷氧基甲硅烷基)等。作为所述取代基,优选选自卤素原子和烷基中的至少一种。

[0084] 作为所述苯乙烯系单体,具体而言,可列举出:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、二乙烯基苯、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、2-苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷等,其中优选苯乙烯。

[0085] 在聚合物中A中,可以单独包含一种、也可以包含两种以上源自苯乙烯系单体的结构单元。

[0086] 在聚合物A包含源自苯乙烯系单体的结构单元的情况下,聚合物A中的源自苯乙烯系单体的结构单元的比例优选为1质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上,此外,优选为70质量%以下,更优选为60质量%以下,进一步优选为50质量%以下。即,聚合物A中的源自苯乙烯系单体的结构单元的比例例如为0~70质量%,优选为1~70质量%,更优选为5~60质量%,进一步优选为10~50质量%。

[0087] 此外,源自苯乙烯系单体的结构单元的含量相对于所述源自单体b的结构单元100质量份例如为0~150质量份,优选为3~100质量份,更优选为5~80质量份。

[0088] [(甲基)丙烯酸烷基酯]

[0089] 聚合物A也可以包含除了单体b以外的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0090] 作为除了单体b以外的(甲基)丙烯酸烷基酯,具体而言,可列举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二十一烷基酯、(甲基)丙烯酸二十四烷基酯等。其中,优选(甲基)丙烯酸 C_{1-20} 烷基酯。此外,也优选选自均聚物的玻璃化转变温度(T_g)为 -20°C 以下的(甲基)丙烯酸烷基酯(以下有时称为低 T_g (甲基)丙烯酸烷基酯)和甲基丙烯酸 C_{1-5} 烷基酯中的至少一种。

[0091] 所述低 T_g (甲基)丙烯酸烷基酯的 T_g 为 -20°C 以下,优选为 $-100\sim-20^{\circ}\text{C}$,更优选为 $-80\sim-30^{\circ}\text{C}$ 。作为所述低 T_g (甲基)丙烯酸烷基酯,例如可列举出:丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正壬酯、丙烯酸异壬酯等,其中,优选丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯。通过使聚合物A包含源自低 T_g (甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元,所得到的印染物容易成为手感优异的印染物。特别是在聚合物A包含源自(甲基)丙烯酸与仲脂环醇的酯的结构单元时,优选还包含源自低 T_g (甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元。

[0092] 此外,作为甲基丙烯酸 C_{1-5} 烷基酯,优选甲基丙烯酸 C_{1-3} 烷基酯,更优选甲基丙烯酸甲酯。通过使聚合物A包含源自甲基丙烯酸 C_{1-5} 烷基酯的结构单元,湿摩擦坚牢度、洗涤坚牢度(特别是洗涤坚牢度)进一步提高。特别是在聚合物A包含源自(甲基)丙烯酸与仲烷基醇的酯的结构单元时,优选还包含源自甲基丙烯酸 C_{1-5} 烷基酯的结构单元。

[0093] 在聚合物A中,可以单独包含一种、也可以包含两种以上源自除了单体b以外的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元。

[0094] 在聚合物A包含源自除了单体b以外的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的情况下,聚合物A中的源自除了单体b以外的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的比例例如为1质量%以上,优选为5质量%以上,更优选为15质量%以上,进一步优选为30质量%以上,此外,优

选为85质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为65质量%以下。即,聚合物A中的源自除了单体b以外的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的比例例如为0~85质量%,优选为1~85质量%,更优选为5~75质量%,进一步优选为15~65质量%,更进一步优选为30~65质量%。

[0095] 此外,源自除了单体b以外的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的含量相对于所述源自单体b的结构单元100质量份,例如为0~300质量份,优选为3~200质量份,更优选为30~180质量份,也可以为100~180质量份。

[0096] 特别是从进一步提高湿摩擦坚牢度、洗涤坚牢度(特别是洗涤坚牢度)的观点考虑,聚合物A优选包含源自苯乙烯系单体的结构单元和/或源自甲基丙烯酸C₁₋₅烷基酯的结构单元,更优选至少包含源自苯乙烯系单体的结构单元。聚合物A中的源自苯乙烯系单体和甲基丙烯酸C₁₋₅烷基酯的结构单元的合计比例优选为1质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上,此外,优选为70质量%以下,更优选为60质量%以下,进一步优选为50质量%以下。即,聚合物A中的源自苯乙烯系单体和甲基丙烯酸C₁₋₅烷基酯的结构单元的合计比例例如为0~70质量%,优选为1~70质量%,更优选为5~60质量%,进一步优选为10~50质量%。

[0097] 此外,源自苯乙烯系单体和甲基丙烯酸C₁₋₅烷基酯的结构单元的合计含量相对于所述源自单体b的结构单元100质量份例如为0~300质量份,优选为3~200质量份,更优选为30~180质量份。

[0098] [含酸基的单体]

[0099] 聚合物A优选还包含源自含酸基的单体的结构单元。通过使聚合物A包含源自含酸基的单体的结构单元,聚合物A的稳定性变得良好,其结果是,能抑制聚合时的凝聚物的产生。此外,通过使聚合物A包含源自含酸基的单体的结构单元,成为与后述的交联剂反应的交联点,由此能形成强韧的涂膜(图像),从而能进一步提高摩擦坚牢度、洗涤坚牢度。

[0100] 含酸基的单体只要是分子中具有至少一个酸基和至少一个聚合性不饱和基团的单体即可,作为所述酸基,可列举出磺基、羧基等,优选羧基。作为含酸基的单体,具体而言,可列举出:(甲基)丙烯酸、肉桂酸以及巴豆酸等不饱和单羧酸;马来酸、富马酸、衣康酸以及柠康酸等不饱和二羧酸;马来酸单甲酯、马来酸单丁酯、衣康酸单甲酯、衣康酸单丁酯等不饱和二羧酸的单酯;马来酸酐等不饱和二羧酸的酸酐;2-丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸、2-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸等。其中,优选不饱和单羧酸,更优选(甲基)丙烯酸。

[0101] 在聚合物中A中,可以单独包含一种、也可以包含两种以上源自含酸基的单体的结构单元。

[0102] 在聚合物A包含源自含酸基的单体的结构单元的情况下,聚合物A中的源自含酸基的单体的结构单元的比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上或超过0.5质量%,进一步优选为1.0质量%以上,此外,优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下,进一步优选为5质量%以下。即,聚合物A中的源自含酸基的单体的结构单元的比例例如为0~10质量%,优选为0.1~10质量%,更优选为0.5~8质量%,进一步优选为超过0.5质量%且为8质量%以下,更进一步优选为1.0~5质量%。

[0103] 此外,源自含酸基的单体的结构单元的含量相对于所述源自单体b的结构单元100

质量份例如为0~30质量份,优选为0.5~25质量份,更优选为1.0~20质量份,进一步优选为2.0~15质量份。

[0104] [含羟基的单体]

[0105] 聚合物A优选还包含源自含羟基的单体的结构单元。

[0106] 含羟基的单体只要是分子中具有至少一个羟基和至少一个聚合性不饱和基团的单体即可。作为含羟基的单体,具体而言,可列举出:(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3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸5-羟基戊酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;(甲基)丙烯酸3-氯-2-羟基丙酯等(甲基)丙烯酸卤素取代羟基烷基酯;己内酯改性(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基2-羟基乙基邻苯二甲酸酯等改性(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等氧化亚烷基改性单体(具体而言为聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯);乙烯醇、烯丙醇等含羟基的乙烯基单体;等。其中,优选(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,更优选具有碳原子数1~4的羟基烷基的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯。

[0107] 在聚合物中A中,可以单独包含一种、也可以包含两种以上源自含羟基的单体的结构单元。

[0108] 在聚合物A包含源自含羟基的单体的结构单元的情况下,聚合物A中的源自含羟基的单体的结构单元的比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.3质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上,此外,优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为3质量%以下。通过调整至上述范围,能进一步提高耐水性。即,聚合物A中的源自含羟基的单体的结构单元的比例例如为0~10质量%,优选为0.1~10质量%,更优选为0.3~5质量%,进一步优选为0.5~3质量%。

[0109] 此外,源自含羟基的单体的结构单元的含量相对于所述源自单体b的结构单元100质量份例如为0~30质量份,优选为0.5~20质量份,更优选为1.0~15质量份,进一步优选为0.8~8质量份。

[0110] [其他单体]

[0111] 聚合物A可以还具有源自除了所述的单体(单体b、含酸基的单体、含羟基的单体、苯乙烯系单体以及(甲基)丙烯酸烷基酯)以外的其他单体的结构单元。作为其他单体,只要是除了所述的单体以外的单体且分子中具有至少一个聚合性不饱和基团的单体(其中,后述的反应性乳化剂除外)即可。

[0112] 作为其他单体,具体而言,可列举出:

[0113] (甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯等(甲基)丙烯酸氟代烷基酯;

[0114] (甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸萘酯等(甲基)丙烯酸芳基酯;

[0115] (甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯基乙酯、(甲基)丙烯酸甲基苄酯、(甲基)丙烯酸萘基甲酯等(甲基)丙烯酸芳烷基酯;

[0116] (甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸乙氧基丁酯、三羟甲基丙烷三丙氧基(甲基)丙烯酸酯等含烷氧基烷基的(甲基)丙烯酸酯;

[0117] (甲基)丙烯酰氧基烷基丙烯醛、丙酮基(甲基)丙烯酸酯、二丙酮基(甲基)丙烯酸

酯、2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯乙酰乙酸酯、丁二醇-1,4-丙烯酸酯乙酰乙酸酯、(甲基)丙烯酸2-(乙酰乙酰氧基)乙酯等含羰基的(甲基)丙烯酸酯;

[0118] 乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等碳原子数1~10的多元醇的二(甲基)丙烯酸酯;

[0119] 环氧乙烷的加成摩尔数为2~50的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷的加成摩尔数为2~50的聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等碳原子数2~4的环氧烷基的加成摩尔数为2~50的烷基二(甲基)丙烯酸酯;

[0120] 乙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性甘油三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三乙氧基三(甲基)丙烯酸酯等碳原子数1~10的多元醇的三(甲基)丙烯酸酯;

[0121] 季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯等碳原子数1~10的多元醇的四(甲基)丙烯酸酯;

[0122] 二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等碳原子数1~10的多元醇的六(甲基)丙烯酸酯;

[0123] 双酚A二(甲基)丙烯酸酯等具有双酚骨架的二(甲基)丙烯酸酯;

[0124] (甲基)丙烯酸2-(2'-乙氧基氧基乙氧基乙基)酯;

[0125] 3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基丙基三甲氧基硅烷等含(甲基)丙烯酰基的硅烷偶联剂;

[0126] 乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等含乙烯基的硅烷偶联剂;

[0127] 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等含环氧基的硅烷偶联剂;

[0128] (甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 α -甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-缩水甘油氧基乙酯等含环氧基的(甲基)丙烯酸酯;

[0129] 烯丙基缩水甘油醚等含环氧基的乙烯基单体;

[0130] (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯等含氨基的(甲基)丙烯酸系单体;

[0131] N-甲基乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基哌啶酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-(甲基)丙烯酰基吡咯烷酮等乙烯基内酰胺系单体;

[0132] 马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等马来酰亚胺系单体;

[0133] (甲基)丙烯酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯、(甲基)丙烯酸1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基酯等哌啶基(甲基)丙烯酸系单体;

[0134] (甲基)丙烯酰基氮丙啶、(甲基)丙烯酸2-氮丙啶基乙酯等含氮丙啶基的(甲基)丙烯酸系单体;

[0135] 2-乙烯基-2-噁唑啉、2-乙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-5-乙基-2-噁唑啉等加成聚合性噁唑啉;

[0136] (甲基)丙烯酰胺、N-单甲基(甲基)丙烯酰胺、N-单乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲

基(甲基)丙烯酰胺、N-正丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺系单体;

[0137] 乙酸乙烯酯、氯乙烯、苯甲酸乙烯酯等乙烯基系单体;

[0138] 乙烯、丙烯等烯烃类单体;等。

[0139] 在共聚物中,可以单独包含一种、也可以包含两种以上源自其他单体的结构单元。

[0140] 聚合物A中的源自其他单体的结构单元的比例例如为50质量%以下,优选为30质量%以下,进一步优选为10质量%以下,也可以为5或3质量%以下。此外,共聚物中的源自其他单体的结构单元的比例可以为0质量%以上,也可以为0.5质量%以上,也可以为1质量%以上。即,聚合物A中的源自其他单体的结构单元的比例可以为0~50质量%、0~30质量%、0~10质量%、0.5~5质量%或1~3质量%。

[0141] [聚合物A的物性]

[0142] 从进一步提高耐水性和密合性的观点考虑,聚合物A的重均分子量(Mw)优选为5万以上,更优选为30万以上,进一步优选为55万以上,特别优选为60万以上。从提高成膜性和耐水性的观点考虑,聚合物A的重均分子量的上限值优选为500万以下。

[0143] 此外,聚合物A的使用重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)计算的分散度(Mw/Mn)优选为10.0以下,更优选为8.0以下,进一步优选为6.0以下。此外,分散度的下限优选为1,也可以为2或3。即,聚合物A的分散度(Mw/Mn)优选为1~10.0,更优选为2~8.0,进一步优选为3~6.0。

[0144] 上述重均分子量和数均分子量可以通过使用凝胶渗透色谱(GPC:gel permeation chromatography)的标准聚苯乙烯换算法计算。

[0145] 聚合物A的玻璃化转变温度(Tg(°C))没有特别限定,从使用本发明的印染墨液得到的印染物容易成为手感优异的印染物的观点考虑,优选为10°C以下,更优选为5°C以下,进一步优选为3°C以下。另一方面,下限没有特别限定,但优选为-50°C以上,更优选为-40°C以上。即,聚合物A的Tg优选为-50~10°C,更优选为-40~5°C,进一步优选为-40~3°C。

[0146] 需要说明的是,聚合物A的Tg(°C)可以通过差示量热测定法(AST D3418-08)来测定,也可以是由根据下述算式(1)表示的Fox式求出的Tg_A(K)换算而得的值。

[数式 1]

$$[0147] \quad \frac{1}{T_{gA}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \frac{W_3}{T_{g3}} + \cdots + \frac{W_n}{T_{gn}} \quad (1)$$

[0148] [算式(1)中,Tg_A表示聚合物A的Tg(K),Tg_n表示所使用的各单体的均聚物的Tg(K),W_n表示各单体在所使用的全部单体成分中所占的配合比例(质量%)。]

[0149] [聚合物A的制造方法]

[0150] 所述聚合物A可以通过将所述单体b和根据需要使用的含酸基的单体、含羟基的单体、苯乙烯系单体、(甲基)丙烯酸烷基酯以及其他单体(以下,将这些单体统称为单体成分)聚合而得到。作为聚合方法,可以采用公知的聚合方法,例如可列举出溶液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等。其中,优选溶液聚合法或乳液聚合法。需要说明的是,用于各聚合法的优选的单体成分的种类、组合、配合比等依据在上述的用于形成聚合物A的单体中说明的优选方案。以下对优选的制造方法进行详述,但并不限定于此。

[0151] 在溶液聚合法中,可以采用以下任一种方法:一并加入单体成分进行聚合的方法;一边滴加单体成分一边进行聚合的方法;一并加入单体成分的一部分,一边滴加剩余的单体成分一边进行聚合的方法等。在一并加入单体成分进行聚合的情况下,为了能制造高分子量的聚合物A,更优选将聚合引发剂与单体成分一起加入。在一边滴加单体成分一边进行聚合的情况下,为了使聚合时的单体成分与聚合引发剂的比率尽可能固定,更优选滴加单体成分与聚合引发剂的混合物。

[0152] 作为用于溶液聚合法的聚合引发剂,具体而言,例如可列举出如下的公知的聚合引发剂:过氧化甲基乙基酮、过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化氢、过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化辛酸酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯、过氧化月桂酰等过氧化物系聚合引发剂;偶氮二异丁腈、2,2-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2-偶氮二(2-二氨基丙烷)盐酸盐、4,4-偶氮二(4-氰基戊酸)、2,2-偶氮二(2-甲基丙脒)等偶氮系聚合引发剂;等。聚合引发剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0153] 用于溶液聚合法的聚合引发剂的量相对于单体成分100质量份优选为0.01~3质量份。若聚合引发剂的量超过3质量份,则有时无法得到所希望的重均分子量的聚合物A。

[0154] 作为用于溶液聚合法的溶剂,优选有机溶剂,具体而言,可列举出:正己烷、正庚烷等脂肪族烃系溶剂;环戊烷、环己烷、甲基环己烷、二甲基环己烷、三甲基环己烷、乙基环己烷、二乙基环己烷、十氢萘、二环庚烷、三环癸烷、六氢茚环己烷、环辛烷、 α -蒎烯、蒎品油烯以及柠檬烯等脂环族烃系溶剂;甲苯、二甲苯、苯以及溶剂石脑油等芳香族烃系溶剂;乙酸乙酯和乙酸丁酯等酯系溶剂;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮以及环己酮等酮系溶剂;等。这些溶剂可以使用一种,也可以组合两种以上使用。需要说明的是,溶剂的使用量只要根据反应条件、单体成分的组成等适当确定,以得到具备所希望的物性的聚合物A即可,例如相对于单体成分100质量份,优选为10~300质量份,更优选为20~200质量份,进一步优选为30~100质量份。

[0155] 溶液聚合法中的反应温度和反应时间等反应条件没有特别限定。具体而言,可以根据单体成分的组成、所得聚合物A所要求的特性等适当决定,反应温度例如为0~100℃,优选为50~95℃,更优选为60~90℃,反应时间例如为0.5~30小时,优选为1~20小时,更优选为3~10小时。反应压力也没有特别限定,可以是常压(大气压)、减压、加压中的任一种。需要说明的是,理想的是,聚合反应在氮气等惰性气体的气氛下进行。

[0156] 在乳液聚合法中,优选举出将所述单体成分在乳化剂和聚合引发剂的存在下在水系溶剂中进行乳液聚合的方法。需要说明的是,关于进行乳液聚合时的具体手段和条件,可以适当选择采用以往公知的乳液聚合方法中的手段和技术。

[0157] 作为进行上述乳液聚合时使用的乳化剂,没有限定,可列举出:非离子性乳化剂、阴离子性乳化剂、阳离子性乳化剂、两性乳化剂等,可以使用以往公知的乳化剂。这些乳化剂可以分别单独使用,也可以并用两种以上。在上述乳化剂中,优选非离子性乳化剂或阴离子性乳化剂。此外,也优选分子中包含聚合性基团的乳化剂(也称为反应性乳化剂)。通过使用反应性乳化剂作为乳化剂,在聚合物A中引入源自反应性乳化剂的结构单元。因此,聚合物A优选包含源自反应性乳化剂的结构单元。上述乳化剂中,特别优选包含聚合性基团的非离子性乳化剂或包含聚合性基团的阴离子性乳化剂。此外,也可以使用高分子乳化剂作为乳化剂。

[0158] 作为阴离子性乳化剂,例如可列举出:十二烷基硫酸铵、十二烷基硫酸钠等烷基硫酸盐;十二烷基磺酸铵、十二烷基磺酸钠、烷基二苯基醚二磺酸钠等烷基磺酸盐;十二烷基苯磺酸铵、十二烷基萘磺酸钠等烷基芳基磺酸盐;聚氧乙烯烷基磺酸盐;聚氧乙烯烷基醚硫酸盐;聚氧乙烯烷基芳基醚硫酸盐;二烷基磺基琥珀酸盐;芳基磺酸-甲醛缩合物;月桂酸铵、硬脂酸钠等脂肪酸盐;双(聚氧乙烯多环苯基醚)甲基丙烯酸酯磺酸盐、丙烯基-烷基磺基琥珀酸盐、(甲基)丙烯酸聚氧乙烯磺酸盐、(甲基)丙烯酸聚氧乙烯膦酸盐、烯丙氧基甲基烷基氧基聚氧乙烯的磺酸盐等具有烯丙基的硫酸酯或其盐;烯丙氧基甲基烷氧基乙基聚氧乙烯的硫酸酯盐;聚氧化亚烷基烯基醚硫酸铵盐;等,但并不仅限于该示例。

[0159] 作为非离子性乳化剂,例如可列举出:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚乙二醇与聚丙二醇的缩合物、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、脂肪酸单甘油酯、环氧乙烷与脂肪族胺的缩合产物、聚氧化亚烷基烯基醚等,但并不仅限于该示例。

[0160] 作为高分子乳化剂,例如可列举出:聚丙烯酸钠等聚(甲基)丙烯酸盐;聚乙烯醇;聚乙烯吡咯烷酮;聚羟基乙基丙烯酸酯等聚羟基烷基(甲基)丙烯酸酯;以构成这些聚合物的单体中的一种以上作为共聚成分的共聚物;等,但并不仅限于该示例。

[0161] 反应性乳化剂是指具有聚合性基团、亲水性基团以及疏水性基团的乳化剂,聚合性基团可以在一个分子中具有一个或两个以上。

[0162] 作为聚合性基团,优选为具有烯属不饱和双键的基团,具体而言,可列举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基等。

[0163] 作为亲水性基团,可列举出作为乳化剂(表面活性剂)而公知的基团,例如优选磺酸基、磷酸基、硫酸酯残基、磷酸酯残基等阴离子性基团;聚醚基、酯基等非离子性基团。

[0164] 作为疏水性基团,也可列举出作为乳化剂(表面活性剂)而公知的基团,例如优选烷基(特别是碳原子数为8~40左右的烷基)、含芳基的烃基(特别是具有苯基且碳原子数为12~40左右的烃基)、多环苯基。

[0165] 作为反应性乳化剂,具体而言,可列举出:

[0166] 丙烯基-烷基磺基琥珀酸盐、(甲基)丙烯酸聚氧乙烯磺酸盐、(甲基)丙烯酸聚氧乙烯膦酸盐(例如三洋化成工业(株)制,商品名:ELEMNOL RS-30等)、聚氧乙烯烷基丙烯基苯基醚磺酸盐(例如第一工业制药(株)制,商品名:Aqualon HS-10等)、烯丙氧基甲基烷基氧基聚氧乙烯的磺酸盐(例如第一工业制药(株)制,商品名:Aqualon KH-10等)、聚氧乙烯苯乙烯化丙烯基苯基醚硫酸酯铵(例如第一工业制药(株)制,商品名:Aqualon AR-10等)、烯丙氧基甲基壬基苯氧基乙基羟基聚氧乙烯的磺酸盐(例如(株)ADEKA制,商品名:ADEKA REASOAP SE-10等)、烯丙氧基甲基烷氧基乙基羟基聚氧乙烯硫酸酯盐(例如(株)ADEKA制,商品名:ADEKA REASOAP SR-10、SR-30等)、双(聚氧乙烯多环苯基醚)甲基丙烯酸酯化磺酸盐(例如日本乳化剂(株)制,商品名:Antox MS-60等)等具有聚合性基团的阴离子性乳化剂;

[0167] 聚氧乙烯苯乙烯化丙烯基苯基醚(例如第一工业制药(株)制,商品名:Aqualon AN-10等)、烯丙氧基甲基烷氧基乙基羟基聚氧乙烯(例如(株)ADEKA制,商品名:ADEKA REASOAP ER-20等)、聚氧乙烯烷基丙烯基苯基醚(例如,第一工业制药(株)制,商品名:Aqualon RN-20等)、烯丙氧基甲基壬基苯氧基乙基羟基聚氧乙烯(例如(株)ADEKA制,商品

名:ADEKA REASOAP NE-10等)等具有聚合性基团的非离子性乳化剂;等,但并不仅限于该示例。

[0168] 乳化剂的使用量没有限定,例如,相对于单体成分100质量份,优选为10质量份以下,更优选为7质量份以下,进一步优选为5质量份以下,此外,优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上。即,乳化剂的使用量相对于单体成分100质量份优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~7质量份,进一步优选为1~5质量份。

[0169] 需要说明的是,也可以根据需要单独使用保护胶体类或与乳化剂一起使用保护胶体类。

[0170] 作为进行上述乳液聚合时使用的聚合引发剂,没有限定,例如可列举出:偶氮二异丁腈、2,2-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2-偶氮双(2-二氨基丙烷)盐酸盐、4,4-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2-偶氮双(2-甲基丙脒)等偶氮系聚合引发剂;过硫酸铵、过硫酸钾等过硫酸盐;过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化铵等过氧化物系聚合引发剂等,但并不仅限于该示例。这些聚合引发剂可以分别单独使用,也可以并用两种以上。

[0171] 进行上述乳液聚合时使用的聚合引发剂的使用量相对于单体成分100质量份,优选为0.01~3质量份,更优选为0.05~2质量份,进一步优选为0.1~1质量份。在使用过氧化物系聚合引发剂作为聚合引发剂的情况下,若需要增大聚合速度或降低反应温度,则也可以将可溶性亚硫酸盐、抗坏血酸等还原剂或硫酸亚铁等在水中产生重金属离子的金属化合物与上述过氧化物系聚合引发剂组合而作为氧化还原系的引发剂。

[0172] 进行上述乳液聚合时的反应温度可以考虑所得聚合物A的重均分子量、单体成分的配合比例以及聚合引发剂的种类等而适当设定,反应温度例如为0~100°C,优选为50~95°C,更优选为60~90°C,此外,反应时间例如为0.5~30小时,优选为1~20小时,更优选为3~10小时。反应压力也没有特别限定,可以是常压(大气压)、减压、加压中的任一种。需要说明的是,理想的是,聚合反应在氮气等惰性气体的气氛下进行。

[0173] 作为进行上述乳液聚合时的水系溶剂,以水为代表,可列举出水与水溶性有机溶剂的混合溶剂。水系溶剂中的水的含量优选为10~100质量%,更优选为25质量%以上,进一步优选为60质量%以上,特别优选为90质量%以上。剩余部分优选为水溶性有机溶剂。

[0174] 作为水溶性有机溶剂,例如可列举出:

[0175] 甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇等低级醇;

[0176] 丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇等二元醇(优选二元醇);

[0177] 甘油等三元醇;

[0178] 单乙二醇单甲基醚、单乙二醇单乙基醚、单乙二醇单丙基醚、单乙二醇单异丙基醚、单乙二醇单丁基醚、单乙二醇单异丁基醚等单乙二醇的醚;

[0179] 单丙二醇单甲基醚、单丙二醇单乙基醚、单丙二醇单丙基醚、单丙二醇单异丙基醚、单丙二醇单丁基醚、单丙二醇单异丁基醚等单丙二醇的醚;

[0180] 聚乙二醇(E0加成摩尔数=1~10,优选1~4)的单甲基醚、聚乙二醇(E0加成摩尔数=1~10,优选1~4)的单乙基醚、聚乙二醇(E0加成摩尔数=1~10,优选1~4)的单丙基醚、聚乙二醇(E0加成摩尔数=1~10,优选1~4)的单异丙基醚、聚乙二醇(E0加成摩尔数=

1~10, 优选1~4)的单丁基醚、聚乙二醇(E0加成摩尔数=1~10, 优选1~4)的单异丁基醚等聚乙二醇的醚;

[0181] 聚丙二醇(E0加成摩尔数=1~10, 优选1~4)的单甲基醚、聚丙二醇(E0加成摩尔数=1~10, 优选1~4)的单乙基醚、聚丙二醇(E0加成摩尔数=1~10, 优选1~4)的单丙基醚、聚丙二醇(E0加成摩尔数=1~10, 优选1~4)的单异丙基醚、聚丙二醇(E0加成摩尔数=1~10, 优选1~4)的单丁基醚、聚丙二醇(E0加成摩尔数=1~10, 优选1~4)的单异丁基醚等聚丙二醇的醚;

[0182] 2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等杂环类;

[0183] 丙酮、甲基乙基酮等酮类;等。

[0184] 这些水溶性有机溶剂可以分别单独使用,也可以并用两种以上。

[0185] 其中, 优选二醇、聚乙二醇(E0加成摩尔数=1~10, 优选1~4)的醚、2-吡咯烷酮, 更优选丙二醇、甘油、二乙二醇、三乙二醇、二乙二醇单异丙基醚、二乙二醇单异丁基醚、聚乙二醇(E0加成摩尔数=1~4)的单丁基醚、2-吡咯烷酮, 进一步优选丙二醇、三乙二醇、聚乙二醇(E0加成摩尔数=1~4)的单丁基醚、2-吡咯烷酮。

[0186] 进行上述乳液聚合时的水系溶剂的使用量没有限定, 相对于单体成分100质量份, 优选为20~300质量份, 更优选为30~200质量份, 进一步优选为40~150质量份。

[0187] 作为上述乳液聚合的具体的聚合方法, 例如可列举出: 单体滴加聚合法、预乳液滴加聚合法、种子聚合法以及多段聚合法等。

[0188] 在上述乳液聚合的反应体系内, 可以根据需要适量添加例如叔十二烷基硫醇等具有硫醇基的化合物等链转移剂、pH缓冲剂、螯合剂等添加剂。添加剂的量根据其种类而不同, 因此无法一概而论, 但通常相对于单体成分100质量份, 优选为0.01~5质量份, 更优选为0.1~3质量份。

[0189] 在这样的乳液聚合法中得到了乳液, 该乳液由得到的聚合物A以乳液粒子的形式分散于水系溶剂中而成。在本发明的印染墨液中包含聚合物A时, 优选以乳液的形式添加聚合物A, 即, 在本发明的印染墨液中, 聚合物A优选以乳液粒子的形式被包含。所述印染墨液用乳液、所述乳液在印染墨液中的用途也包含在本发明中。以下, 对本发明的印染墨液用乳液进行详述。

[0190] [乳液]

[0191] 本发明的印染墨液用乳液所含的乳液粒子是由上述聚合物A构成的乳液粒子, 即, 本发明的印染墨液用乳液包含上述聚合物A。需要说明的是, 构成乳液粒子的聚合物A的组成、物性等如前所述, 其优选方案也相同。从操作性的观点考虑, 本发明的乳液中的乳液粒子的含有比例优选为10~80质量%, 更优选为20~70质量%, 进一步优选为30~65质量%。

[0192] 所述乳液粒子的形状没有特别限定, 通常为球形。形状可以通过透射型电子显微镜或扫描型电子显微镜进行测定。此外, 所述乳液粒子可以是单层结构, 也可以是多层结构(例如核壳结构)。

[0193] 所述乳液粒子的平均粒径(体积基准)优选为50nm以上, 更优选为100nm以上, 进一步优选为150nm以上, 此外, 优选为500nm以下, 更优选为350nm以下, 进一步优选为300nm以下。

[0194] 即, 所述乳液粒子的平均粒径优选为50~500nm, 更优选为100~350nm, 进一步优

选为150~300nm。通过将平均粒径调整至上述范围,容易将墨液的粘度保持在适当的范围的同时配合高浓度的乳液粒子。需要说明的是,乳液粒子的平均粒径(体积基准)采用如后述实施例所示的通过动态光散射法测定的累积平均粒径即可。

[0195] 作为乳液粒子的分散介质的水系溶剂,可以是源自乳液聚合时使用的水系溶剂的溶剂,也可以是另外添加到乳液聚合的反应液或分离出的聚合物A中的溶剂。作为所述水系溶剂,可列举出与作为用于乳液聚合法的溶剂所说明的水系溶剂相同的溶剂。

[0196] 从操作性的观点考虑,本发明的乳液中的水系溶剂的含量相对于乳液粒子100质量份,优选为30~900质量份,更优选为50~400质量份,进一步优选为70~250质量份。

[0197] 上述乳液粒子优选乳化剂(表面活性剂)进行分散稳定化。作为所述乳化剂,可列举出与作为用于乳液聚合法的乳化剂所说明的乳化剂相同的乳化剂,其优选方案也相同。通常在通过乳液聚合法而得到的乳液中包含用于乳化的乳化剂,但也可以将所述乳液原样用作印染墨液用乳液。

[0198] 在所述乳液中,例如可以包含叔十二烷基硫醇等具有硫醇基的化合物等链转移剂、pH缓冲剂、螯合剂等添加剂。添加剂的量根据其种类而不同,因此无法一概而论,但通常相对于乳液粒子100质量份,优选为0.01~5质量份,更优选为0.1~3质量份。

[0199] 本发明的印染墨液包含所述聚合物A(优选所述乳液粒子)。需要说明的是,本发明的印染墨液所含的聚合物A、乳液粒子的组成、物性等如前所述,其优选方案也相同。

[0200] 印染墨液中的所述聚合物A(优选所述乳液粒子)的含有比例根据印染墨液所要求的特性来设定即可,优选为1质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上,此外,优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下。即,印染墨液中的所述聚合物A(优选所述乳液粒子)的含有比例优选为1~30质量%,更优选为5~30质量%,进一步优选为10~20质量%。

[0201] 印染墨液的固体成分(非挥发成分)中的所述聚合物A(优选所述乳液粒子)的含有比例优选为4质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上,更进一步优选为40质量%以上,此外,也可以为100质量%,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下。即,印染墨液的固体成分中的所述聚合物A(优选所述乳液粒子)的含有比例优选为4~100质量%,更优选为20~95质量%,进一步优选为30~90质量%,更进一步优选为40~85质量%。通过将所述聚合物A(优选所述乳液粒子)的含有比例调整至上述范围,能进一步提高湿摩擦坚牢度。需要说明的是,在本说明书中,固体成分(非挥发成分)是指除去溶剂后的成分。

[0202] [交联剂]

[0203] 本发明的印染墨液可以还含有交联剂。推定:通过使用交联剂,利用交联剂与本发明的墨液所含的成分、例如聚合物A、颜料或颜料分散剂等的作用,或者利用化学反应而形成交联结构,能形成强韧的涂膜,因此能进一步提高摩擦坚牢度、洗涤坚牢度。

[0204] 作为所述交联剂,例如可列举出:异氰酸酯化合物、环氧化合物、三聚氰胺化合物、金属螯合物、氮丙啶化合物、巯基化合物、噁唑啉化合物等,优选噁唑啉化合物。交联剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0205] 作为上述交联剂的噁唑啉化合物是指在分子中具有两个以上噁唑啉基的化合物。作为上述噁唑啉化合物,例如可列举出:2,2'-双(2-噁唑啉)、2,2'-亚甲基-双(2-噁唑啉)、

2,2'-亚乙基-双(2-噁唑啉)、2,2'-三亚甲基-双(2-噁唑啉)、2,2'-四亚甲基-双(2-噁唑啉)、2,2'-六亚甲基-双(2-噁唑啉)、2,2'-八亚甲基-双(2-噁唑啉)、2,2'-亚乙基-双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基-双(2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基-双(2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基-双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、双(2-噁唑啉基环己烷)硫醚、双(2-噁唑啉基降冰片烷)硫醚、含噁唑啉基的聚合物等,但并不限定于该示例。

[0206] 在上述噁唑啉化合物中,从交联性能优异的观点考虑,优选水溶性的噁唑啉化合物,此外,优选含噁唑啉基的聚合物。上述含噁唑啉基的聚合物可以通过以往公知的制造方法来制造。例如,可列举出使加成聚合性噁唑啉的一种或两种以上聚合的方法、或者使包含加成聚合性噁唑啉和能与加成聚合性噁唑啉共聚的单体的单体成分聚合的方法。作为能共聚的单体,优选不具有与噁唑啉基反应的官能团、能与加成聚合性噁唑啉共聚的单体。例如,可列举出在上述单体成分中不具有与噁唑啉基反应的官能团的单体。例如可列举出:单体b、(甲基)丙烯酸烷基酯等(甲基)丙烯酸系单体;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯等苯乙烯系单体;乙酸乙烯酯、氯乙烯、苯甲酸乙烯酯等乙烯基系单体;丙烯腈;丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺系单体;乙烯、丙烯等烯烃系单体;等。

[0207] 作为上述加成聚合性噁唑啉,例如可列举出:2-乙基-2-噁唑啉、2-乙基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙基-2-噁唑啉、2-异丙基-4-甲基-2-噁唑啉、2-异丙基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙基-5-乙基-2-噁唑啉等分子内具有聚合性不饱和基团和噁唑啉基的化合物。

[0208] 在含噁唑啉基的聚合物中,优选水溶性的含噁唑啉基的聚合物,可以通过与上述含噁唑啉基的聚合物的制造方法相同的方法来制造。作为上述水溶性的含噁唑啉基的聚合物,例如可列举出以丙烯酸系聚合物、丙烯酸-苯乙烯系聚合物等为主链、在侧链含有噁唑啉基的聚合物。

[0209] 作为含噁唑啉基的聚合物,也可以使用市售品。例如,可列举出:(株)Nippon Shokubai制,商品名:Epocros WS-500、Epocros WS-700等水溶性类型的聚合物、Epocros K-2010、Epocros K-2020、Epocros K-2030等乳液类型的聚合物。其中,优选作为水溶性聚合物的(株)Nippon Shokubai制,商品名:Epocros WS-500、Epocros WS-700。

[0210] 所述交联剂(优选噁唑啉化合物)的含量相对于所述聚合物A 100质量份优选为0.1~15质量份,更优选为0.5~10质量份,进一步优选为1~8质量份。若交联剂的量在所述范围内,则能体现出充分的交联性,摩擦坚牢度和/或洗涤坚牢度(特别是洗涤坚牢度)进一步提高。

[0211] [颜料]

[0212] 本发明的印染墨液可以还包含颜料。通过印染墨液包含颜料,能制成白色墨液、着色墨液。需要说明的是,在将本发明的印染墨液用作透明墨液的情况下,无需包含颜料。

[0213] 作为所述颜料,可列举出有机颜料和无机颜料,它们可以分别单独使用,也可以并用两种以上。此外,根据需要,也可以将它们与体质颜料并用。

[0214] 作为有机颜料,例如可列举出:联苯胺、汉莎黄(Hansa Yellow)等偶氮颜料、重氮颜料、甲亚胺颜料、次甲基颜料、蒽醌颜料、酞菁蓝等酞菁颜料、花酮颜料、茈(perylene)颜料、二酮吡咯并吡咯颜料、硫靛颜料、亚氨基异吲哚啉颜料、亚氨基异吲哚啉酮等异吲哚啉酮颜料、二噁嗪颜料、喹吡啶酮红、喹吡啶酮紫等喹吡啶酮颜料、黄土酮颜料、阴丹酮颜料、

蒽啉染料、吡啶染料、单芳基黄、二芳基黄、苯并咪唑酮黄、甲苯橙、萘酚橙、喹啉酮染料等。

[0215] 色调没有特别限定,可以使用黄色、品红色、青色、蓝色、红色、橙色、绿色等彩色颜料中的任一者,作为具体例,可列举出:C.I. 颜料黄、C.I. 颜料红、C.I. 颜料橙、C.I. 颜料紫、C.I. 颜料蓝、C.I. 颜料绿等型号产品。

[0216] 作为无机颜料,例如可列举出:二氧化钛、三氧化锑、锌白等氧化锌、锌钡白、铅白、红色氧化铁、黑色氧化铁、氧化铬绿、炭黑、铬黄、钼红、亚铁氰化铁(普鲁士蓝)、群青、铬酸铅等。此外,作为无机颜料,还可列举出:云母(mica)、粘土、铝粉末、滑石、硅酸铝等具有扁平形状的颜料;碳酸钙、氢氧化镁、氢氧化铝、硫酸钡、碳酸镁等体质颜料等。进而,作为炭黑,可列举出:炉黑、热灯黑、乙炔黑、槽黑等。

[0217] 在无机颜料中,作为白色颜料,优选二氧化钛、三氧化锑、锌白等氧化锌、锌钡白、铅白、碳酸钙、氢氧化镁、氢氧化铝、硫酸钡、碳酸镁、粘土、滑石、硅酸铝。其中,从折射率高、遮盖性优异的观点考虑,优选二氧化钛。在二氧化钛中,优选晶体结构为金红石型的二氧化钛。

[0218] 作为着色颜料,优选上述有机颜料、红色氧化铁、黑色氧化铁、氧化铬绿、炭黑、铬黄、钼红、亚铁氰化铁(普鲁士蓝)、群青、铬酸铅等。

[0219] 从分散稳定性和显色性或遮盖力的观点考虑,颜料的平均粒径(体积基准)优选为10~1000nm,更优选为20~500nm。

[0220] 在白色颜料的情况下,从遮盖性更优异的观点考虑,平均粒径(体积基准)优选为100~500nm,下限更优选为150nm以上,进一步优选为200nm以上,上限更优选为450nm以下,进一步优选为400nm以下。即,白色颜料的平均粒径(体积基准)优选为100~500nm,更优选为150~450nm,进一步优选为200~400nm。

[0221] 在着色颜料的情况下,特别是从显色性的观点考虑,平均粒径(体积基准)优选为20~200nm,下限更优选为40nm以上,进一步优选为50nm以上,上限更优选为150nm以下,进一步优选为100nm以下。即,着色颜料的平均粒径(体积基准)优选为20~200nm,更优选为40~150nm,进一步优选为50~100nm。

[0222] 上述颜料的平均粒径是指本发明的印染墨液中的平均粒径。颜料的平均粒径可以通过激光衍射散射式粒度分布计、动态光散射法来测定。例如,可以采用如后述的实施例所示的通过动态光散射法测定的累积平均粒径。但是,在如黑色颜料等那样难以通过动态光散射法进行测定的情况下,可以采用通过激光衍射散射式粒度分布计测定得到的体积基准的粒度分布中的50%粒径作为平均粒径。

[0223] 颜料在本发明的印染墨液中,优选分散剂进行分散稳定化。作为上述分散剂,例如可列举出:聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸盐等聚(甲基)丙烯酸(盐);(甲基)丙烯酸(盐)与(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯、马来酸、马来酸酐、马来酸酯、乙酸乙烯酯等除了(甲基)丙烯酸(盐)以外的所述单体成分中的一种或两种以上的共聚物;聚乙烯醇;聚乙烯吡咯烷酮等。

[0224] 在本发明的印染墨液包含颜料的情况下,印染墨液的固体成分中的颜料的含有率优选为5~80质量%,更优选为10~75质量%。

[0225] 特别是在颜料为白色颜料的情况下,印染墨液的固体成分中的白色颜料的含有率

优选为20~80质量%,更优选为35~65质量%。此外,在颜料为有机颜料的情况下,印染墨液的固体成分中的有机颜料的含有率优选为5~40质量%,更优选为10~30质量%。

[0226] [溶剂]

[0227] 本发明的印染墨液优选还含有溶剂。所述溶剂作为调整印染墨液的粘度的稀释剂发挥作用。作为溶剂,可以优选使用有机溶剂、水系溶剂。以下,有时将含有溶剂中的有机溶剂作为主要成分的印染墨液称为溶剂型印染墨液,将含有溶剂中的水系溶剂作为主要成分的印染墨液称为水性印染墨液。需要说明的是,从减轻环境负荷的观点考虑,本发明的印染墨液优选为水性印染墨液。需要说明的是,本发明的印染墨液可以单独包含一种溶剂,也可以包含两种以上溶剂。

[0228] 在溶剂型印染墨液所含有的溶剂中,有机溶剂的含有率优选为70质量%以上,更优选为85质量%以上,进一步优选为95或98质量%以上,也可以为100质量%。

[0229] 在水性印染墨液所含有的溶剂中,水系溶剂的含有率优选为70质量%以上,更优选为85质量%以上,进一步优选为95或98质量%以上,也可以为100质量%。

[0230] 所述有机溶剂可以是源自溶液聚合时使用的有机溶剂的溶剂,也可以是另外添加到溶液聚合的反应液或分离出的聚合物A中的溶剂。此外,所述水系溶剂可以是源自乳液聚合时使用的水系溶剂的溶剂,也可以是另外添加到乳液聚合的反应液或分离出的聚合物A中的溶剂。

[0231] 作为所述有机溶剂,可列举出与作为用于溶液聚合法的溶剂进行说明的有机溶剂相同的溶剂。

[0232] 作为所述水系溶剂,可列举出与作为用于乳液聚合法的溶剂进行说明的水系溶剂相同的溶剂。

[0233] 在本发明的印染墨液为水性印染墨液的情况下,从提高保湿性、与聚合物A的相容性的观点考虑,水性印染墨液所含的水系溶剂优选与水一起包含水溶性有机溶剂。所述水系溶剂中的水溶性有机溶剂的含有比例优选为10~40质量%,更优选为15~30质量%。

[0234] 特别是从进一步提高保湿性的观点考虑,作为所述水溶性有机溶剂,优选沸点为150°C以上的水溶性有机溶剂,更优选沸点为180°C以上的水溶性有机溶剂,进一步优选沸点为200°C以上的水溶性有机溶剂。作为沸点为150°C以上的水溶性有机溶剂,优选沸点为150°C以上的二醇或甘油,具体而言,可列举出丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、甘油等。进一步提高保湿性的所述水溶性有机溶剂的含量相对于水系溶剂中的水100质量份优选为10~50质量份,更优选为15~40质量份。

[0235] 此外,从进一步提高与聚合物A的相容性的观点考虑,作为所述水溶性有机溶剂,优选具有疏水基和羟基的水溶性有机溶剂。作为所述疏水性基团,可列举出碳原子数3以上的一价烷基,优选碳原子数3~8的一价烷基,更优选碳原子数3~8的烷基,进一步优选碳原子数3~4的烷基。作为具有疏水基和羟基的水溶性有机溶剂,优选选自由聚乙二醇(E0加成摩尔数=1~10,优选为1~4)的单C₃₋₈(优选为C₃₋₄)烷基醚、聚丙二醇(E0加成摩尔数=1~10,优选1~4)的单C₃₋₈(优选C₃₋₄)烷基醚构成的组中的至少一种,优选选自由二乙二醇单异丙基醚、二乙二醇单异丁基醚、聚乙二醇(E0加成摩尔数=1~4)的单丁基醚构成的组中的至少一种。进一步提高相容性的所述水溶性有机溶剂的含量相对于水系溶剂中的水100质量份优选为1~15质量份,更优选为2~8质量份。

[0236] 印染墨液中的溶剂的含量根据所希望的印染墨液的粘度来设定即可,没有特别限定,从操作性的观点考虑,例如为40~90质量%,优选为50~88质量%,更优选为55~85质量%。

[0237] [其他添加剂]

[0238] 本发明的印染墨液可以在不阻碍本发明的目的的范围内,还包含添加剂。例如,可以适量包含表面活性剂、分散剂、流平剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、增粘剂、润湿剂、增塑剂、稳定剂、消泡剂、染料、抗氧化剂、交联促进剂、PH调整剂、防腐剂等添加剂。作为上述流平剂,例如优选使用炔二醇系、硅酮系、氟系表面活性剂等,其中优选聚醚改性硅酮化合物。

[0239] 在添加上述添加剂的情况下,其含量没有特别限定,在本发明的印染墨液中,优选为2质量%以下,更优选为1质量%以下。此外,为了发挥添加效果,优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上。即,添加剂的含量在本发明的印染墨液中优选为0.01~2质量%,更优选为0.05~1质量%。

[0240] 此外,本发明的印染墨液可以在不阻碍本发明的目的的范围内,还包含乙烯基系树脂、除了聚合物A以外的(甲基)丙烯酸系树脂、烯炔系树脂、氨基甲酸酯系树脂、氟系树脂、硅酮系树脂、环氧树脂、苯氧基树脂、酚醛树脂、二甲苯树脂等除了聚合物A以外的粘合剂树脂。需要说明的是,上述聚合物A也包含在印染墨液中的粘合剂树脂中。本发明的印染墨液可以单独包含一种、也可以包含两种以上除了聚合物A以外的粘合剂树脂。

[0241] 所述除了聚合物A以外的粘合剂树脂中,优选为除了聚合物A以外的(甲基)丙烯酸系树脂(以下有时称为(甲基)丙烯酸系树脂B)。

[0242] 从使所得到的印染物的手感更优异的观点考虑,所述(甲基)丙烯酸系树脂B优选包含源自低Tg(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元。需要说明的是,所述低Tg(甲基)丙烯酸烷基酯的示例与上述相同,其优选方案也相同。(甲基)丙烯酸系树脂B中的源自低Tg(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的比例优选为20~90质量%,更优选为30~75质量%,进一步优选为40~65质量%。

[0243] 从进一步提高湿摩擦坚牢度、洗涤坚牢度(特别是洗涤坚牢度)的观点考虑,所述(甲基)丙烯酸系树脂B优选还包含源自苯乙烯系单体的结构单元和/或甲基丙烯酸 C_{1-5} 烷基酯,更优选还包含源自苯乙烯系单体的结构单元。需要说明的是,所述苯乙烯系单体和甲基丙烯酸 C_{1-5} 烷基酯的示例与上述相同,其优选方案也相同。(甲基)丙烯酸系树脂B中的源自苯乙烯系单体和甲基丙烯酸 C_{1-5} 烷基酯的结构单元的合计比例(特别是源自苯乙烯系单体的结构单元的比例)优选为10~70质量%,更优选为20~60质量%,进一步优选为30~50质量%。

[0244] 所述(甲基)丙烯酸系树脂B可以还具有源自含酸基的单体的结构单元。需要说明的是,所述含酸基的单体的示例与上述相同,其优选方案也相同。(甲基)丙烯酸系树脂B中的源自含酸基的单体的结构单元的比例优选为0.1~10质量%,更优选为0.5~8质量%,进一步优选为1.0~5质量%。

[0245] 所述(甲基)丙烯酸系树脂B可以还具有源自含羟基的单体的结构单元。需要说明的是,所述含羟基的单体的示例与上述相同,其优选方案也相同。(甲基)丙烯酸系树脂B中的源自含羟基的单体的结构单元的比例优选为0.1~10质量%,更优选为0.3~5质量%,进

一步优选为0.5~3质量%。

[0246] 所述(甲基)丙烯酸系树脂B中的源自低Tg(甲基)丙烯酸烷基酯、苯乙烯系单体、甲基丙烯酸C₁₋₅烷基酯、含酸基的单体以及含羟基的单体的结构单元的合计含量优选为50~100质量%，更优选为80质量%以上，进一步优选为95质量%以上。

[0247] 在本发明的印染墨液所含的粘合剂树脂100质量%中，所述聚合物A的含量例如为40质量%以上，优选为50质量%以上，更优选为60质量%以上，进一步优选为80质量%以上，更进一步优选为90质量%以上，特别优选为95质量%以上，此外也可以为100质量%。

[0248] 此外，在本发明的印染墨液所含的粘合剂树脂100质量%中，所述聚合物A和(甲基)丙烯酸系树脂B的合计含量例如为50~100质量%，优选为80质量%以上，更优选为90质量%以上，进一步优选为95质量%以上。

[0249] 需要说明的是，如后所述，本发明的印染墨液可以特别优选用于喷墨印染，即本发明的印染墨液优选用于喷墨印染。

[0250] [印染墨液的制造方法]

[0251] 本发明的印染墨液的制造方法没有特别限定，只要由聚合物A或包含聚合物A的乳液制备印染墨液即可。例如，可以通过将聚合物A和根据需要使用的溶剂、交联剂、颜料、除了聚合物A以外的粘合剂树脂以及其他添加剂混合来制造。以下示出作为优选方案的水性印染墨液的制造方法的一个例子，但并不限于此。

[0252] 首先，分别准备包含聚合物A的乳液和根据需要添加的颜料分散体、除了聚合物A以外的粘合剂树脂的分散体。通过使用包含聚合物A的乳液，能使聚合物A以乳液粒子的形式包含在印染墨液中。作为包含聚合物A的乳液，可以使用作为上述印染墨液用乳液进行说明的乳液。如上所述，所述乳液可以通过以往公知的乳液聚合法来制造。

[0253] 作为除了聚合物A以外的粘合剂树脂的分散体，优选除了聚合物A以外的粘合剂树脂以乳液粒子的形式分散在水系溶剂中而得到的乳液。所述乳液可以使用除了变更树脂的组成以外、与聚合物A的乳液相同的乳液。

[0254] 作为上述颜料分散体，优选颜料分散于水系溶剂中而成的颜料分散体。上述颜料分散体例如可以通过在水等水系溶剂中混合颜料和分散剂，用珠磨机等进行分散处理来制造。作为分散剂，可以使用与上述说明的分散剂相同的分散剂。

[0255] 颜料分散体中的颜料的含有率没有特别限定，相对于颜料分散体100质量%，优选为5~65质量%。特别是在颜料为白色颜料的情况下，颜料分散体中的白色颜料的含有率优选为20~65质量%，更优选为30~60质量%。此外，在颜料为有机颜料的情况下，颜料分散体中的有机颜料的含有率优选为5~40质量%，更优选为8~30质量%。

[0256] 接着，将上述乳液和根据需要添加的颜料分散体、除了聚合物A以外的粘合剂树脂的分散体、溶剂、交联剂以及其他添加剂混合。在进行混合时，上述交联剂、其他添加剂可以原样使用该化合物，也可以以用溶剂等稀释而得到的溶液的形式添加。混合上述各成分的方法、顺序没有特别限定。混合后，可以根据需要进行离心分离、过滤器过滤等。

[0257] [印染物]

[0258] 用上述印刷墨液进行了印刷的布帛也包含在本发明中。需要说明的是，所述用于布帛的印刷的印染墨液的组成、物性等如上所述，其优选方案也相同。以下，有时将用上述印染墨液进行了印刷的布帛称为印染物。

[0259] 所述布帛包含以天然纤维和/或合成纤维为原丝的布、织物等所有纤维制品。作为布帛,例如可列举出:织布、无纺布、针织物等。构成布帛的纤维也没有特别限定,例如可列举出天然纤维、化学纤维或它们的混合物。

[0260] 作为天然纤维,例如可列举出丝、棉、羊毛等作为优选例。作为化学纤维,可列举出合成纤维、再生纤维以及半合成纤维。作为合成纤维,例如可列举出聚酯纤维、尼龙纤维、丙烯腈纤维(acrylic fiber)、聚氨酯纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、维纶纤维等作为优选例。作为再生纤维,例如可列举出人造丝等作为优选例。作为半合成纤维,可列举出乙酸酯、三乙酸酯等作为优选例。其中,优选包含棉、聚酯纤维、聚丙烯纤维中的至少一种的布帛。

[0261] 使用上述印染墨液(即包含上述聚合物A的墨液)进行印染的方法也包含在本发明中。需要说明的是,“印染”是指将墨液印刷于布帛,即将上述印染墨液(即包含上述聚合物A的墨液)印刷于布帛的、经印刷的布帛(印染物)的制造方法也包含在本发明中。所述印染方法、印染物的制造方法中使用的印染墨液、该印染墨液所含的聚合物A的组成、物性等如前所述,其优选方案也相同。

[0262] 将本发明的印染墨液印刷于布帛的方法没有特别限定,除了在印染墨液中包含聚合物A或包含有聚合物A的乳液以外,可以采用以往公知的方法。作为具体的印刷方法,可以采用喷墨法、丝网印刷法等公知的印刷方法,但从无制版、节省资源、节能以及高精细呈现容易等观点考虑,优选喷墨法。即,优选采用通过喷墨法将本发明的印染墨液印刷于布帛的方法。

[0263] 所述印染物例如可以通过包括使用喷墨打印机使本发明的印染墨液直接附着于布帛而形成图像的图像形成工序的制造方法来制造。此外,也可以采用使用本发明的印染墨液的转印印染法。利用所述转印印染法的印染物的制造,例如可列举出包括如下工序的方法:转印纸制造工序,通过喷墨打印机将本发明的印染墨液喷出到转印纸基材上,根据需要进行干燥,由此制造形成有图像的转印纸;转印工序,将通过所述转印纸制造工序制造的所述转印纸与布帛重合,进行加热和/或加压,由此将形成于所述转印纸上的图像转印到所述布帛;以及剥离工序,将所述转印纸从通过所述转印工序转印了图像后的所述布帛剥离。

[0264] 用于上述图像形成工序和转印纸制造工序的喷墨打印机没有特别限定,可以使用以往公知的喷墨打印机。喷墨打印机例如可以是压电方式、热方式、电荷变更控制方式(连续喷出方式)等任意方式的喷墨打印机,特别优选压电方式的喷墨打印机。在使用上述压电方式的喷墨打印机的情况下,对墨液的突出条件等没有特别限定。根据本发明的墨液的性状、布帛的种类、要印刷的图像的种类等适当选择即可。此外,印染墨液的粘度优选在2~20mPa/s的范围,更优选在2~10mPa/s的范围。墨液表面张力优选在25~45mN/m的范围。

[0265] 在上述图像形成工序和转印纸制造工序中,从喷墨打印机头的喷嘴开口喷出的本发明的印染墨液分别附着于布帛表面和转印纸基材而形成图像。

[0266] 优选将在上述图像形成工序中形成了图像的布帛进一步在超过室温的温度下加热。此外,在上述转印印染法中,优选将在转印工序中从转印纸转印来图像的布帛在超过室温的温度下加热。通过在超过室温的温度下的加热处理,能促进形成于布帛的图像中所含的源自墨液的溶剂等挥发成分的去,能促进图像的定影。此外,通过墨液所含的粘合剂树脂(聚合物A)的成膜(熔接),能提高图像的密合性等。

[0267] 所述加热可以与图像形成工序、转印工序同时进行,也可以在图像形成工序、转印

工序之后进行。此外,也可以将两者组合。例如,作为与图像形成工序、转印工序同时进行加热的方法,可列举出一边加热布帛一边进行图像形成工序、转印工序的方法。在图像形成工序、转印工序之后进行加热的情况下,例如优选列举出利用加热干燥炉的加热方法、利用热压机的加热方法、利用红外线灯的加热方法、使用常压蒸汽或高压蒸汽等蒸汽的方法等。其中,就加热方法而言,若同时进行加热和图像形成、转印工序,则气流可能会紊乱,因此优选在图像形成、转印工序之后进行加热。

[0268] 加热的温度优选为90~180℃。上限值更优选为150℃以下,进一步优选为130℃以下,特别优选为120℃以下,下限值更优选为95℃以上,进一步优选为100℃以上。即,加热温度优选为90~180℃,更优选为95~150℃,进一步优选为100~130℃,更进一步优选为100~120℃。通过将加热温度调整至上述范围,能在短时间内得到洗涤坚牢度更优异的印染物。但是,加热温度并不限定于上述范围,例如也可以是常温附近的温度,例如15~25℃。即使是这样的温度,通过长时间加热或长时间静置,也能得到洗涤坚牢度充分的印染物。但是,从缩短加热时间的观点考虑,加热温度优选为30℃以上,更优选为50℃以上,进一步优选为90℃以上。

[0269] 也可以将上述加热后得到的印染物水洗并干燥。

[0270] 本申请主张基于在2022年11月18日申请的日本专利申请第2022-185287号的优先权的利益。在2022年11月18日申请的日本专利申请第2022-185287号的说明书的全部内容用于参考而引用于本申请。

[0271] 实施例

[0272] 以下列举实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不仅限于这些实施例。需要说明的是,只要没有特别说明,“份”意味着“质量份”,“%”意味着“质量%”。各测定方法、评价方法如下所述。

[0273] <乳液粒子的平均粒径>

[0274] 乳液粒子的平均粒径(体积基准)是将各制造例中得到的乳液作为测定试样,使用基于动态光散射法的粒度分布测定器(大塚电子株式会社制,型号:FPAR-1000)进行测定,并使用累积法分析求出。

[0275] <颜料的平均粒径>

[0276] 颜料的平均粒径(体积基准)是将各制造例中得到的颜料分散体作为测定试样,使用基于动态光散射法的粒度分布测定器(大塚电子株式会社制,型号:FPAR-1000)进行测定,并使用累积法分析求出。

[0277] <墨液的粘度>

[0278] 墨液的粘度是将各实施例、比较例中得到的墨液作为测定试样,使用E型粘度计的TPE-100(东机产业制),在转子R24、0.8度、25℃下进行测定并求出。

[0279] <湿摩擦坚牢度>

[0280] 按照JIS L0849规定的方法,在II型试验机使用棉3-1号的标准贴衬织物,对各实施例、各比较例中得到的各印刷有图像的布帛进行载荷200g、100次往复的湿摩擦试验,并使用评定变色用灰色样卡进行评价。

[0281] ◎:湿摩擦试验污染为4-5级以上。

[0282] ○:湿摩擦试验污染为3-4级或4级。

[0283] Δ :湿摩擦试验污染为2-3级或3级。

[0284] \times :湿摩擦试验污染为2级以下。

[0285] <洗涤坚牢度>

[0286] 用家庭用洗衣机对各实施例、各比较例中得到的各印刷有图像的布帛实施10次常规的洗涤(洗涤条件:普通模式下的洗涤→漂洗→脱水→干燥,使用液体洗涤剂Ariel (P&G制)),使用评定变色用灰色样卡对褪色程度进行评价。

[0287] \odot :4-5级或5级。

[0288] \circ :3-4级或4级。

[0289] Δ :2-3级或3级。

[0290] \times :2级以下。

[0291] <聚合物制造例>

[0292] [聚合物制造例1]

[0293] 将去离子水252份加入到具备滴液漏斗、搅拌器、氮气导入管、温度计以及回流冷凝管的烧瓶内。在滴液漏斗中,制备由去离子水437份、乳化剂((株)ADEKA制,商品名:ADEKA REASOAP SR-10)的25%水溶液80份、作为单体成分的丙烯酸25份、丙烯酸2-辛酯565份、甲基丙烯酸环己酯50份、甲基丙烯酸2-羟基乙酯10份以及甲基丙烯酸甲酯350份构成的滴加用预乳液,将预乳液的相当于预乳液总量的3%的44份添加到烧瓶内,一边缓慢地吹入氮气一边升温至80°C,添加5%过硫酸铵水溶液30份,引发聚合。然后,经过240分钟将滴加用预乳液的剩余部分和5%过硫酸铵水溶液30份均匀地滴加到烧瓶内。滴加结束后,将烧瓶的内容物在80°C下维持180分钟,通过添加25%氨水和去离子水将pH调整至8.5且固体成分为50%,结束聚合。将得到的反应液冷却至室温,然后用300目的金属网过滤,由此得到分散有乳液粒子(1)的乳液(1),所述乳液粒子(1)包含具有源自所使用的单体成分的结构单元的聚合物。所得到的乳液粒子(1)的Tg为-1°C,乳液(1)中的乳液粒子(1)的平均粒径为200nm。

[0294] [聚合物制造例2~11]

[0295] 除了使用表1所示的单体成分以外,与聚合物制造例1同样地操作,分别得到分散有各乳液粒子(2)~(11)的乳液(2)~(11)。将得到的各乳液粒子的Tg和平均粒径示于表1。

[0296] [表1]

[0297]

		聚合物制造例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
单体成分	丙烯酸 2-辛酯	565	565	200	0	850	0	0	0	0	0	0	
	甲基丙烯酸 2-辛酯	0	0	0	0	0	0	850	0	0	1000	300	
	丙烯酸异冰片酯	0	0	0	350	0	333	0	0	0	0	0	
	甲基丙烯酸环己酯	50	50	50	50	50	50	0	0	0	0	0	
	甲基丙烯酸甲酯	350	0	0	0	0	0	0	400	0	0	0	
	丙烯酸 2-乙基己酯	0	0	365	565	0	565	50	565	565	0	445	
	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	10	
	丙烯酸	25	25	25	25	25	25	25	25	25	0	25	
	苯乙烯	0	350	350	0	65	17	65	0	400	0	220	
	Tg	°C	-1	-2	-14	-32	-34	-31	6	-19	-20	5	-21
	平均粒径	nm	200	190	200	210	180	210	180	200	200	190	200
单体 b 的比例	%	61.5	61.5	25.0	40.0	90.0	38.3	85.0	0	0	100	30.0	

[0298] 需要说明的是,在表1中,“单体b的比例”是指单体b相对于乳液粒子(聚合物)的制造中使用的单体成分的合计的质量比例,即相当于聚合物中的源自单体b的结构单元的量。

[0299] <颜料分散体制造例>

[0300] [颜料分散体制造例1]

[0301] 将分散剂JONCRYL 678(BASF公司制)3份、二甲氨基乙醇1.3份、去离子水81份在70℃下搅拌混合。接着,以体积率50%填充蓝色颜料C.I.PigmentBlue15:3(LIONOL BLUE FG-7330;TOYO INK制)15份、表面活性剂Olfine D-10PG(日信化学工业制)0.1份、粒径0.5mm氧化锆珠,用珠磨机进行分散,用孔径1 μ m过滤器(ADVANTEC制,MCP-1-C10S)进行过滤,由此得到颜料含量15%的蓝色颜料分散体(颜料分散体(1))。颜料的平均粒径为90nm。

[0302] [颜料分散体制造例2]

[0303] 以体积率50%充充分散剂Discoat N-14(第一工业制药制)5份、丙二醇6份、去离子水70份、氧化钛CR-95(石原产业制)100份、粒径0.5mm氧化锆珠,用珠磨机进行分散,得到

颜料含量55%的白色颜料分散体(颜料分散体(2))。颜料的平均粒径为330nm。

[0304] [实施例1]

[0305] (墨液的制造)

[0306] 将由聚合物制造例1得到的乳液(1)30份(以乳液粒子计为15份)、由颜料分散体制造例1得到的颜料分散体(1)23份(以颜料计为3.5份)、乙二醇单丁基醚2份、丙二醇(保湿成分)15份、表面活性剂KF-6011(信越化学制)0.3份以及去离子水29.7份混合,用孔径1 μ m过滤器(ADVANTEC制,MCP-1-C10S)进行过滤,由此制造出墨液(1)。制作的墨液(1)的粘度为4mPa \cdot s,能用喷墨方式喷出。

[0307] (基于喷墨法的图像形成)

[0308] 将上述得到的墨液(1)引入Mastermind公司制纺织品印刷机MMP-TX13中,在白色的棉布帛(Hanes公司制棉100%白色T恤衫)上,以1440dpi \times 1440dpi、印刷速度设定8、120mm \times 120mm进行满版印刷,由此在布帛上形成图像。将形成有图像的布帛用110 $^{\circ}$ C的热风干燥机进行90秒的加热处理,得到印刷有图像的布帛(1)。印刷有图像的布帛(1)容易弯折,具有与印刷图像前的布帛本身同等的柔软度。

[0309] [实施例2~13和比较例1~2]

[0310] 除了将表2中记载的各成分的种类、加入量分别如表2所示变更,且调整去离子水的加入量以使合计量为100份以外,与实施例1同样地操作,制造实施例2~13的墨液(2)~(13)、比较例1~2的墨液(C1)~(C2)。需要说明的是,表2中记载的交联剂是Epocros WS-700((株)NipponShokubai制,固体成分25%)。制作出的墨液(2)~(13)和墨液(C1)~(C2)的粘度均为4~5mPa \cdot s,能用喷墨方式喷出。

[0311] 接着,使用各实施例、比较例的各墨液,与实施例1同样地操作,进行基于喷墨法的图像形成和加热处理,得到印刷有各图像的布帛(2)~(13)和布帛(C1)~(C2)。各实施例、比较例中得到的印刷有图像的布帛均容易弯折,具有与印刷图像前的布帛本身同等的柔软度。

[0312] 需要说明的是,在实施例1、2、4~13、比较例1、2中,作为棉布帛,使用与实施例1中使用的棉布帛相同的白色的棉布帛(Hanes公司制棉100%白色T恤衫),在实施例3中,作为棉布帛,使用黑色的棉布帛(Hanes公司制棉100%黑色T恤衫)。

[0313] (布帛的评价)

[0314] 对各实施例、比较例中得到的布帛(1)~(13)和布帛(C1)~(C2)进行湿摩擦坚牢度和洗涤坚牢度的评价。将各评价结果示于表2。

[0315] [表2]

[0316]

	实施例													比较例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2
墨液的种类	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(C1)	(C2)
乳液的种类	(1)	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(10)	(11)	(11)	(7)、(9)	(8)	(9)
乳液粒子的加入量	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	7.5、7.5	15	15
颜料分散体的种类	(1)	(1)	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
颜料的加入量	3.5	3.5	16	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
交联剂	-	WS-700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	WS-700	WS-700	-	-
交联剂的加入量	0	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8	0.8	0	0
保湿成分	PG	PG	PG	PG	TEG	PG	PG	PG	PG	PG	PG	PG	PG	PG	PG
保湿成分的加入量	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
湿摩擦坚牢度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△
洗涤坚牢度	○	◎	○	○	○	△	○	○	○	△	○	◎	◎	×	△

[0317] 需要说明的是,表2中,PG是指丙二醇,TEG是指三乙二醇。

[0318] 工业上的可利用性

[0319] 本发明的墨液由于得到的印染物的湿摩擦坚牢度优异,因此能优选用作印染墨液。