



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117580917 A

(43) 申请公布日 2024.02.20

(21) 申请号 202280045271.1

(22) 申请日 2022.10.28

(30) 优先权数据

2021-176658 2021.10.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/040461 2022.10.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/074865 JA 2023.05.04

(71) 申请人 京瓷株式会社

地址 日本京都府

(72) 发明人 通山刚 杉本博子 保母纯平

日置润

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 吴克鹏

(51) Int.Cl.

G09D 11/322 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

印花用墨水组合物

(57) 摘要

本发明一个方面涉及印花用墨水组合物,其含有树脂、颜料、水性介质以及有机溶剂,其中,所述树脂含有:伸长率为500%以上且750%以下、拉伸强度为25MPa以上且40MPa以下的第一树脂;以及伸长率为250%以上且550%以下、拉伸强度为55MPa以上且90MPa以下的第二树脂。

1. 一种印花用墨水组合物,其特征在于,  
含有树脂、颜料、水性介质以及有机溶剂,其中,  
所述树脂含有:伸长率为500%以上且750%以下、拉伸强度为25MPa以上且40MPa以下的第一树脂;以及伸长率为250%以上且550%以下、拉伸强度为55MPa以上且90MPa以下的第二树脂。
2. 根据权利要求1所述的印花用墨水组合物,其特征在于,  
第一树脂与第二树脂的重量比亦即第二树脂/第一树脂为0.6~1.7。
3. 根据权利要求1或2所述的印花用墨水组合物,其特征在于,  
第二树脂的拉伸强度为60MPa以上且90MPa以下。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的印花用墨水组合物,其特征在于,  
第一树脂以及第二树脂是聚氨酯树脂。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的印花用墨水组合物,其特征在于,  
相对于墨水组合物整体,所述树脂的含量为6质量%以上且9质量%以下。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的印花用墨水组合物,其特征在于,  
使用于喷墨印花。

## 印花用墨水组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及印花用墨水组合物。

### 背景技术

[0002] 以往,作为在棉、丝、聚酯等织物上进行印花(textile printing)的方法,广泛使用丝网印花法、滚筒印花法等。这些印花方法需要为每个图案准备网框、雕刻滚筒等,因此不适合多品种少批量生产的印花。此外,需要洗去浆等而排出大量废水,因此存在环境负担增大的问题。相对于此,喷墨印花(inkjet textile printing)方法不需要网框或雕刻滚筒等制版作业,只需变更数字数据就能够变更图案或颜色,因此适合多品种少批量生产,废水排出量也大幅度减少,因此,近年来得到广泛应用。

[0003] 喷墨印花方法中至今使用含有颜料和树脂的喷墨用墨水,例如专利文献1中公开了含有树脂粒子、水和有机溶剂的颜料印花墨水组合物,并且记载了所述树脂粒子的玻璃化转变温度为5℃以下,所述树脂粒子的含量相对于所述墨水组合物的总量为6.5质量%以上,而且,膜伸长率为400%以上且600%以下,膜强度为50MPa以上。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利公开公报特开2020-104362号

### 发明内容

[0007] 本发明一个方面涉及的印花用墨水组合物含有树脂、颜料、水性介质以及有机溶剂,其中,所述树脂含有:伸长率为500%以上且750%以下、拉伸强度为25MPa以上且40MPa以下的第一树脂;以及伸长率为250%以上且550%以下、拉伸强度为55MPa以上且90MPa以下的第二树脂。

### 具体实施方式

[0008] 如上所述的专利文献1中记载的发明通过使印花用墨水组合物含有如上所述的树脂粒子,能够形成对织物的伸缩具有良好的追随性,并且耐刮擦性等优异的图像。

[0009] 但是,在喷墨记录使用于印花的情况下,不仅要求提高追随性,而且还要求提高耐摩擦色牢性,而且抑制印花对象的布料发硬,使触感等质地良好等。就这一点而言,只是使用如上所述的具有指定的膜伸长率和膜强度的树脂粒子,则使用该墨水组合物形成了图像的印花物有可能无法获得充分的耐摩擦色牢性以及质地。

[0010] 以下,具体说明本发明涉及的实施方式,但本发明并不限于这些。

[0011] [印花用墨水组合物]

[0012] 本发明的一实施方式涉及的印花用墨水组合物(以下,有时也简称为“墨水组合物”)含有树脂、颜料、水性介质以及有机溶剂。并且,所述树脂含有:伸长率为500%以上且750%以下、拉伸强度为25MPa以上且40MPa以下的第一树脂;以及伸长率为250%以上且

550%以下、拉伸强度为55MPa以上且90MPa以下的第二树脂。通过使用该墨水组合物,能够获得具有优异的耐干摩擦色牢性以及耐湿摩擦色牢性的印花物,而且印花对象的布料的质地也良好。

[0013] (树脂)

[0014] 本实施方式的树脂至少具有2种树脂。第一树脂的伸长率为500%以上且750%以下、拉伸强度为25MPa以上且40MPa以下。第二树脂的伸长率为250%以上且550%以下、拉伸强度为55MPa以上且90MPa以下。

[0015] 认为通过如上所述地组合伸长率大且拉伸强度较低的第一树脂和伸长率较小且拉伸强度高的第二树脂,在所得到的印花物中能够兼顾耐摩擦色牢性和质地。

[0016] 在本实施方式中,“伸长率”以及“拉伸强度”分别是指在后述的实施例所示的测量方法中测量的值。

[0017] 第一树脂的更优选的伸长率为600%以上且700%以下,并且更优选的拉伸强度为35MPa以上且40MPa以下。

[0018] 作为第一树脂,只要是具有如上所述的伸长率以及拉伸强度的树脂,则可以没有特别限制而使用,但优选使用以水性乳液状态供给的树脂。考虑到与颜料、溶剂以及水混合在一起来制备墨水的作业容易性以及尽可能均匀地分散在墨水中的情况等,第一树脂优选以树脂乳液(resin emulsion)状态,也就是将树脂以水作为分散介质而处于稳定地分散的状态,来添加到墨水中。

[0019] 在本实施方式中可以使用的水分散性树脂可列举例如聚氨酯树脂、苯乙烯丙烯酸树脂、硅树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂等。此外,还可以使用苯乙烯丙烯酸树脂和聚酯树脂的共聚物、苯乙烯丙烯酸树脂和聚氨酯树脂的共聚物等将上述的树脂的两种以上共聚而成的共聚物。

[0020] 另外,上述树脂可以具有反应性官能团,此外也可以是含有交联剂的聚合物。认为据此在转印到织物时,一部分树脂通过交联以及与织物牢固地结合,分子量增大或引起固化反应,从而紧贴性更优异。

[0021] 此外,如果为了提高墨水对织物的紧贴稳定性而增加定影树脂的添加量,则转印了图像的织物的弯曲性降低而成为硬梆梆的质感,质地有可能变差。对此,更优选使用如聚氨酯树脂那样具有固化后也具备柔软性的分子结构的树脂。

[0022] 具体的聚氨酯树脂没有特别限定,可列举使多元醇与聚异氰酸酯反应而得的聚氨酯树脂等。更具体而言,可以使用例如使聚丙二醇、聚乙二醇、聚四亚甲基二醇、聚乙烯己二酸(poly(ethylene adipate))、聚二乙烯己二酸(poly(diethylene adipate))、聚丙烯己二酸(poly(propylene adipate))、聚四亚甲基己二酸(poly(tetramethylene adipate))、聚六亚甲基己二酸(poly(hexamethylene adipate))、聚- $\epsilon$ -己内酯、聚(六亚甲基碳酸酯)、有机硅多元醇等多元醇,和甲苯二异氰酸酯、4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯等异氰酸酯,由氨酯结合(urethane linkage)而得的聚合物、或它们的嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物等。

[0023] 作为苯乙烯丙烯酸树脂,可以组合使用从苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物和苯乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物中选择的一种以上。作为上述(甲基)丙烯酸酯,可以

使用(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、2-(甲基)丙烯酸乙基己酯、2-(甲基)丙烯酸乙基己基卡必醇酯、苯酚E0改性(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯(dicyclopentenyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸二环戊酯(dicyclopentanyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯(dicyclopentenylloxyethyl(meth)acrylate)等。

[0024] 作为硅树脂,可以使用侧链型、单末端型、两末端型、侧链两末端型的改性硅油等。

[0025] 作为聚酯树脂,可以使用使如对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、1,10-癸二酸、二聚酸等二元羧酸或者如偏苯三酸、苯均四酸等三元以上的多元羧酸,和如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二甘醇、三甘醇、聚四甘醇、1,4-环己烷二甲醇、双酚A的环氧乙烷加成物等二元醇或者如三羟甲基丙烷、季戊四醇等三元以上的多元醇,由酯结合(ester linkage)而得的聚合物、或者它们的嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物等。

[0026] 第二树脂的更优选的伸长率为250%以上且300%以下,并且更优选的拉伸强度为60MPa以上且90MPa以下。

[0027] 作为第二树脂,只要是具有如上所述的伸长率以及拉伸强度的树脂,则可以没有特别限制而使用,具体而言,可以使用作为上述的第一树脂而举出的各种树脂。

[0028] 第一树脂和第二树脂可以使用相同种类的树脂,也可以使用不同种类的树脂。在第一树脂和第二树脂使用相同种类的树脂的情况下,能够提高树脂之间的相容性,能够获得均匀的涂膜。

[0029] 在本实施方式的墨水组合物所含的树脂中,第一树脂与第二树脂的重量比(第二树脂/第一树脂)优选为0.6~1.7左右。认为据此能够兼顾耐摩擦色牢性和质地,特别是耐干摩擦色牢度优异。所述重量比的更优选范围为0.8以上且1.2以下。

[0030] 另外,本实施方式的树脂只要含有所述第一树脂和第二树脂,则在不妨碍本发明的效果的范围内,还可以含有除了所述第一树脂和第二树脂以外的其它树脂。

[0031] 关于本实施方式的墨水组合物中的所述树脂(第一树脂和第二树脂的合计)的含量,从获得高耐摩擦色牢性的观点出发,优选相对于墨水组合物整体为6质量%以上,从改善质地的观点出发,优选相对于墨水组合物整体为9质量%以下。更优选的含量为7质量%以上且8质量%以下。

[0032] (颜料)

[0033] 混合于本实施方式的墨水组合物中的颜料例如可以使用分散在水中而存在的分散性颜料。从获得图像浓度、色调以及颜色稳定性优异的墨水的观点出发,颜料的体积中值粒径( $D_{50}$ )优选为30nm以上且250nm以下,更优选为70nm以上且160nm以下。

[0034] 另外,在本说明书中,体积中值粒径( $D_{50}$ )的测量值是使用激光衍射/散射式粒度分布测量装置(株式会社堀场制作所制造的“LA-950”)测量出的中值粒径。

[0035] 作为本实施方式的颜料,可以使用以往公知的有机颜料以及无机颜料。例如,作为有机颜料可列举:偶氮色淀、不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料、螯合偶氮颜料等偶氮颜料;酞菁颜料、花和花颜料、蒽醌颜料、喹吡啶酮颜料、二恶嗪颜料、硫靛颜料、异吲哚酮颜料、喹啉

酮颜料等多环颜料；碱性染料色淀、酸性染料色淀等染料色淀；硝基颜料、亚硝基颜料、苯胺黑、日光荧光颜料，作为无机颜料可列举炭黑等。

[0036] 列举颜料的更具体的例子，品红色或红色用的颜料可列举C.I. 颜料红2、C.I. 颜料红3、C.I. 颜料红5、C.I. 颜料红6、C.I. 颜料红7、C.I. 颜料红15、C.I. 颜料红16、C.I. 颜料红48:1、C.I. 颜料红53:1、C.I. 颜料红57:1、C.I. 颜料红122、C.I. 颜料红123、C.I. 颜料红139、C.I. 颜料红144、C.I. 颜料红149、C.I. 颜料红166、C.I. 颜料红177、C.I. 颜料红178、C.I. 颜料红222等。

[0037] 橙色或黄色用的颜料可列举C.I. 颜料橙31、C.I. 颜料橙43、C.I. 颜料黄12、C.I. 颜料黄13、C.I. 颜料黄14、C.I. 颜料黄15、C.I. 颜料黄17、C.I. 颜料黄74、C.I. 颜料黄93、C.I. 颜料黄94、C.I. 颜料黄128、C.I. 颜料黄138等。

[0038] 绿色或青色用的颜料可列举C.I. 颜料蓝15、C.I. 颜料蓝15:2、C.I. 颜料蓝15:3、C.I. 颜料蓝16、C.I. 颜料蓝60、C.I. 颜料绿7等。

[0039] 相对于墨水组合物整体的重量，本实施方式的颜料的含量优选为1质量%以上且12质量%以下，更优选为1质量%以上且7质量%以下。通过使颜料的含量为1质量%以上，能够提高所形成的记录物的图像浓度。此外，通过使颜料的含量为12质量%以下，能够获得流动性高的墨水。

[0040] 而且，本实施方式的墨水组合物优选含有阴离子性的颜料。据此，与墨水组合物一起使用于印花的处理液中所含的阳离子性聚合物和阴离子性颜料在记录对象的表面发生电反应而凝集，因此，能够抑制墨水中所含的树脂渗透到印花物中。也就是说，能够防止树脂渗透到纤维间隙中而纤维彼此粘结在一起的情况，据此，能够改善印花对象的布料的质地（触感等）。

[0041] 在本实施方式中，所述颜料优选分散在含有颜料分散用树脂的分散液中而用作颜料分散液。

[0042] 在本实施方式中可以使用的颜料分散用树脂可列举例如苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、苯乙烯-马来酸-丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-马来酸半酯共聚物、乙烯基萘-丙烯酸共聚物、乙烯基萘-马来酸共聚物等碱可溶性树脂。根据需要，这些可以单独使用1种，也可以将2种以上组合使用。

[0043] （水性介质）

[0044] 本实施方式的墨水组合物中含有的水性介质是以水为主成分的介质。水性介质可以作为溶媒而发挥作用，也可以作为分散介质而发挥作用。作为水性介质的具体例，可列举水、或水与极性溶媒的混合液。作为水性介质中含有的极性溶媒的例子，可列举甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇以及甲乙酮。

[0045] （有机溶剂）

[0046] 本实施方式的墨水组合物中含有的有机溶剂没有特别限定，可列举多元醇、乙二醇醚等。

[0047] 特别是，通过使墨水组合物含有多元醇，墨水的粘度适当地被调整，因此优选。墨水组合物中含有的多元醇优选二醇或三醇。二醇可列举例如二醇化合物，更具体而言，可列举乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇以及四甘醇。三醇可列举例如甘油。

[0048] (添加剂以及制造方法)

[0049] 本实施方式涉及的墨水组合物除了上述的必需成分(树脂、颜料、水性介质、有机溶剂)以外,还可以含有表面活性剂。优选的表面活性剂的例子可列举炔二醇系表面活性剂、有机硅系表面活性剂等。

[0050] 墨水组合物中的所述表面活性剂的含量相对于墨水组合物整体,通常优选为0.01~3.0质量%左右,更优选为0.1~1.0质量%。

[0051] 而且,本实施方式的墨水组合物可以根据需要还含有公知的添加剂(更具体而言,溶解稳定剂、干燥防止剂、抗氧化剂、粘度调节剂、pH调节剂以及防霉剂等)。

[0052] 当墨水组合物含有pH调节剂时,pH调节剂没有特别限定,可例示氢氧化钠、三乙醇胺、二甲基乙醇胺等。通过使墨水组合物含有pH调节剂,能够将墨水组合物调整为所需的pH。

[0053] 本发明的墨水组合物中的pH调节剂的含有比例优选为0.01质量%以上且1质量%以下,更优选为0.05质量%以上且0.2质量%以下。但是,pH调节剂的含有比例并不限定于所述范围,例如根据所要求的墨水组合物的pH适当调整即可。

[0054] 本实施方式中使用的墨水组合物例如通过使用搅拌机将树脂、颜料、水性介质、有机溶剂和根据需要添加的成分(例如表面活性剂等)混合而制造。混合时间例如为1分钟以上且30分钟以下。混合后,对混合液进行离心分离来除去异物以及垃圾等大颗粒,并进行过滤来去除微小颗粒,从而能够得到本实施方式的墨水组合物。

[0055] 如上所述地得到的本实施方式涉及的墨水组合物将墨水的物性调整为适合于喷墨,因此特别适合用于喷墨印花,但也可以使用于喷墨印花以外的印花机。

[0056] 实施例

[0057] 以下,通过实施例进一步具体说明本发明,但本发明并不受实施例的任何限定。

[0058] [实施例1]

[0059] (颜料分散液的制备)

[0060] 在容量为1000mL的四口烧瓶设置搅拌器、氮气导入管、冷凝器(搅拌机)以及滴液漏斗。接着,将异丙醇100g和甲基乙基酮300g放入烧瓶内。然后,对于烧瓶内容物一边使用氮气鼓泡一边在70°C的温度下进行了加热回流。

[0061] 此外,将苯乙烯(ST)40g、甲基丙烯酸(MAA)10g、丙烯酸丁酯(BA)10g、甲基丙烯酸甲酯(MMA)40g和偶氮二异丁腈(AIBN)0.4g混合,得到了溶液。接着,将所得到的溶液放入滴液漏斗中。接着,将滴液漏斗内的溶液历时2小时滴加至加热回流中的上述烧瓶内容物中。然后,滴加结束后,对于烧瓶内容物进一步进行了6个小时的加热回流。

[0062] 接着,历时15分钟将含有AIBN0.2g的甲基乙基酮50ml滴加至烧瓶内。滴加结束后,对于烧瓶内容物进一步进行了5个小时的加热回流。结果,得到了质均分子量(Mw)为20000、酸值为100mgKOH/g的苯乙烯-丙烯酸系树脂。

[0063] 将青色颜料(东洋色材株式会社制造的“LIONOL(注册商标)Blue-FG-7330”,成分:铜酞菁,颜色索引:颜料蓝15:3)15质量份,树脂6质量份、1,2-辛二醇0.5质量份、水(离子交换水)78.5质量份放入介质型分散机(Willy A. Bachofen(WAB)公司制造的“DYNO(注册商标)-MILL”)的容量为0.6L的容器中。此外,将中和树脂所需量的氢氧化钠(NaOH)添加到容器内。所得到的颜料分散液中的颜料的含量百分比为14.5质量%。

[0064] 在上述树脂的中和中,添加NaOH水溶液,使容器内容物的pH达到8。详细而言,向容器内添加了中和当量的1.1倍的质量的NaOH水溶液。根据树脂的质量算出了应添加到容器内的Na的质量。此外,根据NaOH水溶液中所含的水的质量与中和反应中生成的水的质量的合计,算出了应添加到容器内的水的质量。

[0065] 接着,将介质(直径0.5mm的氧化锆珠)填充至上述分散机的容器内,使其体积达到容器容量的70体积%。接着,使用填充了介质的分散机在10℃的温度且8m/秒的圆周速度的条件下捏合容器内容物240分钟。结果,得到了含有大量颜料颗粒的颜料分散体。颜料分散液中所含的颜料颗粒的体积中值粒径( $D_{50}$ )为100nm。颜料分散液中所含的颜料颗粒的体积中值粒径( $D_{50}$ )是使用动态光散射式粒度分布装置(希森美康株式会社制造的“Zetasizer Nano”)作为测量装置而测量,并以用离子交换水将颜料分散液稀释300倍的液体作为测量对象而进行。

[0066] (颜料分散液与其它成分的混合)

[0067] 使用搅拌机(新东科学株式会社制造的“THREE-ONE MOTOR(三合一马达)BL-600”)以400rpm的旋转速度搅拌颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“HYDRAN AP-10”(DIC株式会社制造,拉伸强度36MPa,伸长率520%)4质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”(宇部兴产株式会社制造,拉伸强度90MPa,伸长率270%)4质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商标)420”)、成分:具有乙炔基的二醇化合物0.5质量份、以及离子交换水3质量份,将它们均匀混合。接着,使用孔径为5 $\mu$ m的过滤器过滤所得到的混合液,去除了混合液中的异物以及大颗粒。结果,得到了实施例1的墨水组合物。

[0068] [实施例2]

[0069] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX(SF)460”(第一工业制药株式会社制造,拉伸强度25MPa、伸长率750%)4质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”(宇部兴产株式会社制造,拉伸强度90MPa,伸长率270%)4质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商标)420”)、成分:具有乙炔基的二醇化合物0.5质量份、以及离子交换水3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了实施例2的墨水。

[0070] [实施例3]

[0071] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 470”(第一工业制药株式会社制造,拉伸强度40MPa、伸长率640%)4质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”(宇部兴产株式会社制造,拉伸强度90MPa,伸长率270%)4质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商标)420”)、成分:具有乙炔基的二醇化合物0.5质量份、以及离子交换水3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了实施例3的墨水。

[0072] [实施例4]

[0073] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 470”(第一工业制药株式会社制造,拉伸强度40MPa、伸长率640%)4质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“TAKELAC W-6110”(三井化学株式会社制造,拉伸强度55MPa,伸长率550%)4质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商

标) 420) ”、成分:具有乙炔基的二醇化合物) 0.5质量份、以及离子交换水3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了实施例4的墨水。

[0074] [实施例5]

[0075] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 470”(第一工业制药株式会社制造,拉伸强度40MPa、伸长率640%)5质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”(宇部兴产株式会社制造,拉伸强度90MPa,伸长率270%)3质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商标)420) ”、成分:具有乙炔基的二醇化合物) 0.5质量份、以及离子交换水3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了实施例5的墨水。

[0076] [实施例6]

[0077] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 470”(第一工业制药株式会社制造,拉伸强度40MPa、伸长率640%)3质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”(宇部兴产株式会社制造,拉伸强度90MPa,伸长率270%)5质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商标)420) ”、成分:具有乙炔基的二醇化合物) 0.5质量份、以及离子交换水3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了实施例6的墨水。

[0078] [实施例7]

[0079] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 470”(第一工业制药株式会社制造,拉伸强度40MPa、伸长率640%)4质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“TAKELAC W-6020”(三井化学株式会社制造,拉伸强度60MPa,伸长率480%)4质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商标)420) ”、成分:具有乙炔基的二醇化合物) 0.5质量份、以及离子交换水3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了实施例7的墨水。

[0080] [实施例8]

[0081] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 470”(第一工业制药株式会社制造,拉伸强度40MPa、伸长率640%)5.3质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”(宇部兴产株式会社制造,拉伸强度90MPa,伸长率270%)2.7质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商标)420) ”、成分:具有乙炔基的二醇化合物) 0.5质量份、以及离子交换水3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了实施例8的墨水。

[0082] [实施例9]

[0083] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 470”(第一工业制药株式会社制造,拉伸强度40MPa、伸长率640%)2.9质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”(宇部兴产株式会社制造,拉伸强度90MPa,伸长率270%)5.1质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商标)420) ”、成分:具有乙炔基的二醇化合物) 0.5质量份、以及离子交换水3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了实施例9的墨水。

[0084] [实施例10]

[0085] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂

“SUPERFLEX 470”（第一工业制药株式会社制造，拉伸强度40MPa、伸长率640%）3质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”（宇部兴产株式会社制造，拉伸强度90MPa，伸长率270%）3质量份、非离子表面活性剂（日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL（注册商标420）”、成分：具有乙炔基的二醇化合物）0.5质量份、以及离子交换水3质量份，除此以外，以与实施例1相同的方法得到了实施例10的墨水。

[0086] [实施例11]

[0087] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 470”（第一工业制药株式会社制造，拉伸强度40MPa、伸长率640%）4.5质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”（宇部兴产株式会社制造，拉伸强度90MPa，伸长率270%）4.5质量份、非离子表面活性剂（日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL（注册商标420）”、成分：具有乙炔基的二醇化合物）0.5质量份、以及离子交换水3质量份，除此以外，以与实施例1相同的方法得到了实施例11的墨水。

[0088] [实施例12]

[0089] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 470”（第一工业制药株式会社制造，拉伸强度40MPa、伸长率640%）2.5质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”（宇部兴产株式会社制造，拉伸强度90MPa，伸长率270%）2.5质量份、非离子表面活性剂（日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL（注册商标420）”、成分：具有乙炔基的二醇化合物）0.5质量份、以及离子交换水3质量份，除此以外，以与实施例1相同的方法得到了实施例12的墨水。

[0090] [实施例13]

[0091] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 470”（第一工业制药株式会社制造，拉伸强度40MPa、伸长率640%）5质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”（宇部兴产株式会社制造，拉伸强度90MPa，伸长率270%）5质量份、非离子表面活性剂（日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL（注册商标420）”、成分：具有乙炔基的二醇化合物）0.5质量份、以及离子交换水3质量份，除此以外，以与实施例1相同的方法得到了实施例13的墨水。

[0092] [比较例1]

[0093] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“TAKELAC W-6355”（三井化学株式会社制造，拉伸强度35MPa，伸长率450%）4质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”（宇部兴产株式会社制造，拉伸强度90MPa，伸长率270%）4质量份、非离子表面活性剂（日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL（注册商标420）”、成分：具有乙炔基的二醇化合物）0.5质量份、以及离子交换水3质量份，除此以外，以与实施例1相同的方法得到了比较例1的墨水。

[0094] [比较例2]

[0095] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 460S”（第一工业制药株式会社制造，拉伸强度30MPa、伸长率790%）4质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”（宇部兴产株式会社制造，拉伸强度90MPa，伸长率270%）4质量份、非离子表面活性剂（日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL（注册商标420）”、成分：具有乙炔基的二醇化合物）0.5质量份、以及离子交换水

3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了比较例2的墨水。

[0096] [比较例3]

[0097] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX E-4800”(第一工业制药株式会社制造,拉伸强度19MPa、伸长率270%)4质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”(宇部兴产株式会社制造,拉伸强度90MPa,伸长率270%)4质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商标)420”)、成分:具有乙炔基的二醇化合物0.5质量份、以及离子交换水3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了比较例3的墨水。

[0098] [比较例4]

[0099] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“TAKELAC WS-5000”(三井化学株式会社制造,拉伸强度50MPa,伸长率500%)4质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“ETERNACOLL UW-1527DF”(宇部兴产株式会社制造,拉伸强度90MPa,伸长率270%)4质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商标)420”)、成分:具有乙炔基的二醇化合物0.5质量份、以及离子交换水3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了比较例4的墨水。

[0100] [比较例5]

[0101] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 470”(第一工业制药株式会社制造,拉伸强度40MPa、伸长率640%)4质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“TAKELAC WPB-341”(三井化学株式会社制造,拉伸强度60MPa,伸长率50%)4质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商标)420”)、成分:具有乙炔基的二醇化合物0.5质量份、以及离子交换水3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了比较例5的墨水。

[0102] [比较例6]

[0103] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 470”(第一工业制药株式会社制造,拉伸强度40MPa、伸长率640%)4质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“TAKELAC WS-5984”(三井化学株式会社制造,拉伸强度55MPa,伸长率600%)4质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商标)420”)、成分:具有乙炔基的二醇化合物0.5质量份、以及离子交换水3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了比较例6的墨水。

[0104] [比较例7]

[0105] 使用颜料分散液20质量份、丙二醇30质量份、作为第一树脂的聚氨酯树脂“SUPERFLEX 470”(第一工业制药株式会社制造,拉伸强度40MPa、伸长率640%)4质量份、作为第二树脂的聚氨酯树脂“TAKELAC WS-5000”(三井化学株式会社制造,拉伸强度50MPa,伸长率500%)4质量份、非离子表面活性剂(日信化学工业株式会社制造的“SURFYNOL(注册商标)420”)、成分:具有乙炔基的二醇化合物0.5质量份、以及离子交换水3质量份,除此以外,以与实施例1相同的方法得到了比较例7的墨水。

[0106] 将以上得到的实施例及比较例的墨水组合物的组成汇总于表1。

[0107]

表 1

|       | 颜料分散液 | 有机溶剂 | 第一树脂  |       |       |        |        |        |         | 第二树脂      |        |         |         |         | 表面活性剂 | 离子交换水 | 合计 | 树脂比    |       |       |     |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|-----------|--------|---------|---------|---------|-------|-------|----|--------|-------|-------|-----|
|       |       |      | AP-10 | SF460 | SF470 | W-6355 | SF460s | E-4800 | WS-5000 | UW-1527DF | W-6110 | WPB-341 | WS-5984 | WS-5000 |       |       |    | W-6020 | 第一树脂量 | 第二树脂量 |     |
| 实施例1  | 20    | 30   | 4     |       |       |        |        |        |         |           |        |         |         |         |       |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1   |
| 实施例2  | 20    | 30   |       | 4     |       |        |        |        |         |           |        |         |         |         |       |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1   |
| 实施例3  | 20    | 30   |       |       | 4     |        |        |        |         |           |        |         |         |         |       |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1   |
| 实施例4  | 20    | 30   |       |       | 4     |        |        |        |         |           |        | 4       |         |         |       |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1   |
| 实施例5  | 20    | 30   |       |       |       | 5      |        |        |         |           |        | 3       |         |         |       |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 0.6 |
| 实施例6  | 20    | 30   |       |       |       | 3      |        |        |         |           |        | 5       |         |         |       |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1.7 |
| 实施例7  | 20    | 30   |       |       |       | 4      |        |        |         |           |        |         |         |         |       | 4     |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1   |
| 实施例8  | 20    | 30   |       | 5.3   |       |        |        |        |         |           |        |         | 2.7     |         |       |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 0.5 |
| 实施例9  | 20    | 30   |       | 2.9   |       |        |        |        |         |           |        |         | 5.1     |         |       |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1.8 |
| 实施例10 | 20    | 30   |       |       |       | 3      |        |        |         |           |        |         | 3       |         |       |       |    | 0.5    | 43.5  | 100   | 1   |
| 实施例11 | 20    | 30   |       |       | 4.5   |        |        |        |         |           |        |         | 4.5     |         |       |       |    | 0.5    | 40.5  | 100   | 1   |
| 实施例12 | 20    | 30   |       |       | 2.5   |        |        |        |         |           |        |         | 2.5     |         |       |       |    | 0.5    | 44.5  | 100   | 1   |
| 实施例13 | 20    | 30   |       |       | 5     |        |        |        |         |           |        |         | 5       |         |       |       |    | 0.5    | 39.5  | 100   | 1   |
| 比较例1  | 20    | 30   |       |       |       |        | 4      |        |         |           |        |         | 4       |         |       |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1   |
| 比较例2  | 20    | 30   |       |       |       |        |        | 4      |         |           |        |         | 4       |         |       |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1   |
| 比较例3  | 20    | 30   |       |       |       |        |        |        | 4       |           |        |         | 4       |         |       |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1   |
| 比较例4  | 20    | 30   |       |       |       |        |        |        |         | 4         |        |         | 4       |         |       |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1   |
| 比较例5  | 20    | 30   |       |       |       | 4      |        |        |         |           |        |         |         | 4       |       |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1   |
| 比较例6  | 20    | 30   |       |       |       | 4      |        |        |         |           |        |         |         |         | 4     |       |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1   |
| 比较例7  | 20    | 30   |       |       |       | 4      |        |        |         |           |        |         |         |         |       | 4     |    | 0.5    | 41.5  | 100   | 1   |

[0108] (拉伸强度及伸长率的测量)

[0109] 如下地测量了实施例及比较例中使用的各树脂的拉伸强度和伸长率。

[0110] 首先,将各树脂以干燥后的膜厚达到500 $\mu$ m的方式涂布在PET膜上,并在25 $^{\circ}$ C、50%RH下干燥了12小时。接下来,在150 $^{\circ}$ C下干燥20分钟后,将其从片材上剥离,制作了树脂膜。

[0111] 接着,使用拉伸试验机在20 $^{\circ}$ C的测量温度、200mm/分钟的测量速度下测量了所得到的树脂膜的伸长率。伸长率的测量通过使树脂膜伸长,测量树脂膜断裂时伸长的长度,并将该比例以百分比表示为伸长率。

[0112] 此外,树脂的拉伸强度通过测量树脂断裂时的拉伸强度而得到。

[0113] 本评价中,拉伸试验机使用株式会社Orientech制造的商品名“TENSILON万能试验机RTC-1210A”等。

[0114] 将用作树脂的各树脂的拉伸强度及伸长率汇总于表2。

[0115] 表2

|            | 树脂    |       |       |        |        |        |         |           |        |         |         |         |        |
|------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|-----------|--------|---------|---------|---------|--------|
|            | 第一树脂  |       |       |        |        |        | 第二树脂    |           |        |         |         |         |        |
|            | AP-10 | SF460 | SF470 | W-6355 | SF460s | E-4800 | WS-5000 | UW-1527DF | W-6110 | WPB-341 | WS-5984 | WS-5000 | W-6020 |
| 拉伸强度 (MPa) | 36    | 25    | 40    | 35     | 30     | 19     | 50      | 90        | 55     | 60      | 55      | 50      | 60     |
| 伸长率 (%)    | 520   | 750   | 640   | 450    | 790    | 720    | 500     | 270       | 550    | 50      | 600     | 500     | 480    |

[0117] <评价试验>

[0118] 使用所述实施例及比较例中得到的墨水组合物进行了下述的评价试验。

[0119] (质地评价)

[0120] 使用图像形成装置(搭载行式头的喷墨记录装置、京瓷办公信息系统株式会社制造)作为评价机,并在25 $^{\circ}$ C、50%RH环境下进行。使用聚酯薄花呢(Polyester Tropical)120g/m<sup>2</sup>(东丽株式会社制造)作为被记录介质。

[0121] 以使从记录头喷到被记录介质上的墨水量达到35pL(每1像素)的方式形成了28cm $\times$ 3cm的实心图像。接着,将打印的评价图像在160 $^{\circ}$ C下干燥了3分钟。

[0122] 将布料和打印图像对折,测量/记录在垂直于纵向的方向上折弯时的布料的高度,并以下述基准作为评价数值评价了质地。

[0123] 评价基准:

[0124] ○:折弯高度小于26mm

[0125]  $\Delta$ :折弯高度26mm~27mm

[0126]  $\times$ :折弯高度为28mm以上

[0127] (耐摩擦色牢度评价)

[0128] 使用图像形成装置(搭载行式头的喷墨记录装置、京瓷办公信息系统株式会社制造)作为评价机,并在25 $^{\circ}$ C、50%RH环境下进行。使用聚酯薄花呢120g/m<sup>2</sup>(东丽株式会社制造)作为被记录介质。

[0129] 以使从记录头喷到被记录介质上的墨水量达到35pL(每1像素)的方式形成了28cm $\times$ 3cm的实心图像。接着,将打印的评价图像在160 $^{\circ}$ C下干燥了3分钟。

[0130] 然后,按照JIS L-0849:2013(对摩擦的染色牢度试验方法)中记载的摩擦试验机II形(学振形)法的干试验和湿试验评价了打印物。

[0131] 所使用的摩擦布是棉布(Kanakin No.3),摩擦使用了摩擦试验装置(商品名:RT-200,株式会社大荣科学精器制作所制造)。摩擦后,目视判断棉布上的颜色转移部中颜色转

移浓度深的3处,并使用色度计(商品名:便携式反射浓度计RD-19(格灵达麦克贝斯公司制造))测量颜色,并以光学浓度(青色)的平均值评价了颜色转移程度,即耐摩擦色牢度。在本试验中,将耐干摩擦色牢度的评价为C以上且耐湿摩擦色牢度的评价为E以上的情况判断为可实际应用。

[0132] 评价基准:

[0133] A:摩擦后的棉布中的颜色转移光学浓度(青色)小于0.15

[0134] B:摩擦后的棉布中的颜色转移光学浓度(青色)0.15以上且小于0.20

[0135] C:摩擦后的棉布中的颜色转移光学浓度(青色)0.20以上且小于0.25

[0136] D:摩擦后的棉布中的颜色转移光学浓度(青色)0.25以上且小于0.30

[0137] E:摩擦后的棉布中的颜色转移光学浓度(青色)0.30以上且小于0.35

[0138] F:摩擦后的棉布中的颜色转移光学浓度(青色)0.35以上

[0139] 将以上的评价试验的结果汇总于表3。

[0140] 表3

[0141]

| 实施例・比较例 | 质地 | 耐干摩擦色牢度 | 耐湿摩擦色牢度 |
|---------|----|---------|---------|
| 实施例1    | ○  | B       | E       |
| 实施例2    | ○  | C       | E       |
| 实施例3    | ○  | A       | C       |
| 实施例4    | ○  | C       | E       |
| 实施例5    | ○  | B       | E       |
| 实施例6    | △  | A       | D       |
| 实施例7    | ○  | B       | E       |
| 实施例8    | ○  | C       | E       |
| 实施例9    | △  | C       | E       |
| 实施例10   | ○  | A       | D       |
| 实施例11   | ○  | A       | D       |
| 实施例12   | ○  | B       | E       |
| 实施例13   | △  | A       | D       |
| 比较例1    | △  | C       | F       |
| 比较例2    | △  | C       | F       |
| 比较例3    | ○  | D       | F       |
| 比较例4    | ×  | B       | D       |
| 比较例5    | ○  | D       | E       |
| 比较例6    | ○  | D       | E       |
| 比较例7    | ○  | D       | E       |

[0142] (考察)

[0143] 根据表3的结果确认到:通过使用本发明的墨水组合物,可以获得质地良好且具有优异的耐摩擦色牢性的印花物。特别是,根据实施例5至6与实施例8至9的比较可知,如果第二树脂/第一树脂的比为0.6以上,则耐干摩擦色牢度更优异。并且还可知,如果所述树脂比为1.7以下,则耐干摩擦色牢度更优异。

[0144] 此外,根据实施例10至11与实施例12至13的比较可知,相对于墨水组合物整体,如果所述树脂的含量为6质量%以上,则耐干摩擦色牢度更优异。并且可知,相对于墨水组合物整体,如果所述树脂的含量在9质量%以下,则质地更优异。

[0145] 另一方面,在使用树脂中所含的第一树脂及第二树脂中的至少一个没有满足本发明的规定的比较例1至7的墨水组合物的情况下,质地、耐干摩擦色牢性以及耐湿摩擦色牢性中的至少一个的评价试验中未能满足合格水准。