



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117529533 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 06

(21) 申请号 202280044071.4

(22) 申请日 2022.05.13

(30) 优先权数据

2021-102640 2021.06.21 JP

2022-078502 2022.05.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/020182 2022.05.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/270171 JA 2022.12.29

(71) 申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

(72) 发明人 中元桂一

(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 李新红

(51) Int.Cl.

G09D 11/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书26页

(54) 发明名称

喷墨纺织品印刷用墨、使用所述墨制造印刷
物的方法以及具有附着图像的制品

(57) 摘要

本发明的喷墨纺织品印刷用墨包含颜料、树脂乳液粒子、含噁唑啉基的化合物和水性介质，其中所述树脂乳液粒子的平均粒径为150nm以上，相对于100质量%的所述喷墨纺织品印刷用墨，所述树脂乳液粒子的含量为10质量%至20质量%，并且相对于100质量%的所述树脂乳液粒子，所述含噁唑啉基的化合物的含量为0.5质量%至10质量%。

1. 一种喷墨纺织品印刷用墨,所述喷墨纺织品印刷用墨包含颜料、树脂乳液粒子、含噁唑啉基的化合物和水性介质,其中

所述树脂乳液粒子的平均粒径为150nm以上,

相对于100质量%的所述喷墨纺织品印刷用墨,所述树脂乳液粒子的含有量为10质量%至20质量%,并且

相对于100质量%的所述树脂乳液粒子,所述含噁唑啉基的化合物的含有量为0.5质量%至10质量%。

2. 一种用于制造其中的织物上印刷有图像的印刷物的方法,所述方法包括图像形成步骤,在所述图像形成步骤中,利用喷墨印刷机将根据权利要求1所述的喷墨纺织品印刷用墨附着至所述织物而形成所述图像。

3. 一种具有印刷图像的制品,所述具有印刷图像的制品是通过在织物的一部分或全部上由根据权利要求1所述的喷墨纺织品印刷用墨形成所述印刷图像来获得的,其中

所述印刷图像包含颜料和树脂,并且

所述树脂包含具有羧基的丙烯酸/苯乙烯聚合物(A)与含噁唑啉基的化合物(B)之间的反应产物(C)。

4. 一种具有附着图像的制品,所述具有附着图像的制品包括织物和所述图像,所述图像附着至所述织物的一部分或全部并且包含颜料和树脂,

其中所述树脂包含具有羧基的丙烯酸/苯乙烯聚合物(A)与含噁唑啉基的化合物(B)之间的反应产物(C)。

喷墨纺织品印刷用墨、使用所述墨制造印刷物的方法以及具有附着图像的制品

技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨纺织品印刷用墨、使用所述墨制造印刷物的方法以及具有附着图像(粘附图像, adhered image)的制品。

背景技术

[0002] 现在,通过使用含有颜料作为着色剂的墨进行喷墨印刷的纺织品印刷方法(用于通过喷墨印刷来获得印刷纺织品的的方法)正在引起关注。用于喷墨印刷的墨需要具有喷墨印刷特有的性能,比如分散稳定性、喷射稳定性和对介质的定影性。在通过喷墨印刷的纺织品印刷方法中使用的喷墨纺织品印刷用墨除了需要那些性能以外,还需要具有诸如以下各项的性能:印刷图像坚牢度,例如摩擦坚牢度和洗涤坚牢度,以及质地。在这些情况下,例如,提出了含有交联剂的墨以提供在坚牢度等方面优异的纺织品印刷墨(例如,专利文献1和2)。专利文献1和专利文献2给出了实施例,所述实施例表明通过用喷墨印刷将相应的纺织品印刷墨施用至由100%棉制成的织物(在专利文献1中)或涂覆有预处理液的棉织物(在专利文献2中)而获得的印刷纺织品具有优异的坚牢度,例如摩擦坚牢度。在每篇文献中,都在喷墨印刷之后在160℃进行热处理。

[0003] 在专利文献1中,在比较例7中使用水性树脂分散体(树脂乳液)和作为交联剂(2)的噁唑啉化合物。然而,相对于100质量%的喷墨纺织品印刷用墨,树脂乳液粒子的含量(树脂乳液中的固体组分的含量)为2.6质量%,远低于10质量%,并且相对于100质量%的树脂乳液粒子,含噁唑啉基的化合物的含量为88质量%,远高于10质量%。专利文献1没有提及或启示这样的特征:提供喷墨纺织品印刷用墨,所述墨在用于喷墨纺织品印刷时,不仅即使在低的加热温度进行喷墨纺织品印刷时也提供具有优异的摩擦坚牢度的印刷图像,而且具有优异的喷射稳定性。

[0004] 专利文献2也没有提及或启示这样的特征:提供喷墨纺织品印刷用墨,所述墨在用于喷墨纺织品印刷时,不仅即使在低的加热温度进行喷墨纺织品印刷时也提供具有优异的摩擦坚牢度的印刷图像,而且具有优异的喷射稳定性。此外,专利文献2并未提及任何含噁唑啉基的化合物。

[0005] 引用清单

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:JP2009-215506A

[0008] 专利文献2:JP2011-105805A

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 在喷墨纺织品印刷中,优选地在通过喷墨印刷形成图像期间或之后进行热处理,以固定图像,但是可允许的温度根据织物的材料而改变。对于棉来说,甚至可以在160℃进

行热处理。然而,对于很多织物(例如由聚酯纤维构成的织物)来说,可允许的温度较低。因此期望开发一种即使在较热温度较低时在待获得的图像的坚牢度等方面也优异的用于纺织品印刷的墨。另外,从印刷图像的重现性的角度来看,在喷墨纺织品印刷中重要的是墨在印刷期间应具有优异的喷射稳定性。

[0011] 本发明的一个目的是提供一种喷墨纺织品印刷用墨,在用于喷墨纺织品印刷时,所述喷墨纺织品印刷用墨不仅即使在低的加热温度进行喷墨纺织品印刷时也提供具有优异的摩擦坚牢度的印刷图像,而且具有优异的喷射稳定性。

[0012] 问题的解决方案

[0013] 本发明人着眼于所述那些问题并且对用于织物印刷的喷墨纺织品印刷墨进行了细致的研究。结果,本发明人已经发现,通过将树脂乳液粒子的粒径和含量调节为在特定范围内的值并且通过掺入特定量的特定化合物,可以使包含颜料、树脂乳液粒子和水性介质的墨不仅即使在应用于采用低加热温度的喷墨纺织品印刷时也提供具有优异的摩擦坚牢度的印刷图像,而且在印刷期间具有优异的喷射稳定性。由此完成了本发明。

[0014] 具体地,本发明的喷墨纺织品印刷用墨是如下这样的喷墨纺织品印刷用墨:所述喷墨纺织品印刷用墨包含颜料、树脂乳液粒子、含噁唑啉基的化合物和水性介质,并且其特征在于,所述树脂乳液粒子的平均粒径为150nm以上,并且相对于100质量%的所述喷墨纺织品印刷用墨,所述树脂乳液粒子的含有量为10质量%至20质量%,并且相对于100质量%的所述树脂乳液粒子,所述含噁唑啉基的化合物的含有量为0.5质量%至10质量%。

[0015] 发明的有益效果

[0016] 由于上述配置,本发明的喷墨纺织品印刷用墨在印刷期间具有优异的喷射稳定性,并且即使在采用低的加热温度进行喷墨印刷时,也提供具有优异的摩擦坚牢度的印刷图像。因此,通过在织物等的喷墨印刷中使用本发明的喷墨纺织品印刷用墨,不仅可以在干燥步骤中实现能量节省,而且即使对于包含聚酯纤维或具有低耐热温度的其他材料的织物也可以稳定地进行包括用于形成具有优异的摩擦坚牢度的图像的步骤的印刷(纺织品印刷)。

具体实施方式

[0017] 以下对本发明进行详细描述。

[0018] 以下描述的本发明的两个以上的优选的实施方案的任意组合也是本发明的优选实施方案。

[0019] 在本说明书中,术语“(甲基)丙烯酸酯”意指“丙烯酸酯”或“甲基丙烯酸酯”,并且术语“(甲基)丙烯酸的”意指“丙烯酸的”或“甲基丙烯酸的”。存在(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate)被称为(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylic acidester)的情况。

[0020] 在本说明书中,表述“在喷墨印刷期间的加热温度”意指在使用喷墨装置(喷墨印刷机)的纺织品印刷方法中在利用喷墨装置的图像形成期间或之后进行的热处理中的加热温度。然而,在加热织物的同时利用喷墨装置形成图像(也就是说,在图像形成期间进行热处理,并且在图像形成之后不进行加热)的情况下,则该表述意指在图像形成期间用于加热的温度。在正在加热织物的同时利用喷墨装置形成图像并且在图像形成之后还进行加热的情况下,则该表述意指两个温度即在图像形成期间用于加热的温度和在图像形成后用于加

热的温度中较高的那个温度。

[0021] 1. 喷墨纺织品印刷用墨

[0022] 本发明的喷墨纺织品印刷用墨是如下的喷墨纺织品印刷用墨:所述喷墨纺织品印刷用墨包含颜料、树脂乳液粒子、含噁唑啉基的化合物和水性介质,并且其特征在于,所述树脂乳液粒子的平均粒径为150nm以上,并且相对于100质量%的所述喷墨纺织品印刷用墨,所述树脂乳液粒子的含有量为10质量%至20质量%,并且相对于100质量%的所述树脂乳液粒子,所述含噁唑啉基的化合物的含有量为0.5质量%至10质量%。

[0023] 本发明的喷墨纺织品印刷用墨也被称为本发明的墨。除了以上提到的组分以外,本发明的墨还可以根据需要含有之后描述的其他成分中的任一种。以下对构成本发明的墨的组分进行描述。

[0024] <颜料>

[0025] 本发明的墨含有颜料。颜料的实例包括有机颜料和无机颜料,并且可以单独地使用这些颜料中的一种,或者可以组合使用其中的两种以上。根据需要,所述颜料中的任一种可以与体质颜料组合使用。

[0026] 有机颜料的实例包括:偶氮颜料比如联苯胺和汉撒黄(Hansa Yellow),重氮颜料,偶氮甲碱颜料,次甲基颜料,蒽醌颜料,酞菁颜料比如酞菁蓝(Phthalocyanine Blue),茈酮(perinone)颜料,花颜料,二酮吡咯并吡咯颜料,硫蒽颜料,亚氨基异吲哚啉颜料,异吲哚啉酮颜料比如亚氨基异吲哚啉酮,二噁嗪颜料,喹吖啶酮颜料比如喹吖啶酮红(Quinacridone Red)和喹吖啶酮紫(Quinacridone Violet),黄烷土酮颜料,阴丹酮颜料,蒽素嘧啶(anthrapyrimidine)颜料,呋唑颜料,单芳基化物黄(Monoarylide Yellow),二芳基化物黄(Diarylide Yellow),苯并咪唑啉酮黄(Benzoimidazolone Yellow),甲苯基橙(Tolyl Orange),萘酚橙(Naphthol Orange),以及喹啉酞酮(quinophthalone)颜料。

[0027] 对色调没有特别限制,并且可以使用诸如黄色、品红色、青色、蓝色、红色、橙色和绿色之类的有彩色的颜料中的任一种。具体实例包括:颜料黄(Pigment Yellow)、颜料红(Pigment Red)、颜料橙(Pigment Orange)、颜料紫(Pigment Violet)、颜料蓝(Pigment Blue)、颜料绿(Pigment Green)等的C.I.名称产品。在墨要施用至聚丙烯织物的情况下,从不促进聚丙烯的热解的角度来看,优选的是使用不含金属的有机颜料。具体地,可以选择颜料蓝16(Pigment Blue 16)等。

[0028] 无机颜料的实例包括:二氧化钛,三氧化锑,氧化锌例如锌白,锌钡白,铅白,氧化铁红,氧化铁黑,氧化铬绿,炭黑,铬黄,钼红,亚铁氰化铁(普鲁士蓝(Prussian Blue)),群青,和铬酸铅。无机颜料的实例还包括:具有扁平形状的颜料,比如云母、粘土、铝粉、滑石和硅酸铝;以及体质颜料,比如碳酸钙、氢氧化镁、氢氧化铝、硫酸钡和碳酸镁。炭黑的实例包括炉法炭黑、热灯黑、乙炔黑和槽法炭黑。

[0029] 在这样的无机颜料中,优选的白色颜料是二氧化钛、三氧化锑、氧化锌比如锌白、锌钡白、铅白、碳酸钙、氢氧化镁、氢氧化铝、硫酸钡、碳酸镁、粘土、滑石和硅酸铝。在它们中,从高折射率和优异的遮盖力的角度来看,二氧化钛是优选的。二氧化钛中优选的是具有金红石晶体结构的二氧化钛。

[0030] 优选的着色颜料是上述有机颜料、氧化铁红、氧化铁黑、氧化铬绿、炭黑、铅黄、钼红、亚铁氰化铁(普鲁士蓝)、群青、铬酸铅、等等。

[0031] 从分散稳定性和着色性能或遮盖力的角度来看,颜料的平均粒径理想地为10至1,000nm,优选20至500nm。

[0032] 在白色颜料的情况下,从优异的遮盖性能的角度来看,其平均粒径优选为100至500nm;下限更优选为150nm以上,仍更优选200nm以上,并且上限更优选为450nm以下,仍更优选400nm以下。

[0033] 在着色颜料的情况下,尤其从着色性能的角度来看,其平均粒径优选为20至200nm;下限更优选为40nm以上,仍更优选50nm以上,并且上限更优选为150nm以下,仍更优选100nm以下。

[0034] 颜料的那些平均粒径是本发明的墨中的平均粒径。颜料的平均粒径可以使用激光衍射/散射型粒度分布分析仪或通过动态光散射法来测定。例如,使用基于动态光散射法的粒度分布分析仪(产品号:FPAR-1000,由Otsuka Electronics Co., Ltd.生产)进行检测,并且可以采用通过累积量法由此获得的值。然而,在难以通过动态光散射法进行检测(例如对于黑色颜料等)的情况下,利用激光衍射/散射型粒度分布分析仪进行检测,并且可以采用由所得的基于体积的粒度分布测定的50%粒径作为平均粒径。

[0035] 在本发明的墨中的颜料优选地处于已经利用分散剂进行分散和稳定的状态。分散剂的实例包括:聚((甲基)丙烯酸(盐)),比如聚((甲基)丙烯酸)和聚((甲基)丙烯酸盐);(甲基)丙烯酸(盐)与一种或两种以上的含有烯属不饱和双键的单体(比如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯、马来酸、马来酸钙、马来酸酯和乙酸乙烯酯)的共聚物;聚(乙烯醇);以及聚乙烯吡咯烷酮。

[0036] <树脂乳液粒子>

[0037] 对本发明的墨中含有的树脂乳液粒子进行描述。

[0038] 尽管对树脂乳液粒子没有特别限制,但是树脂乳液粒子优选为来源于水性乳液的树脂粒子。

[0039] 对树脂乳液粒子的形状没有特别限制,但是通常为球形。形状可以利用透射电子显微镜或扫描电子显微镜来测定。

[0040] 树脂乳液粒子的平均粒径为150nm以上。因为其平均粒径为150nm以上,所以容易在保持墨的粘度在适当范围内的同时掺入高浓度的树脂乳液粒子。平均粒径更优选为180nm以上,仍更优选大于200nm,还更优选210nm以上。另一方面,虽然没有特别的上限,但是平均粒径优选为350nm以下,更优选330nm以下,仍更优选300nm以下。

[0041] 在本说明书中,树脂乳液粒子的平均粒径是通过利用基于动态光散射法的粒度分布分析仪(产品号:FPAR-1000,由Otsuka Electronics Co., Ltd.生产)进行的检测、使用累积量法获得的值。

[0042] 树脂乳液粒子在其玻璃化转变温度方面没有特别限制。然而,从使用本发明的墨获得的印刷纺织品容易具有优异的质地的角度来看,其玻璃化转变温度优选为0℃以下。其玻璃化转变温度更优选为-10℃以下,仍更优选-15℃以下。另一方面,虽然没有特别的下限,但是其玻璃化转变温度优选为-50℃以上,更优选-40℃以上。

[0043] 玻璃化转变温度的所述那些值可以是通过差示扫描量热法(DSC)、差热分析(DTA)和热机械分析(TMA)中的任一种获得的值。然而,优选的是采用通过差示扫描量热法(DSC)获得的值。除非另外指明,否则本说明书中的玻璃化转变温度是通过差示扫描量热法(DSC)

获得的值。

[0044] 然而,在可以通过使用福克斯方程 (Fox equation) 由之后描述的树脂乳液粒子中的树脂组分的组成计算来确定玻璃化转变温度的情况下,比如在乙烯基树脂、(甲基)丙烯酸类树脂、丙烯酸/苯乙烯聚合物等的情况下,可以采用计算值来代替。

[0045] 用于差示扫描量热法的测量装置的实例包括由Seiko Instruments Inc.生产的产品号:DSC220C。在通过差示扫描量热法的检测中,对用于绘制差示扫描量热法 (DSC) 曲线的方法、用于由差示扫描量热法 (DSC) 曲线获得一阶微分曲线的方法、用于进行平滑的方法、用于确定所需峰值温度的方法等没有特别限制。例如,在使用该测量装置的情况下,可以根据通过使用所述测量装置获得的数据来绘制曲线。在这样做时,可以使用能够进行数学处理的分析软件。分析软件的实例包括由Seiko Instruments Inc制作的分析软件EXSTAR6000。关于检测条件,优选的是以15℃/min的加热速率和15℃/min的冷却速率进行检测。采用在这样的条件下获得的值。在检测中观察玻璃化转变开始温度、中间温度、拐点温度和终止温度。采用中间温度作为树脂乳液粒子的玻璃化转变温度 (Tg)。

[0046] 另外,福克斯方程如下。

$$[0047] \quad 1/T_g = \sum (W_m/T_{gm}) / 100$$

[0048] 在该方程中,Tg表示玻璃化转变温度,Wm表示构成树脂组分的单体组分中的单体m的含量(质量%),并且Tgm表示单体m的均聚物的玻璃化转变温度(绝对温度:K)。

[0049] 将每种单体相对于用于形成树脂乳液粒子的树脂的所有单体的总量的含量和每种单体的均聚物的玻璃化转变温度代入方程中。由此,可以确定玻璃化转变温度。例如,可用于该方法的均聚物的玻璃化转变温度如下:丙烯酸的均聚物,95℃;甲基丙烯酸的均聚物,130℃;甲基丙烯酸甲酯的均聚物,105℃;苯乙烯的均聚物,100℃;甲基丙烯酸环己酯的均聚物,83℃;甲基丙烯酸正丁酯的均聚物,20℃;丙烯酸2-乙基己酯的均聚物,-70℃;丙烯酸正丁酯的均聚物,-56℃;甲基丙烯酸羟乙酯的均聚物,55℃;丙烯酰胺的均聚物,165℃;4-甲基丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶的均聚物,130℃。

[0050] 树脂乳液粒子优选地具有酸性官能团。酸性官能团中优选的是羧基(-COOH)。相对于100质量%的树脂乳液粒子,酸性官能团的含量优选为0.06质量%至3质量%。以来源于各自具有酸性官能团的单体的结构单元的含量计,酸性官能团相对于100质量%的树脂乳液粒子的含量优选为0.1质量%至5质量%。羧基的含量的优选范围与酸性官能团的情况相同。

[0051] 通过将树脂乳液粒子中的羧基的含量和酸性官能团的含量分别调节为在所述那些范围内的值,即使在喷墨纺织品印刷中采用低的加热温度时,也可以使墨提供具有优异的均匀性的印刷图像以及提供具有优异的洗涤坚牢度的印刷图像。例如,可以通过调节在用于制备树脂乳液粒子的聚合中使用的单体的组成来调节树脂乳液粒子中的酸性官能团例如羧基的含量。

[0052] 树脂乳液粒子的酸值优选为0.5至50mgKOH/g,更优选0.8至40mgKOH/g。树脂乳液粒子中由于羧基的酸值的优选范围与所述酸值的优选范围相同。通过将树脂乳液粒子的酸值和由于羧基导致的酸值分别调节为在所述范围内的值,即使在喷墨纺织品印刷中采用低的加热温度时,也可以使本发明的墨提供具有优异的均匀性的图像以及提供具有优异的洗涤坚牢度的图像。

[0053] 从进一步改善耐水性和附着性的角度来看,构成树脂乳液粒子的树脂组分重均分子量优选为50,000以上,更优选300,000以上,仍更优选550,000以上,尤其优选600,000以上。从改善成膜性和耐水性的角度来看,树脂组分重均分子量的上限优选为5,000,000以下。

[0054] 重均分子量的所述那些值是使用凝胶渗透色谱法[产品号:HLC-8120GPC,由Tosoh Corp.生产;柱,串联布置的TSKgel G-5000HXL和TSKgel GMHXL-L]测定的重均分子量(以聚苯乙烯换算)。

[0055] 树脂乳液粒子在其结构方面没有特别限制。每个粒子可以在整体组成上是均匀的,或者可以具有由在组成和/或性质方面不同的核与壳构成的核/壳结构。核/壳结构不限于两层结构,并且可以由三个以上的层构成。它们之中优选的是由两个以上的层构成的核/壳结构,该核/壳结构能够实现在涂膜的伸长率和硬度之间的改善平衡。

[0056] 树脂乳液粒子优选地已经利用表面活性剂进行分散和稳定。表面活性剂的实例包括非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性表面活性剂,并且可以使用常规已知的表面活性剂。可以单独地使用所述表面活性剂中的任一种,或者可以组合使用所述表面活性剂中的两种以上。

[0057] 所述表面活性剂中优选的是非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂。还优选的是分子中具有可聚合基团的表面活性剂。可聚合基团的实例包括各自具有烯属不饱和双键的基团。所述表面活性剂中尤其优选的是含有可聚合基团的非离子表面活性剂或含有可聚合基团的阴离子表面活性剂。含有可聚合基团的表面活性剂也被称为反应性乳化剂。聚合乳化剂可以用作表面活性剂。

[0058] 阴离子表面活性剂的实例包括:烷基硫酸盐,比如十二烷基硫酸铵和十二烷基硫酸钠;烷基磺酸盐,比如十二烷基磺酸铵、十二烷基磺酸钠和烷基(二苯醚)二磺酸钠;烷基芳基磺酸盐,比如十二烷基苯磺酸铵和十二烷基萘磺酸钠;聚氧乙烯烷基磺酸盐;聚氧乙烯烷基硫酸盐;聚氧乙烯烷基芳基硫酸盐;二烷基磺基琥珀酸盐;芳基磺酸/福尔马林缩合物;脂肪酸盐,比如月硅酸铵和硬脂酸钠;含烯丙基的硫酸酯或其盐,比如双(聚氧乙烯多环苯醚)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)丙烯酸聚氧乙烯磷酸盐和烯丙氧基甲基烷基氧基聚氧乙烯的磺酸盐;烯丙氧基甲基烷基氧基乙基聚氧乙烯的硫酸酯盐;以及聚氧亚烷基烯基醚硫酸铵盐。然而,阴离子表面活性剂不限于这些实例。

[0059] 非离子表面活性剂的实例包括: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、失水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯、脂肪酸单甘油酯、环氧乙烷与脂族胺的缩合物以及聚氧亚烷基烯基醚。然而,非离子表面活性剂不限于这些实例。

[0060] 阳离子表面活性剂的实例包括烷基铵盐,比如十二烷基氯化铵。然而,阳离子表面活性剂不限于这些实例。两性表面活性剂的实例包括甜菜碱酯型乳化剂。然而,两性表面活性剂不限于这些实例。

[0061] 聚合乳化剂的实例包括:聚((甲基)丙烯酸盐)比如聚(丙烯酸钠),聚(乙烯醇),聚乙烯吡咯烷酮,聚((甲基)丙烯酸羟基烷基酯)比如聚(丙烯酸羟乙酯),以及包括来源于构成这些聚合物的单体中的一种或多种的共聚单体单元的共聚物。然而,聚合乳化剂不限于

这些实例。

[0062] 反应性乳化剂的实例包括: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)丙烯酸聚氧乙烯磷酸盐(例如,商品名Eleminol RS-30,由Sanyo Chemical Industries,Ltd.生产),聚氧乙烯(烷基丙烯基苯基醚)磺酸盐(例如,商品名Aqualon HS-10,由Dai-ich Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.生产),烯丙氧基甲基烷基氧基聚氧乙烯的磺酸盐(例如,商品名Aqualon KH-10,由Dai-ich Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.生产),聚氧乙烯苯乙炔化丙烯基苯基醚硫酸酯铵盐(例如,商品名Aqualon AR-10,由Dai-ich Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.生产),聚氧乙烯苯乙炔化丙烯基苯基醚(例如,商品名Aqualon AN-10,由Dai-ich Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.生产),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,商品名ADEKA REASOAP SE-10,由ADEKA Corp.生产),烯丙氧基甲基烷氧基乙基羟基聚氧乙烯硫酸酯盐(例如,商品名ADEKA REASOAP SR-10和SR-30,由ADEKA Corp.生产),双(聚氧乙烯多环苯醚)甲基丙烯酸酯化磺酸盐(例如,商品名Antox MS-60,由Nippon Nyukazai Co.,Ltd.生产),烯丙氧基甲基烷氧基乙基羟基聚氧乙烯(例如,商品名ADEKA REASOAP ER-20,由ADEKA Corp.生产),聚氧乙烯烷基丙烯基苯基醚(例如,商品名Aqualon RN-20,由Dai-ich Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.生产),以及烯丙氧基甲基壬基苯氧基乙基羟基聚氧乙烯(例如,商品名ADEKA REASOAP NE-10,由ADEKA Corp.生产)。然而,反应性乳化剂不限于这些实例。

[0063] 树脂乳液粒子由树脂制成,对所述树脂没有特别限制。树脂的实例包括:乙烯基树脂、(甲基)丙烯酸类树脂、烯炔系树脂、氨基甲酸酯系树脂、氟树脂、有机硅树脂、环氧树脂、苯氧基树脂、酚树脂和二甲苯树脂。

[0064] 它们之中优选的是分别通过使一种或多种含有烯属不饱和双键的单体聚合而获得的聚合物。换言之,优选的是各自包括来源于一种或多种含有烯属不饱和双键的单体的结构单元的聚合物。在树脂是通过使一种或多种含有烯属不饱和双键的单体聚合而获得的聚合物的情况下,则可以任意设计酸性官能团例如羧基的含量和疏水性单体。

[0065] 含有烯属不饱和双键的单体的实例包括:乙烯基单体,比如乙酸乙烯酯、氯乙烯、丙烯腈、丙烯酰胺和苯甲酸乙烯酯;(甲基)丙烯酸类单体,比如(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸;苯乙烯系单体,比如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和氯甲基苯乙烯;以及烯炔单体,比如乙烯和丙烯。其他实例包括:马来酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸、柠康酸、马来酸酐、马来酸单甲酯、马来酸单丁酯、衣康酸单甲酯和衣康酸单丁酯。

[0066] 树脂乳液粒子的树脂优选为通过使所述单体中的一种或两种以上聚合/共聚而获得的聚合物/共聚物。

[0067] 其实例包括:乙酸乙烯酯聚合物,氯乙烯聚合物,乙烯/乙酸乙烯酯共聚物,聚苯乙烯,苯乙烯/丙烯腈共聚物,苯乙烯/丁二烯共聚物,丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物,丙烯腈/乙烯/苯乙烯共聚物,丙烯腈/氯乙烯/苯乙烯共聚物,聚乙烯,聚丙烯,乙烯/丙烯共聚物,乙烯/乙酸乙烯酯/(甲基)丙烯酸酯共聚物,(甲基)丙烯酸酯共聚物,(甲基)丙烯酸酯/(甲基)丙烯酸共聚物,(甲基)丙烯酸酯/苯乙烯共聚物,(甲基)丙烯酸酯/(甲基)丙烯酸/苯乙烯共聚物,乙烯/乙酸乙烯酯/(甲基)丙烯酸酯共聚物,(甲基)丙烯酸酯/氨基甲酸酯共聚物,以及丙烯腈/(甲基)丙烯酸酯/苯乙烯共聚物。

[0068] 从共聚物能够使得本发明的墨在施用至包含高度疏水性纤维(例如,聚丙烯纤维)

作为主要组分的织物时容易提供在摩擦坚牢度和质地两个方面都优异的印刷纺织品的角度来看,它们之中优选的是通过使至少包含一种或两种以上的(甲基)丙烯酸类单体和一种或两种以上的苯乙烯系单体作为含有烯属不饱和双键的单体的单体组合物共聚而获得的这种共聚物。该共聚物也被称为丙烯酸/苯乙烯聚合物。丙烯酸/苯乙烯聚合物的实例包括:(甲基)丙烯酸酯/苯乙烯共聚物,(甲基)丙烯酸酯/(甲基)丙烯酸/苯乙烯共聚物,和丙烯腈/(甲基)丙烯酸酯/苯乙烯共聚物。

[0069] 用于形成丙烯酸/苯乙烯聚合物的单体可以包含除(甲基)丙烯酸类单体和苯乙烯系单体以外的单体。然而,相对于总计100质量%的用于形成丙烯酸/苯乙烯聚合物的所有单体,(甲基)丙烯酸类单体和苯乙烯系单体的总含量优选为50质量%以上,更优选80质量%以上,仍更优选95质量%以上,尤其优选100质量%。

[0070] 换言之,丙烯酸/苯乙烯聚合物仅需要包括来源于(甲基)丙烯酸类单体的结构单元和来源于苯乙烯系单体的结构单元,并且可以含有除这些结构单元以外的结构单元。然而,相对于总计100质量%的构成丙烯酸/苯乙烯聚合物的所有结构单元,来源于(甲基)丙烯酸类单体的结构单元和来源于苯乙烯系单体的结构单元的总含量优选为50质量%以上,更优选80质量%以上,仍更优选95质量%以上,尤其优选100质量%。

[0071] 作为(甲基)丙烯酸类单体,可以使用选自常规已知的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸中的一种或两种以上的单体。

[0072] (甲基)丙烯酸酯的实例包括:(甲基)丙烯酸烷基酯,比如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(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)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正月桂酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯;(甲基)丙烯酸氟代烷基酯,比如(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸四氟丙酯和(甲基)丙烯酸八氟戊酯;(甲基)丙烯酸芳烷基酯,比如(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯基乙酯、(甲基)丙烯酸甲基苄酯和(甲基)丙烯酸萘基甲酸酯;(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,比如(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-羟基丁酯和(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯;含环氧基的(甲基)丙烯酸酯,比如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和(甲基)丙烯酸 α -甲基缩水甘油酯;含烷氧基烷基的(甲基)丙烯酸酯,比如(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸乙氧基丁酯和三羟甲基丙烷三丙氧基(甲基)丙烯酸酯;含硅烷基的(甲基)丙烯酸酯,比如 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基羟基硅烷和 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基羟基硅烷;含羰基的(甲基)丙烯酸酯,比如(甲基)丙烯酰氧基烷基丙烯醛、(甲基)丙烯酸丙酮酯、双丙酮(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯乙酰乙酸酯、1,4-丁二醇丙烯酸酯乙酰乙酸酯和(甲基)丙烯酸2-(乙酰乙酰氧基)乙酯;含氮杂环丙烷基的(甲基)丙烯酸酯,比如(甲基)丙烯酰基氮杂环丙烷和(甲基)丙烯酸2-氮杂环丙烷基乙酯;含氧基的(甲基)丙烯酸酯,比如(甲氧基)(甲基)丙烯酸(二)乙二醇酯,例如,(甲基)丙烯酸乙二醇酯、甲氧基(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二甘醇(甲基)丙烯酸酯和甲氧基(甲基)丙烯酸二甘醇酯;以及含哌啶基的(甲基)丙烯酸酯,比如4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶和4-(甲基)丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶。可以选择和使用它们中的一种或两种以上。

[0073] 另外可用作(甲基)丙烯酸酯的是多官能(甲基)丙烯酸酯。多官能(甲基)丙烯酸酯的实例包括:具有1至10个碳原子的多元醇的二(甲基)丙烯酸酯,比如乙二醇二(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、环氧乙烷改性的1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性的新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯和三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯;其中加成的具有2至4个碳原子的环氧烷的摩尔数为2至50的二(甲基)丙烯酸烷基酯,比如其中加成的环氧乙烷的摩尔数为2至50的聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、其中加成的环氧丙烷的摩尔数为2至50的聚(丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、和三(丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯;具有1至10个碳原子的多元醇的三(甲基)丙烯酸酯,比如乙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性的甘油三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇单羟基三(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三乙氧基三(甲基)丙烯酸酯;具有1至10个碳原子的多元醇的四(甲基)丙烯酸酯,比如季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯和双(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯;具有1至10个碳原子的多元醇的五(甲基)丙烯酸酯,比如季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇(单羟基)五(甲基)丙烯酸酯;具有1至10个碳原子的多元醇的六(甲基)丙烯酸酯,比如季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯;双酚A二(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸2-(2'-乙氧基氧基乙氧基乙基)酯,和含环氧基的(甲基)丙烯酸酯,比如环氧(甲基)丙烯酸酯;以及多官能(甲基)丙烯酸酯,比如氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0074] (甲基)丙烯酸优选为丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0075] 苯乙烯系单体的实例包括:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔甲基苯乙烯(tert-methylstyrene)、氯苯乙烯、乙烯基甲苯和2-苯乙基乙基三甲氧基硅烷。另外可使用的苯乙烯系单体是各自包括其上具有烷基(例如,甲基或叔丁基)或官能团(例如,硝基、腈、烷氧基、酰基、砜、或羟基或卤原子)的苯环的苯乙烯单体。在这样的苯乙烯系单体中,从提高耐水性的角度来看,苯乙烯是优选的。

[0076] 另外可用作苯乙烯系单体的是多官能苯乙烯系单体。多官能苯乙烯系单体的优选实例包括二乙烯基苯。

[0077] 相对于总含量为100质量%的一种或多种丙烯酸类单体和一种或多种苯乙烯系单体,用于形成丙烯酸/苯乙烯聚合物的一种或多种苯乙烯系单体的含量优选为1质量%至55质量%,更优选5质量%至50质量%,仍更优选10质量%至45质量%。通过将一种或多种苯乙烯系单体的含量调节为在该范围内的值,可以使墨容易提供具有甚至更好的质地或具有优异的洗涤坚牢度的印刷纺织品。

[0078] 丙烯酸/苯乙烯聚合物优选为通过使包含比率优选在该范围内的一种或多种(甲基)丙烯酸类单体和一种或多种苯乙烯系单体的单体组合物共聚而获得的聚合物。

[0079] 丙烯酸/苯乙烯聚合物优选为具有羧基的聚合物,并且相对于100质量%的树脂乳液粒子,羧基的含量优选为0.06质量%至3质量%。以来源于具有羧基的单体的结构单元的含量计,羧基的含量相对于100质量%的树脂乳液粒子优选为0.1质量%至5质量%。

[0080] 羧基优选为来源于(甲基)丙烯酸的羧基。因此优选的是,作为丙烯酸/苯乙烯聚合物的构成组分的来源于(甲基)丙烯酸类单体的结构单元包含一种或两种以上来源于(甲基)丙烯酸的结构单元。更优选地,结构单元同时包含一种或两种以上来源于任何(甲基)丙

烯酸酯的结构单元和一种或两种以上来源于(甲基)丙烯酸的结构单元。

[0081] 相对于总含量为100质量%的来源于(甲基)丙烯酸类单体的结构单元和来源于苯乙烯系单体的结构单元,作为丙烯酸/苯乙烯聚合物的构成组分的来源于(甲基)丙烯酸的结构单元的含量优选为0.1质量%至5质量%,更优选0.2质量%至4质量%,仍更优选1质量%至3质量%。

[0082] 用于形成丙烯酸/苯乙烯聚合物的(甲基)丙烯酸类单体优选地包含一种或两种以上的(甲基)丙烯酸,并且更优选地包含一种或两种以上的(甲基)丙烯酸酯和一种或两种以上的(甲基)丙烯酸。

[0083] 相对于总含量为100质量%的(甲基)丙烯酸类单体和苯乙烯系单体,用于形成丙烯酸/苯乙烯聚合物的单体中的(甲基)丙烯酸的含量优选为0.1质量%至5质量%,更优选0.2质量%至4质量%,仍更优选1质量%至3质量%。

[0084] 除了包含(甲基)丙烯酸以外,用于形成丙烯酸/苯乙烯聚合物的(甲基)丙烯酸类单体优选地还包含(甲基)丙烯酸酯。所包含的(甲基)丙烯酸酯中优选的是一种或两种以上的(甲基)丙烯酸烷基酯和一种或两种以上的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯。更优选地,(甲基)丙烯酸类单体同时包含一种或两种以上的(甲基)丙烯酸烷基酯和一种或两种以上的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯。

[0085] 所包含的(甲基)丙烯酸烷基酯中优选的是其中的烷基各自具有1至18个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯。它们之中更优选的是其中的烷基各自具有4至12个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯。还优选的模式是组合使用碳原子数不同的两种以上所述(甲基)丙烯酸烷基酯。其实例包括:组合使用其中的烷基具有1至5个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯和其中的烷基具有6至18个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的模式;组合使用其中的烷基具有一个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯和其中的烷基具有8至18个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的模式;组合使用其中的烷基具有一个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯、其中的烷基具有4至6个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯和其中的烷基具有8至18个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的模式;以及组合使用其中的烷基具有2至6个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯和其中的烷基具有8至12个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的模式。(甲基)丙烯酸羟基烷基酯更优选为其中的羟基烷基链各自具有1至18个碳原子的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,仍更优选为其中的羟基烷基链各自具有2至4个碳原子的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯。

[0086] 用于形成丙烯酸/苯乙烯聚合物的单体还可以包含除(甲基)丙烯酸类单体和苯乙烯系单体以外的其他单体。其他单体的实例包括丙烯腈、乙酸乙烯酯和丙烯酰胺。其他单体的实例还包括可加成聚合的噁唑啉。可加成聚合的噁唑啉的实例包括: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-噁唑啉和2-异丙基-5-乙基-2-噁唑啉。

[0087] 丙烯酸/苯乙烯聚合物优选为通过使两种以上的优选单体以优选的比例共聚而获得的丙烯酸/苯乙烯聚合物,并且优选为包含与优选单体比例对应的比例的来源于优选单体的结构单元的聚合物。

[0088] 作为本发明的墨的构成组分的树脂乳液粒子优选为包含丙烯酸/苯乙烯聚合物作为树脂的主要组分的树脂乳液粒子。这些粒子也被称为丙烯酸/苯乙烯聚合物乳液粒子。

[0089] 以上关于作为本发明的墨的构成组分的树脂乳液粒子的形状、平均粒径、玻璃化转变温度、酸性官能团的含量、羧基的含量和酸值、重均分子量、粒子的结构、表面活性剂等对所述粒子的优选实施方案进行了说明。这些优选实施方案可以原样应用于丙烯酸/苯乙烯聚合物乳液粒子。

[0090] 丙烯酸/苯乙烯聚合物乳液粒子可以通过常规已知的乳液聚合法来制备。乳液聚合中的优选单体的种类、其组合和比例等与以上关于用于形成丙烯酸/苯乙烯聚合物的单体所说明的优选模式或实施方案中相同。也就是说,丙烯酸/苯乙烯聚合物乳液粒子可以通过使单体在水性介质中在乳化剂的存在下乳液聚合来制备,所述单体包含(甲基)丙烯酸类单体和苯乙烯系单体并且还任选地包含其他含有烯属不饱和双键的单体。所使用的乳化剂可以是常规已知的乳化剂。所使用的乳化剂可以是以上提到的表面活性剂中的任一种,并且其优选实施方案与表面活性剂的优选实施方案相同。

[0091] 在通过乳液聚合法获得的乳液中,残留单体的含量优选地低于乳液的100质量ppm。残留单体的含量可以例如通过气相色谱法来测定。优选的是在聚合反应后补充添加聚合引发剂并且延长成熟,以使得在成熟之后乳液的残留单体含量低于100ppm。

[0092] <含噁唑啉基的化合物>

[0093] 本发明的墨含有含噁唑啉基的化合物。

[0094] 本发明中的术语“含噁唑啉基的化合物”意指分子中具有两个以上噁唑啉基的化合物。含噁唑啉基的化合物的实例包括: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'-对苯双(2-噁唑啉)、2,2'-间苯双(2-噁唑啉)、2,2'-间苯双(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)硫醚和含噁唑啉基的聚合物。然而,含噁唑啉基的化合物不限于这些实例。可以单独地使用这些含噁唑啉基的化合物中的任一种,或者可以组合使用其中的两种以上。

[0095] 在含噁唑啉基的化合物中,从这些化合物具有优异的交联性能的角度来看,水溶性的含噁唑啉基的化合物是优选的。还优选的是含噁唑啉基的聚合物。含噁唑啉基的聚合物可以通过常规已知的制备方法来制备。所述方法的实例包括如下的方法:使包含一种或两种以上的可加成聚合的噁唑啉的单体成分或同时包含可加成聚合的噁唑啉和可以与该可加成聚合的噁唑啉共聚的单体的单体成分聚合。可共聚的单体优选为没有与噁唑啉基反应的官能团并且可以与该可加成聚合的噁唑啉共聚的单体。其实例包括没有与噁唑啉基反应的官能团的前述含有烯属不饱和双键的单体。其实例包括:乙烯基单体,比如乙酸乙烯酯、氯乙烯、丙烯腈、丙烯酰胺和苯甲酸乙烯酯;(甲基)丙烯酸类单体,比如(甲基)丙烯酸酯;苯乙烯系单体,比如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和氯甲基苯乙烯;以及烯烃单体,比如乙烯和丙烯。

[0096] 可加成聚合的噁唑啉的实例包括: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-噁唑啉和2-异丙烯基-5-乙基-2-噁唑啉。

[0097] 含噁唑啉基的聚合物中优选的是水溶性的含噁唑啉基的聚合物,该水溶性的含噁唑啉基的聚合物可以通过与用于制备含噁唑啉基的聚合物的方法相同的方法来制备。水溶

性的含噁唑啉基的聚合物的实例包括由作为丙烯酸类聚合物、丙烯酸/苯乙烯聚合物等的主链和含有噁唑啉基的侧链构成的聚合物。

[0098] 可以使用含噁唑啉基的聚合物的商业产品。其实例包括：水溶性聚合物，比如由Nippon Shokubai Co., Ltd.生产的商品名Epocros WS-500和Epocros WS-700，以及乳液型聚合物，比如由Nippon Shokubai Co., Ltd.生产的Epocros K-2010、Epocros K-2020和Epocros K-2030。它们之中优选的是由Nippon Shokubai Co., Ltd.生产的商品名Epocros WS-500和Epocros WS-700，它们是水溶性聚合物。

[0099] 相对于100质量%的树脂乳液粒子，本发明的墨中的含噁唑啉基的化合物的含量为0.5质量%至10质量%。主要从摩擦坚牢度的角度来看，该范围是优选的。其含量优选为5质量%以下。

[0100] 推测含噁唑啉基的化合物与本发明的墨中含有的组分（例如，树脂乳液粒子、颜料或用于颜料的分散剂）发生相互作用或化学反应，从而即使在低温也如交联剂那样起作用并且形成坚韧的涂膜。

[0101] <水性介质>

[0102] 本发明的墨包含水性介质。本发明中的术语“水性介质”意指包含水的溶剂。水性介质中的水的含量优选为10质量%至100质量%。水含量更优选为25质量%以上，仍更优选60质量%以上，尤其优选90质量%以上。其余部分优选为有机溶剂。

[0103] 水性介质可以含有有机溶剂。有机溶剂的实例包括：二醇，比如丙二醇、1,3-丙二醇、甘油、二丙二醇、三丙二醇、二甘醇、三甘醇和四甘醇；单乙二醇的醚，比如单乙二醇单甲醚、单乙二醇单乙醚、单乙二醇单丙醚、单乙二醇单异丙醚、单乙二醇单丁醚和单乙二醇单异丁醚；单丙二醇的醚，比如单丙二醇单甲醚、单丙二醇单乙醚、单丙二醇单丙醚、单丙二醇单异丙醚、单丙二醇单丁醚和单丙二醇单异丁醚；聚（乙二醇）的醚，比如聚（乙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至10，优选2至4）的单甲醚、聚（乙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至10，优选2至4）的单乙醚、聚（乙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至10，优选2至4）的单丙醚、聚（乙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至10，优选2至4）的单异丙醚、聚（乙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至10，优选2至4）的单丁醚和聚（乙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至10，优选2至4）的单异丁醚；聚（丙二醇）的醚，比如聚（丙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至10，优选2至4）的单甲醚、聚（丙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至10，优选2至4）的单乙醚、聚（丙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至10，优选2至4）的单丙醚、聚（丙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至10，优选2至4）的单异丙醚、聚（丙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至10，优选2至4）的单丁醚和聚（丙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至10，优选2至4）的单异丁醚；以及杂环化合物，比如2-吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0104] 它们之中优选的是丙二醇、甘油、二甘醇、三甘醇、二甘醇单异丙醚、二甘醇单丁醚、二甘醇单异丁醚、三甘醇单丁醚、聚（乙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至4）的单丁醚和2-吡咯烷酮。更优选的是丙二醇、三甘醇、聚（乙二醇）（加成的E0的摩尔数=2至4）的单丁醚和2-吡咯烷酮。可以单独地使用这些有机溶剂中的任一种，或者可以组合使用其中的两种以上。

[0105] <组成>

[0106] 本发明的墨中的树脂乳液粒子的含量相对于100质量%的墨为10质量%至20质

量%。从改善在喷墨纺织品印刷期间通过低温热处理形成的图像的摩擦坚牢度和在印刷期间的墨的喷射稳定性这两者的角度来看,该范围是优选的。其含量优选为10.5质量%以上,但是18.0质量%以下。

[0107] 对本发明的墨中的颜料的含量没有特别限制,但是优选地相对于100质量%的墨为1至20质量%。在颜料的含量低于1质量%的情况下,存在墨可能在着色性能或遮盖性能方面不足的可能性。在其含量超过20质量%的情况下,存在可能导致质地降低的可能性。颜料的含量更优选为2质量%以上,但是18质量%以下。

[0108] 相对于100质量%的本发明的墨,本发明的墨中的水性介质的含量优选为55质量%至89质量%,更优选70质量%至85质量%。

[0109] 在本发明的墨中,从改善所形成或印刷的图像的遮盖性能或着色的角度来看,相对于总含量为100质量%的颜料、树脂乳液粒子和含噁唑啉基的化合物,颜料的含量优选为10质量%至80质量%,更优选15质量%至75质量%。

[0110] <其他成分>

[0111] 本发明的墨可以含有除上述必要组分(颜料、树脂乳液粒子、水性介质)以外的成分,除非包含这样的成分妨碍本发明的目的。例如,墨可以含有适量的添加剂,比如表面活性剂、分散剂、流平剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、增稠剂、润湿剂、增塑剂、稳定剂、消泡剂、染料、抗氧化剂、交联促进剂、PH调节剂和防腐剂。优选地用作流平剂的是例如基于乙炔二醇、有机硅或含氟化学品的表面活性剂。它们之中优选的是聚醚改性的有机硅化合物。

[0112] 在添加所述其他成分中的任一种的情况下,其含量没有特别限制,但是相对于100质量%的本发明的墨,理想地为2质量%以下,优选1质量%以下。从产生添加效果的角度来看,该含量优选为0.01质量%以上,更优选0.05质量%以上。

[0113] <用于制备本发明的喷墨纺织品印刷用墨的方法>

[0114] 对用于制备本发明的墨的方法没有特别限制。虽然可以例如通过将颜料、树脂乳液粒子、含噁唑啉基的化合物和水性介质混合来制备墨,但是以下是一个优选的制备例。

[0115] 首先,制备含有树脂乳液粒子的乳液和颜料分散体。颜料分散体优选为通过将颜料分散于水性介质中而获得的颜料分散体。颜料分散体可以例如通过将水性介质(例如,水)与颜料和分散剂混合并且利用珠磨机等对混合物进行分散处理来制备。对颜料分散体中的颜料的含量没有特别限制,但是相对于100质量%的颜料分散体,优选为15质量%至65质量%。另一方面,如上所述,含有树脂乳液粒子的乳液可以通过常规已知的乳液聚合法来制备。对乳液中的树脂乳液粒子的含量没有特别限制,但是相对于100质量%的乳液,优选为30质量%至65质量%。虽然通过乳液聚合法获得的乳液通常含有用于乳化的乳化剂,例如表面活性剂,但是这样的乳液可以原样用作用于制备本发明的墨的乳液。

[0116] 接下来,将颜料分散体、乳液、含噁唑啉基的化合物、任选地连同水性介质混合到一起。在混合时,含噁唑啉基的化合物可以原样使用,或者可以使用通过用例如水性介质稀释化合物而获得的溶液。对用于混合所述成分的方法或混合顺序没有特别限制。例如,可以使用:其中将乳液与颜料分散体混合,然后将含噁唑啉基的化合物与其混合的方法;其中将颜料分散体与含噁唑啉基的化合物混合,然后将乳液与其混合的方法;其中将乳液与含噁唑啉基的化合物混合,然后将颜料分散体与其混合的方法;以及其中将颜料分散体、乳液和含噁唑啉基的化合物几乎同时混合到一起的方法。

[0117] 为了调节本发明的墨中各组分的浓度的目的,或者为了调节墨的性质的目的,可以混入水性介质,或者可以混入水性介质的组分即水和有机溶剂中的一种或混合物。可以进一步混入除以上提到的那些以外的成分,例如添加剂。可以适当地选择混入这些成分(水性介质、添加剂等)的时机。可以根据需要进行离心、使用过滤器的过滤等。

[0118] 通过上述制备方法,获得了本发明的墨,所述墨包含颜料、树脂乳液粒子、含噁唑啉基的化合物和水性介质,并且还根据需要含有其他成分,例如添加剂。

[0119] 上述本发明的墨适用于使用喷墨印刷机对织物进行印刷。在喷墨纺织品印刷中使用本发明的墨可以提供如下的制品:所述制品是其上印刷有任何所需图像(例如,文字、设计或图画)的织物。由于上述配置,本发明的喷墨纺织品印刷用墨提供即使在低的加热温度被用于喷墨纺织品印刷时也具有优异的摩擦坚牢度的印刷图像。因此,本发明的墨在织物或其他纺织品上的喷墨印刷中的使用不仅在干燥步骤中实现了能量节省,而且使得即使在包含具有低耐热温度的材料(例如,聚丙烯纤维和聚酯纤维)的织物上也能够形成和印刷具有优异的摩擦坚牢度的图像。

[0120] 2. 用于制造包含其上印刷有图像的织物的印刷物的方法

[0121] 各种方法可以用于使用本发明的喷墨纺织品印刷用墨来制造印刷物(纺织品)。对所述制造方法中的一种优选制造方法进行说明。该制造方法是一种用于制造包括其上印刷有图像的织物的印刷物的方法,所述方法包括图像形成步骤,在所述图像形成步骤中,利用喷墨印刷机将本发明的喷墨纺织品印刷用墨附着(粘附,adhered)至织物以形成图像。该制造方法也被称为本发明的印刷物制造方法。也可以采用其中使用本发明的喷墨纺织品印刷用墨的转印纺织品印刷方法。转印纺织品印刷方法可以是常规已知的方法。转印纺织品印刷方法的实例包括包含以下步骤的方法:转印纸制造步骤,其中使用喷墨印刷机将本发明的喷墨纺织品印刷用墨喷射到转印纸基材上并且根据需要进行干燥,从而制造出其上形成有图像的转印纸;转印步骤,其中将在转印纸制造步骤中制造的转印纸叠放在织物上并且将层叠体加热和/或加压,从而将转印纸上形成的图像转印至织物;以及剥离步骤,其中将转印纸从图像已经在转印步骤中转印至其上的织物剥离。

[0122] 在本说明书中,术语“织物”意指由天然纤维和/或合成纤维形成的所有纺织产品(包括布、纺织物等)中的任一种。其实例包括纺织物、无纺布和针织物。对构成织物的纤维也没有特别限制,并且其实例包括天然纤维、化学纤维以及它们的混合物。

[0123] 天然纤维的优选实例包括丝、棉和羊毛。化学纤维的实例包括合成纤维、再生纤维和半合成纤维。合成纤维的优选实例包括聚酯纤维、尼龙纤维、丙烯酸纤维、聚氨酯纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维和维纶(Vinylon)纤维。再生纤维的优选实例包括人造丝(rayon)。半合成纤维的优选实例包括乙酸酯和三乙酸酯。

[0124] 它们之中优选的是分别包含棉、聚酯纤维和聚丙烯纤维的织物。如之后将描述的,优选的热处理温度根据构成织物的纤维的种类而改变。即使在包含聚酯纤维作为主要组分或包含聚丙烯纤维作为主要组分并且应使用低的热处理温度的织物的情况下,也可以通过使用本发明的墨来制造具有优异的摩擦坚牢度的印刷纺织品。即使在常规地在160℃进行热处理以固定图像并确保坚牢度的织物(如棉织物)的情况下,本发明的墨的使用也使得即使通过在较低加热温度的处理也能够制造具有优异的坚牢度的印刷纺织品。

[0125] 对图像形成步骤和转印纸制造步骤中使用的喷墨印刷机没有特别限制,并且可以

使用常规已知的喷墨印刷机。喷墨印刷机可以是例如以压电模式、热模式、荷电变化控制模式(连续喷射模式)等运行的印刷机中的任一种。尤其优选的是压电模式的喷墨印刷机。在使用压电模式的喷墨印刷机的情况下,对喷墨条件等没有特别限制,并且可以根据本发明的墨的性质、织物的种类、要印刷的图像的种类等选择合适的条件。本发明的喷墨纺织品印刷用墨的粘度优选地在2至20mPa/s的范围内。墨的表面张力优选地在25至45mN/m的范围内。

[0126] 在图像形成步骤和转印纸制造步骤中,已经从喷墨印刷机头的喷嘴开口喷射出的本发明的墨分别附着至织物表面和转印纸基材而形成图像。

[0127] 本发明的印刷物制造方法优选地包括:将在图像形成步骤中在其上形成图像的织物在高于室温的温度加热的步骤(也被称为热处理步骤)。另一方面,转印纺织品印刷方法优选地包括:将在转印步骤中图像从转印纸转印至其上的织物在高于室温的温度加热的步骤(也被称为热处理步骤)。在高于室温的温度的热处理可以加速织物上形成的图像中含有的来自墨的挥发性组分(例如,水性介质)的去除,并且可以加速图像的固定。另外,热处理促进由墨中含有的树脂乳液粒子的成膜(熔融结合),并且由此改善了图像的附着性等。此外,容易进行之后将描述的用于生成反应产物(C)的反应。

[0128] 热处理步骤可以与图像形成步骤或转印步骤同时进行,或者可以在图像形成步骤或转印步骤之后进行,或者可以组合使用这两种方法。用于与图像形成步骤或转印步骤同时进行热处理步骤的方法的实例包括:其中在加热织物的同时进行图像形成步骤或转印步骤的方法。在图像形成步骤或转印步骤之后进行热处理步骤的情况下的热处理方法的优选实例包括:利用干燥烘箱进行加热;利用热压机进行加热;利用红外灯进行加热;和其中使用水蒸气(比如常压水蒸气或高压水蒸气)的方法。它们之中的优选加热方法是在图像形成步骤或转印步骤之后进行热处理步骤,因为存在同时进行两种步骤可能导致无序流的可能性。

[0129] 每个热处理步骤中的用于加热的温度优选为90至180℃。上限更优选为150℃以下,仍更优选130℃以下,尤其优选120℃以下,并且下限更优选为95℃以上,仍更优选100℃以上。在热处理步骤中,推荐的加热温度和加热时间根据构成织物的纤维而改变。例如,该温度对于棉来说为160℃,对于聚丙烯来说为125℃,而对于聚酯来说为110℃,并且对于所有这些材料来说的时间为5分钟以下,优选3分钟以下,更优选2分钟以下。可以将通过热处理步骤获得的印刷纺织品(通过在织物上形成图像获得的印刷物)用水洗涤并且干燥。

[0130] 通过本发明的印刷物制造方法和其中使用本发明的喷墨纺织品印刷用墨的转印纺织品印刷方法,即使在使用低的加热温度时,也可以在能耗降低的情况下环保地制造其中印刷图像具有优异的摩擦坚牢度的印刷纺织品(包括其上形成有图像的织物的印刷物)。

[0131] 从在短时间内获得具有优异的摩擦坚牢度的印刷纺织品的角度来看,如上所述,加热温度优选为90℃以上。然而,热处理步骤中的加热温度不限于该范围,并且可以是例如常温附近的温度,例如,15至25℃。即使使用在这样的温度的热处理,也可以通过长时间进行加热来改善印刷图像的摩擦坚牢度。从缩短加热时间的角度来看,温度优选为30℃以上,更优选50℃以上,仍更优选90℃以上。

[0132] 常温是例如15至25℃,并且作为室内的实际温度的室温通常被认为是约15至25℃。

[0133] 在本说明书中,印刷仅需要包括其中使用喷墨印刷机将喷墨纺织品印刷用墨附着至织物而形成图像的图像形成步骤。通过本发明的印刷物制造方法和其中使用本发明的喷墨纺织品印刷用墨的转印纺织品印刷方法印刷出的图像可以经过在高于室温的温度进行的热处理,或者可以不经任何在高于室温的温度进行的热处理。

[0134] 3. 具有印刷图像的制品和具有附着图像的制品

[0135] 本发明还提供具有印刷图像的制品。本发明所提供的具有印刷图像的制品是通过在织物的一部分或全部上由本发明的喷墨纺织品印刷用墨形成印刷图像而获得的制品,其中该印刷图像包含颜料和树脂,并且该树脂包含具有羧基的丙烯酸/苯乙烯聚合物(A)与含噁唑啉基的化合物(B)之间的反应产物(C)。印刷图像优选为其中树脂作为粘结剂并且在树脂中分散和含有颜料的印刷图像。喷墨纺织品印刷用墨优选地含有具有羧基的丙烯酸/苯乙烯聚合物(A)。

[0136] 即使在未在高于室温的温度加热墨时,也通过常温干燥生成反应产物(C)。温度越高,反应进行的程度越大。虽然当在高于室温的温度加热墨时生成反应产物(C)的速率更高,但是认为即使在常温干燥时也会随着时间流逝而逐渐生成反应产物(C)。

[0137] 本发明还提供具有附着图像的制品。本发明所提供的具有附着图像的制品是包括织物和图像的制品,所述图像附着至所述织物的一部分或全部并且包含颜料和树脂,并且其特征在于,所述树脂包含具有羧基的丙烯酸/苯乙烯聚合物(A)与含噁唑啉基的化合物(B)之间的反应产物(C)。附着图像包含颜料和树脂。附着图像优选为其中树脂作为粘结剂并且在树脂中分散和含有颜料的附着图像。

[0138] 表述“包括织物和附着至织物的一部分或全部并且包含颜料和树脂的图像”意指包含颜料和树脂的图像是粘附性的以具有出色的摩擦坚牢度。

[0139] <树脂>

[0140] 树脂包含具有羧基的丙烯酸/苯乙烯聚合物(A)与含噁唑啉基的化合物(B)之间的反应产物(C)。对具有羧基的丙烯酸/苯乙烯聚合物(A)进行说明。具有羧基的丙烯酸/苯乙烯聚合物(A)也被称为聚合物(A)。

[0141] 用于形成聚合物(A)的单体(例如,苯乙烯系单体和(甲基)丙烯酸类单体)的实例包括与用于形成具有羧基的丙烯酸/苯乙烯聚合物(所述丙烯酸/苯乙烯聚合物是作为本发明的墨的构成组分的树脂乳液粒子的树脂的优选实施方案)的单体相同的单体。在此省略具体实例。

[0142] 聚合物(A)中的丙烯酸/苯乙烯聚合物是丙烯酸类单体和苯乙烯系单体的共聚物。聚合物(A)仅需要包括来源于(甲基)丙烯酸类单体的结构单元和来源于苯乙烯系单体的结构单元,并且可以含有除所述结构单元以外的其他结构单元。然而,相对于总计100质量%的构成聚合物(A)的所有结构单元,来源于(甲基)丙烯酸类单体的结构单元和来源于苯乙烯系单体的结构单元的总含量优选为50质量%以上,更优选80质量%以上,仍更优选95质量%以上,尤其优选100摩尔%。

[0143] 对聚合物(A)中的来源于苯乙烯系单体的结构单元没有特别限制。然而,相对于总含量为100质量%的来源于(甲基)丙烯酸类单体的结构单元和来源于苯乙烯系单体的结构单元,其含量优选为1质量%至55质量%,更优选5质量%至50质量%,仍更优选10质量%至45质量%。在苯乙烯系单体的含量在该范围内的情况下,具有印刷图像的制品和具有附着

图像的制品容易是具有优异的质地或优异的洗涤坚牢度的制品(例如,印刷纺织品)。

[0144] 相对于100质量%的聚合物(A),聚合物(A)中的羧基的含量优选为0.06质量%至3质量%。羧基优选为来源于(甲基)丙烯酸羧基。因此,聚合物(A)更优选为含有来源于(甲基)丙烯酸的结构单元的聚合物(A)。在聚合物(A)中,相对于总含量为100质量%的来源于(甲基)丙烯酸类单体的结构单元和来源于苯乙烯系单体的结构单元,来源于(甲基)丙烯酸类单体的结构单元的含量优选为0.1质量%至5质量%,更优选0.2质量%至4质量%,仍更优选1质量%至3质量%。

[0145] 聚合物(A)优选地还含有来源于(甲基)丙烯酸酯的结构单元。尤其优选地,聚合物(A)含有来源于(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元和/或来源于(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的结构单元。更优选地,聚合物(A)同时含有来源于(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元和来源于(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的结构单元。

[0146] 在来源于(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元中,其中含有的烷基包括具有1至18个碳原子的烷基,更优选地包括具有4至12个碳原子的烷基。还优选的是其中的烷基包括碳原子数不同的两种以上烷基的实施方案。其实例包括:其中的烷基包括具有1至5个碳原子的烷基和具有6至18个碳原子的烷基的实施方案;其中的烷基包括具有一个碳原子的烷基和具有8至18个碳原子的烷基的实施方案;其中的烷基包括具有一个碳原子的烷基、具有4至6个碳原子的烷基和具有8至18个碳原子的烷基的实施方案;以及其中的烷基包括具有2至6个碳原子的烷基和具有8至12个碳原子的烷基的实施方案。在来源于(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的结构单元中,羟基烷基优选为具有1至18个碳原子的羟基烷基,更优选具有2至4个碳原子的羟基烷基。

[0147] 聚合物(A)中的结构单元可以包括除来源于(甲基)丙烯酸类单体的结构单元和来源于苯乙烯系单体的结构单元以外的其他结构单元。其他结构单元的实例包括来源于诸如丙烯腈、乙酸乙烯酯和丙烯酰胺之类的单体的结构单元。

[0148] 对含噁唑啉基的化合物(B)进行说明。含噁唑啉基的化合物(B)及其优选实施方案与本发明的墨中含有的含噁唑啉基的化合物及其优选实施方案相同,并且以上给出的说明在此可以适用。因此省略对其的说明。

[0149] 对聚合物(A)与含噁唑啉基的化合物(B)之间的反应产物(C)进行说明。反应产物(C)通过聚合物(A)的羧基与含噁唑啉基的化合物(B)的噁唑啉基的反应生成。优选地,反应产物(C)具有通过该反应形成的酰胺基酯键。对酰胺基酯键的含量没有特别限制,但是相对于100质量%的树脂优选为0.05质量%至5质量%。其含量更优选为0.1质量%至3质量%。对树脂中的反应产物(C)的含量没有特别限制,但是以相对于100质量%的树脂的比率计优选为0.1质量%至50质量%。其含量更优选为0.2质量%至40质量%,仍更优选0.3质量%至30质量%。

[0150] 除了包含反应产物(C)以外,树脂优选地还包含聚合物(A)。包含聚合物(A)容易能够使得织物具有优异的质地。以相对于100质量%的树脂的比率计,树脂中的聚合物(A)的含量优选为50质量%至99.9质量%。下限更优选为60质量%以上,仍更优选70质量%以上,并且上限更优选为99.8质量%以下,仍更优选99.7质量%以下,还更优选99质量%以下。

[0151] 树脂还可以含有含噁唑啉基的化合物(B)。以相对于100质量%的树脂的比率计,树脂中的聚合物(B)的含量优选为0质量%至5质量%。其含量更优选为0质量%至2质量%,

仍更优选0质量%至1质量%。

[0152] <颜料>

[0153] 颜料及其优选实施方案与作为本发明的墨的构成组分的颜料及其优选实施方案相同,并且以上给出的说明在此可以适用。因此省略对其的说明。

[0154] <印刷图像和附着图像>

[0155] 印刷图像和附着图像各自包含树脂和颜料。

[0156] 以相对于100质量%的图像的比率计,印刷图像和附着图像中的树脂和颜料的总含量优选为80质量%至100质量%。其总含量更优选为90质量%至100质量%,仍更优选95质量%至100质量%或更高。

[0157] 以相对于100质量%的图像的比率计,印刷图像和附着图像中的树脂的含量优选为20质量%至95质量%。其含量更优选为25质量%至90质量%,仍更优选30质量%至85质量%。

[0158] 印刷图像可以已经被印刷在织物的一部分或全部上。

[0159] 附着图像可以已经被附着至织物的一部分或全部。

[0160] 印刷图像和附着图像各自在其厚度方面没有特别限制。然而,其厚度优选为0.1至1,000 μm ,更优选0.3至500 μm ,仍更优选0.5至100 μm 。可以采用通过使用例如激光显微镜的检测所测量出的厚度的值。

[0161] <织物>

[0162] 本发明的具有印刷图像的制品和具有附着图像的制品中的织物的定义以及具体的可用材料与上文在“用于制造具有印刷图像的织物的方法”中说明的那些相同,并且以上给出的说明在此可以适用。其优选实施方案也相同。也就是说,优选的是分别包含棉、聚酯纤维和聚丙烯纤维的织物。更优选的是包含棉作为主要组分的织物、包含聚酯纤维作为主要组分的织物和包含聚丙烯纤维作为主要组分的织物。

[0163] 已经对本发明的具有印刷图像的制品和本发明的具有附着图像的制品进行了说明。

[0164] 即使在低温进行在印刷期间的热处理步骤时,本发明的具有印刷图像的制品也具有优异的摩擦坚牢度。热处理步骤的优选模式与上文在本发明的印刷物制造方法的部分中描述的那些相同。

[0165] 本发明的具有附着图像的制品具有优异的摩擦坚牢度。

[0166] 表述“具有优异的摩擦坚牢度”意指当根据JIS L0849中规定的方法,使用II型试验机 and 3-1号棉的未染色标准布,在200g的负荷和100次往复的条件下,对制品进行干式摩擦试验和湿式摩擦试验,之后使用变色/褪色灰度进行评价时,则在干式摩擦试验和湿式摩擦试验这二者中评级均为3-4这一等级或更高的等级。

[0167] 本发明的具有印刷图像的制品和本发明的具有附着图像的制品可以使用例如本发明的喷墨纺织品印刷用墨的尤其优选的实施方案来制造。在这样做时,优选的是采用本发明的用于制造具有印刷图像的织物的方法或用于制造具有印刷图像的织物的转印方法。

[0168] 实施例

[0169] 以下参照实施例对本发明进行更详细地说明,但是本发明并不仅限于实施例。除非另外指明,否则“份”表示“质量份”,并且“%”表示“质量%”。

[0170] 使用以下测量方法和评价方法。

[0171] <树脂乳液粒子的平均粒径>

[0172] 树脂乳液粒子的平均粒径通过使用基于动态光散射法的粒度分布分析仪(产品号:FPAR-1000,由Otsuka Electronics Co.,Ltd.生产)检测树脂乳液并且采用通过累积量法由检测获得的值来测定。

[0173] <颜料的平均粒径>

[0174] 颜料的平均粒径通过使用基于动态光散射法的粒度分布分析仪(产品号:FPAR-1000,由Otsuka Electronics Co.,Ltd.生产)检测颜料的分散体并且采用通过累积量法由检测获得的值来测定。

[0175] <墨的粘度>

[0176] 实施例和比较例中得到的墨分别使用E型粘度计TPE-100(由TokiSangyo Co.,Ltd.生产)在转子R24、0.8度和25℃的条件下进行检测。

[0177] <墨的储存稳定性>

[0178] 将实施例和比较例中得到的墨分别包封在密封容器中并且在50℃恒温室中储存30天,然后根据以下标准进行评价。

[0179] ○:储存过程中的粘度变化小于5%。

[0180] ○:储存过程中的粘度变化为5%至10%。

[0181] Δ:储存过程中的粘度变化为11%至20%。

[0182] ×:墨在储存期间胶凝。

[0183] <喷射稳定性>

[0184] 将实施例和比较例中得到的墨分别引入到纺织品印刷机MMP-TX13(由Mastermind Co.,Ltd.生产)中,并且在PET膜上进行喷嘴检测印刷(其中通过从全部180个喷嘴依次喷出墨来印刷格线),并且目视检测印刷图案的偏离(偏差)和漏点。此外,将头部盖上盖并且使其静置一周,然后再次用于喷嘴检测印刷,并且目视评估印刷的偏离(偏差)和漏点。被评级为Δ或×的墨在喷射稳定性方面不足。

[0185] ○:在初始印刷中和在一周后没有偏离(偏差)点且没有漏点。

[0186] ○:在初始印刷和一周后印刷中较差那个中有一或两个偏离(偏差)点或漏点。

[0187] Δ:在初始印刷和一周后印刷中较差那个中有三或四个偏离(偏差)点或漏点。

[0188] ×:在初始印刷和一周后印刷中较差那个中有五个以上偏离(偏差)点或漏点。

[0189] <摩擦坚牢度>

[0190] 根据JIS L0849中规定的方法,使用II型试验机和3-1号棉的未染色标准布,在200g的负荷和100次往复的条件下,分别对实施例和比较例中得到的其上印刷有图像的织物进行干式摩擦试验和湿式摩擦试验,之后使用变色/褪色灰度进行评价。对于为白墨的实施例7,将墨印刷在棉织物(由Hanes, Inc.生产的100%棉的黑色T恤衫)上,并且对该织物进行评价。评级为Δ或×的具有印刷图像的织物在摩擦坚牢度方面不足。

[0191] ○:在干式摩擦试验和湿式摩擦试验两者中均为4-5这一等级或更高的等级。

[0192] ○:在干式摩擦试验和湿式摩擦试验两者中均为3-4这一等级到4这一等级。

[0193] Δ:在干式摩擦试验和湿式摩擦试验两者中均为2-3这一等级到3这一等级。

[0194] ×:在干式摩擦试验或湿式摩擦试验中为2这一等级或更低的等级。

[0195] <洗涤坚牢度>

[0196] 使用家用洗衣机分别对实施例和比较例中得到的其上印刷有图像的织物进行十次常规洗涤(洗涤条件:普通模式洗涤→漂洗→脱水→干燥;使用液体洗涤剂Ariel(由P&G Co.生产)),并且使用变色/褪色灰度对褪色程度进行评价。

[0197] ○:4-5这一等级到5这一等级。

[0198] ○:3-4这一等级到4这一等级。

[0199] Δ:2-3这一等级到3这一等级。

[0200] ×:2级或更低的等级。

[0201] <质地>

[0202] 分别通过触摸对实施例和比较例中得到的其上印刷有图像的织物进行评价。

[0203] ○:具有印刷图像的织物容易弯曲并且具有与初始织物的柔软度接近的柔软度。

[0204] ○○具有印刷图像的织物容易弯曲,但是摸上去比初始织物稍硬。

[0205] Δ:具有印刷图像的织物摸上去是硬的。

[0206] ×:具有印刷图像的织物太硬而不能自由地弯曲。

[0207] <乳液制备例>

[0208] [乳液制备例1]

[0209] 将252份的量的去离子水引入到配备有滴液漏斗、搅拌器、氮气导入管、温度计和回流冷凝器的烧瓶中。制备由437份去离子水、80份的乳化剂(商品名ADEKA REASOAP SR-10,由ADEKA Corp.生产)的25%水溶液、25份丙烯酸、565份丙烯酸2-乙基己酯、50份甲基丙烯酸环己酯、10份甲基丙烯酸羟基乙酯和350份苯乙烯组成的滴用预乳液,并且将44份该预乳液(相当于所有单体组分的3%)放入滴液漏斗中并且引入到烧瓶中。在轻轻地将氮气供应到其中的同时,将温度升高至80℃,并且加入30份的5%过硫酸铵水溶液以引发聚合。之后,在240分钟内将滴用预乳液的其余部分和30份的5%过硫酸铵水溶液均匀地滴入烧瓶中。在滴加完成之后,将烧瓶的内容物在80℃保持180分钟,并且向其中加入25%氨水和去离子水从而将pH调节至8.5并将固体含量调节至50%,并且终止聚合。将所得到的液体反应混合物冷却至室温,然后用300目金属筛进行过滤,由此得到乳液。乳液树脂粒子的苯乙烯单体含量为35%,且Tg为-21℃,并且乳液的平均粒径为200nm。

[0210] [乳液制备例2]

[0211] 除了将7份滴用预乳液(相当于所有单体组分的0.5%)引入到烧瓶中以外,以与乳液制备例1中相同的方式得到乳液。乳液树脂粒子的苯乙烯单体含量为35%,且Tg为-21℃,并且乳液的平均粒径为310nm。

[0212] [乳液制备例3]

[0213] 除了将87份滴用预乳液(相当于所有单体组分的6%)引入到烧瓶中以外,以与乳液制备例1中相同的方式得到乳液。乳液树脂粒子的苯乙烯单体含量为35%,且Tg为-21℃,并且乳液的平均粒径为140nm。

[0214] [乳液制备例4]

[0215] 除了将滴用预乳液中的苯乙烯的量变为50份并且新加入300份甲基丙烯酸甲酯以外,以与乳液制备例1中相同的方式得到乳液。乳液树脂粒子的苯乙烯单体含量为5%,且Tg为-20℃,并且乳液的平均粒径为200nm。

[0216] [乳液制备例5]

[0217] 除了将滴用预乳液中的甲基丙烯酸环己酯的量变为0份,并且将苯乙烯的量变为200份以外,以与乳液制备例1中相同的方式得到乳液。乳液树脂粒子的苯乙烯单体含量为20%,且T_g为-22℃,并且乳液的平均粒径为210nm。

[0218] [乳液制备例6]

[0219] 除了将滴用预乳液中的甲基丙烯酸2-乙基己酯的量变为465份,将甲基丙烯酸环己酯的量变为0份,并且将苯乙烯的量变为500份以外,以与乳液制备例1中相同的方式得到乳液。乳液树脂粒子的苯乙烯单体含量为50%,且T_g为-5℃,并且乳液的平均粒径为200nm。

[0220] <颜料分散体制备例>

[0221] [颜料分散体制备例1]

[0222] 将三份分散剂Joncryl 687(由BASF A.G.生产)、1.3份二甲基氨基乙醇和81份去离子水在70℃搅拌混合。随后,将15份蓝色颜料C.I.PigmentBlue 15:3(LIONOL BLUE FG-7330,由Toyo Ink Mfg.Co.,Ltd.生产)和0.1份表面活性剂Olfen D-10PG(由Nissin Chemical Industry Co.,Ltd.生产)用珠磨机分散,所述珠磨机使用以按体积比例计50%的量填充的粒径为0.5mm的氧化锆珠。将所得到的混合物用孔径为1μm的过滤器(MCP-1-C10S,由Advantec Co.,Ltd.生产)过滤,由此得到颜料含量为15%的蓝色颜料分散体。该分散体的平均粒径为90nm。

[0223] [颜料分散体制备例2]

[0224] 除了用不含金属的C.I.颜料蓝16(由Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.生产)代替所述蓝色颜料以外,进行与颜料分散体制备例1中相同的程序,由此得到颜料含量为15%的蓝色颜料分散体。该分散体的平均粒径为95nm。

[0225] [颜料分散体制备例3]

[0226] 将五份分散剂Discoat N-14(由Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.生产)、6份丙二醇、70份去离子水和100份氧化钛CR-95(由Ishihara SangyoKaisha,Ltd.生产)用球磨机分散,所述球磨机使用以按体积比例计50%的量填充的粒径为0.5mm的氧化锆珠。由此,得到颜料含量为55%的白色颜料分散体。该分散体的平均粒径为330nm。

[0227] <实施例>

[0228] [实施例1]

[0229] (墨的制备)

[0230] 将三十份(按乳液粒子量计为15份)在乳液制备例1中得到的乳液、23份(按颜料量计为15份)在颜料分散体制备例1中得到的颜料分散体、1.2份(按固体量计为0.3份)Epocros WS-700(由Nippon Shokubai KagakuKogyo Co.,Ltd.生产;固体含量:25%)、2份二甘醇单丁醚、15份三甘醇、0.3份表面活性剂KF-6011(由Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.生产)和28.5份去离子水混合到一起。将混合物用孔径为1μm的过滤器(MCP-1-C10S,由Advantec Co.,Ltd.生产)过滤,由此制备出墨(1)。

[0231] (通过喷墨印刷的图像形成)

[0232] 将由此得到的墨(1)引入到喷墨纺织品印刷机MMP-TX13(由Mastermind Co.,Ltd.生产),并且在1,440dpi×1,440dpi、设定印刷速度8和120mm×120mm的条件下,用蓝色墨在棉织物(由Hanes,Inc.生产的100%棉的白色T恤衫)上进行实心印刷,由此在织物上形成图

像。使用110℃热风干燥烘箱对其上形成有图像的织物进行90秒热处理,由此得到具有印刷图像的织物(1)。

[0233] [实施例2至13以及比较例1至8]

[0234] 除了如表1至3中所示改变实施例1中的(墨的制备)中的原料的种类和量以及调整去离子水的进料量以得到100份的总量以外,以与实施例1中相同的方式制备实施例2至13的墨(2)至(13)以及比较例1至8的墨(c1)至(c8)。所使用的且在表1至3中所示的含噁唑啉基的化合物、含碳二亚胺基的化合物和封端异氰酸酯化合物分别为Epocros WS-700(由NipponShokubai Co.,Ltd.生产;固体含量:25%)、Carbodilite SV-02(由NisshinboChemical Inc.生产;固体含量:40%)和Byhydur BL2867(由Sumika CovestroUrethane Co.,Ltd.生产;固体含量:38%)。

[0235] 接下来,使用实施例和比较例的墨通过以与实施例1中相同的方式喷墨印刷来形成图像,由此得到各自具有在其上形成的图像的织物(2)至(13)和织物(c1)至(c8)。实施例和比较例中使用的织物的种类和热处理条件如表1至3中所示。

[0236] 所使用的聚酯织物是由Gunze Ltd.生产的100%聚酯的白色T恤衫。所使用的聚丙烯织物是由100%聚丙烯的纤维组成的织物。织物(2)至(13)和织物(c1)至(c8)是各自具有印刷图像的织物,并且通过以与实施例1中相同的方式通过喷墨印刷来进行图像形成,然后以与实施例1中相同的方式在表1至3中所示的热处理条件下进行热处理而获得。

[0237] 在表1至3中示出了在实施例和比较例中制备的墨,喷墨性能,以及具有印刷图像的织物的评价结果。

[0238] [表1]

[0239]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
乳液制备例	1	1	1	1	2	5	1
颜料分散体制备例	1	1	1	1	1	1	2
<在 100-质量%墨中的 含量(质量%)> 颜料	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	16
树脂乳液粒子	15	11	15	15	15	15	11
a1)含噁唑啉基的化合物	0.3	0.3	0.6	0.1	0.3	0.3	0.2
a2)含碳二亚胺基的化合物	-	-	-	-	-	-	-
a3)封端异氰酸酯化合物	-	-	-	-	-	-	-
三甘醇	15	15	15	15	15	15	15
<比例> (a1-a3)/树脂乳液粒子 (质量%)	2	2.7	4	0.7	2	2	1.8
<树脂乳液粒子> 平均粒径(nm)	200	200	200	200	310	210	200
基于总单体量的苯乙烯 含量(质量%)	35	35	35	35	35	20	35
<图像形成> 织物种类	棉	棉	棉	棉	棉	棉	棉
110°C 加热时间(秒)	90	90	90	90	90	90	90
<评价结果> 粘度(mPa·s)	5	4	4	4	5	5	6
储存稳定性	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
喷射稳定性	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
摩擦坚牢度	○	○	○	○	○	○	○
洗涤坚牢度	⊙	⊙	○	○	⊙	⊙	⊙
质地	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○

[0240] [表2]

[0241]

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
乳液制备例	1	1	1	1	4	6
颜料分散体制备例	1	1	1	3	1	1
<在 100-质量%墨中的含量(质量%)> 颜料	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
树脂乳液粒子	15	15	15	15	15	15
a1)含噁唑啉基的化合物	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
a2)含碳二亚胺基的化合物	-	-	-	-	-	-
a3)封端异氰酸酯化合物	-	-	-	-	-	-
三甘醇	15	15	15	15	15	15
<比例> (a1-a3)/树脂乳液粒子(质量%)	2	2	2	2	2	2
<树脂乳液粒子> 平均粒径(nm)	200	200	200	200	200	200
基于总单体量的苯乙烯含量(质量%)	35	35	35	35	5	50
<图像形成> 织物种类	聚酯	聚酯	聚丙烯	聚丙烯	棉	棉
110°C 加热时间(秒)	90	60	90	90	90	90
<评价结果> 粘度(mPa·s)	5	5	5	5	5	5
储存稳定性	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
喷射稳定性	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
摩擦坚牢度	⊙	○	⊙	⊙	○	○
洗涤坚牢度	⊙	⊙	⊙	⊙	△	⊙
质地	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	×

[0242] [表3]

[0243]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
乳液制备例	1	1	1	1	3	3	1	1
颜料分散体制备例	1	1	1	1	1	1	1	1
<在 100-质量%墨 中的含量(质量%)> 颜料	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
树脂乳液粒子	8	22	15	15	15	15	15	15
a1)含噁唑啉基的 化合物	0.2	0.3	-	2	0.3	0.3	-	-
a2)含碳二亚胺基 的化合物	-	-	-	-	-	-	0.5	-
a3)封端异氰酸酯 化合物	-	-	-	-	-	-	-	0.5
三甘醇	15	15	15	15	15	3	15	15
<比例> (a1-a3)/树脂乳液 粒子(质量%)	2.5	1.4	0	13	2	2	3.3	3.3
<树脂乳液粒子> 平均粒径(nm)	200	200	200	200	140	140	200	200
基于总单体量的 苯乙烯含量(质量%)	35	35	35	35	35	35	35	35
<图像形成> 织物种类	棉	棉	棉	棉	棉	棉	棉	棉
110°C 加热时间 (秒)	90	90	90	90	90	90	90	90
<评价结果> 粘度(mPa·s)	4	8	4	8	8	4	5	5
储存稳定性	⊙	○	⊙	○	△	△	×	○
喷射稳定性	⊙	△	⊙	⊙	△	×	×	⊙
摩擦坚牢度	△	○	△	△	○	○	△	×
洗涤坚牢度	○	⊙	△	△	⊙	⊙	△	×
质地	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

[0244] 如表1和2所示,实施例1至13中分别得到的墨(1)至(13)各自具有优异的喷射稳定性,并且虽然热处理条件为110°C和90秒或者为110°C和60秒,但是具有使用相应墨通过喷墨印刷机印刷的图像的织物(1)至(13)各自具有优异的印刷图像摩擦坚牢度。

[0245] 此外,实施例1至13中分别得到的织物(1)至(13)各自是附着了印刷图像的织物,并且具有优异的摩擦坚牢度。

[0246] 工业实用性

[0247] 本发明的喷墨纺织品印刷用墨可以用作如下这样的喷墨纺织品印刷用墨:在用于喷墨纺织品印刷时,所述喷墨纺织品印刷用墨不仅即使在低的加热温度进行喷墨纺织品印

刷时也提供具有优异的摩擦坚牢度的印刷图像,而且具有优异的喷射稳定性。