



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113490599 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 03

(21) 申请号 201980093097.6  
 (22) 申请日 2019.12.27  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 113490599 A  
 (43) 申请公布日 2021.10.08  
 (30) 优先权数据  
 2019-034699 2019.02.27 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2021.08.26  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2019/051397 2019.12.27  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02020/174869 JA 2020.09.03  
 (73) 专利权人 株式会社则武  
 地址 日本爱知县  
 (72) 发明人 熊泽知志 林博道 荒川祐树  
 (74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
 务所(普通合伙) 11277  
 专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.  
*B41J 2/01* (2006.01)  
*G09D 11/322* (2006.01)  
*G09D 11/38* (2006.01)  
*C04B 41/86* (2006.01)  
*B41M 5/00* (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 US 2010227076 A1,2010.09.09  
 JP 2010235880 A,2010.10.21  
 US 2010247873 A1,2010.09.30  
 WO 2011161817 A1,2011.12.29  
 JP 2008163080 A,2008.07.17  
 JP 2001081363 A,2001.03.27  
 JP 2001039008 A,2001.02.13  
 US 6357868 B1,2002.03.19  
 CN 106164186 A,2016.11.23  
 JP 2017155181 A,2017.09.07  
 JP 2013237834 A,2013.11.28  
 CN 1939726 A,2007.04.04  
 CN 108603061 A,2018.09.28  
 审查员 任杰飞

权利要求书1页 说明书16页 附图2页

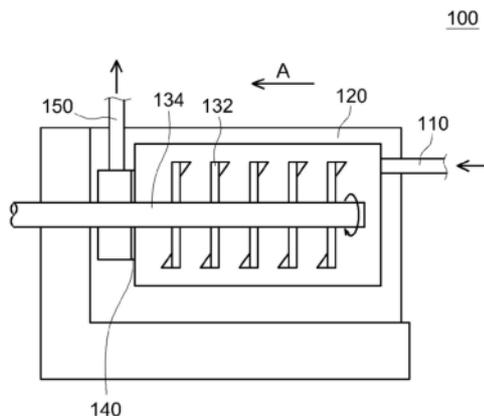
(54) 发明名称

喷墨墨

(57) 摘要

根据本发明,提供一种可以利用喷墨印刷以高生产率来制造无机基材用转印纸的技术,所述无机基材用转印纸能将期望的图像适当地转印至无机基材。此处公开的喷墨墨含有:无机固体成分、和具有光固化性的单体成分。该单体成分至少含有:单官能丙烯酸酯系单体、单官能N-乙烯基化合物单体和多官能乙烯基醚系单体。而且,将单体成分的总重量设为100质量%时,单官能丙烯酸酯系单体的重量为40质量%~96质量%,单官能N-乙烯基化合物单体的重量为2质量%~20质量%,多官能乙烯基醚系单体的重量为2质量%~40质量%。该墨可以以高水平兼顾

UV照射时的光固化性与光固化后的柔软性,因此,可以以高生产率来制造能适当地转印无裂纹的图像的转印纸。



1. 一种喷墨墨,其为用于无机基材用转印纸的喷墨墨,其含有:包含无机颜料和玻璃的无机固体成分、和具有光固化性的单体成分,所述单体成分至少含有:  
在分子内包含1个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的单官能丙烯酸酯系单体、  
在含氮化合物的氮(N)原子上键合有1个乙烯基的单官能N-乙烯基化合物单体、和  
在分子内包含至少2个乙烯基醚基的多官能乙烯基醚系单体,  
将所述单体成分的总重量设为100质量%时的所述单官能丙烯酸酯系单体的重量为40质量%~96质量%,  
将所述单体成分的总重量设为100质量%时的所述单官能N-乙烯基化合物单体的重量为2质量%~20质量%,且  
将所述单体成分的总重量设为100质量%时的所述多官能乙烯基醚系单体的重量为2质量%~40质量%。
2. 根据权利要求1所述的喷墨墨,其中,所述单官能丙烯酸酯系单体包含选自由丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、环状三羟甲基丙烷甲醛丙烯酸酯组成的组中的至少一种。
3. 根据权利要求1或2所述的喷墨墨,其中,所述单官能N-乙烯基化合物单体为N-乙烯基-2-己内酰胺。
4. 根据权利要求1或2所述的喷墨墨,其中,所述多官能乙烯基醚系单体包含选自由乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚组成的组中的至少一种。
5. 根据权利要求1或2所述的喷墨墨,其中,将所述喷墨墨的总重量设为100质量%时的所述无机固体成分的重量为20质量%~50质量%。
6. 一种无机基材用转印纸的制造方法,所述无机基材用转印纸用于伴有烧成的无机基材,  
所述制造方法包含如下工序:  
利用喷墨装置使权利要求1~5中任一项所述的喷墨墨附着于衬纸的表面的工序;和,  
对所述衬纸的表面照射紫外线,使附着于所述衬纸的表面的所述喷墨墨固化的工序。
7. 一种无机基材用转印纸,其用于伴有烧成的无机基材,其具备:  
衬纸、和  
包含权利要求1~5中任一项所述的喷墨墨的固化物的图像部。
8. 一种无机制品的制造方法,其为具有装饰部的无机制品的制造方法,  
所述制造方法包含如下工序:  
使权利要求7所述的无机基材用转印纸贴附于无机基材的表面的工序;和,  
将所述无机基材以在500℃~1200℃的范围内设定最高烧成温度的条件进行烧成的工序。

## 喷墨墨

### 技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨墨。具体而言,涉及:将图像描绘在无机基材用转印纸上时使用的转印纸用喷墨墨。本申请基于2019年2月27日申请的日本国专利申请2019-034699号要求优先权,将该申请的全部内容作为参照引入至本说明书中。

### 背景技术

[0002] 作为将图案、文字等期望的图像描绘在印刷对象上的印刷方法之一,一直以来使用喷墨印刷。上述喷墨印刷由于可以以简洁且廉价的装置描绘高精度的图像,因此在各种领域中使用。近年来,在陶瓷基材(例如陶器、瓷砖)、玻璃基材、金属基材等无机基材上描绘图像时,研究了使用上述喷墨印刷。具体而言,在上述无机基材的领域中描绘图案、文字等时,一直以来实施了手写、有版印刷等。然而,喷墨印刷不需要手写那样的熟练技术人员的技术、并且与有版印刷不同,可以在早期按需印刷,因此从改善生产率的观点出发备受关注。

[0003] 然而,难以将以纸、布等为对象的其他领域中的喷墨印刷的技术直接转用至无机基材的领域,在该无机基材的领域中的喷墨印刷中留有大量改良的余地。例如,在使用了无机基材的制品(无机制品)中,对于描绘有图像的无机基材,有时进行500℃以上(例如500℃~1200℃)的烧成处理。此时,如果使用用于纸、布等的喷墨墨,则有在烧成处理中颜料会变色(或消色)的担心。因此,用于伴有烧成的无机基材的喷墨墨(无机基材用喷墨墨)要求为考虑了该烧成的组成。作为上述无机基材用喷墨墨的一例,可以举出专利文献1~2等中记载的墨。这些文献中记载的墨为包含光固化性单体成分的光固化型墨。

[0004] 然而,有时在作为印刷对象的无机基材的表面形成有曲面、凹凸等。如果想要在这种具有曲面等的无机基材的表面上直接描绘图像,则有可能会产生线的变形等而导致图像的清晰度显著降低、或有可能无法描绘期望的图像。因此,在具有曲面等的无机基材上描绘图像时,进行了如下技术:在无机基材用转印纸(以下,也简称为“转印纸”)上描绘期望的图像,使该转印纸根据无机基材的曲面等弯曲并贴附,将转印纸的图像转印至无机基材。上述图像向转印纸的描绘中使用丝网印刷,但从改善生产率的观点出发,近年来,提出了使用喷墨印刷。例如,专利文献3中公开了一种经过如下工序来制作陶瓷工业用转印纸(无机基材用转印纸)的技术:在衬纸的表面形成糊层的工序;在该糊层的表面形成多孔固定层的工序;利用喷墨印刷使墨附着在多孔固定层的表面的工序;和,形成使该墨固着的玻璃料层的工序。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本国专利第6083484号

[0008] 专利文献2:日本国专利第5708918号

[0009] 专利文献3:日本国专利申请公开第2009-154419号公报

## 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而,专利文献3中记载的技术中,为了使墨固定/固着在转印纸的表面,需要在衬纸表面形成多孔固定层、玻璃料层。因此,专利文献3中记载的技术难以对作为喷墨印刷目的之一的生产率的改善做出贡献。

[0012] 本发明是鉴于上述方面而作出的,其主要目的在于,提供一种可以利用喷墨印刷以高生产率来制造无机基材用转印纸的技术,所述无机基材用转印纸能将期望的图像适当地转印至无机基材。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 作为不形成如专利文献3那样的固定用层而将墨固定在转印纸的表面的方法,本发明人等考虑了使用通过紫外线(UV)的照射在印刷对象上固定的光固化型墨。然而,如果在转印纸的制作中使用一般的无机基材用的光固化型墨,则使转印纸根据无机基材的形状而弯曲时会产生图像(光固化后的墨)破裂(裂纹)的新问题。由此,本发明人等认为;一般的无机基材用的光固化型墨无法用于无机基材用转印纸,需要新开发一种考虑了光固化后的柔软性的转印纸用的墨。而且,对于具有可以适当地固定在转印纸表面那样的光固化性、且具有可以防止光固化后的裂纹那样的柔软性的墨,进行了各种实验和研究,结果发现了此处公开的喷墨墨。

[0015] 此处公开的喷墨墨是鉴于上述见解而作出的,其用于无机基材用转印纸。上述喷墨墨含有:包含无机颜料和玻璃的无机固体成分、和具有光固化性的单体成分。该单体成分至少含有:在分子内包含1个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的单官能丙烯酸酯系单体、在含氮化合物的氮(N)原子上键合有1个乙烯基的单官能N-乙烯基化合物单体、和在分子内包含至少2个乙烯基醚基的多官能乙烯基醚系单体。而且,此处公开的喷墨墨中,将单体成分的总重量设为100质量%时的单官能丙烯酸酯系单体的重量为40质量%~96质量%,将单体成分的总重量设为100质量%时的单官能N-乙烯基化合物单体的重量为2质量%~20质量%,且将单体成分的总重量设为100质量%时的多官能乙烯基醚系单体的重量为2质量%~40质量%。

[0016] 详细如后述,但上述组成的喷墨墨具有适合地固定在转印纸的表面的充分的光固化性,且具有可以防止光固化后的裂纹的高柔软性。因此,根据此处公开的喷墨墨,可以以高生产率来制造能将无裂纹的图像适当地转印至无机基材的无机基材用转印纸。

[0017] 此处公开的喷墨墨的优选的一方式中,单官能丙烯酸酯系单体包含选自由丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、环状三羟甲基丙烷甲醛丙烯酸酯组成的组中的至少一种。它们在单官能丙烯酸酯系单体中光固化后的柔软性特别优异,因此,可以适合地防止使转印纸弯曲时的裂纹的发生。

[0018] 此处公开的喷墨墨的优选的一方式中,单官能N-乙烯基化合物单体为N-乙烯基-2-己内酰胺。N-乙烯基-2-己内酰胺在单官能N-乙烯基化合物单体中光固化性高,可以更适合地改善对转印纸的表面的固定性。另外,N-乙烯基-2-己内酰胺可以提高光固化后的拉伸性,可以抑制裂纹的发生。

[0019] 此处公开的喷墨墨的优选的一方式中,多官能乙烯基醚系单体包含选自由二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚组成的组中的至少一

种。它们在多官能乙烯基醚系单体中光固化性高,且光固化后的刚度低,因此,可以以高水平兼顾对基材表面的固定性与光固化后的柔软性。

[0020] 此处公开的喷墨墨的优选的一种方式中,将喷墨墨的总重量设为100质量%时的无机固体成分的重量为20质量%~50质量%。如果如此设定墨中的无机固体成分的重量比率,则可以适合地改善墨的排出性和烧成后的显色。

[0021] 另外,根据本发明,提供一种无机基材用转印纸的制造方法。上述制造方法包含如下工序:利用喷墨装置使此处公开的任意喷墨墨附着于衬纸的表面的工序;和,对衬纸的表面照射紫外线,使附着于衬纸的表面的喷墨墨固化的工序。根据上述制造方法,可以以高生产率来制造能将无裂纹的图像适当地转印至无机基材的无机基材用转印纸。

[0022] 另外,作为本发明的另一侧面,提供一种无机基材用转印纸。上述无机基材用转印纸具备:衬纸;和,包含此处公开的任意喷墨墨的固化物的图像部。如上所述,由上述墨所描绘的图像具有充分的柔软性,因此,可以防止使转印纸根据基材的形状而弯曲时产生裂纹。

[0023] 另外,根据本发明,提供一种具有装饰部的无机制品的制造方法。上述制造方法包含如下工序:使此处公开的无机基材用转印纸贴附于无机基材的表面的工序;和,将无机基材以在500℃~1200℃的范围内设定最高烧成温度的条件进行烧成的工序。根据上述制造方法,即使在具有曲面等的无机基材为对象的情况下,也可以形成不具有裂纹的良好的装饰部。

## 附图说明

[0024] 图1为示意性示出喷墨墨的制造中使用的搅拌粉碎机的剖视图。

[0025] 图2为示意性示出喷墨装置的一例的整体图。

[0026] 图3为示意性示出图2中的喷墨装置的喷墨头的剖视图。

## 具体实施方式

[0027] 以下,对本发明的适合的实施方式进行说明。需要说明的是,本说明书中特别提及的特征以外的事项且本发明的实施所需的事项能作为基于该领域中的现有技术的本领域技术人员的特定技术特征被把握。本发明可以基于本说明书中公开的内容和该领域中的技术常识而实施。

[0028] 1. 喷墨墨

[0029] 此处公开的喷墨墨为在无机基材用转印纸上描绘图像时使用的转印纸用喷墨墨。上述喷墨墨至少包含:无机固体成分、和具有光固化性的单体成分(光固化性单体成分)。以下,对此处公开的喷墨墨的成分进行说明。

[0030] (1) 无机固体成分

[0031] 无机固体成分为构成烧成后的印刷层(装饰部)的母材的成分,包含:无机颜料和玻璃。

[0032] (a) 无机颜料

[0033] 无机颜料是为了使期望的颜色在烧成后的基材表面显色而添加的。无机颜料例如可以包含金属化合物。上述无机颜料的耐热性优异。因此,使图像从转印纸转印至无机基材后,进行500℃以上(例如500℃~1200℃)的烧成处理时,可以防止颜料变色(或消色)。作为

上述无机颜料的具体例,可以举出包含由Cu、Mn、Zr、Ti、Pr、Cr、Sb、Ni、Co、Al、Cd组成的组中的至少一种以上的金属元素的复合金属化合物。其中,从耐热性的观点出发,可以特别优选使用主要包含Zr的Zr系复合金属氧化物(例如 $ZrSiO_4$ )。例如,一般的喷墨印刷中,组合蓝、黄、品红这3色的墨并描绘期望颜色的图像。使用上述Zr系复合金属氧化物作为无机颜料的情况下,通过在该Zr系复合金属氧化物中掺杂规定的金属元素,从而可以得到上述3色的无机颜料。例如作为蓝的Zr系复合金属氧化物,可以举出 $ZrSiO_4$ -V(钒),作为黄的Zr系复合金属氧化物,可以举出 $ZrSiO_4$ -Pr(镨),作为品红的Zr系复合金属氧化物,可以举出 $ZrSiO_4$ -Fe(铁)。

[0034] 另外,根据喷墨装置不同,除上述3色以外,还可以使用黑、白的墨。作为黑的墨中使用的无机颜料,例如优选使用FeCr系的复合金属化合物(例如尖晶石黑)。另一方面,作为白的墨中使用的无机颜料,例如优选使用 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $ZnO$ 、 $ZrSiO_4$ 等。

[0035] 需要说明的是,此处公开的喷墨墨中的无机颜料在不有损本发明的效果的范围内可以没有特别限制地使用无机机材用墨中能使用的无机颜料,不限于上述材料。

[0036] 无机颜料典型地可以为颗粒状。上述颗粒状的无机颜料的粒径优选考虑后述的喷墨装置的排出口的直径而适宜调整。无机颜料的粒径如果过大,则无机颜料会堵塞排出口,有墨的排出性降低的担心。一般的喷墨装置的排出口的直径为 $15\mu m \sim 60\mu m$ (例如 $25\mu m$ )左右,因此,优选以与从粒径较小一侧起累积100个数%相当的 $D_{100}$ 粒径(最大粒径)成为 $5\mu m$ 以下(优选 $1\mu m$ 以下)的方式使无机颜料微粒化。上述 $D_{100}$ 粒径可以采用基于利用动态光散射法的粒度分布测定而测得的值。

[0037] 无机颜料可以为混合分散于后述的玻璃中的无机颗粒。上述无机颗粒例如可以为纳米金属颗粒。作为纳米金属颗粒,例如可以举出纳米金颗粒、纳米银颗粒、纳米铜颗粒、纳米铂颗粒、纳米钛颗粒、纳米钡颗粒等。纳米金属颗粒由于表面等离子体共振(SPR:surface plasmon resonance)而在紫外~可见区域分别具有固有的光学特征(例如强的光吸收带)。例如纳米金(Au)颗粒吸收 $530nm$ 附近的波长的光(绿色~淡蓝色光),呈现被称为“栗色”的带蓝色的红色(红紫色)的显色。因此,例如制备红色、紫色的墨的情况下,作为纳米金属颗粒,可以适合使用纳米金颗粒。另外,例如纳米银(Ag)颗粒吸收 $420nm$ 附近的波长的光(蓝色光)而呈现黄色的显色。因此,例如制备橙色、黄色的墨的情况下,作为纳米金属颗粒,可以适合使用纳米银颗粒。

[0038] 适合的一方式中,纳米金属颗粒的 $D_{50}$ 粒径为 $5nm$ 以上、典型地为 $10nm$ 以上、例如 $15nm$ 以上。适合的另一方式中,纳米金属颗粒的 $D_{50}$ 粒径大致为 $80nm$ 以下,典型地为 $50nm$ 以下,例如 $30nm$ 以下。通过使 $D_{50}$ 粒径为上述范围,从而纳米金属颗粒的特定波长的吸光度增大,可以以少量的添加实现良好的显色。另外,可以描绘颜色不均少的、致密的图像。

[0039] (b) 玻璃

[0040] 玻璃在将无机基材烧成时熔化,并随着之后的冷却而固化,从而使上述无机颜料固定在基材表面。另外,玻璃还具有在冷却后涂覆无机颜料,形成具有美丽的光泽的图像的功能。

[0041] 作为能具有这种性状的玻璃,例如可以举出: $SiO_2$ - $B_2O_3$ 系玻璃、 $SiO_2$ -RO(RO为第2族元素的氧化物、例如表示 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 。以下相同。)系玻璃、 $SiO_2$ -RO- $R_2O$ ( $R_2O$ 表示碱金属元素的氧化物、例如 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Rb_2O$ 、 $Cs_2O$ 、 $Fr_2O$ 。特别是 $Li_2O$ 。以下相同。)系玻璃、

SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R<sub>2</sub>O系玻璃、SiO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O-ZnO系玻璃、SiO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>系玻璃、SiO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系玻璃、SiO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系玻璃、SiO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O系玻璃、SiO<sub>2</sub>-ZnO系玻璃、SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系玻璃、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系玻璃、R<sub>2</sub>O-R<sub>2</sub>O系玻璃、R<sub>2</sub>O-ZnO系玻璃等。需要说明的是,这些玻璃除上述称呼中体现的主要构成成分之外还可以包含1种或2种以上的成分。另外,玻璃除一般的非晶质玻璃之外,还可以为包含晶体的结晶玻璃。

[0042] 适合的一方案中,使玻璃整体为100mol%时, SiO<sub>2</sub>占半数(50mol%)以上。SiO<sub>2</sub>的比率可以大致为80mol%以下。另外,从改善玻璃的熔融性的观点出发,可以添加R<sub>2</sub>O、R<sub>2</sub>O、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等成分。适合的一方案中,使玻璃整体为100mol%时, R<sub>2</sub>O占0~35mol%。适合的另一方案中,使玻璃整体为100mol%时, R<sub>2</sub>O占0~10mol%。适合的另一方案中,使玻璃整体为100mol%时, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>占0~30mol%。

[0043] 另外,适合的一方案中,玻璃由4成分以上的(例如5成分以上的)多成分系构成。由此,物理稳定性改善。可以以例如1mol%以上的比率添加例如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、CaO、ZrO<sub>2</sub>等成分。由此,可以改善装饰部的化学耐久性、耐磨耗性。适合的一方案中,使玻璃整体为100mol%时, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>占0~10mol%。适合的一方案中,使玻璃整体为100mol%时, ZrO<sub>2</sub>占0~10mol%。

[0044] 作为此处公开的玻璃的适合的一例,使玻璃整体为100mol%时,以氧化物换算的摩尔比计,可以举出由以下的组成构成的硼硅酸玻璃:

SiO<sub>2</sub> 40~70mol% (例如50~60mol%);

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10~40mol% (例如20~30mol%);

[0045] R<sub>2</sub>O (Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Rb<sub>2</sub>O中的至少一种) 3~20mol% (例如5~10mol%);

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~20mol% (例如5~10mol%);

ZrO<sub>2</sub> 0~10mol% (例如3~6mol%)。

[0046] SiO<sub>2</sub>在上述硼硅酸玻璃的玻璃基质整体中所占的比率例如可以为40mol%以上,且典型地为70mol%以下、例如65mol%以下。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在玻璃基质整体中所占的比率典型地可以为10mol%以上、例如15mol%以上,且典型地可以为40mol%以下、例如35mol%以下。R<sub>2</sub>O在玻璃基质整体中所占的比率典型地可以为3mol%以上、例如6mol%以上,且典型地可以为20mol%以下、例如15mol%以下。优选的一方式中,硼硅酸玻璃包含Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O作为R<sub>2</sub>O。Li<sub>2</sub>O在玻璃基质整体中所占的比率例如可以为3mol%以上且6mol%以下。K<sub>2</sub>O在玻璃基质整体中占的比率例如可以为0.5mol%以上且3mol%以下。Na<sub>2</sub>O在玻璃基质整体中所占的比率例如可以为0.5mol%以上且3mol%以下。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在玻璃基质整体中所占的比率典型地可以为3mol%以上,且典型地为20mol%以下、例如15mol%以下。ZrO<sub>2</sub>在玻璃基质整体中所占的比率典型地可以为1mol%以上,且典型地为10mol%以下、例如8mol%以下。

[0047] 另外,硼硅酸玻璃可以包含除上述以外的附加成分。作为上述附加成分,例如以氧化物的形态可以举出:BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、Ag<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CuO、Cu<sub>2</sub>O、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等。使玻璃基质整体为100mol%时,作为大致标准,可以以总计10mol%以下的比率包含附加成分。

[0048] 作为此处公开的玻璃的另一例,可以举出:使玻璃整体为100mol%时,90mol%以

上以氧化物换算的摩尔比计由以下的组成构成的玻璃：

$\text{SiO}_2$  45~70mol% (例如50~60mol%);

$\text{SnO}_2$  0.1~6mol% (例如1~5mol%);

$\text{ZnO}$  1~15mol% (例如4~10mol%);

[0049]  $\text{RO}$  ( $\text{BeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 中的至少一种) 15~35mol% (例如20~30mol%);

$\text{R}_2\text{O}$  ( $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 中的至少一种) 0~5mol%(例如1~5mol%);

$\text{B}_2\text{O}_3$  0~3mol% (例如0~1mol%)。

[0050]  $\text{SiO}_2$ 在上述组成的玻璃的玻璃基质整体中所占的比率例如可以为50mol%以上、且典型地可以为65mol%以下、例如60mol%以下。 $\text{SnO}_2$ 在玻璃基质整体中所占的比率典型地可以为0.5mol%以上、例如1mol%以上,且典型地可以为5.5mol%以下、例如5mol%以下。 $\text{ZnO}$ 在玻璃基质整体中所占的比率典型地可以为2mol%以上、例如4mol%以上,典型地可以为12mol%以下、例如10mol%以下。 $\text{RO}$ 在玻璃基质整体中所占的比率典型地可以为18mol%以上、例如20mol%以上、且典型地可以为32mol%以下、例如30mol%以下。 $\text{R}_2\text{O}$ 在玻璃基质整体中所占的比率大致可以为0.1mol%以上、例如1mol%以上、且例如可以为3mol%以下。 $\text{B}_2\text{O}_3$ 在玻璃基质整体中所占的比率典型地可以为1mol%以下、例如0.1mol%以下。

[0051] 另外,上述玻璃可以包含除上述以外的附加成分。作为上述附加成分,例如以氧化物的形态可以举出: $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 等。使玻璃基质整体为100mol%时,作为大致标准,可以以总计10mol%以下的比率包含附加成分。

[0052] 需要说明的是,玻璃的线热膨胀系数(用热机械分析装置在从25℃至500℃的温度区域内测得的平均线膨胀系数。以下相同。)例如优选为 $4.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1} \sim 8.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。由此,与烧成时的装饰对象(无机基材)的收缩率的差变小,在装饰部中变得不易产生剥离、裂缝等。另外,玻璃的屈服点没有特别限定,例如可以为400℃~700℃。另外,玻璃的玻璃化转变点(基于差示扫描量热分析的 $T_g$ 值。以下相同。)没有特别限定,例如可以为400℃~700℃。

[0053] 另外,玻璃典型地可以为颗粒状。上述颗粒状的玻璃的粒径对墨粘度有影响,因此,优选考虑自喷墨装置的排出性而适宜调整。具体而言,墨中如果包含粒径大的玻璃,则排出口的堵塞变得容易发生,有排出性降低的担心。因此,优选以玻璃的最大粒径(与从粒径小的一侧起累积100个数%相当的 $D_{100}$ 粒径)成为1 $\mu\text{m}$ 以下(优选成为0.85 $\mu\text{m}$ 以下)的方式控制玻璃的粒径。

[0054] 需要说明的是,此处公开的喷墨墨中,使无机固体成分的总重量为100wt%时的玻璃的质量比优选65质量%以上、更优选70质量%以上、进一步优选75质量%以上。由此,可以在烧成后的无机基材的表面形成具有美丽的光泽的图像。需要说明的是,从确保规定以上的无机颜料的含量、维持烧成后的显色性的观点出发,上述玻璃的质量比的上限优选90质量%以下、更优选85质量%以下、进一步优选80质量%以下。

[0055] 另外,使墨的总重量为100wt%时的无机固体成分的质量比(无机颜料与玻璃的总

计质量之比)优选20质量%以上、更优选25质量%以上、进一步优选30质量%以上。由此,可以更适合地改善墨的排出性和烧成处理后的显色。另外,从抑制墨粘度的上升的观点出发,上述无机固体成分的质量比的上限优选50质量%以下、更优选45质量%以下、进一步优选40质量%以下。

#### [0056] (2) 光固化性单体成分

[0057] 此处公开的喷墨墨为含有具有光固化性的单体成分的光固化型喷墨墨。本说明书中的“光固化性单体成分”典型地为液态,是指包含至少一种在光(例如紫外线)照射时聚合(或交联)而固化的树脂的单体(单体)的材料。通过使用含有上述光固化性单体成分的墨,从而即使不在转印纸上形成多孔固定层、玻璃料层等墨固定层,也可以使充分的厚度的墨固定在转印纸的表面。

[0058] 此处公开的光固化性单体成分至少含有:(a)单官能丙烯酸酯系单体、(b)单官能N-乙烯基化合物单体、和(c)多官能乙烯基醚系单体。通过使用以规定的比率包含这些(a)~(c)的单体的光固化性单体成分,从而可以得到以高水平兼顾了UV照射时的光固化性与光固化后的柔软性的喷墨墨。以下,对上述(a)~(c)的单体具体地进行说明。

#### [0059] (a) 单官能丙烯酸酯系单体

[0060] 单官能丙烯酸酯系单体为在分子内包含1个丙烯酰基( $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$ )或甲基丙烯酰基( $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-$ )的化合物。

[0061] 上述单官能丙烯酸酯系单体的无机固体成分的分散性优异,可以抑制墨粘度的上升,因此,可以有利于具有适合的排出性的墨的制备。而且,在具有光固化性的单体中,单官能丙烯酸酯系单体具有光固化后的刚度较低(柔软性高)的特性。因此,此处公开的喷墨墨中,通过使将光固化性单体成分的总重量设为100质量%时的单官能丙烯酸酯系单体的重量比为40质量%以上,从而确保光固化后的柔软性。需要说明的是,从得到更良好的柔软性的观点出发,上述单官能丙烯酸酯系单体的重量比优选45质量%以上、更优选50质量%以上、进一步优选55质量%以上、特别优选60质量%以上。

[0062] 另一方面,单官能丙烯酸酯系单体有光固化性变得较低的倾向。因此,此处公开的喷墨墨中,通过使上述单官能丙烯酸酯系单体的重量比为96质量%以下并使光固化性单体成分包含后述的光固化性优异的单体,从而确保对无机基材的表面的固定性。需要说明的是,从得到更良好的光固化性的观点出发,上述单官能丙烯酸酯系单体的重量比的上限优选90质量%以下、更优选85质量%以下、进一步优选80质量%以下、特别优选78质量%以下。

[0063] 作为单官能丙烯酸酯系单体的具体例,例如可以举出:丙烯酸苄酯、环状三羟甲基丙烷甲醛丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸环己酯、乙基卡必醇丙烯酸酯、丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸正硬脂酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、丙烯酸异肉豆蔻酯、丙烯

酸异硬脂酯、丙烯酸2-乙基己酯、2-乙基己基-二甘醇丙烯酸酯、丙烯酸4-羟基丁酯、甲氧基二乙二醇丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、2-乙基己基卡必醇丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯等。上述(甲基)丙烯酸酯化合物可以单独使用1种或组合2种以上而使用。其中,在单官能丙烯酸酯系单体中,丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、环状三羟甲基丙烷甲醛丙烯酸酯固化后的柔软性特别优异,因此,可以适合地防止使转印纸弯曲时的裂纹的发生。

[0064] (b) 单官能N-乙烯基化合物单体

[0065] 单官能N-乙烯基化合物单体为在含氮化合物的氮(N)原子上键合有1个乙烯基的化合物。此处所谓“乙烯基”是指 $\text{CH}_2=\text{CR}^1$ -(此处, $\text{R}^1$ 为氢原子或有机基团)。

[0066] 上述单官能N-乙烯基化合物单体可以提高光固化后的拉伸性,抑制裂纹的发生。而且,在光固化性单体中,单官能N-乙烯基化合物单体具有优异的光固化性,具有改善对转印纸的表面的固定性的功能。因此,此处公开的喷墨墨中,通过使将光固化性单体成分的总重量设为100质量%时的单官能N-乙烯基化合物单体的重量比为2质量%以上,从而可以确保充分的光固化性,改善对无机基材的固定性。需要说明的是,从得到更良好的固定性的观点出发,上述单官能N-乙烯基化合物单体的重量比优选3质量%以上、更优选4质量%以上、进一步优选5质量%以上。

[0067] 另一方面,如果添加单官能N-乙烯基化合物单体,则有固化后的墨的刚度变高的(柔软性降低)倾向。因此,从防止光固化后的裂纹的发生的观点出发,此处公开的喷墨墨中,单官能N-乙烯基化合物单体的重量比设定为20质量%以下。需要说明的是,从更适合地防止光固化后的裂纹的发生的观点出发,N-乙烯基化合物单体的含量的上限优选17质量%以下、更优选15质量%以下、进一步优选13质量%以下、特别优选10质量%以下。

[0068] 上述N-乙烯基化合物单体例如用下述通式(1)表示。



[0070] 上述通式(1)中, $\text{R}^1$ 为氢原子、碳原子数1~4的烷基、苯基、苄基或卤素基团。其中,优选氢原子、碳原子数1~4的烷基,特别优选氢原子。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 可以为选自氢原子、任选具有取代基的烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷醇基、乙酰基( $\text{CH}_3\text{CO}-$ )和芳香族基团中的基团。需要说明的是, $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 各自任选相同或不同。任选具有取代基的烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷醇基和乙酰基中的碳原子的总数可以为1~20。另外,上述任选具有取代基的烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷醇基和乙酰基可以为链状或环状,优选为链状。另外,芳香族基团为任选具有取代基的芳基。上述芳香族基团中的碳原子的总数为6~36。上述烷基、烯基、炔基、芳烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷醇基、乙酰基和芳香族基团能具有的取代基例如包含羟基、氟原子、氯原子等卤素原子。另外,上述通式(1)中, $\text{R}^2$ 与 $\text{R}^3$ 可以彼此结合而形成环状结构。

[0071] 作为上述单官能N-乙烯基化合物单体的一适合例,可以举出:N-乙烯基-2-己内酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-3-吗啉酮、N-乙烯基哌啶、N-乙烯基吡咯烷、N-乙烯基氮丙啶、N-乙烯基氮杂环丁烷、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吗啉、N-乙烯基吡唑、N-乙烯基戊内酰胺、N-乙烯基呋唑、N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-甲基-N-乙烯基甲酰胺、N-甲基-N-乙烯基乙酰胺等。其中,在单官能N-乙烯基化合物单体中,N-乙烯基-2-己内酰胺的光固化性高,可以更适合地改善对转印纸的表面的固定性。

[0072] (c) 多官能乙烯基醚系单体

[0073] 多官能乙烯基醚系单体为在分子内包含至少2个乙烯基醚基的化合物。此处所谓“乙烯基醚基”是指 $-O-CH=CHR^1$  (此处,  $R^1$ 为氢原子或有机基团)。通过添加上述多官能乙烯基醚系单体,从而可以得到UV照射时的光固化速度快、且光固化性优异的光固化性单体成分。进而,在光固化性优异的单体中,多官能乙烯基醚系单体具有固化后的刚度低(柔软性优异)的特性。因此,此处公开的喷墨墨中,通过使将光固化性单体成分的总重量设为100质量%时的多官能乙烯基醚系单体的重量比为2质量%以上,从而确保充分的光固化性,且抑制光固化后的柔软性的降低。需要说明的是,从确保更适合的光固化性的观点出发,上述多官能乙烯基醚系单体的重量比优选5质量%以上、更优选7质量%以上、进一步优选10质量%以上、特别优选15质量%以上。

[0074] 另一方面,仅从固化后的柔软性的方面出发,上述单官能丙烯酸酯系单体比多官能乙烯基醚系单体更优异。因此,多官能乙烯基醚系单体的量变得过多、单官能丙烯酸酯系单体的含量变少时,有光固化后的柔软性不足而产生裂纹的可能性。从上述观点出发,此处公开的喷墨墨中,多官能乙烯基醚系单体的重量比设定为40质量%以下。需要说明的是,从更可靠地防止光固化后的裂纹的观点出发,多官能乙烯基醚系单体的上限优选35质量%以下、更优选30质量%以下、进一步优选25质量%以下、特别优选20质量%以下。

[0075] 作为上述多官能乙烯基醚系单体的一适合例,可以举出乙二醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、四乙二醇二乙烯基醚、聚乙二醇二乙烯基醚、丙二醇二乙烯基醚、二丙二醇二乙烯基醚、三丙二醇二乙烯基醚、聚丙二醇二乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、新戊二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、壬二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚等。其中,二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚可以以高水平兼顾对基材表面的固定性与光固化后的柔软性,故特别优选。

[0076] (d) 其他单体

[0077] 此处公开的喷墨墨的光固化性单体成分在不显著妨碍本发明的效果的范围内可以包含除上述(a)~(c)的单体以外的单体(其他单体)。

[0078] 作为上述其他单体的一例,可以举出:在分子内包含至少2个丙烯酰基或甲基丙烯酰基的多官能丙烯酸酯系单体。作为该多官能丙烯酸酯系单体的适合例,可以举出:1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷-1,4-二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷-1,3-二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚AE03.8摩尔加成物二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基辛烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙酸二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基)丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇

聚丙氧基四(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇四(甲基)丙烯酸酯、丙酸二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0079] 另外,作为除多官能丙烯酸酯系单体以外的其他单体的一例,可以举出:丁基乙烯基醚、丁基丙烯基醚、丁基丁烯基醚、己基乙烯基醚、乙基己基乙烯基醚、苯基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、苯基烯丙基醚、乙酸乙烯酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、三羟甲基丙烷三((甲基)丙烯酰氧基丙基)醚、三((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、双酚A二缩水甘油醚丙烯酸加成物等。

[0080] 需要说明的是,从适合地发挥本发明的效果的观点出发,光固化性单体成分有时优选实质上不含有除(a)~(c)的单体以外的单体(其他单体)。需要说明的是,此处所谓“实质上不含有”是指,未出于发挥其他单体特有的效果的目的而添加该其他单体。即,由于原料、制造工序等而不可避免地包含微量的可解释为其他单体的成分的情况包括在本说明书中的“实质上不含有其他单体”的概念中。例如,上述其他单体的重量比为1质量%以下(优选0.1质量%以下,更优选0.01质量%以下,进一步优选0.001质量%以下,特别优选0.0001质量%以下)的情况下,可以称为“实质上不含有其他单体,由上述(a)~(c)的单体构成光固化性单体成分”。

[0081] (3) 其他成分

[0082] 此处公开的喷墨墨在不有损本发明的效果的范围内可以根据需要还含有喷墨墨(典型地无机基材用喷墨墨和光固化性喷墨墨)中能使用的公知的添加剂(例如分散剂、光聚合引发剂、阻聚剂、粘结剂、粘度调节剂等)。需要说明的是,上述添加剂的含量可以根据其添加目的而适宜设定,由于不赋予本发明特征,因此,省略详细的说明。

[0083] (a) 分散剂

[0084] 此处公开的喷墨墨可以包含分散剂。作为分散剂,例如使用阳离子系分散剂。上述阳离子系分散剂通过酸碱反应而效率良好地附着于无机颜料的表面,因此,不同于磷酸系分散剂等其他分散剂,可以抑制上述无机颜料的聚集,使其适合地分散。作为上述阳离子系分散剂的一例,可以举出胺系分散剂。上述胺系分散剂由于立体位阻而防止无机颜料聚集,且可以使该无机颜料稳定化。另外,可以对无机颜料的颗粒赋予同一电荷,因此在这一方面也可以适合地防止无机颜料的聚集。因此,可以适合地降低墨的粘度,大幅改善印刷性。作为上述胺系分散剂的例子,可以举出脂肪酸胺系分散剂、聚酯胺系分散剂等,例如可以优选使用BYK Japan KK.制的DISPERBYK-2013等。

[0085] (b) 光聚合引发剂

[0086] 此处公开的喷墨墨可以包含光聚合引发剂。光聚合引发剂可以适宜选择一直以来使用的光聚合引发剂。作为上述光聚合引发剂,例如可以举出烷基苯酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂等自由基系光聚合引发剂。作为上述烷基苯酮系光聚合引发剂,例如优选使用 $\alpha$ -氨基烷基苯酮系光聚合引发剂(例如2-甲基-1-(4-甲基硫代苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、2-(二甲基氨基)-2-[4-(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮等)。另外,作为烷基苯酮系光聚合引发剂的其他例,可以使用 $\alpha$ -羟基烷基苯酮系光聚合引发剂(1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-

羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮等)。

[0087] 上述各种光聚合引发剂中,2-甲基-1-(4-甲基硫代苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮等 $\alpha$ -氨基烷基苯酮系光聚合引发剂可以发挥高反应性而改善墨的固化速度,薄膜固化性、表面固化性优异,因此,可以特别优选使用。

[0088] (c)阻聚剂

[0089] 此处公开的喷墨墨可以包含阻聚剂。通过添加上述阻聚剂,从而可以抑制光固化性单体成分在使用前发生聚合/固化,因此,可以使墨的保存变得容易。阻聚剂中,只要不显著降低包含上述(a)~(c)的单体的光固化性单体成分的光固化性,就可以没有特别限制地使用光固化型喷墨墨的领域中一直以来使用的物质。作为上述阻聚剂,例如可以举出氢醌、甲氧基苯酚、二叔丁基氢醌、对甲氧基苯酚、丁基羟基甲苯、亚硝基胺盐等。这些可包含的化合物中,N-硝基苯基羟基胺铝盐的长期保存下的稳定性优异,故特别适合。

[0090] 2.喷墨墨的制备

[0091] 接着,对制备(制造)此处公开的喷墨墨的步骤进行说明。此处公开的喷墨墨可以通过将上述各材料以规定的比率混合后,进行无机固体成分的破碎/分散,从而可以进行制备。图1为示意性示出喷墨墨的制造中使用的搅拌粉碎机的剖视图。需要说明的是,以下的说明不意图限定此处公开的喷墨墨。

[0092] 制造此处公开的喷墨墨时,首先,称量上述各材料并混合,制备作为该墨的前体物质的浆料。

[0093] 接着,用图1所示的搅拌粉碎机100,进行浆料的搅拌和无机固体成分(无机颜料和玻璃)的粉碎。具体而言,在上述浆料中添加粉碎用珠(例如直径0.5mm的氧化锆珠)后,从供给口110向搅拌容器120内供给浆料。在该搅拌容器120内,收纳有具有多个搅拌叶片132的轴134。上述轴134的一端安装于电动机(省略图示),通过使该电动机运行并使轴134旋转,从而边用多个搅拌叶片132将浆料向送液方向A的下游侧送出边进行搅拌。该搅拌时,利用浆料中添加的粉碎用珠而粉碎无机固体成分,使微粒化后的无机固体成分分散于浆料中。

[0094] 然后,被送出至送液方向A的下游侧的浆料通过过滤器140。由此,粉碎用珠、未微粒化的无机固体成分被过滤器140捕集,充分分散有经微粒化的无机固体成分的喷墨墨从排出口150被排出。通过调节此时的过滤器140的孔径,从而可以控制喷墨墨中的无机固体成分的最大粒径。

[0095] 3.转印纸的制造方法(印刷方法)

[0096] 接着,对用此处公开的喷墨墨制造无机基材用转印纸的方法(在转印纸的表面描绘图像的印刷方法)进行说明。

[0097] 图2为示意性示出喷墨装置的一例的整体图。图3为示意性示出图2中的喷墨装置的喷墨头的剖视图。

[0098] 此处公开的喷墨墨被贮藏于图2所示的喷墨装置1的喷墨头10内。上述喷墨装置1具备4个喷墨头10,各喷墨头10中贮藏有黑(K)、蓝(C)、黄(Y)、品红(M)4种不同色的墨。而且,各喷墨头10被收容于印刷墨盒40的内部。上述印刷墨盒40被导向轴20插通,以沿着该导向轴20的轴方向X往复运动的方式构成。另外,虽省略图示,但该喷墨装置1具备使导向轴20沿垂直方向Y移动的移动单元。由此,可以从喷墨头10向转印纸的衬纸W的期望的位置排出墨。

[0099] 图2所示的喷墨头10中使用例如图3所示的压电型的喷墨头。上述压电型的喷墨头10在壳体12内设有用于贮藏墨的贮藏部13,该贮藏部13借助送液通路15与排出部16连通。该排出部16设有向壳体12外开放的排出口17,且以与该排出口17相对的方式配置有压电元件18。对于上述喷墨头10,通过使压电元件18振动,从而将排出部16内的墨从排出口17向衬纸W(参照图2)排出。

[0100] 而且,在图2所示的喷墨装置1的导向轴20安装有UV照射单元30。上述UV照射单元30以与印刷墨盒40相邻的方式配置,随着印刷墨盒40的往复运动而移动,对附着有墨的衬纸W照射紫外线。由此,墨在刚刚附着于衬纸W的表面后固化,因此,即使在衬纸W的表面不形成多孔固定层等固定层,也可以将充分的厚度的墨固定在转印纸(衬纸W)的表面。

[0101] 按照以上的步骤制造的无机基材用转印纸具备:衬纸W、和包含喷墨墨的固化物的图像部。如上所述,此处公开的喷墨墨包含固化后具有充分的柔软性的光固化性单体成分,因此,可以防止使转印纸弯曲时在图像部中产生裂纹。

[0102] 4. 无机制品的制造方法

[0103] 上述转印纸用于具有装饰部的无机制品的制造。上述制造方法包含如下工序:使上述转印纸贴附于无机基材的工序;和,将无机基材进行烧成的工序。

[0104] 作为此处公开的技术中的装饰对象的无机基材只要可发挥本发明的效果就没有特别限定,可以没有特别限制地使用一般的无机基材。作为上述无机基材的一例,可以举出:陶器、瓷砖等陶瓷基材、玻璃基材、金属基材等。另外,对于上述无机基材的形状也没有特别限定,可以使用期望的形状的基材。如上所述,使用此处公开的喷墨墨制作的转印纸的图像部具有充分的柔软性,因此,在转印纸根据无机基材的形状而弯曲的情况下可防止图像(固化后的墨)中产生裂纹。因此,此处公开的制造方法可以特别适合用于需要使转印纸弯曲的形状的无机基材(典型地为具有曲面、凹凸等的无机基材)的制造。

[0105] 如上所述,此处公开的制造方法中,使转印纸贴附于无机基材的表面。使转印纸贴附于无机基材的手段没有特别限定,可以没有特别限制地采用公知的手段。例如,通过在衬纸的表面形成水溶性的粘合层并使该粘合层润湿,从而可以使转印纸适合地贴附于无机基材的表面。需要说明的是,根据此处公开的喷墨墨,即使在这种水溶性的粘合层形成于衬纸的表面的情况下,也能够使墨适合地固定在印刷对象的表面。

[0106] 此处公开的制造方法中,接着,将贴附有转印纸的无机基材以在500℃~1200℃(优选500℃~1000℃、更优选600℃~900℃)的范围内设定最高烧成温度的条件进行烧成。由此,转印纸的衬纸和单体固化而成的树脂成分被烧掉,且无机固体成分中的玻璃熔化。然后,无机基材在烧成后被冷却,从而熔化后的玻璃固化,无机颜料固定在基材表面。由此,在转印纸上描绘的图像被转印至无机基材,可以制造具有期望的装饰部(图像)的无机制品。

[0107] [试验例]

[0108] 以下,对关于本发明的试验例进行说明,但该试验例不意图限定本发明。

[0109] <喷墨墨>

[0110] 制备包含无机固体成分和光固化性单体成分的29种喷墨墨(例1~29)。具体而言,制备以表1~表3所示的质量比混合有各原料的浆料,进行使用了粉碎用珠(直径0.5mm的氧化锆珠)的粉碎/分散处理,由此得到例1~29的墨。需要说明的是,表中的质量比除特别提及的项目之外,为将墨的总重量设为100质量%时的值。另外,本试验例中,除无机固体成分

和光固化性单体成分之外,还添加13.6质量%的分散剂(BYK Japan KK.制:DISPERBYK-2013)、1.6质量%的光聚合引发剂(IGM RESINS公司制:Omnirad 819)、和0.2质量%的阻聚剂(富士胶片和光纯药株式会社制:Q-1301(N-亚硝基-N-苯基羟基胺铝盐))。

[0111] 需要说明的是,对于本试验例中使用的无机固体成分,表1~3中的“黄”是锆石系的黄色的无机颜料(锆石镨)。另外,“蓝”是锆石系的蓝的无机颜料(锆石钒)。而且,“黑”是尖晶石系的黑色的无机颜料(尖晶石黑)。而且,“玻璃”是软化点550℃的硼硅酸玻璃。

[0112] 另外,对于本试验中使用的单官能丙烯酸酯系单体,表中的“BZA”是丙烯酸苄酯(大阪有机化学工业株式会社制)，“PHEA”是丙烯酸苯氧基乙酯(大阪有机化学工业株式会社制)，“CTFA”是环状三羟甲基丙烷甲醛丙烯酸酯(大阪有机化学工业株式会社制)。对于单官能N-乙烯基化合物单体,“NVC”是N-乙烯基己内酰胺(东京化成株式会社制)。对于多官能乙烯基醚系单体,“TEGDVE”是三乙二醇二乙烯基醚(Nippon Carbide Industries Co., Ltd.,制)，“DEGDVE”是二乙二醇二乙烯基醚(Nippon Carbide Industries Co.,Ltd.,制)，“CHDVE”是1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚(Nippon Carbide Industries Co.,Ltd.,制)。另外,例28、29中,使用单官能乙烯基醚系单体(EHVE:2-乙基己基乙烯基醚、Nippon Carbide Industries Co.,Ltd.,制)代替多官能乙烯基醚系单体。

[0113] <评价试验>

[0114] (1) 转印纸的制作

[0115] 使用喷墨装置(富士胶片株式会社制:Materials Printer (DMP-2831),将上述各例的墨排出至具有水溶性的糊剂涂布层的衬纸(丸繁纸工株式会社制)的表面。然后,对附着于衬纸的表面的墨照射UV,由此制作厚度50~100μm的形成有墨固化物(图像)的无机基材用转印纸。

[0116] (2) 光固化性的评价

[0117] 用纸制的抹布擦拭制作好的转印纸的表面,以目视观察抹布的表面。然后,将没有未固化的墨附着于抹布的情况评价为具有适合的光固化性(可)。另一方面,将有墨附着于抹布的情况评价为固化性不足(不可)。将评价结果示于表1~3。

[0118] (3) 耐弯曲性

[0119] 以形成有图像的面成为山形折叠的方式使转印纸弯折,以目视观察在折痕部分是否产生白化、裂纹等。然后,将未产生白化、裂纹等外观的变化的情况评价为具有充分的耐弯曲性(柔软性)(可),将产生白化、龟裂等的情况评价为耐弯曲性(柔软性)不足(不可)。将评价结果示于表1~3。

[0120] (3) 耐擦拭性

[0121] 用纸制的抹布摩擦转印纸的表面,以目视观察图像是否从衬纸脱落/剥离。然后,将涂膜的外观无变化的情况评价为具有充分的耐擦拭性(可),将产生了图像的脱落/剥离的情况评价为耐擦拭性不足(不可)。将评价结果示于表1~3。

[0122] [表1]

[0123] 表1

[0124]

原料名		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
无机颜料	黄	9.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	蓝	-	-	-	9.1	-	-	-	9.1	-	-
	黑	-	9.1	9.1	-	9.1	9.1	9.1	-	9.1	9.1
玻璃		31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6
分散剂		13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6
单官能丙烯酸酯单体	BZA	42.2	42.2	34.3	30.8	30.8	26.4	25.5	17.6	17.6	-
	PHEA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.8
	CTFA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
单官能N-乙烯基醚单体	NVC	0.9	0.9	8.8	8.8	8.8	8.8	0.9	8.8	8.8	4.4
多官能乙烯基醚单体	TEGDVE	0.9	0.9	0.9	4.4	4.4	8.8	17.6	17.6	17.6	8.8
	DEGDVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CHDVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
单官能乙烯基醚单体	EHVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合引发剂		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
阻聚剂		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
总计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
单官能丙烯酸酯单体的重量比 (相对于单体的总重量)		96	96	78	70	70	60	58	40	40	70
单官能N-乙烯基化合物单体的重量比 (相对于单体的总重量)		2	2	20	20	20	20	2	20	20	10
多官能乙烯基醚单体的重量比 (相对于单体的总重量)		2	2	2	10	10	20	40	40	40	20
评价	UV固化性	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
	耐弯曲性	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
	耐擦拭性	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可

[0125] [表2]

[0126] 表2

[0127]

原料名		例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20
无机颜料	黄	-	-	-	-	-	9.1	-	-	-	-
	蓝	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	黑	9.1	9.1	9.1	9.1	-	-	9.1	9.1	9.1	9.1
玻璃		31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6
分散剂		13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6
单官能丙烯酸酯单体	BZA	-	-	-	-	-	-	43.1	43.1	39.4	30.8
	PHEA	26.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CTFA	-	30.8	26.4	30.8	30.8	-	-	-	-	-
单官能N-乙烯基醚单体	NVC	4.4	4.4	4.4	4.4	6.6	-	-	-	-	0.9
多官能乙烯基醚单体	TEGDVE	13.2	8.8	-	-	6.6	0.9	0.9	4.4	13.2	-
	DEGDVE	-	-	13.2	-	-	-	-	-	-	-
	CHDVE	-	-	-	8.8	-	-	-	-	-	-
单官能乙烯基醚单体	EHVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合引发剂		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
阻聚剂		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
总计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
单官能丙烯酸酯单体的重量比 (相对于单体的总重量)		60	70	60	70	70	98	98	90	70	98
单官能N-乙烯基化合物单体的重量比 (相对于单体的总重量)		10	10	10	10	15	0	0	0	0	2
多官能乙烯基醚单体的重量比 (相对于单体的总重量)		30	20	30	20	15	2	2	10	30	0
评价	UV固化性	可	可	可	可	可	不可	不可	不可	不可	不可
	耐弯曲性	可	可	可	可	可	-	-	-	-	-
	耐擦拭性	可	可	可	可	可	-	-	-	-	-

[0128] [表3]

[0129] 表3

[0130]

原料名		例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27	例28	例29	
组成 (质量%)	无机颜料	黄	-	9.1	-	-	-	9.1	-	-	9.1
		蓝	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		黑	9.1	-	9.1	9.1	9.1	-	9.1	9.1	-
	玻璃	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	
	分散剂	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	
	单官能 丙烯酸酯单体	BZA	29.9	22.0	21.1	13.2	13.2	25.1	8.8	38.7	30.8
		PHEA	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		CTFA	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	单官能 N-乙烯基醚单体	NVC	13.2	13.2	0.9	13.2	8.8	10.1	13.2	0.9	4.4
	多官能 乙烯基醚单体	TEGDVE	0.9	8.8	22.0	17.6	22.0	8.8	22.0	-	-
		DEGDVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		CHDVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	单官能 乙烯基醚单体	EHVE	-	-	-	-	-	-	-	4.4	8.8
	聚合引发剂	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	
阻聚剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
单官能丙烯酸酯单体的重量比 (相对于单体的总重量)		68	50	48	30	30	57	20	88	70	
单官能N-乙烯基化合物单体的重量比 (相对于单体的总重量)		30	30	2	30	20	23	30	2	10	
乙烯基醚单体的重量比 (相对于单体的总重量)		2	20	50	40	50	20	50	10	20	
评价	UV固化性	可	可	可	可	可	可	可	不可	不可	
	耐弯曲性	不可	不可	不可	不可	可	不可	不可	-	-	
	耐擦拭性	可	可	可	可	不可	可	可	-	-	

[0131] 如表1~表3所示,例1~15中,在光固化性、耐弯曲性、耐擦拭性的任意方面均得到了适合的结果。由此确认了,通过使用以规定的比率混合有单官能丙烯酸酯系单体、单官能N-乙烯基化合物单体和多官能乙烯基醚系单体的光固化性单体成分,从而可以以高水平兼顾光固化性与柔软性。

[0132] 以上,对本发明的具体例详细进行了说明,但这些只不过是示例,并不限定权利要求的保护范围。权利要求书中记载的技术中包含对以上示例的具体例进行了各种变形、变更而成者。

[0133] 附图标记说明

- [0134] 1 喷墨装置
- [0135] 10 喷墨头
- [0136] 12 壳体
- [0137] 13 贮藏部
- [0138] 15 送液通路
- [0139] 16 排出部
- [0140] 17 排出口
- [0141] 18 压电元件
- [0142] 20 导向轴
- [0143] 30 UV照射单元
- [0144] 40 印刷墨盒
- [0145] 100 搅拌粉碎机
- [0146] 110 供给口
- [0147] 120 搅拌容器
- [0148] 132 搅拌叶片
- [0149] 134 轴
- [0150] 140 过滤器
- [0151] 150 排出口

- 
- [0152] A 送液方向
  - [0153] X 导向轴的轴向
  - [0154] Y 导向轴的垂直方向

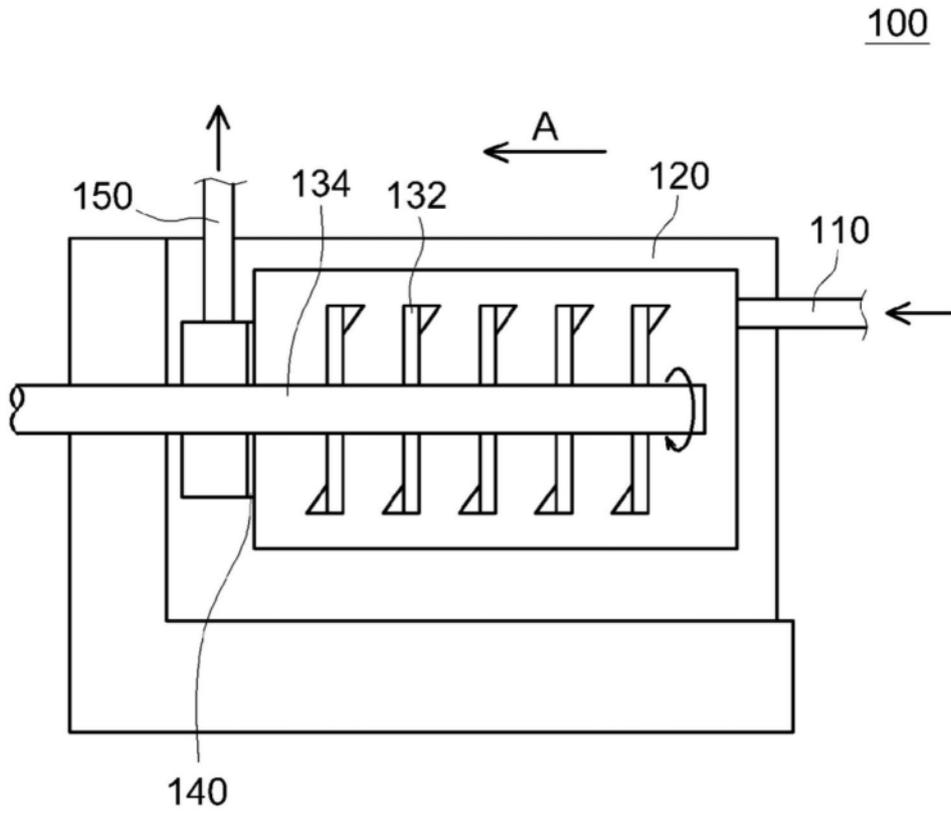


图1

1

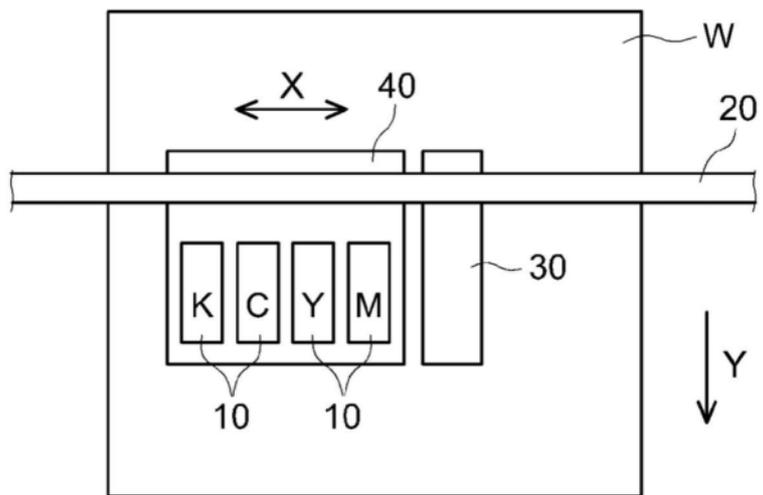


图2

10

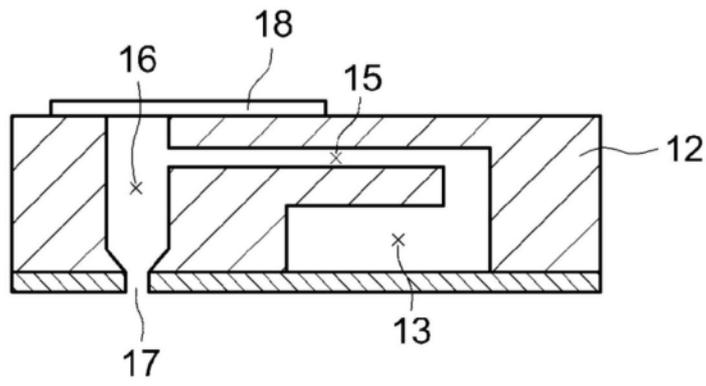


图3