



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102757683 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201210126464. 8

审查员 吴冲

(22) 申请日 2012. 04. 26

(30) 优先权数据

13/095784 2011. 04. 27 US

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 森光谦太郎 J·L·贝乐丽

N·肖帕 S·V·德雷派尔

C·L·特雷西 P·G·奥德尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C09D 11/30(2014. 01)

C09K 5/06(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008302272 A1, 2008. 12. 11, 全文.

CN 1316294 A, 2001. 10. 10, 全文.

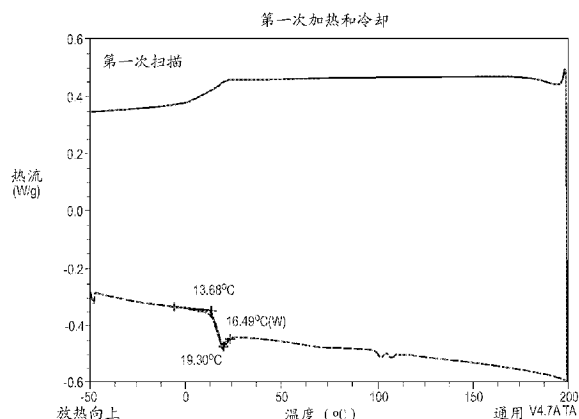
权利要求书1页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

含有酒石酸的无定形酯的相变油墨组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种包含酒石酸的无定形酯的相变油墨组合物,其包括一种无定形组分、一种结晶组分、和任选地一种着色剂,所述油墨组合物适用于喷墨印刷(包括于涂布纸基底上的印刷)。在实施方案中,所述无定形组分由酒石酸的酯化反应合成。



1. 一种相变油墨,包括  
一种结晶组分 ;和  
一种无定形组分,其中无定形组分选自 L- 酒石酸二 -L- 薄荷酯、L- 酒石酸二 -DL- 薄荷酯、DL- 酒石酸二 -L- 薄荷酯、DL- 酒石酸二 -DL- 薄荷酯,以及它们的任何立体异构体和混合物。
2. 权利要求 1 的相变油墨,其中无定形组分存在的量为 5 重量%至 40 重量%,基于相变油墨的总重量计。
3. 权利要求 2 的相变油墨,其中无定形组分存在的量为 5 重量%至 35 重量%,基于相变油墨的总重量计。
4. 权利要求 1 的相变油墨,其中结晶组分存在的量为 60 重量%至 95 重量%,基于相变油墨的总重量计。
5. 权利要求 4 的相变油墨,其中结晶组分存在的量为 65 重量%至 95 重量%,基于相变油墨的总重量计。
6. 权利要求 1 的相变油墨,其中结晶组分和无定形组分以 1.5 至 20 的重量比共混。
7. 权利要求 6 的相变油墨,其中结晶组分和无定形组分以 2 至 10 的重量比共混。
8. 权利要求 1 的相变油墨,还包括一种选自颜料、染料或其混合物的着色剂。
9. 权利要求 1 的相变油墨,其中无定形组分在 140℃ 的温度下具有 1 至 100cps 的粘度。
10. 权利要求 1 的相变油墨,其中无定形组分在室温时的粘度高于  $10^6$  cps。
11. 权利要求 1 的相变油墨,其在温度为 140℃ 时的粘度低于 15cps。
12. 权利要求 11 的相变油墨,其在温度为 140℃ 时的粘度为 2 至 15cps。
13. 权利要求 1 的相变油墨,其在室温时的粘度高于  $10^6$  cps。
14. 一种相变油墨,包括  
一种结晶组分 ;和  
一种无定形组分,其中无定形组分是酒石酸的一种酯,并且是通过与至少一种醇进行酯化反应而合成的,并且选自 L- 酒石酸二 -L- 薄荷酯、L- 酒石酸二 -DL- 薄荷酯、DL- 酒石酸二 -L- 薄荷酯、DL- 酒石酸二 -DL- 薄荷酯,以及它们的任何立体异构体和混合物。

## 含有酒石酸的无定形酯的相变油墨组合物

### [0001] 相关申请的相互参引

[0002] 参引共有的且共同未决的：与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Jennifer Belelie 等人的美国专利申请序列号 US13/095636, 名为“Solid Ink Compositions Comprising Crystalline-Amorphous Mixtures”(代理人卷号 No. 20101286-390681); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Kentaro Morimitsu 等人的美国专利申请序列号 US13/095715, 名为“Solid Ink Compositions Comprising Crystalline Esters of Tartaric Acid”(代理人卷号 No. 20101141-390607); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Kentaro Morimitsu 等人的美国专利申请序列号 US13/095770, 名为“Phase Change Inks and Methods of Making the Same”(代理人卷号 20101142-390608); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Jennifer Belelie 等人的美国专利序列号 US13/095591, 名为“Phase Change Ink Components and Methods of Making the Same”(代理人卷号 20101139-390680); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Naveen Chopra 等人的美国专利申请序列号 US13/095555, 名为“Phase Change Inks and Methods of Making the Same”(代理人卷号 No. 20101094-390676); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Jennifer Belelie 等人的美国专利申请序列号 US13/095681, 名为“Solid Ink Compositions Comprising Crystalline-Amorphous Mixtures”(代理人卷号 No. 20101266-390912); 以及与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Kentaro Morimitsu 等人的美国专利申请序列号 US13/095795, 名为“Solid Ink Compositions Comprising Amorphous Esters of Citric Acid”(代理人卷号 No. 20100868-388982); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Paul McConville 等人的美国专利申请序列号 US13/095038, 名为“Print Process for Phase Separation Ink”(代理人卷号 No. 20101076-US-NP); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Thomas Edward Enright 等人的美国专利申请序列号 US13/095015, 名为“Solventless Reaction Process”(代理人卷号 No. 20101358-US-NP); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Kentaro Morimitsu 等人的美国专利申请序列号 US13/095028, 名为“Phase Change Ink”(代理人卷号 No. 20101591-US-NP); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Rina Carlini 等人的美国专利申请序列号 US13/095174, 名为“Next-Generation Solid Inks From Novel Oxazoline Components, Developed for Robust Direct-to-Paper Printing”(代理人卷号 No. 20100007-US-NP); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Rina Carlini 等人的美国专利申请序列号 US13/095221, 名为“Novel Components for a Next-Generation Robust Solid Ink”(代理人卷号 No. 20100008-US-NP); 以及与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Peter G. Odell 等人的美国专利申请序列号 US13/095043, 名为“Phase Separation Ink”(代理人卷号 No. 20100980-US-NP); 它们的全部公开内容通过引证方式纳入本说明书。

### 技术领域

[0003] 本发明实施方案涉及固体油墨组合物, 其特征在于其在室温下为固体, 而在将熔

化的油墨施用到基底上的高温下熔化。这些固体油墨组合物可以用于喷墨印刷。本发明实施方案涉及一种新的固体油墨组合物,其含有一种无定形组分、一种结晶组分、以及任选地一种着色剂;以及所述油墨组合物的制备方法。

## 背景技术

[0004] 喷墨印刷方法可以使用在室温下为固体而在高温下为液体的油墨。所述油墨可以被称为固体油墨、热熔油墨、相变油墨等等。例如,美国专利第 4,490,731 号——其全部公开内容通过引证方式纳入本说明书——公开了一种用于记录介质(例如纸)上印刷的分散固体油墨的设备。在使用了热熔油墨的热喷墨印刷方法中,固体油墨通过印刷设备中的加热器熔化,并以一种液体的形式以类似于传统热喷墨印刷的方法使用(喷射)。一经与印刷记录介质接触,熔化的油墨便迅速固化,使得着色剂基本保留在记录介质的表面上而非通过毛细作用被带入记录介质(例如纸)内,从而使得印张的墨色密度(print density)高于通常用液体油墨获得的密度。因此在喷墨印刷中相变油墨的优点为消除了油墨在处理过程中的潜在溢出、具有宽范围的印张的墨色密度和印刷质量、纸的起皱或变形最小化、并使得在非打印的不定周期没有喷嘴堵塞的危险,甚至不需盖上喷嘴。

[0005] 通常,相变油墨(有时称为“热熔油墨”)在环境温度下为固相,但是在喷墨印刷设备的高操作温度下以液相存在。在喷射温度,液态油墨的液滴从印刷设备中喷出,当油墨液滴——或是直接接触或是通过中间的加热转印带或鼓——与记录介质的表面接触时,所述油墨迅速固化形成固化油墨液滴的预定图案。

[0006] 用于彩色印刷的相变油墨通常含有一种与一种相变油墨相容性着色剂相结合相的相变油墨载体组合物。在一个具体实施方案中,一系列的彩色相变油墨可以通过将油墨载体组合物与相容的减色法三原色着色剂(subtractive primary colorant)结合而形成。所述减色法三原色彩色相变油墨可以包括四种组分染料或颜料,即,青色、洋红、黄色和黑色,但所述油墨不限于此这四种颜色。这些减色法三原色彩色油墨可以通过使用单独一种染料或颜料或者染料或颜料的混合物制得。例如,洋红可以通过使用溶剂红染料(Solvent Red Dyes)的混合物制得,或者复合黑色可以通过混合几种染料制得。美国专利第 4,889,560 号、美国专利第 4,889,761 号和美国专利第 5,372,852 号——其各自的全部公开内容通过引证方式纳入本说明书——教导了所用减色法三原色着色剂可以包括来自比色指数(C. I.) 溶剂染料、分散染料、改性酸和直接染料、以及碱性染料类型的染料。所述着色剂也可以包括颜料,如例如美国专利第 5,221,335 号中所公开的,其全部公开内容通过引证方式纳入本说明书。美国专利第 5,621,022 号——其全部公开内容通过引证方式纳入本说明书——公开了一种特定种类的聚合染料用于相变油墨组合物中的用途。

[0007] 相变油墨对于喷墨印刷机是理想的,因为它们可以在室温下运送、长期储存等期间仍处于固相。此外,极大地消除了液体油墨喷射油墨的油墨蒸发导致的与喷嘴堵塞相关的问题,从而改进了喷墨印刷的可靠性。此外,在油墨液滴直接施用到最终记录介质(例如纸、透明材料等等)上的相变喷墨印刷机中,液滴一与记录介质接触就立刻固化,从而防止了油墨沿着印刷介质迁移,并且改进了网点质量(dot quality)。

[0008] 虽然上述常规固体油墨技术通常成功地生成了逼真的图像并提供喷射应用的经济性和在多孔纸上的基底宽容度,但所述技术对于涂布的基底来说不能令人满意。因此,虽

然已知的组合和方法适合用于其预定用途,但是仍然需要在涂布纸基底上形成图像或印刷的其它方法。因此,需要找到固体油墨组合物的替代组合物以及未来的印刷技术以提供给消费者在所有基底上均极好的图像质量。

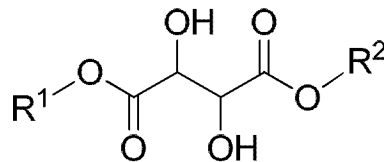
[0009] 上述每篇美国专利和专利公开文本均通过引证方式纳入本说明书。此外,上述各篇美国专利和专利公开文本中合适的组分和方法方面可以为本发明公开内容所选择而用于其实施方案中。

### 发明内容

[0010] 根据本文中示例说明的实施方案,本发明提供了新的固体油墨组合物,其含有由酒石酸合成的结晶和无定形材料组分,适于喷墨印刷(包括在涂布纸基底上印刷)。所述结晶和无定形组分都可以作为酒石酸的酯而合成。然而,所述结晶和无定形组分由不同的酯试剂合成,以使得获得的产物或为结晶或为无定形。

[0011] 特别地,本发明实施方案提供了一种相变油墨,其包括:一种结晶组分;以及一种无定形组分,该无定形组分为一种具有下式的酒石酸的酯:

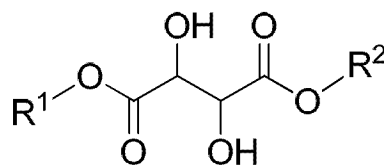
[0012]



[0013] 其中  $R^1$  和  $R^2$  各自彼此独立地,或者是说它们可以相同或不同地,选自:烷基,其中所述烷基部分可以为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代的或未取代的,具有约 1 至约 40 个碳原子;或者取代的或未取代的芳香族或杂芳族基团;以及其混合物;并且此外其中酒石酸骨架选自 L-(+)-酒石酸、D-(-)-酒石酸、DL-酒石酸或内消旋酒石酸,以及其混合物。

[0014] 在其他实施方案中,本发明提供了一种相变油墨,其包括:一种结晶组分;以及一种无定形组分,该无定形组分为酒石酸的酯,其中结晶组分和无定形组分各自具有以下结构:

[0015]



[0016] 其中  $R^1$  和  $R^2$  各自彼此独立地,或是说它们可以相同或不同地,选自:烷基,其中所述烷基部分可以为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代的或未取代的,具有约 1 至约 40 个碳原子;或者取代的或未取代的芳香族或杂芳族基团;以及其混合物;并且此外其中酒石酸骨架选自 L-(+)-酒石酸、D-(-)-酒石酸、DL-酒石酸或内消旋酒石酸,以及其混合物;并且其中结晶组分和无定形组分以重量比约 1.5 至约 20 混合。

[0017] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种相变油墨,其包括:一种结晶组分;以及一种无定形组分,其中该无定形组分是酒石酸的酯,并且由酒石酸与至少一种醇通过酯化反应合成。

## 附图说明

[0018] 为更好地理解本发明实施方案,可以参考附图。

[0019] 图 1 是 DL-酒石酸二-L-薄荷酯 (DMT) 的差示扫描量热法 (DSC) 数据,其证实了本发明实施方案的无定形特性 (DSC 数据在 Q1000 差示扫描量热计 (TA Instruments) 上获得,速率为 10°C /min,从 -50 至 200 至 -50°C) ;

[0020] 图 2 是一张示例说明本发明实施方案 DMT 的流变学数据的图 (所有流变学测量均在装有 Peltier 加热板且使用 25mm 平行板的 RFS3 控制应变流变仪 (TA instruments) 上测得;所用的方法是温度从高温至低温进行扫描,在各个温度之间以 5°C 的温度降低 (decrement)、120 秒的保温 (平衡) 时间,恒定频率为 1Hz) ;

[0021] 图 3 是本发明实施方案的含有 L-酒石酸二苯乙酯 /DMT 的油墨样品的 DSC 数据;并且

[0022] 图 4 是一张示例说明本发明实施方案的含有 L-酒石酸二苯乙酯 /DMT 的油墨样品的流变学数据的图。

## 具体实施方式

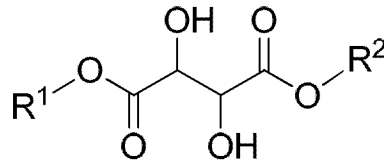
[0023] 在以下描述中,应理解在不背离本文所公开的本发明实施方案的范围的情况下可使用其他实施方案并且也可作出结构上和操作上的改变。

[0024] 固体油墨技术拓宽了印刷生产能力和在多个市场的消费者基础,并且通过有效地整合印刷头技术、印刷方法和油墨材料可以促进印刷应用的多样性。固体油墨组合物的特征在于其在室温为固体而在将熔融的油墨施用到基底上的高温下熔化。如上文所述,虽然现有的油墨选择成功地用于多孔纸基底,但这些选择对于涂布纸基底而言不总能令人满意。

[0025] 已经发现在固体油墨制剂中使用结晶和无定形组分的混合物提供了牢固的 (robust) 油墨,以及特别是,在未涂布纸和涂布纸上展示出牢固图像的固体油墨。对于结晶材料,小分子通常在固化时倾向于结晶,并且低分子量的有机固体通常是晶体。虽然结晶材料通常更硬并且更坚实 (resistant),但是这种材料也更脆,使得使用由主要为晶体的油墨组合物制成的印刷稿件对损伤相当敏感。对于无定形组分,高分子量无定形材料 (例如聚合物) 在高温下变成粘性和粘稠的液体,但是在高温下不能展示出足够低的粘度。结果,所述聚合物不能在所需的喷射温度 ( $\leq 140^{\circ}\text{C}$ ) 从印刷头喷嘴喷射出来。然而,在本发明实施方案中,发现可以通过结晶和无定形组分的混合物获得牢固的固体油墨。

[0026] 本发明实施方案提供了一种新型喷墨固体油墨组合物,其含有 (1) 结晶组分和 (2) 无定形组分的混合物,通常分别以约 60 : 40 至约 95 : 5 的重量比。在更具体的实施方案中,结晶组分与无定形组分的重量比为约 65 : 35 至约 95 : 5,或是从约 70 : 30 至约 90 : 10。在其他实施方案中,结晶组分与无定形组分混合的重量比分别为约 1.5 至约 20,或从约 2.0 至约 10。通常,结晶组分和无定形组分是具有下式的酒石酸的酯:

[0027]



[0028] 其中  $R^1$  和  $R^2$  各自彼此独立地, 或者是说它们可以相同或不同地, 选自: 烷基, 其中所述烷基部分可以为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代的或未取代的, 具有约 1 至约 40 个碳原子; 或者为取代的或未取代的芳香族或杂芳族基团; 以及其混合物。酒石酸选自 L-(+)-酒石酸、D-(-)-酒石酸、DL-酒石酸、或者内消旋酒石酸, 以及其混合物。根据 R 基团和酒石酸的立体化学, 所述酯可以形成晶体或稳定的无定形化合物。

[0029] 在具体实施方案中, 结晶组分选自 L-酒石酸二苄酯、L-酒石酸二苯乙酯、L-酒石酸二(3-苯基-1-丙基)酯、L-酒石酸二(2-苯氧基乙基)酯、L-酒石酸二苯酯、L-酒石酸二(4-甲基苯基)酯、L-酒石酸二(4-甲氧基苯基)酯、L-酒石酸二(4-甲基苄基)酯、L-酒石酸二(4-甲氧基苄基)酯、L-酒石酸二环己酯、L-酒石酸二(4-叔丁基环己基)酯, 以及它们的任何立体异构体和混合物。在具体实施方案中, 无定形组分选自 L-酒石酸二-L-薄荷酯、L-酒石酸二-DL-薄荷酯、DL-酒石酸二-L-薄荷酯、DL-酒石酸二-DL-薄荷酯, 以及它们的任何立体异构体和混合物。各组分赋予固体油墨特定的特性, 而组分的混合物提供了在未涂布和涂布的基底上展现出极好的牢固性的油墨。在油墨制剂中的结晶组分在冷却时通过快速结晶引起相变。结晶组分也构建起最终油墨薄膜的结构, 并且通过降低无定形组分的粘附性而制得硬的油墨。无定形组分提供粘附性并赋予印刷油墨牢固性。

[0030] 本发明实施方案提供了适于固体油墨的无定形组分。所述无定形组分由酒石酸的酯化反应合成。这些材料显示出无结晶、在接近喷射温度 ( $\leq 140^\circ\text{C}$ , 或从约 100 至约  $140^\circ\text{C}$ , 或从约 105 至约  $140^\circ\text{C}$ ) 时具有相对低的粘度 ( $< 10^2$  厘泊 (cps), 或从约 1 至约 100 cps, 或是从约 5 至约 95 cps), 但在室温下具有非常高的粘度 ( $> 10^6$  cps)。在实施方案中, 所述无定形组分与一种结晶组分配制形成一种固体油墨组合物。所述油墨组合物显示出良好的流变学特性 (profile)。由所述固体油墨组合物在涂布纸上通过 K-proof 生成的印刷样品展示出优良的牢固性。此外, 使用酒石酸作为酯基料具有额外的优点: 成本低, 并且由潜在的生物衍生 (“绿色”) 来源获得。

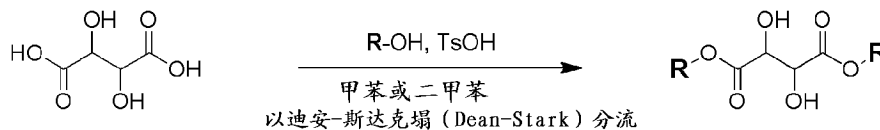
[0031] 在实施方案中, 固体油墨组合物是通过使用由酒石酸与至少一种醇在酯化反应中合成的新的无定形组分制得的。所述固体油墨组合物含有与一种结晶组分和一种着色剂相结合的无定形组分。本发明实施方案包括平衡量的无定形组分与结晶组分, 以实现从液体到固体的急剧相变, 并便于得到硬且牢固的印刷图像, 同时保持所需水平的粘度。用这种油墨制得的印刷品展现出优于市售可得油墨的优点, 例如, 具有更好的抗划伤的牢固性。因此, 已发现本发明的酒石酸酯——提供用于固体油墨的无定形组分——可生产具有所需流变学特性并满足喷墨印刷的许多要求的牢固油墨。

[0032] 在具体实施方案中, 所述油墨组合物还包括一种着色剂, 其可以为一种颜料或染料, 在油墨组合物中存在的量至少为约 0.1% 至约 50 重量%, 或是至少从约 0.2% 至约 20 重量%, 基于油墨组合物的总重量计。所述固体油墨组合物还包括一种结晶组分。所述结晶组分存在的量为从约 60% 至约 95 重量%、或从约 65% 至约 95 重量%, 基于油墨组合物的总重量计。无定形组分存在的量为从约 5% 至约 40 重量%、或从约 5% 至约 35 重量%, 基于油墨组合物的总重量计。

[0033] 在实施方案中,制得的固体油墨在温度为约 140℃时具有的粘度为约 1 至约 14cps,或是从约 2 至约 13cps,或是从约 3 至约 12cps。在实施方案中,固体油墨在室温下具有的粘度为约  $> 10^6$  cps。在实施方案中,固体油墨具有的  $T_{melt}$  为从约 65 至约 140℃、或是从约 65 至约 135℃、从约 70 至约 130℃,  $T_{cryst}$  为约 40 至约 140℃、或是从约 45 至约 130℃、从约 50 至约 125℃,通过 DSC 以 10℃/min 的速率测定。

[0034] 本发明实施方案的油墨组合物含有一种无定形组分。酒石酸与多种醇反应制得二酯,如在以下的合成路线中所示,其示例说明了本发明实施方案的酒石酸二酯化合物的制备。在酯化反应中可以使用多种醇,例如,薄荷醇、异薄荷醇、新薄荷醇、异新薄荷醇、以及其任何立体异构体和混合物。

[0035]



[0036] 酯化通过一步反应进行。薄荷醇是为得到实验数据所选用的醇。酒石酸和薄荷醇都具有立体异构体,因此具有多种可能的手性结合。合成了三种酒石酸与薄荷醇的结合物(L-酒石酸二-L-薄荷酯、L-酒石酸二-DL-薄荷酯、DL-酒石酸二-L-薄荷酯)。令人惊讶地,所有的结合物,甚至光学纯的L-薄荷醇和L-酒石酸的结合物,制得显示无结晶的无定形固化材料。本发明实施方案可使用的合适醇可以选自:烷基醇,其中该醇的烷基部分可以为直链、支链或者环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的,具有约 1 至约 40 个碳原子;或者为一个取代的或未取代的芳香族或杂芳族基团,以及其混合物。在实施方案中,两个或多个摩尔当量的醇可以用于制备酒石酸的二酯的反应中。如果使用一摩尔当量的醇,所得产物主要是单酯。

[0037] 在图 1 中,DL-酒石酸二-L-薄荷酯(DMT)的差示扫描量热法(DSC, 10℃/min 从 -50 至 200 至 -50℃)数据显示出玻璃化转变和没有结晶峰,这表示此材料为无定形固体。DSC 数据显示所有三种 DMT 展示出非常相似的玻璃化转变温度( $T_g$ ),对于L-酒石酸二-L-薄荷酯、DL-酒石酸二-L-薄荷酯、L-酒石酸二-DL-薄荷酯,所述  $T_g$  分别为 18℃、16℃和 10℃。如图 2 所示,所有三种 DMT 具有非常相似的流变学曲线,其不依赖于酒石酸和薄荷醇的手性。这些材料在接近喷射温度( $\leq 140^\circ\text{C}$ , 或从约 100 至约 140℃, 或从约 105 至约 140℃)时具有相对低的粘度( $< 10^2$  厘泊(cps), 或从约 1 至约 100cps, 或是从约 5 至约 95cps),但在室温下具有非常高的粘度( $> 10^6$  cps)。在喷射温度范围(100-140℃)的低粘度提供了高的制剂宽容度(formulation latitude)。在室温下的高粘度赋予了牢固性。这些特性使得所述材料成为无定形组分的良好备选物。

[0038] 实施方案的油墨还可以包括常规添加剂以利用所述常规添加剂的已知功能。所述添加剂可以包括,例如,至少一种抗氧化剂、消泡剂、增滑剂(slip agent)和流平剂(leveling agent)、澄清剂、粘度调节剂、粘合剂、增塑剂等等。

[0039] 所述油墨可以任选地含有抗氧化剂以保护图像不受氧化,并还可以保护油墨组份当作为加热的熔体在油墨储存器中存在时不受氧化。合适抗氧化剂的实例包括(1) N, N' -六亚甲基二(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)(IRGANOX 1098, 可购自 BASF); (2) 2,2-二(4-(2-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰氧基))乙氧基苯基)丙烷

(TOPANOL-205,可购自 Vertellus);(3)三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯(AldrichD12,840-6)、(4)2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苄基)氟代亚膦酸酯(ETHANOX-398,可购自 Albermarle Corporation);(5)四(2,4-二叔丁基苄基)-4,4'-联苄基二亚膦酸酯(Aldrich 46,852-5);(6)四硬脂酸季戊四醇酯(TCI America);(7)三丁基次磷酸铵(Aldrich 42,009-3);(8)2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚(Aldrich 25,106-2);(9)2,4-二叔丁基-6-(4-甲氧基苄基)苯酚(Aldrich 23,008-1);(10)4-溴-2,6-二甲基苯酚(Aldrich 34,951-8);(11)4-溴-3,5-二二甲基苯酚(Aldrich B6,420-2);(12)4-溴-2-硝基苯酚(Aldrich30,987-7);(13)4-(二乙基氨基甲基)-2,5-二甲基苯酚(Aldrich 14,668-4);(14)3-二甲基氨基苯酚(Aldrich ID14,400-2);(15)2-氨基-4-叔戊基苯酚(Aldrich 41,258-9);(16)2,6-二(羟基甲基)-对甲酚(Aldrich 22,752-8);(17)2,2'-亚甲基二苯酚(Aldrich B4,680-8);(18)5-(二乙基氨基)-2-亚硝基苯酚(Aldrich 26,951-4);(19)2,6-二氯-4-氟代苯酚(Aldrich 28,435-1);(20)2,6-二溴氟代苯酚(Aldrich 26,003-7);(21) $\alpha$ -三氟-邻甲酚-1(Aldrich21,979-7);(22)2-溴-4-氟代苯酚(Aldrich 30,246-5);(23)4-氟代苯酚(Aldrich F1,320-7);(24)4-氯苄基-2-氯-1,1,2-三氟乙基砷(Aldrich13,823-1);(25)3,4-二氟代苄基乙酸(Aldrich 29,043-2);(26)3-氟代苄基乙酸(Aldrich 24,804-5);(27)3,5-二氟代苄基乙酸(Aldrich 29,044-0);(28)2-氟代苄基乙酸(Aldrich 20,894-9);(29)2,5-双(三氟甲基)苯甲酸(Aldrich32,527-9);(30)乙基-2-(4-(4-(三氟甲基)苯氧基)苯氧基)丙酸酯(Aldrich25,074-0);(31)二亚膦酸四(2,4-二叔丁基苄基)-4,4'-联苄基酯(Aldrich46,852-5);(32)4-叔戊基苯酚(Aldrich 15,384-2);(33)3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯乙醇(Aldrich 43,071-4);NAUGARD 76、NAUGARD 445、NAUGARD 512和NAUGARD 524(由 Chemtura Corporation 制造),等等,以及其混合物。所述抗氧化剂,当存在时,可以以任何所需的或有效的量存在于油墨中,例如约0.25%至约10重量%的油墨、或者约1%至约5重量%的油墨。

[0040] 在实施方案中,此处所述的相变油墨组合物还包括一种着色剂。任何需要的或有效的着色剂可以用在于相变油墨组合物中,包括染料、颜料、其混合物等等,只要所述着色剂可以溶解或分散在油墨载体中。可以选择任何染料或颜料,只要其能够分散或溶解在油墨载体中并且与其他油墨组分相容。所述相变载体组合物可以与常规的相变油墨着色剂材料结合使用,所述着色剂材料例如比色指数(C. I.)溶剂染料、分散染料、改性酸和直接染料、碱性染料、硫化染料、还原染料等等。合适染料的实例包括 Neozapon Red 492(BASF);Orasol Red G(Pylam Products);直接亮桃红 B(Oriental Giant Dyes);直接红(Direct Red)3BL(Classic Dyestuffs);Supranol 亮红 3BW(Bayer AG);柠檬黄 6G(United Chemie);耐晒黄 3G(Shaanxi);Aizen Spilon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical);Bemachrome Yellow GD Sub(Classic Dyestuffs);Cartasol Brilliant Yellow4GF(Clariant);汽巴弄黄(Cibanone Yellow)2G(Classic Dyestuffs);Orasol Black RLI(BASF);Orasol Black CN(Pylam Products);沙芬妮黑(Savinyl Black)RLSN(Clariant);吡唑黑 BG(Clariant);Morfast Black101(Rohm&Haas);重氮盐黑 RN(ICI);热塑性蓝(Thermoplast Blue)670(BASF);Orasol Blue GN(Pylam Products);沙芬妮蓝(Savinyl Blue)GLS(Clariant);Luxol Fast Blue MBSN(Pylam Products);塞

夫隆蓝 (Sevron Blue)5GMF(Classic Dyestuffs) ;Basacid Blue 750(BASF) ;Keyplast Blue(Keystone Aniline Corporation) ;Neozapon Black X51(BASF) ; 经典溶剂黑 7(Classic Dyestuffs) ;苏丹蓝 670(C. I. 61554) (BASF) ;苏丹黄 146(C. I. 12700) (BASF) ;苏丹红 462(C. I. 26050) (BASF) ;C. I. 分散黄 238 ;Neptune Red Base NB543(BASF,C. I. 溶剂红 49) ;Neopen Blue FF-4012(BASF) ;Lampronol Black BR(C. I. 溶剂黑 35) (ICI) ;Morton Morplas Magenta 36(C. I. 溶剂红 172) ;金属酞菁着色剂 (例如公开于美国专利 No. 6, 221, 137 中的那些, 其全部公开内容通过引证方式纳入本说明书) 等等。也可以使用聚合染料, 例如公开于如美国专利 No. 5, 621, 022 和美国专利 No. 5, 231, 135 之中的那些, 它们各篇的全部公开内容通过引证方式纳入本说明书; 并且其可以从例如 Milliken&Company 作为 Milliken Ink Yellow 869、Milliken Ink Blue 92、Milliken Ink Red 357、Milliken Ink Yellow 1800、Milliken Ink Black 8915-67、uncut Reactint Orange X-38、uncut Reactint Blue X-17、溶剂黄 162、酸红 52、溶剂蓝 44、以及 uncut Reactint Violet X-80 购得。

[0041] 颜料也是用于相变油墨的合适着色剂。合适颜料的实例包括 PALIOGEN Violet 5100(BASF) ;PALIOGEN Violet 5890(BASF) ;HELIOGEN Green L8730(BASF) ;立索猩红 D3700(BASF) ;SUNFAST Blue 15:4(Sun Chemical) ;Hostaperm Blue B2G-D(Clariant) ;Hostaperm Blue B4G(Clariant) ;永久红 P-F7RK ;Hostaperm Violet BL(Clariant) ;立索猩红 4440(BASF) ;Bon Red C(Dominion Color Company) ;ORACET Pink RF(BASF) ;PALIOGEN Red 3871 K(BASF) ;SUNFAST Blue 15:3(Sun Chemical) ;PALIOGEN Red 3340(BASF) ;SUNFAST 吡啶紫 23(Sun Chemical) ;立索坚牢猩红 L4300(BASF) ;SUNBRITE Yellow 17(Sun Chemical) ;HELIOGEN Blue L6900、L7020(BASF) ;SUNBRITE Yellow 74(Sun Chemical) ;SPECTRA PAC C Orange 16(Sun Chemical) ;HELIOGEN Blue K6902 7、K6910(BASF) ;SUNFAST Magenta 122(Sun Chemical) ;HELIOGEN Blue D6840、D7080(BASF) ;苏丹蓝 OS(BASF) ;NEOPEN Blue FF4012(BASF) ;PV Fast BlueB2G01(Clariant) ;IRGALITE Blue GLO(BASF) ;PALIOGEN Blue6470(BASF) ;苏丹橙 G(Aldrich)、苏丹橙 220(BASF) ;PALIOGEN Orange3040(BASF) ;PALIOGEN Yellow 152、1560(BASF) ;立索坚牢黄 0991K(BASF) ;PALIOTOL Yellow 1840(BASF) ;NOVOPERM Yellow FGL(Clariant) ;Ink Jet Yellow 4G VP2532(Clariant) ;色定黄 (Toner Yellow) HG(Clariant) ;Lumogen Yellow D0790(BASF) ;Suco-Yellow L1250(BASF) ;Suco-Yellow D1355(BASF) ;Suco Fast Yellow D1355、D1351(BASF) ;HOSTAPERM Pink E 02(Clariant) ;汉撒亮黄 (Hansa Brilliant Yellow)5GX03(Clariant) ;永固黄 (Permanent Yellow)GRL 02(Clariant) ;永固宝石红 L6B 05(Clariant) ;法哪桃红 (FANAL Pink)D4830(BASF) ;CINQUASIA Magenta(DU PONT) ;PALIOGEN Black L0084(BASF) ;颜料黑 K801(BASF) ;以及炭黑例如 REGAL 330™(Cabot)、Nipex 150(Evonik) 炭黑 5250 以及炭黑 5750(Columbia Chemical) 等等, 以及其混合物。

[0042] 油墨基料中的颜料分散体可以通过增效剂 (synergist) 和分散剂稳定。通常, 合适的颜料可以为有机材料或无机材料。基于磁性材料的颜料也是适合的, 例如, 用于制造牢固的磁性油墨文字识别 (Magnetic Ink Character Recognition, MICR) 油墨。磁性颜料包括磁性纳米颗粒, 例如, 铁磁性纳米颗粒。

[0043] 同样适合的还有公开于美国专利第 6,472,523 号、美国专利第 6,726,755 号、美国专利第 6,476,219 号、美国专利第 6,576,747 号、美国专利第 6,713,614 号、美国专利第 6,663,703 号、美国专利第 6,755,902 号、美国专利第 6,590,082 号、美国专利第 6,696,552 号、美国专利第 6,576,748 号、美国专利第 6,646,111 号、美国专利第 6,673,139 号、美国专利第 6,958,406 号、美国专利第 6,821,327 号、美国专利第 7,053,227 号、美国专利第 7,381,831 号以及美国专利第 7,427,323 号中的着色剂,各篇专利的全部内容通过引证的方式纳入本说明书。

[0044] 在实施方案中,使用了溶剂染料。一种适于本文用途的溶剂染料的实例可以包括醇溶染料,因为它们与本文所公开的油墨载体相容。合适的醇溶染料的实例包括 Neozapon Red 492(BASF);Orasol Red G(Pylam Products);直接亮桃红 B(Global Colors);Aizen Spilon Red C-BH(Hodogaya Chemical);Kayanol Red 3BL(Nippon Kayaku);醇溶坚牢黄 3G;Aizen Spilon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical);Cartasol Brilliant Yellow 4GF(Clariant);Pergasol Yellow 5RA EX(Classic Dyestuffs);Orasol Black RLI(BASF);Orasol Blue GN(Pylam Products);沙芬妮黑(Savinyl Black)RLS(Clariant);Morfast Black101(Rohm and Haas);热塑性蓝(Thermoplast Blue)670(BASF);沙芬妮蓝(Savinyl Blue)GLS(Sandoz);Luxol Fast Blue MBSN(Pylam);塞夫隆蓝(Sevron Blue)5GMF(Classic Dyestuffs);Basacid Blue 750(BASF);Keyplast Blue(Keystone Aniline Corporation);Neozapon Black X51(C. I. 溶剂黑, C. I. 12195)(BASF);苏丹蓝 670(C. I. 61554)(BASF);苏丹黄 146(C. I. 12700)(BASF);苏丹红 462(C. I. 260501)(BASF),其混合物等等。

[0045] 所述着色剂可以任何需要的或有效的量存在于相变油墨中以获得所需颜色或色调,例如,油墨的至少约 0.1 重量%到油墨的约 50 重量%、油墨的至少约 0.2 重量%到油墨的约 20 重量%、油墨的至少约 0.5 重量%到油墨的约 10 重量%。

[0046] 在实施方案中,相变油墨中的油墨载体可以具有的熔点为约 65°C 至约 150°C,例如从约 70°C 至约 140°C、从约 75°C 至约 135°C、从约 80°C 至约 130°C、或从约 85°C 至约 125°C,由例如差示扫描量热法以 10°C/min 的速率测定。此外,这些油墨在温度约为 140°C 时具有的喷射粘度为约 1 至约 13cps,例如从约 2 至约 13cps,或是从约 4 至约 12cps。

[0047] 所述油墨组合物可以用任何所需的或合适的方法制备。例如,油墨载体的各个组分可以混合在一起,之后将此混合物加热至至少为其熔点,例如约 60°C 至约 150°C、80°C 至约 145°C 和 85°C 至约 140°C。所述着色剂可以在油墨成分加热之前加入,或是在油墨成分加热之后加入。当颜料是所选的着色剂时,可将熔融混合物在超微磨碎机或球磨机或其他的高能量混合设备中进行研磨以实现颜料在油墨载体中的分散。然后将加热的混合物搅拌约 5 秒至约 30 分钟或更长时间,以得到一种基本均匀、均一的熔体,之后将油墨冷却至环境温度(通常为约 20°C 至约 25°C)。所述油墨在环境温度下为固体。在一个具体实施方案中,在制备过程中,将油墨以其熔融状态倾倒入模具中然后使之冷却并固化以形成油墨棒(ink stick)。合适的油墨制备技术公开于美国专利第 7,186,762 号,其全部公开内容通过引证方式纳入本说明书。

[0048] 所述油墨可以用于直接印刷喷墨方法的设备中以及间接(胶印)印刷喷墨应用中。本文公开的另一个实施方案涉及这样一种方法,其包括:将本文公开的一种油墨装入喷

墨印刷设备中,将该油墨熔化,以及使熔融油墨的液滴以成像图案的形式喷射到记录基底上。直接印刷方法也公开于例如美国专利第 5, 195, 430 号,其全部公开内容通过引证方式纳入本说明书。本文公开的另一个实施方案涉及这样一种方法,其包括:将本文公开的一种油墨装入喷墨印刷设备中,将该油墨熔化,使熔融油墨的液滴以成像图案的形式喷射到中间转印部件上,以及将油墨以成像图案的形式从中间转印部件转印到最终记录基底上。在一个具体实施方案中,将所述中间转印部件加热到高于最终记录纸张(sheet)且低于在印刷设备中熔融油墨的温度。在另一个具体实施方案中,将中间转印部件和最终记录纸张均加热;在此实施方案中,将中间转印部件和最终记录纸张均加热到低于在印刷设备中熔融油墨的温度;在此实施方案中,中间转印部件和最终记录纸张的相对温度可以为(1)将中间转印部件加热到高于最终记录基底且低于在印刷设备中熔融油墨的温度;(2)将最终记录基底加热到高于中间转印部件且低于在印刷设备中熔融油墨的温度;或者(3)将中间转印部件和最终记录纸张加热到大致相同的温度。胶印或间接印刷的方法也公开于,例如,美国专利第 5, 389, 958 号,其全部公开内容通过引证方式纳入本说明书。在一个具体实施方案中,印刷设备使用这样一种压电印刷方法,其中通过压电振动元件的振荡使得油墨的液滴以成像图案的形式喷射。本文中公开的油墨也可以用在其他热熔印刷方法中,例如热熔声动(acoustic)喷墨印刷、热熔热喷墨印刷、热熔连续流或偏转喷墨印刷等等。本文中公开的相变油墨也可以用于热熔喷墨印刷方法之外的印刷方法中。

[0049] 任何合适的基底或记录纸张都可以使用,包括普通纸(plain paper)例如 XEROX 4200 纸、XEROX 图像系列纸、Courtland 4024 DP 纸;划线的笔记本纸、证券纸;二氧化硅涂布纸,例如 Sharp Company 二氧化硅涂布纸、JuJo 纸、HAMMERMILL LASERPRINT 纸等等;光泽涂布纸,例如 XEROX Digital Color Elite Gloss、Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS;特种纸,例如 Xerox DURAPAPER 等等;透明材料、织物、纺织品、塑料、聚合物薄膜、无机记录介质(例如金属和木材)等等;透明材料、织物、纺织品、塑料、聚合物薄膜、无机基底(例如金属和木材)等等。

[0050] 在一种本发明的优选实施方案中,相变油墨中的无定形组分在温度为约 140°C 时的粘度为约 1 至约 100cps。在另一种本发明的优选实施方案中,相变油墨中的无定形组分在室温时的粘度高于约  $10^6$  cps。在还有一种本发明的优选实施方案中,相变油墨在温度为约 140°C 时的粘度为约 2 至约 15cps。在一种本发明的优选实施方案中,相变油墨中的无定形组分是通过与至少一种醇进行酯化反应而合成的。

[0051] 本文中所述的油墨在下列实施例中进一步阐述。所有的份数和百分比都以重量计,除非另有说明。

[0052] 应理解的是,上文公开的多种和其他的特征和功能或其替代方案,可以有利地结合为许多其他不同的体系或应用。并且,本领域技术人员可以随后作出多种目前无法预见或是无法预期的替代、改良、变化或改进,它们也意欲为所附权利要求所涵盖。

[0053] 虽然上述描述涉及具体实施方案,但应理解的是在不背离其精神的情况下可以作出多种改变。所附权利要求意在涵盖落入本发明实施方案的实际范围和精神的这些改变。

[0054] 因此,本文所公开的实施方案的所有方面均应被认为示例说明性而非限制性的,实施方案的范围由所附权利要求指明而非前述描述指明。落入权利要求的等同的含义和范围内的所有改变都意欲包括于其中。

## [0055] 实施例

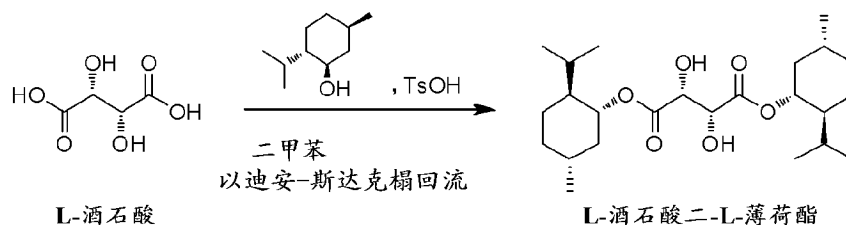
[0056] 下文中阐述的实施例示例说明了可以用于实施本发明实施方案的不同的组合物和条件。所有比例都以重量计,除非另有指明。然而,很清楚地,根据上文的公开内容并如下文所指出的,本发明实施方案可以用多种类型的组合物实现,并且可以具有多种不同的用途。

## [0057] 实施例 1

## [0058] 材料的合成

[0059] 在典型地合成例如 L-酒石酸二-L-薄荷酯 (DMT) 时,将 L-酒石酸 (18.0g, 120mmol)、L-薄荷醇 (37.5g, 240mmol) 和二甲苯 (240ml) 添加到一个装有一个迪安-斯达克榻分水器的 500ml 烧瓶中,以得到一种悬浮液。加入一水合对甲苯磺酸 (0.29g, 1.5mmol) 并将此混合物回流 18 小时共沸去除水。将反应混合物冷却至室温并用 10 重量%的 KOH 水溶液洗涤一次、用盐水洗涤两次,然后用  $MgSO_4$  干燥。在过滤并去除溶剂后,将残留物在 120°C 搅拌下真空干燥,得到 34.9g (产率:68%) 的无定形固体。将该样品用  $^1H$  NMR 和酸值分析 (1.23mg KOH/g) 表征。合成路线如下所示:

[0060]



## [0061] 制备固体油墨

[0062] 选择 L-酒石酸二苯乙酯作为相变材料 ( $T_{melt} = 110^\circ C$ ,  $T_{crys} = 83^\circ C$ ,  $140^\circ C$  的  $\eta = 4.7$  cps)。将此材料合成并用作油墨的结晶部分。将 DMT 和结晶组分在 120°C 熔融状态下搅拌,然后冷却制得油墨样品。该油墨样品的结晶/无定形比例为 70/30,以重量百分比计。此两种材料以所述混合比良好地混溶。

[0063] 如图 3 所示,所制备油墨的 DSC 数据示出有利的急剧相转变。此数据表示 DMT 无定形并不妨碍结晶组分的结晶。图 4 示出了所制备油墨样品的流变学数据。所述油墨在约 85°C 时展现出相转变至  $> 10^6$  cps,然而相转变温度可以通过改变结晶/无定形比例而调节。所述粘度在约 130°C 时低于 12 cps。

## [0064] 印刷性能

[0065] 向油墨样品中再加入 3 重量%的在油墨中展现出良好溶解性的青色染料 (Ciba Orasol Blue GN)。然后使用 K 印刷 Proofer (由 RK Print Coat Instrument Ltd., Litlington, Royston, Heris, SG8 00Z, U. K. 制造) 将所述油墨印刷到 Xerox digital Color Elite Gloss, 120gsm (DCEG) 上面。当一个具有与垂直方向成约 15° 角的弯曲尖端的刮擦/圆凿手指状物 (施加 528g 的重量) 以约 13mm/s 的速率划过图像时,没有看到油墨从图像中移除。所述刮擦/圆凿尖端类似于曲率半径约为 12mm 的车床圆头切削钻头。

## [0066] 概述

[0067] 总之,本发明实施方案提供了为用于喷墨印刷而开发的固体油墨制剂,其含有至少一种结晶组分和至少一种无定形组分。所述油墨还可以包括一种着色剂,例如颜料或染

料。所述新的无定形组分是由酒石酸和至少一种醇（例如薄荷醇）通过酯化反应合成的。制得的无定形组分具有提供牢固油墨所需的物理特性。

[0068] 权利要求包括本文中所公开的教导和实施的变化方案、替代方案、修改方案、改进方案、等同方案和实质等同方案，包括那些目前未能预料或预期的，以及例如可以由申请人 / 专利所有人和其他人提出的。除非权利要求中具体述及，权利要求的步骤或组分的任何具体的次序、数字、位置、尺寸、形状、角度、颜色或材料均不应从说明书或任何其他权利要求中暗示或引申。

[0069] 本文中所涉及的所有专利和专利申请的全部内容在此都具体地通过引证方式纳入本说明书。

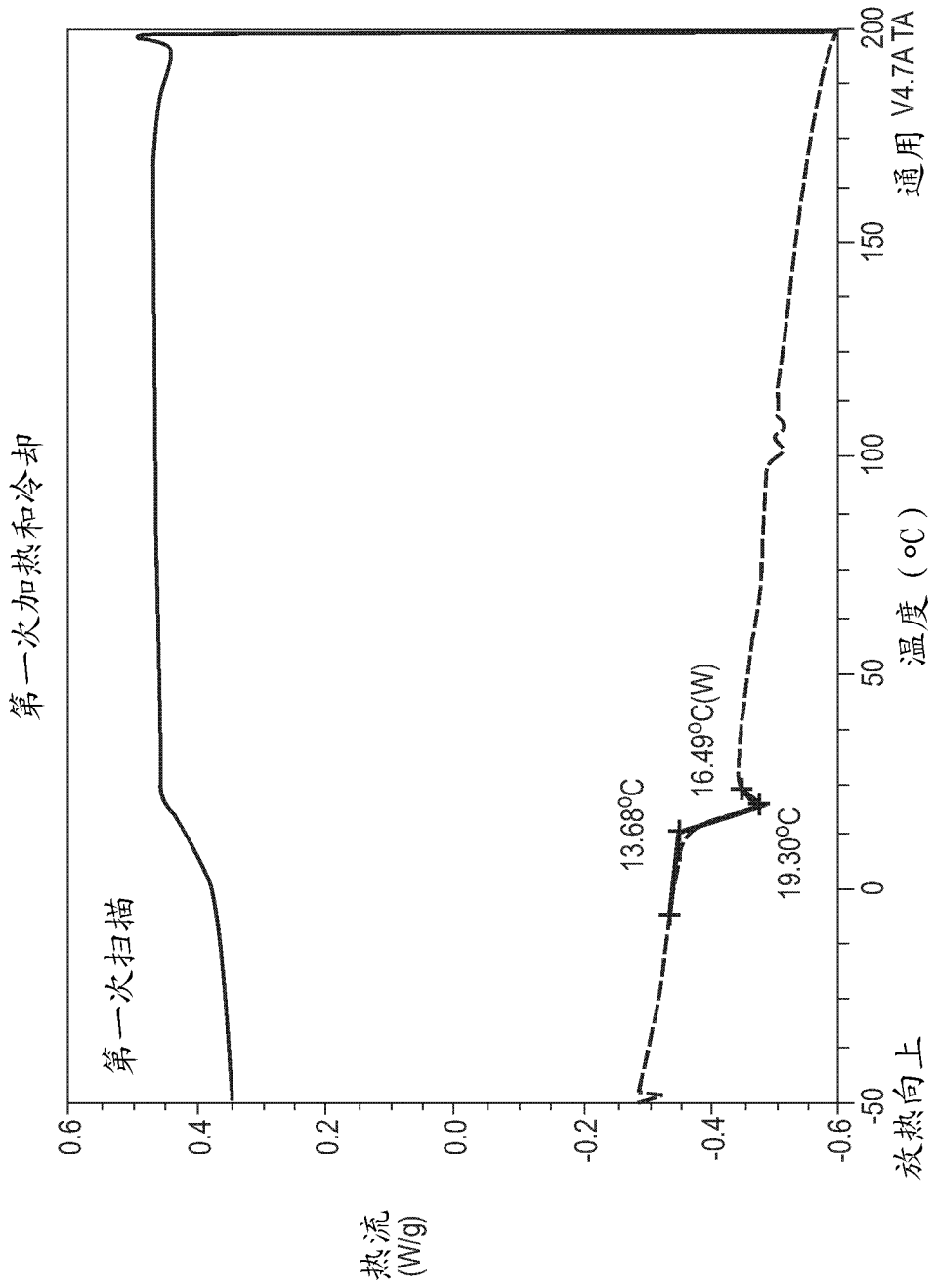


图 1

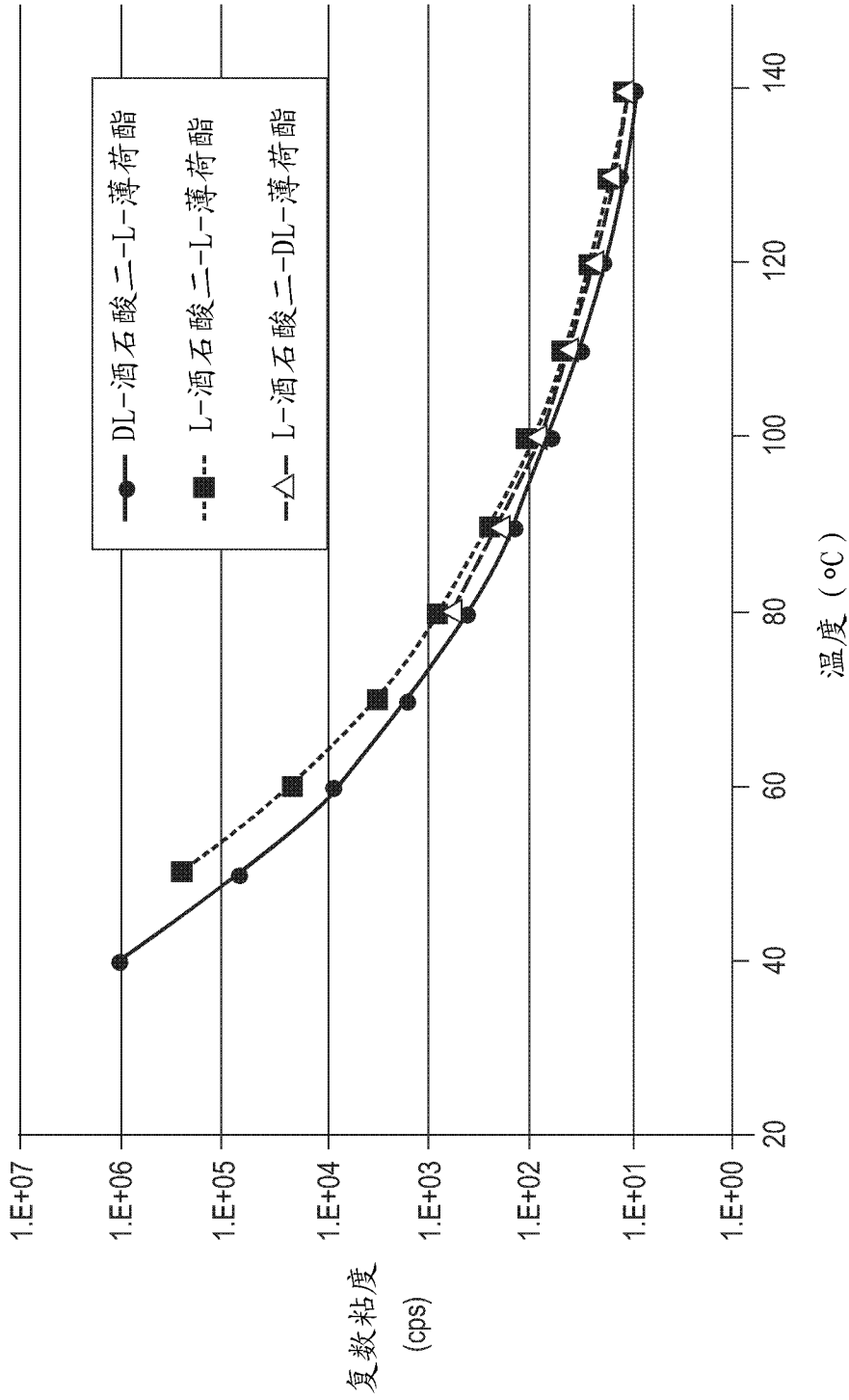


图 2

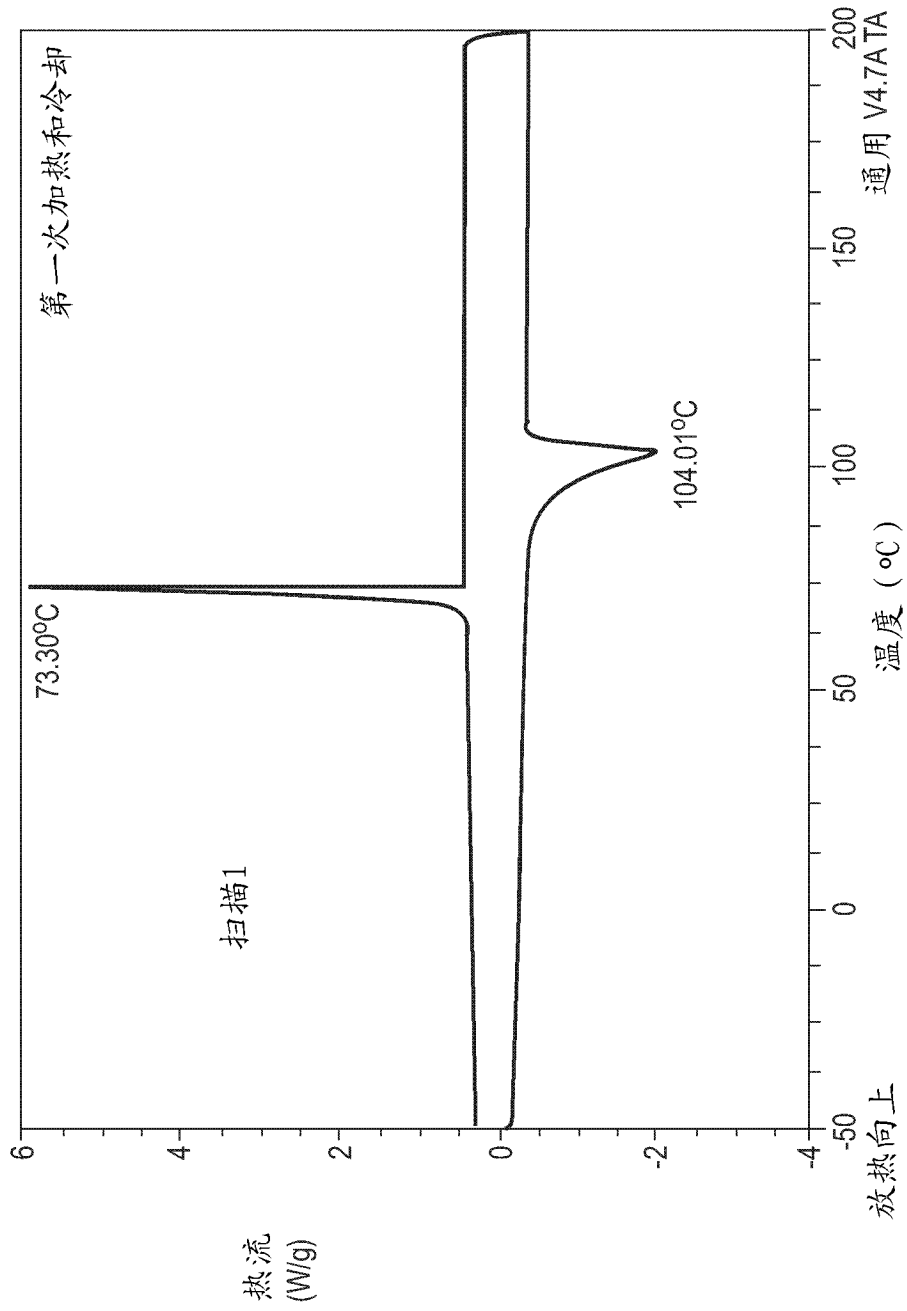


图 3

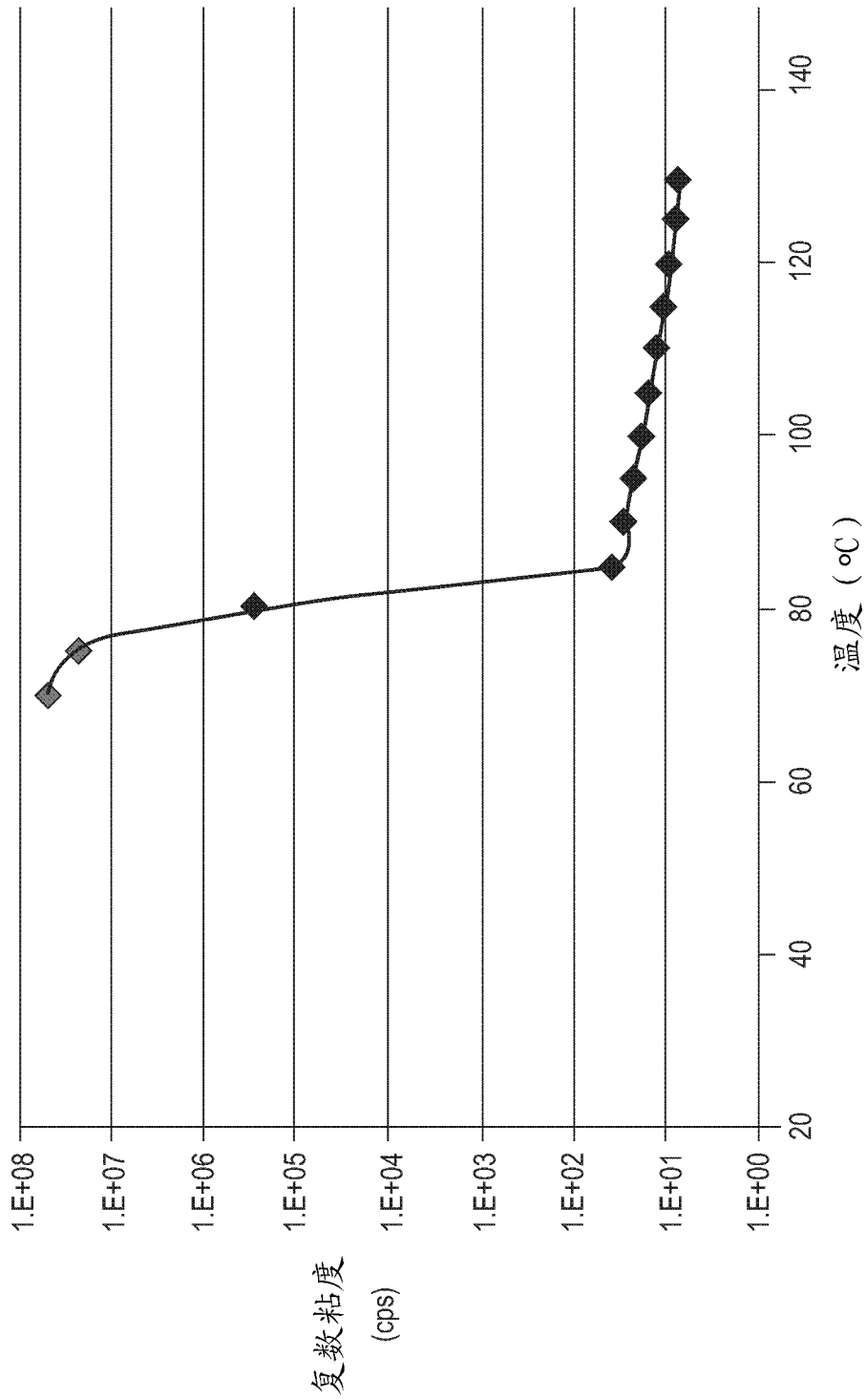


图 4