



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101684216 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 29

(21) 申请号 200910174202. 7

审查员 田媛

(22) 申请日 2009. 09. 23

(30) 优先权数据

12/236029 2008. 09. 23 US

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 A·戈瑞德默 C·M·图里克

C·A·瓦格纳 C·G·艾伦

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

代理人 钟守期 吴晓萍

(51) Int. Cl.

C09D 11/02 (2006. 01)

C09D 11/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1067157 A1, 2001. 01. 10,

US 5597605 A, 1997. 01. 28,

CN 1724597 A, 2006. 01. 25,

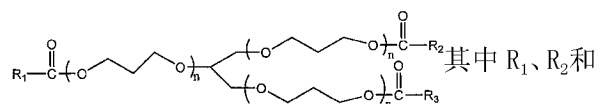
权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

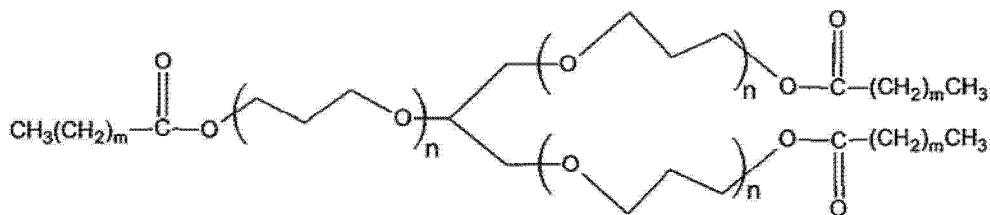
含低粘度官能化蜡的油墨载体, 含该载体的相变油墨, 及制备方法

(57) 摘要

一种含有着色剂和载体的相变油墨, 所述载体包含结构式如下的三酯

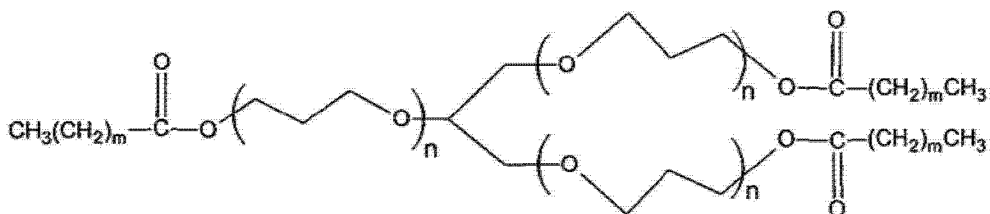


1. 一种油墨载体,包含:
一种以下结构式的三酯



其中 m 是一个平均值为从 15 到 50 的整数, n 是一个平均值为从 5 到 17 的整数。

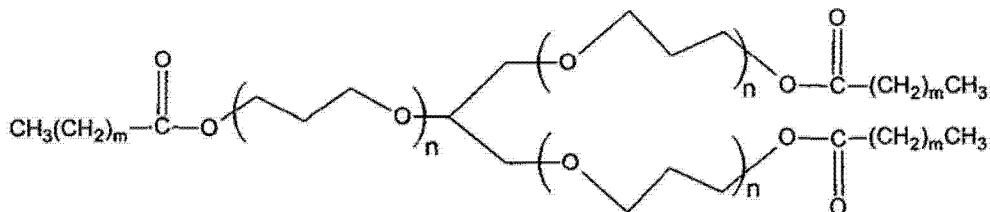
2. 权利要求 1 的油墨载体,其中所述三酯的粘度在 120℃ 的温度时为从 3 到低于 100 厘泊。
3. 权利要求 1 的油墨载体,其中所述三酯的结晶始点为高于 70℃ 到 105℃。
4. 权利要求 1 的油墨载体,其中所述三酯的熔化峰为 60℃,熔点上限低于 120℃。
5. 权利要求 1 的油墨载体,其中所述三酯包括至少一种由可再生资源得到的组分。
6. 一种含有着色剂和油墨载体的相变油墨,其中油墨载体含有以下结构式的三酯,



其中 m 是一个平均值为从 15 到 50 的整数, n 是一个平均值为从 5 到 17 的整数。

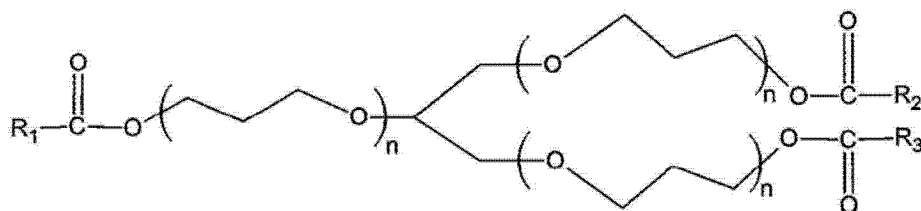
7. 权利要求 6 的相变油墨,其中所述三酯包括至少一种由可再生资源得到的组分。
8. 权利要求 6 的相变油墨,其中所述三酯是以通过植物油酯交换反应的生物柴油生产过程的一种副产物甘油丙氧基化物为原料制备的。
9. 权利要求 6 的相变油墨,其中所述着色剂是一种颜料。
10. 权利要求 6 的相变油墨,其中所述着色剂是一种染料。
11. 一种方法,包括:

向喷墨打印装置中加入一种含有着色剂和油墨载体的相变油墨组合物,所述油墨载体包含一种低粘度的具有以下结构式的三酯



其中 m 是一个平均值为从 15 到 50 的整数, n 是一个平均值为从 5 到 17 的整数,
其中所述三酯由至少一种由可再生资源得到的组分制备;
融化这种低能相变油墨组合物;以及
将融化的墨滴以一种影像图案喷射到基质上。

12. 一种以下结构式的化合物



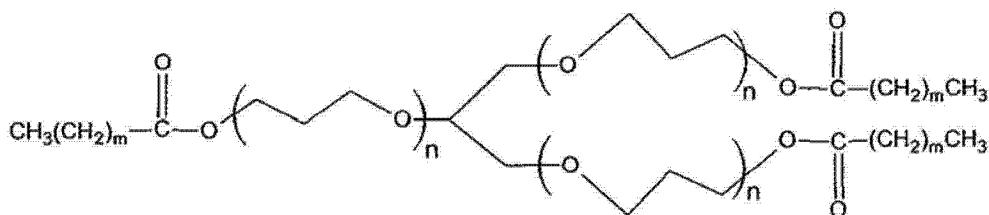
其中 R_1 、 R_2 和 R_3 分别独立地表示 (a) 烷基, 包括直链的和支链的、环状的和非环状的、以及取代的和无取代的烷基, 其中烷基中可以有也可以没有杂原子, (b) 芳基, 包括取代的和无取代的芳基, 其中芳基中可以有也可以没有杂原子, (c) 芳基烷基, 包括取代的和无取代的芳基烷基, 其中芳基烷基的烷基部分可以是直链的或支链的、环状的或非环状的、以及取代的或无取代的, 并且其中芳基烷基的芳基部分或烷基部分都可以有也可以没有杂原子, 或 (d) 烷基芳基, 包括取代的和无取代的烷基芳基, 其中烷基芳基的烷基部分可以是直链的或支链的、环状的或非环状的、以及取代的或无取代的, 并且其中烷基芳基的芳基部分或烷基部分都可以有也可以没有杂原子, 并且其中 n 是整数,

其中 R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个是含有至少 25 个碳原子的烷基; 并且

其中 n 是从 1 到 50 的整数。

13. 权利要求 12 的化合物, 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 彼此相同。

14. 权利要求 12 的化合物, 其中所述三酯具有以下结构式



其中 m 是一个平均值为从 15 到 50 的整数, n 是一个平均值为从 5 到 17 的整数。

15. 权利要求 12 的化合物, 其中所述三酯的粘度在 120°C 的温度时为从 3 到低于 100 厘泊。

16. 权利要求 12 的化合物, 其中所述三酯中对应于甘油丙氧基化物的部分是由可再生资源得到的。

含低粘度官能化蜡的油墨载体，含该载体的相变油墨， 及制备方法

技术领域

[0001] 本发明公开的是低粘度三酯、油墨载体、含有该三酯的相变油墨组合物、及其制备方法。更具体地说，本发明公开的是含有低粘度官能化蜡的油墨载体和相变油墨，其可用于直接和间接打印方法。在实施方案中，所述油墨载体含有一种由可再生资源得到的低粘度三酯。

[0002] 另一个实施方案涉及一种方法，包括(a)将上述的相变油墨组合物加入到一个喷墨打印装置中；(b)融化油墨；(c)使融化的油墨液滴以一种影像图案喷射到记录基质的表面，喷射可直接进行或通过一个中间热转印带或桶进行，液滴在记录基质上迅速固化形成固化墨滴的预定图案。

背景技术

[0003] 通常，相变油墨(有时也称为“热熔油墨”)在室温下呈固态，但在喷墨打印设备升高的工作温度下呈液态。在喷墨工作温度下，油墨液滴从打印设备中喷出，当墨滴直接地或通过中间热转印带或桶接触到记录基质的表面时，它们会迅速固化形成预定图案的固化墨滴。相变油墨也被用于其他打印技术，如凹版打印。

[0004] 用于彩色打印的相变油墨典型地包括一种与相变油墨相容着色剂相混合的相变油墨载体组合物。在一个具体的实施方案中，一系列的彩色相变油墨可通过将油墨载体组合物与相容的减色三原色着色剂混合来制得。减色三原色相变油墨可包含四种成分染料，即，青色、洋红、黄色和黑色，尽管油墨并不局限于这四种颜色。这些减色三原色油墨可使用一种染料或几种染料的混合物来制备。例如，洋红可通过使用 Solvent Red Dye 的混合物获得，或一种复合黑色可通过混合几种染料获得。专利号为 4,889,560、4,889,761 和 5,372,852 的美国专利教导，所用的减色三原色着色剂可包括以下类的染料：比色指数(C.I.)溶剂染料、分散染料、改良的酸性染料和直接染料、以及碱性染料，所述每一篇专利的公开内容全部通过引用纳入本文。

[0005] 着色剂也可包括颜料，例如美国专利 5,221,335 所公开的，该专利的公开内容全部通过引用纳入本文。

[0006] 相变油墨也已在邮政标记、工业标记和贴注标签等方面得到应用。

[0007] 相变油墨对于喷墨打印机而言是合适的，因为它能够在运输、长期存放等过程中在室温保持固态。另外，在很大程度上消除了使用液态喷墨油墨时由于油墨挥发引起的与喷嘴堵塞相关的问题，从而改进了喷墨打印的可靠性。此外，在墨滴直接施用在最终记录基质(如纸张、幻灯片材料等)上的相变喷墨打印机中，墨滴在接触到基质时迅速固化，这就防止了油墨沿着打印介质移动，使打印点的质量得到提高。

[0008] 适合用作相变油墨载体组合物的组合物是公知的。公开这类材料的参考文献的一些典型实例包括美国专利 3,653,932、美国专利 4,390,369、美国专利 4,484,948、美国专利 4,684,956、美国专利 4,851,045、美国专利 4,889,560、美国专利 5,006,170、美国专利

5, 151, 120、美国专利 5, 372, 852、美国专利 5, 496, 879、欧洲专利公开文本 0187352、欧洲专利公开文本 0206286、德国专利公开文本 DE4205636AL、德国专利公开文本 DE4205713AL、PCT 专利申请 W094/04619, 每一篇专利的公开内容全部通过引用纳入本文。适合的载体材料可包括石蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡、酯蜡、脂肪酸和其他蜡质材料, 含脂肪酰胺的材料, 磺酰胺材料, 用不同天然物(例如, 浮油松香和松香酯)制成的树脂材料, 以及许多合成树脂、低聚物、聚合物和共聚物。

[0009] 喷墨设备在本领域内是公知的, 因此文中无需对这类设备作过多描述。如美国专利 6, 547, 380 中所述, 喷墨打印系统通常分为两类: 连续流式和按需喷墨式(drop-on-demand), 所述专利整体通过引用的方式纳入本文。在连续流式喷墨系统中, 油墨在压力下通过至少一个孔或喷嘴以连续流排出。扰动液流, 使其在距孔固定距离处分散成液滴。在分散点, 液滴根据数字信号而带电, 并穿过一个调节每个液滴轨迹的静电场从而使它们要么进入循环沟槽, 要么落在记录介质上的特定位置。在按需喷墨系统中, 液滴根据数字信号从孔直接排出到记录介质上的位置。除非液滴即将其置于记录介质上, 否则其就不会形成或排出。

[0010] 通常有至少三种类型的按需喷墨系统。一类按需喷墨系统是压电式设备, 其带有作为其主要部件的油墨填充槽或通道, 槽或通道的一端有喷嘴, 另一端附近有压电换能器以产生压力脉冲。另一种类型的按需喷墨系统是声学油墨打印。众所周知, 声波束撞击到物体时会对物体产生一个辐射压力。这样, 当声束从下面撞击到一池液体的自由表面(即液/气界面)时, 对池的表面产生的辐射压力会达到一个很高的水平, 从而克服表面张力的限制, 从池中释放出单个的液滴。在给定的输入功率下, 将声束聚焦在池的表面上或池的表面附近会增强其所施加的辐射压力。另外一种类型的按需喷墨系统称为热喷墨或喷泡, 它能产生高速液滴。这种类型的按需喷墨系统的主要部件是一个油墨填充槽, 其在一端具有喷嘴, 在喷嘴附近具有产生热量的电阻。代表数字信息的打印信号会在靠近孔或喷嘴的每一个油墨通道内的电阻层中产生电流脉冲, 使紧邻的油墨载体(通常为水)几乎瞬间蒸发, 形成气泡。随着气泡膨胀, 孔处的油墨作为被推进的液滴而离开。

[0011] 在使用直接打印在基质上或打印在中间转印件上的相变油墨的压电式喷墨设备的一个典型设计——例如美国专利 5, 372, 852 所述, 该专利的全部内容通过引用纳入本文——中, 影像通过在基质(影像接收件或中间转印件)相对于喷墨头转动(增量运动)四到十八次的过程中通过喷射合适的彩色油墨来形成, 也就是说, 在每两次转动之间打印头相对基质有很小的平移。这种方法简化了打印头的设计, 并且小的移动也确保了良好的液滴对准效果。在喷射工作温度下, 油墨液滴从打印设备中喷出, 当油墨液滴直接或通过一个中间热转印带或桶接触到记录基质的表面时, 就会迅速凝固形成预定图案的固化墨滴。

[0012] 热喷墨方法是众所周知的, 被描述于例如美国专利 4, 601, 777、4, 251, 824、4, 410, 899、4, 412, 224 和 4, 532, 530, 每一篇专利的公开内容整体通过引用的方式纳入本文。

[0013] 喷墨打印过程可以使用在室温呈固态, 升温后呈液态的油墨。这种油墨可称为热熔油墨或相变油墨。例如, 美国专利 4, 490, 731 公开了一种用于分配固体油墨以在基质如纸张上打印的装置, 该专利通过引用的方式整体纳入本文。在采用热熔油墨的热喷墨打印方法中, 固体油墨被打印装置中的加热器熔化, 然后以与传统热喷墨打印相似的方式以液

体形式使用(即喷射)。熔化的油墨一旦接触到打印基质就迅速凝固,使得着色剂大部分保留在基质的表面,而不会通过毛细现象被带进基质(例如纸张)内部,因此,可以得到比普通液体油墨更高的打印密度。因而喷墨打印中相变油墨的优点包括消除了在处理过程中油墨溢出的潜在可能;打印密度和打印质量的范围更广泛;纸张折皱或扭曲减到最小;允许有不确定的不打印时断而不具有喷嘴堵塞的危险,甚至无需盖住喷嘴。

[0014] 此处的相变油墨的例子为含有在约 23℃到约 27℃的温度(例如室温)呈固态的油墨载体的油墨,具体来说,它们在低于 60℃的温度下呈固态。然而,在加热时油墨会发生相变,而且在喷墨温度下呈熔融态。因而,在适于喷墨打印的升高的温度下,例如从约 60℃到约 150℃,油墨的粘度为约 1 到约 20 厘泊(cp),例如从约 5 到约 15 厘泊或从约 8 到约 12 厘泊。

[0015] 在实施方案中,本发明的油墨可以是低能油墨。低能油墨在低于约 40℃的温度下呈固态,并且在从约 60℃到约 100℃的喷墨温度下,如从约 80℃到约 100℃,例如从约 90℃到约 120℃的喷墨温度下,粘度为从约 1 到约 20 厘泊,如从约 5 到约 15 厘泊,例如从约 8 到约 12cp。

[0016] Trevor J. Snyder 等的公开号 20070120927、序列号 11/290,265、公开日为 2007 年 5 月 31 日的题为“Phase Change Inks (相变油墨)”的美国专利描述了一种包含一种油墨载体和一种着色剂的相变油墨组合物,所述油墨适于用在间接打印方法中,其中油墨从打印头喷射至一个热的中间转印件上,接着从该中间转印件转印至最终记录基质,其中:(a) 油墨维持在约 125℃或以下的温度时,可从打印头喷射至中间转印件;(b) 在约 100℃或以下的备用温度时,油墨可从打印机喷出但不能排尽;和(c) 油墨具有至少约 56℃的粘附失效温度,该专利的公开内容整体通过引用的方式纳入本文。

[0017] Bo Wu 等的题为“Phase Change Inks (相变油墨)”的美国专利 7,381,254 描述了一种包括(a)一种着色剂和(b)一种相变油墨载体的相变油墨,所述载体包括(i)一种支链的三酰胺和(ii)一种平均峰值分子量为约 350 到约 730 且多分散度为约 1.0001 到约 1.500 的聚乙烯蜡,该专利通过引用的方式整体纳入本文。

[0018] 依然需要改进的相变油墨,具体地说,需要适于生产、打印处理和包装的具有改进的打印质量特性、因而也更牢固的相变油墨。依然需要具有改进的耐磨性和改进的纸粘附性的相变油墨。还需要在提高固体油墨性能的同时降低其成本。

[0019] C. Geoffrey Allen 等的序列号 11/553,294、公开日期 2008 年 5 月 1 日、公开号为 20080098927 的名为“Pigmented Phase Change Inks (含颜料的相变油墨)”的美国专利在实施方案中描述了含有一种油墨载体、颜料颗粒和一种稳定颜料颗粒的分散剂的油墨,所述分散剂例如通过包含将分散剂连接至颜料颗粒的第一官能团和与油墨载体相容的第二官能团来稳定颜料颗粒,该专利通过引用的方式整体纳入本文。

[0020] Jeffrey H. Banning 等的名为“Colorless Compounds, Solid Inks, and Printing Methods (无色化合物、固体油墨及打印方法)”的美国专利 6,309,453 描述了用甘油丙氧基化物合成聚氨酯,并公开了具有一个中心核和至少两个从中心核延伸出的臂的无色化合物,该专利通过引用的方式整体纳入本文。所述核可包括一个或多个原子。至少两个臂的结构式如其中所述。其他方面,美国专利 6,309,453 涉及加入上述无色化合物作增韧剂的相变油墨,和使用这种相变油墨的打印方法。美国专利 6,309,453 还公开了一种含有一种

着色剂和一种如其中所述的结构式的无色化合物的固体油墨。

[0021] 授予 Bernard Charles Sekula 等的名为“Freezable Low-Calorie spoonable Dressing and Method for Their Production (可冷冻的低卡路里可舀调味品及其制备方法)”的美国专利 6,039,998 描述了由 C_{10} - C_{24} 脂肪酸制备的酯及其在制作可舀调味品中的应用,该专利通过引用的方式整体纳入本文。美国专利 6,039,998 在实施方案中公开了一种低卡路里的表现出冻融稳定性的可舀调味品。该调味品通过将调和色拉油的部分或全部用每个甘油单元含有约 3 个到约 16 个氧基亚丙基单元的脂肪酸酯化的丙氧基化甘油成分替代而制得。

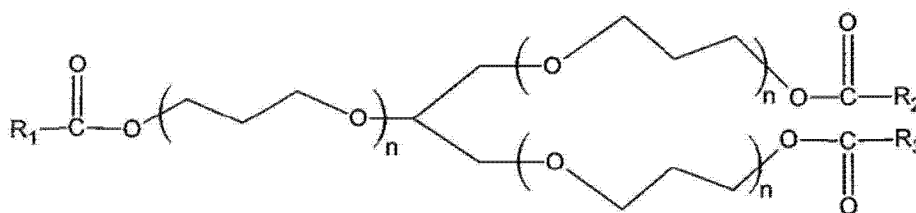
[0022] 发明人为 Michael R. Coatesville, Proprietor, ARCO Chemical Technology, L. P. 的名为“Direct Esterification of Propoxylated Glycerin (丙氧基化甘油的直接酯化)”的欧洲专利 EP0759422B1 描述了一种制备用于食品工业的 C_{10} 到 C_{23} 的酯的方法,该专利通过引用的方式整体纳入本文。EP0759422 在其实施方案中公开了一种制备脂肪酸酯化的丙氧基化甘油的方法,包括:(a) 向反应区引入丙氧基化甘油和过量一摩尔的脂肪酸以形成反应混合物;(b) 在起始温度为从 20°C 到 80°C 和起始压力为从 89.6 到 1103Kpa (13 到 16psia) 条件下开始反应,同时以增量的方式降低压力至最终 27.6KPA (4psia) 或以下,并以增量的方式升高反应混合物的温度至最终不超过 275°C ,与此同时,搅拌反应混合物,并将丙氧基化甘油和脂肪酸的酯化反应产生的水从反应区以塔顶物流除去,其中调节压力和温度以避免从反应区中蒸馏除去除水以外的反应混合物组分,反应进行一段时间以有效实现丙氧基化甘油的至少 90% 酯化。

[0023] 上述的每一个合适的组成部分或方法步骤可选用于本发明的实施方案中。

发明内容

[0024] 本发明实施方案中公开了一种以下分子式的化合物

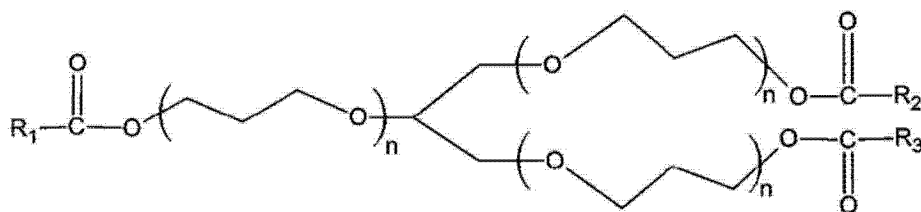
[0025]



[0026] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 分别独立地表示(a)烷基,包括直链的和支链的、环状的和非环状的、以及取代的和无取代的烷基,其中烷基中可以有也可以没有杂原子,(b)芳基,包括取代的和无取代的芳基,其中芳基中可以有也可以没有杂原子,(c)芳基烷基,包括取代的和无取代的芳基烷基,其中芳基烷基的烷基部分可以是直链的或支链的、环状的或非环状的、以及取代的或无取代的,并且其中芳基烷基的芳基部分或烷基部分都可以有也可以没有杂原子,或(d)烷基芳基,包括取代的和无取代的烷基芳基,其中烷基芳基的烷基部分可以是直链的或支链的、环状的或非环状的、以及取代的或无取代的,并且其中烷基芳基的芳基部分或烷基部分都可以有也可以没有杂原子,其中 n 为整数。

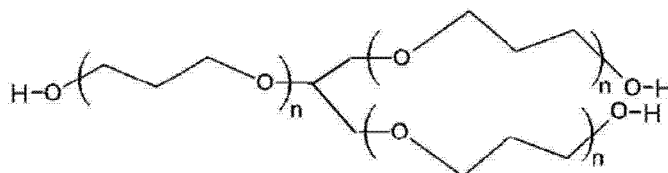
[0027] 本发明实施方案中还公开了一种相变油墨组合物,该组合物包括一种含有包括三酯的低粘度官能化蜡的油墨载体,其中在实施方案中所述三酯具有以下结构式

[0028]

[0029] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 分别独立地表示烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基, 并且 n 是整数。

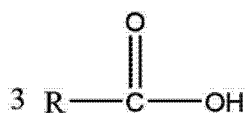
[0030] 还公开了一种制备油墨载体的方法, 包括使式

[0031]



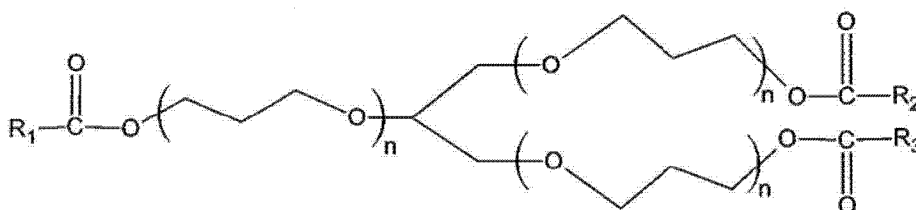
[0032] 的甘油丙氧基化物与式

[0033]



[0034] 的羧酸相结合, 以形成式

[0035]



[0036] 的低粘度三酯, 将这种低粘度三酯与任选的合适的组分例如低粘度酰胺、醇和酯等结合, 以形成油墨载体。

[0037] 还公开了一种形成相变油墨的方法, 包括将一种如本文所述的油墨载体与一种着色剂结合以形成相变油墨。

[0038] 还公开了一种方法, 包括将一种包括着色剂和含如本文所述的低粘度官能化蜡的油墨载体的相变油墨组合物加入喷墨打印装置中; 融化这种低能相变油墨组合物; 和使融化的油墨液滴以一种影像图案喷射到基质上。

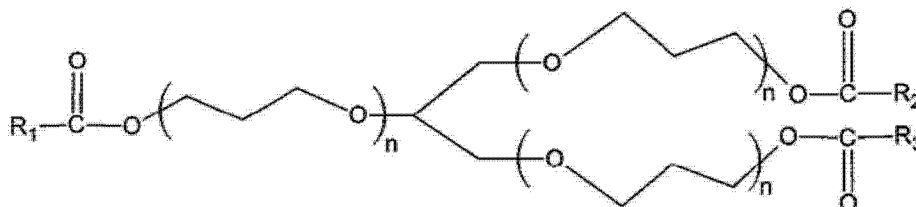
[0039] 在一些实施方案中, 本文所公开的相变油墨可提供以下优势, 其包括但不限于, 提供了一种可用较廉价的颜料着色剂代替较昂贵的染料来配制的相变油墨。这是通过包含可与基于颜料的着色剂相容的组分来实现的。本发明的油墨载体在实施方案中提供了一种具有能与颜料相互作用的官能团的极性更大的油墨载体。在一些实施方案中, 本发明的官能化油墨载体也改善了与纸张的粘附性。通常, 官能化蜡的粘度较高, 不能用作喷墨打印机的主要载体。本发明的相变油墨组合物提供了一种低粘度的官能化蜡, 其可成功应用于喷墨打印机。在实施方案中, 这些材料的低粘度是由于其具有星状结构。还提供了使用可再生资源的相变油墨组合物, 从而提供由可再生资源得到且通过环境友好的方法合成的应用

简便、成本低、精致、以及环境友好的喷墨组分。在实施方案中,低粘度的三酯是用由甘油制得的甘油丙氧基化物制备的,而甘油是生物柴油生产过程中的一种副产品。

具体实施方式

[0040] 本发明涉及如本文所述结构式的三酯,一种包含包括该三酯的低粘度官能化蜡的油墨载体,其中,在实施方案中,所述三酯具有以下结构式

[0041]



[0042] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 分别独立地表示烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基,并且 n 为整数,在实施方案中, n 是一个从 1 到 50 或从 4 到 20 的整数。本文的相变油墨可包含上述的油墨载体和着色剂。着色剂可包括任意合适的着色剂,包括颜料着色剂和染料基的着色剂。

[0043] 在实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 分别独立地表示(i) 烷基(包括直链的和支链的、环状的和非环状的、以及取代的和无取代的烷基,其中烷基中可以有也可以没有诸如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的杂原子),在一个实施方案中具有至少约 20 个碳原子,在另一个实施方案中具有至少约 30 个碳原子,在又一个实施方案中具有至少约 50 个碳原子,并且在另一个实施方案中具有不超过约 100 个碳原子,在另一个实施方案中具有不超过约 80 个碳原子,在又一个实施方案中具有不超过约 60 个碳原子,并且在另一个实施方案中具有至少约 25 个碳原子,但碳原子数可以超出这些范围;

[0044] (ii) 芳基(包括取代的和无取代的芳基,其中芳基中可以有也可以没有诸如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的杂原子),在一个实施方案中具有至少约 6 个碳原子,在另一个实施方案中具有至少约 12 个碳原子,并且在另一个实施方案中具有不超过约 18 个碳原子,但碳原子数可以超出这些范围,

[0045] (iii) 芳基烷基(即,其中 R_1 、 R_2 或 R_3 为具有烷基取代基的芳基)(包括取代的和无取代的芳基烷基,其中芳基烷基的烷基部分可以是直链的或支链的、环状的或非环状的、以及取代的或无取代的,并且其中芳基烷基的芳基部分或烷基部分都可以有也可以没有诸如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的杂原子),在一个实施方案中具有至少约 7 个碳原子,在另一个实施方案中具有至少约 20 个碳原子,并且在另一个实施方案中具有不超过约 100 个碳原子,但碳原子数可以超出这些范围,或

[0046] (iv) 烷基芳基(即,其中 R_1 、 R_2 或 R_3 为具有芳基取代基的烷基)(包括取代的和无取代的烷基芳基,其中烷基芳基的烷基部分可以是直链的或支链的、环状的或非环状的、以及取代的或无取代的,并且其中烷基芳基的芳基部分或烷基部分都可以有也可以没有诸如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的杂原子),在一个实施方案中具有至少约 7 个碳原子,在另一个实施方案中具有至少约 20 个碳原子,在另一个实施方案中具有不超过约 100 个碳原子,但碳原子数可以超出这些范围,

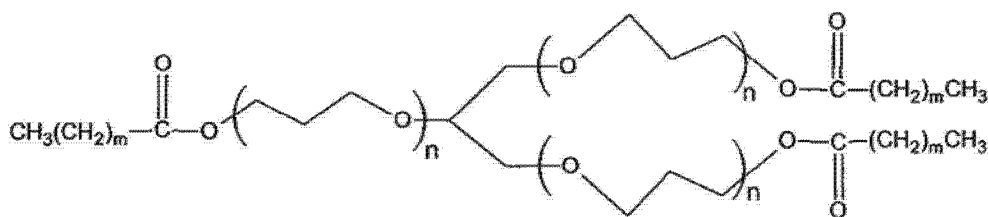
[0047] 其中如果被取代,则取代的烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基的取代基可以是(但

不局限于) 卤素原子、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羰基、硫代羰基、硫酸酯基、磺酸酯基、磺酸基、硫醚基、亚砷基、膦基、膦鎓基、磷酸酯基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰氧基、异氰酸根合基团、氰硫基、异硫氰酸根合基团、羧酸酯基、羧酸基、氨基甲酸酯基、尿素基、以及它们的混合物, 和类似的基团, 其中两个或更多的取代基可结合在一起形成环。

[0048] 在一个实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一个是含有至少约 25 个碳原子的烷基; n 是一个从约 1 到约 50 的整数。

[0049] 在一个具体的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 是相同的。在另一个具体的实施方案中, R_1 、 R_2 和 R_3 是相同的且所述三酯具有以下结构式

[0050]



[0051] 其中 m 为 21, 且 n 的平均值为 5。

[0052] 在另一实施方案中, m 是一个平均值从约 15 到约 50 的整数, 且 n 是一个平均值从约 5 到约 17 的整数。

[0053] 在另一具体的实施方案中, m 为 21 且 n 的平均值为 17。在一个具体的实施方案中, 所述三酯的羧酸部分是山嵛酸。

[0054] 在又一个具体的实施方案中, m 的平均值为 21, 范围是从约 15 到约 30, 且 n 的平均值为 5。

[0055] 在又一个具体的实施方案中, m 的平均值为 21, 范围是从约 15 到约 30, n 的平均值为 17。在一个具体的实施方案中, 所选用三酯的羧酸部分是 **Unicid® 350**, 它是一种 C22 的羧酸, 可从 Baker-Petrolite Corporation 购得。应注意 m 比碳原子总数小 1, 因为在每个链的一端都有一个 CH_3 。

[0056] 在又一个具体的实施方案中, m 的平均值为 27, 范围是从约 20 个碳原子到约 40 个碳原子, 且 n 的平均值为 5。

[0057] 在又一个具体的实施方案中, m 的平均值为 27, 范围是从约 20 个碳原子到约 40 个碳原子, n 的平均值为 17。在一个具体的实施方案中, 选用的羧酸是 **Unicid® 425**, 它是一种 C27 的羧酸, 可从

[0058] Baker-Petrolite Corporation 购得。

[0059] 在还有一个具体的实施方案中, m 的平均值为 36, 范围是从约 34 个碳原子到约 40 个碳原子, n 的平均值为 5。

[0060] 在一个具体的实施方案中, 羧酸是 **Isocarb® 32** (Sasol Germany GmbH), 它是一种碳链带有规定支化的饱和和一级羧酸。

[0061] 在又一个具体的实例中, m 的平均值为 36, 范围是从约 34 个碳原子到约 40 个碳原子, n 的平均值为 17。在一个具体的实施方案中, 选用的羧酸是 **Unicid® 550**, 它是一种 C37 的羧酸, 可从 Baker-Petrolite Corporation 购得。

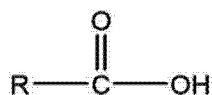
[0062] 在另一个具体的实例中, m 的平均值为 47, 范围是从约 34 到约 50, 且 n 的平均值为 5。

[0063] 在另一个具体的实例中, m 的平均值为 47, 范围是从约 34 到约 50, 且 n 的平均值为 17。在一个具体的实施方案中, 选用的羧酸是 **Unicid® 700**, 它是一种 C48 的羧酸, 可从 Baker-Petrolite Corporation 购得。

[0064] 本文中低粘度三酯可通过任何合乎需要的或合适的方法来制备。

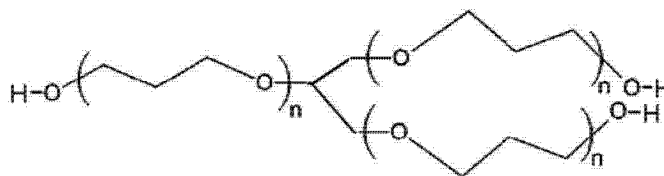
[0065] 在实施方案中, 本文的三酯可通过将约一分子的以下结构式的酸

[0066]



[0067] 其中 R 是如上面 R_1 、 R_2 和 R_3 定义的烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基, 与约一分子的以下结构式的甘油丙氧基化物

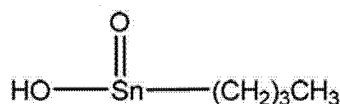
[0068]



[0069] 其中 n 为整数, 在实施方案中 n 是一个从约 1 到约 50 或从约 4 到约 20 的整数,

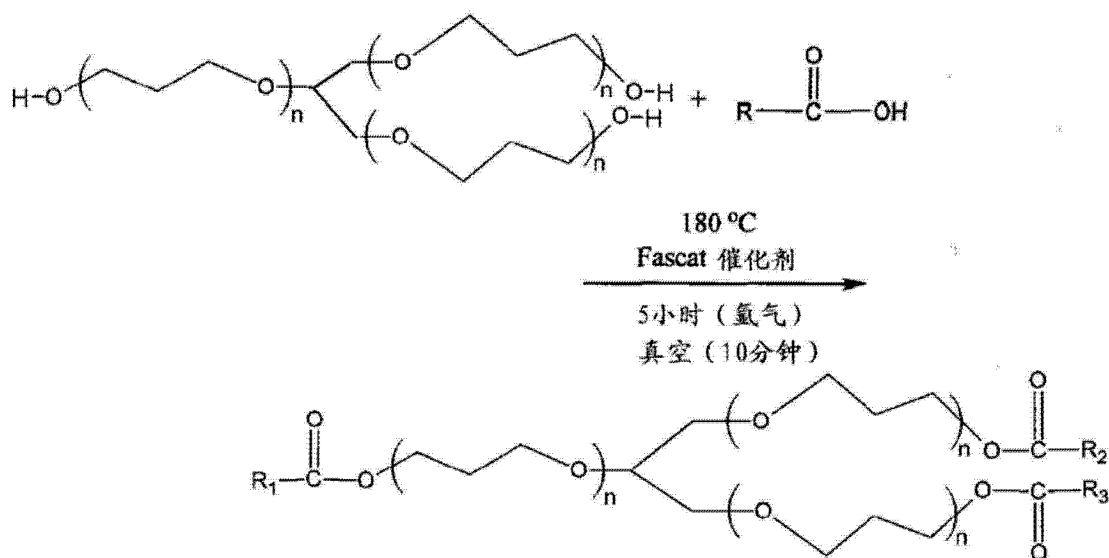
[0070] 在以下结构式的锡催化剂的存在下,

[0071]



[0072] 在纯净条件(即, 不存在溶剂的情况下)及提高的温度进行反应而制得, 同时从反应混合物中除去水, 生成三酯, 如下图所示:

[0073]



[0074] 有利的是, 该反应可在纯净条件下进行, 这使其成为一种环境友好且具有成本效

益的方法。

[0075] 甘油丙氧基化物可以包括,例如,分子量从约 150 到约 2000,或从约 200 到约 1500,或从约 266 到约 1000 的那些。

[0076] 将甘油丙氧基化物和羧酸在惰性气氛下加入到反应器中。在搅拌下将反应混合物加热到例如约 100℃到约 120℃的温度,直到各组分融化,加热例如约 0.25 到约 0.4 小时的时间。然后提高温度再搅拌混合物约 4 到约 10 小时。然后利用真空排水。冷却产物例如至约 25℃得到浅灰色固体。任选地,产品可通过在合适的溶剂中重结晶来纯化。合适的溶剂包括,但不局限于,乙醇、甲苯、甲醇、丙醇或它们的混合物。

[0077] 在实施方案中,所使用的甘油丙氧基化物由可再生资源得到。在实施方案中,甘油丙氧基化物是由生物柴油生产过程中的一种主要副产物甘油制成的。生物柴油是一种由短链烷基(甲基或乙基)酯构成的非石油基柴油燃料。典型的制备生物柴油的方法是通过酯交换反应,包括将植物油、醇和氢氧化钠混合。甘油作为副产物以按重量计约 10% 的量获得。由于甘油是生物柴油生产过程的一种主要副产物,它已成为一种重要的可再生原料。

[0078] 在实施方案中,本文的低粘度官能化三酯的粘度在约 120℃的温度为从约 3 到低于约 100 厘泊,或在约 120℃的温度为从约 3 厘泊到约 50 厘泊,或从约 5 厘泊到约 40 厘泊,或从约 6 到约 30 厘泊,或低于约 100 厘泊。

[0079] 在实施方案中,所述三酯在从约 66℃到约 120℃,或高于约 70℃,或从约 70℃到约 105℃,或不超过约 110℃时开始结晶。

[0080] 在实施方案中,所述三酯的熔点上限(即在这个温度点上,基本所有组分都呈液态)低于约 130℃,或低于约 120℃,或低于约 100℃。在实施方案中,所述三酯的熔化峰(即当熔化完成约一半时)为约 50℃或约 60℃。

[0081] 本文的相变油墨组合物可通过任意合适的或合乎需要的方法来制备,例如,通过将油墨载体与着色剂结合来生成相变油墨;其中油墨载体含有包括本文所述的三酯的低粘度官能化蜡。

[0082] 在所述油墨中低粘度官能化蜡可以任意所需的或有效的量存在,在实施方案中,低粘度官能化蜡构成了油墨组合物的大部分,在一个实施方案中至少为油墨重量的约 30%,在另一个实施方案中至少为油墨重量的约 40%,在又一个实施方案中至少为油墨重量的约 50%,并且在一个实施方案中等于或少于油墨重量的约 80%,在另一个实施方案中等于或少于油墨重量的约 70%,在又一个实施方案中等于或少于油墨重量的约 60%,但所述量可以超出这些范围。

[0083] 任何其它的合适的油墨载体也可以包括在所述油墨载体中。合适的组分可包括石蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡、酯蜡、酰胺、脂肪酸和其他蜡质材料,含脂肪酰胺的材料,磺酰胺材料,用不同天然物(例如,浮油松香和松香酯)制成的树脂材料,以及许多诸如下面将会进一步讨论的合成树脂、低聚物、聚合物和共聚物。

[0084] 合适的酰胺的例子包括,例如,二酰胺、三酰胺、四酰胺、环酰胺等。合适的三酰胺包括,例如,美国专利 6,860,930 中公开的那些,该专利的全部内容通过引用纳入本文。合适的其它酰胺,如包括单酰胺、四酰胺以及它们的混合物的脂肪酰胺,公开于例如专利号为 4,889,560、4,889,761、5,194,638、4,830,671、6,174,937、5,372,852、5,597,856 和 6,174,937 的美国专利,和 GB2238792 的英国专利中,每一篇专利的全部内容通过引用纳入

本文。

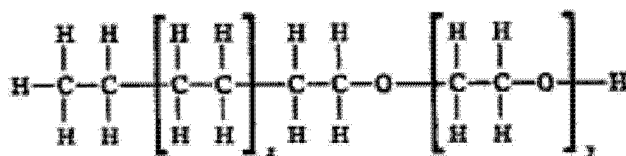
[0085] 可用于固体油墨组合物的其它合适的载体材料包括,例如异氰酸酯衍生的树脂和蜡,如聚氨酯异氰酸酯衍生材料、尿素异氰酸酯衍生材料、聚氨酯 / 尿素异氰酸酯衍生材料、它们的混合物及类似物。异氰酸酯衍生载体材料的其他信息公开于,例如专利号为 5,750,604、5,780,528、5,782,966、5,783,658、5,827,918、5,830,942、5,919,839、6,255,432 和 6,309,453 的美国专利和 GB2294939、GB2305928、GB2305670、和 GB2290793 的英国专利,以及 W094/14902、W097/12003、W097/13816、W096/14364、W097/33943 和 W095/04760 的 PCT 公开文本,每一篇文献的全部内容通过引用纳入本文。

[0086] 合适的油墨载体材料的其他例子包括,例如乙烯 / 丙烯共聚物,如那些可从 Baker Petrolite 购得的。这些共聚物市售的例子包括,例如 Petrolite CP-7 (Mn=650)、Petrolite CP-11 (Mn=1,100)、Petrolite CP-12 (Mn=1,200) 和类似物。这些共聚物可具有,例如,从约 70℃ 到约 150℃,如从约 80℃ 到约 130℃ 或从约 90℃ 到约 120℃ 的熔点,及从约 500 到约 4,000 的分子量范围 (Mn)。

[0087] 另一种类型的油墨载体材料可以是正链烷烃、带支链的链烷烃、和 / 或环烷烃,典型地含有从约 5 到约 100 个碳原子,如从约 20 到约 80,或从约 30 到约 60 个碳原子,通常是通过提炼天然烃如 BE SQUARE185 和 BE SQUARE195 来制备,其分子量 (Mn) 从约 100 到约 5,000,如从约 250 到约 1,000,或从约 500 到约 800,例如可从 Baker Petrolite 购得。

[0088] 也可使用通常通过烯烃聚合制得的高度支化烃,如可从 Baker Petrolite 购得的 VYBAR 材料,包括 VYBARTM 253 (Mn=520)、VYBAR™5013 (Mn=420),以及类似物。另外,油墨载体可以是乙氧基化的醇,如可从 Baker Petrolite 购得的,其通式为

[0089]



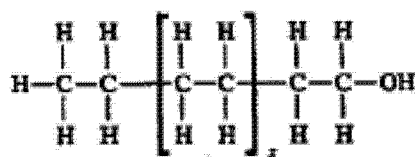
[0090] 其中 x 是从约 1 到约 50 的整数,如从约 5 到约 40,或从约 11 到约 24,且 y 是从约 1 到约 70 的整数,如从约 1 到约 50,或从约 1 到约 40。所述材料的熔点可以从约 60℃ 到约 150℃,如从约 70℃ 到约 120℃,或从约 80℃ 到约 110℃,其分子量 (Mn) 范围为从约 100 到约 5000,如从约 500 到约 3000,或从约 500 到约 2500。市售的实例包括 **UNITHOX®** 420 (Mn=560)、**UNITHOX®** 450 (Mn=900)、**UNITHOX®** 480 (Mn=2,250)、**UNITHOX®** 520 (Mn=700)、**UNITHOX®** 550 (Mn=1,100)、**UNITHOX®** 720 (Mn=875)、**UNITHOX®** 750 (Mn=1,400),以及类似物。

[0091] 作为另一个实例,油墨载体可用脂肪酰胺制备,如单酰胺、四酰胺,以及它们的混合物,或类似物,例如专利号为 6,858,070 的美国专利描述的,该专利的全部内容通过引用纳入本文。合适的单酰胺的熔点至少为约 50℃,例如从约 50℃ 到约 150℃,但熔点可以超出这些范围。合适的单酰胺的具体实例包括,例如,一级单酰胺和二级单酰胺。合适的一级酰胺的一些实例有硬脂酰胺,如可从 Witco Chemical Company 购得的 **KEMAMIDE®** S 和可从 Croda 购得的 **CRODAMIDE®** S;山嵛酰胺 / 花生酰胺,如可从 Witco 购得的 **KEMAMIDE®**

B和可从Croda购得的**CRODAMIDE®** BR;油酰胺,如可从Witco购得的**KEMAMIDE®** U和可从Croda购得的**CRODAMIDE®** OR;工业级油酰胺,如可从Witco购得的**KEMAMIDE®** O、可从Croda购得的**CRODAMIDE®** O和可从Uniqema购得的**UNISLIP®** 1753;和芥子酰胺,如可从Witco购得的**KEMAMIDE®** E和可从Croda购得的**CRODAMIDE®** ER。合适的二级酰胺的一些实例有山嵛基山嵛酰胺,如可从Witco购得的**KEMAMIDE®** EX666;硬脂基硬脂酰胺,如可从Witco购得的**KEMAMIDE®** S-180和**KEMAMIDE®** EX-672;硬脂基芥子酰胺,如可从Witco购得的**KEMAMIDE®** E-180和可从Croda购得的**CRODAMIDE®** 212;芥子基芥子酰胺,如可从Witco购得的**KEMAMIDE®** E-221;油基棕榈酰胺,如可从Witco购得的**KEMAMIDE®** P-181和可从Croda购得的**CRODAMIDE®** 203;和芥子基硬脂酰胺,如可从Witco购得的**KEMAMIDE®** S-221。另外的合适的酰胺材料包括**KEMAMIDE®** W40 (N,N'-亚乙基二硬脂酰胺)、**KEMAMIDE®** P181 (油基棕榈酰胺)、**KEMAMIDE®** W45 (N,N'-亚乙基二硬脂酰胺)和**KEMAMIDE®** W20 (N,N'-亚乙基二油酰胺)。

[0092] 其他任选组分可包括高分子量的直链醇,如那些可从Baker Petrolite购得的,其通式为

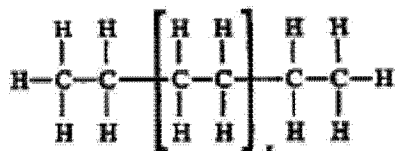
[0093]



[0094] 其中x是一个从约1到约50的整数,如从约5到约35,或从约11到约23,也可用作油墨载体。这些材料的熔点可以从约50℃到约150℃,如从约70℃到约120℃,或从约75℃到约110℃,其分子量(Mn)范围从约100到约5,000,如从约200到约2,500,或从约300到约1,500。市售的例子包括**UNILIN®**材料,如**UNILIN®** 425 (Mn=460)、**UNILIN®** 550 (Mn=550)、**UNILIN®** 700 (Mn=700)和蒸馏醇,在一个实施方案中蒸馏醇在喷射温度下的粘度可以比非蒸馏醇高约5%到约50%。

[0095] 其他例子包括基于烃的蜡,如那些可从Baker Petrolite购得的聚乙烯均聚物,其通式为

[0096]

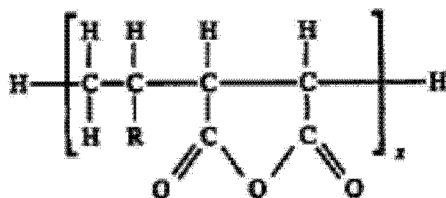


[0097] 其中x是一个从约1到约200的整数,如从约5到约150,或从约12到约105。这些材料的熔点可从约60℃到约150℃,如从约70℃到约140℃,或从约80℃到约130℃,其分子量(Mn)范围从约100到约5,000,如从约200到约4,000,或从约400到约3,000。

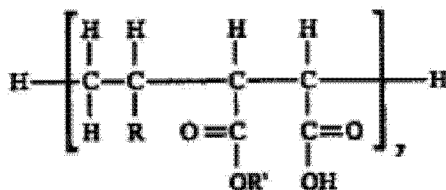
蜡的例子包括 PW400 (Mn 约为 400)、蒸馏的 PW400, 在一个实施方案中, 蒸馏的 PW400 在约 110°C 的温度的粘度比非蒸馏的 **POLYWAX®** 400 高约 10% 到约 100%; POLYWAX500 (Mn 约为 500)、蒸馏的 **POLYWAX®** 500, 在一个实施方案中, 蒸馏的 **POLYWAX®** 500 在约 110°C 的温度的粘度比 非蒸馏的 **POLYWAX®** 500 高约 10% 到约 100%; POLYWAX655 (Mn 约为 655)、蒸馏的 **POLYWAX®** 655, 在一个实施方案中, 蒸馏的 **POLYWAX®** 655 在约 110°C 的温度的粘度比非蒸馏的 **POLYWAX®** 655 低约 10% 到约 50%, 并且在又一个实施方案中, 蒸馏的 **POLYWAX®** 655 在约 110°C 的温度的粘度比非蒸馏的 **POLYWAX®** 655 高约 10% 到约 50%; POLYWAX850 (Mn 约为 850); POLYWAX1000 (Mn 约为 1,000); 以及类似物。

[0098] 其他例子包括通过接枝共聚制备的聚烯烃的改性的顺丁烯二酸酐烃加合物, 如那些可从 Baker Petrolite 购得的, 其通式为

[0099]

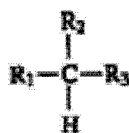


[0100]



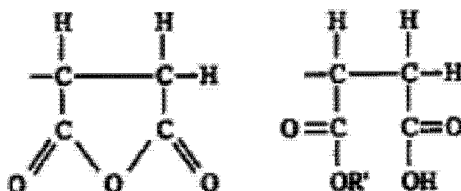
[0101] 其中 R 是含有从约 1 到约 50 个碳原子的烷基, 如从约 5 到约 35, 或从约 6 到约 28 个碳原子, R' 是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基或含有从约 5 到约 500 个碳原子的烷基, 如从约 10 到约 300, 或从约 20 到约 200 个碳原子, x 是一个从约 9 到约 13 的整数, y 是一个从约 1 到约 50 的整数, 如从约 5 到约 25, 或从约 9 到约 13, 其熔点从约 50°C 到约 150°C, 如从约 60°C 到约 120°C, 或从约 70°C 到约 100°C; 和那些可从 Baker Petrolite 购得的, 其通式为

[0102]



[0103] 其中 R₁ 和 R₃ 是烃基, R₂ 是以下通式之一或其混合

[0104]

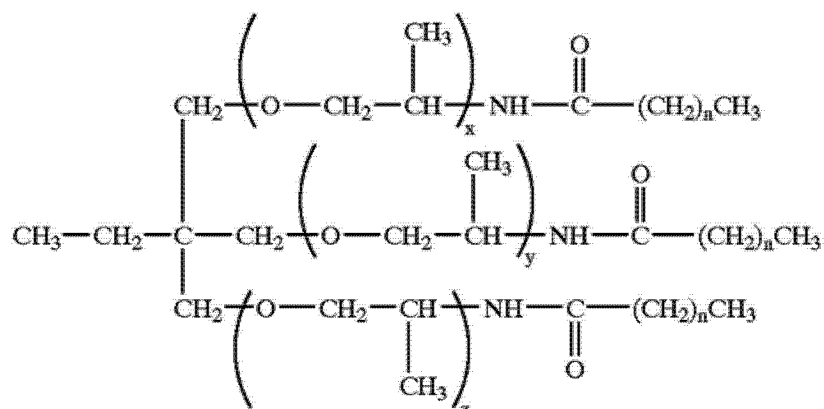


[0105] 其中 R' 是异丙基, 这种材料的熔点从约 70 °C 到约 150 °C, 如从约 80 °C 到约 130 °C, 或从约 90 °C 到约 125 °C, 改性的顺丁烯二酸酐共聚物的例子包括 **CERAMER®** 67 (Mn=655, Mw/Mn=1.1), **CERAMER®** 1608 (Mn=700, Mw/Mn=1.7), 以及类似物。

[0106] 用于相变油墨的合适的油墨载体的其他例子包括松香酯; 聚酰胺; 二聚酸酰胺; 脂肪酸酰胺, 包括 **ARAMID®** C; 环氧树脂, 如可从 Riechold Chemical Company 购得的 **EPOTUF®** 37001; 液体石蜡; 液体微晶蜡; Fischer-Tropsch 蜡; 聚乙烯醇树脂; 多羟基化合物; 纤维素酯; 纤维素醚; 聚乙烯吡啶树脂; 脂肪酸; 脂肪酸酯; 聚磺酰胺, 包括 **KETJENFLEX®** MH 和 **KETJENFLEX®** MS80; 安息香酸酯, 如可从 Velsicol Chemical Company 购得的 **BENZOFLEX®** S552; 邻苯二甲酸酯增塑剂; 柠檬酸酯增塑剂; 马来酸酯增塑剂; 砜, 如二苯砜、正癸基砜、正戊基砜 (n-arynyl sulfone)、氯苯基甲基砜; 聚乙烯吡咯烷酮共聚物; 聚乙烯吡咯烷酮 / 聚乙酸乙烯酯共聚物; 酚醛清漆树脂, 如可从 Occidental Chemical Company 购得的 **DUREZ®** 12686; 以及天然产物蜡, 如蜂蜡、褐煤蜡 (monton wax)、蜡大戟蜡、**GILSONITE®** (American Gilsonite Company), 以及类似物; 直链伯醇与长直链酰胺或脂肪酸酰胺的混合物, 如那些具有约 6 到 24 个碳原子的, 包括 **PARICIN®** 9 (丙二醇单羟基硬脂酸酯)、**PARICIN®** 13 (甘油单羟基硬脂酸酯)、**PARICIN®** 15 (乙二醇单羟基硬脂酸酯)、**PARICIN®** 220 (N-(2-羟基乙基)-12-羟基硬脂酰胺)、**PARICIN®** 285 (N,N'-亚乙基-二-12-羟基硬脂酰胺)、**FLEXRICIN®** 185 (N,N'-亚乙基-二-蓖麻基油酰胺), 以及类似物。此外, 具有约 4 到约 16 个碳原子的长直链砜, 如正丙基砜、正戊基砜、正己基砜、正庚基砜、正辛基砜、正壬基砜、正癸基砜、正十一烷基砜、正十二烷基砜、正十三烷基砜、正十四烷基砜、正十五烷基砜、正十六烷基砜, 以及类似物, 是合适的油墨载体材料。

[0107] 另外, 也可使用美国专利 6,906,118 中所述的油墨载体, 该专利的全部内容通过引用纳入本文。所述油墨载体可包含带支链的三酰胺, 如美国专利 6,860,930 中所述的, 该专利的公开内容整体通过引用纳入本文,

[0108]



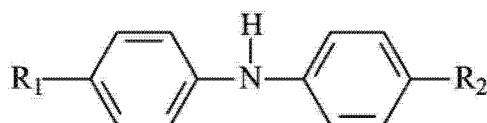
[0109] 其中 n 的平均值从约 34 到等于或小于 40, 其中 x、y 和 z 分别可以是零或整数, 并且 x、y 和 z 之和从约 5 到等于或小于 6。

[0110] 增塑剂,其可以是固体增塑剂也可以是液体增塑剂,如邻苯二甲酸苄基酯、三芳基磷酸酯、季戊四醇四苯甲酸酯、己二酸二烷基酯、邻苯二甲酸二烷基酯、癸二酸二烷基酯、邻苯二甲酸烷基苄基酯、乙二醇单硬脂酸酯、甘油单硬脂酸酯、丙二醇单硬脂酸酯、邻苯二甲酸双环己基酯、间苯二酸二苄基酯、磷酸三苯酯、间苯二酸二甲基酯,以及它们的混合物,或相似物,也可包括在油墨载体中。油墨载体中增塑剂的量可以是任意所需的或有效的量,在一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 0.05%,在另一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 1%,在又一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 2%,并且在一个实施方案中等于或小于油墨载体重量的约 15%,在另一个实施方案中等于或小于油墨载体重量的约 10%,在又一个实施方案中等于或小于油墨载体重量的约 5%,但它的量可以超出这些范围。合适的增塑剂的例子包括 **SANTICIZER® 278**、**SANTICIZER® 154**、**SANTICIZER® 160**、**SANTICIZER® 261** (可从 Monsanto 商购获得) 以及类似物或它们的混合物。

[0111] 在油墨中位阻胺类抗氧化剂可以是任意所需的或有效的量,在一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 0.001%,在另一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 0.05%,在又一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 0.10%,并且在一个实施方案中等于或小于油墨载体重量的约 0.50%,在另一个实施方案中等于或小于油墨载体重量的约 0.25%,在一个实施方案中等于或小于油墨载体重量的约 0.15%,但它的量可以超出这些范围。

[0112] 合适的位阻胺类抗氧化剂的例子包括以下通式的化合物

[0113]



[0114] 其中 R_1 和 R_2 可分别独立地代表氢原子或烷基,包括直链的、支链的、饱和的、不饱和的、环状的、取代的和无取代的烷基,其中烷基可以有也可以没有诸如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的杂原子,在一个实施方案中所述烷基具有至少 1 个碳原子,如果被取代,则取代基可以是烷基或苯基。

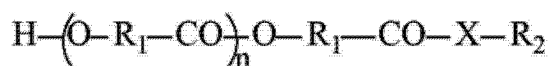
[0115] 合适的位阻胺类抗氧化剂的具体例子包括下列可从 Crompton 商购获得的抗氧化剂: **NAUGUARD® 445**, 其中 $R_1=R_2=C(CH_3)_2Ph$; **NAUGUARD® 635**, 其中 $R_1=R_2=-CH(CH_3)Ph$, **NAUGUARD® PS-30** 其中 $R_1=C_4$ 或 C_8 、 $R_2=C_4$ 或 C_8 , 以及类似物。

[0116] 也可以提供一种位阻酚抗氧化剂。在一个实施方案中,位阻酚以相对较高的浓度存在。高浓度位阻酚抗氧化剂通过迟滞氧化反应的开始使得长期的热稳定性达到最大。在油墨中位阻酚抗氧化剂可以任意所需的或有效的量存在,在一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 0.01%,在另一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 0.5%,在又一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 1.5%,并且在一个实施方案中等于或少于油墨载体重量的约 4.0%,在另一个实施方案中等于或少于油墨载体重量的约 3.0%,在又一个实施方案中等于或少于油墨载体重量的约 2.5%,但它的量可以超出这些范围。合适的位阻酚抗氧化剂的具体例子包括 **ETHANOX® 330**、**ETHANOX® 310**、**ETHANOX® 314**、**ETHANOX® 376** (可从 Albemarle 购得) 等。也可以是从 Ciba Specialty Chemicals 购得的 **IRGANOX® 1010**、

IRGANOX® 1035、IRGANOX® 1076、IRGANOX® 1330,以及类似物。也可应用两种或两种以上这些位阻酚抗氧化剂的混合物。

[0117] 分散剂可以任意所需的或有效的量存在于油墨中以达到使油墨载体中的颜料或其他颗粒分散及稳定的目的。分散剂以任意所需的或有效的量存在,在一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 $1 \times 10^{-5}\%$,在另一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 $1 \times 10^{-3}\%$,在又一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 $5 \times 10^{-1}\%$,并且在一个实施方案中 等于或少于油墨载体重量的约 30%,在另一个实施方案中等于或少于油墨载体重量的约 20%,在又一个实施方案中等于或少于油墨载体重量的约 10%,但它的量可以超出这些范围。合适的分散剂的具体的例子包括聚酯分散剂,如专利号为 6,702,884 和 6,841,590 的美国专利所描述的那些,每一篇专利的全部内容通过引用纳入本文。分散剂可包括但不限于可从 Noveon, Inc. 购得的 **Solsperse® 16000、Solsperse® 28000、Solsperse® 32500、Solsperse® 38500、Solsperse® 39000、Solsperse® 54000、Solsperse® 17000、Solsperse® 17940**,以及它们的混合物。合适的聚酯分散剂的例子公开于专利号为 3,996,059 的美国专利中,该专利的全部内容通过引用纳入本文。其中的分散剂是具有以下通式的聚酯

[0118]



[0119] 其中每一个 R_1 是亚烷基,包括直链的、支链的、饱和的、不饱和的、环状的、取代的、和无取代的烷基,其含有至少 8 个碳原子,如从约 8 到约 40 个碳原子,或从约 8 到约 30 个碳原子,或从约 8 到约 20 个碳原子,但碳原子数可以超出这些范围,如果有取代,取代基可以是(但不限于)卤素原子、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羰基、硫代羰基、硫酸酯基、磺酸酯基、磺酸基、硫醚基、亚砷基、膦基、膦鎓基、磷酸酯基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氨基、偶氮基、氰氧基、异氰酸根合基团、氰硫基、异硫氰酸根合基团、羧酸酯基、羧酸基、氨基甲酸酯基、尿素基,以及它们的混合物,和类似的基团,其中两个或更多的取代基可结合在一起形成环;

[0120] X 是(i)氧原子,(ii)具有至少 2 个碳原子并通过氧原子或氮原子连接至羰基的亚烷基; R_2 是(i)氢原子,(ii)伯、仲或叔胺基团、或其与酸形成的盐、或季铵盐基团;n 是一个代表重复基团个数的整数,例如从 2 到约 20,或从约 2 到约 10。

[0121] 其它的分散剂可包括但不限于从 Noveon, Inc. 购得的 **Solsperse® 13240、Solsperse® 13940**,以及它们的混合物。

[0122] 另一类合适的分散剂包括氧化的合成蜡或石油基蜡的聚氨酯衍生物,如那些可从 Baker Petrolite 购得的,其通式为

[0123]



[0124] 其中 R_1 是式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ 的烷基,n 是从约 5 到约 200 的整数,例如从约 10 到约

150,或如从约 10 到约 100, R_2 是亚芳基,也可用作油墨载体。这些材料的熔点可从约 60℃ 到 120℃,如从约 70℃到约 100℃,或从约 70℃到约 90℃。这种材料的市售实例包括,例如, Baker Petrolite CA-11 ($M_n=790$, $M_w/M_n=2.2$)、Petrolite WB-5 ($M_n=650$, $M_w/M_n=1.7$)、Petrolite WB-17 ($M_n=730$, $M_w/M_n=1.8$) 等。

[0125] 合适的分散剂的其它例子为聚亚烷基琥珀酰亚胺分散剂,如专利号为 6,858,070 的美国专利所公开的那些,该专利的全部内容通过引用纳入本文。分散剂可包括从 Chevron Oronite Company LLC, Houston, Texas 购得的 Chevron Oronite **OLOA®** 11000、**OLOA®** 11001、**OLOA®** 11002、**OLOA®** 11005、**OLOA®** 371、**OLOA®** 375、**OLOA®** 411、**OLOA®** 4500、**OLOA®** 4600、**OLOA®** 8800、**OLOA®** 8900、**OLOA®** 9000、**OLOA®** 9200 等,以及它们的混合物。合适的聚亚烷基琥珀酰亚胺的实例及它们的前体和制备它们的方法公开于,例如,美国专利 3,172,892、美国专利 3,202,678、美国专利 3,280,034、美国专利 3,442,808、美国专利 3,361,673、美国专利 3,172,892、美国专利 3,912,764、美国专利 5,286,799、美国专利 5,319,030、美国专利 3,219,666、美国专利 3,381,022、美国专利 4,234,435 和欧洲专利公开文本 0776963 中,每一篇专利的全部内容通过引用纳入本文。

[0126] 油墨载体中也可以包括松香酯树脂、它们的混合物、或类似物。松香酯树脂可以任意所需的或有效的量存在于油墨中,在一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 0.5%,在另一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 2%,在又一个实施方案中至少为油墨载体重量的约 3%,并且在一个实施方案中等于或少于油墨载体重量的约 20%,在另一个实施方案中等于或少于油墨载体重量的约 15%,在又一个实施方案中等于或少于油墨载体重量的约 10%,但它的量可以超出这些范围。合适的松香酯树脂的例子包括 **PINECRYSTAL®** KE-100 (可从 Arakawa 购得) 以及类似物。

[0127] 油墨载体可以任意所需的或有效的量存在于所制得的相变油墨中,在一个实施方案中至少为油墨重量的约 50%,在另一个实施方案中至少为油墨重量的约 70%,在又一个实施方案中至少为油墨重量的约 90%,并且在一个实施方案中等于或少于油墨重量的约 99%,在另一个实施方案中等于或少于油墨重量的约 98%,在又一个实施方案中等于或少于油墨重量的约 95%,但它的量可以超出这些范围。

[0128] 在一个具体的实施方案中,油墨载体的熔点低于约 110℃,在另一实施方案中低于约 100℃,但油墨载体的熔点可以超出这些范围。

[0129] 相变油墨组合物也可包括一种着色剂。可以用任意所需的或有效的着色剂,包括染料、颜料、它们的混合物、以及类似物,只要该着色剂可溶解或分散在油墨载体中即可。相变载体组合物可与传统的相变油墨着色剂材料结合使用,如比色指数(C. I.) 溶剂染料、分散染料、改良的酸和直接染料、碱性染料、硫磺染料、还原染料等。合适的染料的例子包括, Neozapon Red492(BASF); Orasol Red G(Ciba-Geigy); Direct Brilliant Pink B(Crompton & Knowles); Aizen Spilon Red C-BH(Hodogaya Chemical); Kayanol Red3BL(Nippon Kayaku); Levanol Brilliant Red3BW(Mobay Chemical); Levaderm Lemon Yellow(Mobay Chemical); Spirit Fast Yellow3G; Aizen Spilon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical); Sirius Supra Yellow GD167; Cartasol Brilliant Yellow4GF(Sandoz); Pergasol Yellow CGP(Ciba-Geigy); Orasol Black

RLP(Ciba-Geigy);Savinyl Black RLS(Sandoz);Dermacarbon2GT(Sandoz);Pyrazol Black BG(ICI);Morfast Black Conc.A(Morton-Thiokol);Diaazol Black RN Quad(ICI);Orasol Blue GN(Ciba-Geigy);Savinyl Blue GLS(Sandoz);Luxol Blue MBSN(Morton-Thiokol);Sevron Blue5GMF(ICI);Basacid Blue750(BASF),Neozapon Black X51[C. I. 溶剂黑,C. I. 12195](BASF),Sudan Blue670[C. I. 61554](BASF),Sudan Yellow146[C. I. 12700](BASF),Sudan Red462[C. I. 26050](BASF),可从Crompton and Knowles购得的Intratherm Yellow346,C. I. 分散黄 238,Neptune Red Base NB543(BASF,C. I. 溶剂红 49),可从BASF购得的Neopen Blue FF-4012,可从ICI购得的Lampronol Black BR(C. I. 溶剂黑 35),Morton Morplas Magenta36(C. I. 溶剂红 172),金属酞菁着色剂,如专利号为6,221,137的美国专利公开的那些,该专利的全部内容通过引用纳入本文,以及类似物。也可使用聚合染料,如公开于美国专利5,621,022和5,231,135的那些,每一篇专利的全部内容通过引用纳入本文,以及可购自Milliken & Company的Milliken Ink Yellow12、Milliken Ink Blue92、Milliken Ink Red357、Milliken Ink Yellow1800、Milliken Ink Black8915-67、uncut Reactant Orange X-38、uncut Reactant Blue X-17、Solvent Yellow162、Acid Red52、Solvent Blue44和uncut Reactant Violet X-80。

[0130] 在一个具体的实施方案中,本文的相变油墨载体包含这样一种低粘度官能化蜡,所述低粘度官能蜡能提供与颜料相容的极性更大的油墨载体。在实施方案中,本发明的油墨载体使得可以用较廉价的颜料着色剂代替昂贵的染料。

[0131] 合适的颜料的例子包括Violet Toner VT-8015(可从Paul Uhlich购得);Paliogen Violet5100(可从BASF购得);Paliogen Violet5890(可从BASF购得);Permanent Violet VT2645(可从Paul Uhlich购得);Heliogen Green L8730(可从BASF购得);Argyle Green XP-111-S(可从Paul Uhlich购得);Brilliant Green Toner GR0991(可从Paul Uhlich购得);Lithol Scarlet D3700(可从BASF购得);Toluidine Red(可从Aldrich购得);Scarlet for Thermoplast NSD PS PA(可从Ugine Kuhlmann of Canada购得);E. D. Toluidine Red(可从Aldrich购得);Lithol Rubine Toner(可从Paul Uhlich购得);Lithol Scarlet4440(可从BASF购得);Bon Red C(可从Dominion Color Company购得);Royal Brilliant Red RD-8192(可从Paul Uhlich购得);Oracet Pink RF(可从Ciba-Geigy购得);Paliogen Red3871K(可从BASF购得);Paliogen Red3340(可从BASF购得);Lithol Fast Scarlet L4300(可从BASF购得);Heliogen Blue L6900,L7020(可从BASF购得);Heliogen Blue K6902,K6910(可从BASF购得);Heliogen Blue D6840,D7080(可从BASF购得);Sudan Blue OS(可从BASF购得);Neopen Blue FF4012(可从BASF购得);PV Fast Blue B2G01(可从American Hoechst购得);Irgalite Blue BCA(可从Ciba-Geigy购得);Paliogen Blue6470(可从BASF购得);Sudan III(可从Red Orange购得)(可从Matheson, Coleman Bell购得);Sudan II(可从Orange购得)(可从Matheson, Coleman Bell购得);Sudan Orange G(可从Aldrich购得),Sudan Orange220(可从BASF购得);Paliogen Orange3040(可从BASF购得);Ortho Orange OR2673(可从Paul Uhlich购得);Paliogen Yellow152,1560(可从BASF购得);Lithol Fast Yellow0991K(可从BASF购得);Paliotol Yellow1840(可从BASF购得);Novoperm Yellow FGL(可从

Hoechst 购得);Permanent Yellow YE0305(可从 Paul Uhlich 购得);Lumogen Yellow D0790(可从 BASF 购得);Suco-Yellow L1250(可从 BASF 购得);Suco-Yellow D1355(可从 BASF 购得);Suco Fast Yellow D1355, D1351(可从 BASF 购得);Hostaperm Pink E(可从 American Hoechst 购得);Fanal Pink D4830(可从 BASF 购得);Cinquasia Magenta(可从 Du Pont 购得);Paliogen Black L0084(可从 BASF 购得);Pigment Black K801(可从 BASF 购得);以及炭黑例如 Regal330?(可从 Cabot 购得), Carbon Black5250, Carbon Black5750(可从 Columbia Chemical 购得), 以及类似物。

[0132] 同样合适的有美国专利 6,472,523, 美国专利 6,726,755, 美国专利 6,476,219, 美国专利 6,576,747, 美国专利 6,713,614, 美国专利 6,663,703, 美国专利 6,755,902, 美国专利 6,590,082, 美国专利 6,696,552, 美国专利 6,576,748, 美国专利 6,646,111, 美国专利 6,673,139, 美国专利 6,958,406, 和美国专利 7,053,227 公开的着色剂,每一篇专利的全部内容通过引用纳入本文。

[0133] 着色剂可以任意所需的或有效的量存在于相变油墨中以获得所需的颜色或色调,在一个实施方案中至少为油墨组合物重量的约 0.1%,在另一个实施方案中至少为油墨组合物重量的约 0.2%,并且在一个实施方案中不超过油墨组合物重量的约 15%,在另一个实施方案中不超过油墨组合物重量的约 8%,但它的量可以超出这些范围。

[0134] 本文所公开的油墨组合物的熔点在一个实施方案中为等于或低于约 130°C,在另一个实施方案中为等于或低于约 120°C,在又一个实施方案中为等于或低于约 110°C,在再一个实施方案中为等于或低于约 100°C,但熔点可以超出这些范围。

[0135] 用本文所公开的方法制备的油墨组合物在喷墨温度等于或低于约 145°C(在一个实施方案中为等于或低于约 130°C,在另一个实施方案中为等于或低于约 120°C,在又一个实施方案中为等于或低于约 110°C,在还有一个实施方案中为等于或低于约 80°C,但打印温度可以超出这些范围)具有的熔体粘度在一个实施方案中为等于或低于约 30cp,在另一个实施方案中为等于或低于约 25cp,在又一个实施方案中为等于或低于约 20cp,并且在另一个实施方案中为不低于约 2cp,在又一个实施方案中为不低于约 3cp,在还有一个实施方案中为不低于约 4cp,但熔体粘度可以超出这些范围。

[0136] 本文所公开的油墨可用于直接打印喷墨过程和间接(胶印)打印喷墨过程的装置中。另一个实施方案涉及一种方法,包括将本文所公开的油墨加入到一个喷墨打印装置中,融化油墨,并使融化的墨滴以一种影像图案喷射到记录基质上。直接打印过程还公开于,例如,美国专利 5,195,430,该专利的公开内容全部通过引用纳入本文。按本文公开所制备的油墨可用于间接(胶印)打印喷墨过程的装置。另一个实施方案涉及一种方法,包括将按本文公开所制备的油墨加入到一个喷墨打印装置中,融化油墨,使融化的墨滴以一种影像图案喷射到中间转印件上,并将该影像图案的油墨从中间转印件转印至最终记录基质上。在一个具体的实施方案中,中间转印件被加热至高于最终记录片材,但低于打印装置中熔融油墨的温度。胶印或间接打印方法也公开于,例如,专利号为 5,389,958 的美国专利,该专利的全部公开内容通过引用纳入本文。在一个具体的实施方案中,打印装置利用了压电打印过程,其中,通过压电振动元件的振动使油墨液滴以一种影像图案喷射。

[0137] 可以使用任意合适的基质或记录片材,包括普通纸如 XEROX® 4024 纸、XEROX® Image Series 纸、Courtland4024DP 纸,印格笔记本纸,证券纸,硅涂料纸如 Sharp Company

硅涂料纸、JuJo 纸、Hammermill 激光打印纸等,幻灯片材料,布,纺织品,塑料,聚合体膜,无机基质如金属和木头,以及类似物。

[0138] 实施例

[0139] 给出以下实施例以进一步说明本发明的各个方面。这些实施例仅为示例性的,并不意欲限制本发明的范围。还有,除非另外指出,这里的份和百分比是基于重量计。

[0140] 实施例 1-9

[0141] 三酯的制备

[0142] 如表 1 所示的实施例 1-9 的一系列三酯,通过下面的代表性方法合成。将甘油丙氧基化物(10.14 重量 %,35.47g;分子量(Mn) ~ 266,购自 Sigma-Aldrich Fine Chemicals,Milwaukee,WI)、Unicid® 550(89.86 重量 %,314.35g,购自 Baker Petrolite,Sugar Land,TX 的羧酸)和 Fascat® 4100(0.1 重量 %,0.35g,购自 Arkema,Inc.,Philadelphia,PA 的丁基锡酸催化剂)加入到带有 4N lid 并装有机械搅拌装置、热电偶、Dean Stark 收集器的、处于惰性环境下的 1 升反应釜中。加热反应混合物到 100℃(在这个过程中,所有的组分都融化)开始搅拌,并将温度升至 180℃。在 180℃搅拌混合物 5 小时,在此过程中收集部分水分。抽真空 10 分钟以将全部水排尽,停止抽真空并置换为惰性气氛,停止加热。将产物冷却至 120℃后倒入铝盘中,继续冷却至室温,得到浅灰色固体。用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对产品进行评价。FT-IR 在 1738cm⁻¹ 处出现峰,表明有酯存在。复数粘度在锥板形(50 毫米)的流变仪 RFS3 中,在 120℃以低到高的剪切速率测定,结果报告见表 1。

[0143] 表 1 所示的系列三酯通过上述过程合成。它们是具有相对较低粘度的较高分子量官能化蜡。市售的官能化蜡,如 Clariant 酸性蜡(例如 Licowax),分子量较低(C22-28),但粘度相对较高(在 120℃为 14 厘泊(cp));褐煤酸性蜡在 100℃的粘度为 30cp 左右。这些三酯由于其较低的粘度,可用作本发明的固体油墨的主要成分。

[0144] 实施例 2,3,4 和 7 的三酯为硬质材料,比起经蒸馏的聚乙烯蜡 500 较不易碎。

[0145] 表 1

[0146] 低粘度三酯

[0147]

三酯实施 例编号	甘油 丙氧基化物		羧酸		120 °C 时的粘 度(cp)	DSC 结果 (°C)			
	Mn	重量 %	R	重量 %		结晶始 点	结晶峰 点	熔融峰 点	熔融终 点
1	266	15	Unicid® 350 (~C22)	85	7.83	77.42	50.25	60.16	92.78

[0148]

2	266	12.82	Unicid® 425 (~C28)	87.18	11.86	85.78	72.55	80.5	105.57
3	266	10.14	Unicid® 550 (~C37)	89.86	17.16	93.76	90.77	85.55	106.38
4	266	7.9	Unicid® 700 (~C48)	93.1	23.26	98.41	91.93	97.57	112.22
5	266	14.91	Isocarb ® 32 (带 支链的 C32 酸)	85.09	5.83	—	—	—	—
6	1000	40	Unicid® 350	60	8.24	—	—	—	—
7	1000	24.4	Unicid® 700	75.6	21.77	99.57	90.97	97.12	114.93
8	1000	31.95	Unicid® 425	68.05	11.7	92.57	78.06	72.89	101.44
9	266	20.6	山嵛酸 (C22 酸)	79.4	6.7	—	—	—	—

[0149] 实施例 10-14

[0150] 油墨组合物的制备

[0151] 表 2 中的油墨组合物制成 2 等分试样, 每个试样通过在 150 毫升玻璃烧杯中加入如表中所述重量份的各组分制得, 对于油墨实施例 2 为 55.58 重量%, 27.79g 实施例 2 的三酯; 22.43 重量%, 11.21g 的山嵛基山嵛酸酯(Kester Wax, 从 Koster Keunen, Watertown, CT. 购得); 9.75 重量%, 4.88g 的硬脂基硬脂酰胺(购自 Chemtura Corporation 的 S-180); 9.75 重量%, 4.88g 的三酰胺树脂, 按专利号为 6,860,930 的美国专利描述的方法制备, 为专利号 6,860,930 的美国专利中实施例 II 所述的方法, 该专利的全部内容通过引用纳入本文。物料在烘箱中在约 120℃ 熔融约 1 小时, 并移至 Telemodel140CT 控制的设定在 120℃ 的反应区(从 H+P Labortechnik GmbH, München 购得)。在约 300rpm 下搅拌混合物约 2 小时。然后向混合物中加入 2.5 重量%, 1.25g 的 Solvent Red49 (BASF)。继续搅拌油墨 3 小时, 然后在 120℃、6psig 的压力下用 0.45 μm **Parker®** 的盘式过滤器过滤。将滤出的相变油墨倒入一个铝制的模具中让其固化形成一个墨棒。用锥板形(50 毫米)流变仪 RFS3 测定流变性来对油墨进行表征。

[0152] 表 2

[0153] 油墨组合物

[0154]

成分	油墨实施 例 1 重量%	油墨实施 例 2 重量%	油墨实施 例 3 重量%	油墨例实 施 4* 重量%	油墨实施 例 5* 重量%
实施例 1 的三酯	97.50	---	---	---	---
实施例 2 的三酯	---	55.58	51.00	82.35	---
实施例 3 的三酯	---	---	---	---	72.35
山嵛基山嵛酸酯 (Kester Wax)	---	22.43	27.00	---	---
高 MW 直链醇(Unilin® 425)	---	---	---	15	25
硬脂基硬脂酰胺	---	9.75	9.75	---	---
三酰胺树脂 ¹	---	9.75	9.75	---	---
Naugard® 445	---	---	---	0.15	0.15
Solvent Red 49 (BASF)	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
总计	100	100.01	100	100	100
120℃时的粘度(cp) (滤后)	10.34	10.58	9.70		

[0155] • * 油墨实施例 4 和 5 是预知实施例。

[0156] • 1 三酰胺树脂按美国专利 6,860,930 描述的方法制备，上文已通过引用将该专利纳入本文。

[0157] 实施例 1、2 和 3 中的油墨用 **XEROX® PHASER®** 860 固体油墨打印机将其直接喷射纸张上，并进行上光和折叠。打印结果见表 3。

[0158] 表 3

[0159]

	PHASER® 860 洋 红油墨(直接到纸 上)	油墨实施例 3
喷墨温度	112℃	125℃
60℃上光	22.5	19.5
折叠(皱折)	0.38 %	0.37%

[0160] 油墨实施例 3 具有与直接打印在纸上的 **XEROX® PHASER®** 860 洋红油墨相当的光泽和皱折。

[0161] 应理解，各种上述公开的以及其他的特征和功能或它们的替代物可按需要组合成

多种其他不同的系统或用途。此外,本领域技术人员以后可能会对其进行各种目前还未预见或预料到的替代、修改、变化或改进,这些也意欲被随附的权利要求书所涵盖。除非在权利要求中具体引述,对于权利要求中的步骤或组分不应从说明书或其它任何权利要求中被暗指或引入任何特定的顺序、数量、位置、大小、形状、角度、颜色或材料。