

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 11/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410095391.6

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100569876C

[22] 申请日 2004.11.24

[21] 申请号 200410095391.6

[30] 优先权

[32] 2003.11.25 [33] US [31] 10/722164

[73] 专利权人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 S·V·德拉佩尔 M·P·布雷顿

J·D·马约 R·W·王

C·E·贝德福德

D·C·博伊尔斯 - 博伊西尔

S·J·加纳 P·F·史密斯

[56] 参考文献

US6057399 2000.5.2

CN1438282A 2003.8.27

US6336965B1 2002.1.8

审查员 毕 胜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

相变型油墨及其制备方法

[57] 摘要

一种相变型油墨组合物，它含有(a)含有单酰胺和四酰胺的油墨载体；以及(b)在其表面上具有含氧官能团的颜料颗粒。一种制备相变型油墨的方法，它包括(a)在大约 25℃下融化作为固体的四酰胺；(b)将该熔融的四酰胺与在其表面上具有含氧官能团的颜料颗粒进行混合；(c)该颜料和四酰胺的混合物在至少为大约 100℃并且不超过大约 200℃的温度下保持足以使该熔融的四酰胺能够润湿颜料颗粒表面的一段时间；(d)在使用熔融的四酰胺润湿颜料颗粒表面之后，向混合物中加入单酰胺；(e)在加入单酰胺之后，将所得到的混合物进行高剪切混合；然后(f)在将所得到的混合物进行高剪切混合之后，任选地向混合物中加入其它的油墨组分。

1. 一种相变型油墨组合物，它含有(a)含有单酰胺和四酰胺的油墨载体；以及(b)氧化的颜料颗粒，该颜料颗粒在其表面上具有含氧官能团的颜料颗粒。

2. 一种制备相变型油墨的方法，它包括(a)融化在25℃下作为固体的四酰胺；(b)将该熔融的四酰胺与在其表面上具有含氧官能团的颜料颗粒进行混合；(c)该颜料和四酰胺的混合物在至少为100℃并且不超过200℃的温度下保持足以使该熔融的四酰胺能够润湿颜料颗粒表面的一段时间；(d)在使用熔融的四酰胺润湿颜料颗粒表面之后，向混合物中加入单酰胺；(e)在加入单酰胺之后，将所得到的混合物进行高剪切混合；然后(f)在将所得到的混合物进行高剪切混合之后，任选地向混合物中加入其它的油墨组分。

3. 一种相变型油墨组，它含有(1)第一相变型油墨，它含有在其表面上具有含氧官能团的颜料颗粒以及含有单酰胺和四酰胺的第一油墨载体，和(2)第二相变型油墨，它含有染料着色剂以及含有单酰胺、四酰胺的第二油墨载体，其中第一油墨载体含有与第二油墨载体基本上相同的成分。

相变型油墨及其制备方法

技术领域

本文所公开的是相变型油墨及其制备方法。更具体地说，本文所公开的是在其油墨载体中含有四酰胺和单酰胺成分同时还含有颜料着色剂的油墨、以及用于制备这类油墨的方法。一种实施方案涉及一种相变型油墨组合物，它含有(a)含有单酰胺和四酰胺的油墨载体；(b)在其表面上具有含氧官能团的颜料颗粒。另一实施方案涉及一种制备相变型油墨的方法，它包括(a)在大约25℃下融化固体的四酰胺；(b)将该熔融的四酰胺与在其表面上具有含氧官能团的颜料颗粒进行混合；(c)该颜料和四酰胺的混合物在至少大约100℃而不超过大约200℃的温度下保持足以使该熔融的四酰胺能够润湿颜料颗粒表面的一段时间；(d)在使用熔融的四酰胺润湿颜料颗粒表面之后，向混合物中加入单酰胺；(e)在加入单酰胺之后，将所得到的混合物进行高剪切混合；然后(f)在将所得到的混合物进行高剪切混合之后，任选地向混合物中加入其它的油墨组分。又一实施方案涉及一种相变型油墨组，它含有(1)第一相变型油墨，它含有在其表面上具有含氧官能团的颜料颗粒以及含有单酰胺和四酰胺的第一油墨载体，和(2)第二相变型油墨，它含有染料着色剂以及含有单酰胺、四酰胺的第二油墨载体，其中第一油墨载体含有与第二油墨载体基本上相同的成分。

背景技术

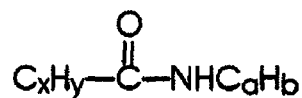
尽管现有的组合物和方法都比较适合其各自的目的，但是仍然需要一种改良的相变型油墨；一种含有颜料着色剂的相变型油墨；一种含有颜料着色剂并且其中颜料颗粒是稳定的并且均匀地分散在油墨配方中的相变型油墨；一种含有颜料着色剂的相变型油墨，其中不需要表面活性剂、分散剂、或者其它的添加剂来稳定或均匀分散油墨制剂中的各种颜料颗粒；一种由不同色彩的油墨组成的油墨组，其中部分油墨含有颜料着色剂，部分油墨含有染料着色剂，而对于颜料基质油墨或者染料基质油墨来说其中其它的油墨成分仍然相同；一种含有颜料着色剂的相变型油墨，它在高温下具有提高了的稳定性和耐光性，从而使得在曝露于热和/或光下的耐褪色性得到增强；一种含有颜料着

色剂的相变型油墨，它具有降低了的着色剂从油墨到纸的扩散作用从而使得透视性降低；以及一种含有颜料着色剂的相变型油墨，它具有降低了的着色剂从一种颜色的图象区域到另一种颜色的图象区域的扩散作用从而使得图象品质得到改善。

发明详述

本发明的相变型油墨含有单酰胺、四酰胺、以及在其表面上具有含氧官能团的颜料颗粒。

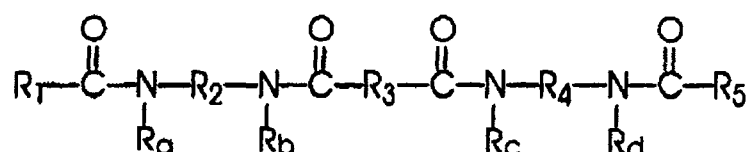
适宜的单酰胺包括固态和液态的单酰胺，条件是含有全部组分的混合物的油墨在室温下为固态。在一实施方案中，单酰胺的熔点为至少 50℃，当然该熔点也可以低于该温度。在另一实施方案中，单酰胺的熔点不超过 100℃，当然该熔点也可以高于该温度。适宜的单酰胺的一些实例包括单伯酰胺和单仲酰胺。适宜的伯酰胺的一些实例有硬脂酰胺、山嵛酸酰胺、油酰胺、油酰胺、以及芥酸酰胺。适宜的仲酰胺的一些实例有山嵛基山嵛酸酰胺、硬脂酰基硬脂酰胺、硬脂酰基芥酸酰胺、蕪儿菜基芥酸酰胺、油基棕榈酸酰胺、以及蕪儿菜基硬脂酰胺。在一实施方案中，所述单酰胺具有下述通式



其中 x 为 5 至 21 的整数，y 为 11 至 43 的整数，a 为 6 至 22 的整数，b 为 13 至 45 的整数。还可以使用两种或更多种单酰胺的混合物。

单酰胺可以以任意希望或有效的含量存在于油墨载体中，其在不同的实施方案中为至少 8、10、或 12 重量%，而在不同的实施方案中为不超过 70、60、50、32、28、或 25 重量%，当然该含量也可以在上述范围之外。

适宜的四酰胺包括固态和液态的四酰胺，条件是含有全部组分的混合物的油墨在室温下为固态。一类适宜的四酰胺为具有下述通式的四酰胺



其中 R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立地为 (a) 氢原子; (b) 烃基(包括直链的、支链的、饱和的、不饱和的、环状的、被取代的以及未被取代的烃基, 并且其中所述烃基可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等), 在不同实施方案中含有至少 1、2、4、或 8 个碳原子, 而在不同的实施方案中含有不超过 100 或 50 个碳原子, 当然碳原子数目也可以在上述范围之外; (c) 芳基(包括未被取代的和被取代的芳基, 并且其中所述芳基可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等), 在不同实施方案中含有至少 5 或 6 个碳原子, 而在不同实施方案中含有不超过 100 或 50 个碳原子, 当然碳原子数目也可以在上述范围之外; (d) 芳基烃基(包括未被取代的和被取代的芳基烃基, 其中所述芳基烃基中的烃基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的, 并且其中所述芳基烃基中的烃基部分和芳基部分之一或两者均可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等), 在不同实施方案中含有至少 6 或 7 个碳原子, 并且在不同实施方案中含有不超过 100 或 50 个碳原子, 当然碳原子数目也可以在上述范围之外, 例如苄基等; 或者 (e) 烃基芳基(包括未被取代的和被取代的烃基芳基, 其中所述烃基芳基中的烃基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的, 并且其中所述烃基芳基中的烃基部分和芳基部分之一或两者均可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等), 在不同实施方案中含有至少 6 或 7 个碳原子, 并且在不同实施方案中含有不超过 100 或 50 个碳原子, 当然碳原子数目也可以在上述范围之外, 例如甲基等;

其中 R_2 、 R_3 、 R_4 彼此独立地为 (a) 亚烃基(包括直链的、支链的、饱和的、不饱和的、环状的、被取代的以及未被取代的亚烃基, 并且其中所述亚烃基可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等), 在不同实施方案中含有至少 1、2、4、或 8 个碳原子, 而在不同实施方案中含有不超过 100、50、或 12 个碳原子, 当然碳原子数目也可以在上述范围之外; (b) 亚芳基(包括未被取代的和被取代的亚芳基, 并且其中所述亚芳基可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等), 在不同实施方案中含有至少 5 或 6 个碳原子, 而在不同实施方案中含有不超过 100、50、或 12 个碳原子, 当然碳原子数目也可以在上述范围之外; (c) 芳基亚烃基(包括未被取代的和被取代的芳基亚烃基, 其

中所述芳基亚烷基中的烷基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的，并且其中所述芳基亚烷基中的烷基部分和芳基部分之一或两者均可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等)，在不同实施方案中含有至少 6 或 7 个碳原子，而在不同实施方案中含有不超过 100、50、或 12 个碳原子，当然碳原子数目也可以在上述范围之外；或者 (d) 烷基芳基 (包括未被取代的和被取代的烷基芳基，其中所述烷基芳基中的烷基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的，并且其中所述烷基芳基中的烷基部分和芳基部分之一或两者均可以含有或不含有杂原子，例如氧、氮、硫、硅、磷等)，在不同实施方案中含有至少 6 或 7 个碳原子，而在不同实施方案中含有不超过 100、50、或 12 个碳原子，当然碳原子数目也可以在上述范围之外；以及

其中 R_1 和 R_2 彼此独立地为 (a) 烷基 (包括直链的、支链的、饱和的、不饱和的、环状的、被取代的以及未被取代的烷基，并且其中所述烷基可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等)，在不同实施方案中含有至少 1、2、4、8、12、37、或 48 个碳原子，而在不同实施方案中含有不超过 100 或 50 个碳原子，当然碳原子数目也可以在上述范围之外；(b) 芳基 (包括未被取代的和被取代的芳基，并且其中所述芳基可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等)，在不同实施方案中含有至少 5、6、12、18、37、40、或 48 个碳原子，而在不同实施方案中含有不超过 100 或 50 个碳原子，当然碳原子数目也可以在上述范围之外；(c) 芳基烷基 (包括未被取代的和被取代的芳基烷基，其中所述芳基烷基中的烷基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的，并且其中所述芳基烷基中的烷基部分和芳基部分之一或两者均可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等)，在不同实施方案中含有至少 6、7、12、18、37、40、或 48 个碳原子，而在不同实施方案中含有不超过 100 或 50 个碳原子，当然碳原子数目也可以在上述范围之外，例如苄基等；或者 (d) 烷基芳基 (包括未被取代的和被取代的烷基芳基，其中所述烷基芳基中的烷基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的，并且其中所述烷基芳基中的烷基部分和芳基部分之一或两者均可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等)，在不同实施方案中含有至

少 6、7、12、18、37、40、或 48 个碳原子，而在不同实施方案中含有不超过 100 或 50 个碳原子，当然碳原子数目也可以在上述范围之外，例如甲苯基等；

其中所述被取代的烃基、芳基、芳基烃基、烃基芳基、亚烃基、亚芳基、芳基亚烃基以及烃基亚芳基上的取代基可以是(但并不仅仅限于)羟基、卤素原子、胺基、亚胺基、铵基、氰基、吡啶基、吡啶鎓基、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羧基、硫代羧基、硫酸酯基、磺酸酯基、硫醚基、亚砷基、膦基、膦鎓基、磷酸酯基、腈基、硫基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰氧基(cyanato)、异氰氧基、氰硫基(thiocyanato)、异氰硫基、羧酸基、以及它们的混合物等，其中两个或多个取代基可以彼此连接形成环。

在一实施方案中， R_1 和 R_5 之一或两者均为具有 18 个碳原子的烃基。在另一实施方案中， R_1 和 R_5 之一或两者均为具有至少 37 个碳原子的烃基。在又一具体实施方案中， R_1 和 R_5 之一或两者均为具有 48 个碳原子的烃基。在再一具体实施方案中， R_1 和 R_5 均为 $-(CH_2)_{16}CH_3$ ， R_2 和 R_4 各自为 $-CH_2CH_2-$ ， R_3 为具有 34 个碳原子的支链未被取代的烃基。在另一具体实施方案中， R_1 和 R_5 均为 $-(CH_2)_nCH_3$ 其中 n 为 47 或 48， R_2 和 R_4 各自为 $-CH_2CH_2-$ ， R_3 为具有 34 个碳原子的支链未被取代的烃基。

适宜的四酰胺的其它实例公开在美国专利 6,174,937 中。

四酰胺可以以任意希望或有效的含量存在于油墨载体中，在不同实施方案中为至少 10、13、或 16 重量%，而在不同实施方案中为不超过 32、27、或 22 重量%，当然其含量也可以在上述范围之外。

其它有关脂肪酰胺载体材料的信息公开在美国专利 4,889,560、4,889,761、5,194,638、4,830,671、6,174,937、5,372,852、5,597,856、6,174,937、以及大英国专利 GB 2 238 792 中。

其它适合用作本发明相变型油墨载体成分的还有异氰酸酯衍生的树脂和蜡，例如聚氨酯异氰酸酯衍生的材料、尿素异氰酸酯衍生的材料、聚氨酯/尿素异氰酸酯衍生的材料、以及它们的混合物等。适宜的异氰酸酯衍生的材料的一实例是由 2 当量氢化枞醇和 1 当量异佛尔酮二异氰酸酯发生反应得到的聚氨酯树脂。这类材料可以按照美国专利 5,782,966 实施例 1 中描述的方法制备。适宜的异氰酸酯衍生物材料的另一实例是由 3 当量异氰酸十八烷基酯和甘油丙氧基化物发生加成

反应得到的材料。这类材料可以按照美国专利 6,309,453 实施例 4 中描述的方法制备。适宜的异氰酸酯衍生物材料的又一实例是由 1.5 份氧化枞醇、0.5 份十八烷基胺、以及 1 份异佛尔酮二异氰酸酯发生反应得到的产物。这类材料可以按照美国专利 5,782,966 实施例 2 中描述的方法制备。其它有关异氰酸酯衍生物载体材料的信息公开在美国专利 5,750,604、5,780,528、5,782,966、5,783,658、5,827,918、5,830,942、5,919,839、6,255,432 以及 6,309,453, 大英国专利 GB 2 294 939、GB 2 305 928、GB 2 305 670、以及 GB 2 290 793, PCT 公开 WO 94/14902、WO 97/12003、WO 97/13816、WO 96/14364、WO 97/33943、以及 WO 95/04760 中。

其它适宜的相变型油墨载体材料包括石蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡、酯蜡、酰胺蜡、脂肪酸、脂肪醇、脂肪酰胺以及其它的蜡材料, 磺胺材料, 由不同的天然物质制得的树脂材料, 以及各种合成树脂、低聚物、聚合物和共聚物, 例如乙烯/乙酸乙烯基酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/乙酸乙烯苯酯/丙烯酸共聚物、丙烯酸和聚酰胺的共聚物等, 离子交联聚合物等, 以及它们的混合物。这些材料中的一种或多种还可以和脂肪酰胺材料和/或异氰酸酯衍生物材料一起以混合物的形式使用。

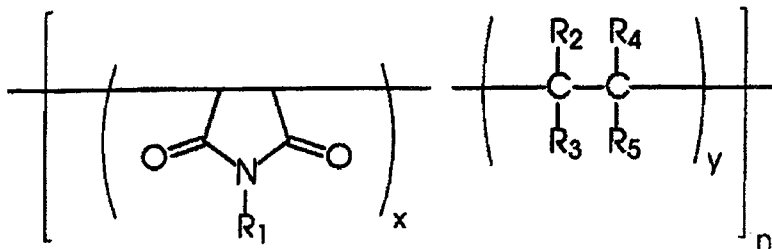
在一实施方案中, 所述的相变型油墨载体含有 (a) 聚乙烯蜡, 其在载体中的含量在不同实施方案中为至少 25、或 37 重量%, 而在不同实施方案中为不超过 60、53、或 48 重量%, 当然其含量也可以在上述范围之外; (b) 硬脂酰基硬脂酰胺蜡, 其在载体中的含量在不同实施方案中为至少 8、10、或 12 重量%, 而在不同实施方案中为不超过 32、28、或 25 重量%, 当然其含量也可以在上述范围之外; (c) 基于四酰胺的二聚酸, 它是二聚酸、乙二胺和具有超过 36 个碳原子并且具有末端羧酸基的长链烃基的反应产物, 其在载体中的含量在不同实施方案中为至少 10、13、或 16 重量%, 而在不同实施方案中为不超过 32、27 或 22 重量%, 当然其含量也可以在上述范围之外; (d) 由 2 当量氧化枞醇和 1 当量异佛尔酮二异氰酸酯发生反应得到的聚氨酯树脂, 其在载体中的含量在不同实施方案中为至少 6、8、或 10 重量%, 而在不同实施方案中为不超过 16、14、或 12 重量%, 当然其含量也可以在上述范围之外; (e) 由 3 当量异氰酸十八烷基酯和甘油类型的醇发生加成

反应得到的聚氨酯树脂，其在载体中的含量在不同实施方案中为至少 2、3、或 4.5 重量%，而在不同实施方案中为不超过 13、10、或 7.5 重量%，当然其含量也可以在上述范围之外；(f) 抗氧化剂，其在载体中的含量在不同实施方案中为至少 0.01 重量%，在另一实施方案中为至少 0.05 或 0.1 重量%，而在不同实施方案中为不超过 1、0.5、或 0.3 重量%，当然其含量也可以在上述范围之外。

所述油墨载体可以以任意希望或有效的含量存在于本发明相变型油墨中，其在不同实施方案中为油墨的至少 0.1、50、或 99 重量%，而在不同实施方案中为不超过油墨的 99、98、或 95 重量%，当然其含量也可以在上述范围之外。

如果需要的话，可以调节油墨中单酰胺和四酰胺的比例以控制油墨的粘性。

适宜的聚亚烷基琥珀酰亚胺包括(但不仅仅限于)具有下述通式的聚亚烷基琥珀酰亚胺



其中 x 为重复的琥珀酰亚胺单元的数目，其在一实施方案中为 1 至 3， y 为重复的亚烷基单元的数目，其在一实施方案中为 1 至 3， n 为整数，其在不同实施方案中为至少 2、10、或 50，而在不同实施方案中为不超过 500、300、或 100，当然 x 、 y 和 n 的值也可以在上述范围之外；

R_1 为烷基(包括直链的、支链的、饱和的、不饱和的、环状的、被取代的以及未被取代的烷基，并且其中所述的烷基可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等)，在不同实施方案中含有至少 1、10、或 30 个碳原子，而在不同实施方案中含有不超过 100、50、或 40 个碳原子，当然碳原子数目也可以在上述范围之外；芳基(包括未被取代的和被取代的芳基，并且其中所述芳基可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等)，在不同实施方案中含有至少 4、5、或 6

个碳原子，并且在不同实施方案中含有不超过100、50、或40个碳原子，当然碳原子数目也可以在上述范围之外；芳基烃基(包括未被取代的和被取代的芳基烃基，其中所述芳基烃基中的烃基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的，并且其中所述芳基烃基中的烃基部分和芳基部分之一或两者均可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等)，在不同实施方案中含有至少5、6、或7个碳原子，并且在不同实施方案中含有不超过100、50、或40个碳原子，当然碳原子数目也可以在上述范围之外，例如苄基等；或者烃基芳基(包括未被取代的和被取代的烃基芳基，其中所述烃基芳基中的烃基部分可以是直链的、支链的、饱和的、不饱和的、和/或环状的，并且其中所述烃基芳基中的烃基部分和芳基部分之一或两者均可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等)，在不同实施方案中含有至少5、6、或7个碳原子，而在不同实施方案中含有不超过100、50、或40个碳原子，当然碳原子数目也可以在上述范围之外，例如甲基等；以及

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地为氢原子或烃基(包括直链的、支链的、饱和的、不饱和的、环状的、被取代的以及未被取代的烃基，并且其中所述烃基可以含有或不含有杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷等)，在一实施方案中含有至少1个碳原子，并且在不同实施方案中含有不超过30、20、10、或5个碳原子，当然碳原子数目也可以在上述范围之外；并且

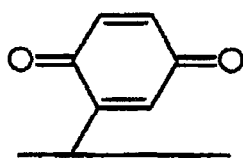
其中所述被取代的烃基、芳基、芳基烃基以及烃基芳基上的取代基可以是(但并不仅仅限于)羟基、卤素原子、胺基、亚胺基、铵基、氰基、吡啶基、吡啶鎓基、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羧基、硫代羧基、硫酸酯基、磺酸酯基、硫醚基、亚砷基、膦基、膦鎓基、磷酸酯基、胍基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氧氧基、异氧氧基、氧硫基、异氧硫基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基以及它们的混合物等，其中两个或多个取代基可以彼此连接形成环。

在一实施方案中， R_2 、 R_3 和 R_4 是氢原子， R_5 是烃基，在另一具体实施方案中， R_2 和 R_3 是氢原子， R_4 和 R_5 是甲基。适宜的聚亚烃基琥珀酰亚胺的实例包括聚亚异丁基琥珀酰亚胺等。可商购得到的聚亚烃基琥珀

琥珀酰亚胺的实例包括可由 Chevron Oronite Company LLC 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 9100、OLOA 9200 等，以及它们的混合物。适宜的聚亚烷基琥珀酰亚胺的实例及其前体和制备方法还公开在例如美国专利 3,172,892、3,202,678、3,280,034、3,442,808、3,361,673、3,172,892、3,912,764、5,286,799、5,319,030、3,219,666、3,381,022、4,234,435，以及欧洲专利公开 0 776 963 中。

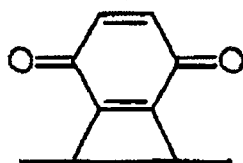
本发明的油墨还含有在其表面上具有含氧官能团的颜料颗粒。颜料颗粒可以具有任意希望的颜色。其本身具有含氧官能团或者经化学处理能够提供含氧官能团的任意颜料颗粒都可以使用。适宜的颜料的实例包括(但不仅仅限于)蒽醌类，酞菁类，单偶氮类，重氮类，皮蒽酮类，二萘嵌苯类，杂环类，噻吡啶酮类，靛蓝类，硫靛类，各种碳黑例如炉黑、槽法炭黑、热裂法碳黑、灯黑等，石墨，玻璃碳，活性炭，碳纤维等，以及它们的混合物。

适宜的含氧官能团的实例包括酸性的含氧官能团和碱性的含氧官能团。适宜的含氧官能团的具体实例包括羧酸基团、磺酸基团、磷酸基团、羟基、酚式羟基、醌基包括(但不仅仅限于)具有下述通式的醌基



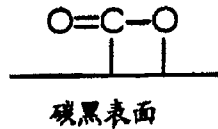
碳黑表面

和



碳黑表面

内酯基团包括(但不仅仅限于)具有下述通式的内酯基团



等，以及它们的混合物。

通过使用例如硝酸或臭氧氧化可以在颜料颗粒表面上提供例如含氧官能团的基团。在其表面上具有含氧官能团的颜料是已知的。可商购得到的适用于本发明油墨的颜料实例包括(但不仅仅限于)SPECIAL BLACK 100, SPECIAL BLACK 250, SPECIAL BLACK 350, FW1, FW2, FW200, FW18, SPECIAL BLACK 4, NIPEX 150, NIPEX 160, NIPEX 180, SPECIAL BLACK 5, SPECIAL BLACK 6, PRINTEX 80, PRINTEX 90, PRINTEX 140, PRINTEX 150T, PRINTEX 200, PRINTEX U 和 PRINTEX V (上述可由 Degussa 购得), MOGUL L, REGAL 330, 以及 MONARCH 900 (可由 Cabot Chemical Co. 购得), MA77, MA7, MA8, MA11, MA100, MA100R, MA100S, MA230, MA220, MA200RB, MA14, #2700B, #2650, #2600, #2450B, #2400B, #2350, #2300, #2200B, #1000, #970, #3030B, 以及 #3230B (上述可由 Mitsubishi 购得), RAVEN 2500 ULTRA, 碳黑 5250, 以及碳黑 5750 (可由哥伦比亚化学制品公司购得), 例如美国专利 5,837,045 和 5,922,118 中所公开的颜料等, 以及它们的混合物。

在一实施方案中, 颜料颗粒所具有的初生体积(primary volume)平均粒径在一实施方案中根据 ASTM 3849 通过电子显微镜测定为不小于 0.01 微米, 而在另一实施方案中根据 ASTM 3849 通过电子显微镜测定为不超过 0.1 微米, 在另一实施方案中为不超过 0.08 微米, 当然该初生粒径也可以在上述范围之外。初生平均粒径是指油墨中所含碳黑的初生颗粒的大小; 当这些初生颗粒存在于油墨中时形成含有 2 个或多个颗粒的聚集体。根据 ASTM D2414 使用邻苯二甲酸二丁酯油吸收法测得, 在一实施方案中初生颗粒形成为至少 45 cc/100 g 的聚集体, 在另一实施方案中为至少 50 cc/100 g, 而在另一实施方案中初生颗粒形成为不超过 200 cc/100 g 的聚集体, 在另一实施方案中为至少 110 cc/100 g。反过来, 这些聚集体可以与其它聚集体结合而在油墨中形成块状物。

为了获得希望的颜色或色彩，所述在其表面上具有含氧官能团的颜料可以以任意希望或有效的含量存在于本发明相变型油墨中，其在不同实施方案中为油墨的至少 0.1、0.2、或 0.5 重量%，而在不同实施方案中为不超过油墨的 50、20、或 10 重量%，当然其含量也可以在上述范围之外。

聚亚烷基琥珀酰亚胺可以以任意希望或有效的含量存在于本发明油墨中，在不同实施方案中为油墨的至少 1×10^{-7} 、 1×10^{-5} 、0.001、或 0.01 重量%，并且在不同实施方案中为不超过油墨的 40、30、20、或 10 重量%，当然其含量也可以在上述范围之外。聚亚烷基琥珀酰亚胺的有效含量可以随颜料颗粒的物理和化学特性改变而改变，例如粒径、表面积、官能团在颗粒表面的密度、颜料颗粒与油墨载体或其各种成分之间相互作用的性质以及诸多其它类似因素。

本发明油墨还含有颜料着色剂。颜料颗粒可以为任意适宜的颜色，包括(但并不仅仅限于)黑色、青色、深红色、黄色、红色、蓝色、绿色、棕色、金色、灰色、紫色、橙色、粉红色等，以及它们的混合色。适宜的颜料的实例包括 SPECIAL BLACK 100, SPECIAL BLACK 250, SPECIAL BLACK 350, FW1, FW2, FW200, FW18, SPECIAL BLACK 4, NIPEX 150, NIPEX 160, NIPEX 180, SPECIAL BLACK 5, SPECIAL BLACK 6, PRINTEX 80, PRINTEX 90, PRINTEX 140, PRINTEX 150T, PRINTEX 200, PRINTEX U 和 PRINTEX V (上述可由 Degussa 购得), MOGUL L, REGAL 330, 以及 MONARCH 900 (可由 Cabot Chemical Co. 购得), MA77, MA7, MA8, MA11, MA100, MA100R, MA100S, MA230, MA220, MA200RB, MA14, #2700B, #2650, #2600, #2450B, #2400B, #2350, #2300, #2200B, #1000, #970, #3030B, 以及 #3230B (上述可由 Mitsubishi 购得), RAVEN 2500 ULTRA, 碳黑 5250, 以及碳黑 5750 (可由哥伦比亚化学制品公司购得)等。

为了获得希望的颜色或色彩，所述颜料可以以任意希望或有效的含量存在于本发明相变型油墨中，其在不同实施方案中为油墨的至少 0.1、0.2、或 0.5 重量%，并且在不同实施方案中为不超过油墨的 50、20、或 10 重量%，当然其含量也可以在上述范围之外。

在一实施方案中，通过先将熔融的四酰胺与在其表面上具有含氧官能团的颜料颗粒混合来制备油墨。更具体地说就是将四酰胺加热至

一定温度，在不同的实施方案中至少为 100℃、120℃、或 140℃，而在不同实施方案中为不超过 200℃、150℃、或 140℃，当然该温度也可以在上述范围之外。

然后，以一定的相对用量将在其表面上具有含氧官能团的颜料颗粒和熔融四酰胺混合，在不同实施方案中为每 1 重量份颜料颗粒至少 2、5、或 10 重量份四酰胺，而在不同实施方案中为每 1 重量份颜料颗粒不超过 20 或 10 重量份四酰胺，当然该相对用量也可以在上述范围之外。

之后，将该颜料颗粒和四酰胺的混合物保持在一定的高温下，在不同实施方案中至少为 100℃、120℃、或 140℃，而在不同的实施方案中为不超过 200℃、150℃、或 140℃，当然该温度也可以在上述范围之外。值得注意的是，尽管该温度是“保持”在高温下，但是该温度不必与四酰胺最初升高的温度相同，既可以高于也可以低于四酰胺最初升高的温度。将混合物在一定的高温下保持足以使该熔融的四酰胺能够润湿颜料颗粒表面的一段时间，在不同的实施方案中为至少 0.5、1、2、5、或 10 小时，而在不同实施方案中为不超过 24、18、或 12 小时，当然该时间段也可以在上述范围之外。

尽管不是必须的，可以任选地此时使用例如高剪切混合器将混合物搅拌一段时间，在不同实施方案中为至少 1、或 2 分钟，而在不同的实施方案中为不超过 30、或 3 分钟，当然该时间段也可以在上述范围之外。可以通过任意希望或有效的方法将高剪切条件施加于该混合物上，例如通过使用介质研磨机例如 Buhler 介质研磨机，超微磨碎机例如 Dispermal 超微磨碎机，微量流化机，高压冲击式均化器（例如在封闭的室中 10,000 psi）包括由 Brinkman/KINEMATICA 制造的均化器，例如型号 PT 1200C、PT 1200CL、PT 10/35、PT 2100、PT 1300D、PT 3100、PT 6100、以及 PT 1200B，转子/定子型高剪切混合器例如可由 IKA 得到的混合器，包括 UTC 65、UTC T 115 KT、Ultra-Turrax T8、Ultra-Turrax T25、Ultra-Turrax UTL 8、Ultra-Turrax T50、以及 T 65D，可由 Quadro 得到的混合器例如 Y2，例如由 Charles Ross & Son 公司制造的高剪切混合器，等等。在一实施方案中，高剪切混合器为转子/定子型混合器，其运转时的涡轮速度在不同实施方案中为至少 7、或 12 米/秒，而在不同实施方案中为不超过 30 或 25 米/秒，当

然该涡轮速度也可以在上述范围之外。在一实施方案中，高剪切混合器为转子/定子型混合器，其运转时的速度在不同的实施方案中为至少 1,000 rpm、5,000 rpm、或 7,500 rpm，并且在不同实施方案中为不超过 20,000 rpm、15,000 rpm、或 12,500 rpm，当然该速度也可以在上述范围之外。

在一实施方案中，施加于油墨的各组分上的剪切速度在不同的实施方案中为至少 $5,000\text{ s}^{-1}$ 、或 $15,000\text{ s}^{-1}$ ，当然该剪切速度也可以在上述范围之外。将两个表面之间的相对速度(米/秒)除以这两个表面之间的间隙距离(米)定义为剪切速度(s^{-1})。例如，如果使用转子/定子型高剪切混合器，其涡轮速度为 10 至 30 米/秒，转子和定子之间的间隙为 2 毫米(0.002 米)，那么其剪切速度就是 5,000 至 15,000 s^{-1} 。在一实施方案中，施加于油墨各组分上的剪切力在不同实施方案中为至少 50 千克/米，而在另一实施方案中为不超过 150 千克/米，当然该剪切力也可以在上述范围之外。将剪切速度和粘度的乘积定义为剪切力；例如如果油墨成分在给定温度(例如 140℃)下的粘度为 10 厘泊(0.01 千克/米·秒)，那么对于剪切速度为 5,000 至 15,000 s^{-1} 时的剪切力就是 50 至 150 千克/米。

然后，向四酰胺和颜料的混合物中加入单酰胺。加料过程中混合物的温度在不同的实施方案中为至少 100℃、120℃、或 140℃，并且在不同实施方案中为不超过 200℃、150℃、或 140℃，当然该温度也可以在上述范围之外。值得注意的是，该加料过程中的温度不必与混合物先前所保持的温度相同。在一实施方案中，可以在加料过程中将混合物的温度略微降低以尽可能减少油墨组分聚集。

向混合物中加入任意希望或有效用量的单酰胺，在不同的实施方案中为每重量份颜料颗粒至少 2、6、或 10 重量份单酰胺，并且在不同实施方案中为每重量份颜料颗粒不超过 20、12、或 10 重量份单酰胺，当然该相对用量也可以在上述范围之外。

之后，将该含有四酰胺、颜料颗粒、以及单酰胺的混合物进行高剪切混合。为了方便本发明讨论的目的，“高剪切混合”是指相对于受制于相似条件的但没有对颜料颗粒、四酰胺、和单酰胺按照本文所公开的方法进行高剪切混合的具有相同组成的油墨而言，足以减少含有颜料颗粒、四酰胺、以及单酰胺的油墨在油墨中形成染料颗粒的块

状物的足够高的能量。高剪切混合可以进行任意希望或有效的时间段，在不同的实施方案中为至少 1 或 2 分钟，并且在不同的实施方案中为不超过 30 或 3 分钟，当然该时间也可以在上述范围之外。可以通过任意希望或有效的方法将高剪切条件施加于该混合物上，例如通过使用介质研磨机、微量流化机、高压冲击式均化器包括由 Brinkman/KINEMATICA 制造的均化器，例如型号 PT 1200C、PT 1200CL、PT 10/35、PT 2100、PT 1300D、PT 3100、PT 6100、以及 PT 1200B，转子/定子型高剪切混合器例如可由 IKA 得到的混合器，包括 UTC 65、UTC T 115 KT、Ultra-Turrax T8、Ultra-Turrax T25、Ultra-Turrax UTL 25、Ultra-Turrax T50、以及 T 65D，可由 Quadro 得到的混合器例如 Y2，例如由 Charles Ross & Son 公司制造的高剪切混合器，等等。在一实施方案中，高剪切混合器为转子/定子型混合器，其运转时的涡轮速度在不同实施方案中为至少 7 或 12 米/秒，而在不同的实施方案中为不超过 30 或 25 米/秒，当然该涡轮速度也可以在上述范围之外。在一实施方案中，高剪切混合器为转子/定子型混合器，其运转时的速度在不同实施方案中为至少 1,000 rpm、5,000 rpm、或 7,500 rpm，而在不同实施方案中为不超过 20,000 rpm、15,000 rpm、或 12,500 rpm，当然该速度也可以在上述范围之外。

接下来，如果需要的话，任选地将该含有四酰胺、颜料颗粒、以及单酰胺的混合物冷却至室温或者任意其它希望的温度，在该温度下混合物典型地为（当然并不一定）固体；然后接下来可以再次加热该混合物使其与任意其它的油墨组分进行混合。作为替代方式，也可以在该混合物还处于高温时将其它的油墨组分与该混合物进行混合。

如果希望油墨中含有任意的其它组分，那么将其与先前制得的含有颜料颗粒、四酰胺和单酰胺的混合物进行混合。其它组分既可以包括与那些已经存在于颜料混合物中的材料不同的材料，也可以包括剩余用量的已经存在于颜料混合物中的材料例如四酰胺和/或单酰胺。如果含有颜料颗粒、四酰胺、和单酰胺的混合物先前被冷却过，那么将该混合物与其它油墨组分一起加热至一定温度，在不同实施方案中为至少 120℃、130℃、或 140℃，并且在不同实施方案中为不超过 170℃、150℃、或 140℃，当然该温度也可以在上述范围之外。此时，可以使用例如磁力搅拌器、压力搅拌器等将含有所有所需油墨组分的混

合物进行搅拌，直到得到均匀的油墨组合物，接着冷却该油墨至室温（典型地为 20-25℃）。该油墨在室温下为固体。

本发明油墨还可以任选含有抗氧化剂。油墨组合物中的这种任选的抗氧化剂保护颜色不被氧化，同时还防止油墨各成分在油墨制备过程中的加热阶段被氧化。如果存在的话，所述任选的抗氧化剂可以以任意希望或有效的含量存在于本发明油墨中，其在不同实施方案中为油墨的至少 0.01、0.1、或 1 重量%，并且在不同实施方案中为不超过油墨的 20、5、或 3 重量%，当然其含量也可以在上述范围之外。

本发明的油墨所具有的电导值在不同实施方案中大于 1×10^{-8} 、 1.5×10^{-8} 、 2×10^{-8} 、 3×10^{-8} 、 4×10^{-8} 、 5×10^{-8} 、或 3.5×10^{-3} 西门子/厘米，当然其电导率也可能在上述范围之外。在上述电导率范围内的油墨特别适用于相变型油墨印刷机，其中这种机器中残留的油墨量通过测量油墨的电导率来检测。

在希望提高油墨电导率的实施方案中，如果需要的话，可以在油墨中加入导电剂。任意适宜或者有效的电导率增强剂都可以使用。适宜的电导率增强剂的实例包括双苯胺的络合物，所述双苯胺与例如诱导导电性的磷化合物例如含磷酸化合物进行络合。如果存在的话，电导率增强剂可以以任意希望或有效的含量存在于本发明油墨中，其在不同实施方案中为油墨的至少 0.25、0.5、2、8、或 13 重量%，而在不同实施方案中为不超过油墨的 50、45、35、25、或 20 重量%，当然其含量也可以在上述范围之外。

在本发明油墨中用作辅助性着色剂的染料也可用于提高油墨的电导率。

另一实施方案涉及一种油墨组，它含有 (1) 第一油墨，它含有在其表面上具有含氧官能团的颜料颗粒以及含有单酰胺和四酰胺的第一油墨载体，和 (2) 第二油墨，它含有染料着色剂以及含有单酰胺、四酰胺的第二油墨载体，其中第一油墨载体含有与第二油墨载体基本上相同的成分。“其中第一油墨载体含有与第二油墨载体基本上相同的成分”是指这两种载体含有基本上相同的成分，当然各载体中的成分含量可以不同。“基本上相同的成分”是指四酰胺、单酰胺、以及任意的其它任选的油墨组分在第一和第二油墨载体中具有相同的组成。因为油墨载体中的颜料颗粒具有高品质的分散性，因此在该实施方案

中不必为了提高颜料的分散性而需要或者存在其它的表面活性剂。

本发明油墨组合物所具有的熔点在不同的实施方案中不低于 50℃、70℃、或 80℃，而在不同实施方案中不高于 160℃、140℃、或 100℃，当然该熔点也可能在上述范围之外。

本发明的油墨组合物在喷射温度时(其在不同实施方案中不低于 75℃、100℃、或 120℃，而在不同实施方案中不高于 180℃、150℃、或 130℃，当然该喷射温度也可能在上述范围之外)通常所具有的熔融粘度在不同实施方案中不高于 30、20、或 15 厘泊，而在不同实施方案中不低于 2、5、或 7 厘泊，当然其熔融粘度也可能在上述范围之外。

本发明的油墨可用于直接喷墨印刷方法所用的装置以及间接(胶版)喷墨印刷应用领域。另一实施方案涉及一种方法，它包括将本发明的油墨掺入喷墨印刷装置中，熔化油墨，使该熔化后的油墨熔滴以成影象图案的形式喷射在记录基材上。直接印刷方法还公开在美国专利 5,195,430 中。又一实施方案涉及一种方法，它包括将本发明油墨合掺入喷墨印刷装置中，熔化油墨，使该熔化后的油墨熔滴以成影象图案的形式喷射在过渡转移元件上，然后将成影象图案中的油墨从过渡转移元件上转移到终端记录基材上。在一实施方案中，将过渡转移元件加热至一高于终端记录片材温度而低于印刷装置中熔融油墨温度的温度。胶版或间接印刷方法还公开在美国专利 5,389,958 中。在一实施方案中，印刷装置使用压电式印刷方法，其中通过压电式振动元件的振动使油墨熔滴喷射在成影象图案上。该油墨也可用于其它的热熔性印刷方法中，例如热熔声学喷墨印刷、热熔热力学喷墨印刷、热熔连续流或偏转喷墨印刷等。相变型油墨还可用于非热熔喷墨印刷方法的印刷方法中，例如热熔照相凹版印刷、热熔医学图象印刷等。

该油墨按照下面的方法制备：首先，在挤压机中混合颜料颗粒和一种作为颜料分散剂的油墨载体成分，制备得到颜料分散体，其中保持挤压机的温度在大于分散剂的峰值结晶温度而小于分散剂的峰值熔化温度，接着将该颜料分散体与其它油墨载体成分以及任意需要的其它任选成分进行混合，将所得到的混合物进行高剪切搅拌从而制备得到油墨。

颜料分散体是通过将颜料颗粒和一种或多种其上具有极性基团的油墨载体成分进行混合而制备得到的。这里的“极性”是指所选择的

油墨载体成分具有一个或多个其极性高于未被取代的烃基分子(脂族的、芳族的或者同时具有脂族和芳族部分的)的极性的官能团,例如酰胺基、酯基、羟基、胺基、羰基、羧酸基、脲基、氨基甲酸酯基等,相反,非极性成分就是其上不具备任何的这类官能团的油墨成分。例如,如果油墨载体含有四酰胺,那么该四酰胺就是非常有效的染料分散剂。这种油墨载体成分或者含有该成分与混入的颜料的混合物在后文中被称作“分散剂”。

在一具体实施方案中,该分散剂在与颜料混合之前为粉末的形式。尽管不用必须如此,但是分散剂为粉末形式可以使得随后的混合更容易进行,这是因为混合均匀的粉末混合物在熔融时可以使颜料颗粒和分散剂彼此紧密接触。在该实施方案中的分散剂可以被粉碎成具有任意希望或有效的粒径的粉末,其在不同的实施方案中具有至少300、425、或600微米的平均颗粒直径,而在不同的实施方案中具有不超过850微米平均颗粒直径,上述粒径是通过筛分法测量的,当然该分散剂粒径也可以在上述范围之外。

将颜料和分散剂以任意希望或有效的相对用量进行混合,在不同实施方案中为至少0.1、0.5、或3重量份分散剂/重量份颜料,而在不同实施方案中为不超过20、10、或6重量份分散剂/重量份颜料,当然该相对用量也可以在上述范围之外。

如果需要的话,颜料和分散剂的相对用量还可以这样确定,即确保颜料分散体在挤压机温度下所具有的粘度足够地低以能够在挤压机中进行混合,同时其又足够地高以能够在挤压机内产生理想的剪切程度。这样的粘度值可以为任意希望或有效的值,其在不同的实施方案中为至少50、100、或200厘泊,而在不同实施方案中为不超过10,000、1,000、或600厘泊,当然混合物的粘度值也可以在上述范围之外。

然后将颜料和分散剂在挤压机中进行加热和混合。在很多实施方案中,在与颜料混合之前先将分散剂粉末化,这样的话颜料颗粒和分散剂颗粒在被引入挤压机之前就可以充分混合。可以使用任意希望或有效的挤压机,包括单螺杆挤压机,双螺杆挤压机包括同向旋转双螺杆挤压机(其中两个螺杆沿着相同方向旋转)、反向旋转双螺杆挤压机(其中螺杆沿着相反方向旋转)等。适宜的挤压机的实例包括完全交叉的反向旋转双螺杆 DAVO 挤压机, VB. 22. 01 型, 可由 Reifenhäuser

Gmbh & Co., Troisdorf, 德国购得, 其螺杆直径为 22 毫米、长度/直径(L/D)比例为 23.2; 完全交叉的同向旋转 ZSK-30 双螺杆挤压机, 可由 Werner & Pfleiderer Corporation, Ramsey, NJ 购得, 其螺杆直径为 30.7 毫米、长度/直径(L/D)比例为 37.2, 等。挤压机的实例还公开在美国专利 4,894,308、4,649,005、4,110,844 以及 4,894,308 中。反向旋转挤压机的旋转速度在一实施方案中为至少大约 40 rpm, 而在一实施方案中为不超过大约 100 rpm, 当然该旋转速度也可以在上述范围之外。同向旋转挤压机的旋转速度在一实施方案中为至少大约 50 rpm, 而在一实施方案中为不超过大约 500 rpm, 当然该旋转速度也可以在上述范围之外。

将颜料和分散剂在挤压机中、在等于或大于分散剂的峰值结晶温度附近而小于分散剂的峰值熔化温度附近的温度下进行混合。分散剂的结晶点可通过示差扫描量热法(DSC)测得。将熔融态材料置于 DSC 中冷却。画出测量热流(瓦特/克; y 轴)作为温度(°C; x 轴)的函数的曲线。正如通过该装置吸收的热量表达出来的那样, 在开始结晶到完全结晶之间的范围既可能很窄也可能很宽, 这取决于材料的晶型或无定型特性。所得曲线的峰被称作峰值结晶点。例如, 某材料可能具有大约 93°C 至大约 46°C 的冷却转变范围, 最大结晶转变峰为大约 85°C。类似地, 分散剂的熔点也由 DSC 通过将固体材料在 DSC 中加热后画出测量热流作为温度的函数的曲线而测得。同样, 在开始熔化到完全熔化之间的范围既可能很窄也可能很宽, 这取决于材料的晶型或无定型特性。所得曲线的峰被称作峰值熔点。例如, 对于具有大约 93°C 至大约 46°C 的冷却转变范围的某材料, 最大冷却转变峰为大约 85°C, 其熔化转变可以为大约 52°C 至大约 124°C, 最大熔化转变峰为大约 115°C。峰值结晶温度小于峰值熔化温度。因此, 对于本文所公开的油墨, 如果为挤压机选择的温度是基于分散剂的峰值结晶温度的话, 当分散剂所具有的峰值结晶温度为大约 85°C 而峰值熔化温度为大约 115°C 时, 那么该挤压机需要保持在大约 85°C 至大约 115°C 的温度范围内。

在一具体的实施方案中, 还将挤压机保持在等于或大于峰值结晶温度附近至高于峰值结晶温度大约 30% 的温度范围内。例如, 再以具有大约 85°C 的峰值结晶温度的分散剂为例, 挤压机需要保持在大约 85°C 至大约 111°C 的温度范围内。在另一实施方案中, 将挤压机保持在峰值

结晶温度附近至高于峰值结晶温度大约 20% 的温度范围内, 在又一实施方案中, 将挤压机保持在峰值结晶温度附近至高于峰值结晶温度大约 10% 的温度范围内, 当然该温度也不局限于上述范围之内。

在挤压机中混合颜料和分散剂之后, 通过将所得到的颜料分散体以固体的形式从挤压机中回收(当然这不是必须的), 然后, 将该颜料分散体再次熔化(如果是以固体形式回收的话)或者保持其为熔融状态(如果是以液体形式回收的话)。在一实施方案中, 在熔融态颜料分散体与其它成分混合之后, 接着将所得到的熔融态油墨组合物进行高剪切混合。在另一实施方案中, 在加入其它油墨成分之前将熔融态颜料分散体进行高剪切混合。在其中在加入其它油墨成分之前将熔融态颜料分散体进行高剪切混合的实施方案中, 在高剪切混合之前可以向颜料分散体中加入其它分散剂(一种其上具有极性基团的油墨载体成分或者含有两种或多种其上具有极性基团的油墨载体成分的混合物)以及任选的聚亚烷基琥珀酰亚胺。其它成分的相对用量可以这样确定, 即确保混合物所具有的粘度足够地低以能够进行高剪切混合, 同时其又足够地高以能够在高剪切混合器中产生理想的剪切程度。这样的粘度值可以为任意希望或有效的值, 其在不同实施方案中为至少 200、300、或 400 厘泊, 而在不同实施方案中为不超过 10,000、5,000、或 1,000 厘泊, 当然该粘度值也可以在上述范围之外。

在上述具体的实施方案中, 随后将颜料分散体(包括其它分散剂和任选的聚亚烷基琥珀酰亚胺, 如果需要的话)进行高剪切混合。在颜料分散体进行高剪切混合之后, 还没有存在于该颜料分散体中的任意其它油墨成分既可以在继续高剪切混合的同时加入, 也可以在停止混合加入这些其它成分之后重新开始进行高剪切混合, 这些其它成分包括具有例如羟基等的非极性基团的油墨成分。此时还可以加入已经存在于颜料分散体中的另一部分油墨成分。

在其中没有开始对颜料分散体进行高剪切混合之前先将熔融态颜料分散体与其它成分进行混合的实施方案中, 接着将所得到的熔融态油墨组合物进行高剪切混合, 可以向该熔融态颜料分散体中加入部分或全部剩余的油墨成分, 再接着开始进行高剪切混合。例如, 高剪切混合可以在一种或多种其它成分已经加入之后开始, 甚至在加入多种其它成分的过程中继续同时进行高剪切混合, 或者在加入所有的其它

成分之后再行高剪切混合。

可以通过任意希望或有效的方法将高剪切条件施加于油墨的各成分上，例如通过使用介质研磨机例如 Buhler 介质研磨机，超微磨碎机例如 Dispermal 超微磨碎机，微化流化机，高压冲击式均化器（例如 10,000 psi 的限压室），包括由 Brinkman/KINEMATICA 制造的均化器，例如型号 PT 1200C、PT 1200CL、PT 10/35、PT 2100、PT 1300D、PT 3100、PT 6100、以及 PT 1200B，转子/定子型高剪切混合器，其运转时的涡轮速度在不同实施方案中为至少 7、或 12 米/秒，而在不同实施方案中为不超过 30、或 25 米/秒，当然该涡轮速度也可以在上述范围之外，并且在不同的实施方案中为至少 1,000、5,000、或 7,500 rpm，而在不同的实施方案中为不超过 20,000、15,000、12,500 rpm，当然该速度也可以在上述范围之外，例如可由 IKA 得到的混合器，例如 UTC 65（装有 65 毫米转子）和 UTC 115 KT（装有 115 毫米转子、7.5 HP 定子、涡轮速度在 60 Hz 时为 18 m/s），以及可由 Quadro 得到的混合器，例如 Y2（装有 115 毫米转子、3 H0 定子、涡轮速度为 19 m/s）等。

在一实施方案中，施加于油墨成分上的剪切速度在一实施方案中为至少大约 $5,000\text{ s}^{-1}$ ，并且在另一实施方案中不超过大约 $15,000\text{ s}^{-1}$ ，当然该剪切速度也可以在上述范围之外。将两个表面之间的相对速度（米/秒）除以这两个表面之间的间隙距离（米）定义为剪切速度（ s^{-1} ）。例如，如果使用转子/定子型高剪切混合器，其涡轮速度为大约 10 至大约 30 米/秒，转子和定子之间的间隙为 2 毫米（0.002 米），那么其剪切速度就是大约 $5,000$ 至大约 $15,000\text{ s}^{-1}$ 。施加于油墨成分上的剪切力在一实施方案中为至少大约 50 千克/米，在另一实施方案中为不超过大约 150 千克/米，当然该剪切力也可以在上述范围之外。将剪切速度和粘度的乘积定义为剪切力；例如如果油墨成分在既定温度（例如大约 140°C ）下的粘度为大约 10 厘泊（0.01 千克/米·秒），那么对于剪切速度为大约 $5,000$ 至大约 $15,000\text{ s}^{-1}$ 时的剪切力就是大约 50 至大约 150 千克/米。

将油墨各成分在含有这些成分的混合物为熔融态的温度下进行高剪切，在不同的实施方案中为至少 110°C 、 120°C 、或 130°C ，而在不同实施方案中为不超过 160°C 、 140°C 、或 135°C ，当然该温度也可以

在上述范围之外。

对油墨成分进行的高剪切可以持续任意希望或有效的时间，这取决于接受剪切的材料用量和混合器尺寸。例如，2.5 千克试样可以剪切 3 至 12 分钟，18 千克试样可以剪切 60 至 90 分钟。

在所有的油墨成分加入之后，继续保持高剪切混合持续一段有效的时间，在不同实施方案中为至少 9、12、或 90 分钟，当然该持续时间也可以在上述范围之外。

如果需要的话，然后任选对该混合物进行过滤。在一具体实施方案中，将油墨通过一种或多种具有连续细粒径的过滤器进行过滤以过滤除去不必要的大颗粒。在所述具体实施方案中，油墨所具有的颜料颗粒粒径在不同实施方案中为不超过 2、1、0.45、或 0.2 微米，当然该颜料颗粒粒径也可以在上述范围之外。

实施例 I

制备 SPECIAL BLACK 4 的预混物

向 250 毫升烧杯中加入 10.00 克 SPECIAL BLACK 4 颜料 (Degussa) 和 44.65 克按照美国专利 6,174,937 实施例 1 中所描述的方法由 1 当量 C-36 二聚酸和 2 当量乙二胺和 UNICID® 700 发生反应制备得到的四酰胺树脂。然后将烧杯置于温度为 140℃ 的烤箱中 18 小时。然后，从烤箱中移出烧杯，在熔融状态时迅速使用刮铲搅拌得到被四酰胺树脂润湿的粗碳黑颗粒的均匀分散体。然后加入硬脂酰基硬脂酰胺蜡 (60.65 克)，分散体在温度为 140℃ 的烤箱中继续加热直到将混合物熔化 (2 小时)。随后从烤箱中移出烧杯，立即使用高剪切混合器 (POLYTRON, 型号 15/40, Brinkmann Instruments) 在 10,000 rpm 下将熔融的混合物混合 3 分钟。将所得到的预混物倾入铝盘中，冷却至室温。

实施例 II-XI

制备其它颜料的预混物

利用实施例 I 的方法再制备 5 份预混物，其中使用等量的 (10 克) 下列的相应的碳黑颜料替代 SPECIAL BLACK 4:

实施例 II: NIPEX 150, Degussa

实施例 III: MA77, Mitsubishi

实施例 IV: MA100S, Mitsubishi

实施例 V: RAVEN 2500 ULTRA, Columbia

实施例 VI: MONARCH 900, Cabot

实施例 VII: SPECIAL BLACK 350, Degussa

实施例 VIII: SPECIAL BLACK 100, Degussa

实施例 IX: MOGUL L, Cabot

实施例 X: REGAL 400R, Cabot

实施例 XI: PRINTEX 150T, Degussa

实施例 XII

由实施例 I 的预混物制备相变型油墨

依次向 250 毫升烧杯中加入 50 克实施例 I 制备的预混物、14.35 克按照美国专利 5,782,966 实施例 1 中描述的制备方法由 2 当量 ABITOL® E 氢化枞醇和 1 当量异佛尔酮二异氰酸酯发生反应得到的聚氨酯树脂、6.08 克按照美国专利 6,309,453 实施例 4 中描述的制备方法由 3 当量异氰酸十八烷基酯和甘油类型的醇加成得到的聚氨酯树脂、51.01 克聚乙烯蜡 (POLYWAX 655)、以及 0.024 克 NAUGARD N445 抗氧化剂。然后将混合物置于 140℃ 的烤箱中 5 小时以使各成分完全熔化。随后从烤箱中移出该熔融的混合物,使用机械搅拌器在 400 rpm 下混合 3 分钟。最后将所得到的油墨从烧杯转移至铝盘中,冷却至室温。

实施例 XIII-XXII

由实施例 II-XI 的预混物制备相变型油墨

利用实施例 I 的方法再制备 5 份油墨,其中使用等量的(50 克)实施例 II-XI 的预混物替代实施例 I 的预混物:

实施例 XIII: 实施例 II 的预混物

实施例 XIV: 实施例 III 的预混物

实施例 XV: 实施例 IV 的预混物

实施例 XVI: 实施例 V 的预混物

实施例 XVII: 实施例 VI 的预混物

实施例 XVIII: 实施例 VII 的预混物

实施例 XIX: 实施例 VIII 的预混物

实施例 XX: 实施例 IX 的预混物

实施例 XXI: 实施例 X 的预混物

实施例 XXII: 实施例 XI 的预混物

比较实施例 A

制备 SPECIAL BLACK 4 的预混物

向 250 毫升烧杯中加入 10.00 克 SPECIAL BLACK 4、60.65 克 KEMAMIDES-180、44.65 克按照美国专利 6,174,937 实施例 1 中所描述的方法由 1 当量 C-36 二聚酸和 2 当量乙二胺和 UNICID® 700 发生反应制备得到的四酰胺树脂、33.15 克按照美国专利 5,782,966 实施例 1 中描述的制备方法由 2 当量 ABITOL® E 氢化枞醇和 1 当量异佛尔酮二异氰酸酯发生反应得到的聚氨酯树脂、以及 14.04 克按照美国专利 6,309,453 实施例 4 中描述的制备方法由 3 当量异氰酸十八烷基酯和甘油类型的醇加成得到的聚氨酯树脂。然后将烧杯置于温度为 140℃ 的烤箱中 4 小时。随后从烤箱中移出烧杯,该熔融混合物立即使用高剪切混合器 (POLYTRON, 型号 15/40) 在 10,000 rpm 下混合 3 分钟。所得到的预混物倾入铝盘中,冷却至室温。

比较实施例 B-L

制备其它颜料的预混物

利用比较实施例 A 的方法再制备 5 份预混物,其中使用等量的(10 克)下列的相应的碳黑颜料替代 SPECIAL BLACK 4:

实施例 B: NIPLEX 150, Degussa

实施例 C: MA77, Mitsubishi

实施例 D: MA100S, Mitsubishi

实施例 E: RAVEN 2500 ULTRA, Columbia

实施例 F: MONARCH 900, Cabot

实施例 G: SPECIAL BLACK 350, Degussa

实施例 H: SPECIAL BLACK 100, Degussa

实施例 J: MOGUL L, Cabot

实施例 K: REGAL 400R, Cabot

实施例 L: PRINTEX 150T, Degussa

比较实施例 M

由比较实施例 A 的预混物制备相变型油墨

依次向 250 毫升烧杯中加入 60 克比较实施例 A 制备的预混物、43.47 克聚乙烯蜡 (POLYWAX 655)、以及 0.024 克 NAUGARD N445 抗氧

化剂。然后将混合物置于 140℃ 的烤箱中 5 小时以使各成分完全熔化。随后从烤箱中移出该熔融混合物，使用机械搅拌器在 400 rpm 下混合 3 分钟。最后将所得到的油墨从烧杯转移至铝盘中，冷却至室温。

比较实施例 N-W

由比较实施例 B-L 的预混物制备相变型油墨

利用比较实施例 M 的方法再制备 5 份油墨，其中使用等量的 (60 克) 比较实施例 B-K 的预混物替代比较实施例 A 的预混物：

- 实施例 N: 实施例 B 的预混物
- 实施例 O: 实施例 C 的预混物
- 实施例 P: 实施例 D 的预混物
- 实施例 Q: 实施例 E 的预混物
- 实施例 R: 实施例 F 的预混物
- 实施例 S: 实施例 G 的预混物
- 实施例 T: 实施例 H 的预混物
- 实施例 U: 实施例 J 的预混物
- 实施例 V: 实施例 K 的预混物
- 实施例 W: 实施例 L 的预混物

将按照上述方法制备得到的油墨置于在显微镜加热台上被加热至 135℃ 的两片显微镜载物片之间，使用装备有 Linkam Scientific Instruments LTS350 加热/冷凝台和 150x 放大率的 TMS 93 程序的 Zeiss Axioplan 光学显微镜进行检测。按照下面的评分标准对油墨中颜料分散体的品质进行评分：

- 1: 无可视颗粒
- 2: 颜料分散良好，有少数小于 10 微米体积平均粒径的颗粒聚集体
- 3: 大多数颜料分散良好，但出现了部分小于 25 微米体积平均粒径的颗粒块状物
- 4: 既含有分散良好的颜料又含有分散较差的颜料的两相体系
- 5: 含有分开的油墨载体区域和颜料区域的两相体系

颜料	实施例	评分	比较实施例	评分
SPECIAL BLACK 4	XII	2	M	3
NIPEX 150	XIII	2	N	3
MA77	XIV	3	O	5
MA100S	XV	2-3	P	3-4
RAVEN 2500 ULTRA	XVI	2-3	Q	4
MONARCH 900	XVII	4	R	4
SPECIAL BLACK 350	XVIII	2-3	S	5
SPECIAL BLACK 100	XIX	3	T	4-5
MOGUL L	XX	2-3	U	5
REGAL 400R	XXI	2-3	V	4-5
PRINTEX 150T	XXII	2-3	W	4-5