



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101805537 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 200910180176.9

(22)申请日 2009.11.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 101805537 A

(43)申请公布日 2010.08.18

(30)优先权数据

12/271968 2008.11.17 US

(73)专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72)发明人 J·吴

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理

事务所(普通合伙) 11371

代理人 李丙林 曹桓

(51)Int.Cl.

C09D 11/037(2014.01)

C09D 11/322(2014.01)

(56)对比文件

US 5506295 A, 1996.04.09, 摘要, 第2栏第58行至第3栏第27行.

US 2007120910 A1, 2007.05.31, 第0025-0028, 0038, 0102-0104, 0107-0113段.

US 5916955 A, 1999.06.29, 权利要求1, 9, 说明书第1栏第8行至第2栏第25行, 第6栏第26-40行, 实施例.

US 2003079644 A1, 2003.05.01,

Yu-Chun Chen. Inkjet printing of nanodiamond suspensions in ethylene glycol for CVD growth of patterned diamond structures and practical applications.《Diamond & related materials》.ELSEVIER SCIENCE, 2008, 第18卷(第2-3期), 146-150.

Yu-Chun Chen. Inkjet printing of nanodiamond suspensions in ethylene glycol for CVD growth of patterned diamond structures and practical applications.《Diamond & related materials》.ELSEVIER SCIENCE, 2008, 第18卷(第2-3期), 146-150.

审查员 贺丽娜

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

包含纳米金刚黑色料的喷墨式油墨及其使用方法

(57)摘要

一种包含(a)载体以及(b)包括纳米金刚黑的色料的油墨。

1. 一种相变油墨, 包含(a)相变油墨载体以及(b)色料, 所述色料包括纳米金刚黑, 其中所述纳米金刚黑包括被石墨壳包围的类似金刚石的核, 并且其中所述核以相对于所述核和壳的总重量的50重量%的量存在, 所述壳以相对于所述核和壳的总重量的50重量%的量存在, 且其中纳米金刚黑为油墨重量的至少0.05%并且不超过油墨重量的50%, 其中, 纳米金刚黑是一种如下的金刚石材料, 其包括类似金刚石的四面体 sp^3 碳核和一个包围所述核的球状富勒烯 sp^2 石墨壳。

2. 权利要求1的相变油墨, 其中所述纳米金刚黑具有的平均晶粒尺寸为5~500纳米。

3. 权利要求1的相变油墨, 其中所述纳米金刚黑具有被石墨壳包围的类似金刚石的核, 并且其中所述石墨壳被至少一个官能团表面改性。

4. 权利要求1的相变油墨, 其中所述纳米金刚黑具有被石墨表面包围的类似金刚石的核, 并且其中所述表面被至少一个官能团改性, 其中所述至少一个官能团选自羧基、羰基、奎宁、醚、烷基、腈、羟基、内酯、胺, 及其组合。

5. 权利要求1的相变油墨, 其中所述纳米金刚黑具有被石墨表面包围的类似金刚石的核, 并且其中所述表面被至少一个官能团改性, 其中所述至少一个官能团选自季铵化胺。

6. 权利要求1的相变油墨, 其中所述纳米金刚黑以油墨重量的0.05%~30%的量存在, 其中所述油墨的总重量是100%。

7. 权利要求1的相变油墨, 其中所述相变油墨载体选自石蜡、微晶蜡、酯蜡、酰胺、脂肪酸、含脂肪酰胺的材料、磺酰胺材料、由各种天然源制成的树脂状材料以及聚合物。

8. 权利要求1的相变油墨, 其中所述相变油墨载体选自聚乙烯蜡、合成树脂、低聚物以及共聚物。

9. 权利要求1的相变油墨, 其中所述相变油墨载体包括至少一种可固化单体和辐射激活的引发剂。

10. 权利要求1的相变油墨, 其中所述相变油墨载体包括胶凝剂。

11. 权利要求1的相变油墨, 还包括分散剂。

12. 权利要求1的相变油墨, 还包括炭黑。

13. 一种将相变油墨喷射到基材上的方法, 其包括:(a)将一种相变油墨装入到喷墨式印刷装置中, 所述相变油墨包含(a)相变油墨载体以及(b)色料, 所述色料包括纳米金刚黑;(b)将所述油墨熔化;(c)使熔化油墨的液滴以成影像的图案喷射到基材上, 其中所述纳米金刚黑包括被石墨壳包围的类似金刚石的核, 并且其中所述核以相对于所述核和壳的总重量的50重量%的量存在, 所述壳以相对于所述核和壳的总重量的50重量%的量存在, 且其中纳米金刚黑为油墨重量的至少0.05%并且不超过油墨重量的50%, 其中纳米金刚黑是一种如下的金刚石材料, 其包括类似金刚石的四面体 sp^3 碳核和一个包围所述核的球状富勒烯 sp^2 石墨壳。

14. 权利要求13的方法, 其中所述印刷装置使用压电印刷方法, 其中通过压电振动元件的振荡使所述油墨液滴以成影像的图案喷射。

15. 权利要求13的方法, 其中所述基材是一种最终记录片材, 并且将熔化油墨的液滴以成影像的图案直接喷射到所述最终记录片材上。

16. 权利要求13的方法, 其中所述基材是中间转印构件, 并且将所述熔化油墨的液滴以成影像的图案喷射到所述中间转印构件上, 然后将成影像的图案从所述中间转印构件转印

到最终记录片材。

17. 权利要求16的方法, 其中所述中间转印构件被加热至一温度, 所述温度高于最终记录片材的温度并且低于印刷装置中的熔化油墨的温度。

18. 一种水性油墨, 包含(a)水性液态油墨载体以及(b)色料, 所述色料包括纳米金刚黑, 其中所述水性液态油墨载体选自水、水和可混溶性有机组分、酰胺、醚、羧酸、酯、醇、有机硫醚、有机亚砷、砷、醇衍生物、溶纤剂、醚衍生物、酮的混合物, 以及其混合物,

其中, 所述水性油墨还包含炭黑,

其中所述纳米金刚黑包括被石墨壳包围的类似金刚石的核, 并且其中所述核以相对于所述核和壳的总重量的50重量%的量存在, 所述壳以相对于所述核和壳的总重量的50重量%的量存在, 且其中纳米金刚黑为油墨重量的至少0.05%并且不超过油墨重量的50%, 其中纳米金刚黑是一种如下的金刚石材料, 其包括类似金刚石的四面体 sp^3 碳核和一个包围所述核的球状富勒烯 sp^2 石墨壳。

19. 权利要求18的水性油墨, 其中所述水性液态油墨载体选自二甲亚砷、环丁砷、二甘醇一乙醚、二甘醇一丁醚、氨基醇, 以及其混合物。

20. 权利要求19的水性油墨, 其中所述纳米金刚黑具有的平均晶粒尺寸为5~500纳米。

21. 权利要求19的水性油墨, 其中所述纳米金刚黑具有被石墨壳包围的类似金刚石的核, 并且其中所述石墨壳被至少一个官能团表面改性。

22. 权利要求19的水性油墨, 其中所述纳米金刚黑具有被石墨表面包围的类似金刚石的核, 并且其中所述表面被至少一个官能团改性, 其中所述至少一个官能团选自羧基、羰基、奎宁、醚、烷基、腈、羟基、内酯、胺, 及其组合。

23. 权利要求19的水性油墨, 其中所述纳米金刚黑具有被石墨表面包围的类似金刚石的核, 并且其中所述表面被至少一个官能团改性, 其中所述至少一个官能团选自季铵化胺。

24. 权利要求19的水性油墨, 其中所述纳米金刚黑以油墨重量的0.05%~30%的量存在, 其中所述油墨的总重量是100%。

25. 权利要求19的水性油墨, 还包括分散剂。

26. 一种将水性油墨喷射到基材上的方法, 其包括:(a)将一种水性油墨装入到喷墨式印刷装置中, 所述水性油墨包含水性液态载体以及包括纳米金刚黑的色料;(b)使所述油墨的液滴以成影像的图案喷射到基材上,

其中, 所述水性油墨还包含炭黑,

其中所述纳米金刚黑包括被石墨壳包围的类似金刚石的核, 并且其中所述核以相对于所述核和壳的总重量的50重量%的量存在, 所述壳以相对于所述核和壳的总重量的50重量%的量存在, 且其中纳米金刚黑为油墨重量的至少0.05%并且不超过油墨重量的50%, 其中纳米金刚黑是一种如下的金刚石材料, 其包括类似金刚石的四面体 sp^3 碳核和一个包围所述核的球状富勒烯 sp^2 石墨壳。

包含纳米金刚黑色料的喷墨式油墨及其使用方法

技术领域

[0001] 在此公开的是油墨及其使用方法。一个实施方案涉及一种包含相变油墨载体以及包括纳米金刚黑(nanodiamond black)的色料的热熔或相变油墨。另一个实施方案涉及一种包含水性液态载体以及包括纳米金刚黑的色料的水性油墨。又一实施方案涉及一种方法,该方法包括:(a)将一种包含相变油墨载体以及包括纳米金刚黑的色料的相变油墨装入到喷墨式印刷装置中;(b)将所述油墨熔化;(c)将已熔化油墨的液滴以成影像的图案直接地或者经由一中间热转印带或者鼓喷射到记录基材的表面上,在此处所述液滴迅速固化以形成固化墨滴的预定图案。又一实施方案涉及一种方法,该方法包括(a)将一种包含水性液态载体以及包括纳米金刚黑的色料的水性油墨装入到喷墨式印刷装置中;(b)将墨滴以成影像的图案喷射到基材上。

背景技术

[0002] 通常,相变油墨(有时也被称为“热熔油墨”)在室温下呈固态,但是在喷墨式印刷设备的升高运行温度下却呈现为液态。在喷墨运行温度下,液体油墨的液滴从印刷设备中喷出,并且当墨滴直接地或者经由中间热转印带或者鼓接触到记录基材的表面时,它们迅速固化形成固化墨滴的预定图案。相变油墨也已用在其他的印刷技术中,诸如照相凹版印刷。相变油墨也已用于诸如邮递标记、工业标记以及标签等应用。

[0003] 用于彩色印刷的相变油墨通常包含一种相变油墨载体组合物,并结合有相变油墨相容性色料。在一个具体实施方案中,可通过将油墨载体组合物与相容的减色法三原色色料相结合来形成一系列彩色的相变油墨。所述减色法三原色的彩色相变油墨可包括四种成分染料,即,青色、品红、黄色和黑色,但是所述油墨不限于这四种颜色。可通过使用单种染料或染料的混合物形成这些减色法三原色的彩色油墨。例如,可通过使用溶剂红染料的混合物获得品红,或者可通过混合多种染料获得复合黑。美国专利4,889,560、美国专利4,889,761以及美国专利5,372,852,教导了所使用的减色法三原色色料可包括《染料索引》(Color Index)(C.I.)类别中属于溶剂染料、分散染料、改性的酸性及直接染料,以及碱性染料的染料;所述每篇专利的公开文本都通过引用的方式被整体纳入本说明书。

[0004] 色料也可包括颜料,正如在例如美国专利5,221,335中所公开的,所述专利的公开内容通过引用的方式被整体纳入本说明书。

[0005] 相变油墨对于喷墨式印刷机是合适的,这是因为相变油墨在运输、长期存储等过程中的室温下保持为固相。另外,还极大地消除了与液体喷墨式油墨的油墨蒸发所导致的喷嘴堵塞相关的难题,从而提高了喷墨印刷的可靠性。而且,在墨滴被直接应用到最终记录基材(例如纸张、透明材料等)上的相变喷墨印刷机中,液滴刚接触到所述基材就立即固化,从而防止了油墨沿印刷介质的移动并且提高了网点质量。

[0006] 适合用作相变油墨载体组合物的组合物是公知的。公开了这些材料的一些典型文献包括美国专利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DE 4205636AL、德国专利公开文本DE 4205713AL以及PCT专利申请WO 94/04619,所述每篇专利的公开内容都通过引用的方式被整体纳入本说明书。合适载体材料可包括石蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡、酯蜡、脂肪酸以及其他蜡质材料、包含脂肪酰胺的材料、磺酰胺材料、由不同的天然源(例如,浮油松香和松香酯)制成的树脂状材料、以及许多合成树脂、低聚物、聚合物和共聚物。

[0007] 水性油墨通常包括水性液态载体、色料,以及任选地包括一种或多种添加剂。适于水性油墨的载体的实例包括水、二醇、二醇的混合物、水与可混溶性有机组分的混合物,以及其混合物;所述可混溶性有机组分诸如二醇(诸如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、丙三醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等等)、酰胺、醚、羧酸、酯、醇、有机硫醚、有机亚砷、砷、二甲亚砷、环丁砷、醇衍生物、二甘醇一乙醚、二甘醇一丁醚、溶纤剂、醚衍生物、氨基醇、酮、和其他的水混溶性材料。

[0008] 在固体或相变油墨组合物或者水性油墨中使用染料作为色料,可形成亮丽的彩色图像。然而,某些可溶性染料会有热稳定性、耐光性和染料移动的问题。而且,某些染料所需的定制合成法会使其制造成本昂贵。为了克服一些此类问题,可将颜料选择作为固体或相变油墨色料或者水性油墨色料。已成功地制备了颜料油墨,并且其用在固体或相变油墨以及水性油墨印刷机中。颜料可提供固有的稳固性、热稳定性和耐光性。颜料也可减少或者消除在印刷图像中的染料移动的难题,而在基于蜡的图像内的染料色料的活动性会导致图像随着时间失真或者变模糊。而且,颜料没有染料贵,从而提供了相当大的制造成本优势。然而,将颜料油墨纳入到喷墨式油墨中在技术上是具有挑战性的,并且颜料油墨会遇到喷射难题。

[0009] 尽管已知的组合物和方法适合于它们的预期目的,但仍然需要改进的水性油墨和相变油墨组合物。而且,需要一种这样的水性和相变油墨,其能够具有提高的油墨热稳定性,这显示为在印刷机中受热时随时间的颜色稳定性。还需要一种能够提高印刷机可靠性的水性油墨和相变油墨。另外,仍需要一种呈现出卓越遮盖力并且能够获得预期的颜色或色调的水性油墨和相变油墨。另外,还需要一种具有提高的机械完整性的水性油墨和相变油墨。而且,需要一种具有提高的诸如抗刮性和抗磨损性等机械完整性的水性油墨和相变油墨。再者,还需要一种具有低摩擦系数的水性油墨和相变油墨。

[0010] 任一前述的合适组分和方法方面都可被选择用于本发明的实施方案中。

发明内容

[0011] 在此公开的是一种相变油墨,其包含(a)相变油墨载体以及(b)包括纳米金刚黑的色料。在此还公开了一种水性油墨,其包含(a)水性液态载体;以及(b)包括纳米金刚黑的色料。还公开了一种方法,该方法包括:(a)将一种包含(a)相变油墨载体以及(b)包括纳米金刚黑的色料的相变油墨装入喷墨式印刷机装置;(b)将所述油墨熔化;(c)将已熔化油墨的液滴以成影像的图案直接地或者经由一中间热转印带或者鼓喷射到记录基材的表面上,在此处所述液滴迅速固化以形成固化墨滴的预定图案。还公开了一种方法,该方法包括:(a)将一种包含水性液态载体和包括纳米金刚黑的色料的水性油墨装入喷墨式印刷装置;(b)将墨滴以成影像的图案喷射到基材上。

具体实施方式

[0012] 在此所公开的油墨包含油墨载体和纳米金刚黑色料。此处的油墨可包括水性油墨和相变或固体油墨。纳米金刚黑可容易地在水性溶剂和有机溶剂中分散。纳米金刚黑呈现出卓越的机械、热和电特性。除了优越的电、机械和热性能之外，纳米金刚黑还能非常高效地吸收光，为本发明油墨提供卓越的黑色强度。纳米金刚石是一种合成材料，并且具有制造成本低廉的优势，由此为本发明的油墨提供了改进特性和成本效益的优点。

[0013] 纳米金刚石是一种如下的金刚石材料，其包括类似金刚石的四面体 sp^3 碳核和一个大致包围所述核的球状富勒烯 sp^2 石墨壳。在实施方案中，所述纳米金刚石晶体核的直径平均为约1~约10纳米或者约5纳米，但并不限于此。在实施方案中，纳米金刚黑的B.E.T.表面积是约270~约380 m^2/g ，但并不限于此。在实施方案中，纳米金刚黑具有的平均晶粒大小为约5~约500纳米，或者约20~约50纳米。纳米金刚黑的独特形态给具有类似金刚石硬度和化学惰性的核提供了可调的石墨表面壳。壳表面包括一系列直接联接至碳核的化学官能团，这使得所述纳米金刚石可导电，该化学官能团包括约76%碳、约6%氧，以及约10%氮。所述纳米金刚石也是导热的。另外，纳米金刚石的独特圆形形状提供了较好的润滑性以及金刚石的硬度和耐磨性。

[0014] 所述表面可被化学调整，从而能够选择具有预期的性能。例如，在实施方案中，本发明的纳米金刚石色料可用基团表面改性，所述基团诸如但不限于，羧基、羰基、奎宁、醚、诸如甲基等烷基、腈、羟基、内酯、胺、季铵化胺(quaternized amine)及其组合，还有其他。表面改性的纳米金刚黑比未改性的纳米金刚黑更容易分散在水性油墨或者相变油墨中，因为官能团易于与油墨载体相互作用并且使色料更加可分散。

[0015] 在实施方案中，所述核-壳纳米金刚黑结构可包括以相对于核-壳结构总重量的约10%~约70%，或者约30%~约60%，或者约40%~约50%的重量百分比的量存在的金刚石核。核-壳纳米金刚黑可进一步包括传导性壳，所述传导性壳包含石墨和基团改性的改性石墨，所述改性石墨诸如-OH、-COOH、-NH₂或者季铵化胺、-CH₃改性的石墨，如上所述，所述传导性壳以相对于核-壳结构总重量的约30%~约90%，或者从约40%~约70%，或者约50%~约60%的重量百分比的量存在。在实施方案中，核-壳纳米金刚黑包括相对于所述核-壳结构的总重量的约50重量%的核和约50重量%的壳。

[0016] 可被选择用于本发明实施方案的纳米金刚黑的具体实例包括NB50，其可从佛罗里达Boca Raton的**NanoBlox®**Inc.商购获得，所述NB50包括50%的 sp^3 碳和50%的 sp^2 碳(sp^3 金刚石核和 sp^2 石墨包裹，B.E.T.表面积约460 m^2/g)。表面改性的纳米金刚黑的实例包括NB50-OH、NB50-COOH、NB50-NH₂或者NB50-季铵化胺，以及NB50-CH₃，这些可从佛罗里达BocaRaton的**NanoBlox®**Inc.商购获得，分别包括-OH、-COOH、-NH₂或者季铵化胺，以及-CH₃表面改性的纳米金刚黑。

[0017] 纳米金刚黑可从商业渠道获得，或者通过已知的方法合成。例如，美国专利5,861,349描述了在缺氧的气氛中通过爆轰合成(explosivesynthesis)来制造纳米金刚石材料的方法，该专利通过引用的方式被整体纳入本说明书，在实施方案中，该方法包括在一封闭空间中引爆进料，所述进料主要由具有负氧平衡的含碳的爆炸物或者爆炸物的混合物组成，所述爆炸在以下的媒介中有约0.01~0.15kg/m³浓度的碳颗粒存在下以及在约303~约

363°K的温度下被引发,所述媒介主要由约0.1~约6体积百分比的氧和余量的对碳呈惰性的气体组成。在实施方案中可选择任意合适的或者需要的爆炸物,包括,但不限于HMX(奥克托金(octogen)),也被称为高分子量RDX)、三硝基三胺苯、RDX(环三亚甲基三硝胺)、RDX与三硝基甲苯的混合物。也参见美国专利5,916,955,该专利通过引用的方式被整体纳入本说明书。在一替代实施方案中,可通过高能激光脉冲照射石墨来制备纳米金刚黑。

[0018] 纳米金刚黑色料以任意希望或者有效的量存在于水性或相变油墨中,以获得希望的颜色或色调,在一实施方案中为油墨重量的至少约0.05%,或者在另一实施方案中为油墨重量的至少约0.1%,在另一实施方案中为油墨重量的至少约0.2%,在再一实施方案中为油墨重量的至少约0.5%,并且在同一实施方案中不超过油墨重量的约50%,在另一实施方案中不超过油墨重量的约20%,在另一实施方案中不超过油墨重量的约30%,在再一实施方案中不超过油墨重量的约10%,但是所述量也可在这些范围之外。

[0019] 水性油墨或者相变油墨还可包含其他的黑色色料,诸如炭黑、乙炔黑、沙威尼根黑(Shawinigan black),其以油墨重量的约1~约40%,或者约4~约20%的量存在,但是所述量也可在这些范围之外。炭黑的实例包括从Cabot公司可获得的**VULCAN®**炭黑、**REGAL®**炭黑,以及**BLACKPEARLS®**炭黑。黑色色料的具体实例包括**BLACKPEARLS®**1000(B.E.T.表面积=343m²/g)、**BLACKPEARLS®**880(B.E.T.表面积=240m²/g)、**BLACKPEARLS®**800(B.E.T.表面积=230m²/g)、**BLACKPEARLS®**L(B.E.T.表面积=138m²/g)、**BLACKPEARLS®**570(B.E.T.表面积=110m²/g)、**BLACKPEARLS®**170(B.E.T.表面积=35m²/g)、**VULCAN®**XC72(B.E.T.表面积=254m²/g)、**VULCAN®**XC72R(**VULCAN®**XC72的松软形式)、**VULCAN®**XC605、**VULCAN®**XC305、**REGAL®**660(B.E.T.表面积=112m²/g)、**REGAL®**400(B.E.T.表面积=96m²/g),以及**REGAL®**330(B.E.T.表面积=94m²/g)。

[0020] 任何合适的油墨载体都可被包含在本发明的相变油墨中。合适的载体组分可包括石蜡、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、由不同的天然源(例如浮油松香和松香酯)制造的树脂状材料,以及许多合成树脂、低聚物、聚合物和共聚物,如下面进一步讨论的。

[0021] 合适的酰胺的实施例包括,例如,单酰胺、二酰胺、三酰胺、四酰胺、环酰胺等。合适的三酰胺包括,例如,在美国专利6,860,930中所公开的那些,该专利的整个公开内容通过引用的方式被纳入本说明书。合适的其他酰胺,诸如包括单酰胺、四酰胺及其混合物的脂肪酰胺,被公开在如下专利中,例如美国专利4,889,560、4,889,761、5,194,638、4,830,671、6,174,937、5,372,852、5,597,856,以及英国专利GB 2 238792,每篇专利的整个公开内容都通过引用的方式被纳入本说明书。

[0022] 其他可用在固体油墨组合中的合适载体材料包括,例如,异氰酸酯衍生的树脂和蜡,诸如尿烷异氰酸酯衍生的材料、尿素异氰酸酯衍生的材料、尿烷/尿素异氰酸酯衍生的材料,其混合物等等。有关异氰酸酯衍生的载体材料的进一步信息被公开在例如美国专利No.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,英国专利GB 2 294 939、GB 2 305 928、GB 2305 670和GB 2 290 793,以及PCT公开文本W0 94/14902、W0 97/12003、W0 97/13816、W0 96/14364、W0 97/33943和W0 95/04760中,所述申请的整个公开内容通过引用的方式被纳入本说明书。

[0023] 合适的油墨载体材料的进一步实例包括,例如,乙烯/丙烯共聚物,诸如从Baker

Petrolite可获得。这种共聚物的商业实例包括,例如Petrolite CP-7($M_n=650$)、Petrolite CP-11($M_n=1100$)、Petrolite CP-12($M_n=1200$)等。例如,所述共聚物可具有约70℃~约150℃的熔点,诸如约80℃~约130℃,或者约90℃~约120℃的熔点,以及约500~约4000的分子量范围(M_n)。

[0024] 另一种类型的油墨载体材料可以是正链烷烃、支链烷烃和/或环烷烃,其典型地具有约5~约100个碳原子,诸如约20~约80个或者约30~约60个碳原子,并且通常通过精制天然烃而制得。所述这种类型的油墨载体材料诸如BE SQUARE™ 185和BE SQUARE™ 195,其具有的分子量(M_n)为约100~约5000,诸如约250~约1000或者约500~约800,例如从Baker Petrolite可获得。

[0025] 也可使用高度支化的烃,其通常通过烯烃聚合制备,如从BakerPetrolite可获得的VYBAR材料,包括VYBAR™ 253($M_n=520$)、VYBAR™ 5013($M_n=420$)等。另外,油墨载体可是乙氧基化醇,如从BakerPetrolite可获得的并且具有以下通式的乙氧基化醇:

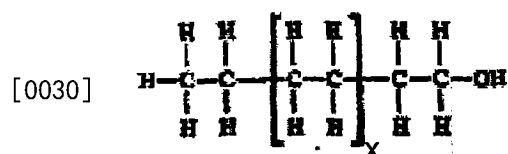


[0027] 其中 x 是约1~约50的一个整数,诸如约5~约40或约11~约24的一个整数,且 y 是约1~约70的一个整数,诸如约1~约50或约1~约40的一个整数。所述材料可具有约60℃~约150℃的熔点,诸如约70℃~约120℃或者约80℃~约110℃的熔点,且具有约100~约5000的分子量(M_n)范围,诸如约500~约3000或者约500~约2500的分子量范围。商业实例包括**UNITHOX®**420($M_n=560$)、**UNITHOX®**450($M_n=900$)、**UNITHOX®**480($M_n=2,250$)、**UNITHOX®**520($M_n=700$)、**UNITHOX®**550($M_n=1,100$)、**UNITHOX®**720($M_n=875$)、**UNITHOX®**750($M_n=1,400$)等。

[0028] 作为另一实例,所述油墨载体可以由脂肪酰胺,诸如单酰胺、四酰胺、它们的混合物等制成,例如,诸如在美国专利No.6,858,070中所述的,该专利通过引用的方式被整体纳入本说明书。合适的单酰胺可具有至少约50℃的熔点,例如从约50℃到约150℃的熔点,但是所述熔点也可位于这些范围之外。合适的单酰胺的具体实例包括,例如,伯单酰胺和仲单酰胺。一些合适的伯酰胺的实例有:硬脂酰胺,如从Witco Chemical Company可获得的**KEMAMIDE®**S以及从Croda可获得的**CRODAMIDE®**S;山嵛酰胺/花生酸酰胺(arachidamide),如从Witco可获得的**KEMAMIDE®**B和从Croda可获得的**CRODAMIDE®**BR;油酰胺,如从Witco可获得的**KEMAMIDE®**U和从Croda可获得的**CRODAMIDE®**OR;工业级油酰胺,如从Witco可获得的**KEMAMIDE®**O、从Croda可获得的**CRODAMIDE®**O以及从Uniqema可获得的**UNISLIP®**1753;以及芥酸酰胺,如从Witco可获得的**KEMAMIDE®**E以及从Croda可获得的**CRODAMIDE®**ER。一些合适的仲酰胺的实例有:山嵛基山嵛酰胺,如从Witco可获得的**KEMAMIDE®**EX666;硬脂基硬脂酰胺,如从Witco可获得的**KEMAMIDE®**S-180和**KEMAMIDE®**EX-672;硬脂基芥酸酰胺,如从Witco可获得的**KEMAMIDE®**E-180和从Croda可获得的**CRODAMIDE®**212;瓢儿菜基芥酸酰胺,如从Witco可获得的**KEMAMIDE®**E-221;油基棕榈酸酰胺,如从Witco可获得的**KEMAMIDE®**P-181和从Croda可获得的**CRODAMIDE®**203;以及瓢儿菜基硬脂酰胺,如从Witco可获得的**KEMAMIDE®**S-221。其他合适的酰胺材料包括**KEMAMIDE®**W40(N,N'-乙撑双硬脂酰胺)、**KEMAMIDE®**P181(油基棕

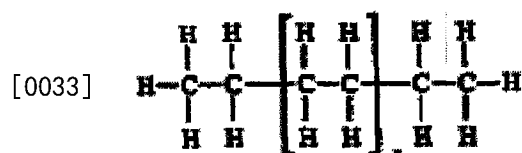
桐酸酰胺)、**KEMAMIDE®W45**(N,N'-乙撑双硬脂酰胺)和**KEMAMIDE®W20**(N,N'-乙撑双硬脂酰胺)。

[0029] 其他的任选组分可包括高分子量的直链醇,诸如从Baker Petrolite可获得的并具有如下通式的直链醇:



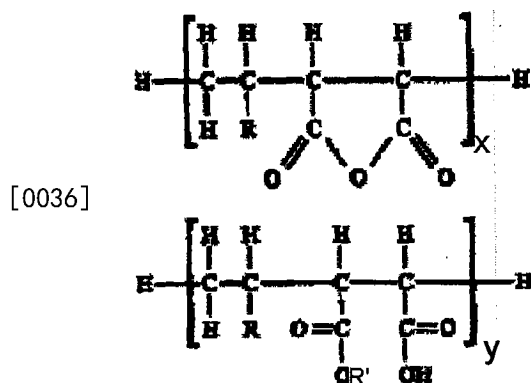
[0031] 其中x是约1~约50的一个整数,诸如约5~约35或者约11~约23的一个整数,所述直链醇也可用作油墨载体。这些材料可具有约50℃~约150℃的熔点,诸如约70℃~约120℃或者约75℃~约110℃的熔点,以及具有约100~约5000的分子量(Mn)范围,诸如约200~约2500或者约300~约1500的分子量(Mn)范围。商业实例包括**UNILIN®**材料,诸如**UNILIN®425**(Mn=460)、**UNILIN®550**(Mn=550)、**UNILIN®700**(Mn=700)等,以及蒸馏醇,在一实施方案中所述蒸馏醇在喷射温度时的粘度可以高于非蒸馏醇约5~约50%。

[0032] 再一个实例包括烃基蜡,诸如从Baker Petrolite可获得的并且具有如下通式的聚乙烯均聚物:

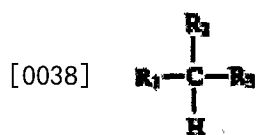


[0034] 其中x是约1~约200的一个整数,诸如约5~约150或者约12~约105的一个整数。这些材料可具有约60℃~约150℃的熔点,诸如约70℃~约140℃或者约80℃~约130℃的熔点,以及具有约100~约5000的分子量(Mn),诸如约200~约4000或者约400~约3000的分子量(Mn)。实例的蜡包括PW400(Mn约400)、蒸馏的PW400——所述蒸馏的PW400在一实施方案中在约110℃时具有的粘性比未蒸馏的**POLYWAX®400**的粘性高约10%~约100%、**POLYWAX 500**(Mn约500)、蒸馏的**POLYWAX®500**——所述蒸馏的**POLYWAX®500**在一实施方案中在约110℃时具有的粘性比未蒸馏的**POLYWAX®500**的粘性高约10%~约100%、**POLYWAX 655**(Mn约655)、蒸馏的**POLYWAX®655**——所述蒸馏的**POLYWAX®655**在一实施方案中在约110℃时具有的粘性比未蒸馏的**POLYWAX®655**的粘性低约10%~约50%,而在另一实施方案中在约110℃时具有的粘性比未蒸馏的**POLYWAX®655**的粘性高约10%~约50%、**POLYWAX 850**(Mn约850)、**POLYWAX 1000**(Mn约1000)等等。

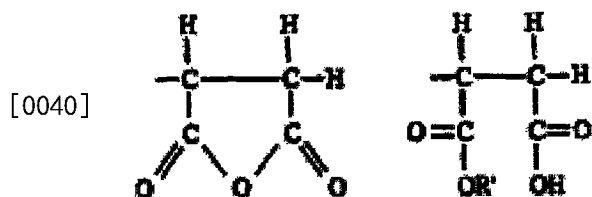
[0035] 另一实例包括通过接枝共聚而制备的改性的聚烯烃的马来酸酐烃加合物,例如从Baker Petrolite可获得的并具有如下通式的那些:



[0037] 其中R是具有约1~约50个碳原子的烷基,诸如约5~约35个或约6~约28个碳原子;R'是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基或具有约5~约500个碳原子的烷基,诸如约10~约300或约20~约200个碳原子;x是约9~约13的一个整数,且y是约1~约50的一个整数,例如约5~约25或者约9~约13的一个整数,该材料具有约50℃~约150℃的熔点,诸如约60℃~约120℃或者70℃~约100℃的熔点;以及从BakerPetrolite可获得并具有如下通式的那些:



[0039] 其中R₁和R₃是烃基,R₂是下面通式中的任一个:

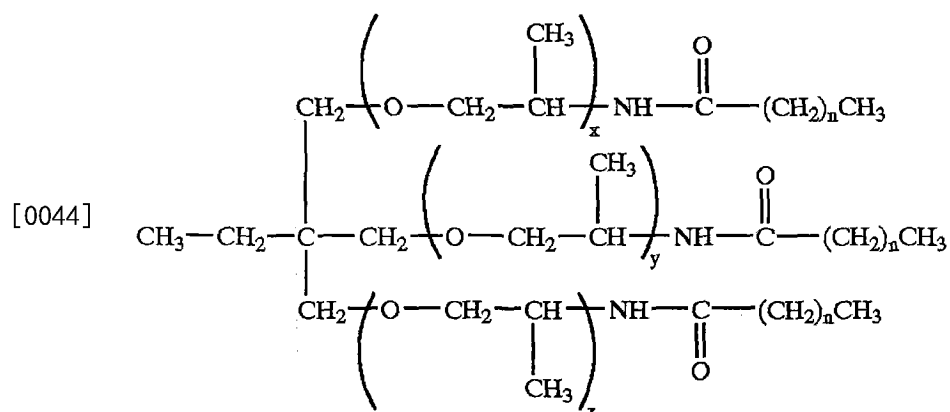


[0041] 或者其混合,其中R'是异丙基,这些材料可具有约70℃~约150℃的熔点,诸如约80℃~约130℃或者约90℃~约125℃的熔点,改性的马来酸酐共聚物的实例包括**CERAMER®67**(Mn=655,Mw/Mn=1.1)、**CERAMER®1608**(Mn=700,Mw/Mn=1.7)等。

[0042] 用于相变油墨的合适油墨载体的其他实例包括松香酯;聚酰胺;二聚酸酰胺;脂肪酸酰胺,包括**ARAMID®C**;环氧树脂,如从RiecholdChemical Company可获得的**EPOTUF®37001**;液体石蜡;液体微晶蜡;Fischer-Tropsch蜡;聚乙烯醇树脂;多元醇;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**;苯甲酸酯,例如从Velsicol Chemical Company可获得的**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,如从Occidental Chemical Company可获得的**DUREZ®12 686**;以及天然蜡产品,例如蜂蜡、褐煤蜡(monton wax)、小烛树蜡、**GILSONITE®**(American Gilsonite Company)等;直链伯醇与直链长链酰胺或脂肪酸酰胺的混合物,例如具有约6~约24个碳原子的那些,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-羟乙基)-12-羟基硬脂酰胺)、**PARICIN®285**(N,N'-亚乙基-双-12-

羟基硬脂酰胺)、**FLEXRICIN®**185(N,N'-亚乙基-双-蓖麻油酰胺)等。此外,具有约4~约16个碳原子的直链长链砒,如正丙基砒、正戊基砒、正己基砒、正庚基砒、正辛基砒、正壬基砒、正癸基砒、正十一烷基砒、正十二烷基砒、正十三烷基砒、正十四烷基砒、正十五烷基砒、正十六烷基砒等都是合适的油墨载体。

[0043] 另外,也可使用在美国专利6,906,118中描述的油墨载体,该专利通过引用的方式整体被纳入本说明书。所述油墨载体可包括支链三酰胺(branched triamide),诸如在美国专利6,860,930中所描述的那些,所述专利的公开内容也通过引用方式整体被纳入本说明书,



[0045] 其中,n具有从约34到小于或等于40的平均值,其中x、y和z每个可以是零或一个整数,并且其中x、y和z之和从约5到小于或等于6。

[0046] 适于水性油墨的载体的实例包括水、二醇、二醇的混合物、水和可混溶性有机组分的混合物,以及其混合物;所述可混溶性有机组分诸如二醇(诸如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、丙三醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等等)、酰胺、醚、羧酸、酯、醇、有机硫醚、有机亚砒、砒、二甲亚砒、环丁砒、醇衍生物、二甘醇一乙醚、二甘醇一丁醚、溶纤剂、醚衍生物、氨基醇、酮、和其他的水混溶性材料。

[0047] 在实施方案中,此处的相变油墨可包括辐射固化油墨,所述辐射固化油墨通常包含至少一种可固化单体、色料,以及辐射激活的引发剂,尤其是光引发剂,所述引发剂引发油墨的可固化组分——尤其是可固化单体——的聚合。在具体实施方案中,此处所公开的油墨载体可包含任意合适的可固化单体或预聚物。合适材料的实例包括可辐射固化的单体化合物,诸如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体化合物,其适合于用作相变油墨载体。相对非极性的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的具体实例包括(但不限于)丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、己内酯丙烯酸酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯等,以及其混合物和组合。另外,多官能的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体和低聚物可被包含在相变油墨载体中,作为活性稀释剂并作为可增加固化图像的交联密度的材料,从而提高固化图像的韧性。合适的多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体和低聚物包括(但不限于)季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、1,2-乙二醇二丙烯酸酯、1,2-乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,12-十二醇二丙烯酸酯、1,12-十二醇二甲基丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯(作为SR 9003从Sartomer Co., Inc.可获得)、己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯

酯、二丙二醇二丙烯酸酯、胺改性的聚醚丙烯酸酯(可获得为PO 83 F、LR 8869,和/或LR 8889(全部可从BASF公司获得))、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甘油丙氧基化三丙烯酸酯,二季戊四醇五丙烯酸酯,二季戊四醇六丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(作为SR 494从Sartomer Co.Inc.可获得)等,以及其混合物和结合。当将活性稀释剂添加到油墨载体材料时,活性稀释剂可以任意需要或有效的量被添加,在一实施方案中为载体重量的至少约1%,在另一实施方案中为载体重量的至少约35%,并且在另一实施方案中不超过载体重量的约80%,在另一实施方案中不超过载体重量的约70%,但是稀释剂的量也可在这些范围之外。

[0048] 在实施方案中,油墨载体包含至少一种可呈现出凝胶状性状的化合物,这意味着当该化合物被溶解在一种液体中时在相对窄的温度范围中,其粘度发生相对急剧的增加,所述液体诸如当暴露至诸如紫外光的照射时表现得像可固化单体的那些化合物。这种液体可固化单体的一个实例是丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯,诸如从Sartomer Co.Inc.商购可得的SR9003。

[0049] 在一实施方案中,一些在本说明书中公开的化合物的粘度在一温度范围内经历至少约 10^3 厘泊的变化,在另一实施方案中至少约 10^5 厘泊,在再一实施方案中至少约 10^6 厘泊,所述温度范围在一实施方案中至少约30℃,在另一实施方案中至少约10℃,在再一实施方案中至少约5℃,但是粘度变化和温度范围可以在这些范围之外,并且在这些范围内不发生变化的化合物也包含在本说明书中。

[0050] 本说明书中公开的化合物的至少一些实施方案可在第一温度形成半固体凝胶。例如,当所述化合物被加在相变油墨中时,该温度低于喷射油墨所处的特定温度。所述半固体凝胶相是这样一种物理凝胶,其呈现出包含一种或多种固体胶凝剂分子和液体溶剂的动态平衡。所述半固体凝胶相是一种通过非共价相互作用结合在一起的分子组分的动态网络集合(dynamic networked assembly),所述非共价相互作用诸如氢键结合、范德华力交互作用、芳香性非键合相互作用、离子键合或者配位键合、伦敦分散力等,所述动态网络集合一旦受到物理力——诸如温度、机械搅动等——的刺激,或者化学力——诸如pH、离子强度等——的刺激,就会发生宏观层面的从液体到半固体状态的可逆转变。包含胶凝剂分子的溶液当温度在溶液的凝胶点上下变化时,呈现出在半固体凝胶态和液体状态之间的热学可逆转变。这种在半固体凝胶态和液体状态之间转变的可逆循环可在溶液剂中重复多次。

[0051] 在具体实施方案中,此处所公开的油墨载体可包含任意合适的光引发剂。具体引发剂的实例尤其是包括,但不限于,全部从Ciba Specialty Chemicals可获得的**Irgacure®127**、**Irgacure®379**、**Irgacure®819**。合适的引发剂的再一些实例包括(但不限于)由Ciba以商标**IRGACURE®**和**DAROCUR®**所出售的二苯甲酮、二苯甲酮衍生物、异丙基噻吨酮、芳基脲盐、芳基碘鎓盐、苯甲基酮、单体羟基酮、聚合羟基酮、 α -氨基酮、酰基膦氧化物、金属茂合物、苯偶姻醚、苯偶酰缩酮、 α -羟基烷基苯基酮、 α -氨基烷基苯基酮、酰基膦氧化物、酰基膦光引发剂等等。具体的实例包括1-羟基-环己基苯基酮、二苯甲酮、2-苯甲基-2-(二甲氨基)-1-(4-(4-吗啉基)苯基)-1-丁酮、2-甲基-1-(4-甲硫基)苯基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮、二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物、苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物、苯甲基-二甲基缩酮、异丙基噻吨酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物(可提供为BASF**LUCIRIN®**TP0)、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基膦氧化物(可提

供为BASF**LUCIRIN®**TPO-L)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-膦氧化物(可提供为Ciba**IRGACURE®**819)以及其他的酰基膦、2-甲基-1-(4-甲硫基)苯基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(可提供为Ciba**IRGACURE®**907)以及1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮(可提供为Ciba**IRGACURE®**2959)、2-苯甲基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁酮-1(可提供为Ciba**IRGACURE®**369)、2-羟基-1-(4-(4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)-苄基)-苯基)-2-甲基丙-1-酮(可提供为Ciba**IRGACURE®**127)、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基苯基)-丁酮(可提供为Ciba**IRGACURE®**379)、二茂钛、异丙基噻吨酮、1-羟基-环己基苯酮、二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯、寡聚(2-羟基-2-甲基-1-(4-(1-甲基乙烯基)苯基)丙酮)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、苄基-二甲基缩酮等,以及其混合物。

[0052] 任选地,相变油墨也可包括胺协合剂(amine synergist),其是可将氢原子贡献给光引发剂从而形成引发聚合的自由基的共引发剂,并且也可消耗溶解氧——所述溶解氧抑制自由基聚合——从而增加聚合的速度。合适的胺协合剂的实例包括(但不限于)乙基-4-二甲氨基苯甲酸酯、2-乙基己基-4-二甲氨基苯甲酸酯等,以及其混合物。

[0053] 用于此处所公开的油墨的引发剂可吸收任意需要或有效的波长的辐射,在一实施方案中至少约200纳米,并且在另一实施方案中不超过约560纳米,在另一实施方案中不超过约420纳米,但是所述波长也可位于这些范围之外。

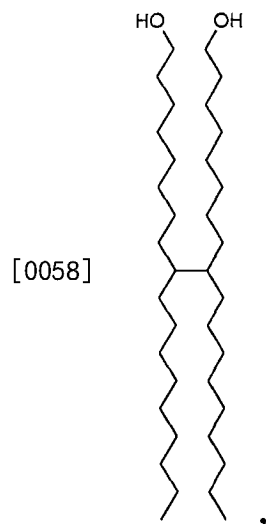
[0054] 任选地,光引发剂以任意需要或有效的量存在于相变油墨中,在一实施方案中是油墨组合物重量的至少约0.5%,在另一实施方案中是油墨组合物重量的至少约1%,并且在另一实施方案中不超过油墨组合物重量的约15%,在另一实施方案中不超过油墨组合物重量的约10%,但是所述量也可在这些范围之外。

[0055] 任意合适的活性蜡都可用于在此处所公开的相变油墨载体中。在实施方案中,活性蜡包括下述的一种可固化的蜡组分,所述可固化的蜡组分与其他的组分相混溶并且将与可固化的单体相聚合以形成聚合物。当油墨从喷射温度冷却时,包含的蜡促进油墨粘度的增加。

[0056] 在实施方案中,活性蜡是用可聚合基团官能化的羟基端接的聚乙烯蜡。蜡的合适实例包括,但不限于,那些用可固化基团官能化的蜡。所述可固化基团可包括,但不限于,丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯烃、烯丙基醚、环氧化物和氧杂环丁烷(oxetane)。这些蜡可通过具有可转变的官能团——诸如羧酸或羟基——的蜡的反应而被合成。

[0057] 可用可固化基团官能化的羟基端接的聚乙烯蜡的合适实例包括,但不限于,具有结构为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ 的碳链的混合物,其中n是混合链长,平均链长在选择的实施方案中在约6到约50的范围;以及具有相近平均链长的低分子量线性聚乙烯。这种蜡的合适实例包括,但不限于,**UNILIN®**350、**UNILIN®**425、**UNILIN®**550和**UNILIN®**700,其分别具有约等于375、460、550和700g/mol的Mn。所有这些蜡都可从Baker-Petrolite买到。格尔伯特醇(Guerbet alcohol)——特征为2,2-二烷基-1-乙醇——也是合适的化合物。格尔伯特醇的具体实施方案包括那些包含16~36个碳的化合物,所述化合物中的许多可从新泽西州Newark的Jarchem Industries Inc.商购获得。在实施方案中,选择**PRIPOL®**2033,**PRIPOL®**2033是一种包括以下通式的同分异构体以及其他的可能包括不饱和度与环状基团

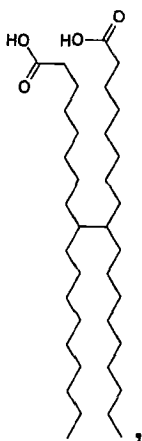
的支链异构体的C-36二聚二醇混合物：



[0059] 从特拉华州的New Castle的Uniqema可获得。关于这种类型的C36二聚二醇的进一步信息在例如1992年第8卷第4期的“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”第223到237页的“Dimer Acids”中被公开,该文的公开内容通过引用的方式被整体纳入本说明书。这些醇类可与具有UV可固化部分的羧酸反应,以形成活性酯。所述酸的实例包括,但不限于,从Sigma-Aldrich Co.可获得的丙烯酸和甲基丙烯酸。具体的可固化单体包括**UNILIN®350**、**UNILIN®425**、**UNILIN®550**和**UNILIN®700**的丙烯酸酯。

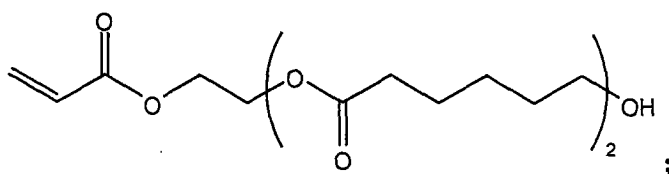
[0060] 可被可固化基团官能化的羧酸端接的聚乙烯蜡的合适实例包括,但不限于,具有结构为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 的碳链的混合物,其中 n 是混合链长,平均链长在选择实施方案中为约6~约50的范围;以及具有相近平均链长的低分子量线性聚乙烯。这种蜡的合适实例包括,但不限于,**UNILIN®350**、**UNILIN®425**、**UNILIN®550**和**UNILIN®700**,其分别具有约等于390、475、565和720g/mol的 M_n 。其他合适的蜡具有 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 的结构,诸如 $n=14$ 的十六酸或者棕榈酸、 $n=15$ 的十七烷酸或者十七酸或者曼陀罗酸、 $n=16$ 的十八烷酸或者硬脂酸、 $n=18$ 的二十烷酸或者花生酸、 $n=20$ 的二十二烷酸或者山嵛酸、 $n=22$ 的二十四酸或者樵油酸(lignoceric acid)、 $n=24$ 的二十六烷酸或者蜡酸、 $n=25$ 的二十七酸或者廿七酸、 $n=26$ 的二十八酸或者褐煤酸、 $n=28$ 的三十烷酸或者蜂花酸、 $n=30$ 的三十二烷酸或者虫漆蜡酸、 $n=31$ 的三十三烷酸或者蜡蜜酸或者三十三酸、 $n=32$ 的三十四烷酸或者格地酸(geddac acid)、 $n=33$ 的三十五烷酸或者三十六酸(ceroplastac acid)。格尔伯特酸——特征为2,2-二烷基乙酸——也是合适的化合物。选定的格尔伯特酸包括含有16~36个碳的那些,它们中的许多都可从新泽西州Newark的JarChem Industries Inc.买到。也可以使用**PRIPOL®1009**(其是包括如下通式的同分异构体以及其他的可包括不饱和度及环状基团的支化异构体的C-36二聚酸混合物)：

[0061]



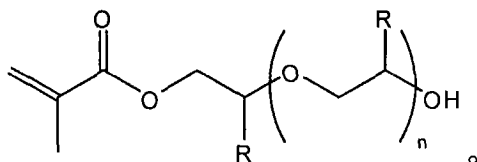
[0062] 从特拉华州New Castle的Uniqema可获得;关于这种类型的C36二聚酸的进一步信息在例如1992年第8卷第4期的《Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology》的第223~237页的《Dimer Acids》一文中被公开,该文的公开内容通过引用的方式被整体纳入本说明书)。这些羧酸可与具有UV可固化部分的醇反应以形成活性酯。这类醇的实例包括,但不限于,Sigma-Aldrich Co.公司的2-烯丙氧基乙醇;Sartomer Company, Inc.公司的SR495B

[0063]



[0064] Sartomer Company, Inc.公司的CD572(R=H,n=10)和SR604(R=Me,n=4)

[0065]



[0066] 聚乙烯蜡也是合适的,诸如从Baker Petrolite可获得的POLYWAX®500及其他的聚乙烯蜡,它们经由蒸馏以去除约15%的低分子量馏分以及约15%的高分子量馏分,当使用HT-GPC测量时为Mp=582,Mn=562,Mw=579,MWD=1.03,正如例如在美国专利7,381,254中所公开的,该专利的公开文本通过引用的方式被整体纳入本说明书。

[0067] 在实施方案中,任选的可固化蜡被包含在油墨中的量为油墨重量的约1~约25%,或者为油墨重量的约2~约20%,或者为油墨重量的约2.5~约15%,但是量也可在这些范围之外。

[0068] 可固化单体或预聚物与可固化蜡一起可占超过油墨重量的约50%,或者至少为油墨重量的70%,或者至少为油墨重量的80%,但是也不限于此。

[0069] 任何合适的胶凝剂都可用于本说明书中公开的油墨载体。在实施方案中,胶凝剂诸如在2005年11月30日提交的、发明人为Peter G.Odell、Eniko Toma以及Jennifer L.Beliele、题为“Phase Change Inks Containing Photoinitiator With Phase Change Properties and Gellant Affinity”的美国专利申请No.11/290,202中所描述的,所述申请的公开内容通过引用的方式被整体纳入本说明书。在实施方案中,本说明书中的胶凝剂可包括在2005年11月30日提交的、发明人为Eniko Toma、Jennifer L.Beliele以及Peter

G.Odell、题为“Phase ChangeInks Containing Curable Amide Gellant Compounds”的共同未决的美国申请No.11/290,121中所公开的材料,所述申请的公开内容通过引用的方式被整体纳入本说明书。在本说明书中所公开的胶凝剂化合物可以任意希望或者有效的方法被制备。例如,在实施方案中,胶凝剂可根据在发明人为Jennifer L.Belolie、Adela Goredema、Peter G.Odell以及Eniko Toma、题为“Method for Preparing Curable Amide GellantCompounds”的美国专利7,259,275中所描述的那样被制备,该专利的公开内容通过引用的方式被整体纳入本说明书。

[0070] 本发明的实施方案还包括含有胶凝剂的油墨(即,含有胶凝剂的非固化油墨)。参见,例如,美国专利6,906,118、6,761,758、6,811,595、6,860,928、6,872,243、6,835,833、7,087,752、7,314,949、7,144,450以及7,220,300,所述每篇专利都通过引用的方式被整体纳入本说明书。

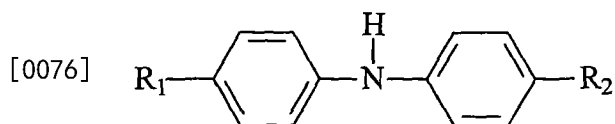
[0071] 对于辐射固化的实施方案,油墨的固化可通过将油墨图像曝光于任意需要或有效波长的光化辐射来实现,在一实施方案中所述波长为至少约200纳米,并且在实施方案中不超过约480纳米,但是所述波长也可以在这些范围之外。曝光于光化辐射可以长达任意需要或有效的时间,在一实施方案中至少为约0.2秒,在另一实施方案中至少为约1秒,在再一实施方案中至少为约5秒,并且在实施方案中不超过约30秒,在另一实施方案中不超过约15秒,但是曝光时间也可位于这些范围之外。固化意味着,油墨中的可固化化合物在曝光于光化辐射时其分子量增加,诸如(但不限于)交联、链增长或其他。

[0072] 在本说明书的实施方案中,可适当地及按照需要地使用多种任选的添加物。例如,增塑剂或类似物也可以被包含在油墨载体中,所述增塑剂可以是固体增塑剂或者液体增塑剂,诸如邻苯二甲酸二苄酯、磷酸三芳基酯、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、邻苯二甲酸二环己酯、间苯二甲酸二苯酯、磷酸三苯酯、间苯二甲酸二甲酯及其混合物。所述增塑剂以任意希望或有效的量存在于油墨载体中,在一实施方案中为油墨载体重量的至少约0.05%,在另一实施方案中为油墨载体重量的至少约1%,在再另一实施方案中为油墨载体重量的至少约2%,并且在实施方案中等于或者小于油墨载体重量的约15%,在另一实施方案中等于或者小于油墨载体重量的约10%,在再一实施方案中等于或小于油墨载体重量的约5%,但是所述量也可在这些范围之外。合适的增塑剂的实例包括**SANTICIZER® 278**、**SANTICIZER® 154**、**SANTICIZER® 160**以及**SANTICIZER® 261**(从Monsanto商购可得),或其他以及其混合物。

[0073] 所述油墨也可任选地包含抗氧化剂。油墨组合物中的任选的抗氧化剂保护图像以免氧化,并且也保护油墨组分在油墨制备方法的加热步骤期间以免氧化。

[0074] 在实施方案中,受阻胺类抗氧化剂可以任意希望或者有效的量存在于油墨中,在一实施方案中为油墨载体重量的至少约0.001%,在另一实施方案中为油墨载体重量的至少约0.05%,在再一实施方案中为油墨载体重量的至少约0.10%,并且在实施方案中等于或者小于油墨载体重量的约0.50%,在另一实施方案中等于或者小于油墨载体重量的约0.25%,在再一实施方案中等于或者小于油墨载体重量的约0.15%,但是所述量也可位于这些范围之外。

[0075] 合适的受阻胺类抗氧化剂的实例包括具有以下通式的化合物:

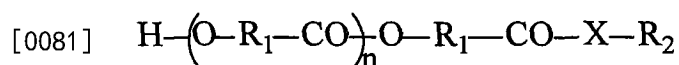


[0077] 其中 R_1 和 R_2 相互独立地可以是氢原子或者烷基,包括直链、支链、饱和、不饱和、环状、取代以及未取代的烷基,并且其中杂原子(诸如氧、氮、硫、硅、磷、硼)可存在于或者不存在于烷基中,在一实施方案中所述烷基具有至少一个碳原子,如果被取代的话,取代基可以是烷基或者苯基。

[0078] 合适的受阻胺类抗氧化剂的具体实例包括从Crompton可买到的下列抗氧化剂:**NAUGUARD®524**、**NAUGUARD®76**、**NAUGUARD®512**、其中 $R_1 = R_2 = C(CH_3)_2Ph$ 的**NAUGUARD®445**、其中 $R_1 = R_2 = -CH(CH_3)Ph$ 的**NAUGUARD®635**、其中 $R_1 = C_4$ 或 C_8 , $R_2 = C_4$ 或 C_8 的**NAUGUARD®PS-30**或者其他。

[0079] 也可提供受阻酚类抗氧化剂。在一实施方案中,受阻酚以相对高浓度存在。高浓度的受阻酚类抗氧化剂通过延迟氧化自身的起点将长期的热稳定性最大化。受阻酚类抗氧化剂以任意希望或有效的量存在于油墨中,在一实施方案中为油墨载体重量的至少约0.01%,在另一实施方案中为油墨载体重量的至少约0.5%,在再一实施方案中为油墨载体重量的至少约1.5%,并且在再一实施方案中等于或者小于油墨载体重量的约4.0%,在另一实施方案中等于或者小于油墨载体重量的约3.0%,在再一实施方案中等于或者小于油墨载体重量的约2.5%,但是所述量也可在这些范围之外。合适的受阻酚类抗氧化剂的具体实例包括**ETHANOX®330**、**ETHANOX®310**、**ETHANOX®314**、**ETHANOX®376**(从Albemarle可买到)等等。此外,从Ciba Specialty Chemicals可买到的是**IRGANOX®1010**、**IRGANOX®1035**、**IRGANOX®1076**、**IRGANOX®1330**或其他。也可使用这些受阻酚类抗氧化剂的两种或更多种的混合物。

[0080] 分散剂可任选地以任意希望或有效的量存在于油墨中,以分散并且稳定存在于油墨载体中的纳米金刚石色料或者其他颗粒。所述分散剂以任意希望或者有效的量存在,在一实施方案中是油墨载体重量的至少约 $1 \times 10^{-5}\%$,在另一实施方案中是油墨载体重量的至少约 $1 \times 10^{-3}\%$,在再一实施方案中是油墨载体重量的至少约 $5 \times 10^{-1}\%$,并且在再一实施方案中等于或者小于油墨载体重量的至少约30%,在另一实施方案中等于或者小于油墨载体重量的至少约20%,在再另一实施方案中等于或者小于油墨载体重量的至少约10%,但是所述量也可在这些范围之外。合适的分散剂的具体实例是聚酯分散剂,诸如在美国专利6,702,884、美国专利6,841,590中所公开的,所述专利的公开内容通过引用的方式被整体纳入本说明书。分散剂可包括,但不限于Noveon, Inc.的**Solsperse®16000**、**Solsperse®28000**、**Solsperse®32500**、**Solsperse®38500**、**Solsperse®39000**、**Solsperse®54000**、**Solsperse®17000**以及**Solsperse®17940**,以及其混合物。合适的聚酯分散剂的实例在美国专利3,996,059中被公开,所述专利的公开内容通过引用的方式被整体纳入本说明书。此处分散剂是具有以下通式的聚酯:



[0082] 其中每个 R_1 是亚烷基,包括包含至少8个碳原子的直链的、支链的、饱和的、不饱和的、环状的、取代的以及未取代的烷基,诸如包含约8~约40个碳原子,或者约8~约30个或

者约8~约20的碳原子,但是所述数字也可在这些范围之外,如果取代的话,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、磷基、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、异氰酸基(isocyanato group)、氰硫基、异硫氰酸基(isothiocyanato group)、羧酸酯基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基及其混合物,或者其他,其中可将两个或者更多个取代基结合到一起形成环;

[0083] X是(i)氧原子,(ii)通过氧获氮原子连接到羰基上的具有至少2个碳原子的亚烷基; R_2 是(i)氢原子,(ii)伯胺、仲胺或叔胺基或者其与酸的盐,或者季铵盐基;并且n是代表重复基个数的整数,例如,从2~约20或者从约2~约10。

[0084] 其他的分散剂可包括但不限于Noveon公司的**Solsperse®13240**、**Solsperse®13940**以及其混合物。

[0085] 另一类合适的分散剂包括氧化的合成蜡或者石油蜡的氨基甲酸酯衍生物,诸如从Baker Petrolite可获得的并且具有如下的通式的物质:



[0087] 其中 R_1 是具有通式 $CH_3(CH_2)_n$ 的烷基,n是从约5~约200的整数,例如从约10~约150或者从约10~约100, R_2 是亚芳基,其也可用作油墨载体。这些材料可具有从约60℃~约120℃的熔点,诸如从约70℃~约100℃或者从约70℃~约90℃。这种材料的商业实例包括,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($M_n=730$, $M_w/M_n=1.8$),以及其他。

[0088] 合适的分散剂的其他实例是诸如在US 6,858,070中所公开的聚亚烷基丁二酰亚胺分散剂,所述专利的公开内容通过引用的方式被整体纳入本说明书。分散剂可包括从得克萨斯州的休斯顿的Chevron Oronite Company LLC买到的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**及其他。合适的聚亚烷基丁二酰亚胺及其前体的实例及制造它们的方法被公开在如下文献中,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,以及欧洲专利公开文本0 776 963,每篇专利或专利公开文本的公开内容都通过引用方式被整体纳入本说明书。

[0089] 在油墨载体中也可包含松香酯树脂及其混合物,或者类似物。松香酯树脂以任意希望或者有效的量存在于油墨载体中,在一实施方案中为油墨载体重量的至少约0.5%,在另一实施方案中为油墨载体重量的至少约2%,在再一实施方案中为油墨载体重量的至少约3%,并且在再一实施方案中等于或者小于油墨载体重量的约20%,在另一实施方案中等于或者小于油墨载体重量的约15%,在再一实施方案中等于或者小于油墨载体重量的约10%,但是所述量也可在这些范围之外。合适的松香酯树脂的实例包括**PINECRYSTAL®KE-100**(从Arakawa可买到)等等。

[0090] 在实施方案中,用于本发明水性油墨的添加剂可包括聚合添加剂以增强油墨的粘

性,并且其加入量可诸如为约0.001~约10重量百分比,或者约0.001~约8重量百分比,或者约0.01~约5重量百分比,但是所述量可以在这些范围之外。合适的聚合添加剂包括,但不限于,例如水溶性聚合物诸如阿拉伯树胶、聚丙烯酸盐、聚甲基丙烯酸盐、聚乙烯醇、羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、淀粉、多聚糖、用聚环氧乙烷和聚环氧丙烷衍生的聚乙烯亚胺等等。如在本领域中公知的,可在实施方案中选择其他任选的油墨添加剂,诸如抗菌剂(biocides)、渗透控制添加剂、pH控制剂、渗透剂、表面活性剂。

[0091] 油墨载体可以任意希望或者有效的量存在于制备的相变油墨或水性油墨中,在一实施方案中所述量为油墨重量的至少约50%,在另一实施方案中为油墨重量的至少约70%,并且在再一实施方案中为油墨重量的至少约90%,并且在一实施方案中等于或者小于油墨重量的约99%,在另一实施方案中等于或者小于油墨重量的约98%,在再一实施方案中等于或者小于油墨重量的约95%,但是所述量也可位于这些范围之外。

[0092] 在一具体实施方案中,相变油墨载体具有小于约110℃的熔点,在另一实施方案中具有小于约100℃的熔点,但是所述油墨载体的熔点也可位于这些范围之外。

[0093] 在本发明的一实施方案中所公开的相变油墨组合物具有的熔点在一实施方案中等于或者小于约130℃,在另一实施方案中等于或者小于约120℃,在又一实施方案中等于或者小于约110℃,并且在再一实施方案中等于或者小于约100℃,但是所述熔点也可在这些范围之外。

[0094] 通过本发明方法制备的相变油墨组合物通常在可等于或小于约145℃的喷射温度时具有下述熔体粘度,所述喷射温度在一实施方案中等于或者小于约130℃,在另一实施方案中等于或者小于约120℃,在又一实施方案中等于或者小于约110℃,并且在再一实施方案中等于或者小于约80℃,但是喷射温度也可在这些范围之外,所述熔体粘度在一实施方案中等于或者小于约30cp,在另一实施方案中等于或者小于约25cp,在又一实施方案中等于或者小于约20cp,并且在另一实施方案中不小于约2cp,在又一实施方案中不小于约3cp,在再一实施方案中不小于约4cp,但是熔体粘度也可在这些范围之外。

[0095] 可通过任意希望或者合适的方法制备油墨组合物。例如,可将油墨载体组分混合到一起,添加纳米金刚石色料和附加的任选色料(如果存在),接下来例如,进行球磨研磨,并且任选加热。对于本说明书中的水性油墨,油墨成分可通过搅拌混合在一起,任选进行过滤,以获得水性油墨。对于本说明书中的相变油墨,例如,油墨成分可被混合在一起,然后进行加热达到一定温度,所述温度在一实施方案中为至少约100℃,并且在一实施方案中不超过约140℃,但是所述温度也可在这些范围之外;并且搅拌直至获得均匀的油墨组合物,然后将油墨冷却至室温(通常从约20℃~约25℃)。相变油墨在室温下是固体。在具体实施方案中,在形成过程中,处于熔化状态的油墨被倾倒进模具中,然后使其冷却并固化形成墨棒。

[0096] 本说明书中所公开的油墨可用在直接印刷喷墨方法的装置中,以及用在间接(胶印)印刷喷墨应用中。另一实施方案涉及一种方法,该方法包括:将在本说明书中所公开的油墨装入喷墨式印刷装置;将所述油墨熔化;以及使熔化油墨的墨滴以成影像的图案喷射到记录基材上。直接印刷方法也被公开在,例如,美国专利5,195,430中,所述专利的公开内容通过引用的方式被整体纳入本说明书。如按本说明书中公开所制备的油墨可用在间接(胶印)印刷喷墨应用的装置中。另一实施方案涉及一种方法,该方法包括:将如按说明书中

公开所制备的油墨装入到喷墨式印刷装置中;将所述油墨熔化;使熔化油墨的墨滴以成影像的图案喷射到中间转印构件;以及将成影像图案的油墨从中间转印构件转印至最终记录基材。在一具体实施方案中,中间转印构件被加热至一温度,该温度高于最终记录片材的温度并且低于印刷装置中的熔化油墨的温度。胶印或间接印刷方法在例如美国专利5,389,958中也被公开,所述美国专利的公开内容通过引用的方式被整体纳入本说明书。在一具体的实施方案中,印刷装置使用压电印刷方法,其中通过压电振动元件的振荡使得墨滴以成影像的图案喷出。

[0097] 另一实施方案涉及一种方法,该方法包括(a)将一种水性油墨装入到喷墨式印刷装置中,所述水性油墨包含水性液态载体以及包括纳米金刚黑的色料;(b)使墨滴以成影像图案喷射到基材上。

[0098] 可使用任意合适的基材或者记录片材,包括普通纸,诸如**XEROX®**4024纸、**XEROX®**Image Series纸、Courtland 4024 DP纸、有平行线条的笔记本纸、证券纸、二氧化硅涂覆纸(诸如Sharp公司的二氧化硅涂覆纸、JuJo纸、Hammermill激光印刷纸等)、透明材料、织物、纺织品、塑料、聚合物膜、无机基材诸如金属和木头,等等。

实施例

[0099] 提交下面的实施例以进一步解释本发明的各方面。这些实施例仅意为示例性的,而不意在限制本发明的范围。此外,份和百分比都以重量计,除非另有说明。

[0100] 实施例1

[0101] 根据如下过程制备相变油墨:将21克的**SANTICIZER®**278(从密苏里州的圣路易斯的Monsanto Polymer Products Co.获得的邻苯二甲酸酯增塑剂)、117克的熔融的**KEMAMIDE®**S-180(从田纳西州的孟菲斯的Witco Chemical Co.获得的十八烷基硬脂酰胺),以及0.54克的**NAUGARD®**445(从康涅狄格州的Middlebury的Uniroyal Chemical Co.获得的抗氧化剂)添加(以该顺序)至预热110℃的不锈钢容器。所述组分接下来用螺旋桨式混合器(propeller mixer)混合,并且用20分钟将71克的KE-100(从日本的大阪的Arakawa Chemical Industrials Inc.获得的一种氢化松香酸的二醇酯)缓慢添加至混合物,保持混合的温度至少为100℃。然后用15分钟将60克的**UNIREZ®**2970(从新泽西的韦恩的Union Camp Corp.获得的二聚酸基四酰胺)添加至混合物,同时也保持混合的最低温度为100℃。使所述掺合物混合达1小时,直至所有的四酰胺溶解。将50克的NB50(佛罗里达的伯克莱顿的**NANOBLOX®**Inc.纳米金刚黑)添加至油墨基掺合物,并且强烈搅拌或者在超声破碎的帮助下进行1小时的混合。然后在大约5psi的氮气压下,使所述黑色油墨通过2.0微米过滤器(Pall Filter P/N PFY1U2-20ZJ,S/N 416)。

[0102] 实施例2

[0103] 根据如下过程制备水性油墨:将40克的蒸馏水与30克的环丁砜和8克的2-吡咯烷酮混合达30分钟。将20克的NB50(佛罗里达的伯克莱顿的**NANOBLOX®**Inc.纳米金刚黑)加入混合物,并且在超声破碎的帮助下以强烈搅拌进行10分钟的混合。然后在大约5psi的氮气压下,使所述黑色油墨穿过2.0微米过滤器(Pall Filter P/N PFY1U2-20ZJ,S/N 416)过滤。

[0104] 实施例3

[0105] 通过重复实施例1的方法制备相变油墨,不同之处在于加入羟基改性的纳米金刚黑(从**NANOBLOX®**Inc.可获得的NB50-OH)以代替未改性的纳米金刚黑NB50。

[0106] 实施例4

[0107] 通过重复实施例2的方法制备水性油墨,不同之处在于加入季铵化胺改性的纳米金刚黑(从**NANOBLOX®**Inc.可获得的NB50-季铵化胺)以代替未改性的纳米金刚黑NB50。

[0108] 应理解的是,上述公开的和其他的各个特征和功能,或者其替代,可按需要地合并为许多其他不同的系统或者应用。此外,各种当前无法预见或者未预料到的替代、修改、变化或改进都可随后由本领域技术人员做出,这些也都意欲由如下权利要求包含。除非在权利要求中具体指出,权利要求的步骤或组分不应从说明书或者任意其他权利要求中暗示或引入有任何具体的顺序、数字、位置、尺寸、形状、角度、颜色或材料。