



(10) **DE 10 2011 006 968 B4** 2018.12.06

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 006 968.2**
(22) Anmeldetag: **07.04.2011**
(43) Offenlegungstag: **29.12.2011**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **06.12.2018**

(51) Int Cl.: **C09D 11/34 (2014.01)**
C09D 11/10 (2006.01)
C09D 11/03 (2014.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
12/765,138 22.04.2010 US

(73) Patentinhaber:
Xerox Corporation, Rochester, N.Y., US

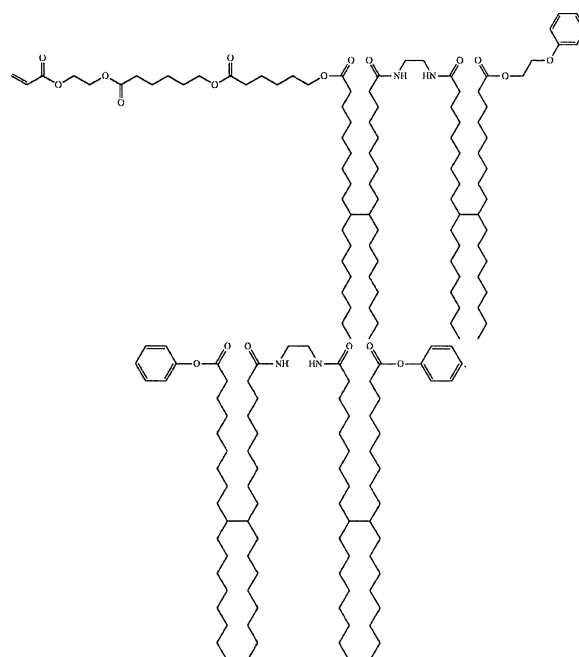
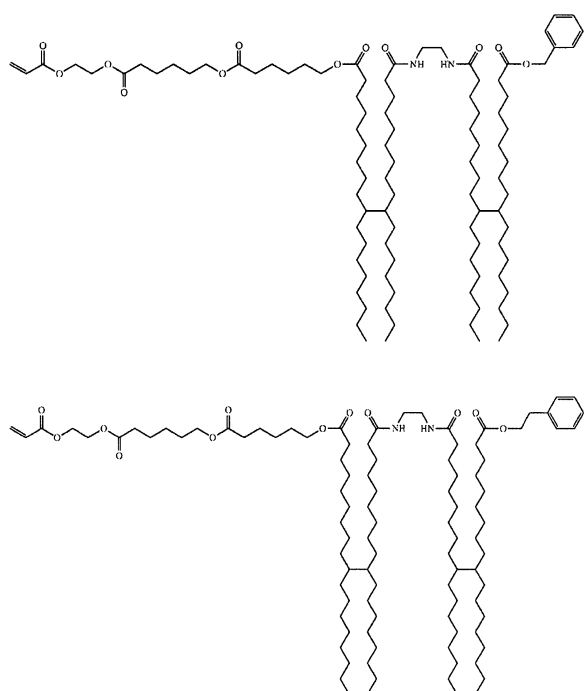
(74) Vertreter:
**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG
mbB, 80802 München, DE**

(72) Erfinder:
**Chopra, Naveen, Oakville, Ontario, CA;
Chretien, Michelle N., Mississauga, Ontario, CA;
Keoshkerian, Barkev, Thornhill, Ontario, CA;
Belelie, Jennifer L., Oakville, Ontario, CA; Odell,
Peter G., Mississauga, CA**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **Amidgeliertmittelverbindungen mit aromatischen Endgruppen enthaltende, phasenändernde Wechseltinte und Druckverfahren**

(57) Hauptanspruch: Phasenändernden Tinte, umfassend ein Farbmittel, einen Initiator und einen Träger für die phasenändernde Tinte, wobei genannter Träger mindestens eine radikalisch vernetzbare Monomerverbindung sowie eine Verbindung der Formel

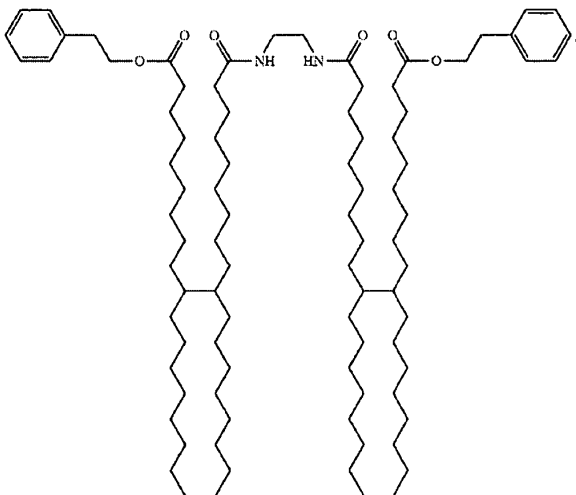
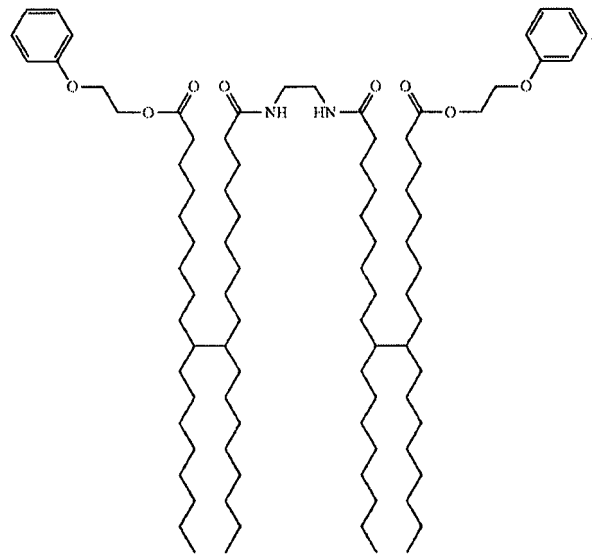
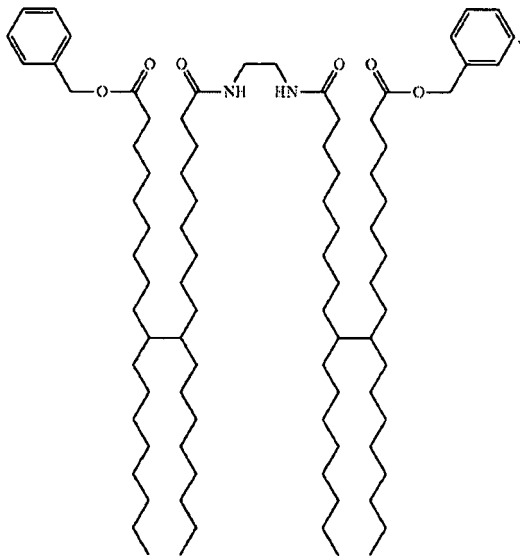


(19)



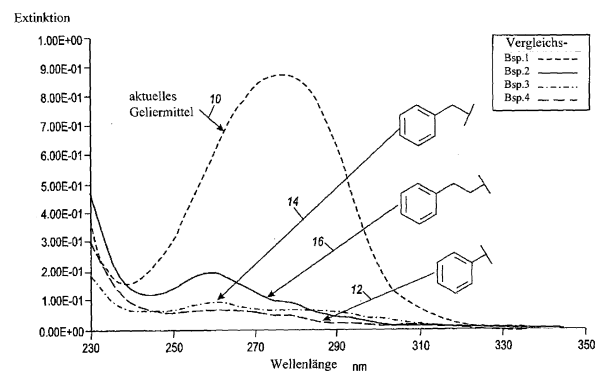
Deutsches
Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2011 006 968 B4** 2018.12.06



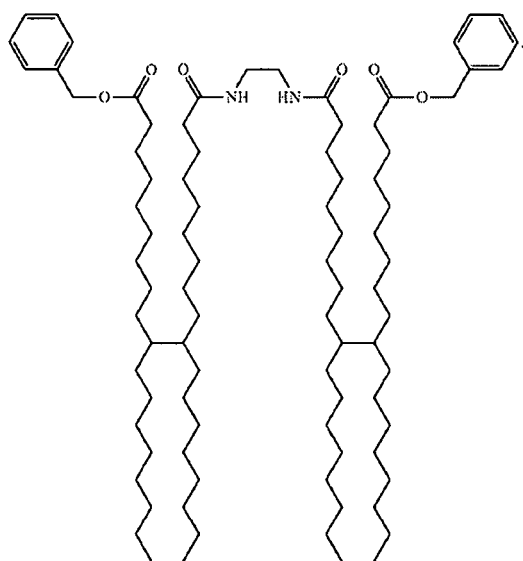
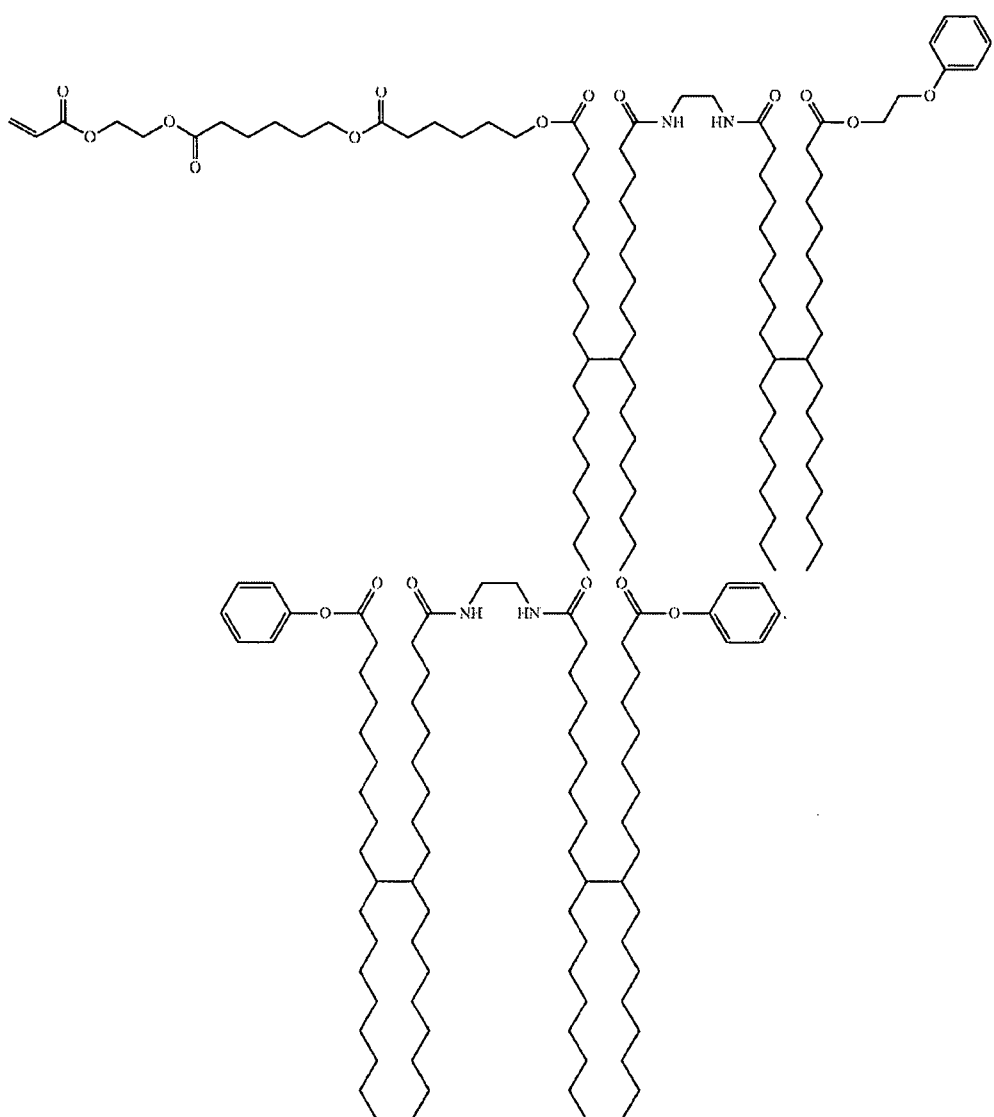
umfasst.

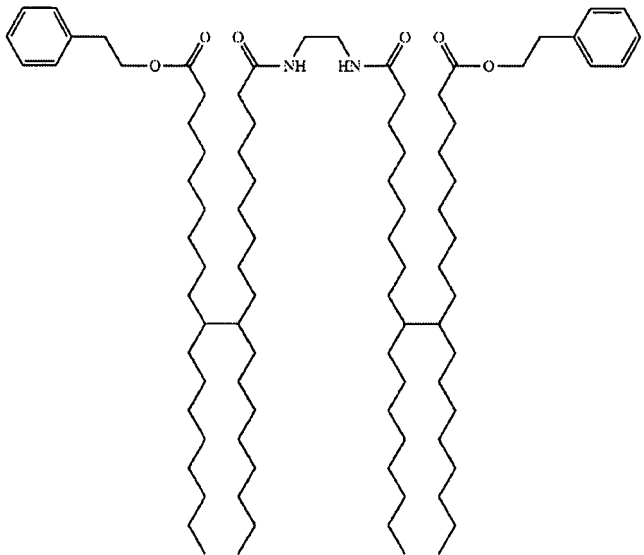
oder



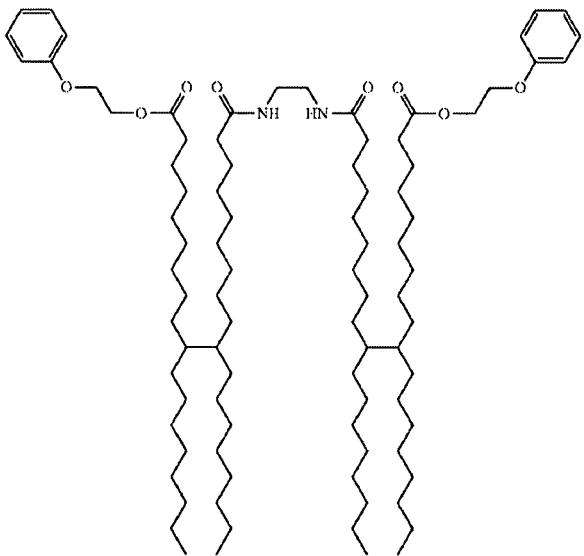
(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2006 / 0 004 123	A1
US	2007 / 0 283 846	A1
US	2008 / 0 000 384	A1





oder



umfasst.

[0002] Im Allgemeinen befinden sich phasenändernde Tinten (die gelegentlich als „Heißschmelz“tinten bezeichnet werden) bei Umgebungstemperatur in der festen Phase, existieren bei erhöhten Betriebstemperaturen in einer Tintenstrahl Druckvorrichtung jedoch in der flüssigen Phase. Bei der Ausstoßbetriebstemperatur werden flüssige Tintentropfen aus der Druckvorrichtung ausgestoßen, und wenn die Tintentropfen mit der Oberfläche des aufzeichnenden Substrats in Kontakt kommen, entweder direkt oder über ein erhitztes Zwischenüberführungsband oder -trommel, werden sie rasch fest und bilden ein vorbestimmtes Muster an verfestigten Tintentropfen. Phasenändernde Tinten wurden auch in anderen Drucktechnologien wie z. B. Tiefdruckverfahren genutzt.

[0003] Phasenändernde Tinten für das Farbdrucken umfassen typischerweise eine Trägerzusammensetzung für phasenändernde Tinten, die mit einem für eine phasenändernde Tinte kompatiblen Farbmittel kombiniert ist. Durch Kombinieren von Tintenträgerzusammensetzungen mit kompatiblen, subtraktiven Primärfarbmitteln kann eine ganze Reihe an gefärbten phasenändernden Tinten gebildet werden. Die phasenändernden Tinten mit subtraktiven Primärfarben können vier Farbstoffkomponenten umfassen, nämlich Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz, obwohl die Tinten nicht auf diese vier Farben beschränkt sind. Diese Tinten mit subtraktiven Primärfarben können unter Verwendung eines einzelnen Farbstoffs oder einer Farbstoffmischung hergestellt werden. Zum Beispiel kann Magenta unter Verwendung einer Mischung aus Solvent-Red-Farbstoffen erhalten

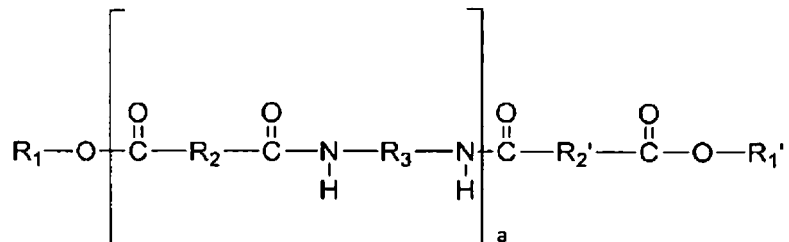
werden, oder ein Komposittschwarz kann durch Mischen verschiedener Farbstoffe erhalten werden. US-Patent 4,889,560 A, US-Patent –54,889,761 A und US-Patent 5,372,852 A lehren dass die eingesetzten subtraktiven Primärfarbmittel Farbstoffe aus den folgenden Klassen des Color Index (C. I.) umfassen können: Solventfarbstoffe, Dispersionsfarbstoffe, modifizierte Säure- und Direktfarbstoffe sowie basische Farbstoffe. Die Farbmittel können auch Pigmente umfassen, wie zum Beispiel im US-Patent 5,221,335 A offenbart. US-Patent 5,621,022 A offenbart die Verwendung einer besonderen Klasse von polymeren Farbstoffen in den phasenändernden Tintenzusammensetzungen.

[0004] Phasenändernde Tinten wurden auch für Anwendungen wie z. B. Poststempeln, industrielle Kennzeichnungen und Etikettierungen verwendet.

[0005] Phasenändernde Tinten sind für Tintenstrahldrucker erwünscht, da sie bei Raumtemperatur in fester Phase verbleiben, also während des Transports, längerer Lagerung und dergleichen. Zudem werden mit einer Verstopfung der Düse als Folge einer Tintenverdampfung bei flüssigen Tintenstrahlntinten einhergehende Probleme weitestgehend beseitigt, wodurch die Zuverlässigkeit des Tintenstrahlldruckens verbessert wird. Des Weiteren verfestigen sich in Tintenstrahl Druckern mit phasenändernden Tinten, bei denen die Tintentropfen direkt auf das endgültige Aufzeichnungssubstrat aufgebracht werden (z. B. Papier, transparentes Material und dergleichen), die Tropfen direkt beim Kontakt mit dem Substrat, sodass eine Migration der Tinte entlang des Druckmediums verhindert und die Punktqualität erhöht wird.

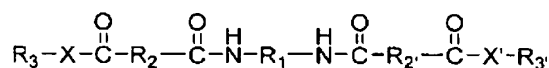
[0006] Für die Verwendung als Trägerzusammensetzungen für phasenändernde Tinten geeignete Zusammensetzungen sind bekannt. Geeignete Trägermaterialien können Paraffine, mikrokristalline Wachse, Polyethylenwachse, Esterwachse, Fettsäuren und andere wachsartige Materialien, Fettamide enthaltende Materialien, Sulfonamid-Materialien, harzige Materialien, die aus verschiedenen natürlichen Quellen (Tallöl-Kolophonium und Kolophoniumester zum Beispiel) hergestellt werden, und viele Kunstharze, Oligomere, Polymere und Copolymere umfassen.

[0007] US-Patent 7,276,614 B2 (Eniko Toma, et al.) offenbart härtbare esterterminierte Oligoamidverbindungen und diese enthaltende Tintenzusammensetzungen. Es werden Verbindungen mit der Formel



offenbart, in der R1 und R1' jeweils unabhängig voneinander für eine Alkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit, eine Arylalkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit oder eine Alkylarylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit stehen, R2, R2' und R3 unabhängig voneinander jeweils für Alkylengruppen, Arylengruppen, Arylalkylengruppen oder Alkylarylengruppen stehen und n eine ganze Zahl ist, die eine Anzahl sich wiederholender Amideinheiten darstellt und mindestens 1 ist.

[0008] US-Patent 7,279,587 B2 (Peter G. Odell, et al.) offenbart Photoinitiator-Verbindungen, die mit phasenändernden Tintenzusammensetzungen kompatibel oder für diese von Nutzen sind. Es werden Verbindungen mit der Formel



offenbart, in der R1 für eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppe steht, R2 und R2' unabhängig voneinander jeweils für Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen stehen, R3 und R3' unabhängig voneinander jeweils für entweder (a) Photoinitiator-Gruppen oder (b) Gruppen stehen, die Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen sind, vorausgesetzt, dass mindestens eines von R3 und R3' eine Photoinitiator-Gruppe ist, und wobei X und X' unabhängig voneinander jeweils für ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe

der Formel -NR₄- stehen, in der R₄ für ein Wasserstoffatom und eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder Alkylarylgruppe steht.

[0009] US-Patent 5,783,657 A (Mark S. Pavlin, et al.) offenbart esterterminierte Polyamide mit niedrigem Molekulargewicht, die mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff vermischt werden können, um eine transparente Zusammensetzung mit Gelkonsistenz zu bilden. Das esterterminierte Polyamid wird hergestellt, indem „x“ Äquivalente Dicarbonsäure, wobei mindestens 40% dieser Äquivalente aus einer polymerisierten Fettsäure stammen, mit „y“ Äquivalenten Diamin, wie z. B. Ethylendiamin, und „z“ Äquivalenten eines Monoalkohols mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen zur Reaktion gebracht werden. Die Stöchiometrie der Reaktionsmischung ist dergestalt, dass $0,9 \leq \{x/(y + z)\} \leq 1,1$ und $0,1 \leq \{z/(y + z)\} \leq 0,7$. Die Reaktanden werden erhitzt, bis sie das Reaktionsgleichgewicht erreichen. Das Gel enthält etwa 5-50% esterterminiertes Polyamid, wobei der Rest vorzugsweise aus reinem Kohlenwasserstoff besteht. Die Gele sind bei der Formulierung von Körperpflegeprodukten und anderen Gegenstände von Nutzen, bei denen ein gewisses Maß an gelartiger oder selbsttragender Konsistenz gewünscht ist.

[0010] US-Patent 6,111,055 A (Vivian Berger, et al.) offenbart ein esterterminiertes, dimeres, säurebasiertes Polyamid, das mit einem Lösungsmittel vermischt werden kann, um ein Gel zu bilden. Das Lösungsmittel kann entflammbar sein und es kann ein Docht zu dem resultierenden Gel zugefügt werden, um eine Kerze zu bilden.

[0011] US 2008/0000384 A1 betrifft eine strahlungshärtbare Phasenwechseltinte, umfassend einen Tintenträger, welcher mindestens eine strahlungshärtbare Komponente, mindestens ein Geliermittel, mindestens ein strahlungshärtbares Wachs und mindestens einen Photoinitiator umfasst. Das Geliermittel kann eine Verbindung gemäß der Formel des Anspruchs 4 sein, wobei R₃ und R₃' unabhängig voneinander entweder eine Photoinitiatorgruppe ist oder ausgewählt ist aus verschiedenen Alkylgruppen, Arylgruppen, Arylalkylgruppen oder Alkylarylgruppen.

[0012] US 2007/0283846 A1 betrifft einen organischen Phasenwechselträger, umfassend (A) eine kolloidale Dispersion von Nanopartikeln, welche eine im wesentlichen gleichmäßige Verteilung der Nanopartikel in der Dispersion aufweisen; (B) mindestens ein härtbare Monomer; (C) eine Phasenwechsel induzierende Komponente; und (D) einen Initiator, wobei der organische Phasenwechselträger resistent gegenüber Aggregieren der dispergierten Nanopartikel ist.

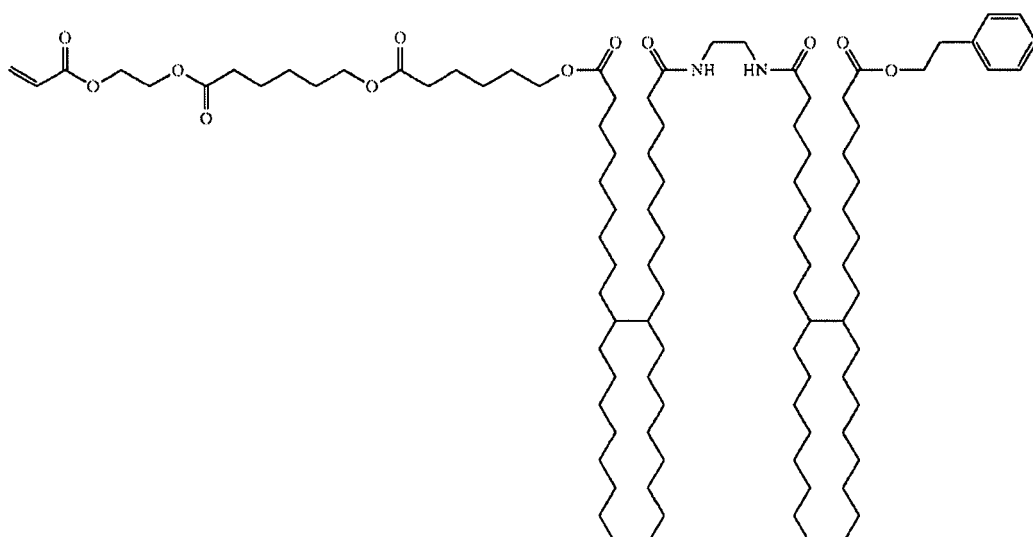
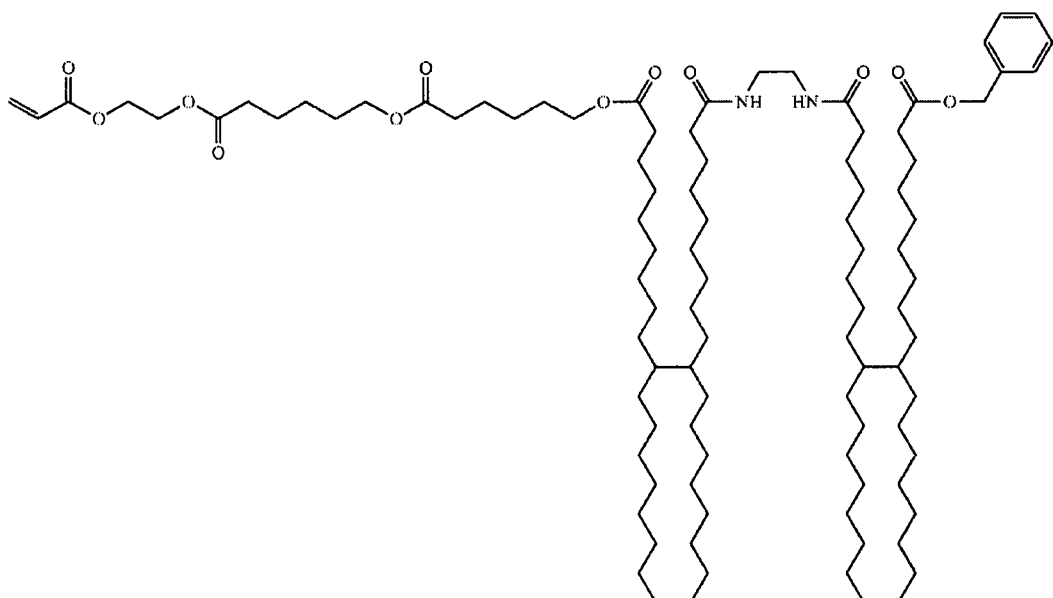
[0013] Während bekannte Zusammensetzungen und Verfahren für die jeweils beabsichtigten Zwecke geeignet sind, besteht weiterhin ein Bedarf an verbesserten phasenändernden Tintenzusammensetzungen. Zudem besteht weiterhin ein Bedarf an phasenändernden Tinten, die Bilder mit verbesserter Kratzfestigkeit erzeugen. Des Weiteren besteht weiterhin ein Bedarf an phasenändernden Tinten, die Bilder mit einer verbesserten Haftung auf Substraten wie z. B. Papier erzeugen. Außerdem besteht ein Bedarf an mit UV-Strahlung vernetzbaren Verbindungen, die in Trägern für phasenändernde Tinten eingearbeitet werden können, ohne sich gegensätzlich auf die Viskositätseigenschaften der Tinte bei gewünschten Ausstoßtemperaturen auszuwirken. Zudem besteht ein Bedarf an mit UV-Strahlung vernetzbaren Verbindungen, die in Trägern für phasenändernde Tinten eingearbeitet werden können, ohne sich gegensätzlich auf den Schmelzpunkt der Tinte auszuwirken. Darüber hinaus besteht ein Bedarf an mit UV-Strahlung härtbaren, phasenändernden Tinten, die in Tintenstrahl Druckprozessen verwendet werden können, wobei die Tinte direkt auf das Endsubstrat wie z. B. Papier oder ein transparentes Material ausgestoßen werden kann. Und es besteht auch weiterhin ein Bedarf an phasenändernden Tinten, die Bilder erzeugen, die eine verbesserte Robustheit auf dem endgültigen Aufzeichnungsbogen aufweisen. Zudem besteht weiterhin ein Bedarf an phasenändernden Tinten, die Bilder mit verbesserter Zähigkeit erzeugen. Des Weiteren besteht nach wie vor ein Bedarf an phasenändernden Tinten, die bei verringerten Temperaturen ausgestoßen werden können. Zudem besteht weiterhin ein Bedarf an phasenändernden Tinten, die eine Kontrolle der Punktausbreitung der Tinte ermöglichen, insbesondere bei Prozessen, bei denen die Tinte direkt auf das Endsubstrat ausgestoßen wird. Außerdem besteht ein Bedarf an phasenändernden Tinten, wobei die Tinte nicht übermäßig in das Substrat ausblutet, insbesondere bei Prozessen, bei denen die Tinte direkt auf das Endsubstrat ausgestoßen wird. Darüber hinaus besteht ein Bedarf an phasenändernden Tinten, wobei die Tinte keine unerwünscht hohe Lagenhöhe erzeugt und wobei eine unnötig hohe Anzahl Tropfen zur Erzeugung des Bildes erforderlich sind, insbesondere bei Prozessen, bei denen die Tinte direkt auf das Endsubstrat ausgestoßen wird. Außerdem besteht ein Bedarf an phasenändernden Tinten, bei denen die Tinte Bilder mit verringertem Durchscheinen erzeugt. Es besteht auch weiterhin ein Bedarf an phasenändernden Tinten, bei denen die erhöhte Viskosität der Tinte während der Photoinitiation die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff und dessen inhibierender Wirkung in der Tinte verringert, wodurch die Effizienz des Härtens erhöht wird. Außerdem besteht nach wie vor ein Bedarf an verbesserten mit UV-Strahlung härtbaren, phasenändernden Tintenzusammensetzungen, die zum Beispiel im Produktionsdruck, nicht aber

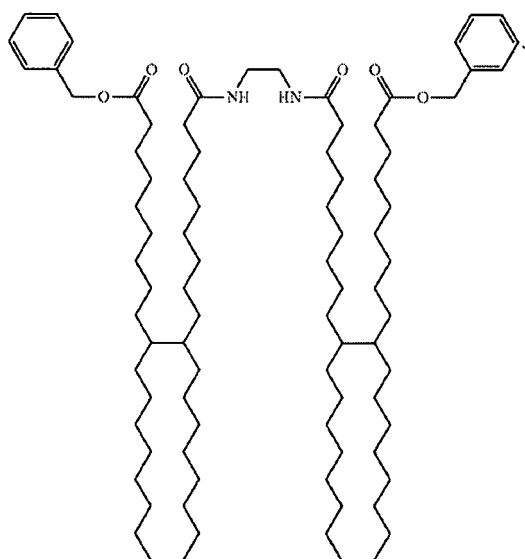
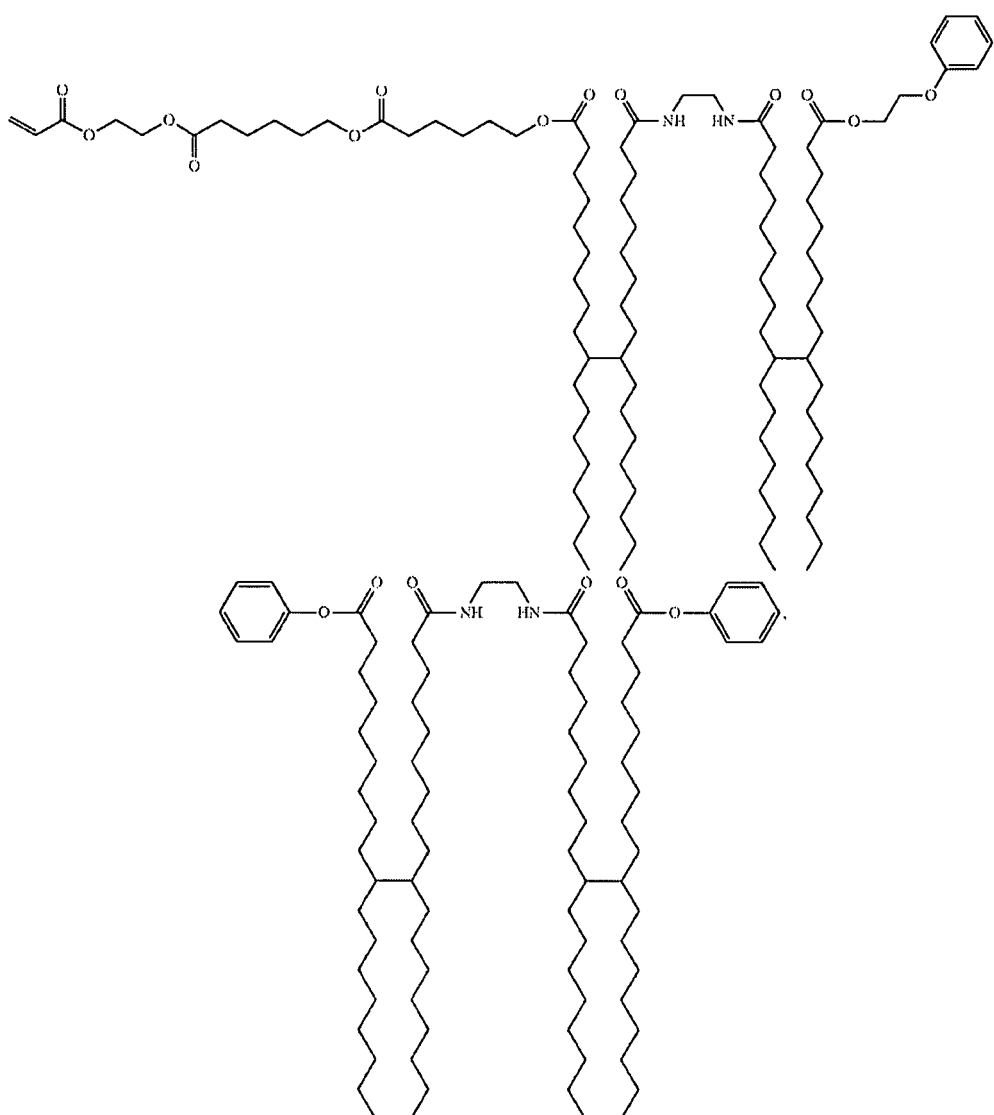
darauf beschränkt, verwendet werden. Darüber hinaus besteht noch immer ein Bedarf an einer verbesserten Zusammensetzung für eine phasenändernde Tinte, die einen weiten Substratspielraum lässt, ausgezeichnete Haftung und verbesserte Pigmentdispersionsstabilität bietet. Darüber hinaus bleibt ein Bedarf an Geliermittelzusammensetzungen für phasenändernde Tinten bestehen, die eine verbesserte spektrale Durchlässigkeit und Geliereigenschaften bieten. Darüber hinaus besteht weiterhin ein Bedarf an einer Geliermittelzusammensetzung für phasenändernde Tinten, die ohne weitere hergestellt werden können und keine Reinigung nach der Reaktion erfordern, um die gewünschte Geliermittelzusammensetzung zu erreichen. Außerdem besteht nach wie vor ein Bedarf an einem Geliermittel, das eine angemessene Gelierstärke ohne den Bedarf von komplexen Verarbeitungsschritten bietet. Darüber hinaus besteht weiterhin ein Bedarf an einem Geliermittel, das eine hohe thermische Stabilität aufweist.

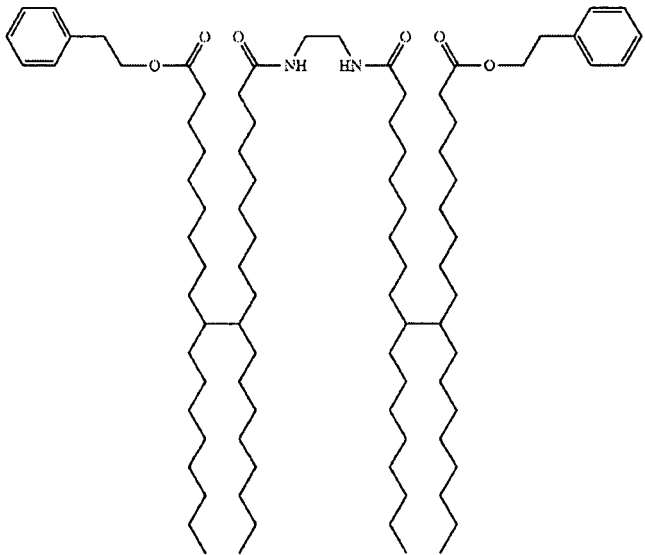
[0014] Die geeigneten Komponenten und Verfahrensaspekte von jeder der vorstehenden US-Patente und Patentveröffentlichungen können für die vorliegende Offenbarung in Ausführungsformen davon gewählt werden. Des Weiteren wird in dieser Anmeldung auf verschiedene Veröffentlichungen, Patente und veröffentlichte Patentanmeldungen durch eine identifizierende Zitierung Bezug genommen.

ZUSAMMENFASSUNG

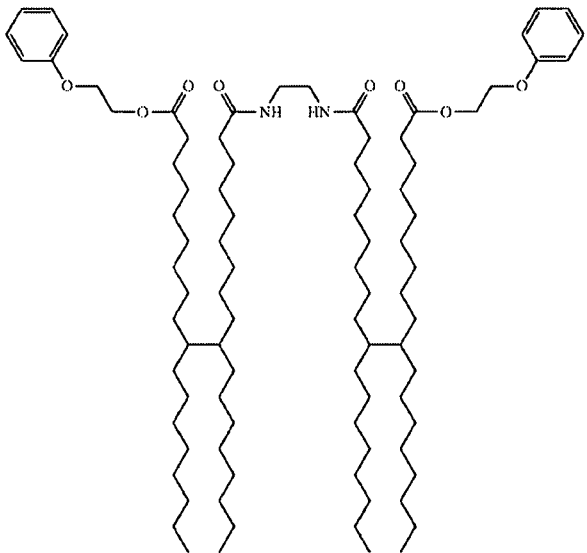
[0015] Hierin wird eine phasenändernde Tinte beschrieben, die ein Farbmittel, einen Initiator und einen Träger für die phasenändernde Tinte umfasst, wobei genannter Träger mindestens eine radikalisch vernetzbare Monomerverbindung sowie eine Verbindung der Formel







oder



umfasst.

Figurenliste

Fig. 1 ist ein Diagramm, das die Extinktion (y-Achse) gegen die Wellenlänge (x-Achse) für ein Vergleichsgelierzmittel und für drei beispielhafte Gelierzmittel der vorliegenden Offenbarung zeigt.

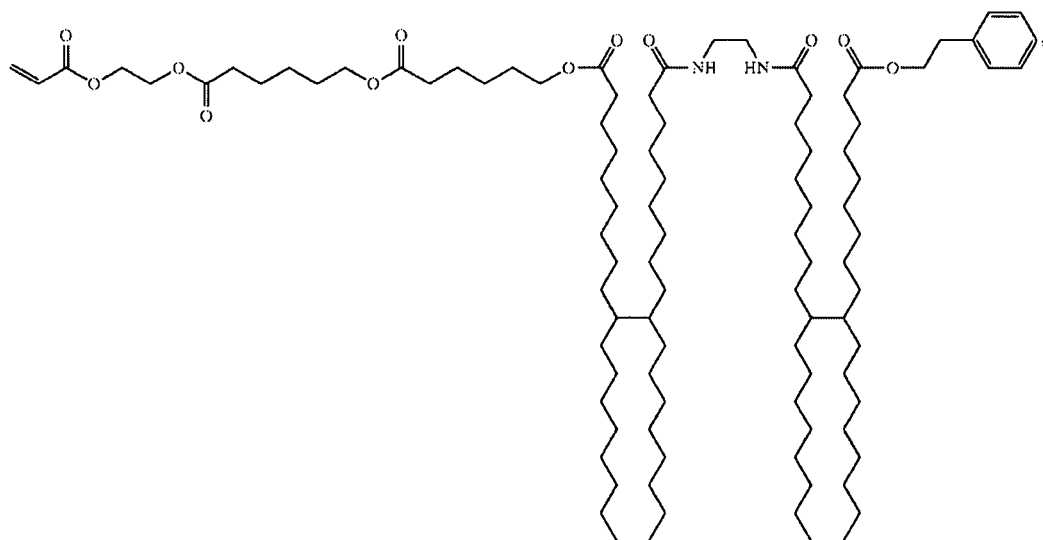
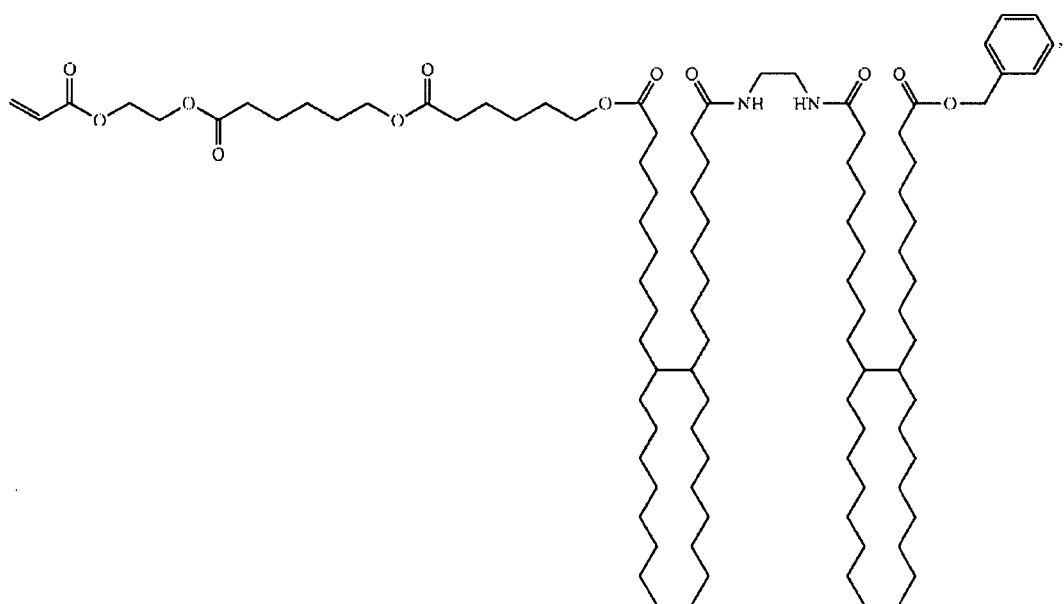
Fig. 2 ist ein Diagramm, das die komplexe Viskosität (y-Achse) gegen die Temperatur (x-Achse) für ein Vergleichsgelierzmittel und für ein Dibenzyl-Gelierzmittel gemäß der vorliegenden Offenbarung zeigt.

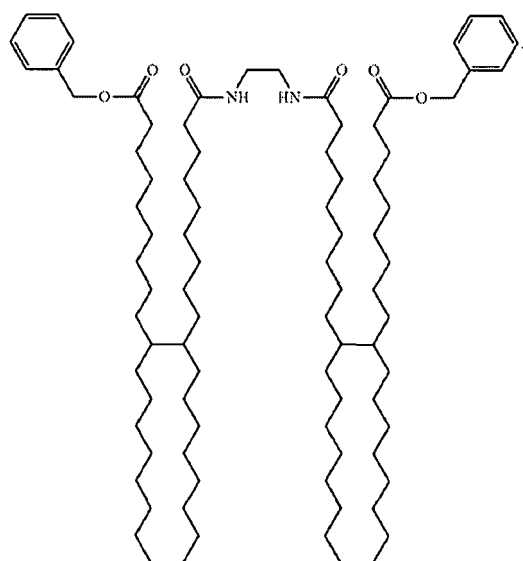
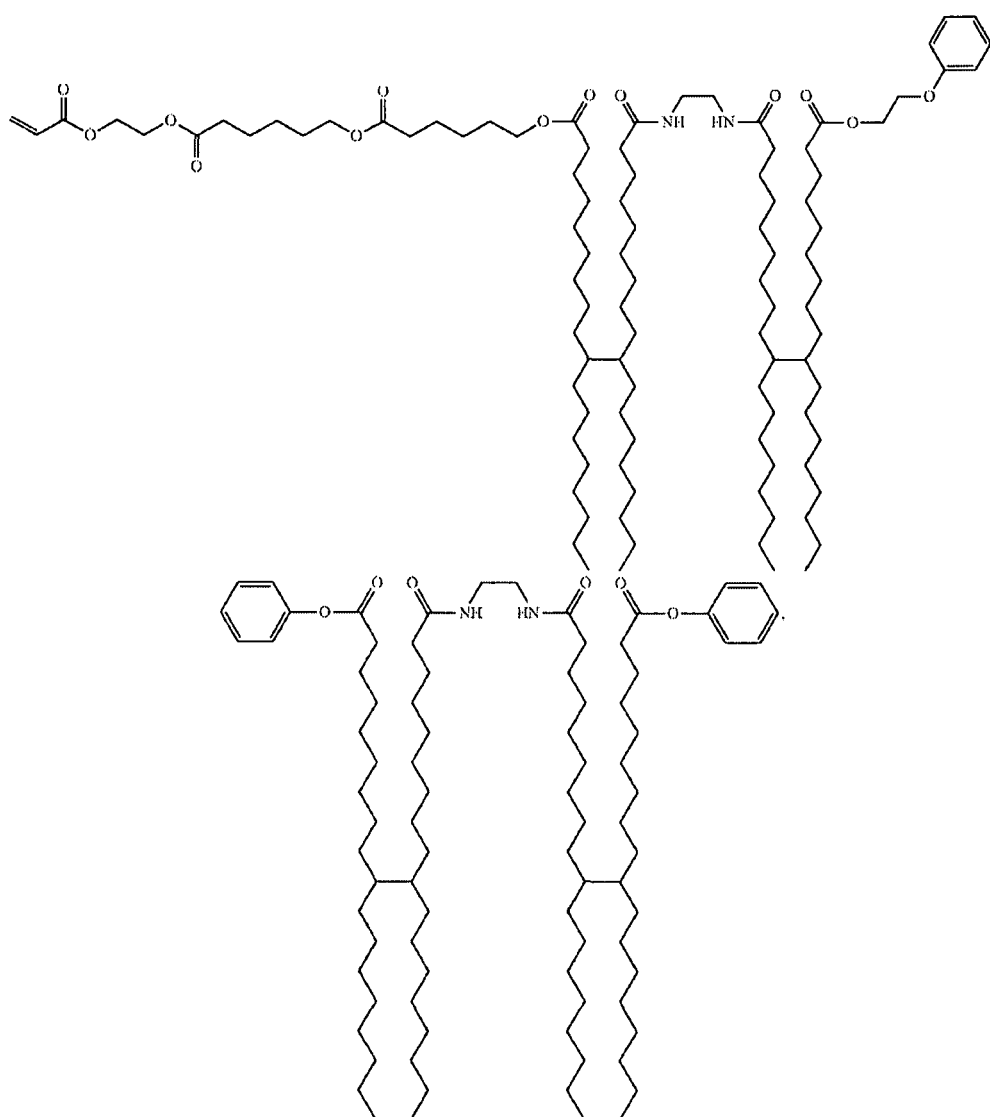
Fig. 3 ist ein Diagramm, das die komplexe Viskosität (y-Achse) gegen die Temperatur (x-Achse) für eine Vergleichstinte und eine beispielhafte Tinte gemäß der vorliegenden Offenbarung zeigt.

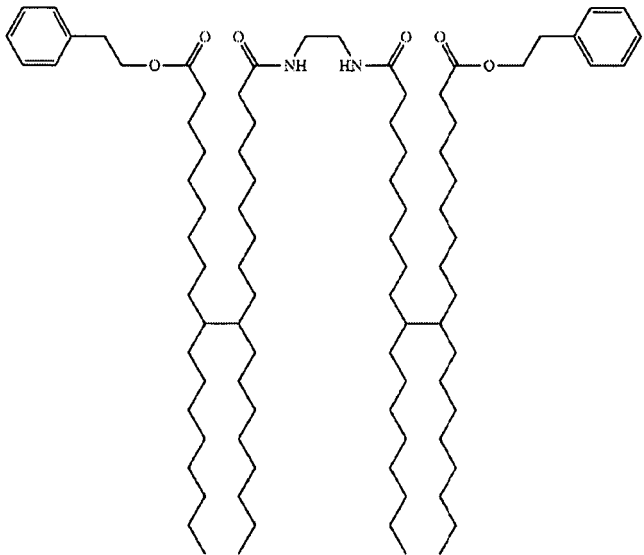
Fig. 4 ist ein Balkendiagramm, das die Härtingsantwort eines Vergleichsgelierzmittels und eines beispielhaften Gelierzmittels gemäß der vorliegenden Offenbarung zeigt.

DETAILLERTE BESCHREIBUNG

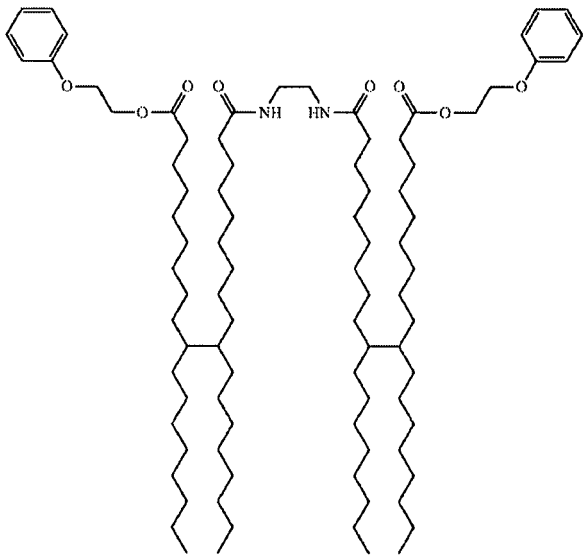
[0016] Es werden Verbindungen mit den Formeln







oder



beschrieben.

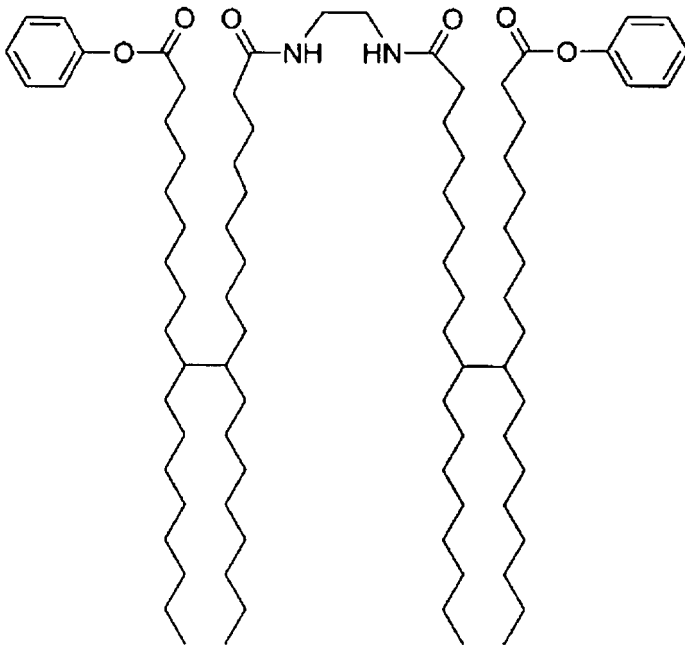
[0017] In Ausführungsformen wird nur eine einzige Spezies, welche beide Enden der Geliermittelverbindung endverkappt, verwendet, was eher ein einzelnes Geliermittelprodukt als eine Mischung bereitstellt, wodurch die Notwendigkeit einer komplizierten Reinigung und Verarbeitung nach der Reaktion behoben wird. In Ausführungsformen bietet die mit identischen aromatischen, endverkappenden Molekülen funktionalisierten Geliermittelzusammensetzungen eine verbesserte spektrale Durchlässigkeit und verbesserte Geliereigenschaften. Des Weiteren zeigen die aromatisch endverkappten Geliermittelverbindungen in Ausführungsformen eine verringerte Ultravioletttextinktion, was eine effizientere Härtung der mit den vorliegenden Geliermitteln hergestellten phasenändernden Tinte mittels UV-Strahlung sowie eine höhere Gleichgewichtviskosität ermöglicht, was gegenüber Geliermittelverbindungen nach dem Stand der Technik verbesserte Geliereigenschaften bietet. In noch weiteren Ausführungsformen sind R_1 und R_1' die gleichen, nicht reaktiven, endverkappenden Moleküle, wodurch eine Geliermittelverbindung mit einer hohen thermischen Stabilität ermöglicht wird. Bezogen auf die thermische Stabilität ergibt das Erhitzen eines herkömmlichen Geliermittels über Nacht in einem Ofen bei 85°C ein Produkt, das im Monomer vollkommen unlöslich ist. In hier vorliegenden Ausführungsformen sind Geliermittel mit aromatischer, endverkappende Funktionalität in einem bei 85°C gehaltenen Ofen über Wochen stabil und das Material ist ohne Weiteres in Monomer löslich. In Ausführungsformen sind die hierin vorgestellten Geliermittel in einem bei 85°C gehaltenen Ofen etwa 8 Wochen lang stabil. Wie hier verwendet, meint „stabil“, dass keinerlei Vernetzung oder Zersetzung des Geliermittelmaterials auftritt und dass es im

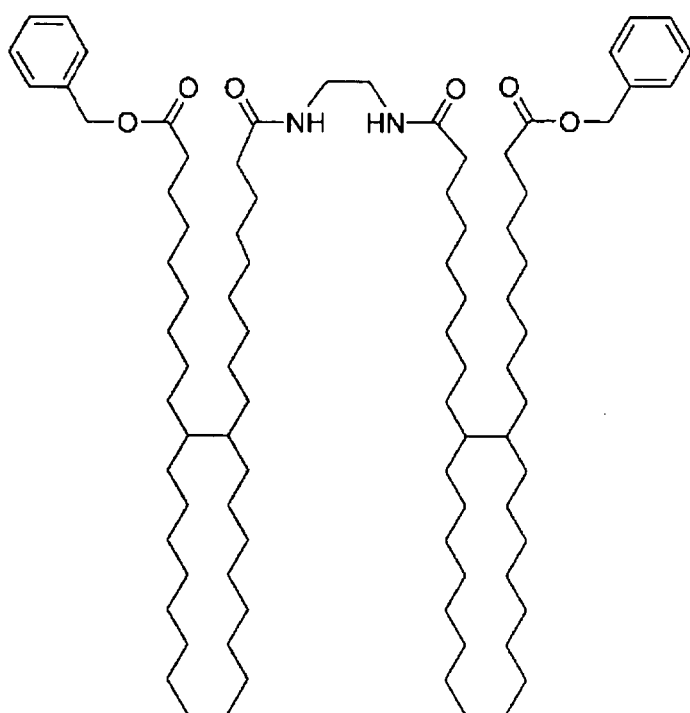
Monomer vollständig löslich bleibt. In Ausführungsformen wird eine sauberere Produktsynthese mit weniger Nebenprodukten ermöglicht, und zwar aufgrund der Verwendung einer einzelnen endverkappenden Spezies.

[0018] In Ausführungsformen hierin bieten die Verbindungen hierin eine höhere komplexe Viskosität und eine erhöhte thermische Stabilität gegenüber bekannten Verbindungen nach dem Stand der Technik. In bestimmten Ausführungsformen bieten die hierin vorgelegten Verbindungen bei einer Temperatur von etwa 10 bis etwa 50°C eine komplexe Viskosität von etwa 10^4 Centipoise (cps) bis etwa 10^8 cps, oder von etwa 10^5 cps bis etwa 10^7 cps, oder von etwa 10^5 cps bis etwa 10^6 cps.

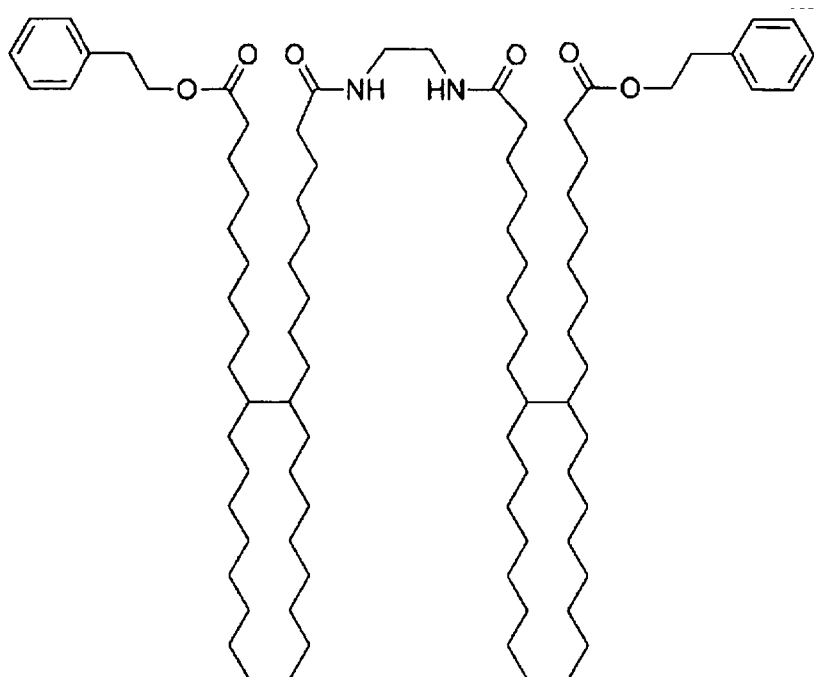
[0019] In weiteren Ausführungsformen bieten die Verbindungen hierin eine verringerte Extinktion von ultravioletten (UV) Wellenlängen gegenüber bisher bekannten Verbindungen, was eine effizientere Härtung der die vorliegenden Verbindungen enthaltenden Tinte mit UV-Strahlung ermöglicht. In bestimmten Ausführungsformen bieten die hier vorliegenden Verbindungen bei einer Wellenlänge von etwa 230 bis etwa 400 Nanometer eine Extinktion von etwa 0 bis 0,8, oder von etwa 0 bis etwa 0,7, oder von etwa 0 bis etwa 0,6. Siehe zum Beispiel **Fig. 1**, in der die Extinktion für ein aktuelles Geliermittel (Vergleichsbeispiel 1) bei 275 Nanometer etwa $8,5E-01$ beträgt, und die Extinktion für Geliermittel wie hierin offenbart bei 275 Nanometer etwa $0,5E-01$ (Beispiel 4), etwa $4,75E-01$ (Beispiel 3) und etwa $1,00E-01$ (Beispiel 2) beträgt.

[0020] In spezifischen Ausführungsformen weist die Geliermittelverbindung die folgenden Formel auf



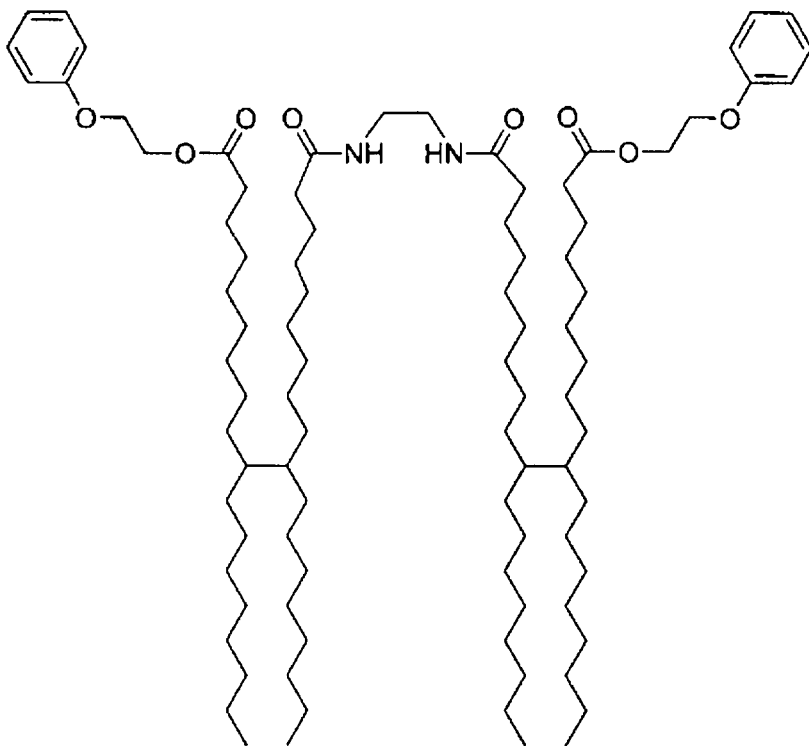


,

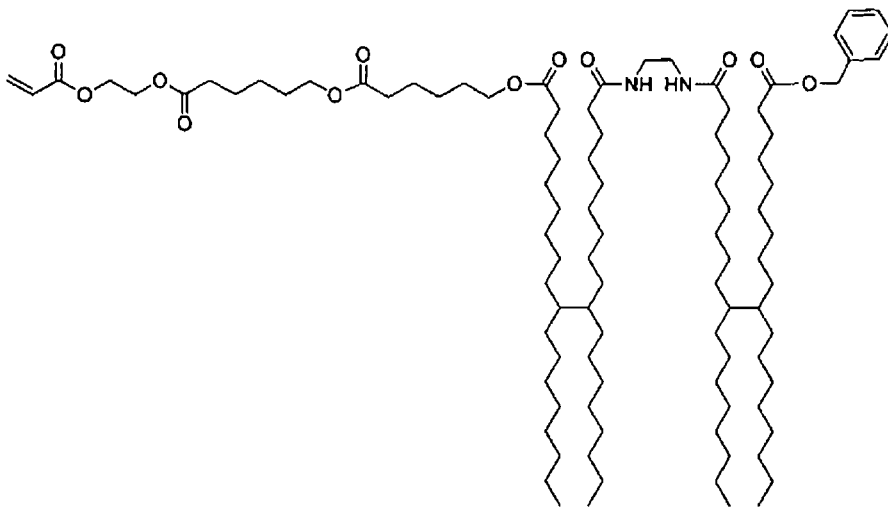


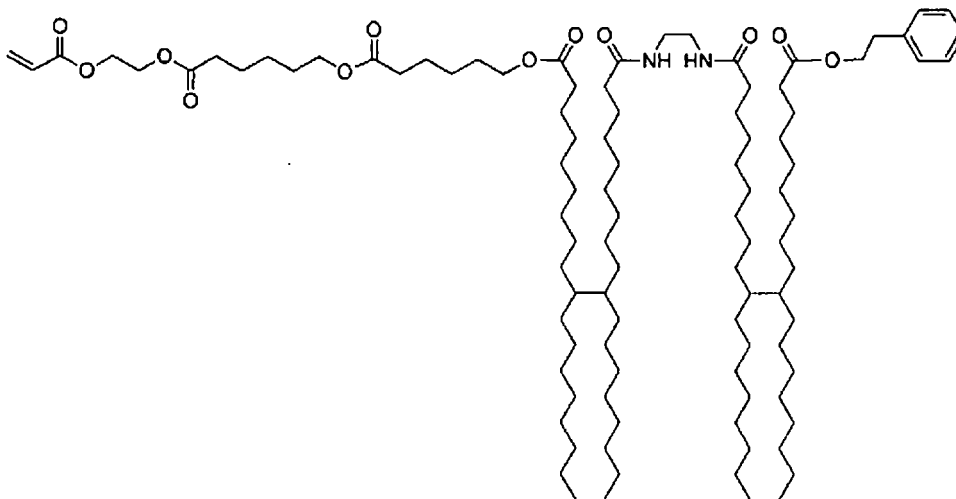
,

oder

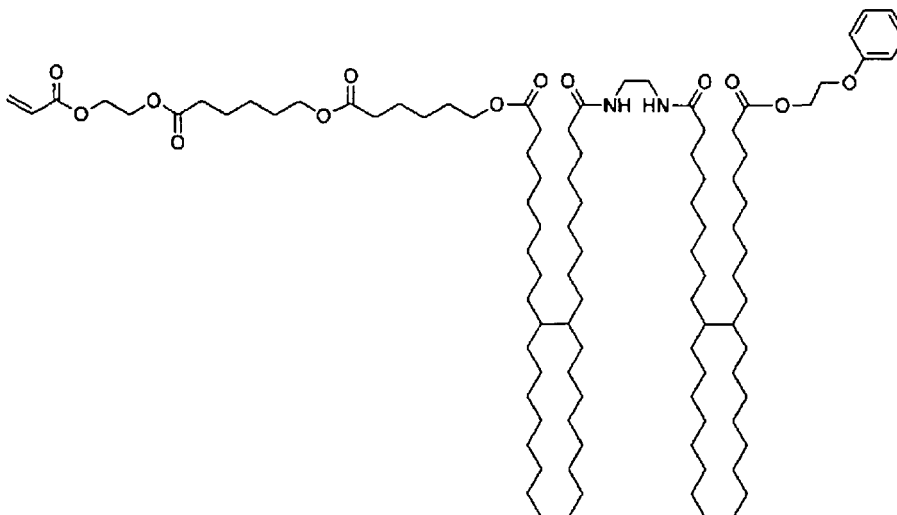


[0021] In spezifischen Ausführungsformen weist die Geliermittelverbindung die folgenden Formel auf

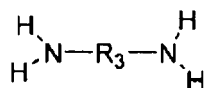




oder



[0022] Verbindungen wie hierin offenbart können mittels eines beliebigen gewünschten oder wirksamen Verfahrens hergestellt werden. In einer spezifischen Ausführungsform können zum Beispiel etwa 2 Moläquivalente einer Dicarbonsäure der Formel $\text{HOOC}-\text{R}_2-\text{COOH}$ und etwa ein Moläquivalent eines Diamins der Formel



unter Verwendung eines Verknüpfungsmittels wie z. B. 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Gegenwart eines Katalysators wie z. B. 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in Gegenwart eines Lösungsmittels wie z. B. Methylenchlorid (CH_2Cl_2) bei verringerten Temperaturen zur Reaktion gebracht und anschließend gegebenenfalls auf Raumtemperatur erwärmt werden, um eine intermediäre Organoamidverbindung zu erzeugen.

[0023] Die Dicarbonsäure und das Diamin können in beliebigen gewünschten oder wirksamen, relativen Mengen vorhanden sein. In Ausführungsformen mindestens etwa 1,75 Mol Dicarbonsäure pro jedes 1 Mol Diamin oder mindestens etwa 2 Mol Dicarbonsäure pro jedes 1 Mol Diamin oder höchstens etwa 2,5 Mol Dicarbonsäure pro jedes 1 Mol Diamin oder höchstens etwa 2,3 Mol Dicarbonsäure pro jedes 1 Mol Diamin oder höchstens etwa 2,1 Mol Dicarbonsäure pro jedes 1 Mol Diamin, obwohl die relativen Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können.

[0024] In einer Ausführungsform kann die das intermediäre Organoamid enthaltende, resultierende Reaktionsmischung mit etwa zwei Moläquivalenten eines identischen aromatischen, endverkappenden Moleküls mit der folgenden Formel versetzt werden.



[0025] In einer weiteren Ausführungsform kann zu der das intermediäre Organoamid enthaltenden, resultierenden Reaktionsmischung etwa ein Moläquivalent eines ersten endverkappenden Moleküls mit der folgenden Formel



wie hierin beschrieben, und etwa ein Moläquivalent eines zweiten endverkappenden Moleküls zugegeben werden, das eine Alkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit, eine Arylalkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit oder eine Alkylarylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit wie hierin beschrieben ist. In einer spezifischen Ausführungsform ist das zweite endverkappende Molekül Caprolactonacrylat.

[0026] Das intermediäre Organoamid und der aromatische Alkohol können in beliebigen gewünschten oder wirksamen, relativen Mengen vorhanden sein. Wenn R_1 und R_1' zum Beispiel identisch sind und einen aromatischen Alkohol umfassen, in einer Ausführungsform mindestens etwa 1,75 Mol aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid, oder mindestens etwa 2 Mal aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid, oder mindestens etwa 2,25 Mol aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid, oder höchstens etwa 3 Mol aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid oder höchstens etwa 2,75 Mal aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid oder höchstens etwa 2,5 Mol aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid, obwohl relative Mengen außerhalb dieser Bereich liegen können. Sind R_1 und R_1' zwei verschiedene Spezies, beträgt die vereinigte Gesamtmenge von R_1 und R_1' mindestens etwa 1,75, 2, 2,25 Mol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid oder höchstens etwa 2,75 oder höchstens etwa 2,5 Mol (vereinigte Gesamtmenge R_1 und R_1'), obwohl die relativen Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können.

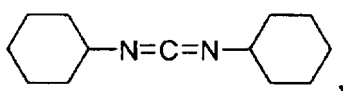
[0027] Die Bestandteile können in der gerade beschriebenen Reihenfolge zusammengemischt werden und es kann eine Eintopfreaktion eingesetzt werden. Zum Beispiel kann das geschmolzene intermediäre Organoamid in einen 1 Liter fassenden, mit einem Magnetrührstab ausgestatteten Rundkolben gegeben werden; dann wird unter Rühren Dichlormethan-Lösungsmittel zugegeben, bis das intermediäre Organoamid vollständig gelöst ist, um eine klare goldfarbene Lösung zu bilden. Es kann ein Katalysator wie z. B. DMAP und anschließend ein Verknüpfungsmittel, wie z. B. DCC, zugegeben werden.

[0028] Als nächstes wird in einer Ausführungsform eine einzige Art eines endverkappenden Moleküls zur der das intermediäre Organoamid enthaltenden Reaktionsmischung gegeben.

[0029] Alternativ kann in einer weiteren Ausführungsform eine erste Spezies eines endverkappenden Moleküls, die ein aromatischer Alkohol ist, und eine zweite Spezies eines endverkappenden Moleküls, die sich von dem aromatischen Alkohol unterscheidet, gleichzeitig zu der Reaktionsmischung gegeben werden.

[0030] Die das intermediäre Organoamid enthaltende Reaktionsmischung oder und die einzelne endverkappende Komponente bzw. die gemischten endverkappenden Komponenten können über Nacht bei Raumtemperatur gerührt werden. Anschließend können die Reaktionsinhalte filtriert werden, um das Nebenprodukt N, N-Dicyclohexylharnstoff (DCH) zu entfernen. Das Filtrat kann mittels eines Rotationsverdampfers eingeeengt werden, um zu einem goldfarbenen gelartigen festen Amidgeliemittel zu führen. Der feste Rückstand kann in einem Vakuumofen getrocknet werden, wie z. B. 2 Stunden lang bei etwa 90°C, um restliches Lösungsmittel aus dem Amidgeliemittel zu entfernen.

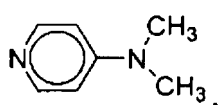
[0031] Beispiele für geeignete Verknüpfungsmittel umfassen 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) der Formel



[0032] 1-(3-(Dimethylamino)propyl)-3-ethylcarbodiimid-HCl (EDCI), N,N-Carbonyldiimidazol, N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid Methyl-p-toluolsulfonat, (Benzotriazol-1-yloxy)tris(dimethylamino)phosphoniumhexafluorophosphat (BOP), (o-Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-bis(tetramethylen)uroniumhexafluorophosphat (HBTU), Bis(2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphonchlorid (BOP-Cl), (**1H**-1,2,3-Benzotriazol-1-yloxy)tris(pyrrolidino)phosphoniumhexafluorophosphat (PyBOP) und dergleichen sowie Mischungen und Kombinationen davon.

[0033] Das Verknüpfungsmittel und die Dicarbonsäure können in beliebigen gewünschten oder wirksamen, relativen Mengen vorhanden sein. Das Verknüpfungsmittel und die Dicarbonsäure sind in Ausführungsformen in einer Menge von mindestens etwa 1,8 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder mindestens etwa 1,9 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder mindestens etwa 2 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder höchstens etwa 2,75 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder höchstens etwa 2,5 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder höchstens etwa 2,2 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure vorhanden, obwohl relative Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können.

[0034] Beispiele für geeignete Katalysatoren umfassen 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) der Formel



[0035] Triethylamin, 1,8-Diazabicyclo(4a.4.)undec-7-en (DBU) und dergleichen sowie Mischungen und Kombinationen davon.

[0036] Der Katalysator und die Dicarbonsäure sind in beliebigen gewünschten oder wirksamen, relativen Mengen vorhanden. Der Katalysator und die Dicarbonsäure sind in Ausführungsformen in einer Menge von mindestens etwa 0,05 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder mindestens etwa 0,1 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder mindestens etwa 0,2 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder höchstens etwa 1 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder höchstens etwa 0,8 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder höchstens etwa 0,5 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure vorhanden, obwohl die relativen Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können.

[0037] Es kann ein beliebiges, gewünschtes oder wirksames Lösungsmittel eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel umfassen Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Methylethylketon, Toluol, Dimethylformamid, Diethylether, Hexan, Ethylacetat und dergleichen sowie Mischungen und Kombinationen davon.

[0038] Das Lösungsmittel kann in einer beliebigen, gewünschten oder wirksamen Menge vorhanden sein. In Ausführungsformen kann das Lösungsmittel in einer Menge von mindestens etwa 10 Milliliter Lösungsmittel pro Millimol Dicarbonsäure oder mindestens etwa 15 Milliliter Lösungsmittel pro Millimol Dicarbonsäure oder mindestens etwa 20 Milliliter Lösungsmittel pro Millimol Dicarbonsäure oder höchstens etwa 50 Milliliter Lösungsmittel pro Millimol Dicarbonsäure oder höchstens etwa 40 Milliliter Lösungsmittel pro Millimol Dicarbonsäure oder höchstens etwa 30 Milliliter Lösungsmittel pro Millimol Dicarbonsäure vorhanden sein, obwohl die Lösungsmittelmenge außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0039] Die Reaktion zwischen der Dicarbonsäure, dem Diamin und dem Verknüpfungsmittel kann bei einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Temperatur durchgeführt werden, wie z. B. von mindestens etwa 0°C bis höchstens etwa 50°C oder von etwa 5°C bis etwa 40°C oder von etwa 15°C bis etwa 30°C, obwohl die Temperatur außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0040] Die nachfolgende Reaktion zwischen dem resultierenden aminterminierten, intermediären Diamid und der zusätzlichen Dicarbonsäure kann bei einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Temperatur durchgeführt werden, wie z. B. von mindestens etwa 0°C bis höchstens etwa 50°C oder von etwa 5°C bis etwa 40°C oder von etwa 15°C bis etwa 30°C, obwohl die Temperatur außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0041] Die nachfolgende Reaktion zwischen dem resultierenden intermediären Organoamid und dem aromatischen Alkohol kann bei einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Temperatur durchgeführt werden, wie z. B. von mindestens etwa 15°C bis höchstens etwa 40°C oder von etwa 20°C bis etwa 35°C oder von etwa 25°C bis etwa 30°C, obwohl die Temperatur außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0042] Die Reaktion zwischen der Dicarbonsäure und dem Diamin kann über einen beliebigen, gewünschten oder wirkungsvollen Zeitraum durchgeführt werden, wie z. B. von etwa 2 bis etwa 5 Stunden, obwohl der Zeitraum außerhalb dieses Bereichs liegen kann.

[0043] Die Reaktion zwischen dem intermediären Organoamid und dem aromatischen Alkohol oder der Mischung aus aromatischem Alkohol und zweitem endverkappenden Molekül kann über einen beliebigen, gewünschten oder wirkungsvollen Zeitraum durchgeführt werden, wie z. B. von etwa 1,5 Stunden bis etwa 12 Stunden oder von etwa 2 bis etwa 5 Stunden, oder von etwa 2,5 bis etwa 4 Stunden, obwohl der Zeitraum außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0044] Nach dem Abschluss der Reaktion kann das Produkt mittels jeglichem gewünschten oder wirksamen Verfahren gewonnen werden, wie z. B. Filtration von möglichen festen Nebenprodukten oder Waschen der Lösung mit Wasser, in Abhängigkeit von dem verwendeten Verknüpfungsmittel. Das Lösungsmittel kann mittels Rotationsverdampfen entfernt werden. Gegebenenfalls kann das Produkt durch Waschen mit Aceton gereinigt und in einem Vakuumofen getrocknet werden.

[0045] Die Verbindung der gemäß der oben genannten Formeln ist in der phasenändernden Tinte in einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Menge vorhanden, wie z. B. von etwa 5 bis etwa 50 Gewichtsprozent des Tintenträgers, oder von etwa 7,5 bis etwa 40 Gewichtsprozent des Tintenträgers, oder von etwa 10 bis etwa 30 Gewichtsprozent des Tintenträgers, obwohl die Menge außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0046] Die hierin offenbarten Verbindungen können, zumindest in einigen Ausführungsformen, als ein organisches Geliermittel in der Tinte wirken, um die Viskosität der Tinte innerhalb eines gewünschten Temperaturbereichs zu steuern. Insbesondere kann das Geliermittel in einigen Ausführungsformen bei Temperaturen unterhalb der spezifischen Temperatur, bei der die Tintenzusammensetzung ausgestoßen wird, ein halbfestes Gel in dem Tintenvehikel bilden.

[0047] Das Tintenvehikel umfasst des Weiteren mindestens eine radikalisch vernetzbare Monomerverbindung. Beispiele für geeignete Monomerverbindungen umfassen, propoxyliertes Neopentylidiacrylat, wie z. B. SR9003®, das käuflich von Sartomer Co. Inc. erhältlich ist, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, Caprolactonacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat, Butylacrylat und dergleichen, sowie Mischungen und Kombinationen davon, sind aber nicht darauf beschränkt. Zudem können multifunktionelle Acrylat- und Methacrylatmonomere und -oligomere in den Trägern für die phasenändernde Tinte sowohl als reaktive Verdünnungsmittel als auch als Materialien eingesetzt werden, welche die Vernetzungsdichte des gehärteten Bildes erhöhen und dadurch die Festigkeit der gehärteten Bilder verstärken können. Beispiele für geeignete multifunktionelle Acrylat- und Methacrylatmonomere und -oligomere umfassen Pentaerythritetraacrylat, Pentaerythritetramethacrylat, 1,2-Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Ethylenglykoldimethacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,12-Dodecanoldiacrylat, 1,12-Dodecanoldimethacrylat, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratriacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, aminmodifizierte Polyetheracrylate (erhältlich als PO 83 F®, LR 8869® und/oder LR 8889®, von der BASF), Trimethylolpropantriacrylat, Glycerin-propoxyliertes Triacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, ethoxyliertes Pentaerythritetraacrylat (erhältlich als SR 494® von Sartomer Co. Inc.) und dergleichen, sowie Mischungen und Kombinationen davon, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0048] Wird ein reaktives Verdünnungsmittel zu dem Tintenträgermaterial gegeben, ist das reaktive Verdünnungsmittel in einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Menge vorhanden, wie z. B. von etwa 1 bis etwa 80 Gewichtsprozent des Trägers, oder von etwa 35 bis etwa 70 Gewichtsprozent des Trägers, obwohl die Menge an Verdünnungsmittel außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0049] Der Tintenträger ist in der phasenändernden Tinte in einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Menge vorhanden, wie z. B. von etwa 0,1 bis etwa 97 Gewichtsprozent der Tinte, oder von etwa 50 bis etwa 90 Gewichtsprozent der Tinte, oder von etwa 70 bis etwa 85 Gewichtsprozent der Tinte, obwohl die Menge außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0050] Die Tintenzusammensetzungen können des Weiteren einen Initiator umfassen.

[0051] Beispiele für Initiatoren für freie Radikale umfassen Benzylketone, monomere Hydroxylketone, α -Alkoxybenzylketone, α -Aminoketone, Acylphosphinoxide, Metallocene, Benzophenon, Benzophenon-Derivaten und dergleichen. Spezifische Beispiele umfassen 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, (erhältlich als Irga-

cure® 184 von der BASF Corporation), 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-(4-morphorlinyl)phenyl)-1-butanon, 2-Methyl-1-(4-methylthio)phenyl-2-(4-morphorlinyl)-1-propanon, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (erhältlich als LUCIRIN TPO® von der BASF Corporation), Benzyl dimethylketal und dergleichen sowie Mischungen und Kombinationen davon. Weitere spezifische Beispiele umfassen Isopropylthioxanthon (erhältlich als DAROCURE® ITX von der BASF Corporation), 2,4,6-Trimethylbenzoyl ethoxyphenylphosphinoxid (erhältlich als LUCIRIN TPO-L® von BASF Corporation), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (erhältlich als IRGACURE® 819 von Ciba Specialty Chemicals) und andere Acylphosphine, 2-Methyl-1-(4-methylthio)phenyl-2-(4-morphorlinyl)-1-propanon (erhältlich als IRGACURE® 907 von Ciba Specialty Chemicals) und 1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on (erhältlich als IRGACURE® 2959 von Ciba Specialty Chemicals), 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanon-1 (erhältlich als IRGACURE® 369 von Ciba Specialty Chemicals), 2-Hydraxy-1-(4-(4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)benzyl)phenyl)-2-methylpropan-1-on (erhältlich als IRGACURE® 127 von Ciba Specialty Chemicals), 2-Dimethylamino-2-(4-methylbenzyl)-1-(4-morpholin-4-ylphenyl)butanon (erhältlich als IRGACURE® 379 von Ciba Specialty Chemicals), Titanocene, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester, Oligo(2-hydroxy-2-methyl-1-(4-(1-methylvinyl)phenyl)propanon), 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon und dergleichen, sowie Mischungen und Kombinationen davon.

[0052] Gegebenenfalls können phasenändernde Tinten auch einen Aminsnergisten enthalten, der ein Co-Initiator ist, der ein Wasserstoffatom auf einen Photoinitiator übertragen und dadurch eine radikalische Spezies bilden kann, welche die Polymerisierung einleitet, und auch gelöst, die Polymerisation über freie Radikale inhibierenden Sauerstoff verbrauchen kann, wodurch die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht wird. Beispiele für geeignete Aminsnergisten umfassen Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoat und dergleichen sowie Mischungen und Kombinationen davon, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0053] Initiatoren für die hierin offenbarten Tinten können Strahlung einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Wellenlänge absorbieren, in Ausführungsformen von etwa 200 bis etwa 560 Nanometer, oder von etwa 200 bis etwa 420 Nanometer, obwohl die Wellenlänge außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0054] Der Initiator kann in der phasenändernden Tinte in einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Menge vorhanden, wie z. B. von etwa 0,5 bis etwa **15** Gewichtsprozent der Tinte, oder von etwa **1** bis etwa **10** Gewichtsprozent der Tinte, obwohl die Menge außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0055] Die durch Strahlung härtbaren, phasenändernden Tinten können gegebenenfalls auch ein Antioxidans umfassen. Die optionalen Antioxidantien können gedruckte Bilder vor Oxidation schützen und können auch die Tintenbestandteile während des Heizschritts des Tintenherstellungsverfahrens vor Oxidation schützen. Spezifische Beispiele für geeignete Antioxidationsstabilisatoren umfassen NAUGARD® **524**, NAUGARD® **635**, NAUGARD® **1-403** und NAUGARD® **959**, käuflich erhältlich von der Crompton Corporation, Middlebury, CT., USA, IRGANOX® **1010** und IRGASTAB® **UV 10**, käuflich erhältlich von der Ciba Specialty Chemicals; GENORAD® **16** und GENORAD® **40**, käuflich erhältlich von Rahn AG, Zürich, Schweiz, und dergleichen sowie Mischungen davon, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0056] Sofern vorhanden, ist das optionale Antioxidans in der Tinte in einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Menge vorhanden, in Ausführungsformen von etwa 0,01 bis etwa **20** Gewichtsprozent des Tintenträgers, oder von etwa 0,1 bis etwa 5 Gewichtsprozent des Tintenträgers, oder von etwa **1** bis etwa **3** Gewichtsprozent des Tintenträgers, obwohl die Menge außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0057] Die phasenändernden Tinten umfassen auch ein Farbmittel. Es kann ein beliebiges gewünschtes oder wirksames Farbmittel eingesetzt werden, einschließlich Farbstoffen, Pigmenten, Mischungen davon und dergleichen, vorausgesetzt, dass das Farbmittel in dem Tintenvehikel gelöst oder dispergiert werden kann. Beispiele für geeignete Farbstoffe umfassen Usharect Blau **86** (Direct Blue **86**), erhältlich von Ushanti Color; Intralite Türkis 8GL (Direct Blue **86**), erhältlich von Classic Dyestuffs; Chemictive Brilliant Rot 7BH (Reactive Red **4**), erhältlich von Chemiequip; Levafix Schwarz EB, erhältlich von Bayer; Reactron Rot H8B (Reactive Red **31**), erhältlich von Atlas Dye-Chem; D&C Rot #28 (Acid Red **92**), erhältlich von Warner-Jenkinson; Direct Brilliant Pink B, erhältlich von Global Colors; Acid Tartrazine, erhältlich von Metrochem Industries; Cartasol Gelb 6GF Clariant; Carta Blau 2GL, erhältlich von Clariant; Solvent-Farbstoffe einschließlich alkohollöslicher Farbstoffe wie z. B. Neozapon Rot **492** (BASF); Orasol Rot G (Ciba); Direct Brilliant Pink B (Global Colors); Aizen Sylon Rot C-BH (Hodogaya Chemical); Kayanol Rot 3BL (Nippon Kayaku); Spirit Echtgelb **3G**; Aizen Sylon Gelb C-GNH (Hodogaya Chemical); Cartasol Brilliant Gelb 4GF (Clariant); Pergasol Gelb CGP (Ciba); Orasol Schwarz RLP (Ciba); Savinyl Schwarz RLS (Clariant); Morfast Schwarz Conc. A (Rohm and Haas); Orasol Blau GN

(Ciba); Savinyl Blau GLS (Sandoz); Luxol Echtblau MBSN (Pylam); Sevron Blau 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blau **750** (BASF), Neozapon Schwarz X51 [C. I. Solvent Black, C. I. 12195] (BASF), Sudan Blau **670** [C. I. 61554] (BASF), Sudan Gelb **146** [C. I. 12700] (BASF), Sudan Rot **462** [C. I. 260501] (BASF), Mischungen davon und dergleichen, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0058] Pigmente sind ebenfalls geeignete Farbmittel für die phasenändernden Tinten. Beispiele für geeignete Pigmente umfassen zum Beispiel Paliogen Violett **5100** (BASF); Paliogen Violett **5890** (BASF); Heliogen Grün L8730 (BASF); Lithol Scharlach D3700 (BASF); SUNFAST® Blau **15:4** (Sun Chemical **249-0592**); HOSTAPERM Blau B2G-D (Clariant); Permanent Rot P-F7RK; HOSTAPERM Violett BL (Clariant); Lithol Scharlach **4440** (BASF); Bon Red C (Dominion Color Company); Oracet Pink RF (Ciba); Paliogen Rot **3871** K (BASF); SUNFAST® Blau **15:3** (Sun Chemical **249-1284**); Paliogen Rot **3340** (BASF); SUNFAST® Carbazol-Violett **23** (Sun Chemical **246-1670**); Lithol Echtscharlach L4300 (BASF); Sunbrite Gelb **17** (Sun Chemical **275-0023**); Heliogen Blau L6900, L7020 (BASF); Sunbrite Gelb **74** (Sun Chemical **272-0558**); SPECTRA PAC® C Orange **16** (Sun Chemical **276-3016**); Heliogen Blau K6902, K6910 (BASF); SUNFAST® Magenta **122** (Sun Chemical **228-0013**); Heliogen Blau D6840, D7080 (BASF); Sudan Blau OS (BASF); Neopen Blau FF4012 (BASF); PV Echtblau B2GO1 (Clariant); Irgalite Blau BCA (Ciba); Paliogen Blau **6470** (BASF); Sudan Orange G (Aldrich); Sudan Orange **220** (BASF); Paliogen Orange **3040** (BASF); Paliogen Gelb **152, 1560** (BASF); Lithol Echtgelb **0991** K (BASF); Paliotol Gelb **1840** (BASF); Novoperm Gelb FGL (Clariant); Lumogen Gelb D0790 (BASF); Suco-Gelb L1250 (BASF); Suco-Gelb D1355 (BASF); Suco Echtgelb D1 **355, D1 351** (BASF); Hostaperm Pink E 02 (Clariant); Hansa Brilliant Gelb 5GX03 (Clariant); Permanent Gelb GRL **02** (Clariant); Permanent Rubin L6B 05 (Clariant); Fanal Pink D4830 (BASF); Cinquasia Magenta (DuPont), Paliogen Schwarz L0084 (BASF); Pigment Schwarz K801 (BASF); und Kohlenstoffschwarz wie zum Beispiel REGAL 330TM (Cabot), Kohlenstoffschwarz **5250**, Kohlenstoffschwarz **5750** (Columbia Chemical) und dergleichen sowie Mischungen davon.

[0059] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform ist das Farbmittel ein vernetzbares Olefinfarbmittel, wie solche, die im US-Patent 6,870,063 B2, US-Patent 6,870,062 B2, US-Patent 6,787,658 B2 und US-Patent 7,141,685 B2 offenbart sind.

[0060] Das Farbmittel ist in der phasenändernden Tinte in einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Menge vorhanden, um die gewünschte Farbe oder den gewünschten Farbton zu erhalten, in Ausführungsformen von etwa **0,1** bis etwa **15** Gewichtsprozent der Tinte, oder von etwa **0,2** bis etwa **8** Gewichtsprozent der Tinte, obwohl die Menge außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0061] Die mittels Strahlung härtbaren, phasenändernden Tinten können auch, sofern gewünscht, Zusatzstoffe umfassen, um einen Nutzen aus der bekannten, mit solchen Zusatzstoffen einhergehenden Funktionalität zu ziehen. Solche Zusatzstoffe können zum Beispiel Schaumzerstörer, Gleit- und Egalisierungsmittel, Pigmentdispersionsstoffe und dergleichen, sowie Mischungen und Kombinationen davon umfassen. Die Tinten können auch je nach Wunsch zusätzliche monomere oder polymere Materialien umfassen.

[0062] Das Härten der Tinte kann durch Exposition des Tintenbildes gegenüber aktinischer Strahlung einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Wellenlänge bewirkt werden, in Ausführungsformen von etwa **200** bis etwa **480** Nanometer, obwohl die Wellenlänge außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Die Exposition gegenüber aktinischer Strahlung kann über einen beliebigen gewünschten oder wirkungsvollen Zeitraum erfolgen, in Ausführungsformen über etwa 0,2 Sekunden bis etwa 30 Sekunden oder von etwa 1 Sekunde bis etwa 15 Sekunden, obwohl die Expositionsdauer außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Mit Härten ist gemeint, dass die härtbaren Verbindungen in der Tinte bei Exposition gegenüber aktinischer Strahlung eine Erhöhung des Molekulargewichts erfahren, wie z. B. (aber nicht beschränkt auf) ein Vernetzen, eine Kettenverlängerung oder dergleichen.

[0063] Die Tintenzusammensetzungen weisen bei der Ausstoßtemperatur (die in Ausführungsformen mindestens etwa 50°C, mindestens etwa 60°C mindestens etwa 70°C oder höchstens etwa 120°C, oder höchstens etwa 110°C beträgt, obwohl die Ausstoßtemperatur außerhalb dieser Bereiche liegen kann) Schmelzviskositäten in Ausführungsformen von höchstens etwa **30** Centipoise, höchstens etwa **20** Centipoise oder höchstens etwa **15** Centipoise oder mindestens etwa **2** Centipoise, mindestens etwa **5** Centipoise oder mindestens etwa **7** Centipoise auf, obwohl die Schmelzviskosität außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0064] In einer spezifischen Ausführungsform können die Tinten bei niedrigen Temperaturen ausgestoßen werden, insbesondere bei Temperaturen von weniger als etwa 110°C, wie z. B. von etwa 40°C bis etwa 110°C, von etwa 50°C bis etwa 110°C oder von etwa 60°C bis etwa 90°C, obwohl die Ausstoßtemperatur außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Bei solch niedrigen Ausstoßtemperaturen ist es möglich, dass die herkömmliche

Ausnutzung des Temperaturunterschieds zwischen der ausgestoßenen Tinte und dem Substrat, auf das die Tinte zum Bewirken einer schnellen Phasenänderung in der Tinte (d. h. von flüssig zu fest) ausgestoßen wird, nicht wirksam ist. Das Geliermittel kann daher verwendet werden, um eine rasche Viskositätssteigerung in der ausgestoßenen Tinte auf dem Substrat zu bewirken. Insbesondere können die ausgestoßenen Tintentropfen auf einem empfangenden Substrat wie z. B. einem endgültigen Aufzeichnungssubstrat, wie z. B. Papier oder einem transparenten Material, oder einem Zwischenübertragungselement, wie z. B. einer Trommel oder einem Band zum Übertragen und Schmelzfixieren, das bei einer kälteren Temperatur als der Tintenausstoßtemperatur der Tinte gehalten wird, durch die Wirkung eines Phasenänderungsübergangs, bei dem die Tinte eine beträchtliche Viskositätsveränderung von einem flüssigen Zustand in einen Gelzustand (oder halbfesten Zustand) erfährt, auf eine Position geheftet werden.

[0065] In einigen Ausführungsformen ist die Temperatur, bei der die Tinte den Gelzustand ausbildet, eine beliebige Temperatur unterhalb der Ausstoßtemperatur der Tinte, in einer Ausführungsform eine beliebige Temperatur, die etwa 5°C oder mehr unterhalb der Ausstoßtemperatur der Tinte liegt. In einer Ausführungsform kann der Gelzustand bei einer Temperatur von mindestens etwa 25°C, mindestens etwa 30°C oder höchstens etwa 100°C, höchstens etwa 70°C oder höchstens etwa 50°C gebildet werden, obwohl die Temperatur außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Beim Abkühlen von der Ausstoßtemperatur, bei der die Tinte in einem flüssigen Zustand vorliegt, auf die Geltemperatur, bei der die Tinte im Gelzustand vorliegt, tritt eine rasche und deutliche Zunahme der Tintenviskosität auf. Die Viskositätszunahme ist in einer spezifischen Ausführungsform mindestens eine $10^{2,5}$ -fache Zunahme der Viskosität.

[0066] Es wurde gefunden, dass die optimale Übertragungseffizienz von einer Zwischenübertragungsoberfläche auf einen endgültigen Aufzeichnungsbogen und eine optimale Druckqualität erreicht werden kann, wenn die Viskosität des auf dem Zwischenübertragungselement aufgetragenen Tintenbildes nach dem Ausstoßen der Tinte deutlich erhöht ist, um so ein stabiles und überführbares Bild zu erhalten, das nicht verschmiert. Ein geeignetes Geliermittel für die Tinte wird die Monomere/Oligomere im Tintenvehikel rasch und reversibel gelieren und zeigt einen engen Phasenänderungsübergang, zum Beispiel innerhalb eines Temperaturbereichs von etwa 30°C bis etwa 100°C oder von etwa 30°C bis etwa 70°C, obwohl der Übergangsbereich außerhalb dieser Temperaturbereiche liegen kann. Der Gelzustand der Tinte in einer spezifischen Ausführungsform weist eine Viskositätssteigerung von mindestens $10^{2,5}$ Centipoise und in einer weiteren spezifischen Ausführungsform 10^3 Centipoise bei Übertragungstemperaturen auf, z. B. in einer spezifischen Ausführungsform von etwa 30 bis etwa 70°C, verglichen mit der Viskosität bei der Ausstoßtemperatur. Eine spezifische Ausführungsform betrifft ein Geliermittel enthaltende Tinten, deren Viskosität innerhalb von 5°C bis 10°C unterhalb der Ausstoßtemperatur rasch zunimmt und schließlich eine Viskosität von mehr als dem 10^4 -fachen der Ausstoßviskosität, zum Beispiel etwa das 10^5 -fache der Ausstoßviskosität erreicht, obwohl die Viskosität außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0067] Wenn sich die Tinten im Gelzustand befinden, beträgt die Viskosität der Tinte in einer Ausführungsform mindestens etwa 1.000 Centipoise, mindestens etwa 10.000 Centipoise oder mindestens etwa 100.000 Centipoise, obwohl die Viskosität außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Viskositätswerte im Gelzustand betragen in einer Ausführungsform mindestens etwa 10^3 Centipoise mindestens etwa $10^{4,5}$ Centipoise, höchstens etwa 10^9 Centipoise oder höchstens etwa $10^{6,5}$ Centipoise, obwohl die Viskosität im Gelzustand außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Die bevorzugte Viskosität der Gelphase kann mit den Druckverfahren variieren. Zum Beispiel sind die höchsten Viskositäten beim Einsatz eines Zwischenübertragungselements oder beim Strahldrucken direkt auf poröses Papier bevorzugt, um die Effekte von Tintenausbluten und Verlaufen zu minimieren. Andererseits können weniger poröse Substrate wie z. B. Kunststoff zur Verwendung von Tinten mit geringeren Viskositäten führen, die den Punktzuwachs und die Agglomeration von einzelnen Tintenpixeln kontrollieren. Die Gelviskosität kann durch die Tintenformulierung und die Substrattemperatur gesteuert werden. Ein zusätzlicher Nutzen des Gelzustands für mit Strahlung härtbare Tinte ist, dass die höheren Viskositäten von etwa 10^3 bis etwa 10^4 Centipoise die Sauerstoffdiffusion in der Tinte verringern können, was wiederum zu einer schnelleren Geschwindigkeit beim Härten mittels Initiierung von freien Radikalen führt.

[0068] Bei Druckanwendungen, bei denen die Tinte auf ein Zwischenübertragungselement gedruckt und anschließend auf ein Endsubstrat überführt wird, erhöht sich die Viskosität der Tinte in einer spezifischen Ausführungsform auf etwa 106 Centipoise oder mehr bei der Temperatur des Zwischenübertragungselements, um die Haftung auf dem Zwischenübertragungselement zu begünstigen, und bei Druckanwendungen, bei denen die Tinte direkt auf das Endsubstrat gedruckt wird, erhöht sich die Viskosität der Tinte in einer spezifischen Ausführungsform auf 10^6 Centipoise oder mehr bei der Temperatur des Endsubstrats, um ein Aufsaugen der Tinte durch das Endsubstrat zu verhindern und/oder die Haftung auf dem Endsubstrat bis zur Härtung durch Exposition gegenüber Strahlung zu begünstigen. In einer spezifischen Ausführungsform beträgt die Tempera-

tur des Zwischenüberführungselements oder des Endsubstrats, auf das die Tinte gedruckt wird und bei der sich die Tintenviskosität auf etwa 10^6 Centipoise oder mehr erhöht, etwa 50°C oder weniger.

[0069] Die Tintenzusammensetzungen können mittels eines beliebigen gewünschten oder geeigneten Verfahrens hergestellt werden. Zum Beispiel können die Tintenbestandteile zusammengemischt, dann auf eine Temperatur in Ausführungsformen von mindestens etwa 80°C oder höchstens etwa 120°C, obwohl die Temperatur außerhalb dieser Bereiche liegen kann, erhitzt und gerührt werden, bis eine homogene Tintenzusammensetzung erhalten ist; anschließend wird die Tinte auf Umgebungstemperatur (typischerweise von etwa 20°C bis etwa 25°C) gekühlt. Die Tinten sind bei Raumtemperatur fest.

[0070] Die Tinten können in einem Gerät für direkte Tintenstrahldruckprozesse und für indirekte (Offset) Tintenstrahldruckanwendungen eingesetzt werden. Eine weitere hierin offenbarte Ausführungsform betrifft ein Verfahren, das das Eingliedern einer wie hierin offenbarten Tinte in ein Tintenstrahldruckgerät, das Aufschmelzen der Tinte und das Verursachen eines Ausstoßes von Tropfen der geschmolzenen Tinte in einem bildartigen Muster auf ein Aufzeichnungssubstrat umfasst. Ein direktes Druckverfahren wird auch zum Beispiel im US-Patent Nr. 5,195,430 beschrieben. Noch eine weitere hierin offenbarte Ausführungsform betrifft ein Verfahren, das das Eingliedern einer wie hierin offenbarten Tinte in ein Tintenstrahldruckgerät, das Aufschmelzen der Tinte und das Verursachen eines Ausstoßes von Tropfen der geschmolzenen Tinte in einem bildartigen Muster auf ein Zwischenüberführungselement und Überführen der Tinte in dem bildartigen Muster von dem Zwischenüberführungselement auf ein Aufzeichnungsendsubstrat umfasst. In einer spezifischen Ausführungsform wird das Zwischenüberführungselement auf eine Temperatur über der des endgültigen Aufzeichnungsbogen und unterhalb der der geschmolzenen Tinte im Druckgerät erhitzt. Ein Offset- oder indirektes Druckverfahren wird auch zum Beispiel im US-Patent Nr. 5,389,958 A beschrieben. In einer spezifischen Ausführungsform nutzt das Druckgerät einen piezoelektrischen Druckprozess, bei dem Tintentropfen in einem bildartigen Muster durch Oszillationen des piezoelektrischen, vibrierenden Elements ausgestoßen werden. Wie hierin offenbarte Tinten können auch in anderen Heißschmelzdruckverfahren eingesetzt werden, wie z. B. akustisches Heißschmelztintenstrahldrucken, thermisches Heißschmelztintenstrahldrucken, kontinuierlich arbeitendes Heißschmelz- oder Ablenkungstintenstrahldrucken und dergleichen. Phasenändernde Tinten wie hierin offenbart können auch in anderen Druckverfahren als Heißschmelztintenstrahldruckverfahren verwendet werden. In Ausführungsformen umfasst das Verfahren das Exponieren des bildartigen Musters gegenüber ultravioletter Strahlung.

[0071] Es kann jegliches geeignete Substrat oder Aufzeichnungspapier eingesetzt werden, einschließlich einfacher Papiere wie z. B. XEROX® 4024-Papier, XEROX®-Image-Series-Papier, Courtland **4024** DP Papier, liniertes Notizblockpapier, Dokumentpapier und dergleichen, Siliciumdioxid gestrichenes Papier, wie z. B. Siliciumdioxid gestrichenes Papier des Unternehmens Sharp, JuJo-Papier, HAMMERMILL LASERPRINT® Papier und dergleichen; glänzend gestrichenes Papier wie z. B. XEROX® Digital Color Gloss, Sappi Warren Papier LUSTROGLOSS®, und dergleichen, Folienmaterialien, Stoffen, Textilprodukten, Kunststoffen, Polymerfolien, anorganischen Substraten wie z. B. Metalle und Holz und dergleichen.

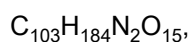
BEISPIELE

[0072] Die folgenden Beispiele werden zur weiteren Definierung von verschiedenen Spezies der vorliegenden Offenbarung vorgelegt. Diese Beispiele sollen nur darstellend sein; es ist keinesfalls beabsichtigt, den Bereich der vorliegenden Offenbarung einzuschränken. Des Weiteren beziehen sich alle Teile und Prozentangaben, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

[0073] Herstellung einer Organoamidvorstufe. Eine Organoamidvorstufe wurde wie folgt hergestellt. In einen 4 Liter fassenden, mit einem Heizmantel, Laborrührwerk mit PTFE(Polytetrafluorethylen)-Rührblatt, einem 250 Milliliter fassenden Tropftrichter, einer Dean-Stark-Falle und Rückflusskühler ausgestatteten Kessel wurde Pripol® dimere C36-Säure (Säurezahl **196**, **2** Äquivalente, 4,23 Mol, 2.422 Gramm, erhältlich von der Cognis Corporation) gefolgt von Irgafos® 168 (0,2 Gew.-%, 5,1 Gramm, 7,9 mmol, erhältlich von der BASF Corporation) zugegeben. Die viskose Lösung wurde auf 90°C erhitzt, mit Argon gespült und gerührt. Dann wurde Ethylen-diamin (**1** Äquivalent, 2,11 Mol, 141,4 Milliliter, erhalten von Sigma-Aldrich Fine Chemicals) in den Tropftrichter geladen und über 1 Stunde tropfenweise in den Kessel gegeben. Nach dem Abschluss der Zugabe wurde der Kessel auf 155°C erhitzt und 3 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. In dieser Zeit wurde Wasserkondensat in der Dean-Stark-Falle aufgefangen. Nach **3** Stunden war das Reaktionsprodukt ein viskoser goldfarbener Sirup. Die Reaktion wurde gestoppt und das geschmolzene Produkt wurde in Folienwannen entladen, um auf Raumtemperatur zu kühlen. 2.205 Gramm des Organoamidprodukts wurden als klebriges, bernsteingelbes Harz isoliert. Säurezahl: 92,23, Aminzahl: 1,64. Die Organoamid-Vorstufe wurde in den folgenden Beispielen verwendet.

Vergleichsbeispiel 1

[0074] Eine herkömmliche Geliermittelverbindung wurde wie folgt hergestellt. 331 Gramm der oben beschriebenen geschmolzenen Organoamid-Vorstufe (285 mmol, 1 Äquivalent) wurden in einen 5 Liter fassenden, mit einem Magnetrührstab ausgestatteten Rundkolben gegeben. Dann wurden 3,6 Liter Dichlormethan zugegeben und die Mischung wurde gerührt, bis das gesamte Organoamid gelöst war. Anschließend wurde 4,4-Dimethylaminopyridin (7,0 Gramm, 57,3 mmol, 0,20 Äquivalente) zugegeben, gefolgt von der Zugabe von 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (141,95 Gramm, 688 mmol, 2,4 Äquivalente). Nach 15 Minuten bildete sich eine trübe Suspension. Zu der Suspension wurde Irgacure® 2959 (64,22 Gramm, 286 mmol, 1 Äquivalent) und SR 495B® Caprolactonacrylat (98,39 Gramm, 286 mmol, 1 Äquivalent) gegeben und die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde die Reaktionsmischung filtriert, um N,N-Dicyclohexylharnstoff (Nebenprodukt) zu entfernen und das Filtratlösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um einen cremefarbenen, undurchsichtigen Feststoff zu ergeben. Der feste Rückstand wurde in 2 Liter Aceton unter 2stündigem Rühren erneut aufgeschlämmt und dann erneut filtriert, um einen gummiartigen Feststoff zu ergeben. Der feste Rückstand wurde in einem Vakuumofen 2 Stunden lang bei 90°C getrocknet, um restliches Lösungsmittel zu entfernen, und ergab 410 Gramm (**242** mmol, 85°C Ausbeute) eines herkömmlichen Geliermittelprodukts als durchscheinendes Gel, dessen Hauptbestandteil vermutlich die folgende Formel aufweist

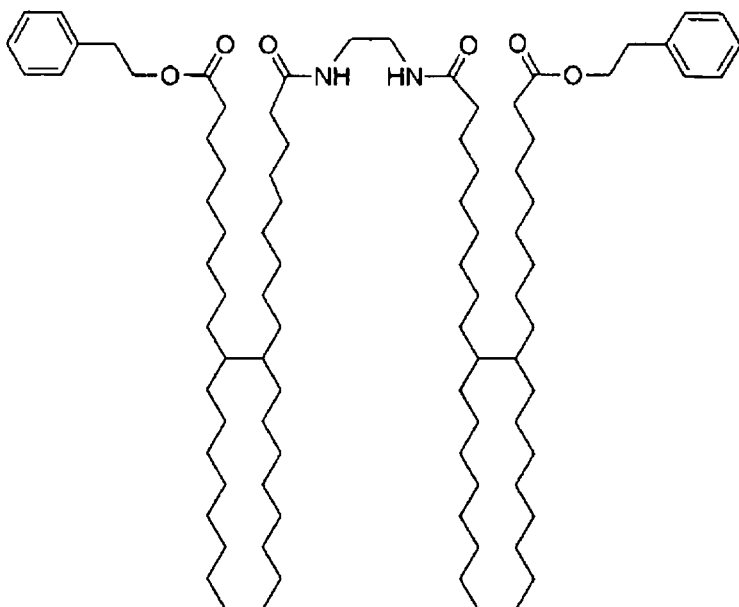


[0075] Es ist zu beachten, dass das Pripol®-Ausgangsmaterial in Schritt 1 eine Produktmischung darstellt und „im Wesentlichen“ eine dimere Säure ist. Demzufolge sind auch das Organoamid und das Geliermittel Mischungen. Darüber hinaus kann das Organoamid einen geringfügigen oligomeren Gehalt aufweisen.

[0076] ¹H-NMR (ppm, CDCl₃, 300 MHz, Raumtemperatur): δ 8,08 (**2H**, d, J = 9 Hz, ArH), 6,97 (**2H**, d, J = 9 Hz, ArH), 6,45 (**1H**, d, J = 17 Hz, CH₂=CHC(O)), 6,15 (**1H**, dd, J = 18 Hz, 10,5 Hz, CH₂=CHC(O)), 5,88 (**1H**, d, J = 10,5 Hz, CH₂=CHC(O)), 4,46 (**2H**, m, CH₂O), 4,35 (**4H**, m, CH₂O), 4,26 (**2H**, m, CH₂O), 4,07 (**4H**, m, CH₂O), 3,01 (**4H**, br, NHCH₂CH₂NH), 2,33 (**8H**, m, α-CH₂ (Ester)), 2,18 (**4H**, t, J = 7,2 Hz, α-CH₂ (Amid)), 1,62-0,88 (br, aliphatisch H),

Beispiel 2

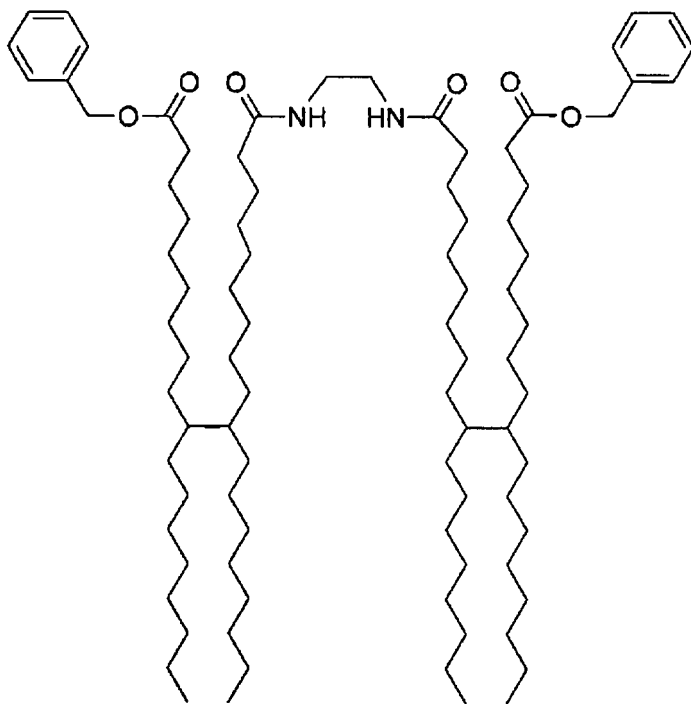
[0077] Eine Phenethyl-Geliermittelverbindung wurde wie folgt hergestellt. 68,61 Gramm der oben beschriebenen geschmolzenen Organoamid-Vorstufe (59,3 mmol, 1 Äquivalent) wurden in einen 1 Liter fassenden, mit einem Magnetrührstab ausgestatteten Rundkolben gegeben. Dann wurden 350 Milliliter Dichlormethan zugegeben und die Mischung wurde gerührt, bis das gesamte Organoamid gelöst war. Anschließend wurde 4,4-Dimethylaminopyridin (1,086 Gramm, 8,89 mmol, 0,15 Äquivalente) zugegeben, gefolgt von der Zugabe von 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (29,3 Gramm, 142 mmol, 2,4 Äquivalente). Nach 15 Minuten bildete sich eine trübe Suspension. Zu der Suspension wurde 2-Phenethylalkohol (14,48 Gramm, 119 mmol, 2 Äquivalente) gegeben und die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde die Reaktionsmischung filtriert, um N,N-Dicyclohexylharnstoff (Nebenprodukt) zu entfernen und das Filtratlösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um einen cremefarbenen, undurchsichtigen Feststoff zu ergeben. Der feste Rückstand wurde in einem Vakuumofen 2 Stunden lang bei 90°C getrocknet, um restliches Lösungsmittel zu entfernen, und ergab 61,27 Gramm (44,8 mmol, 76% Ausbeute) eines Phenethyl-Geliermittelprodukts als durchscheinendes Gel mit vermutlich der folgenden Formel



[0078] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3 , 300 MHz, Raumtemperatur): δ 7,27 (10H, m, ArH), 4,30 (4H, t, $J = 7,2$ Hz, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,39 (4H, br, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2,95 (4H, t, $J = 7$ Hz, ArCH_2), 2,5, (2H, br, NH), 2,28 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Ester)), 2,19 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Amid)), 1,62-0,88 (br, aliphatisch H),

Beispiel 3

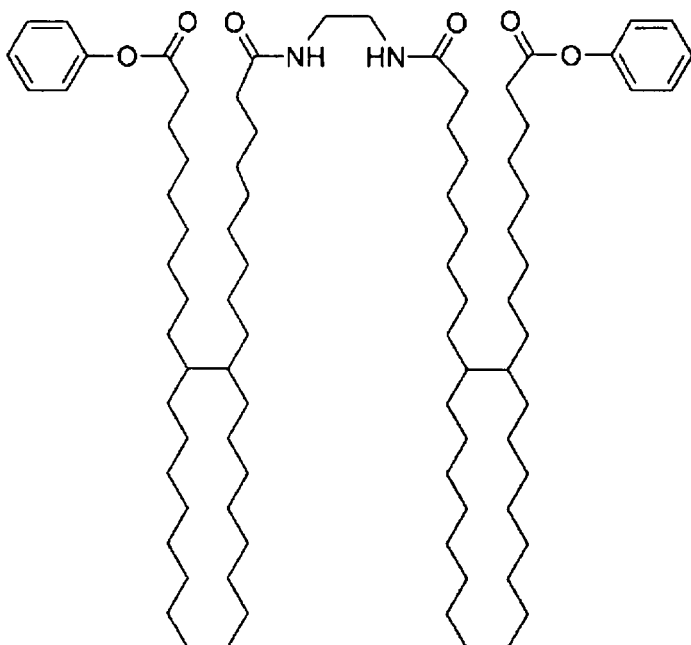
[0079] Eine Benzyl-Gelierungsmittelverbindung wurde wie folgt hergestellt. 57,84 Gramm der oben beschriebenen geschmolzenen Organoamid-Vorstufe (50 mmol, 1 Äquivalent) wurden in einen 1 Liter fassenden, mit einem Magnetrührstab ausgestatteten Rundkolben gegeben. Dann wurden 350 Milliliter Dichlormethan zugegeben und die Mischung wurde gerührt, bis das gesamte Organoamid gelöst war. Anschließend wurde 4,4-Dimethylaminopyridin (0,915 Gramm, 7,49 mmol, 0,15 Äquivalente) zugegeben, gefolgt von der Zugabe von 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (24,73 Gramm, 120 mmol, 2,4 Äquivalente). Nach 15 Minuten bildete sich eine trübe Suspension. Zu der Suspension wurde Benzylalkohol (5,4 Gramm, 50 mmol, 1,0 Äquivalent) gegeben und die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde die Reaktionsmischung filtriert, um N,N-Dicyclohexylharnstoff (Nebenprodukt) zu entfernen und das Filtratlösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um einen cremefarbenen, undurchsichtigen Feststoff zu ergeben. Der feste Rückstand wurde in einem Vakuumofen 2 Stunden lang bei 90°C getrocknet, um restliches Lösungsmittel zu entfernen, und ergab 67,51 Gramm (50,4 mmol, 101% Ausbeute) eines Benzyl-Gelierungsmittelprodukts als durchscheinendes Gel mit vermutlich der folgenden Formel



[0080] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3 , 300 MHz, Raumtemperatur): δ 7,36 (10H, m, ArH), 5,13 (4H, s, ArCH_2), 3,38 (4H, br, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2,28 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Ester)), 2,18 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Amid)), 1,62-0,88 (br, aliphatisch H),

Beispiel 4

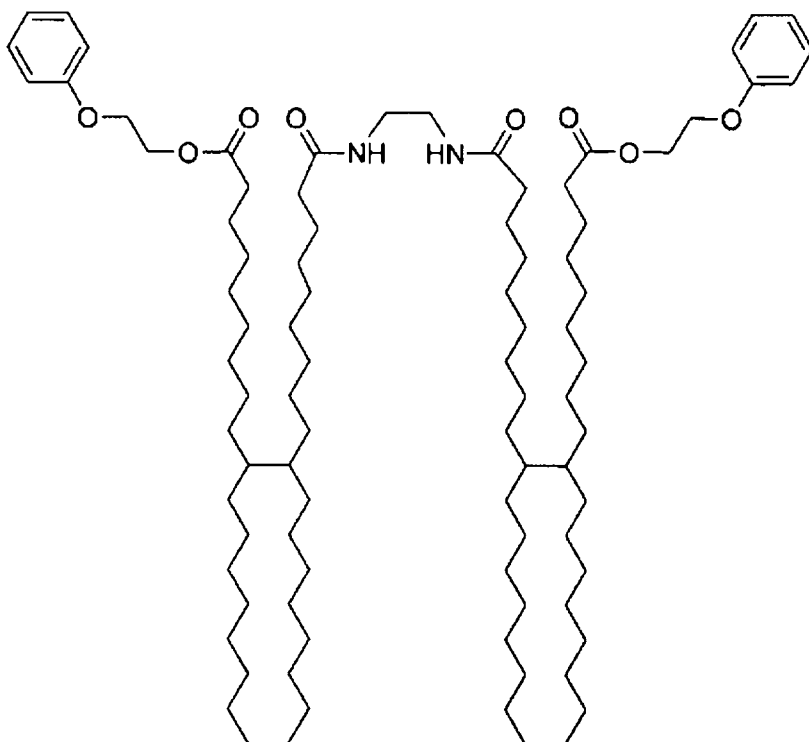
[0081] Eine Phenol-Gelierungsmittelverbindung wurde wie folgt hergestellt. 15,28 Gramm der oben beschriebenen geschmolzenen Organoamid-Vorstufe (Säurezahl: 97,16, nSäure = 26,46 mmol, 1 Äquivalent) wurden in einen 250 Milliliter fassenden, mit einem Magnetrührstab ausgestatteten Rundkolben gegeben. Dann wurden 150 Milliliter Dichlormethan zugegeben und die Mischung wurde gerührt, bis das gesamte Organoamid gelöst war. Anschließend wurde 4,4-Dimethylaminopyridin (323 Milligramm, 0,1 mmol) zugegeben, gefolgt von der Zugabe von 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (6,55 Gramm, 31,75 mmol, 1,2 Äquivalente). Nach 15 Minuten bildete sich eine trübe Suspension. Zu der Suspension wurde Phenol (2,49 Gramm, 1,0 Äquivalent) gegeben und die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde die Reaktionsmischung filtriert, um N,N-Dicyclohexylharnstoff (Nebenprodukt) zu entfernen und das Filtratlösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um einen cremefarbenen, undurchsichtigen Feststoff zu ergeben. Der feste Rückstand wurde in einem Vakuumofen 2 Stunden lang bei 90°C getrocknet, um restliches Lösungsmittel zu entfernen, und ergab 11,3 Gramm (17,2 mmol, 65% Ausbeute) eines Gelierungsmittelprodukts als durchscheinendes Gel mit vermutlich der folgenden Formel



[0082] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3 , 300 MHz, Raumtemperatur): δ 7,41-7,08 (10H, m, ArH), 3,36 (4H, br, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2,60 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Ester)), 2,18 (**4H**, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Amid)), 1,95-0,85 (br, aliphatisch H),

Beispiel 5

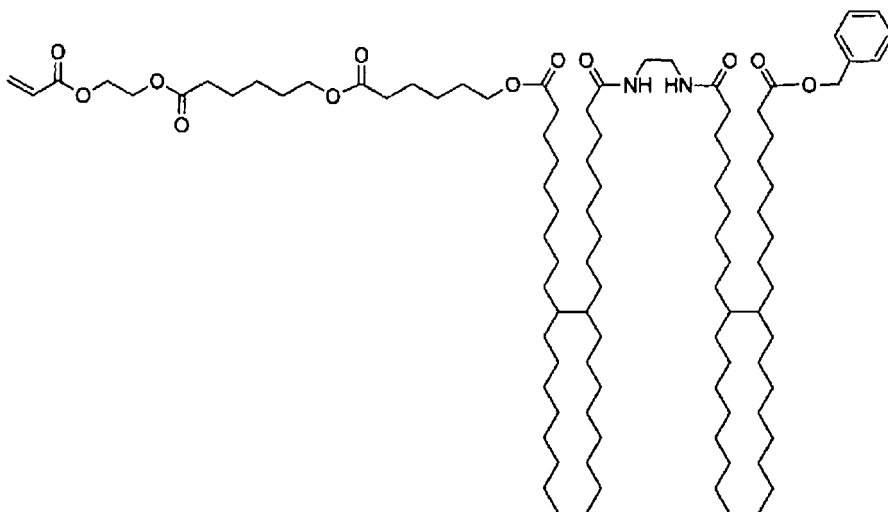
[0083] Eine Phenylglykol-Gelierungsmittelverbindung wurde wie folgt hergestellt. 64,06 Gramm der oben beschriebenen geschmolzenen Organoamid-Vorstufe (55,3 mmol, 1 Äquivalent) wurden in einen 1 Liter fassenden, mit einem Magnetrührstab ausgestatteten Rundkolben gegeben. Dann wurden 350 Milliliter Dichlormethan zugegeben und die Mischung wurde gerührt, bis das gesamte Organoamid gelöst war. Anschließend wurde 4,4-Dimethylaminopyridin (1,014 Gramm, 8,30 mmol, 0,15 Äquivalente) zugegeben, gefolgt von der Zugabe von 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (27,4 Gramm, 133 mmol, 2,4 Äquivalente). Nach 15 Minuten bildete sich eine trübe Suspension. Zu der Suspension wurde Phenylglykol (15,29 Gramm, 111 mmol, 2 Äquivalente) gegeben und die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde die Reaktionsmischung filtriert, um N,N-Dicyclohexylharnstoff (Nebenprodukt) zu entfernen und das Filtratlösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um einen cremefarbenen, undurchsichtigen Feststoff zu ergeben. Der feste Rückstand wurde in einem Vakuumofen 2 Stunden lang bei 90°C getrocknet, um restliches Lösungsmittel zu entfernen, und ergab 41,5 Gramm (29,7 mmol, 53,6% Ausbeute) eines Phenylglykol-Gelierungsmittelprodukts als durchscheinendes Gel mit vermutlich der folgenden Formel



[0084] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3 , 300 MHz, Raumtemperatur): δ 7,31 (4H, m, ArH), 6,94 (6H, m, ArH), 4,44 (4H, $J = 4,8$ Hz, ArOCH_2), 4,19 (4H, t, $J = 5,1$ Hz, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 3,38 (4H, br, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2,36 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Ester)), 2,19 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Amid)), 1,95-0,85 (br, aliphatisch H),

Beispiel 6

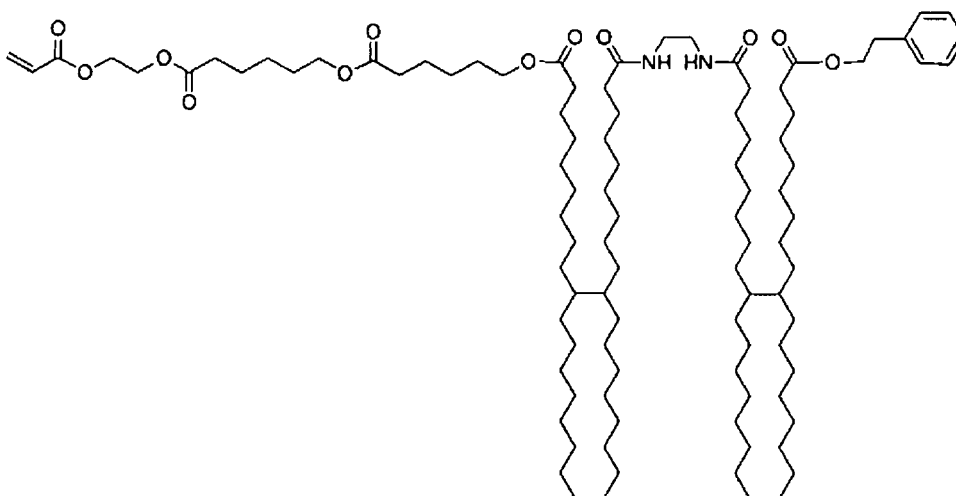
[0085] Eine gemischte Benzyl-Gelierzmittelverbindung wurde wie folgt hergestellt. 54,6 Gramm der oben beschriebenen geschmolzenen Organoamid-Vorstufe (47,2 mmol, 1 Äquivalent) wurden in einen 1 Liter fassenden, mit einem Magnetrührstab ausgestatteten Rundkolben gegeben. Dann wurden 350 Milliliter Dichlormethan zugegeben und die Mischung wurde gerührt, bis das gesamte Organoamid gelöst war. Anschließend wurde 4,4-Dimethylaminopyridin (0,864 Gramm, 7,07 mmol, 0,15 Äquivalente) zugegeben, gefolgt von der Zugabe von 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (23,35 Gramm, 113 mmol, 2,4 Äquivalente). Nach 15 Minuten bildete sich eine trübe Suspension. Zu der Suspension wurde Benzylalkohol (5,1 Gramm, 47,2 mmol, 1,0 Äquivalent) und Caprolactonacrylat (SR495B®, erhältlich von der Sartomer Corporation, 16,26 Gramm, 47,2 mmol, 1,0 Äquivalent) gegeben und die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde die Reaktionsmischung filtriert, um N,N-Dicyclohexylharnstoff (Nebenprodukt) zu entfernen und das Filtratlösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um einen cremefarbenen, undurchsichtigen Feststoff zu ergeben. Der feste Rückstand wurde in einem Vakuumofen 2 Stunden lang bei 90°C getrocknet, um restliches Lösungsmittel zu entfernen, und ergab 64,7 Gramm (41,1 mmol, 87% Ausbeute) eines gemischten Benzyl-Gelierzmittelprodukts als durchscheinendes Gel mit vermutlich der folgenden Formel



[0086] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3 , 300 MHz, Raumtemperatur): δ 7,36 (5H, m, ArH), 6,44 (1H, d, $J = 15,6$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})$), 6,18 (1H, m, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})$), 5,87 (1H, d, $J = 10,2$ Hz, $\text{CH}_2-\text{CHC}(\text{O})$), 5,12 (2H, s, ArCH_2), 4,35 (4H, m, CH_2O), 4,07 (4H, t, $J = 7$ Hz, CH_2O), 3,38 (4H, br, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2,33 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Ester)), 2,18 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Amid)), 1,95-0,85 (br, aliphatisch H),

Beispiel 7

[0087] Eine gemischte Phenethyl-Gelierungsmittelverbindung wurde wie folgt hergestellt. 66,58 Gramm der oben beschriebenen geschmolzenen Organoamid-Vorstufe (57,5 mmol, 1 Äquivalent) wurden in einen 1 Liter fassenden, mit einem Magnetührstab ausgestatteten Rundkolben gegeben. Dann wurden 350 Milliliter Dichlormethan zugegeben und die Mischung wurde gerührt, bis das gesamte Organoamid gelöst war. Anschließend wurde 4,4-Dimethylaminopyridin (1,054 Gramm, 8,62 mmol, 0,15 Äquivalente) zugegeben, gefolgt von der Zugabe von 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (28,5 Gramm, 138 mmol, 2,4 Äquivalente). Nach 15 Minuten bildete sich eine trübe Suspension. Zu der Suspension wurde 2-Phenylethylalkohol (7,02 Gramm, 57,5 mmol, 1,0 Äquivalent) und Caprolactonacrylat (SR495B®, erhältlich von der Sartomer Corporation, 16,26 Gramm, 47,2 mmol, 1,0 Äquivalent) gegeben und die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde die Reaktionsmischung filtriert, um N,N-Dicyclohexylharnstoff (Nebenprodukt) zu entfernen und das Filtratlösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um einen cremefarbenen, undurchsichtigen Feststoff zu ergeben. Der feste Rückstand wurde in einem Vakuumofen 2 Stunden lang bei 90°C getrocknet, um restliches Lösungsmittel zu entfernen, und ergab 82 Gramm (51,6 mmol, 90% Ausbeute) eines gemischten Benzyl-Gelierungsmittelprodukts als durchscheinendes Gel mit vermutlich der folgenden Formel

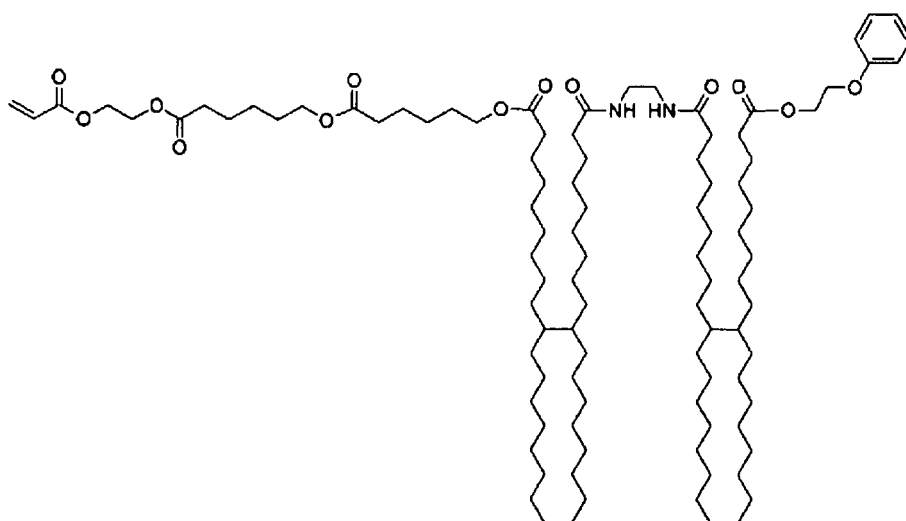


[0088] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3 , 300 MHz, Raumtemperatur): δ 7,29-7,22 (5H, m, ArH), 6,45 (1H, d, $J = 17$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})$), 6,16 (1H, m, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})$), 5,88 (1H, d, $J = 10,5$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})$), 4,35 (4H, m, CH_2O), 4,

07 (4H, t, $J = 7$ Hz, CH_2O), 3,38 (4H, br, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2,33 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Ester)), 2,18 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Amid)), 1,95-0,85 (br, aliphatisch H),

Beispiel 8

[0089] Eine gemischte Phenylglykol-Gelierzmittelverbindung wurde wie folgt hergestellt. 66,13 Gramm der oben beschriebenen geschmolzenen Organoamid-Vorstufe (57,1 mmol, 1 Äquivalent) wurden in einen 1 Liter fassenden, mit einem Magnetrührstab ausgestatteten Rundkolben gegeben. Dann wurden 350 Milliliter Dichlormethan zugegeben und die Mischung wurde gerührt, bis das gesamte Organoamid gelöst war. Anschließend wurde 4,4-Dimethylaminopyridin (1,047 Gramm, 8,57 mmol, 0,15 Äquivalente) zugegeben, gefolgt von der Zugabe von 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (28,3 Gramm, 137 mmol, 2,4 Äquivalente). Nach 15 Minuten bildete sich eine trübe Suspension. Zu der Suspension wurde 2-Phenylglykol (7,89 Gramm, 57,1 mmol, 1,0 Äquivalent) und Caprolactonacrylat (SR495B®, erhältlich von der Sartomer Corporation, 16,26 Gramm, 47,2 mmol, 1,0 Äquivalent) gegeben und die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde die Reaktionsmischung filtriert, um N,N-Dicyclohexylharnstoff (Nebenprodukt) zu entfernen und das Filtratlösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um einen cremefarbenen, undurchsichtigen Feststoff zu ergeben. Der feste Rückstand wurde in einem Vakuumofen 2 Stunden lang bei 90°C getrocknet, um restliches Lösungsmittel zu entfernen, und ergab 78,83 Gramm (49,1 mmol, 86% Ausbeute) eines gemischten Phenylglykol-Gelierzmittelprodukts als durchscheinendes Gel mit vermutlich der folgenden Formel



[0090] $^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3 , 300 MHz, Raumtemperatur): δ 7,28-6,95 (5H, m, ArH), 6,45 (1H, d, $J = 17$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})$), 6,18 (1H, dd, $J = 18$ Hz, 10,5 Hz, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})$), 6,12 (1H, d, $J = 10,5$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})$), 4,44 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,35 (4H, m, CH_2O), 4,18 (2H, m, CH_2O), 4,07 (4H, t, $J = 7$ Hz, CH_2O), 3,38 (4H, br, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2,33 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Ester)), 2,18 (4H, t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$ (Amid)), 1,95-0,85 (br, aliphatisch H).

[0091] Ein Vergleich der Ultraviolett/Vis-Spektren einiger der hierin offenbarten Gelierzmittel wurde unter Verwendung eines Spektrophotometers von Cary erhalten. Alle Proben wurden mit Konzentrationen von 0,2 mg/ml in Dichlormethan hergestellt. **Fig. 1** zeigt die Extinktion (y-Achse) gegen die Wellenlänge (x-Achse, Nanometer) für das Vergleichsgelierzmittel Beispiel 1 (Linie **10**), Beispiel 2 (Phenethyl-Gelierzmittel, Linie **16**), Beispiel 3 (Dibenzyl-Gelierzmittel, Linie **14**) und Beispiel 4 (Phenol-Gelierzmittel, Linie **12**).

[0092] Rheologische Eigenschaften der Gelierzmittel aus Vergleichsbeispiel 1 und dem Dibenzyl-Gelierzmittel aus Beispiel 3 wurden erhalten, indem diese mit einem Rheometer mit gesteuerter Belastung von TA Instruments (Rheometrics RFS-3) geprüft wurden. Es wurde ein Temperaturdurchlauf von 90°C bis 30°C mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 Hz mit Messungen alle fünf Grad durchgeführt. **Fig. 2** stellt die komplexe Viskosität (y-Achse, Centipoise) gegen die Temperatur (x-Achse, $^\circ\text{C}$) für das Gelierzmittel aus Vergleichsbeispiel 1 („herkömmliches Gelierzmittel“) und dem Dibenzyl-Gelierzmittel aus Beispiel 3 dar.

Beispiel 9

Härtbare Amidgeliermittelverbindung mit aromatischen Endgruppen enthaltende, phasenändernde Tinte

[0093] Eine härtbare, feste Tintenzusammensetzung wurde hergestellt, indem die Komponenten der unten folgenden Tabelle in den aufgeführten Mengen gemäß den hierin beschriebenen Prozessen vereinigt wurden. In einem 600 Milliliter fassenden Becherglas wurden Amidgeliermittel aus dem oben beschriebenen Beispiel 3, Unilin® 350-Acrylat, SR9003®, SR399LV®, IRGACURE® 379, DAROCUR® ITX, IRGACURE® 819, IRGACURE® 127 und IRGASTAB® UV-10 zusammengegeben. Die Mischung wurde mit einem Magnetrührstab gerührt und 1 Stunde lang auf 90°C erhitzt, um eine klare Lösung zu bilden. Die Lösung wurde unter Druck durch einen 1-Mikrometer-Parkerfilter heiß filtriert und in einem mit einem Heizband ausgestatteten Tropftrichter überführt. Die filtrierte Base wurde langsam unter Rühren über 1 Stunde zu einer Cyanpigmentdispersion in einem geheizten, 600 Milliliter fassenden Becherglas gegeben. Die Tinte wurde 2 Stunden lang bei 90°C gemischt und wiederum unter Druck durch einen 1-Mikrometer-Parkerfilter filtriert.

Unilin® 350-Acrylat ist ein härtbare Acrylatwachs, das von Unilin® 350-Alkohol abstammt, der von Baker Petrolite erhältlich ist (C22-, C23-, C24-Mischung, Schmelzpunkt etwa 50 bis etwa 60°C). Unilin **350** kann wie erhalten eingesetzt werden oder wie im US-Patent Nr. 7,559,639 B2 beschrieben synthetisiert werden;

SR9003® ist ein propoxyliertes (2) Neopentylglykoldiacrylat-Monomer mit geringer Viskosität, das von Sartomer Company, Inc. erhältlich ist;

SR399LV® ist ein Dipentaerythritpentaacrylat-Monomer (pentafunktioneller Acrylatester) mit geringer Viskosität, das von der Sartomer Company, Inc. erhältlich ist;

IRGACURE® 379 ist ein α -Aminoketon-Photoinitiator, der 2-Dimethylamino-2-(4-methylbenzyl)-1-(4-morpholin-4-ylphenyl)butanon umfasst, Schmelzbereich **82** bis 87°C, erhältlich von Ciba Specialty Chemicals;

DAROCUR® ITX ist ein Photoinitiator, der eine Mischung aus 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropylthioxanthon umfasst und von Ciba Specialty Chemicals erhältlich ist;

IRGACURE® 819 ist ein Bisacylphosphin-Photoinitiator, der Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid umfasst, Schmelzpunkt **127** bis 133°C, erhältlich von Ciba Specialty Chemicals;

IRGACURE® 127 ist ein Photoinitiator, der 2-Hydroxy-1-(4-(4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)benzyl)phenyl)-2-methylpropan-1-on umfasst, Schmelzpunkt **82** bis 90°C, erhältlich von Ciba Specialty Chemicals;

IRGASTAB® UV-10 ist ein nitroxylbasierter Stabilisator, der von Ciba Specialty Chemicals erhältlich ist;

EFKA® **4340** ist ein Dispersionsmittel mit hohem Molekulargewicht mit einer AB-Diblockcopolymerstruktur, das von Ciba Specialty Chemicals Inc. erhältlich ist;

Tabelle 1

Tintenbeispiel 9

Komponente	Gew.- %	m/g
Amidgeliermittel aus Beispiel 3	7,5	37,5
Unilin® 350-acrylat, hergestellt wie im US-Patent Nr. 7,559,639 beschrieben	5	25
SR9003®	52,8	264
SR399LV®	5	25
IRGACURE® 379	3	15
DAROCUR® ITX	2	10
IRGACURE® 819	1	5
IRGACURE® 127	3,5	17,5
IRGASTAB® UV10	0,2	1
Cyan pigmentdispersion*	20	100
INSGESAMT	100	500

*Cyanpigmentdispersion: 15 Gewichtsprozent Cyanpigment in EFKA® 4340

Vergleichsbeispiel 10

Eine gebräuchliche Geliermittelverbindung enthaltende, phasenändernde Tinte

[0094] Eine vergleichende, härtbare, feste Tintenzusammensetzung wurde hergestellt, indem die Komponenten der unten folgenden Tabelle in den aufgeführten Mengen gemäß den hierin beschriebenen Prozessen vereinigt wurden. In einem 600 Milliliter fassenden Becherglas wurden Amidgeliermittel aus dem oben beschriebenen Beispiel 3, Unilin® 350-Acrylat, SR9003®, SR399LV®, IRGACURE® 379, DAROCUR® ITX, IRGACURE® 819, IRGACURE® 127 und IRGASTAB® UV-10 zusammengegeben. Die Mischung wurde mit einem Magnetrührstab gerührt und 1 Stunde lang auf 90°C erhitzt, um eine klare Lösung zu bilden.

[0095] Die Lösung wurde durch einen 1-Mikrometer-Parkerfilter unter Druck heiß filtriert und in einem mit einem Heizband ausgestatteten Tropftrichter überführt. Die filtrierte Base wurde langsam unter Rühren über 1 Stunde zu einer Cyanpigmentdispersion in einem geheizten, 600 Milliliter fassenden Becherglas gegeben. Die Tinte wurde 2 Stunden lang bei 90°C gemischt und wiederum unter Druck durch einen 1-Mikrometer-Parkefilter filtriert.

Tabelle 2

Vergleichendes Tintenbeispiel 10

Komponente	Gew.-%	m/g
Amidgeliermittel aus Vergleichsbeispiel 1	7,5	37,5
Unilin® 350-acrylat, hergestellt wie im US-Patent Nr. 7,559,639 beschrieben	5	25
SR9003®	52,8	264
SR399LV®	5	25
IRGACURE® 379	3	15
DAROCUR® ITX	2	10
IRGACURE® 819	1	5
IRGACURE® 127	3,5	17,5
IRGASTAB® UV 10	0,2	1
Cyanpigmentdispersion*	20	100
INSGESAMT	100	500

*Cyanpigmentdispersion: 15 Gewichtsprozent Cyanpigment in EFKA® 4340

[0096] Rheologische Eigenschaften der Benzyl-Geliermitteltinte aus Beispiel 9 und der vergleichende Geliermitteltinte aus Vergleichsbeispiel 10 wurden erhalten, indem diese mit einem Rheometer mit gesteuerter Belastung von TA Instruments geprüft wurden. Es wurde ein Temperaturdurchlauf von 90°C bis 30°C mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 Hz mit Messungen alle fünf Grad durchgeführt. **Fig. 3** stellt die komplexe Viskosität (y-Achse, Centipoise) gegen die Temperatur (x-Achse, °C) für die Benzyl-Geliermitteltinte aus Beispiel 9 und der vergleichenden Geliermitteltinte aus Vergleichsbeispiel 10 dar. Schwarze Kreise geben die cyanfarbene Tinte (gebräuchliches Geliermittel) beim Übergang von Heiß nach Kalt an (Kühlen/Einfrieren). Weiße Kreise geben die cyanfarbene Tinte (gebräuchliches Geliermittel) beim Übergang von Kalt nach Heiß an (Heizen/Schmelzen). Schwarze Quadrate geben die cyanfarbene Tinte (Benzyl-Geliermittel) beim Übergang von Heiß nach Kalt an (Kühlen/Einfrieren). Weiße Quadrate geben die cyanfarbene Tinte (Benzyl-Geliermittel) beim Übergang von Kalt nach Heiß an (Heizen/Schmelzen).

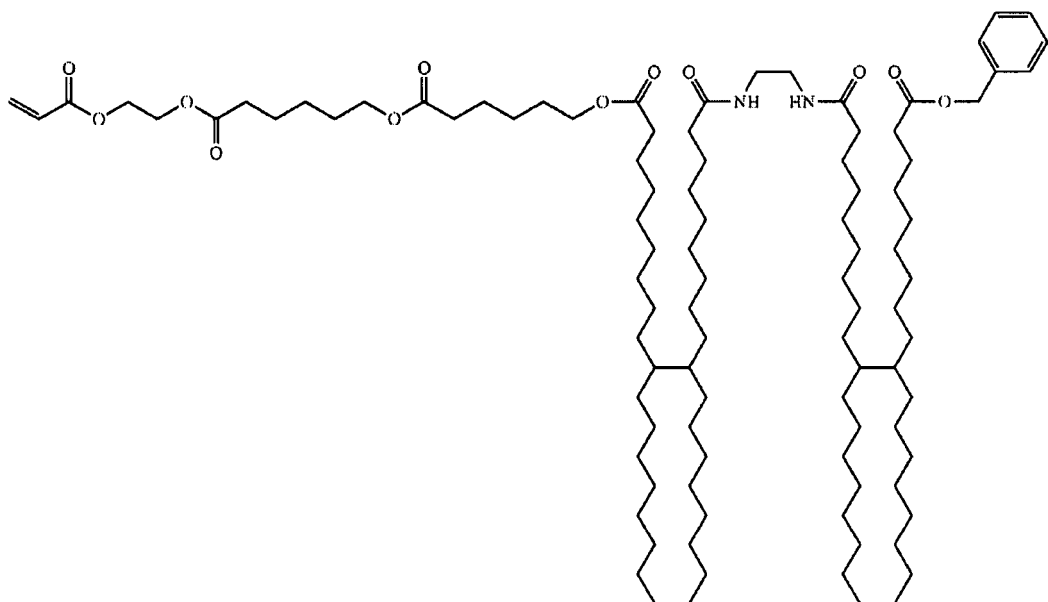
[0097] Gedruckte Proben der in Beispiel 9 und Vergleichsbeispiel 10 hergestellten Tinten wurden auf einer Mylar®-Folie unter Verwendung eines K-Druck-Testdruckbogens erzeugt (hergestellt von RK Print Coat Instrument Ltd., Litlington, Royston, Heris, SG8 0OZ, Großbritannien). Bei diesem Verfahren wurden die untersuchten Tinten auf eine auf 150°C eingestellte Druckplatte geschmolzen. Anschließend wurde eine Walzenstange mit der Mylar®-Folie über die die geschmolzene Tinte auf ihrer Oberfläche enthaltenden Platte gerollt. Die Tinte auf der Mylar®-Folie wurde gekühlt, was zu drei getrennten Bildern aus rechteckigen Blöcken führte. Die gedruckte Tinte wurde gehärtet, indem sie durch einen Fusions UV Lighthammer®, der von Fusions UV

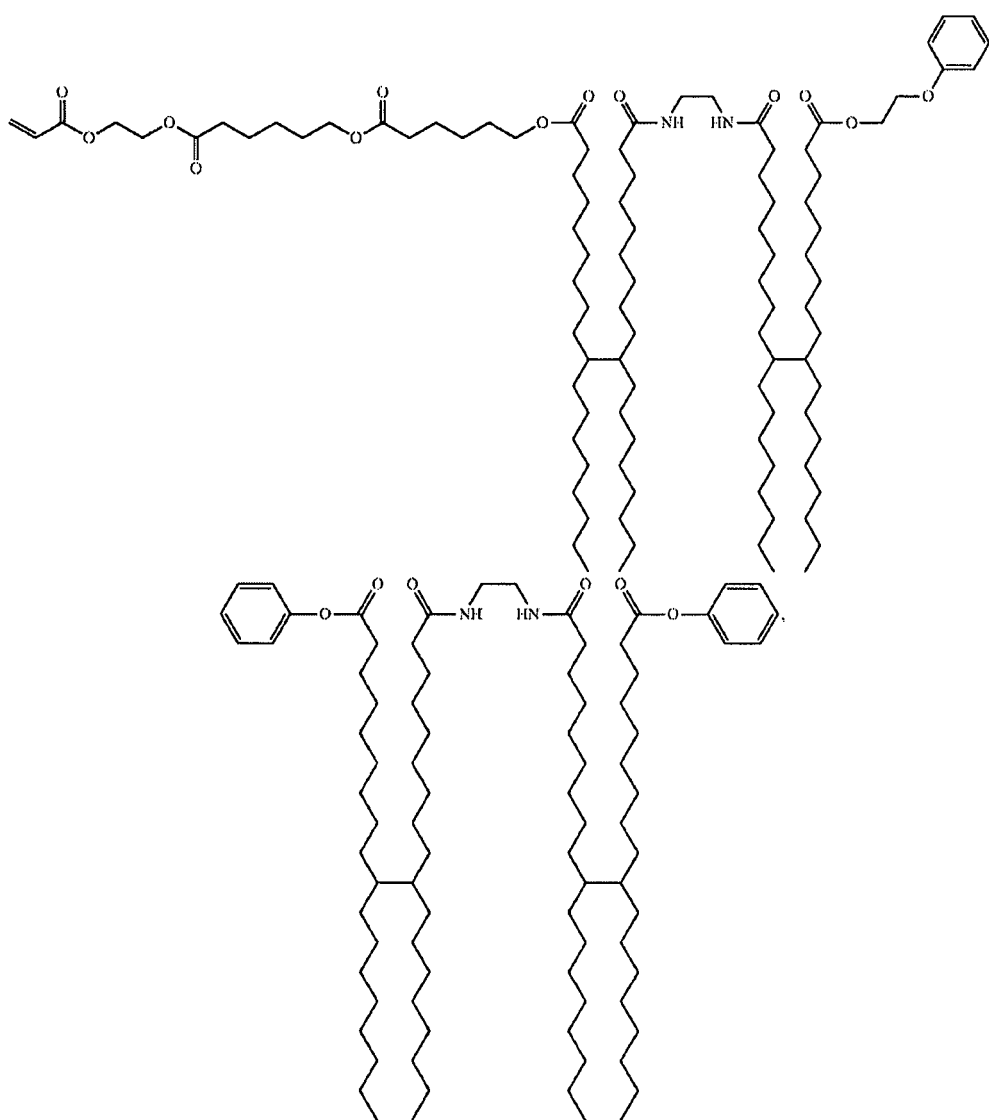
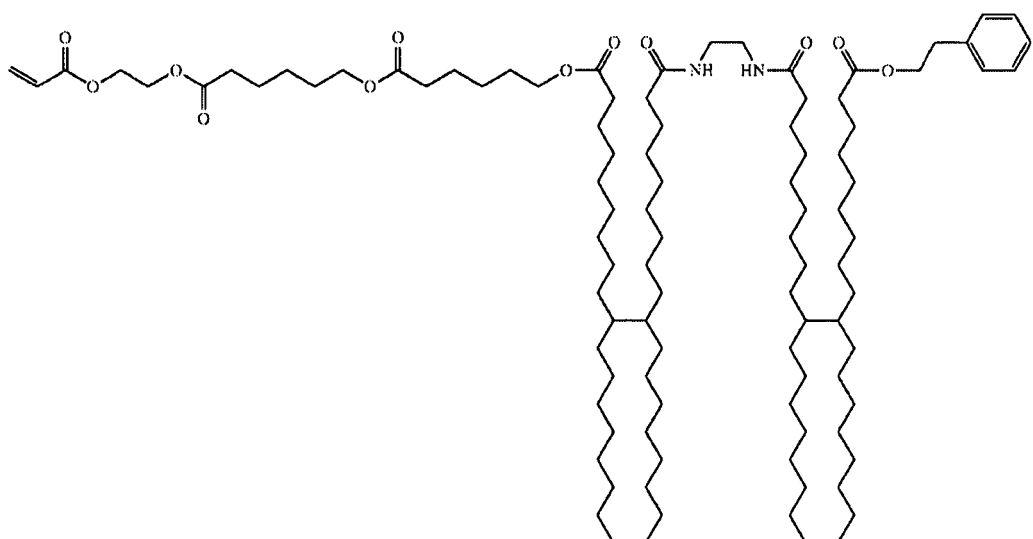
Systems, Inc. erhältlich und mit einer 600 W-Quecksilber-D-Birne ausgestattet ist, mit einer Reihe verschiedener Transportbandgeschwindigkeiten geführt wurde, einschließlich 10 Fuß pro Minute (fpm, 3 m/s), 32 fpm (9,75 m/s), 90 fpm (27,4 m/s), 150 fpm (45,7 m/s) und 230 fpm (70,1 m/s). Die gehärteten Drucke wurden unter Verwendung eines Methylethylketon(MEK)-Doppelreibtests (ASTM D4752 Lösungsmittel-Reibtest) ausgewertet. **Fig. 4** stellt die MEK-Doppelreibungsreaktion für die Benzyl-Gelermitteltinte aus Beispiel 9 und der vergleichenden Gelermitteltinte aus Vergleichsbeispiel 10 dar.

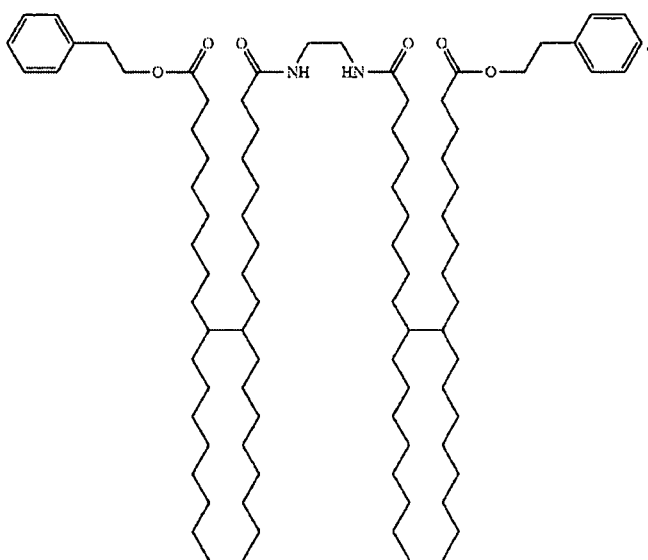
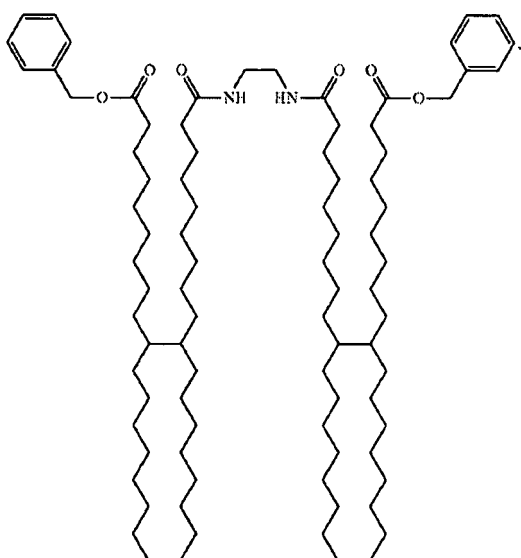
[0098] Demzufolge bieten in Ausführungsformen Geliermittelzusammensetzungen, die ein Organoamid einer dimeren C-36-Dicarbonsäure mit nur Arylesterendgruppen, wie z. B. Benzylgruppen und dergleichen umfassen, ein sehr viel einfacheres Geliermittel gegenüber früheren Geliermitteln dar, die komplexere Oligoamide mit Photoiniatorgruppen als eine Endverkappung und Caprolactonacrylatgruppen als die zweite Endverkappung umfassen. In Ausführungsformen sind die vorliegenden Geliermittel frei von Photoiniator und weisen verglichen mit früheren Geliermitteln eine geringere UV-Extrinktion in dem für das Härten erforderlichen Spektralbereich auf. In weiteren Ausführungsformen ermöglichen die vorliegenden Geliermittel ein kosteneffizienteres Hochskalieren verglichen mit früheren Geliermitteln, bei denen das Entfernen vieler inaktiver Nebenprodukte erforderlich war. In Ausführungsformen weisen die vorliegenden Oligoamidgeliermittelderivate nur eine einzige funktionelle Einheit für die Endgruppen auf, was ein Produkt ermöglicht, das mittels eines einfachen, kosteneffizienten Verfahrens in großem Maßstab hergestellt werden kann. Außerdem wurde in Ausführungsformen gefunden, dass das Dibenzyl-endverkappte Oligoamidgeliermittel eine beträchtlich verringerte UV-Extinktion im Spektralbereich für das Härten aufweist, was zu verringerten Anforderungen an das UV-Licht für ein effizientes Härten der mit den vorliegenden Geliermitteln hergestellten phasenändernden Tinte führte. In einigen Ausführungsformen weisen die vorliegenden Geliermittelzusammensetzungen auch eine verbesserte Gelierfähigkeit gegenüber früheren Geliermitteln auf, wie durch das Viskosität-gegen-Temperatur-Profil nachgewiesen wurde. Darüber hinaus zeigen die vorliegenden Geliermittel gegenüber früheren Geliermitteln eine höhere thermische Stabilität, was vermutlich an der Abwesenheit einer Photoiniator-Endgruppeneinheit liegt.

Patentansprüche

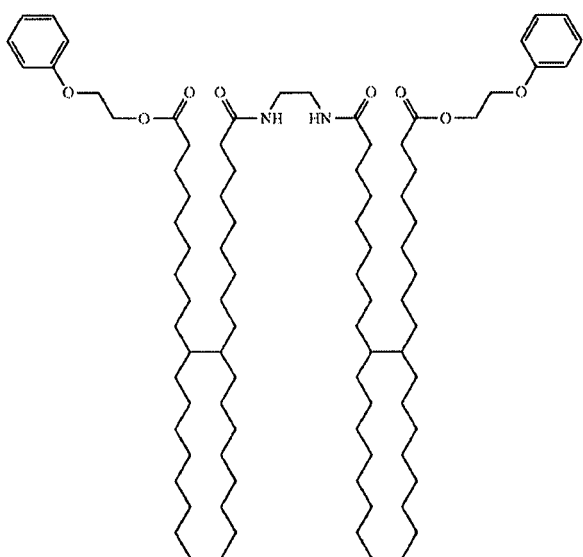
1. Phasenändernden Tinte, umfassend ein Farbmittel, einen Initiator und einen Träger für die phasenändernde Tinte, wobei genannter Träger mindestens eine radikalisch vernetzbare Monomerverbindung sowie eine Verbindung der Formel







oder

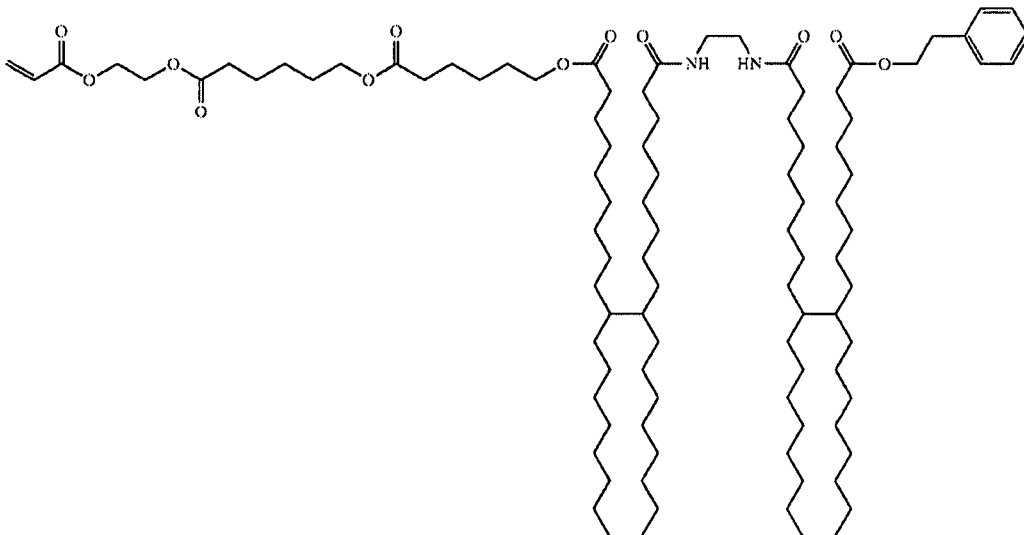
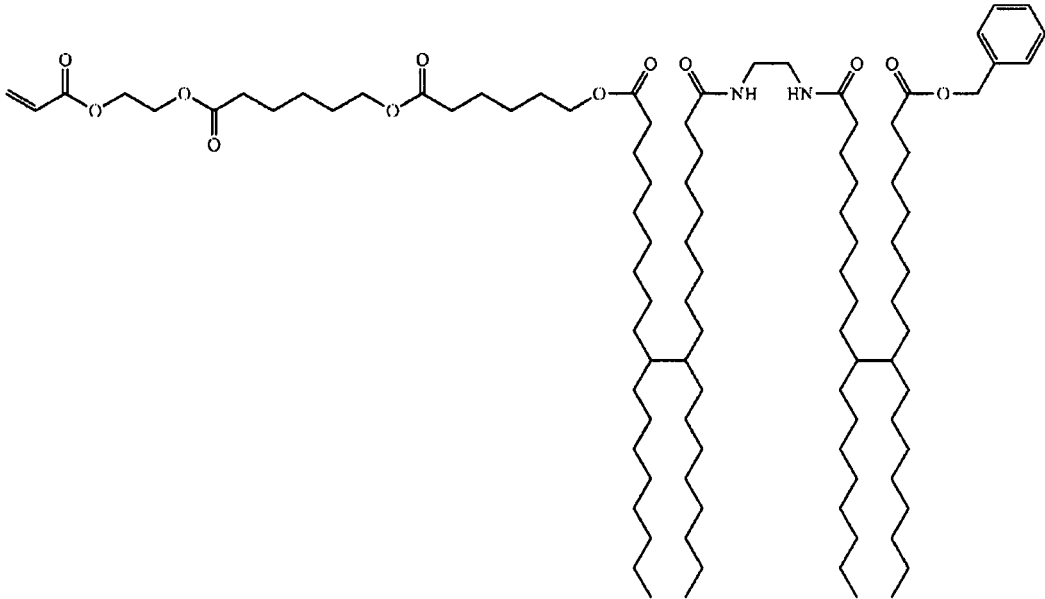


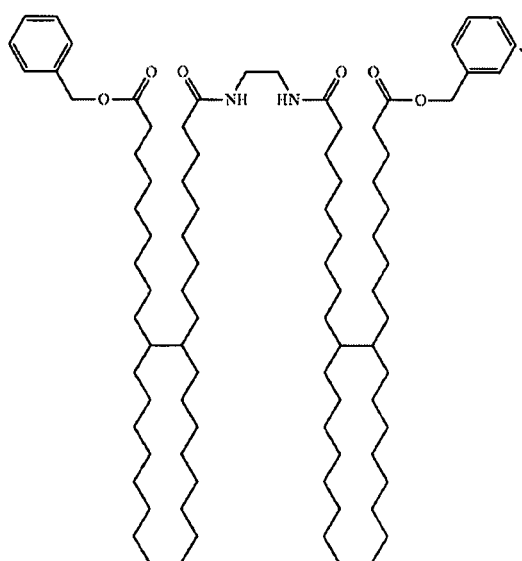
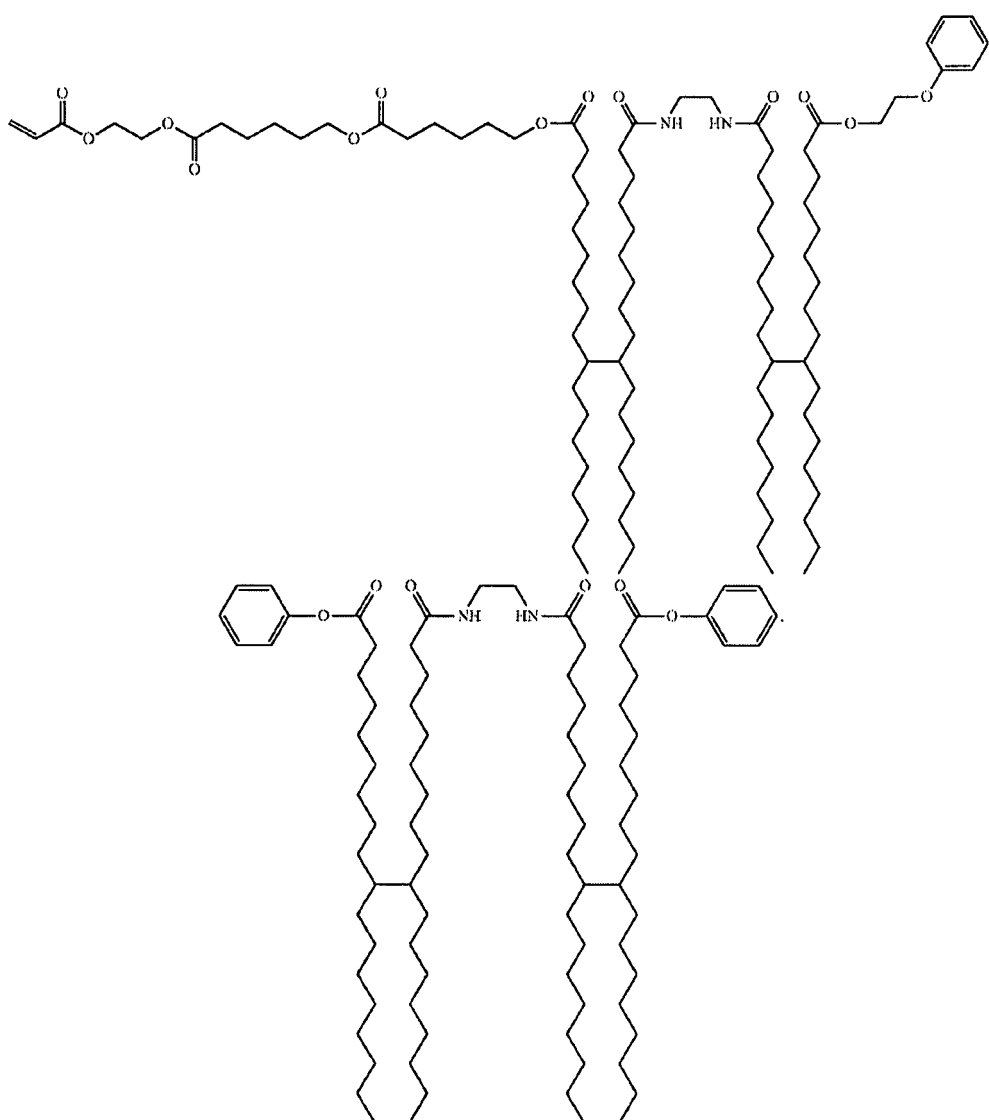
umfasst.

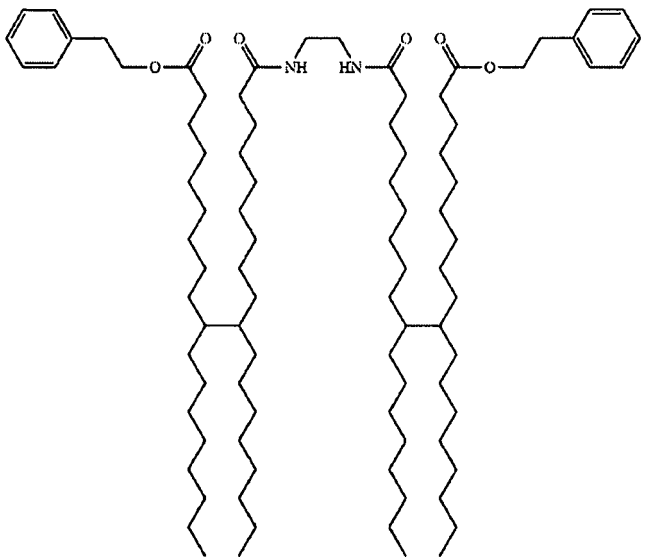
2. Tinte gemäß Anspruch 1, wobei die radikalisch vernetzbare Monomerverbindung propoxyliertes Neopentyladiacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, Caprolactonacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat, Butylacrylat oder Mischungen davon ist, und
wobei der Träger gegebenenfalls des Weiteren eine multifunktionelle Acrylat- oder Methacrylatverbindung umfasst.

3. Verfahren, umfassend

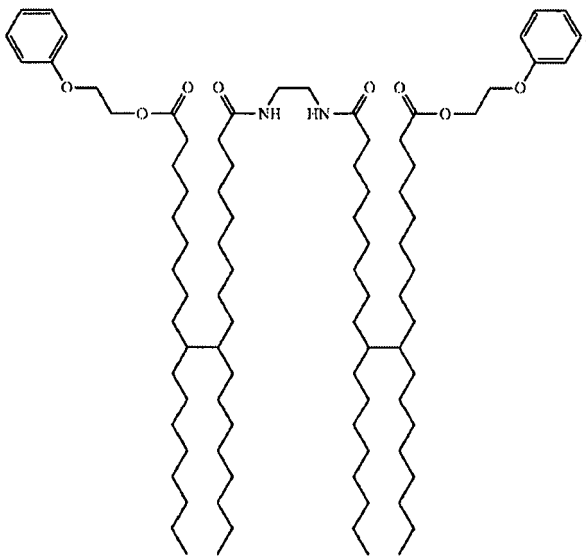
(I) Einfügen einer phasenändernden Tintenzusammensetzung, umfassend ein Farbmittel, einen Initiator und ein Tintenvehikel, in ein Tintenstrahldruckgerät, wobei genanntes Tintenvehikel (a) mindestens eine radikalisch vernetzbare Monomerverbindung sowie (b) eine Verbindung der Formel







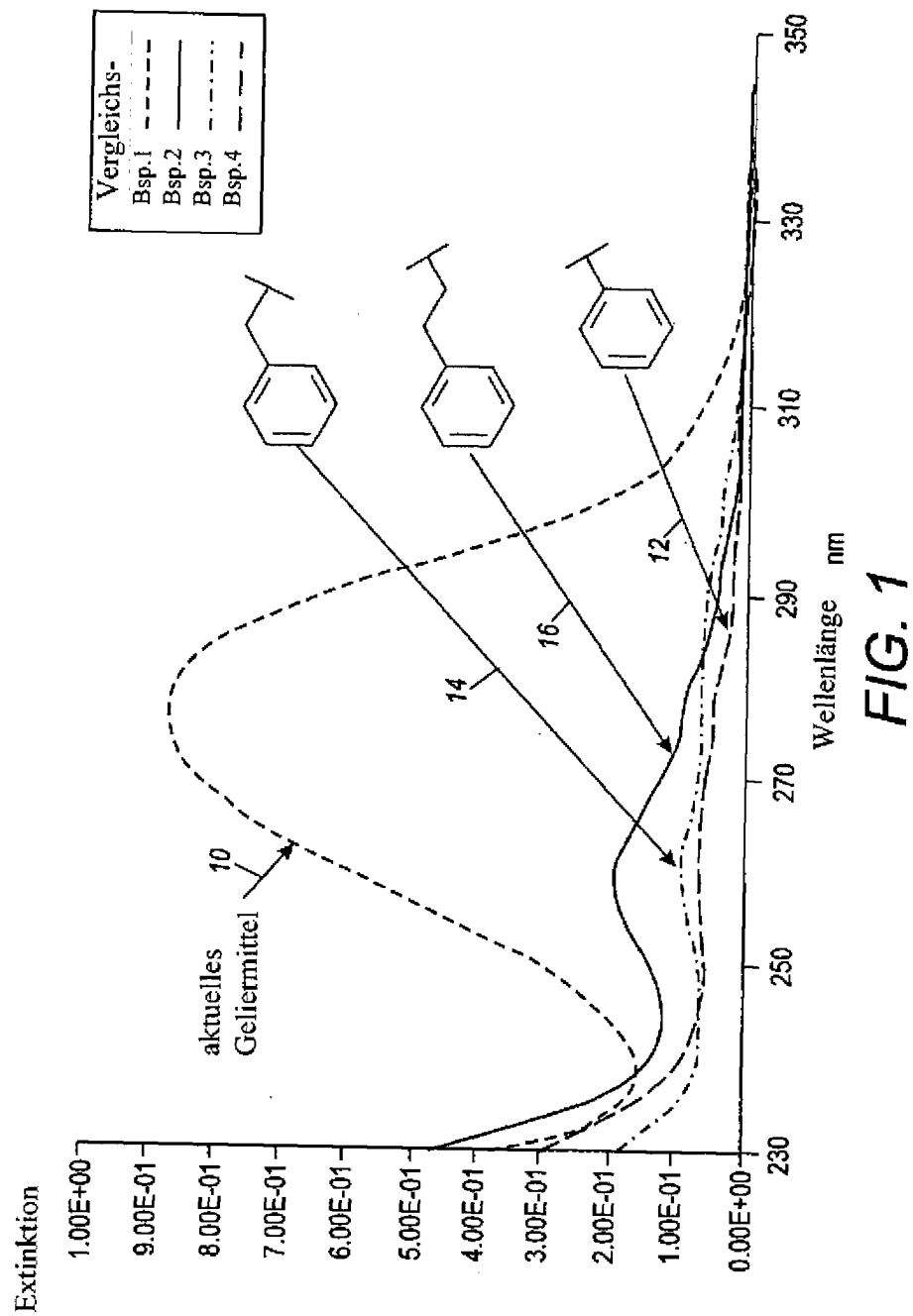
oder



umfasst,
in ein Tintenstrahldruckgerät;
(II) Aufschmelzen der Tinte;
(III) Verursachen eines Ausstoßes der Tropfen aus geschmolzener Tinte in einem bildartigen Muster auf ein Substrat; und
(IV) Exponieren des bildartigen Musters gegenüber ultravioletter Strahlung.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



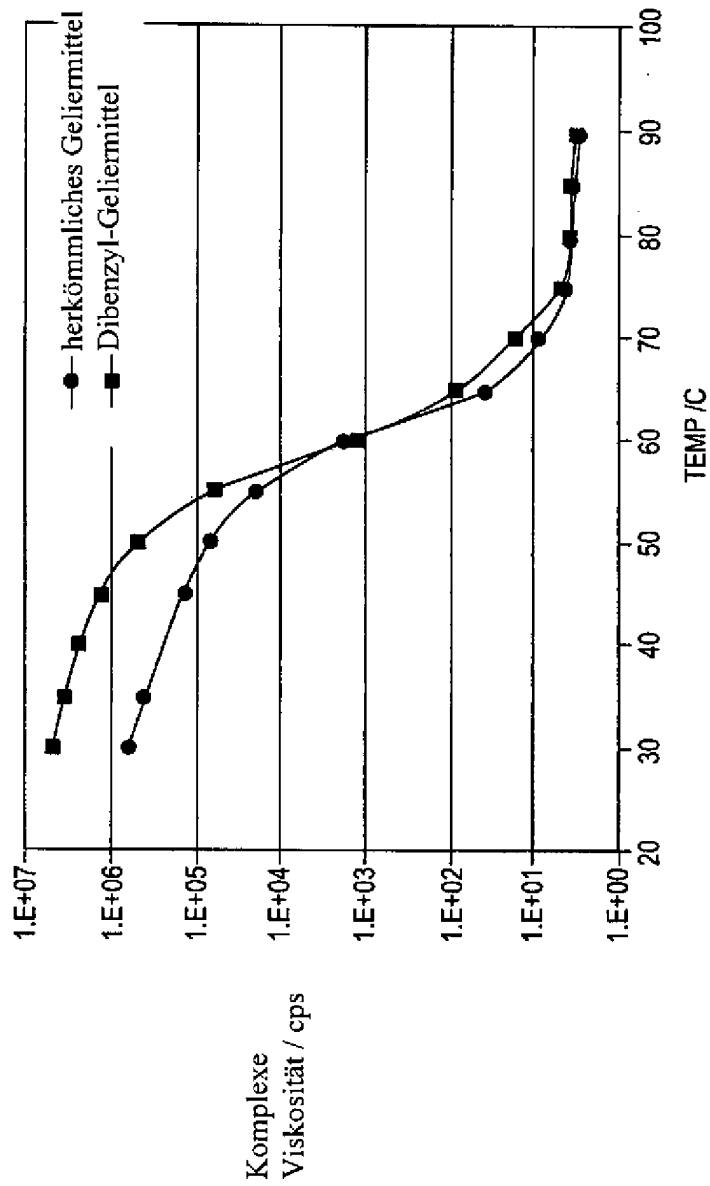


FIG. 2

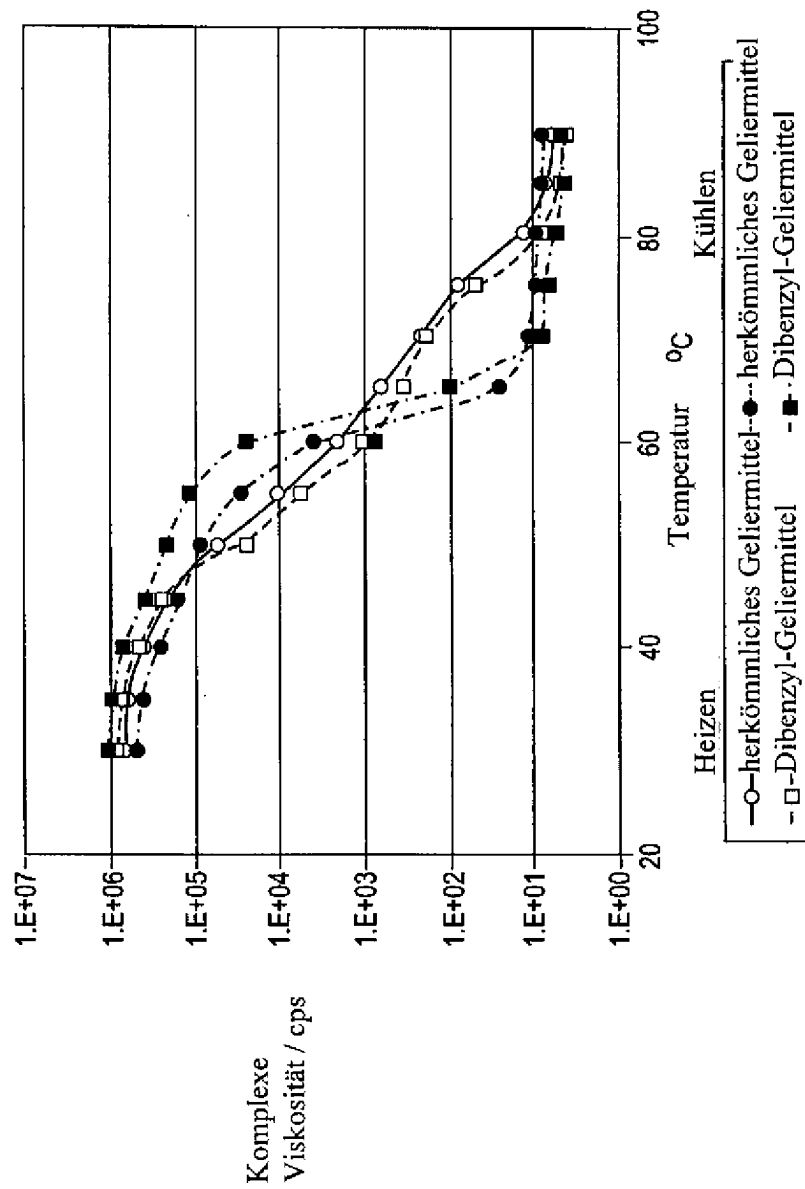


FIG. 3

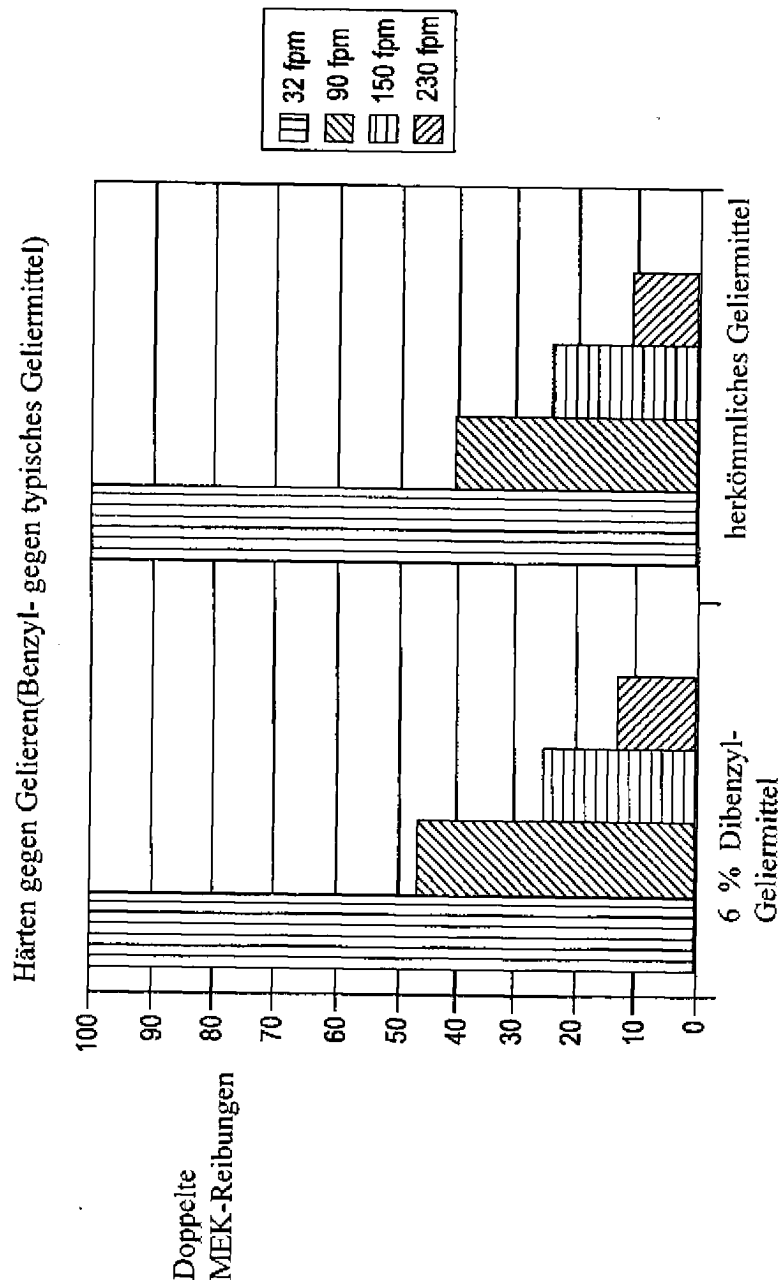


FIG. 4