



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102757687 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201210127112. 4

(22) 申请日 2012. 04. 26

(30) 优先权数据

13/095, 795 2011. 04. 27 US

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 森光谦太郎 J·L·贝乐丽

S·V·德雷派尔 C·G·艾伦

C·L·特雷西 P·G·奥戴尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C09D 11/34(2014. 01)

审查员 吴冲

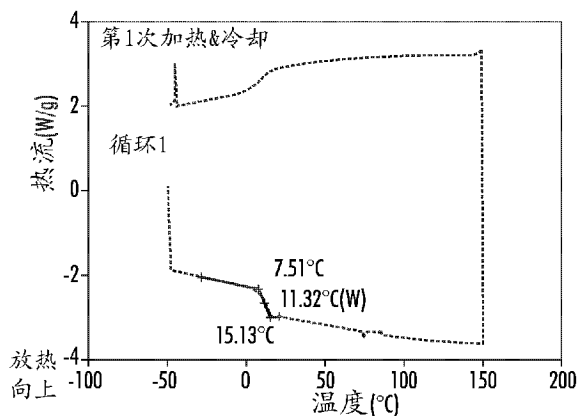
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

包含柠檬酸的无定形酯的相变油墨组合物

(57) 摘要

本发明涉及包含柠檬酸的无定形酯的相变油墨组合物。一种相变油墨组合物, 包含一种无定形组分、一种晶体材料以及任选地一种着色剂, 其适用于喷墨印刷, 包括在涂布纸基底上印刷。在实施方案中, 该无定形组分通过柠檬酸的酯化反应合成。

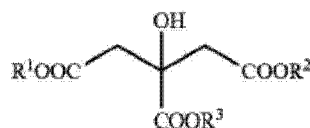


1. 一种相变油墨,包含:

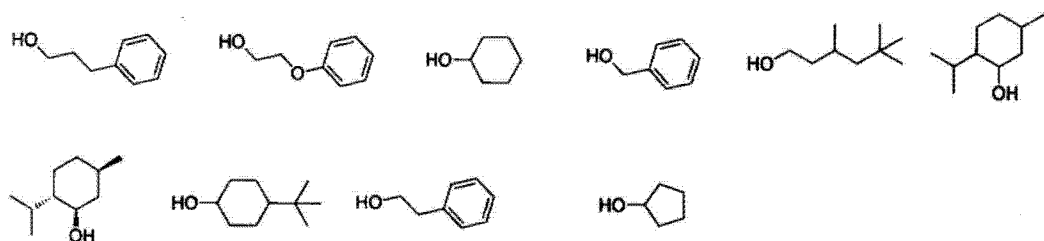
一种无定形组分;和

一种相变油墨载体,

其中该无定形组分是一种具有下式的柠檬酸的酯:



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地选自烷基,其中烷基部分可为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有 1 至 40 个碳原子,或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物,并且其中所述无定形组分通过柠檬酸与 $\text{R}^1\text{-OH}$ 、 $\text{R}^2\text{-OH}$ 和 $\text{R}^3\text{-OH}$ 中的至少一种反应而得到,并且 $\text{R}^1\text{-OH}$ 、 $\text{R}^2\text{-OH}$ 和 $\text{R}^3\text{-OH}$ 各自彼此独立地选自



及其混

合物;

其中所述相变油墨载体是晶体。

2. 权利要求 1 的相变油墨,其中所述无定形组分以 5 重量%至 40 重量%的量存在,基于相变油墨的总重量计。

3. 权利要求 2 的相变油墨,其中所述无定形组分以 5 重量%至 35 重量%的量存在,基于相变油墨的总重量计。

4. 权利要求 1 的相变油墨,其中所述相变油墨载体以 60 重量%至 95 重量%的量存在,基于相变油墨的总重量计。

5. 权利要求 1 的相变油墨,还包含一种选自颜料、染料或其混合物的着色剂。

6. 权利要求 1 的相变油墨,其中所述晶体/无定形的重量比例为 60/40 至 95/5。

7. 权利要求 1 的相变油墨,其中无定形组分在 140℃ 的温度具有 1 至 100cps 的粘度。

8. 权利要求 1 的相变油墨,其中无定形组分在室温下的粘度大于 10^6 cps。

9. 权利要求 1 的相变油墨,在 140℃ 的温度下的粘度小于 15cps。

10. 权利要求 1 的相变油墨,在室温下的粘度大于 10^6 cps。

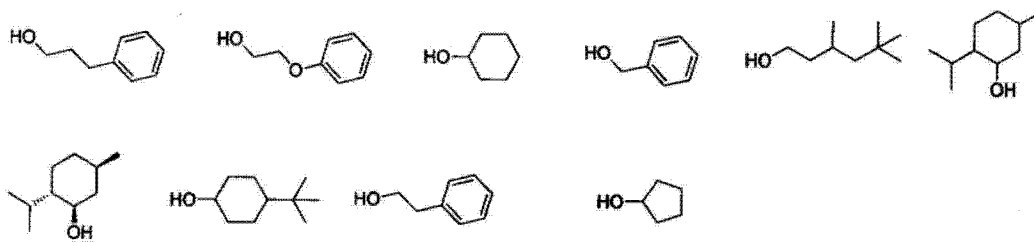
11. 权利要求 1 的相变油墨,具有 100 至 140℃ 的喷射温度。

12. 一种相变油墨,包含:

一种无定形组分;和

一种晶体相变油墨载体,

其中该无定形组分通过在一种溶剂存在或不存在下将柠檬酸与至少一种醇反应得到的柠檬酸的三酯,并且所述醇选自



及其混合物。

13. 权利要求 12 的相变油墨, 其中溶剂选自戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯, 及其混合物。

包含柠檬酸的无定形酯的相变油墨组合物

[0001] 相关申请的互相参引

[0002] 参引共同拥有且共同未决的：与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Kentaro Morimitsu 等人的美国专利申请序列号 US 13/095784, 名为“Solid Ink Compositions Comprising Amorphous Esters of Tartaric Acid”(代理人卷号:20101140-390605); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Kentaro Morimitsu 等人的美国专利申请序列号 US13/095715, 名为“Solid Ink Compositions Comprising Crystalline Esters of Tartaric Acid”(代理人卷号:20101141-390607); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Kentaro Morimitsu 等人的美国专利申请序列号 US 13/095770, 名为“Phase Change Inks and Methods of Making the Same”(代理人卷号:20101142-390608); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Jennifer Belelie 等人的美国专利申请序列号 US13/095591, 名为“Phase Change Ink Components and Methods of Making the Same”(代理人卷号:20101139-390680); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Naveen Chopra 等人的美国专利申请序列号 US13/095555, 名为“Phase Change Inks and Methods of Making the Same”(代理人卷号:20101094-390676); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Jennifer Belelie 等人的美国专利申请序列号 US 13/095681, 名为“Solid Ink Compositions Comprising Crystalline-Amorphous Mixtures”(代理人卷号:20101266-390912); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Jennifer Belelie 等人的美国专利申请序列号 US 13/095636, 名为“Solid Ink Compositions Comprising Crystalline-Amorphous Mixtures”(代理人卷号:20101286-390681); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Paul McConville 等人的美国专利申请序列号 US 13/095038, 名为“Print Process for Phase Separation Ink”(代理人卷号:20101076-US-NP); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Thomas Edward Enright 等人的美国专利申请序列号 US 13/095015, 名为“Solventless Reaction Process”(代理人卷号:20101358-US-NP); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Kentaro Morimitsu 等人的美国专利申请序列号 US 13/095028, 名为“Phase Change Ink”(代理人卷号:20101591-US-NP); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Rina Carlini 等人的美国专利申请序列号 US 13/095174, 名为“Next-Generation Solid Inks From Novel Oxazoline Components, Developed for Robust Direct-to-Paper Printing”(代理人卷号:20100007-US-NP); 与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Rina Carlini 等人的美国专利申请序列号 US 13/095221, 名为“Novel Components for a Next-Generation Robust Solid Ink”(代理人卷号:20100008-US-NP); 和与本申请的优先权申请同一天电子提交的 Peter G. Odell 等人的美国专利申请序列号 US13/095043, 名为“Phase Separation Ink”(代理人卷号:20100980-US-NP); 以上所有文献的全部公开内容通过引证方式纳入本文中。

技术领域

[0003] 本发明实施方案涉及相变油墨组合物, 其特征是其在室温下为固体而在高温下熔

化,在此温度下将熔化的油墨施用于基底上。这些固体油墨组合物可用于喷墨印刷。本发明实施方案涉及一种新的包含一种无定形组分、一种晶体材料和任选地一种着色剂的相变油墨组合物,以及其制备方法。

背景技术

[0004] 喷墨印刷方法可使用在室温为固体而在高温下为液体的油墨。这种油墨可称为固体油墨、热熔油墨、相变油墨等等。例如,美国专利 4,490,731(其全部内容通过引证方式纳入本文中)公开了一种用于在记录介质(如纸)上印刷的分配固体油墨的设备。在使用热熔油墨的热喷墨印刷方法中,固体油墨通过印刷设备中的加热器熔化并作为一种液体以与常规热喷墨印刷相似的方式使用(喷射)。一经与印刷记录介质接触,熔化的油墨便快速固化,使得着色剂基本保留在记录介质的表面上而不会通过毛细管作用被带入记录介质(例如纸)中,从而使其印张的墨色密度(print density)比通常用液体油墨得到的更高。因此在喷墨印刷中相变油墨的优点是消除了油墨在处理过程中的潜在溢出、具有很宽范围的印张的墨色密度和印刷质量、最低限度的纸折皱或变形、以及可在非印刷的不定周期能够避免喷嘴堵塞的危险、甚至避免封盖喷嘴的危险。

[0005] 通常,相变油墨(有时称为“热熔油墨”)在环境温度下处于固相,但在喷墨印刷装置的高操作温度下以液相存在。在喷射温度下,液体油墨的液滴从印刷装置喷出,当油墨液滴——直接或者通过中间的加热转印带或鼓——接触到记录介质的表面时,它们快速固化形成一种固化油墨液滴的预定图案。

[0006] 用于彩色印刷的相变油墨通常包含一种与一种相变油墨相容性着色剂结合的相变油墨载体组合物。在一个具体实施方案中,通过油墨载体组合物与相容性减色法三原色着色剂(subtractive primary colorant)结合可形成一系列彩色相变油墨。该减色法三原色彩色相变油墨可包含四种组分染料或颜料,即,青色、品红色、黄色和黑色,但油墨不限于这四种颜色。这些减色法三原色彩色油墨可通过使用单一染料或颜料或者染料和颜料的混合物形成。例如,品红色可通过使用溶剂红染料的混合物得到或者一种复合黑色可通过混合几种染料得到。美国专利 4,889,560、美国专利 4,889,761 和美国专利 5,372,852(各文献的全部公开内容通过引证方式纳入本文中)教导了所用减色法三原色着色剂可包含来自比色指数(C.I.)溶剂染料、分散染料、改性酸和直接染料以及碱性染料种类的染料。着色剂也可包括颜料,如例如美国专利 5,221,335 所公开的,其全部公开内容通过引证方式纳入本文中。美国专利 5,621,022(其全部公开内容通过引证方式纳入本文中)公开了一种具体种类的聚合物染料用于相变油墨组合物中的用途。

[0007] 因为相变油墨在运输、长期储存等过程中于室温下仍处于固相,所以相变油墨对于喷墨打印机是理想的。另外,极大地消除了与由于液体喷墨油墨的油墨蒸发而导致的喷嘴堵塞有关的问题,从而改进了喷墨印刷的可靠性。此外,在相变喷墨打印机中,油墨液滴直接施用至最终的记录介质(例如,纸、透明材料等)上,液滴一与记录介质接触就立即固化,使得防止了油墨沿着印刷介质迁移并且改进了墨点质量。

[0008] 虽然上述常规固体油墨技术能够成功地产生逼真的图像并提供喷射应用的经济性和在多孔纸上的基底宽容度,但是这种技术不能满足涂布的基底。因此,虽然已知的组合物和方法适合于它们的预定目的,但是仍然存在对于在涂布纸基底上成像或印刷的其他方

法的需求。因此,需要发现用于固体油墨组合物的可选的组合物和未来印刷技术以向顾客提供在所有基底上均优良的图像质量。

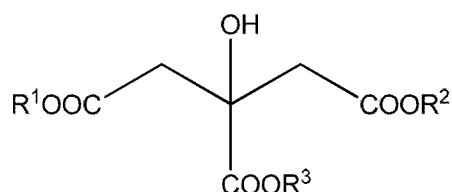
[0009] 上述每篇美国专利和专利公开文本均通过引证方式纳入本文。此外,本发明实施方案的公开内容可选择上述每篇美国专利和专利公开文本的合适的组分和方法方面。

发明内容

[0010] 根据本文中举例说明的实施方案,本发明提供了一种新的固体油墨组合物,其包含由柠檬酸合成的无定形材料,适于喷墨印刷(包括在涂布纸基底上印刷)。

[0011] 特别地,本发明实施方案提供了一种相变油墨,其包含:一种无定形组分;和一种相变油墨载体,其中该无定形组分是一种具有下式的柠檬酸的酯:

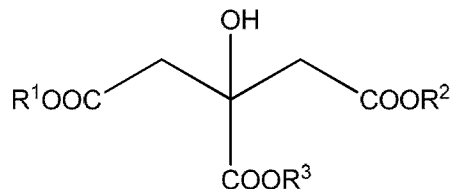
[0012]



[0013] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地,或者是说它们可相同或不同地,选自烷基,其中烷基部分可为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有约 1 至约 40 个碳原子,或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物。

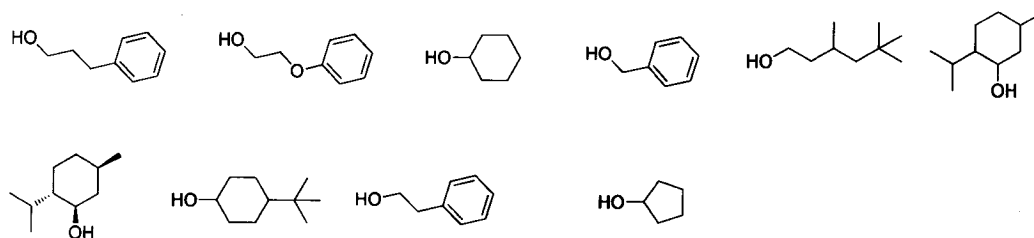
[0014] 在其他实施方案中,本发明提供了一种相变油墨,其包含:一种无定形组分;和一种晶体相变油墨载体,其中该无定形组分是一种具有下式的柠檬酸的酯:

[0015]



[0016] 其中 $\text{R}^1\text{-OH}$ 、 $\text{R}^2\text{-OH}$ 和 $\text{R}^3\text{-OH}$ 各自彼此独立地,或者是说它们可相同或不同地,选自

[0017]



[0018] 及其混合物。

[0019] 在另外的实施方案中,本发明提供了一种相变油墨,其包含:一种无定形组分;和一种相变油墨载体,其中该无定形组分通过在一溶剂存在或不存在下将柠檬酸与至少一种醇反应得到。

附图说明

[0020] 为更好地理解本发明实施方案,可参考附图。

[0021] 图 1 是本发明实施方案的具有无定形特性的柠檬酸三 DL-薄荷酯 (TMC) 的差示扫描量热法 (DSC) 数据 (DSC 数据在一个 Q1000 差示扫描量热仪 (TA Instruments) 上以 10°C / 分钟的速率从 -50 至 150 至 -50°C 得到) ;

[0022] 图 2 是举例说明本发明实施方案的柠檬酸的 DL-薄荷醇、L-薄荷醇和叔丁基环己醇的三酯的流变学数据的图 ; 并且

[0023] 图 3 是举例说明本发明实施方案的油墨样品的流变学数据的图。(所有流变学测量均在一个使用一个 25mm 平行板的 RFS3 流变仪 (TA Instruments) 上以 1Hz 频率进行 ; 所用方法为从高温到低温的温度、在各温度之间以 5°C 的温度降低、120 秒的保温 (平衡) 时间并且以 1Hz 的恒定频率进行扫描。

具体实施方式

[0024] 在下述描述中, 应理解在不脱离本文所公开的本发明实施方案的范围的情况下可使用其他实施方案并且可作出结构性和操作性改变。

[0025] 固体油墨技术拓宽了印刷生产能力和横跨许多市场的客户基础, 并且通过有效整合印刷头技术、印刷方法和油墨材料而促进印刷应用的多样性。固体油墨的特征是在室温下为固体而在高温下熔化, 在此温度下将熔化油墨施用至基底。如上文所述, 虽然现有的油墨选择成功用于多孔纸基底, 但这些选择对于涂布纸基底而言不总是令人满意。

[0026] 已发现在固体油墨制剂中使用晶体和无定形组分的混合物可提供牢固 (robust) 的油墨, 和特别是, 在未涂布和涂布纸上展示出牢固图像的固体油墨。对于晶体材料, 小分子当固化时通常倾向于结晶并且低分子量有机固体通常为晶体。虽然晶体材料通常更硬并且更坚实 (resistant), 但是这种材料也更脆, 使得由主要是晶体的油墨组合物制成的印刷稿件对损伤相当敏感。对于无定形材料, 高分子量无定形材料 (如聚合物) 在高温下变成粘性和粘稠的液体, 但是在高温下未显示出足够低的粘度。结果, 聚合物在所需的喷射温度 ($\leq 140^{\circ}\text{C}$) 无法从印刷头喷嘴喷出。因此, 在本发明实施方案中, 为得到更好的油墨性能, 使用小分子形成无定形固体, 但这些材料需要克服天然的结晶倾向。

[0027] 本发明实施方案提供了一种新型喷墨固体油墨组合物, 其包含一种 (1) 晶体和 (2) 无定形组分的混合物, 通常分别以约 60 : 40 至约 95 : 5 的重量比。在更具体的实施方案中, 晶体与无定形组分的重量比为约 65 : 35 至约 95 : 5, 或者为约 70 : 30 至约 90 : 10。在其他实施方案中, 晶体与无定形组分分别以约 1.5 至约 20 或约 2.0 至约 10 的重量比混合。

[0028] 本发明实施方案提供了适用于固体油墨的无定形材料。无定形材料通过柠檬酸的酯化反应合成。这些材料显示出无结晶、在喷射温度 ($\leq 140^{\circ}\text{C}$, 或约 100 至约 140°C , 或约 105 至约 140°C) 附近具有较低的粘度 ($\leq 10^2$ 厘泊 (cps), 或约 1 至约 100cps, 或约 5 至 95cps) 但是在室温下具有很高的粘度 ($> 10^6$ cps)。在一些优选的实施方案中, 无定形组分在约 140°C 的温度下的粘度为约 1 至约 100cps。在一些优选的实施方案中, 无定形组分在室温下的粘度大于约 10^6 cps。在实施方案中, 该无定形材料与一种晶体材料配制形成一种固体油墨组合物。该油墨组合物显示出良好的流变学特性 (profile)。由该固体油墨组合物在涂布纸上通过 K-proof 制成的图像样品显示出优良的牢固性。

[0029] K-proofer 是打印商店中的一种常用的测试设备。在此情况中, 该 proofer 被改

进为加热印刷板以熔化该固体油墨。所用 K-proofer 具有三个矩形凹版图案,每个大约为 9.4x4.7cm。第一个矩形的单元密度 (cell density) 标称是 100%,第二个 80%,而第三个 60%。在实际中此 K-proof 板得到约 5 微米厚度 (或高度) 的薄膜 (或像素)。将测试油墨摊铺于加热的凹版板上并且通过将刮墨刀经过板的表面、紧接着一个固定有一张测试纸的橡胶辊经过板的表面而制得测试印刷品。随着纸辊的经过,油墨从凹版单元转印到纸上。此外,使用柠檬酸作为一种酯基料具有额外的优点:成本低,并且来自潜在生物衍生 (“绿色”) 来源。

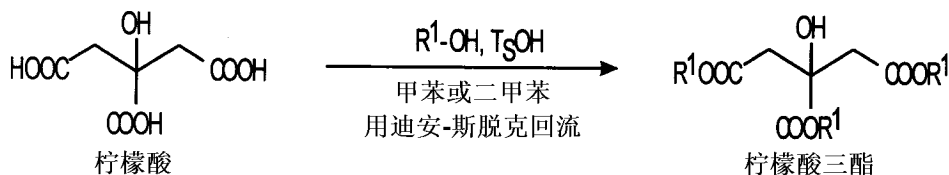
[0030] 在实施方案中,固体油墨组合物通过使用由柠檬酸和至少一种醇在酯化反应中合成的新的无定形材料得到。固体油墨组合物包含与一种晶体材料和一种着色剂结合的无定形材料。本发明实施方案包含平衡量的无定形和晶体材料以实现由液体至固体的快速相变并且便于得到坚固且牢固的印刷图像,同时保持所需水平的粘度。用这种油墨制得的印刷品证明优于市售可得的油墨,例如具有更好的抗划伤的牢固性。因此,已发现本发明的柠檬酸的酯——提供用于固体油墨的无定形组分——可产生具有良好的流变学特性并且满足喷墨印刷的多种要求的牢固油墨。

[0031] 在具体实施方案中,油墨组合物还包含一种着色剂,其可为一种颜料或染料,在油墨组合物中以至少约 0.1 重量%至约 50 重量%、或至少约 0.2 重量%至约 20 重量%、或约 0.5 重量%至约 10 重量%的量存在,基于油墨组合物的总重量计。在实施方案中,晶体材料以约 60 重量%至约 95 重量%、或约 65 重量%至约 95 重量%、或约 70 重量%至约 90 重量%的量存在,基于油墨组合物的总重量计。在实施方案中,无定形材料以约 5 重量%至约 40 重量%、或约 5 重量%至约 35 重量%、或约 10 重量%至约 30 重量%的量存在,基于油墨组合物的总重量计。

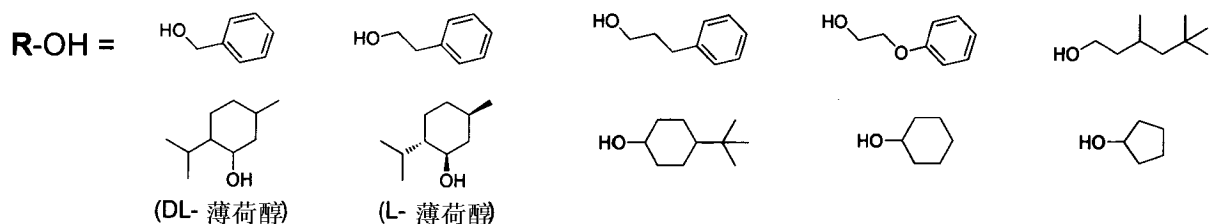
[0032] 在实施方案中,所得固体油墨在约 100 至约 140℃的喷射范围内的粘度为约 5 至约 15cps,或约 7 至约 14cps,或约 8 至约 13cps。在实施方案中,固体油墨在室温下的粘度为约 $> 10^6$ cps。在实施方案中,固体油墨的 T_{melt} 为约 65 至约 150℃、或约 65 至约 135℃、约 70 至约 130℃,并且 T_{cryst} 为约 40 至约 140℃、或约 45 至约 130℃、约 50 至约 125℃,通过 DSC 以 10℃ / 分钟的速率测得。

[0033] 本发明实施方案的油墨组合物包含一种柠檬酸三酯化合物的无定形组分。柠檬酸与多种醇反应得到如以下合成路线中所示的三酯,该合成路线示例说明了本发明实施方案的柠檬酸三酯化合物的制备。

[0034]



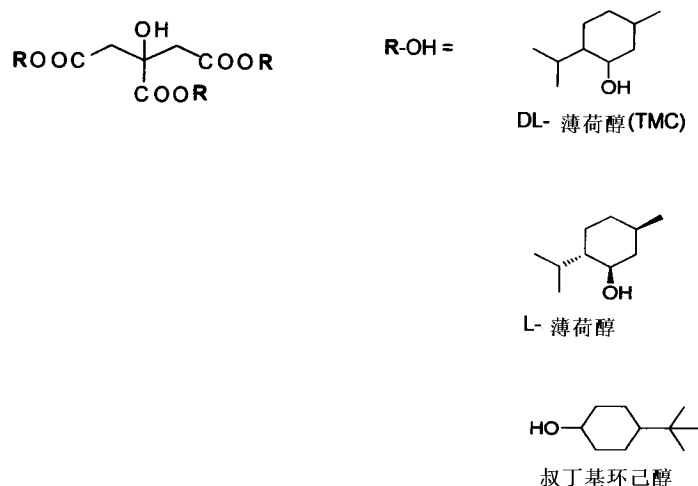
[0035]



[0036] 该酯化反应由一步反应进行。在进行反应的十种不同的醇中,DL-薄荷醇被确定是形成稳定的无定形三酯的最好的材料。L-薄荷醇和叔丁基环己醇的三酯也以无定形的形式固化,但也部分地以结晶的形式固化。苯乙醇和环己醇的三酯在冰箱中结晶。其他合成的三酯在室温下是粘性液体。可用于本发明实施方案的合适的醇可选自烷基醇,其中该醇的烷基部分可为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有约 1 至约 40 个碳原子,或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物。在实施方案中,三或更多摩尔当量的醇可用于反应中以制备柠檬酸的三酯。如果使用二摩尔当量的醇,结果主要是二酯;并且如果使用一摩尔当量的醇,结果主要是单酯。

[0037] 在图 1 中,TMC 的差示扫描量热法 (DSC) 数据显示出玻璃化转变但没有结晶峰,这表明该材料为无定形固体。玻璃化转变温度 (T_g) 为 11°C。图 2 举例说明了柠檬酸的 DL-薄荷醇、L-薄荷醇和叔丁基环己醇的三酯(如下所示)的流变学数据

[0038]



[0039] 这些材料在喷射温度附近具有较低的粘度 ($\leq 10^2$ cps, 或约 1 至约 100 cps, 或约 5 至 95 cps), 但在室温下具有很高的粘度 ($> 10^6$ cps)。在喷射范围 ($\leq 140^\circ\text{C}$, 或约 100 至约 140°C , 或约 105 至约 140°C) 的低粘度提供了高的制剂宽容度。在室温下的高粘度使其具有牢固性。这些特征使得这种材料成为用于本发明实施方案的固体油墨的无定形组分的良好选择。

[0040] 实施方案的油墨可另外包括常规添加剂以利用与这些常规添加剂有关的已知功能。这些添加剂包括,例如至少一种抗氧化剂、消泡剂、增滑剂和流平剂、澄清剂、粘度调节剂、胶粘剂、增塑剂等等。

[0041] 油墨可任选地含有抗氧化剂以保护图像不被氧化并且也可保护油墨组分当在油墨储存器中以加热熔体存在时不发生氧化。合适的抗氧化剂的实例包括 N, N' - 六亚甲基双 (3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺) (IRGANOX 1098, 可购自 BASF)、2,2-双 (4-(2-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰氧基)) 乙氧基苯基) 丙烷 (TOPANOL-205, 可购自 Vertellus)、三 (4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基) 异氰脲酸酯 (Aldrich)、2,2' - 亚乙基双 (4,6-二叔丁基苯基) 氟亚膦酸酯 (ETHANOX-398, 可购自 Albermarle Corporation)、四 (2,4-二叔丁基苯基)-4,4' - 联苯基二亚膦酸酯 (Aldrich)、季戊四醇四硬脂酸酯 (TCI America)、三丁基次磷酸铵 (Aldrich)、2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚 (Aldrich)、2,4-二叔丁基-6-(4-甲氧基苄基) 苯酚 (Aldrich)、4-溴-2,6-二甲基苯酚

(Aldrich)、4-溴-3,5-二甲基苯酚 (Aldrich)、4-溴-2-硝基苯酚 (Aldrich)、4-(二乙基氨基甲基)-2,5-二甲基苯酚 (Aldrich)、3-二甲基氨基苯酚 (Aldrich)、2-氨基-4-叔戊基苯酚 (Aldrich)、2,6-双(羟基甲基)-对甲酚 (Aldrich)、2,2'-亚甲基二苯酚 (Aldrich)、5-(二乙基氨基)-2-亚硝基苯酚 (Aldrich)、2,6-二氯-4-氟苯酚 (Aldrich)、2,6-二溴氟苯酚 (Aldrich)、 α -三氟-邻甲酚-1 (Aldrich)、2-溴-4-氟苯酚 (Aldrich)、4-氟苯酚 (Aldrich)、4-氯苯基-2-氯-1,1,2-三氟乙基砒 (Aldrich)、3,4-二氟苯基乙酸 (Aldrich)、3-氟苯基乙酸 (Aldrich)、3,5-二氟苯基乙酸 (Aldrich)、2-氟苯基乙酸 (Aldrich)、2,5-双(三氟甲基)苯甲酸 (Aldrich)、2-(4-(4-(三氟甲基)苯氧基)苯氧基)丙酸乙酯 (Aldrich)、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯基二亚膦酸酯 (Aldrich)、4-叔戊基苯酚 (Aldrich)、3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯乙醇 (Aldrich)、NAUGARD 76、NAUGARD 445、NAUGARD 512 以及 NAUGARD 524 (由 Chemtura Corporation 制造) 等等,及其混合物。抗氧化剂,当存在时,可在油墨中以任何所需的或有效的量存在,如约 0.25 重量%至约 10 重量%的油墨或约 1 重量%至约 5 重量%的油墨。

[0042] 在实施方案中,此处所述的相变油墨组合物还包含一种着色剂。任何所需的或有效的着色剂可用于相变油墨组合物中,包括染料、颜料、其混合物等等,只要该着色剂可溶解或分散于油墨载体中。可选择任意染料或颜料,条件是它能够分散或溶解于油墨载体中并且与其他油墨组分相容。相变载体组合物可与以下常规相变油墨着色剂材料结合使用,所述常规相变油墨着色剂材料如比色指数 (C. I.) 溶剂染料、分散染料、改性酸和直接染料、碱性染料、硫化染料、还原染料等等。合适的染料的实例包括 Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Pylam Products); 直接亮桃红 B (Oriental Giant Dyes); 直接红 3BL (Classic Dyestuffs); 色派诺 (Supranol) 亮红 3BW (Bayer AG); 柠檬黄 6G (United Chemie); 耐晒黄 3G (Shaanxi); Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical); Bemachrome Yellow GD Sub (Classic Dyestuffs); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Cibanone Yellow 2G (Classic Dyestuffs); Orasol Black RLI (BASF); Orasol Black CN (Pylam Products); Savinyl Black RLSN (Clariant); 吡唑黑 BG (Clariant); Morfast Black 101 (Rohm & Haas); 重氮盐黑 RN (ICI); 热塑塑料蓝 670 (BASF); Orasol Blue GN (Pylam Products); Savinyl Blue GLS (Clariant); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam Products); Sevron 蓝 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation); Neozapon Black X51 (BASF); 经典溶剂黑 7 (Classic Dyestuffs); 苏丹蓝 670 (C. I. 61554) (BASF); 苏丹黄 146 (C. I. 12700) (BASF); 苏丹红 462 (C. I. 26050) (BASF); C. I. 分散黄 238; Neptune Red Base NB543 (BASF, C. I. 溶剂红 49); Neopen Blue FF-4012 (BASF); Lampronol Black BR (C. I. 溶剂黑 35) (ICI); Morton Morplas Magenta 36 (C. I. 溶剂红 172); 金属酞菁着色剂 (如美国专利 6,221,137 中公开的那些,其全部内容通过引证方式纳入本文) 等。也可使用聚合物染料 (如例如美国专利 5,621,022 和美国专利 5,231,135 中公开的那些,其每篇全部公开内容通过引证方式纳入本文),并且其可从例如 Milliken & Company 作为 Milliken Ink Yellow 869、Milliken Ink Blue 92、Milliken Ink Red 357、Milliken Ink Yellow 1800、Milliken Ink Black 8915-67、uncut Reactint Orange X-38、uncut Reactint Blue X-17、溶剂黄 162、酸红 52、溶剂蓝 44 和 uncut Reactint Violet X-80 购得。

[0043] 颜料也是用于相变油墨的合适着色剂。合适颜料的实例包括 PALIOGEN Violet 5100(BASF);PALIOGEN Violet 5890(BASF);HELIOGEN Green L8730(BASF);立索猩红 D3700(BASF);SUNFAST Blue 15:4(Sun Chemical);Hostaperm Blue B2G-D(Clariant);Hostaperm Blue B4G(Clariant);永久红 P-F7RK;Hostaperm Violet BL(Clariant);立索猩红 4440(BASF);Bon Red C(Dominion Color Company);ORACET Pink RF(BASF);PALIOGEN Red 3871K(BASF);SUNFAST Blue 15:3(Sun Chemical);PALIOGEN Red 3340(BASF);SUNFAST 咔唑紫 23(Sun Chemical);立索坚牢猩红 L4300(BASF);SUNBRITE Yellow 17(Sun Chemical);HELIOGEN Blue L6900、L7020(BASF);SUNBRITE Yellow 74(Sun Chemical);SPECTRA PAC C Orange 16(Sun Chemical);HELIOGEN Blue K6902、K6910(BASF);SUNFAST Magenta 122(Sun Chemical);HELIOGEN Blue D6840、D7080(BASF);苏丹蓝 OS(BASF);NEOPEN Blue FF4012(BASF);PV Fast Blue B2G01(Clariant);IRGALITE Blue GLO(BASF);PALIOGEN Blue 6470(BASF);苏丹橙 G(Aldrich)、苏丹橙 220(BASF);PALIOGEN Orange 3040(BASF);PALIOGEN Yellow 152、1560(BASF);立索坚牢黄 0991K(BASF);PALIOTOL Yellow 1840(BASF);NOVOPERM Yellow FGL(Clariant);Ink Jet Yellow 4G VP2532(Clariant);色定黄 HG(Clariant);Lumogen Yellow D0790(BASF);Suco-Yellow L1250(BASF);Suco-Yellow D1355(BASF);Suco Fast Yellow D1355、D1351(BASF);HOSTAPERM Pink E 02(Clariant);汉撒亮黄 5GX03(Clariant);永固黄 GRL 02(Clariant);永固宝石红 L6B 05(Clariant);法哪桃红 D4830(BASF);CINQUASIA Magenta(DU PONT);PALIOGEN Black L0084(BASF);颜料黑 K801(BASF);和炭黑如 REGAL 330TM(Cabot)、Nipex 150(Evonik)炭黑 5250 和炭黑 5750(Columbia Chemical) 等等,及其混合物。

[0044] 油墨基料中的颜料分散体可通过增效剂和分散剂稳定。通常,合适的颜料可为有机材料或无机材料。磁性材料基颜料也是合适的,例如用于制备牢固的磁性油墨文字识读(MICR)油墨。磁性颜料包括磁性纳米颗粒,例如铁磁性纳米颗粒。

[0045] 同样合适的还有公开于美国专利 6,472,523、美国专利 6,726,755、美国专利 6,476,219、美国专利 6,576,747、美国专利 6,713,614、美国专利 6,663,703、美国专利 6,755,902、美国专利 6,590,082、美国专利 6,696,552、美国专利 6,576,748、美国专利 6,646,111、美国专利 6,673,139、美国专利 6,958,406、美国专利 6,821,327、美国专利 7,053,227、美国专利 7,381,831 和美国专利 7,427,323 中的着色剂,各篇专利的全部公开内容通过引证方式纳入本文中。

[0046] 在实施方案中,使用了溶剂染料。适合于本文用途的溶剂染料的实例可包括醇溶性染料,因为它们与本文所公开的油墨载体相容。合适的醇溶性染料的实例包括 Neozapon Red 492(BASF);Orasol Red G(Pylam Products);直接亮桃红 B(Global Colors);Aizen Spilon Red C-BH(Hodogaya Chemical);Kayanol Red 3BL(Nippon Kayaku);醇溶坚牢黄 3G;Aizen Spilon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical);Cartasol Brilliant Yellow 4GF(Clariant);Pergasol Yellow 5RA EX(Classic Dyestuffs);Orasol Black RLI(BASF);Orasol Blue GN(Pylam Products);Savinyl Black RLS(Clariant);Morfast Black 101(Rohm and Haas);热塑塑料蓝 670(BASF);Savinyl Blue GLS(Sandoz);Luxol Fast Blue MBSN(Pylam);Sevron 蓝 5GMF(Classic Dyestuffs);Basacid Blue 750(BASF);

Keyplast Blue(Keystone Aniline Corporation);Neozapon Black X51(C. I. 溶剂黑, C. I. 12195)(BASF);苏丹蓝 670(C. I. 61554)(BASF);苏丹黄 146(C. I. 12700)(BASF);苏丹红 462(C. I. 260501)(BASF),其混合物等等。

[0047] 该着色剂在相变油墨中可以任何所需的或有效的量存在以得到所需的颜色或色相,例如至少约 0.1 重量%的油墨至约 50 重量%的油墨,至少约 0.2 重量%的油墨至约 20 重量%的油墨,和至少约 0.5 重量%的油墨至约 10 重量%的油墨。

[0048] 在实施方案中,用于相变油墨的油墨载体可具有的熔点为约 65℃至约 150℃,例如约 70℃至约 140℃、约 75℃至约 135℃、约 80℃至约 130℃、或约 85℃至约 125℃,由例如差示扫描量热法以 10℃/分钟的速率测得。此外,这些油墨在约 140℃的温度的喷射粘度为约 1cps 至约 13cps,如约 2cps 至约 13cps,或约 4cps 至约 12cps。

[0049] 在优选的实施方案中,本发明相变油墨中所述无定形组分以约 5 重量%至约 40 重量%的量存在,基于相变油墨的总重量计。

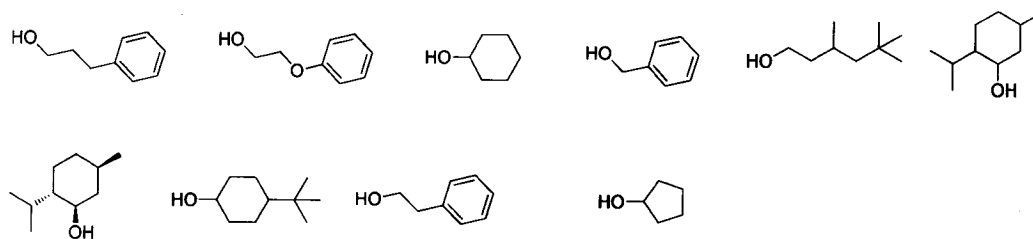
[0050] 在优选的实施方案中,本发明相变油墨中所述晶体/无定形的比例为约 60/40 至约 95/5。

[0051] 在优选的实施方案中,本发明相变油墨中所述相变油墨载体以约 60 重量%至约 95 重量%的量存在,基于相变油墨的总重量计。

[0052] 在优选的实施方案中,本发明的相变油墨还包含一种选自颜料、染料或其混合物的着色剂。

[0053] 本发明还提供一种相变油墨,其包含:一种无定形组分;和一种相变油墨载体,其中该无定形组分通过在溶剂存在或不存在下将柠檬酸与至少一种醇反应得到。在一种优选实施方案中,所述溶剂选自戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、苯、甲苯、二甲苯、三甲苯,及其混合物。在另一种优选实施方案中,所述醇选自

[0054]



[0055] 及其混合物。

[0056] 该油墨组合物可通过任何所需的或合适的方法制备。例如,油墨载体的各组分可混合在一起,接着将该混合物加热至至少其熔点,例如约 60℃至约 150℃、80℃至约 145℃和 85℃至约 140℃。着色剂可在油墨成分加热之前或之后加入。当颜料为所选的着色剂时,可将熔融混合物在一个超微磨碎机或球磨设备或其他高能混合设备中进行研磨以实现颜料在油墨载体中的分散。然后将加热的混合物搅拌约 5 秒至约 30 分钟或更长,以得到一种基本均匀、均一的熔体,随后将该油墨冷却至环境温度(通常为约 20℃至约 25℃)。该油墨在环境温度下为固体。在一个具体实施方案中,在形成过程中,将油墨以其熔融状态倒入模具中,然后使其冷却并固化以形成油墨棒(ink stick)。合适的油墨制备技术公开于美国专利 7,186,762,其全部公开内容通过引证方式纳入本文。

[0057] 该油墨可用于直接印刷喷墨方法的设备中以及间接（胶印）印刷喷墨应用中。本文公开的另一个实施方案涉及这样一种方法，其包含：将一种本文公开的油墨装入一个喷墨印刷设备中，熔化该油墨并且使熔化油墨的液滴以一种成像的图案喷射到记录基底上。一种直接印刷方法也公开于，例如美国专利 5, 195, 430 中，其全部公开内容通过引证方式纳入本文中。本文公开的另一个实施方案涉及这样一种方法，其包含：将一种本文公开的油墨装入一个喷墨印刷设备中，熔化该油墨并且使熔化油墨的液滴以一种成像的图案喷射到一个中间转印部件，以及将以成像的图案的油墨从中间转印部件转印到最终的记录基底上。在一个具体实施方案中，将中间转印部件加热到高于最终记录纸张且低于印刷设备中的熔化油墨的温度。在另一个具体实施方案中，将中间转印部件和最终记录纸张均加热；在此实施方案中，将中间转印部件和最终记录纸张均加热到低于印刷设备中的熔化油墨的温度；在此实施方案中，中间转印部件和最终记录纸张的相对温度可为（1）将中间转印部件加热到高于最终记录基底且低于印刷设备中的熔化油墨的温度；（2）将最终记录基底加热到高于中间转印部件且低于印刷设备中的熔化油墨的温度；或（3）将中间转印部件和最终记录纸张加热到大致相等的温度。一种胶印或间接印刷方法也公开于，例如美国专利 5, 389, 958 中，其全部公开内容通过引证方式纳入本文中。在一个具体实施方案中，印刷设备使用了这样一种压电印刷方法，其中通过压电振动元件的振荡使得油墨液滴以成像的图案喷射。本文公开的油墨也可用于其他热熔印刷方法中，如热熔声动喷墨印刷、热熔热喷墨印刷、热熔连续流或偏转喷墨印刷等等。本文公开的相变油墨也可用于除热熔喷墨印刷方法以外的印刷方法中。

[0058] 可使用任何合适的基底或记录纸张，包括普通纸，如 XEROX 4200 纸、XEROX 图像系列纸、Courtland 4024DP 纸、划线的笔记本纸、证券纸；二氧化硅涂布纸如 Sharp Company 二氧化硅涂布纸、JuJo 纸、HAMMERMILL LASERPRINT 纸等等；光面涂布纸如 XEROX Digital Color Elite Gloss、Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS；特种纸如 Xerox DURAPAPER 等；透明材料、织物、纺织品、塑料、聚合物膜、无机记录介质如金属和木材等；透明材料、织物、纺织品、塑料、聚合物膜、无机基底如金属和木材等等。

[0059] 本文所述油墨在以下实施例中进一步阐述。所有份和百分比均以重量计，除非另有指明。

[0060] 应理解的是上文公开的多种和其他特征和功能、或其替代方案，可有利地结合为许多其他不同的体系或应用。而且，本领域技术人员随后可做出多种目前无法预知或无法预期的替代、修改、变化和改进方案，并且其也意欲为所附权利要求所涵盖。

[0061] 虽然以上描述涉及具体实施方案，但应理解的是可做出许多修改方案而不脱离其主旨。所附权利要求意在涵盖将落入本发明实施方案的真实范围和主旨内的这些修改方案。

[0062] 因此，目前所公开的实施方案的所有方面均被认为是示例性的而非限制性的，实施方案的范围由所附权利要求指明而不是前述描述指明。落入权利要求的等同的含义和范围内的所有变化都意欲包括于其中。

[0063] 实施例

[0064] 实施例阐述于下文中并且示例说明了可用于实施本发明实施方案的不同组合物和条件。所有比例均以重量比计，除非另有指明。但是，明显的是本发明实施方案可用许多

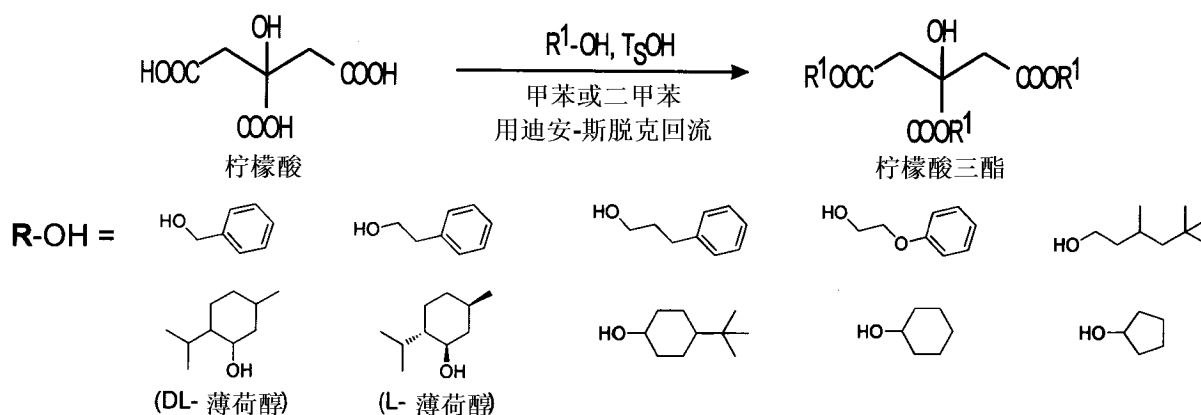
种类的组合物实施并且根据上文公开内容以及下文所指出的公开内容而可具有许多不同的用途。

[0065] 实施例 1

[0066] 材料的合成

[0067] 在例如柠檬酸三 DL-薄荷酯 (TMC) 的典型合成中, 将柠檬酸 (20.0g, 104mmol)、DL-薄荷醇 (48.8g, 312mmol) 和二甲苯 (250ml) 加入一个装有迪安-斯脱克分水器 (Dean-Stark trap) 的 500ml 烧瓶中, 得到悬浮液。加入对甲苯磺酸一水合物 (0.396g, 2.08mmol) 并且将混合物回流 21 小时, 通过共沸移除水。将反应混合物冷却至室温并用 10wt% KOH 水溶液 (1x) 和盐水 (2x) 洗涤, 然后用 MgSO_4 干燥。在过滤和移除溶剂之后, 将残留物在 120°C 搅拌下于真空下干燥, 得到 49.3g (产率: 78%) 无定形固体。将该样品通过 ^1H NMR 波谱和酸值分析 (16.34mg KOH/g) 表征。合成路线示例如下:

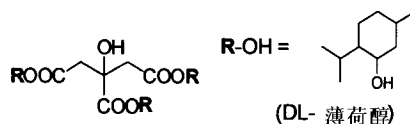
[0068]



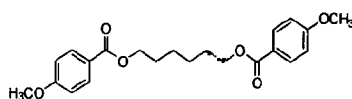
[0069] 固体油墨的制备

[0070] 选择 1,6-己二醇-双(4-甲氧基苯甲酸)酯 (CM) 作为相变材料 (mp = 91°C)。晶体材料的合成如美国专利 6,682,587 中所述, 其全部内容通过引证方式纳入本文。

[0071]



无定形材料



晶体材料(CM)

[0072] TMC 和晶体材料以熔融状态在 120°C 搅拌, 然后冷却以得到油墨样品。油墨样品的晶体 / 无定形比例为 70/30、50/50 和 30/70 重量百分比。两种材料以那些混合比例均良好混溶。图 3 示出了表 1 中所确定油墨样品的流变学数据。

[0073] 表 1

[0074]

样品	无定形 (wt%)	晶体 (wt%)
1	0	100
2	30	70
3	50	50
4	70	30
5	100	0

[0075] 所有的油墨在 60 至 90℃ 之间的温度范围内展示出相变至 $> 10^6$ cps, 并且相变温度可通过改变晶体 / 无定形比例来调节。在 140℃ 左右的粘度低于 12 cps。

[0076] 印刷性能

[0077] 向 70/30 (CM/TMC 无定形) 的油墨样品中另外加入 3wt% 的在油墨中展示出良好溶解性的青色染料 (Ciba Orasol Blue GN) (油墨配方: 无定形 / 晶体 / 染料 = 29.1/67.9/3 (wt%))。使用一个 K Printing Proofer (由 RK Print Coat Instrument Ltd., Litlington, Royston, Heris, SG8 00Z, U.K. 制造) 将该油墨印刷到 Xerox Digital Color Elite Gloss (DCEG), 120gsm 上。当一个带有与竖直方向成约 15° 角的弯曲尖端的刮擦 / 圆凿手指状物 (施加 528g 的重量) 以大约 13mm/s 的速率划过图像时, 未见到油墨从图像上移除。刮擦 / 圆凿尖端类似于具有大约 12mm 的曲率半径的车床圆头切削钻头。

[0078] 总结

[0079] 总的来说, 本发明实施方案提供了为喷墨印刷开发的固体油墨制剂, 其含有至少一种晶体材料和至少一种无定形材料。该油墨还可包括一种着色剂, 如一种颜料或染料。该新的无定形材料由柠檬酸和至少一种醇 (如薄荷醇) 通过酯化反应合成。所得无定形材料具有提供牢固油墨的所需的物理特性。

[0080] 权利要求包括本文中所公开的教导和实施方案的变化方案、替代方案、修改方案、改进方案、等同方案和基本等同方案, 包括那些目前无法预见或无法预期的方案, 以及例如可由申请人 / 专利权人以及其它人所提出的方案。除非在权利要求中具体叙述, 权利要求的步骤或组分的任何具体顺序、数目、位置、尺寸、形状、角度、颜色或材料都不应从说明书或任何其他权利要求中暗示或引出。

[0081] 本文所涉及的所有专利和申请的全部内容在此均具体地通过引证方式纳入本说明书中。

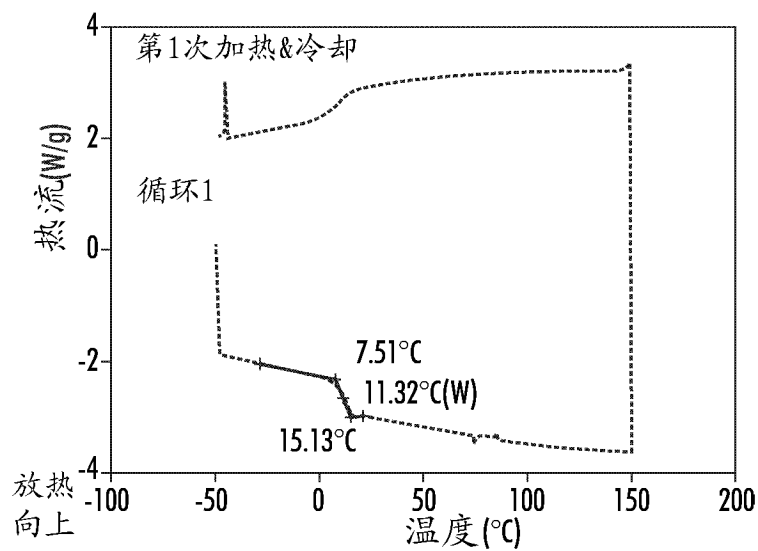


图 1

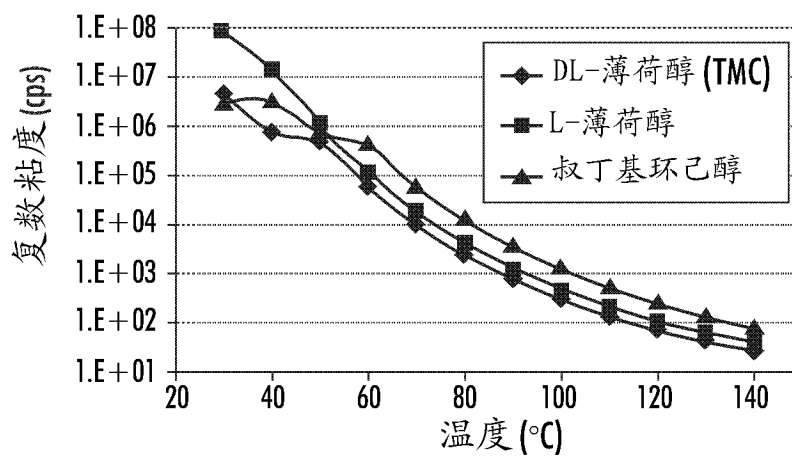


图 2

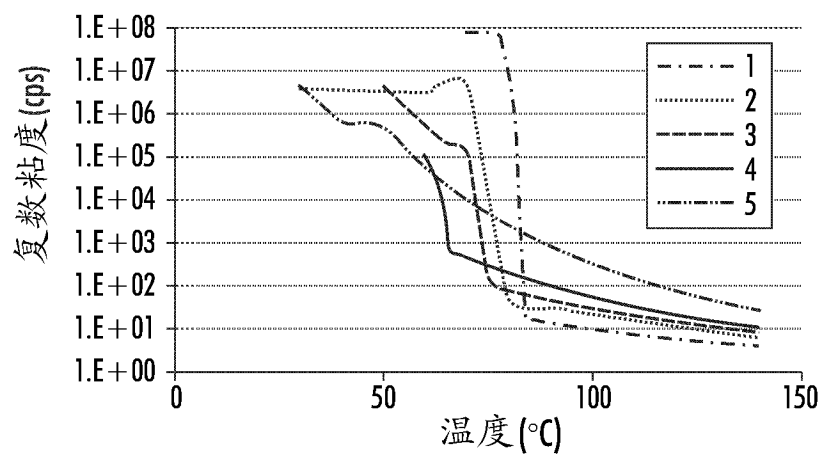


图 3