



(10) **DE 10 2014 200 373 A1** 2014.07.17

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 200 373.3**

(22) Anmeldetag: **10.01.2014**

(43) Offenlegungstag: **17.07.2014**

(51) Int Cl.: **C09D 11/38 (2014.01)**

(30) Unionspriorität:

13/741,335 **14.01.2013** **US**

(71) Anmelder:

Xerox Corporation, Norwalk, Conn., US

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80802, München, DE**

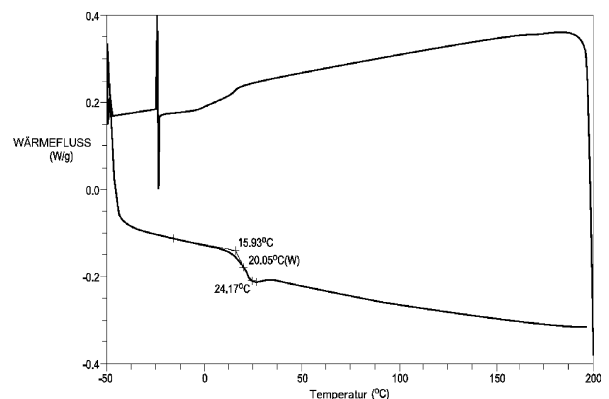
(72) Erfinder:

**MORIMITSU, Kentaro, Mississauga, On, CA;
GOREDEMA, Adela, Mississauga, ON, CA;
CHOPRA, Naveen, Oakville, Ontario, CA;
BELELIE, Jennifer L., Oakville, Ontario, CA;
MAYO, James D., Mississauga, Ontario, CA;
IFTIME, Gabriel, Mississauga, Ontario, CA**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **PHASENWECHSELTINTEN MIT KRISTALLIN-AMORPHEN GEMISCHEN**

(57) Zusammenfassung: Eine Phasenwechselltinte, geeignet für Tintenstrahldruck, einschließlich Drucks auf beschichtete Papiersubstrate. In Ausführungsformen umfasst die Phasenwechselltinte eine amorphe Verbindung und eine kristalline Verbindung, welche von biologisch erneuerbaren Materialien abgeleitet ist. Die Zusammensetzung sorgt für eine robuste Tintenzusammensetzung mit schneller Kristallisation.



Beschreibung

[0001] Die vorliegenden Ausführungsformen betreffen Phasenwechsellintenzusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie bei Raumtemperatur fest und bei einer erhöhten Temperatur, bei welcher die geschmolzene Tinte auf ein Substrat aufgetragen wird, schmelzflüssig sind. Diese Phasenwechsellintenzusammensetzungen können für Tintenstrahldruck verwendet werden. Die vorliegenden Ausführungsformen betreffen eine neuartige Phasenwechsellintenzusammensetzung, die eine amorphe Verbindung, eine kristalline Verbindung und optional ein Farbmittel umfasst, und Verfahren zur Herstellung derselben. Die hierin beschriebenen spezifischen Formulierungen umfassen eine Kombination einer amorphen Verbindung und einer kristallinen Verbindung, welche schnell kristallisierende Tintenzusammensetzungen bereitstellen, die hochwertige Bilder erzeugen, wenn auf beschichtete Papiersubstrate gedruckt. Tintenstrahldruckprozesse können Tinten einsetzen, die bei Raumtemperatur fest und bei erhöhten Temperaturen flüssig sind. Im Allgemeinen sind Phasenwechsellinten (manchmal auch als Heißschmelztinten“ oder „Festtinten“ bezeichnet) bei Umgebungstemperatur in der festen Phase, sind aber bei der erhöhten Betriebstemperatur einer Tintenstrahldruckvorrichtung in der flüssigen Phase vorhanden. Bei der Ausstoßtemperatur werden Tröpfchen von flüssiger Tinte aus der Druckvorrichtung ausgestoßen und, wenn die Tintentröpfchen entweder direkt oder über ein beheiztes Zwischenübertragungsband oder eine beheizte Zwischenübertragungstrommel mit der Oberfläche des Aufzeichnungsmediums in Kontakt treten, verfestigen sie sich rasch, um ein vorbestimmtes Muster von verfestigten Tintentropfen zu bilden.

[0002] Phasenwechsellinten für Farbdruck umfassen typischerweise eine Phasenwechsellintenträgerzusammensetzung, die mit einem mit der Phasenwechsellinte kompatiblen Farbmittel kombiniert ist. In einer spezifischen Ausführungsform kann eine Reihe von Phasenwechsel-Farbtinten durch Kombinieren von Tintenträgerzusammensetzungen mit kompatiblen subtraktiven Primärfarbstoffen kombiniert sein. Die subtraktive primärfarbige Phasenwechsellinte kann Vier-Komponenten-Farbstoffe oder Pigmente, nämlich Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz, umfassen, obwohl die Tinten nicht auf diese vier Farben beschränkt sind. Diese subtraktiven Primärfarbtinten können durch Verwenden eines einzigen Farbstoffs oder Pigments oder einer Mischung von Farbstoffen oder Pigmenten gebildet werden.

[0003] Phasenwechsellinten sind für Tintenstrahldrucker wünschenswert, da sie bei Raumtemperatur während des Versands, während der Langzeitlagerung und dergleichen in einer festen Phase bleiben. Außerdem werden die Probleme in Verbindung mit Düsenverstopfung infolge von Tintenverdampfung bei flüssigen Tintenstrahlinten weitgehend beseitigt, wodurch die Zuverlässigkeit des Tintenstrahldrucks verbessert wird. Ferner verfestigen sich die Tröpfchen bei Phasenwechsellintenstrahldruckern, bei welchen Tintentröpfchen direkt auf das Endaufzeichnungsmedium (zum Beispiel Papier, Folienmaterial und dergleichen) aufgetragen werden, bei Kontakt mit dem Aufzeichnungsmedium unverzüglich, so dass Migration von Tinte entlang des Druckmediums verhindert und die Punktqualität verbessert wird.

[0004] Obwohl die zuvor erwähnte, herkömmliche Phasenwechsellintentechnologie beim Erzeugen von farbsatten Bildern und Bereitstellen von wirtschaftlicher Düsenverwendung und Substratspielraum auf porösen Papieren im Allgemeinen erfolgreich ist, war diese Technologie für beschichtete Substrate nicht zufriedenstellend. Obwohl bekannte Zusammensetzungen und Prozesse für ihre Verwendungszwecke geeignet sind, besteht daher nach wie vor ein Bedarf an zusätzlichen Mitteln zum Erzeugen von Bildern oder Drucken auf beschichtete Papiersubstrate. Entsprechend besteht ein Bedarf daran, alternative Zusammensetzungen, vorzugsweise jene, die von biologisch erneuerbaren Quellen abgeleitet sind, für Phasenwechsellintenzusammensetzungen und zukünftige Drucktechnologien zu finden, um Kunden auf allen Substraten ausgezeichnete Bildqualität zu bieten. Es besteht ferner ein Bedarf an der Bereitstellung solcher Phasenwechsellintenzusammensetzungen, welche für Schnelldruckumgebungen wie Produktionsdruck geeignet sind. Gemäß hierin veranschaulichten Ausführungsformen wird bereitgestellt

[0005] Insbesondere stellen die vorliegenden Ausführungsformen eines Phasenwechsellinte bereit, die umfasst: eine amorphe Komponente, bei der es sich um ein Diamidderivat von Isophorondiamin handelt; eine kristalline Komponente; und ein optionales Farbmittel.

[0006] Fig. 1 ist eine grafische Darstellung, die differenzialrasterkalorimetrische (DSC für engl. differential scanning calorimetry) Daten einer amorphen Komponente veranschaulicht, die gemäß den vorliegenden Ausführungsformen hergestellt ist;

[0007] Fig. 2 sind ^1H NMR-Spektren einer gealterten (oben) und einer frischen (unten) Probe einer amorphen Komponente, die gemäß den vorliegenden Ausführungsformen hergestellt ist;

[0008] Fig. 3 ist eine grafische Darstellung, die Rheologiedaten einer gealterten (gestrichelte Linie) und einer frischen (durchgehende Linie) Probe einer amorphen Komponente veranschaulicht, die gemäß den vorliegenden Ausführungsformen hergestellt ist;

[0009] Fig. 4 ist eine grafische Darstellung, die Rheologiedaten einer Phasenwechsellinte veranschaulicht, die mit einer amorphen Komponente hergestellt ist, die gemäß den vorliegenden Ausführungsformen hergestellt ist;

[0010] Fig. 5 ist eine Darstellung der Struktur einer amorphen Verbindung gemäß den vorliegenden Ausführungsformen; und

[0011] Fig. 6 ist eine Darstellung der Struktur einer kristallinen Verbindung gemäß den vorliegenden Ausführungsformen.

[0012] Die Phasenwechsellintentechnologie erweitert die Druckmöglichkeiten und die Kundschaft auf viele Märkte, und die Vielfalt von Druckanwendungen wird durch eine effektive Integration von Druckkopftechnologie, Druckprozess und Tintenmaterialien ermöglicht. Die Phasenwechsellintenzusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie bei Raumtemperatur (RT) (z. B. 20 bis 27 °C) fest und bei einer erhöhten Temperatur, bei welcher die geschmolzene Tinte auf ein Substrat aufgetragen wird, schmelzflüssig ist. Obwohl gegenwärtige Tintenooptionen für poröse Papiersubstrate erfolgreich sind, sind diese Optionen für beschichtete Papiersubstrate nicht immer zufriedenstellend, wie bereits erwähnt.

[0013] Es besteht ein Bedarf daran, alternative Zusammensetzungen für Phasenwechsellintenzusammensetzungen und zukünftige Drucktechnologien zu finden, um Kunden eine ausgezeichnete Druckqualität auf alle Substraten zu bieten, einschließlich des Auswählens und Identifizierens verschiedener Klassen von Materialien, die zur Verwendung als wünschenswerte Tintenkomponenten geeignet sind. Es besteht ferner ein Bedarf am Drucken dieser Tinten bei hohen Geschwindigkeiten, wie durch Digitalpressen in der Produktionsumgebung erfordert. Es wurde bereits früher festgestellt, dass das Verwenden eines Gemisches aus kristallinen und amorphen Verbindungen kleiner Moleküle in Phasenwechsellintenformulierungen robuste Tinten und insbesondere Phasenwechsellinten bereitstellt, welche robuste Bilder auf beschichtetem Papier darstellen. Druckproben, die mit solchen Phasenwechsellinten hergestellt werden, zeigen bessere Robustheit im Vergleich zu gegenwärtig erhältlichen Phasenwechsellinten.

[0014] Es wurde festgestellt, dass schnelle Kristallisation einer Zusammensetzung, die aus einer kristallinen und einer amorphen Komponenten hergestellt ist, keine der Zusammensetzung innewohnende Eigenschaft ist. Die Kristallisationsgeschwindigkeit des kristallinen/amorphen Gemisches hängt nicht nur von den kristallinen und amorphen Komponenten allein ab, sondern wird, was noch wichtiger ist, durch die Auswahl des Paares von kristallinen und amorphen Materialien beeinflusst. Zum Beispiel kann eine bestimmte kristalline Komponente eine schnell kristallisierende Zusammensetzung bereitstellen, wenn mit einer amorphen Komponente gemischt, aber die gleiche kristalline Komponente kann zu einer langsam kristallisierenden Zusammensetzung führen, wenn mit einer anderen amorphen Komponente gemischt. Die Beziehung zwischen den chemischen Strukturen des Paares von kristallinen und amorphen Komponenten steuert die Kristallisationsgeschwindigkeit eines bestimmten Gemisches. Die Auswahl des konkreten Paares von kristallinen und amorphen Komponenten, um schnell kristallisierende Tinten bereitzustellen, ist dann jedoch kompliziert.

[0015] Die vorliegenden Ausführungsformen stellen eine Formulierung für Tintenzusammensetzungen bereit, die auf kristallinen und amorphen Komponenten basieren und nicht nur robuste Tinten und insbesondere Phasenwechsellinten bereitstellen, welche robuste Bilder auf beschichtetem Papier darstellen, sondern ferner schnell kristallisieren und von biologisch erneuerbaren Materialien abgeleitet sind.

[0016] Die vorliegenden Ausführungsformen stellen einen neuen Typ von Tintenstrahl-Phasenwechsellintenzusammensetzung bereit, welche eine Mischung von (1) kristallinen und (2) amorphen Verbindungen jeweils im Allgemeinen in einem Gewichtsverhältnis von etwa 60:40 bis etwa 95:5 umfasst. In spezifischeren Ausführungsformen beträgt das Gewichtsverhältnis der kristallinen zur amorphen Verbindung etwa 65:35 bis etwa 95:5 oder etwa 70:30 bis etwa 90:10.

[0017] Jede Verbindung oder Komponente verleiht den Phasenwechsellinten spezifische Eigenschaften, und die resultierenden Tinten, die eine Mischung dieser amorphen und kristallinen Verbindungen umfassen, zeigen ausgezeichnete Robustheit auf unbeschichteten und beschichteten Substraten. Die kristalline Verbindung in der Tintenformulierung beschleunigt den Phasenwechsel durch schnelle Kristallisation bei Kühlung. Die kris-

talline Verbindung legt außerdem die Struktur des endgültigen Tintenfilms fest und erzeugt eine harte Tinte durch Reduzieren der Klebrigkeit der amorphen Verbindung. Die amorphen Verbindungen stellen Klebrigkeit bereit und verleihen der gedruckten Tinte Robustheit. Die am 26. April 2012 elektronisch eingereichte US-Patentanmeldung Seriennr. 13/457,157 an Gabriel Iftime et al. (Aktenzeichen des Anwalts Nr. 20110459-399389), die hiermit durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen wird, offenbart ein Verfahren zum Erreichen von sich schnell verfestigenden Tinten durch Verwenden einer Zusammensetzung, wobei die kristallinen und amorphen Komponenten eine begrenzte Kompatibilität aufweisen. Unter begrenzter Kompatibilität ist zu verstehen, dass die beiden Komponenten eine Neigung zu schneller Phasentrennung haben, wenn von einem geschmolzenen Zustand abgekühlt. Begrenzte Kompatibilität wird durch derartiges Auswählen der kristallinen und amorphen Komponenten erreicht, dass sie einen Satz von Entwurfsregeln in Bezug auf die Beziehung zwischen den funktionellen Gruppen erfüllen, die in den chemischen Strukturen eines ausgewählten Paares einer kristallinen und einer amorphen Komponente vorhanden sind, bzw. die Fähigkeit zu schneller Kristallisation bereitzustellen. Die Entwurfsregeln sind im Folgenden kurz dargelegt:

- (1) Die Phasenwechseltintenzusammensetzung umfasst eine amorphe Verbindung und eine kristalline Verbindung.
- (2) Die amorphe Verbindung umfasst einen amorphen Kernteil, der mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist und an mindestens eine amorphe Endgruppe gebunden ist, wobei die amorphe Endgruppe eine Alkylgruppe, wobei das Alkyl gerade, verzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert ist, mit etwa 1 bis etwa 40 Kohlenstoffatomen umfasst; in **Fig. 5** ist ein Diagramm dargestellt, das die Struktur einer amorphen Verbindung veranschaulicht;
- (3) Die kristalline Verbindung umfasst einen kristallinen Kernteil, der mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist und an mindestens eine kristalline Endgruppe gebunden ist, wobei die kristalline Kerngruppe eine aromatische Gruppe umfasst; in **Fig. 6** ist ein Diagramm dargestellt, das die Struktur einer kristallinen Verbindung veranschaulicht; und
- (4) Keine funktionelle Gruppe im amorphen Kernteil ist gleich wie eine der funktionellen Gruppen des kristallinen Kernteils.

[0018] Konkret enthalten die vorliegenden Ausführungsformen kostengünstige scharfschmelzende kristalline Materialien, die von Monofettalkoholen und einer Disäure, wie beispielsweise Terephthalsäure, abgeleitet sind, welche als die Phasenwechselkomponente fungiert, zusätzlich zu anderen Diestern, welche als das amorphe Binderharz fungieren. Die Fettalkohole verleihen der Tinte einen gewissen hydrophoben Charakter, der die Tintenverteilungsfähigkeit zu erhöhen hilft, eine Verbesserung gegenüber anderen Tintenformulierungen. Die kristallinen Materialien sind sowohl kostengünstig als auch biologisch erneuerbar. Die Phasenwechseltinten, die aus diesen Materialien hergestellt sind, zeigen ausgezeichnete Robustheit im Gegensatz zu im Handel erhältlichen Phasenwechseltinten auf dem gleichen Substrat.

[0019] Um die Eignung einer Testtinte für schnellen Druck zu beurteilen, wurde ein quantitatives Verfahren zum Messen der Kristallisationsgeschwindigkeiten von Phasenwechseltinten entwickelt, welche kristalline Komponenten enthalten. Die zeitaufgelöste Lichtmikroskopie (TROM für engl. Time-Resolved Optical Microscopy) stellt einen Vergleich zwischen verschiedenen Testproben bereit und ist folglich ein nützliches Werkzeug zum Überwachen des Fortschritts, der in Bezug auf die Entwicklung von schnell kristallisierenden Tinten gemacht wird. TROM wird in der am 26. April 2012 elektronisch eingereichten US-Patentanmeldung Seriennr. 13/456,847 an Gabriel Iftime et al. (Aktenzeichen des Anwalts Nr. 20110828-401275) beschrieben, die hiermit durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen wird. TROM überwacht das Erscheinungsbild und das Wachstum von Kristallen durch Verwenden von Polarisationslichtmikroskopie (POM für engl. Polarized Optical Microscopy). Die Probe wird zwischen gekreuzten Polarisatoren des Mikroskops angeordnet. Kristalline Materialien sind sichtbar, da sie doppelbrechend sind. Amorphe Materialien oder Flüssigkeiten, wie beispielsweise Tinten in ihrem geschmolzenen Zustand, die kein Licht durchlassen, erscheinen unter POM schwarz. Demnach stellt POM bei Betrachtung von kristallinen Komponenten einen Bildkontrast bereit und ermöglicht die Verfolgung der Kristallisationskinetik von kristallin-amorphen Tinten bei Abkühlung vom geschmolzenen Zustand auf eine Erstarrungstemperatur. Um Daten zu erhalten, die einen Vergleich zwischen mehreren verschiedenen Proben ermöglichen, wurden mit dem Ziel, so viele für den tatsächlichen Druckprozess relevante Parameter als möglich einzubeziehen, standardisierte TROM-Versuchsbedingungen festgelegt. Die Tinte oder Tintenbasis wird zwischen kreisförmige dünne 18-mm-Objektträger aus Glas eingefügt. Die Dicke der Tintenschicht wird bei 20 bis 25 µm gehalten (kontrolliert mit Glasfaser-Abstandshaltern), was in etwa tatsächlich gedruckten Tintenschichten entspricht. Zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit wird die Probe durch eine unabhängige Heizplatte auf die erwartete Ausstoßtemperatur (Viskosität etwa 10 bis 12 cps) erwärmt und dann auf einen Kühltablett überführt, der mit einem Lichtmikroskop gekoppelt ist. Der Kühltablett ist auf eine voreingestellte Temperatur temperiert, welche durch kontrollierte Zufuhr von Wärme und flüssigem Stickstoff aufrechterhalten wird. Dieser Versuchsaufbau modelliert die erwartete Temperatur der Trommel bzw. des Papiers, auf die/das

ein Tintentropfen in einem tatsächlichen Druckprozess ausgestoßen würde (40 °C für die in dieser Offenbarung dargelegten Versuche). Die Kristallbildung und das Kristallwachstum werden mit einer Kamera aufgezeichnet.

[0020] Es versteht sich von selbst, dass die Kristallisationszeiten, die mit dem TROM-Verfahren für die ausgewählten Tinten erhalten werden, nicht mit den Kristallisationszeiten eines Tintentröpfchens in einer tatsächlichen Druckvorrichtung identisch sind. In einer tatsächlichen Druckvorrichtung, wie beispielsweise einem Drucker, verfestigt sich die Tinte wesentlich schneller. Es wird bestimmt, dass eine gute Korrelation zwischen der Gesamtkristallisationszeit, wie durch das TROM-Verfahren gemessen, und der Verfestigungszeit einer Tinte in einem Drucker besteht. Unter den zuvor beschriebenen, standardisierten Bedingungen wird außerdem bestimmt, dass Tinten, welche sich innerhalb von 20 Sekunden, innerhalb von 15 Sekunden oder innerhalb von 10 Sekunden verfestigen (d. h. einer Gesamtkristallisationszeit < 20 s, < 15 s oder < 10 s), wie durch das TROM-Verfahren gemessen, für schnellen Druck, typischerweise bei Geschwindigkeiten von 100 Fuß/Minute oder darüber, geeignet sind. Daher kann für den Zweck der vorliegenden Offenbarung eine Kristallisationsgeschwindigkeit von unter 15 Sekunden als schnelle Kristallisation angesehen werden. Druck bei sehr hoher Geschwindigkeit in der Größenordnung von 500 Fuß/Minute oder darüber erfordert jedoch Tinten mit einer Kristallisationsgeschwindigkeit, wie durch TROM gemessen, im Bereich von weniger als 7 Sekunden unter den standardisierten TROM-Bedingungen.

[0021] In der Praxis wurde festgestellt, dass Tinten mit einer Zeit_{total} (kristallin und amorph) von unter oder gleich 15 Sekunden im TROM-Test für schnellen Druck bei Geschwindigkeiten von etwa 100 Fuß pro Minute oder darüber geeignet sind.

[0022] In bestimmten Ausführungsformen beträgt die Gesamtkristallisationszeit der Phasenwechsellinte nicht mehr als 5-mal die Gesamtkristallisationszeit der kristallinen Verbindung allein. In weiteren Ausführungsformen beträgt die Gesamtkristallisationszeit der Phasenwechsellinte nicht mehr als 4-mal die Gesamtkristallisationszeit der kristallinen Verbindung allein. In noch einer weiteren Ausführungsform beträgt die Gesamtkristallisationszeit der Phasenwechsellinte nicht mehr als 3-mal die Gesamtkristallisationszeit der kristallinen Verbindung allein.

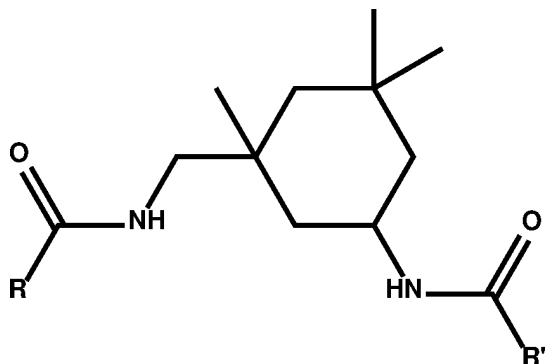
[0023] In Ausführungsformen erfüllen die Phasenwechsellinten bestimmte spezifische physikalische Eigenschaften. Zum Beispiel weisen die Phasenwechsellinten der vorliegenden Ausführungsformen einen Schmelzpunkt (T_{melt}) von etwa 65 °C bis etwa 150 °C oder von etwa 70 °C bis etwa 140 °C oder von etwa 80 °C bis etwa 135 °C auf. In anderen Ausführungsformen weist die Tinte eine Kristallisationstemperatur (T_{crys}) von etwa 40 °C bis etwa 140 °C oder von etwa 45 °C bis etwa 130 °C oder von etwa 50 °C bis etwa 120 °C auf, wie durch DSC bei einer Rate von 10 °C/min bestimmt. In anderen Ausführungsformen weist die Tinte der vorliegenden Ausführungsformen eine Viskosität von etwa 1 bis etwa 22 cps (Centipoise) in einem Ausstoßbereich von etwa 100 bis etwa 140 °C auf. Insbesondere weist die Tinte der vorliegenden Ausführungsformen eine Viskosität bei 140 °C von < 12 cps oder von etwa 12 cps bis etwa 3 cps oder von etwa 10 cps bis etwa 5 cps auf. Die Tinte kann bei Raumtemperatur eine Viskosität von über 10^6 cps aufweisen.

AMORPHE VERBINDUNG

[0024] In Ausführungsformen fungiert die amorphe Verbindung als das Bindemittel für die kristalline Komponente und jegliche Farbmittel oder andere geringfügige Zusatzstoffe. Es wurde festgestellt, dass frühere Klassen von amorphen Materialien einige Nachteile bei der Herstellung aufweisen. Zum Beispiel wurde festgestellt, dass es sehr schwierig ist, solche Materialien unter reinen Bedingungen zu synthetisieren, welche zum Reduzieren von Kosten und Verringern des Umweltfußabdrucks sehr wichtig sind. In den vorliegenden Ausführungsformen werden neuartige amorphe Amidmaterialien offenbart. Diese amorphen Materialien wurden durch Amidierungsreaktion aus Isophorondiamin (IPDA) synthetisiert. Die meisten dieser amorphen Materialien wurden unter einfachen reinen Bedingungen ohne Verwendung jeglicher Lösungsmittel hergestellt. Die amorphen Materialien lassen keine Kristallisation erkennen und weisen eine verhältnismäßige niedrige Viskosität ($< 10^2$ cps) im Ausstoßbereich (100 bis 140 °C) auf. Die Klasse von Amidverbindungen wurde trotz ihrer Bildung von starken Wasserstoffbindungen (H-Bindungen), von der zu erwarten ist, dass sie Robustheit auf dem gedruckten Bild vermittelt, vorher nicht als Kandidaten für amorphe Materialien identifiziert. In vielen Fällen führen die starken H-Bindungen intermolekulare Wechselwirkungen in übersichtlicher Weise ein, um kristallinen Zuständen voranzugehen. Außerdem können die meisten Amide unter reinen Bedingungen leicht synthetisiert werden. Im Allgemeinen neigen kleine Moleküle zu Kristallisation, wenn sie sich verfestigen und organische Feststoffe mit niedriger relativer Molekülmasse Kristalle sind. In den vorliegenden Ausführungsformen werden jedoch amorphe Materialien kleiner Moleküle benötigt, welche nicht kristallisieren. Amorphe Materialien mit niedriger relativer Molekülmasse, wie beispielsweise Polymere, werden bei hoher Temperatur viskose und

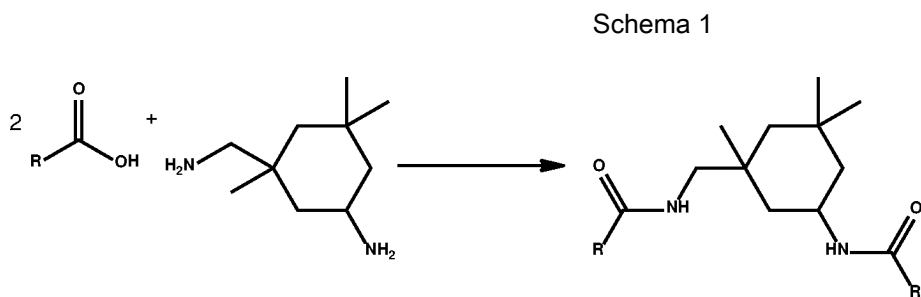
klebrige Flüssigkeiten, weisen aber keine ausreichend niedrige Viskosität auf. Dies bedeutet, dass Polymere nicht bei der gewünschten Ausstoßtemperatur ($\leq 140\text{ °C}$) aus den Druckkopfdüsen ausgestoßen werden können. In den vorliegenden Ausführungsformen sollen kleine Moleküle herangezogen, um amorphe Feststoffe zu bilden, aber diese Materialien mussten die natürliche Neigung zu Kristallisation überwinden. Daher stellen die vorliegenden Ausführungsformen amorphe Materialien bereit, bei welchen es sich um Diamidderivate von IPDA handelt, das mehr Varianten von chemischen Strukturen, physikalischen Eigenschaften und Leistung zur Verwendung in Phasenwechseltinten bietet.

[0025] IPDA wurde aufgrund seiner unsymmetrischen und verzweigten Struktur, multifunktionellen Gruppen, Mischung von Stereoisomeren und geringen Kosten als ein Grundmaterial ausgewählt. Außerdem gibt es viele Möglichkeiten, Amide oder Harnstoffe durch Umsetzen einer oder zwei Amingruppen auf dem Kernring abzuleiten. Im Allgemeinen ist die amorphe Verbindung ein Diamid von IPDA mit der folgenden Formel:

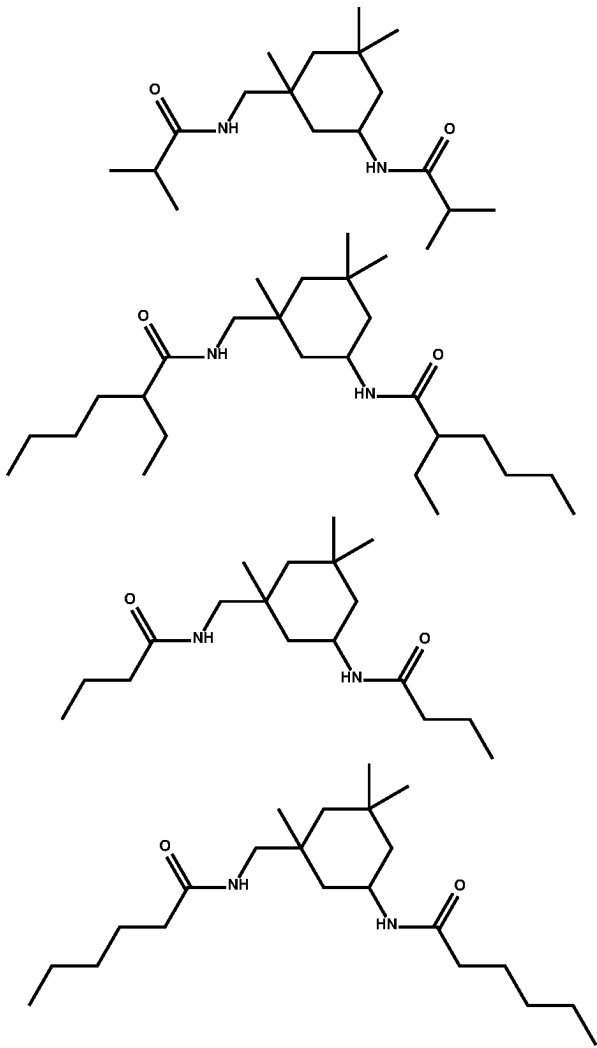


wobei R und R' jeweils unabhängig voneinander, was bedeutet, dass sie gleich oder verschieden sein können, aus der Gruppe bestehend aus einer Alkylgruppe, wobei der Alkylanteil gerade, verzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein kann, mit etwa 1 bis etwa 40 Kohlenstoffatomen oder einer substituierten oder unsubstituierten, aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe und Mischungen davon ausgewählt sind.

[0026] Eine Amidierung wurde durch eine einfache einstufige Reaktion durchgeführt, wie in nachstehendem Schema 1 dargestellt.

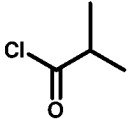
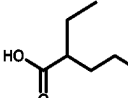
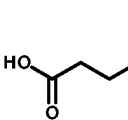
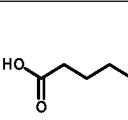


wobei R aus der Gruppe bestehend aus einer Alkylgruppe, wobei der Alkylanteil gerade, verzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein kann, mit etwa 1 bis etwa 40 Kohlenstoffatomen oder einer substituierten oder unsubstituierten, aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe und Mischungen davon ausgewählt ist. Varietäten von Säuren oder Säurechlorid wurden mit IPDA umgesetzt, um entsprechende Diamide zu bilden. Diese Säuren oder dieses Säurechlorid umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, 2-Ethylhexansäure, Buttersäure, Hexansäure und Mischungen davon. Die erhaltenen Verbindungen waren nichtkristallisierende amorphe Feststoffe. Die amorphen Diamide sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



und Mischungen davon. Die physikalischen Eigenschaften einiger amorpher IPDA-Diamide sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Verbindung	R (Reaktant)	Säurewert (mgKOH/g)	Tg (°C)	Viskosität @ 140 °C (cps)
1	 Pivaloyl- chlorid	-	*43,6	Nicht bestimmt
2	 2-Ethyl- hexan- säure	21,2	52	198
3	 Butter- säure	24,4	32	148
4	 Hexan- säure	4	20	98,8

*semikristallin, weist außerdem Tmelt von 170 °C und Tcrys von 119 °C auf

[0027] Eine andere wichtige Anforderung für die Phasenwechsellinte der vorliegenden Ausführungsformen ist, dass die Tintenkomponenten bei den hohen Ausstoßtemperaturen für eine längere Zeitdauer stabil sind. Verbindung 4 in Tabelle 1 wurde im Ofen sieben Tage lang bei 140 °C gealtert, um ihre Stabilität zu prüfen. **Fig. 2** stellt die ¹H NMR-Spektren der gealterten und frischen Proben dar, welche sehr ähnlich sind, was darauf hinweist, dass diese amorphe Probe bei hohen Ausstoßtemperaturen stabil ist. Außerdem geben die Rheologiedaten (**Fig. 3**) zu erkennen, dass die amorphe thermisch stabil ist.

[0028] In allgemeinen Ausführungsformen weist die amorphe Verbindung eine Tg von etwa -20 bis etwa 50 °C oder von etwa -10 bis etwa 40 °C oder von etwa 0 bis etwa 30 °C auf. In weiteren Ausführungsformen weist die amorphe Verbindung eine verhältnismäßig niedrige Viskosität (< 200 cps oder von etwa 1 bis etwa 200 cps oder von etwa 5 bis etwa 150 cps) in der Nähe der Ausstoßtemperatur (≤ 140 °C oder von etwa 100 bis etwa 140 °C oder von etwa 105 bis etwa 140 °C), aber eine sehr hohe Viskosität (> 10⁵ cps) bei Raumtemperatur auf.

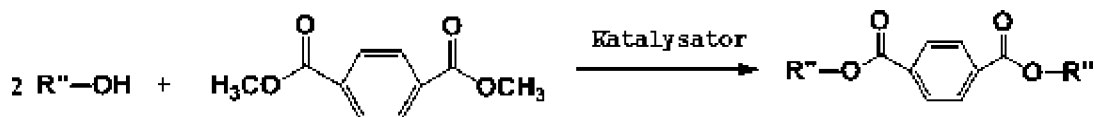
[0029] In Ausführungsformen werden die amorphen Verbindungen mit einer kristallinen Verbindung formuliert, um eine Phasenwechsellintenzusammensetzung zu bilden. Bei der kristallinen Komponente handelt es sich um einen Ester. Diese Klasse von Materialien ist bekanntlich leicht biologisch abbaubar. Die Tintenzusammensetzungen lassen gute rheologische Profile erkennen. Druckproben, die durch die Phasenwechsellintenzusammensetzung auf beschichtetem Papier durch K-Proof erzeugt werden, weisen eine ausgezeichnete Robustheit auf.

[0030] In Ausführungsformen ist das amorphe Material in einer Menge von etwa 5 bis etwa 40 Gewichtsprozent oder von etwa 5 bis etwa 35 Gewichtsprozent oder von etwa 10 bis etwa 30 Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Tintenzusammensetzung vorhanden.

KRISTALLINE VERBINDUNG

[0031] In Ausführungsformen handelt es sich bei der kristallinen Verbindung um Diesterverbindungen, die aus dem folgenden Schema 2 hergestellt sind:

Schema 2



wobei R'' eine gesättigte oder ethylenisch ungesättigte aliphatische Gruppe in einer Ausführungsform mit mindestens etwa 6 Kohlenstoffatomen und in einer anderen Ausführungsform mit mindestens etwa 8 Kohlenstoffatomen und in einer Ausführungsform mit höchstens etwa 100 Kohlenstoffatomen, in einer anderen Ausführungsform mit höchstens etwa 80 Kohlenstoffatomen und in noch einer anderen Ausführungsform mit höchstens 60 Kohlenstoffatomen ist, obwohl die Anzahl von Kohlenstoffatomen auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann. In einer spezifischen Ausführungsform ist die kristalline Verbindung von natürlichen Fettalkoholen abgeleitet, wie beispielsweise Octanol, Stearylalkohol, Laurylalkohol, Behenylalkohol, Myristylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol und dergleichen. Die zuvor beschriebene Reaktion kann durch Kombinieren von Dimethylterephthalat und Alkohol in der Schmelze in Gegenwart eines Zinnkatalysators, wie beispielsweise Dibutylzinn-dilaurat (Fascat 4202), Dibutylzinn-oxid (Fascat 4100); eines Zinkkatalysators, wie beispielsweise Bi-Kat Z; oder eines Bismutkatalysators, wie beispielsweise Bi-Kat 8124; Bi-Kat 8108, eines Titankatalysators, wie beispielsweise Titandioxid, durchgeführt werden. Es sind nur Spuren-mengen von Katalysator für diesen Prozess erforderlich.

[0032] In Ausführungsformen ist der Katalysator in einer Menge von etwa 0,01 Gewichtsprozent bis etwa 2 Gewichtsprozent oder von etwa 0,05 Gewichtsprozent bis etwa 1 Gewichtsprozent des Gesamtprodukts vorhanden.

[0033] Die Reaktion wird bei einer erhöhten Temperatur von etwa 150 °C bis etwa 250 °C oder von etwa 160 °C bis etwa 210 °C ausgeführt. Der lösungsmittelfreie Prozess ist umweltverträglich und eliminiert Probleme mit Nebenprodukten und bedeutet außerdem einen höheren Reaktordurchsatz.

[0034] Die meisten dieser Alkohole sind biologisch erneuerbare Materialien, die von Pflanzenölen, wie beispielsweise Baumwolle, Kokosnuss, Palmkern, Castorbohnen, Raps, Sojabohnen und Sonnenblumen, abgeleitet sind. Diese Alkohole werden mit Dimethylterephthalat oder Terephthalsäure umgesetzt, um den entsprechenden Diester zu ergeben. Biologisch erneuerbare Terephthalsäure ist noch nicht verfügbar, aber viele Unternehmen bemühen sich sehr, sie in den nächsten paar Jahren verfügbar zu machen. Daher ist die Möglichkeit, in naher Zukunft über 100%ig biologisch erneuerbare Dialkylterephthalate zur Verwendung mit den vorliegenden Ausführungsformen zu verfügen, hoch. Spezifische Alkohole zur Verwendung zum Herstellen der Diesterverbindungen (zur Verwendung als die kristalline Verbindung) sind in Tabelle 2 dargestellt. Alle 3 Verbindungen zeigten sehr scharfe Übergänge innerhalb des gewünschten Temperaturbereichs (d. h. 60 °C < T < 130 °C), was auf viel versprechende Eigenschaften für das Phasenwechselmaterial der Tinten schließen lässt.

Tabelle 2

Verbindung	R''-OH	Biologisch erneuerbarer Gehalt (%)*	T _{melt} (oC) (DSC)	T _{cryst} (oC) (DSC)	Viskosität bei 140 °C (cps)
5	Stearylalkohol (CH ₃ (CH ₂) ₁₇ OH)	80	88	79	4,5
6	Behenylalkohol (CH ₃ (CH ₂) ₂₁ OH)	83	95	82	4,8
7	Laurylalkohol (CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OH)	73	70	60	Nicht bestimmt

*Hinweis: All diese Materialien haben ein sehr hohes Potenzial, über 100%ig BRC zu verfügen, da große Anstrengungen unternommen werden, biologisch erneuerbare TPA herzustellen.

[0035] Der biologisch erneuerbare Gehalt bezieht sich auf das Gewichtsprozent von biobasiertem Material. Alle dieser Ausgangsmaterialien, die zur Herstellung der kristallinen Komponenten der vorliegenden Ausführungsformen verwendet werden, sind kostengünstig. Außerdem werden diese Materialien durch einfache, billige und umweltfreundliche Synthesewege unter Verwendung von lösungsmittelfreien Kondensationsprozessen mit Methanol als dem einzigen Nebenprodukt hergestellt.

[0036] Die kristallinen Materialien lassen scharfe Kristallisation, verhältnismäßig niedrige Viskosität ($\leq 10^1$ Centipoise (cps) oder von etwa 0,5 bis etwa 20 cps oder von etwa 1 bis etwa 15 cps) bei einer Temperatur von etwa 140 °C, aber eine sehr hohe Viskosität ($> 10^6$ cps) bei Raumtemperatur erkennen. Diese Materialien weisen eine Schmelztemperatur (T_{melt}) von unter 150 °C oder von etwa 65 bis etwa 150 °C oder von etwa 66 bis etwa 145 °C und Kristallisationstemperatur (T_{crys}) von über 60 °C oder von etwa 60 bis etwa 140 °C oder von etwa 65 bis etwa 120 °C auf. Der ΔT zwischen T_{melt} und T_{crys} beträgt weniger als 55 °C.

[0037] In Ausführungsformen ist das kristalline Material in einer Menge von etwa 60 bis etwa 95 Gewichtsprozent oder von etwa 65 bis etwa 95 Gewichtsprozent oder von etwa 70 bis etwa 90 Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Tintenzusammensetzung vorhanden.

ZUSATZSTOFFE

[0038] Die Tinten von Ausführungsformen können ferner herkömmliche Zusatzstoffe umfassen, um die bekannte Funktionalität zu nutzen, die mit solchen herkömmlichen Zusatzstoffen verbunden ist. Solche Zusatzstoffe umfassen zum Beispiel mindestens ein Antioxidationsmittel, Entschäumungsmittel, Gleit- und Egalisierungsmittel, Viskositätsmodifikatoren, Klebmittel, Weichmacher und dergleichen.

[0039] Die Tinte kann optional Antioxidationsmittel umfassen, um Bilder gegen Oxidation zu schützen und außerdem die Tintenkomponenten gegen Oxidation schützen zu können, während sie im Tintenbehälter als erwärmte Schmelze vorhanden sind. Beispiele für geeignete Antioxidationsmittel umfassen N,N'-Hexamethylenbis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamid) (IRGANOX 1098, erhältlich von BASF); 2,2-Bis(4-(2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy))ethoxyphenyl)propan (TOPANOL-205, erhältlich von Vertellus); Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat (Aldrich); 2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-tert-butylphenyl)fluorophosphonit (ETHANOX-398, erhältlich von Albermarle Corporation); Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit (Aldrich); Pentaerythritoltetrastearat (TCI America); Tributylammoniumhypophosphit (Aldrich); 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol (Aldrich); 2,4-Di-tert-butyl-6-(4-methoxybenzyl)phenol (Aldrich); 4-Brom-2,6-dimethylphenol (Aldrich); 4-Brom-3,5-dimethylphenol (Aldrich); 4-Brom-2-nitrophenol (Aldrich); 4-(Diethylaminomethyl)-2,5-dimethylphenol (Aldrich); 3-Dimethylaminophenol (Aldrich); 2-Amino-4-tert-amylphenol (Aldrich); 2,6-Bis(hydroxymethyl)-p-cresol (Aldrich); 2,2'-Methylen-diphenol (Aldrich); 5-(diethylamino)-2-nitrosophenol (Aldrich); 2,6-Dichlor-4-fluorphenol (Aldrich); 2,6-Dibromfluorphenol (Aldrich); α -Trifluor-o-cresol (Aldrich); 2-Brom-4-fluorphenol (Aldrich); 4-Fluorphenol (Aldrich); 4-Chlorphenyl-2-chlor-1,1,2-tri-fluor-ethylsulfon (Aldrich); 3,4-Difluorphenylelessigsäure (Aldrich); 3-Fluorphenylelessigsäure (Aldrich); 3,5-Difluorphenylelessigsäure (Aldrich); 2-Fluorphenylelessigsäure (Aldrich); 2,5-Bis(trifluormethyl)benzoesäure (Aldrich); Ethyl-2-(4-(4-(trifluormethyl)phenoxy)phenoxy)propionat (Aldrich); Tetrakis(2,4-di-tert-butyl phenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit (Aldrich); 4-tert-Amylphenol (Aldrich); 3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyphenethylalcohol (Aldrich); NAUGARD 76, NAUGARD 445, NAUGARD 512 und NAUGARD 524 (hergestellt von der Chemtura Corporation); und dergleichen sowie Mischungen davon. Das Antioxidationsmittel, falls vorhanden, kann in der Tinte in jeder gewünschten oder wirksamen Menge wie beispielsweise von etwa 0,25 Gewichtsprozent bis etwa 10 Gewichtsprozent der Tinte oder von etwa 1 Gewichtsprozent bis etwa 5 Gewichtsprozent der Tinte vorhanden sein.

FARBMITTEL

[0040] In Ausführungsformen umfassen die hierin beschriebenen Phasenwechseltintenzusammensetzungen auch ein Farbmittel. Die Tinte der vorliegenden Ausführungsformen kann demnach mit oder ohne Farbmittel sein. Die Phasenwechseltinte kann optional Farbmittel, wie beispielsweise Farbstoffe oder Pigmente, enthalten. Die Farbmittel können entweder vom Satz aus Cyan, Magenta, Gelb, Schwarz (CMYK) oder von Vollfarben sein, die aus kundenspezifischen Farbstoffen oder Pigmenten oder Mischungen von Pigmenten erhalten werden.

[0041] Farbstoffbasierte Farbmittel sind mit der Tintenbasiszusammensetzung mischbar, welche die kristallinen und amorphen Komponenten und beliebige andere Zusatzstoffe umfasst.

[0042] In Ausführungsformen umfassen die hierin beschriebenen Phasenwechseltintenzusammensetzungen auch ein Farbmittel. In den Phasenwechseltintenzusammensetzungen kann jedes gewünschte oder wirksame Farbmittel, einschließlich Farbstoffe, Pigmente, Mischungen davon und dergleichen, eingesetzt werden, vorausgesetzt dass das Farbmittel im Tintenträger aufgelöst oder verteilt werden kann. Es können beliebige Farbstoff oder Pigmente gewählt werden, vorausgesetzt dass sie im Tintenträger verteilt oder aufgelöst werden können und mit den anderen Tintenkomponenten kompatibel sind. Die Phasenwechselträgerzusammensetzungen

zungen können in Kombination mit herkömmlichen Tintenfarbmittelmaterialien, wie beispielsweise Lösungsmittelfarbstoffen, Dispersionsfarbstoffen, modifizierten Säure- und Direktfarbstoffen, basischen Farbstoffen, Schwefelfarbstoffen, Küpenfarbstoffen und dergleichen nach Color Index (C.I.) (Farbindex) verwendet werden. Beispiele für geeignete Farbstoffe umfassen Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Pylam Products); Direct Brilliant Pink B (Oriental Giant Dyes); Direct Red 3BL (Classic Dyestuffs); Supranol Brilliant Red 3BW (Bayer AG); Lemon Yellow 6G (United Chemie); Light Fast Yellow 3G (Shaanxi); Aizen Sylon 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); Pyrazol Black BG (Clariant); Morfast Black 101 (Rohm & Haas); Diaazol Black RN (ICI); Thermoplast Blue 670 (BASF); Orasol Blue GN (Pylam Products); Savinyl Blue GLS (Clariant); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam Products); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation); Neozapon Black X51 (BASF); Classic Solvent Black 7 (Classic Dyestuffs); Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF); Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF); Sudan Red 462 (C.I. 26050) (BASF); C.I. Disperse Yellow 238; Neptune Red Base NB543 (BASF, C.I. Solvent Red 49); Neopen Blue FF-4012 (BASF); Fatsol Black BR (C.I. Solvent Black 35) (Chemische Fabriek Triade BV); Morton Morplas Magenta 36 (C.I. Solvent Red 172); Metalphthalocyanin und dergleichen. Polymere Farbstoffe können ebenfalls verwendet werden und umfassen jene, die im Handel zum Beispiel von der Milliken & Company als Milliken Ink Yellow 869, Milliken Ink Blue 92, Milliken Ink Red 357, Milliken Ink Yellow 1800, Milliken Ink Black 8915-67, nicht verschnittenes Reactint Orange X-38, nicht verschnittenes Reactint Blue X-17, Solvent Yellow 162, Acid Red 52, Solvent Blue 44 und nicht verschnittenes Reactint Violet X-80 erhältlich sind.

[0043] Pigmente sind ebenfalls geeignete Farbmittel für die Phasenwechsellinten.

[0044] Pigmentdispersionen in der Tintenbasis können durch Synergisten und Dispersionsmittel stabilisiert werden. Im Allgemeinen können geeignete Pigmente organische oder anorganische Materialien sein. Magnetmaterialbasierte Pigmente sind zum Beispiel für die Herstellung von robusten Magnetschriftzeichenerkennungs (MICR)-Tinten ebenfalls geeignet. Magnetische Pigmente umfassen magnetische Nanoteilchen, wie beispielsweise ferromagnetische Nanoteilchen.

[0045] In Ausführungsformen können Lösungsmittelfarbstoffe eingesetzt werden. Ein Beispiel eines Lösungsmittelfarbstoffs, der zur Verwendung hierin geeignet ist, umfasst spritlösliche Farbstoffe aufgrund ihrer Kompatibilität mit den hierin offenbarten Tintenträgern.

[0046] Das Farbmittel kann in der Phasenwechsellinte in jeder gewünschten oder wirksamen Menge vorhanden sein, um die gewünschte Farbe oder den gewünschten Farbton zu erhalten, wie beispielsweise mindestens von etwa 0,1 Gewichtsprozent der Tinte bis etwa 50 Gewichtsprozent der Tinte, mindestens von etwa 0,2 Gewichtsprozent der Tinte bis etwa 20 Gewichtsprozent der Tinte und mindestens von etwa 0,5 Gewichtsprozent der Tinte bis etwa 10 Gewichtsprozent der Tinte.

[0047] Die Tintenzusammensetzungen können durch jedes gewünschte oder geeignete Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel kann alle der Komponenten des Tintenträgers miteinander gemischt werden, wobei das Gemisch anschließend mindestens auf seinen Schmelzpunkt, zum Beispiel von etwa 60 °C bis etwa 150 °C, 80 °C bis etwa 145 °C und 85 °C bis 140 °C erwärmt wird. Das Farbmittel kann vor dem Erwärmen der Tintenbestandteile oder nach dem Erwärmen der Tintenbestandteile zugegeben werden. Wenn Pigmente die ausgewählten Farbmittel sind, kann das geschmolzene Gemisch in einem Attritor oder einer Medienmahlvorrichtung zermahlt werden, um eine Verteilung des Pigments im Tintenträger zu bewirken. Das erwärmte Gemisch wird dann für etwa 5 Sekunden bis etwa 30 Minuten oder länger gerührt, um eine im Wesentlichen homogene, gleichmäßige Schmelze zu erhalten, gefolgt von Abkühlen der Tinte auf Raumtemperatur (typischerweise von etwa 20 °C bis etwa 25 °C). Die Tinten sind bei Umgebungstemperatur fest. Die Tinten können in Vorrichtungen für direkte Tintenstrahldruckprozesse und bei indirekten (Offset-) Tintenstrahldruckanwendungen eingesetzt werden. Es kann jedes geeignete Substrat oder Aufzeichnungsblatt eingesetzt werden.

Beispiel 1

Syntheseverfahren für Verbindung 1

[0048] Triethylamin (7,85 Gramm, 77,51 Millimol, erhältlich von Sigma Aldrich) und mit Molekularsieben getrocknetes Dichlormethan (50 ml) wurden in einen 100-ml-Dreihalsrundkolben gegeben, der mit einem Argoneinlass und einer Gummischeidewand ausgestattet war. Der Kolben wurde mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Pivaloylchlorid (8,50 Gramm, 70,46 Millimol, erhältlich von Sigma Aldrich) wurde über eine Spritze lang-

sam zugegeben, währenddessen die Lösung hellgelb wurde. 3-(Aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexylamin (IPDA, 6,0 Gramm, 35,23 Millimol, erhältlich von Sigma Aldrich) wurde langsam zugegeben, währenddessen sich ein weißes Präzipitat zu bilden begann. Es wurde mehr Dichlormethan (25 ml) zugegeben, und das Eisbad wurde entfernt. Es erfolgte Rühren über Nacht bei Raumtemperatur (~ 20 Stunden). Es erfolgte Abschrecken mit gesättigtem Natriumhydrogencarbonat (100 ml), währenddessen sich der gesamte Feststoffrückstand auflöste. Es erfolgte Verdünnen mit Dichlormethan (100 ml). Das Gemisch wurde in einen Scheidetrichter geleert und mit Dichlormethan (2 × 50 ml) extrahiert. Kombinierte organische Schichten wurden mit Wasser (2 × 100 ml) gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und rotationsverdampft, um Lösungsmittel zu entfernen, was zu einem weißen Pulver führte. Das Produkt wurde unter Verwendung von Vakuum weiter getrocknet, um 11,64 Gramm (Ausbeute von 97 %) zu ergeben. ¹H NMR ließ erkennen, dass sich das gewünschte Produkt gebildet hatte. Tabelle 1 stellt die physikalischen Eigenschaften dar.

Beispiel 2

Syntheseverfahren für Verbindung 4

[0049] 3-(Aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexylamin (IPDA, 20 Gramm, 117,44 Millimol, erhältlich von Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri)) und Hexansäure (27,28 Gramm, 234,88 Millimol, erhältlich von Sigma Aldrich) wurden in einen 100-ml-Dreihalsrundkloben gegeben, der mit einem Dean-Stark-Auffanggefäß, einem Kondensator, einem Thermoelement und einem Argoneinlass ausgestattet war. Das Gemisch wurde unter Argon langsam auf 160 °C erwärmt, währenddessen die Reagenzien geschmolzen/aufgelöst wurden. Die Temperatur wurde auf 180 °C erhöht. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht (~20 Stunden) bei 180 °C gerührt, während 3,1 ml Wasser im Dean-Stark-Auffanggefäß gesammelt wurden. Vakuum (1 bis 2 mm-Hg) wurde für ~10 Minuten angelegt. Es erfolgte Abkühlen unter Argon auf ~140 °C und Leeren in eine Aluminiumschale, um 37,8 Gramm Produkt (Ausbeute von 88 %) als einen glasigen hellbraunen Feststoff zu ergeben. ¹H NMR ließ erkennen, dass sich das gewünschte Produkt gebildet hatte. Tabelle 1 stellt die physikalischen Eigenschaften dar.

Beispiel 3

Syntheseverfahren für Verbindung 3

[0050] Dieses Diamid wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Buttersäure anstelle von Hexansäure verwendet wurde.

Beispiel 4

Syntheseverfahren für Verbindung 2

[0051] Dieses Diamid wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 2-Ethylhexansäure anstelle von Hexansäure verwendet wurde.

Materialeigenschaften

[0052] Die differenzialrasterkalorimetrischen (DSC) Daten des Diamids von Beispiel 2 ließen Glasübergang erkennen und zeigten keine Kristallisationsspitze (wie in **Fig. 1** dargestellt), was darauf hinweist, dass das Material ein amorpher Feststoff ist. Die Glasübergangstemperatur (T_g) beträgt 20 °C. Das Diamid von Beispiel 2 weist außerdem eine verhältnismäßig niedrige Viskosität (< 10² cps) bei hohen Temperaturen (> 100 °C) auf, was das Material zu einem guten Kandidaten für die amorphe Komponente von robuster Tinte macht.

Beispiel 5

Synthese von Distearylterephthalat (Verbindung 5)

[0053] Dimethylterephthalat (315,8 Gramm) und Stearylalkohol (879,7 Gramm) wurden in einen 2-l-Buchi-Reaktor geladen, der mit einem Doppelturbinenrührer und einer Destillationsvorrichtung ausgestattet war, und unter Spülstickstoff für 1 Stunde auf 130 °C erwärmt, wonach mit dem Rühren begonnen wurde, worauf Zugabe von Tzoz-Katalysator (3,0 Gramm, erhältlich von Dupont) erfolgte. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 145 °C erwärmt, woraufhin über einen Zeitraum von 3 bis 4 Stunden ein langsames Erhöhen der Temperatur auf 190 °C folgte, derart dass die Methanolabscheidung auf kontrollierte Weise destilliert wird.

[0054] Die Reaktionstemperatur wurde für weitere 16 Stunden auf 190 °C gehalten, bis eine > 96%ige Umwandlung in das Produkt erreicht wurde, wie durch ¹H NMR-Spektroskopie bestimmt. Das Produkt wurde als eine Flüssigkeit mit niedriger Viskosität abgeführt, welche sich bei Abkühlung verfestigte, um 1050 Gramm eines weißen Feststoffs (Ausbeute von 96, 2 %) zu ergeben. Die ¹H NMR-Spektroskopie zeigte, dass das Produkt pur mit Spuren Mengen des Monoesters war. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung sind in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 6

Formulierung von Tinten

[0055] Tintenproben wurden aus Verbindung 4 und Verbindung 2, einem kristallinen Material (Distearylterephthalat (DST) (beschrieben zuvor und in der US-Patentanmeldung Seriennr. 13/681,106 mit dem Titel „Bio-Renewable Fast Crystallizing Phase Change Inks“ an Goredema et al., die hiermit durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen wird) und einem Pigmentkonzentrat formuliert. Der Prozess zur Herstellung von Pigmentkonzentrat wird in der US-Patentanmeldung Seriennr. 13/680,716 mit dem Titel „Pigmented Magenta and Cyan Phase Change Inks“ an Vanbesien et al. beschrieben, die hiermit durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen wird. Die Formulierungen sind in Tabelle 3 dargestellt, und die Tintenproben wurden als Tinte 1 und Tinte 2 gekennzeichnet. Die Pigmentkonzentrate enthielten DST kristallin, Cyanpigment B4G, Polyethylenimin-Dispersionsmittel (beschrieben in US-Patent Nr. 7,973,186, das hiermit durch Bezugnahme in seiner Gesamtheit aufgenommen wird) und den Synergisten SunFlo SFD-B124. Die Pigmentgehalte der Pigmentkonzentrate für Tinte 1 und Tinte 2 betragen 15 % bzw. 25 %. Diese Verhältnisse versahen jede resultierende Tinten mit 2 % Pigmentfüllung.

[0056] Das Tintenkonzentrat-Bindemittel umfasste DST (89,6 g) und Polyethylenimin-Dispersionsmittel (32,0 g), wozu der Synergist Solperse 5000, erhältlich von Lubrizol Corp. (6,4 g), und das Pigment Hostaperm Blue B4G, erhältlich von Clariant Corp. (32,0 g), zugegeben wurden. Dem gerührten Tintenkonzentrat (12,0 g) wurde ein homogenes Schmelzgemisch des zuvor beschriebenen Verdünnungsmittel (138,0 g) zugegeben. Die resultierende Tinte wurde unter Verwendung eines Magnetrührstabs für einen Zeitraum von 1 Stunde bei einer Temperatur von 120 °C gerührt.

Tabelle 3

Komponente	Tinte 1		Tinte 2	
	Relative Anteile (Gew.-%)	Gewicht (g)	Relative Anteile (Gew.-%)	Gewicht (g)
DST (kristallin)	67,55	6,75	72,9	7,29
Verbindung 4	19,22	1,91		
Verbindung 2			19,1	1,91
Cyanpigmentkonzentrat (B4G)	13,33	1,33	8	0,8
Gesamt	100	10	100	10

[0057] Die Tintenkonzentrate wurden unter Verwendung eines Union Process Model 01 Attritor, der mit 1800 g schweren Grade 440C Edelstahlmedien mit einem Durchmesser von 1/8" gefüllt war. Die Komponenten des Konzentrat-Bindemittels wurden geschmolzen und in einem Becher gerührt, bis sie homogen waren, und dann in den Attritor geladen. Das Synergist-Pulver wurde unter Rühren bei 100 U/min im Verlauf von 2 bis 3 Minuten zugegeben, gefolgt vom Pigment Hostaperm Blue B4G, erhältlich von der Clariant Company, welches im Verlauf von 5 Minuten zugegeben wurde. Das Gemisch wurde bei 100 U/min für 30 Minuten gerührt, um eine ausreichende Benetzung der trockenen Pulver zu ermöglichen, und anschließend wurde die Mahlggeschwindigkeit für einen Zeitraum von 18 Stunden auf 300 U/min erhöht. Das resultierende Tintenkonzentrat wurde dann durch Filtration von den Dispersionsmedien getrennt.

[0058] Die Tinten wurden hergestellt, indem dem zuvor erwähnten geschmolzenen Tintenkonzentrat, das unter Verwendung eines Magnetrührstabs bei 350 U/min gerührt wurde, ein homogenes geschmolzenes Verdünnungsmittelgemisch zugegeben wurde. In jedem der folgenden Fälle umfasste das Verdünnungsmittelgemisch Distearylterephthalat (DST) (109,3 g) und das amorphe Harz von Verbindung 2 (28,7 g).

[0059] Fig. 4 stellt die Rheologiedaten der Tintenprobe Tinte 1 dar. Die Tinte ließ einen scharfen Phasenübergang auf $>10^6$ cps bei etwa 90 °C erkennen, und die Viskosität bei 140 °C betrug 11,05 cps, was sehr nahe an der annehmbaren Ausstoßviskosität (10cps) ist. Eine weitere Verringerung der Viskosität kann durch Verwenden eines Viskositätsmodifikators oder Reduzieren der Menge amorphen Materials erreicht werden.

Tintenprüfung und Auswertungen

Kristallisationsgeschwindigkeit

[0060] Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist ein sehr wichtiges Merkmal von Produktionstinten. Sie gibt die Geschwindigkeit vor, bei der die Tinte nach dem Drucken berührt werden kann, was die Druckgeschwindigkeit und das Durchscheinen für normales Papier beeinflusst. Je schneller die Kristallisationsgeschwindigkeit ist, umso schneller ist die Druckgeschwindigkeit. Eine Tintenbasisprobe wurde aus 80 Gew.-% von DST kristallin und 20 Gew.-% von Verbindung 4 hergestellt. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wurde unter Verwendung der Versuche mit zeitaufgelöster Lichtmikroskopie (TROM) gemessen, die in der am 26. April 2012 elektronisch eingereichten US-Patentanmeldung Seriennr. 13/456,847 an Gabriel Iftime et al. (Aktenzeichen des Anwalts Nr. 20110828-401275) beschrieben werden, die hiermit durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen wird.

[0061] Die Tintenbasis von Verbindung 4 zeigte eine sehr schnelle Kristallisationsgeschwindigkeit von insgesamt 5 sec (4 sec für die Zeit des Kristallisationsbeginns und 1 sec für die Zeit des Kristallisationsablaufs). Dieses Ergebnis war mit der Tinte der aktuellen Hauptlinie, Chandra, vergleichbar und wies darauf hin, dass die Amorphie die Kristallisationsgeschwindigkeit nicht beeinflusste.

Robustheitsprüfung

[0062] Tinte 1 und Tinte 2 wurden unter Verwendung einer K-Proofer-Tiefdruckplatte, die mit einer auf niedrigen Druck eingestellten Druckwalze ausgestattet war, auf beschichtetes Xerox Digital Color Elite Gloss Papier (120 gsm Druckpapier) gedruckt. Die Temperatur der Tiefdruckplatte wurde auf 142 °C eingestellt, aber die tatsächliche Plattentemperatur beträgt etwa 134 °C. Die K-Proofer-Vorrichtung (hergestellt von der RK Print Coat Instrument Ltd., Litlington, Royston, Heris, SG8 0OZ, UK) ist ein nützliches Druckwerkzeug, um eine Vielzahl von Tinten in kleinem Maßstab zu überprüfen und die Bildqualität auf verschiedenen Substraten zu beurteilen. Die Tinten ergaben robuste Bilder, die nicht leicht von den Substraten entfernt werden konnten. Wenn eine Metallspitze mit einer gekrümmten Spitze in einem Winkel von etwa 15° von der Vertikalen mit einem Gewicht von 528 g aufgebracht und mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 13 mm/s über das Bild gezogen wurde, war keine sichtbare Entfernung der Tinte vom Bild zu erkennen. Die Spitze ähnelt der Bohrschneide einer Drehmaschine mit runder Nase und einem Krümmungsradius von ungefähr 12 mm.

Patentansprüche

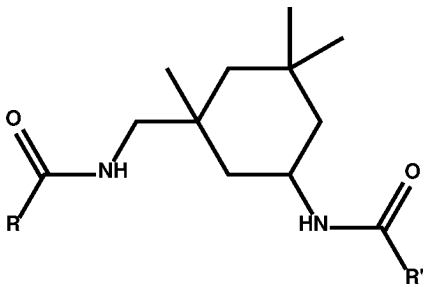
1. Phasenwechseltinte, umfassend:
eine amorphe Komponente, bei der es sich um ein Diamidderviat von Isophorondiamin handelt;
eine kristalline Komponente; und
ein optionales Farbmittel.
2. Phasenwechseltintenkomponente nach Anspruch 1, wobei die amorphe Verbindung durch eine Amidierungsreaktion aus Isophorondiamin synthetisiert ist.
3. Phasenwechseltinte nach Anspruch 1, wobei die Tinte imstande ist, bei einer Gesamtkristallisationszeit von weniger als 15 Sekunden, wie durch das standardisierte TROM-Verfahren gemessen, zu kristallisieren.
4. Phasenwechseltinte nach Anspruch 1, wobei die kristalline Verbindung in einer Menge von etwa 60 Gewichtsprozent bis etwa 95 Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Phasenwechseltinte vorhanden ist.
5. Phasenwechseltinte nach Anspruch 1, wobei die amorphe Verbindung in einer Menge von etwa 5 Gewichtsprozent bis etwa 40 Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Phasenwechseltinte vorhanden ist.
6. Phasenwechseltinte nach Anspruch 1 mit einem Verhältnis von kristallinem zu amorphem Verhältnis von etwa 60:40 bis etwa 95:5.

7. Phasenwechsellösung nach Anspruch 1 mit einer Viskosität von etwa 1 bis etwa 22 cps in einem Ausstoßbereich von etwa 100 bis etwa 140 °C.

8. Phasenwechsellösung nach Anspruch 1 mit einer Viskosität von über etwa 10^6 cps bei Raumtemperatur.

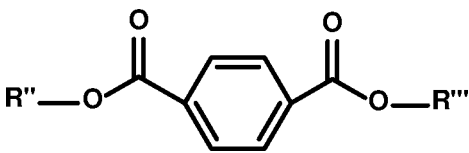
9. Phasenwechsellösung nach Anspruch 1, ferner umfassend einen Zusatzstoff, der aus der Gruppe bestehend aus Antioxidationsmittel, Entschäumungsmittel, Gleit- und Egalisierungsmitteln, Klärmittel, Viskositätsmodifikator, Klebemittel, Weichmacher und Mischungen davon ausgewählt ist.

10. Phasenwechsellösung, umfassend:
eine amorphe Komponente mit einer allgemeinen Formel von



wobei R und R' jeweils unabhängig voneinander, was bedeutet, dass sie gleich oder verschieden sein können, aus der Gruppe bestehend aus einer Alkylgruppe, wobei der Alkylanteil gerade, verzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein kann, mit etwa 1 bis etwa 40 Kohlenstoffatomen oder einer substituierten oder unsubstituierten, aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe und Mischungen davon ausgewählt sind;

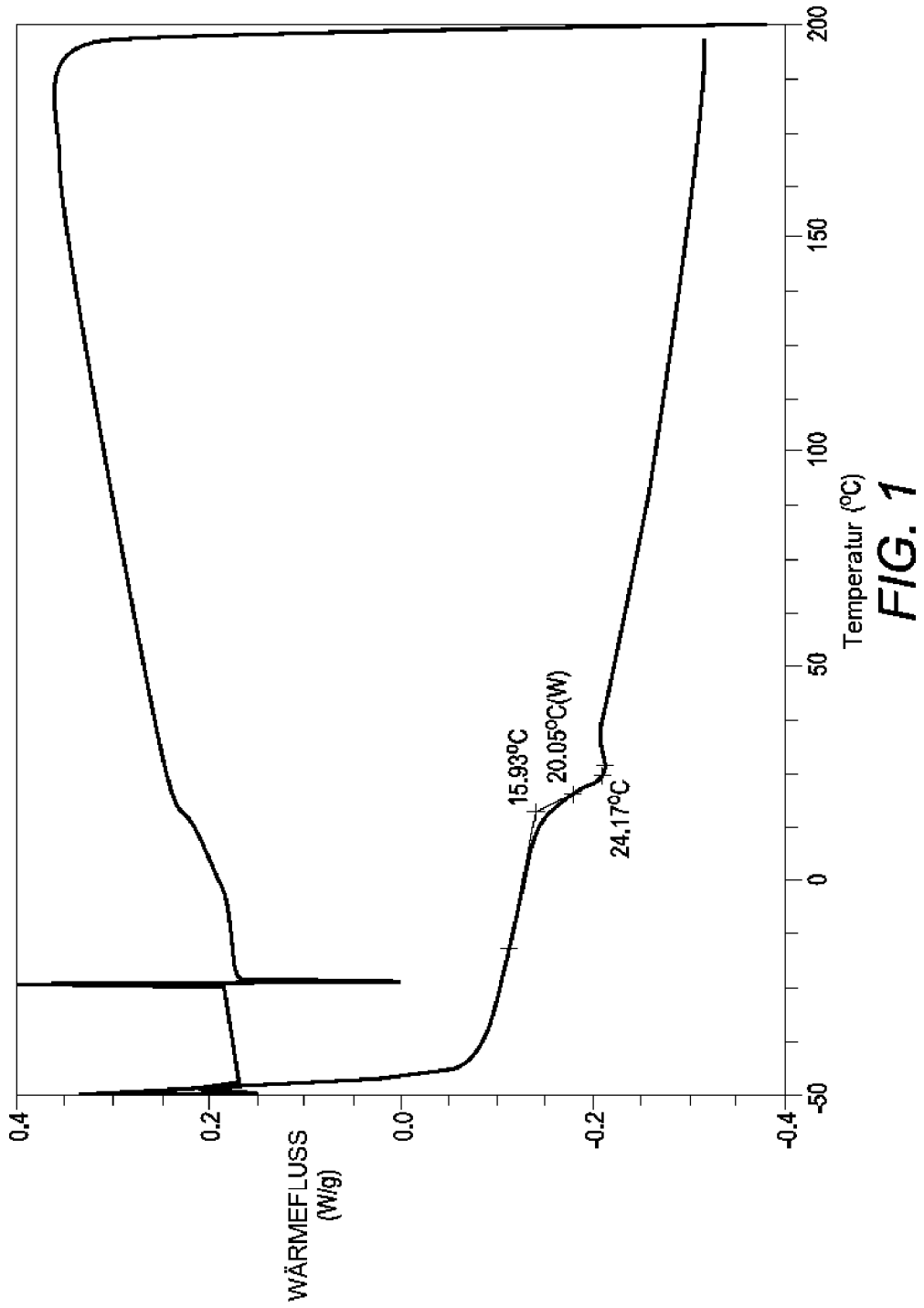
eine kristalline Komponente, bei der es sich um eine Diesterverbindung mit der folgenden Struktur handelt:



wobei R'' und R''' gleich oder verschieden sein können, und wobei R'' und R''' jeweils unabhängig voneinander eine gesättigte oder ethylenisch ungesättigte aliphatische Gruppe sind; und ein optionales Farbmittel.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



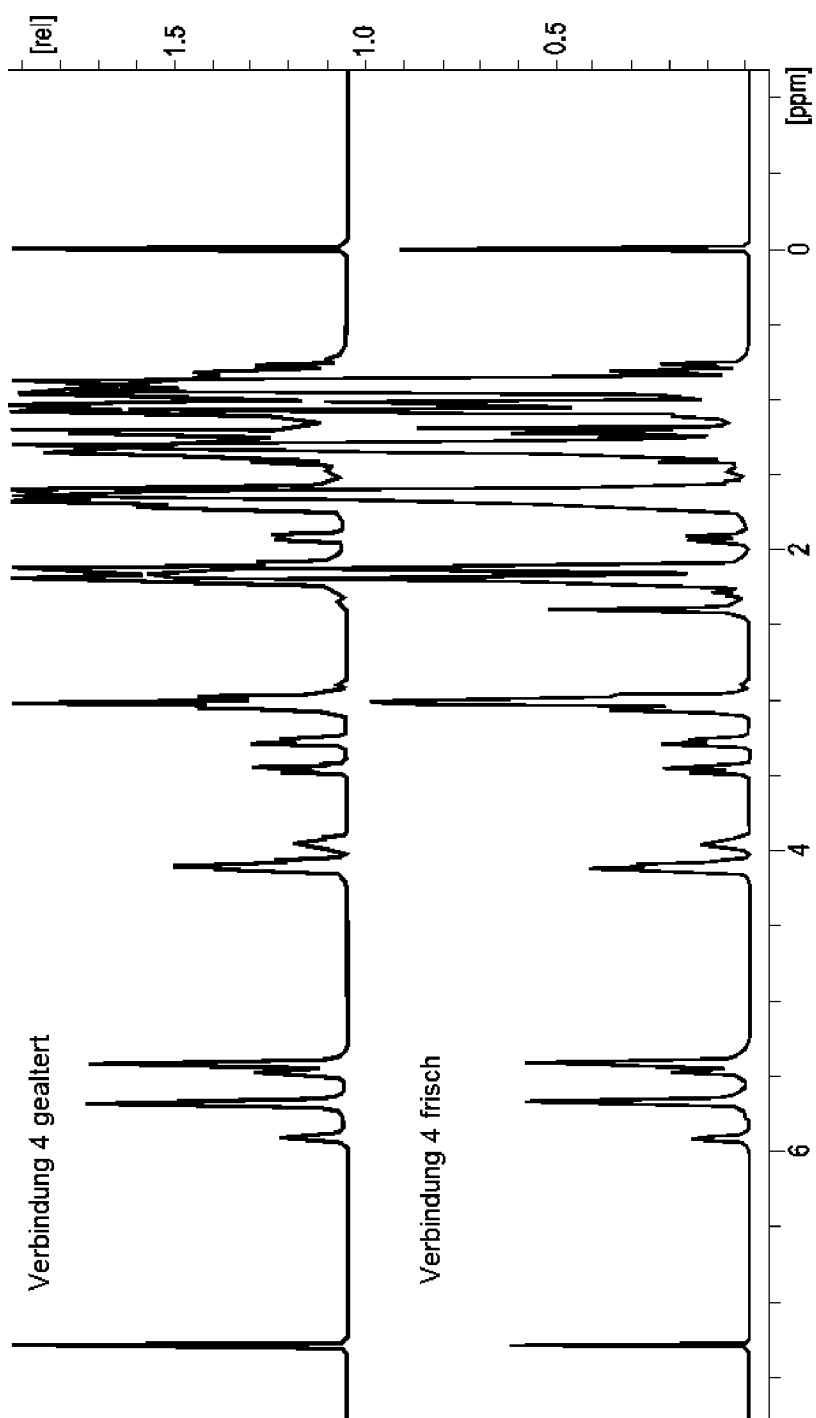


FIG. 2

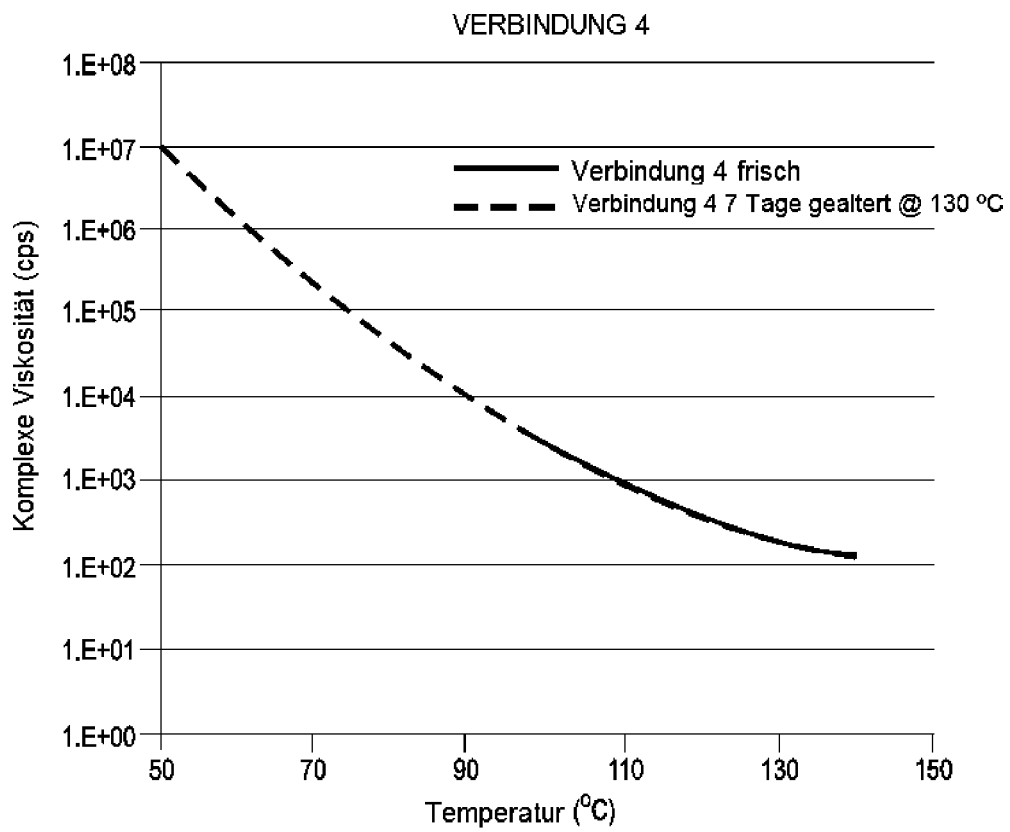


FIG. 3

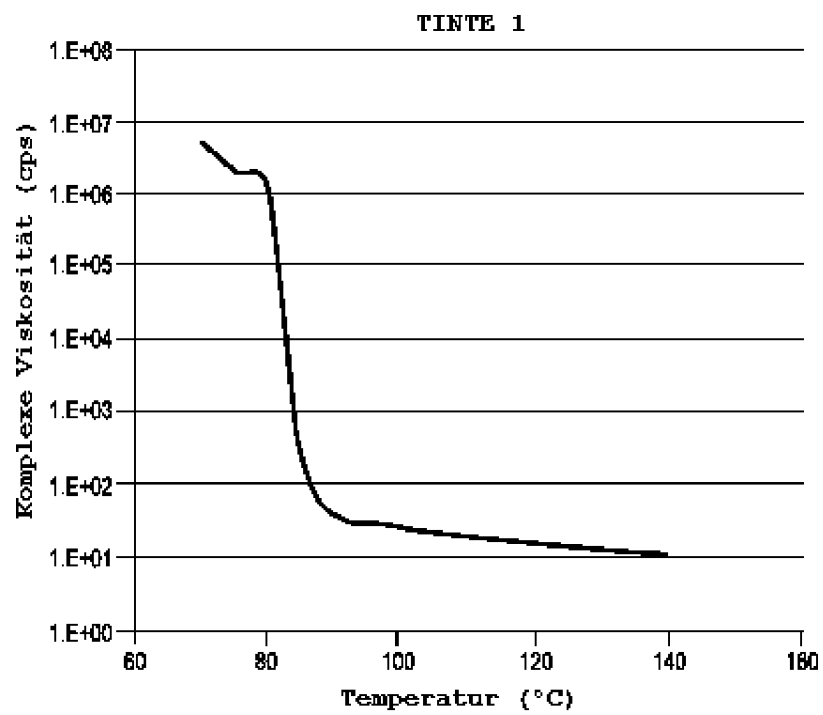


FIG. 4

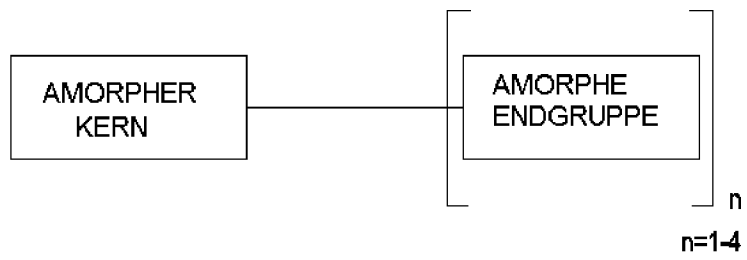


FIG. 5

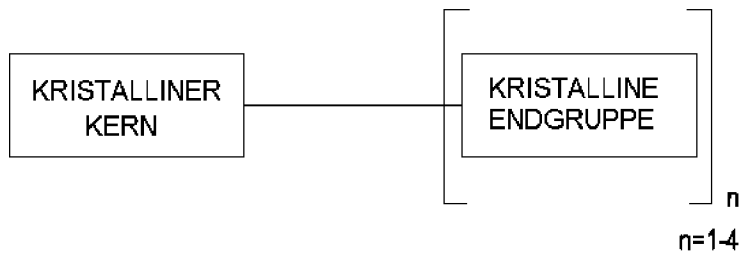


FIG. 6