

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU<sup>(11)</sup> 2 573 526<sup>(13)</sup> C2

(51) МПК  
C09D 11/00 (2014.01)  
B41J 2/01 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012120254/05, 16.05.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
16.05.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
11.05.2011 US 13/105,825

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2013 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: 20.01.2016 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: (см. прод.)

Адрес для переписки:

119019, Москва, Гоголевский б-р, 11, этаж 3,  
"Гоулингз Интернэшнл Инк." Лыу Татьяна  
Нгоковна

(72) Автор(ы):

ШРЕТЬЕН Мишель Н. (CA),  
БРЕТОН Марсель П. (CA)

(73) Патентообладатель(и):

КСЕРОКС КОРПОРЭЙШН (US)

R U  
2 5 7 3 5 2 6  
C 2

(54) ПРОЧНЫЕ ЗАКРЕПЛЯЮЩИЕСЯ ТВЕРДЫЕ ЧЕРНИЛА И СПОСОБЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к закрепляющимся твердым чернилам, которые являются твердыми при комнатной температуре и расплавленными при повышенной температуре, при которой расплавленные чернила наносят на подложку. Закрепляющиеся твердые чернила включают закрепляющийся воск, один или более мономеров, неизбежно окрашивающее вещество, закрепляющийся амидный загуститель, незакрепляющийся компонент и фотоинициатор. Указанный незакрепляющийся компонент содержит производное этоксилированного

октилфенола, полученное смешиванием дизоцианата, этоксилированного октилфенола и линейного спирта. Описывается также способ струйного нанесения изображения на подложку. Предложенные твердые чернила обеспечивают улучшенные эксплуатационные характеристики - повышенное закрепление и прочность изображения, более низкую температуру выбрасываемой струи и ультразвуковую усадку при кристаллизации, что позволяет использовать их для струйной печати. 3 н. и 15 з.п. ф-лы, 4 ил., 4 табл., 1 пр.

(56) (продолжение):

US 7559639 B2, 14.07.2009. US 7820731 B2, 26.10.2010. US 2008000384 A1, 03.01.2008. EP 0353979 B1, 13.09.1995.  
EP 0307933 B1, 19.11.1992. RU 2005123818 A, 20.01.2006.

R U  
2 5 7 3 5 2 6  
C 2

R U 2 5 7 3 5 2 6 C 2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) RU<sup>(11)</sup> 2 573 526<sup>(13)</sup> C2

(51) Int. Cl.  
C09D 11/00 (2014.01)  
B41J 2/01 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012120254/05, 16.05.2012

(24) Effective date for property rights:  
16.05.2012

Priority:

(30) Convention priority:  
11.05.2011 US 13/105,825

(43) Application published: 27.11.2013 Bull. № 33

(45) Date of publication: 20.01.2016 Bull. № 2

Mail address:

119019, Moskva, Gogolevskij b-r, 11, ehtazh 3,  
"Goulingz Internehshnl Ink." Lyu Tat'jana  
Ngokovna

(72) Inventor(s):

CHRETIE Michelle N. (CA),  
NOZELLA Kimberly D. (CA)

(73) Proprietor(s):

XEROX CORPORATION (US)

(54) FIRMLY CURABLE SOLID INK AND METHODS OF THEIR APPLICATION

(57) Abstract:

FIELD: printing industry.

SUBSTANCE: curable solid ink comprises the curable wax, one or more monomers, an optionally colouring substance, a curable amide thickener, a non-curable component, and a photoinitiator. The said non-curable component comprises a derivative of ethoxylated octylphenol obtained by mixing diisocyanate, ethoxylated octylphenol, and linear

alcohol. Also a method of inkjet application of an image on the substrate is described.

EFFECT: improved operational characteristics - increased curing and strength of the image, the lower the temperature of the jet ejected and an ultra-low shrinkage during crystallisation, which enables to use them for inkjet printing.

18 cl, 4 dwg, 4 tbl, 1 ex

R U 2 5 7 3 5 2 6 C 2

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к композициям твердых чернил с фазовым переходом, отличающимся тем, что они являются твердыми при комнатной температуре и расплавленными при повышенной температуре, при которой расплавленные чернила 5 наносятся на подложку. Эти твердые чернильные композиции могут применяться для струйной печати в различных устройствах. Настоящее изобретение относится к закрепляющимся твердым чернилам (CSI) и к закрепляющимся твердым чернилам с низкой усадкой (LS-CS) и к способам применения этих чернил. В настоящем изобретении 10 закрепляющиеся твердые чернила представляют собой чернила, закрепляющиеся под действием ультрафиолетового (УФ) излучения, имеющие значительную твердость до закрепления и существенно увеличенную твердость после закрепления, которые 15 устойчивы к растворителю (проверка степени закрепления). Осуществление настоящего изобретения, таким образом, предоставляет уникальное сочетание характеристик, которые обеспечивают закрепляющиеся твердые чернила как с желательными свойствами в незакрепленном твердом состоянии, так и улучшенными свойствами в закрепленном состоянии. Закрепляющиеся твердые чернила задумывались как средство 20 для использования в традиционном способе печати твердых чернил, главным образом для закрепления и придания увеличенной механической прочности после закрепления. Одной из основных проблем при разработке подходящих закрепляющихся твердых 25 чернил является создание твердых чернил с достаточной молекулярной подвижностью для обеспечения быстрого и экстенсивного закрепления.

Хотя описанная твердая чернильная композиция дает некоторые преимущества по сравнению с предыдущими композициями, еще имеется необходимость разработки композиции, которая обеспечивает закрепляющиеся твердые чернила с более быстрым 25 и экстенсивным закреплением и твердостью.

## СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к закрепляющимся твердым чернилам, содержащим: закрепляющий воск, один или более мономеров, необязательное окрашивающее вещество, амидный загуститель и фотоинициатор. В отдельных 30 вариантах осуществления изобретения закрепляющиеся твердые чернила по п.1 имеют твердость до закрепления от около 0.1 до около 0.5 и твердость после закрепления от около 90 до около 95. В других вариантах осуществления изобретения закрепляющиеся твердые чернила имеют твердость после закрепления более чем 90 и величину усадки 35 после охлаждения из жидкого состояния менее чем около 3.

В других вариантах осуществления изобретения описывается способ передачи изображения посредством струйной печати, включающий: струйное нанесение закрепляющихся твердых чернил на печатную подложку для формирования изображения и выдержку изображения под излучением для закрепления закрепляющихся твердых чернил на печатной подложке, в котором закрепляющиеся твердые чернила содержат: 40 связующее чернил, один или более восков и фотоинициатор, в котором закрепляющиеся твердые чернила содержат закрепляющийся воск, необязательный незакрепляющийся компонент, один или более мономеров, необязательное окрашивающее вещество, амидный загуститель и фотоинициатор, в котором закрепляющиеся твердые чернила имеют твердость после закрепления более 90 и величину усадки 45 после охлаждения из жидкого состояния менее чем 3.

## КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На Фиг.1 представлен вид сбоку одного устройства, применяемого по настоящему изобретению;

На Фиг.2 представлено схематическое изображение, включающее нанесение настоящего маркирующего материала непосредственно на подложку, согласно вариантам осуществления настоящего изобретения;

На Фиг.3 представлен график, показывающий зависимость комплексной вязкости

5 от температуры для твердых чернил, согласно вариантам осуществления настоящего изобретения; и

На Фиг.4 представлен график, показывающий зависимость комплексной вязкости от температуры для альтернативных твердых чернил, согласно вариантам осуществления настоящего изобретения.

## 10 ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к закрепляющимся твердым чернилам (CSI) и к закрепляющимся твердым чернилам с низкой усадкой (LS-CS). В частности, твердые чернила по настоящему изобретению сохраняют преимущества по техническому обслуживанию, безопасности и качеству печати, обычно ассоциирующиеся с твердыми 15 чернилами с фазовым переходом, но обеспечивают выдающееся усовершенствование эксплуатационных характеристик, таких как повышенная прочность, более низкая температура выбрасываемой струи и ультранизкая усадка при кристаллизации.

Настоящее изобретение относится к новым пигментированным твердым чернилам, закрепляющимся посредством ультрафиолетового (УФ) излучения низкой энергии, с 20 высокой реакционной способностью и минимальной усадкой. Эти чернила содержат загущающую добавку и образуют композицию с вязкостью в диапазоне от менее чем 20 сП при температуре 90°C, или от около 20 до около 5 сП при температуре 90°C, или от около 15 до около 8 сП при температуре 90°C, и величиной усадки менее чем 3%, или от около 1 до около 3%. Используемое здесь выражение величина усадки указывает 25 на усадку чернил при охлаждении из жидкого состояния. В дополнение, эти чернила обладают твердостью после закрепления, значительно более высокой, чем обычные твердые чернила, такие как коммерчески доступные от компании Xerox Corporation или Oce North America.

Значительные улучшения в скорости закрепления и твердости, проверенной по

30 эталонному тесту после закрепления, также были показаны для этих чернил, так же как и улучшенная совместимость между компонентами после затвердевания. Обширные исследования показали, что концентрация незакрепляющихся смол должна быть не менее 5 процентов, или от около 1 до около 3 процентов, или менее 1 процента по массе. Скорости закрепления были получены путем построения графика твердости в 35 зависимости от продолжительности воздействия ультрафиолетового излучения в сек/фут (Закрепление с помощью УФ, легированной ртутью, D-лампы, 600 Вт/см), и применяя следующие выражения:

$$y=m_1+m_2 \cdot (1-\exp(-m_3 \cdot x))$$

Начальная твердость =  $m_1$

40 Начальный наклон =  $m_2 \cdot m_3$

Конечная твердость =  $m_1+m_2$ ,

где начальный наклон берется как начальная скорость закрепления. Чернила по

настоящему изобретению показывают скорости закрепления от около 130 до около

45 250 фут/сек, такие как от около 180 до около 250 фут/сек, или от около 200 до около 250 фут/с. В зависимости от типа лампы, используемой в качестве закрепляющей УФ лампы, характерный выход, используемый для закрепления, может составлять от около 200 нм до около 450 нм.

Настоящее изобретение включает смеси, состоящие из закрепляющихся восков, мономеров, загустителей, необязательных окрашивающих веществ и фотоинициаторов свободных радикалов, и, необязательно, до 5 процентов по массе не закрепляющихся смол, таких как модификаторы вязкости. Закрепляющиеся воски, мономеры,

- 5 необязательные окрашивающие вещества и фотоинициаторы свободных радикалов представляют собой твердые материалы при температуре ниже чем около 40°C, или ниже чем от около 40 до ниже чем около 30°C, с легким запахом или совсем без запаха. Эти компоненты были выбраны для осуществления струйной печати при температурах в диапазоне от около 70 до около 100°C, или от около 80 до около 100°C, или от около 10 70 до около 90°C. Эти твердые чернила, таким образом, могут выходить сильной струей при повышенных температурах при вязкости от около 5 до около 15 cП, или от около 10 до около 15 cП, или от около 8 до около 12 cП при этих температурах, и являются твердыми при комнатной температуре (20-50°C или 20-27°C), что предотвращает чрезмерное распространение или миграцию печатной капли на пористой подложке.
- 15 После печати композиции закрепляются, чтобы обеспечить прочные изображения.

Закрепляющиеся твердые чернила по настоящему изобретению имеют твердость перед закреплением от около 0,1 до около 11, или от около 0,1 до около 5, или от около 0,1 до около 3. Эти чернила имеют твердость после закрепления от около 85 до около 100, или от около 90 до около 97, или от около 93 до около 97.

- 20 Закрепляющиеся твердые компоненты включают мономеры, закрепляющиеся воски и загустители. Закрепляющийся воск может быть твердым при комнатной температуре (25°C). Включение воска может способствовать увеличению вязкости чернильной композиции, по мере того как композиция охлаждается от приложенной температуры. Закрепляющийся воск может представлять собой любой восковой компонент, который 25 способен смешиваться с другими компонентами и который будет полимеризоваться с образованием полимера. Термин воск включает, например, любой из различных природных, модифицированных природных и синтетических материалов, которые обычно относят к воскам.

- Подходящие примеры закрепляющихся восков представляют воски, которые
- 30 включают закрепляющиеся группы или функционализированы закрепляющимися группами. Закрепляющиеся группы могут включать, например, акрилат, метакрилат, алкан, аллильный простой эфир, эпоксид, окситан и тому подобное. Эти воски могут быть синтезированы посредством реакции воска, например, такого как полиэтиленовый воск, снабженный карбоновой кислотой или могущей трансформироваться 35 гидроксильной функциональной группой. Закрепляющиеся воски, описанные здесь, могут быть закреплены указанным выше изосорбидом, функционализированным, по меньшей мере, одной закрепляющейся группой и/или дополнительным закрепляющимся мономером (мономерами).

- Подходящие примеры полиэтиленовых восков с концевой гидроксильной группой, 40 которые могут быть функционализированы закрепляющейся группой, включают смеси карбоцепных молекул со структурой  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ , имеющих разные длины цепей, n, где средняя длина цепи может находиться в диапазоне от около 16 до около 50, и линейного полиэтилена с низкой молекулярной массой, с подобной средней длиной цепи.

- 45 Подходящие примеры полиэтиленовых восков с концевой группой карбоновой кислоты, которые могут быть функционализированы закрепляющейся группой, включают смеси карбоцепных молекул со структурой  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ , имеющих разные цепочечные длины, n, где средняя длина цепи находится в диапазоне от около

16 до около 50, и линейного полиэтилена с низкой молекулярной массой, с соответствующей средней длиной цепи.

Закрепляющийся воск может быть включен в композицию в количестве, например, от около 0,1% до около 30% от массы композиции, таком как от около 0,5% до около 5 20%, или от около 0,5% до около 15% от массы композиции.

Мономеры, которые могут применяться в вариантах осуществления настоящего изобретения, могут представлять собой, например, бифункциональный мономер диметанол диакрилат циклогексан, такой как, например, CD-406 от Sartomer Company (т.пл. = 78°C); трифункциональный мономер изоцианурат триакрилат, такой как,

10 например, SR-368 от Sartomer (т.пл. = 50-55°C); монофункциональный мономер бегенил акрилат C18, C20, C22 смесь, такая как, например, CD587 от Sartomer (т.пл. = 55°C); акрилат закрепляющийся монофункциональный акрилатный воск C22, C23, C24 смесь, такая как, например, UNILIN 350 от Baker Petrolite (Houston, Texas) (т.пл. = 78-83°C); и закрепляющийся амидный загуститель. Загустители, подходящие для применения в

15 закрепляющихся посредством излучения твердых чернилах по настоящему изобретению, включают загуститель, содержащий закрепляющийся амид, закрепляющийся полиамид-эпокси акрилатный компонент, полиамидный компонент, их смеси и тому подобное. В других вариантах осуществления изобретения закрепляющийся композитный загуститель может содержать закрепляющуюся эпоксидную смолу и полиамидную

20 смолу, их смеси и тому подобное. Загуститель также может участвовать в закреплении мономера (мономеров) в композиции. Загустители, подходящие для применения в твердых чернилах, могут иметь амфи菲尔ную природу, для того чтобы улучшить смачивание, когда чернильная композиция применяется на подложку с силиконовым или другим находящимся на ней маслом. Термин амфи菲尔ный относится к молекулам,

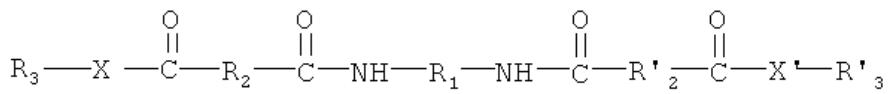
25 которые имеют как полярные, так и неполярные фрагменты молекулы. Например, загустители могут иметь длинные неполярные углеводородные цепи и полярные амидные связи.

Амидные загустители, подходящие для применения, включают загустители, описанные в патенте США №7,279,587, полное описание которого включено сюда посредством 30 ссылки. Однако в отличие от настоящего изобретения, где чернила являются твердыми при комнатной температуре, как в присутствии, так и в отсутствие загустителя, вышеуказанные патенты ориентированы на жидкие закрепляющиеся чернила. В отдельных вариантах осуществления настоящего изобретения загуститель представляет собой смесь компонентов, которые также включают как закрепляющиеся, так и 35 незакрепляющиеся загустители.

В вариантах осуществления изобретения в твердых чернилах присутствует загущающий материал. Загустители, подходящие для применения в чернильных композициях, включают загуститель, содержащий закрепляющийся амид, закрепляющийся полиамид-эпокси акрилатный компонент и полиамидный компонент, 40 закрепляющийся композитный загуститель, содержащий закрепляющуюся эпоксидную смолу и полиамидную смолу, их смеси и тому подобное. Загуститель также может участвовать в закреплении мономера (мономеров) композиции.

Загустители, подходящие для применения в чернильных композициях, могут иметь амфи菲尔ную природу, для того чтобы улучшить смачивание, когда композиция 45 применяется на подложку, имеющую силиконовое или другое масло на поверхности. Термин амфи菲尔ный относится к молекулам, которые имеют как полярные и неполярные фрагменты молекулы. Например, загустители могут иметь длинные неполярные углеводородные цепи и полярные амидные связи.

Как описано в патенте США №7,279,587, амидный загуститель может представлять собой соединение Формулы



в которой:

$R_1$  представляет собой:

(i) алкиленовую группу (где алкиленовая группа представляет собой двухвалентную алифатическую группу или алкильную группу, включая линейные и разветвленные,

насыщенные и ненасыщенные, циклические и ациклические, и замещенные и  
10 незамещенные алкиленовые группы, и в которой гетероатомы, такие как кислород, азот, сера, кремний, фосфор, бор и подобные, или могут, или не могут присутствовать в алкиленовой группе), имеющую от около 1 атома углерода до около 12 атомов углерода, например, от около 1 атома углерода до около 8 атомов углерода, или от  
15 около 1 атома углерода до около 5 атомов углерода,

(ii) ариленовую группу (где ариленовая группа представляет собой двухвалентную ароматическую группу или арильную группу, включая замещенные и незамещенные ариленовые группы, и в которой гетероатомы, такие как кислород, азот, сера, кремний, фосфор, бор и подобные, или могут, или не могут присутствовать в ариленовой группе),  
20 имеющую от около 1 атома углерода до около 15 атомов углерода, например, от около 3 атомов углерода до около 10 атомов углерода, или от около 5 атомов углерода до около 8 атомов углерода,

(iii) арилалкиленовую группу (где арилалкиленовая группа представляет собой двухвалентную арилалкильную группу, включая замещенные и незамещенные арилалкиленовые группы, в которой алкильный фрагмент арилалкиленовой группы может быть линейным или разветвленным, насыщенным или ненасыщенным и циклическим или ациклическим, и в которой гетероатомы, такие как кислород, азот, сера, кремний, фосфор, бор и подобные, или могут, или не могут присутствовать либо в арильном, либо в алкильном фрагменте арилалкиленовой группы), имеющую от  
25 около 6 атомов углерода до около 32 атомов углерода, например, от около 6 атомов углерода до около 22 атомов углерода, или от около 6 атомов углерода до около 12 атомов углерода, или

(iv) алкилариленовую группу (где алкилариленовая группа представляет собой двухвалентную алкиларильную группу, включая замещенные и незамещенные алкилариленовые группы, в которой алкильный фрагмент алкилариленовой группы может быть линейным или разветвленным, насыщенным или ненасыщенным и циклическим или ациклическим, и в которой гетероатомы, такие как кислород, азот, сера, кремний, фосфор, бор и подобные, или могут, или не могут присутствовать либо в арильном, либо в алкильном фрагменте алкилариленовой группы), имеющую от  
30 около 5 атомов углерода до около 32 атомов углерода, например, от около 6 атомов углерода до около 22 атомов углерода, или от около 7 атомов углерода до около 15 атомов углерода,

в которых заместители в замещенных алкиленовой, ариленовой, арилалкиленовой и алкилариленовой группах могут представлять собой атомы галогена, цианогруппы, 45 пиридиновые группы, пиридиниевые группы, эфирные группы, альдегидные группы, кетонные группы, сложноэфирные группы, амидные группы, карбонильные группы, тиокарбонильные группы, сульфидные группы, нитрогруппы, нитрозогруппы, ацильные группы, азогруппы, уретановые группы, мочевинные группы, их смеси и подобные, в

которых два или более заместителей могут быть соединены вместе с образованием кольца;

$R_2$  и  $R_2'$  каждый, независимо от другого, представляют собой:

(i) алкиленовые группы, имеющие от около 1 атома углерода до около 54 атомов углерода, такие как от около 1 атома углерода до около 48 атомов углерода, или от около 1 атома углерода до около 36 атомов углерода,

(ii) ариленовые группы, имеющие от около 5 атомов углерода до около 15 атомов углерода, такие как от около 5 атомов углерода до около 13 атомов углерода, или от около 5 атомов углерода до около 10 атомов углерода,

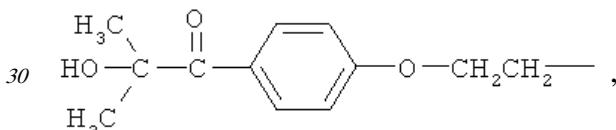
(iii) арилалкиленовые группы, имеющие от около 6 атомов углерода до около 32 атомов углерода, такие как от около 7 атомов углерода до около 33 атомов углерода, или от около 8 атомов углерода до около 15 атомов углерода, или

(iv) алкилариленовые группы, имеющие от около 6 атомов углерода до около 32 атомов углерода, такие как от около 6 атомов углерода до около 22 атомов углерода, или от около 7 атомов углерода до около 15 атомов углерода,

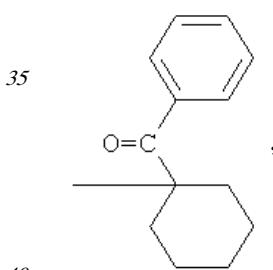
в которых заместители в замещенных алкиленовой, ариленовой, арилалкиленовой и алкилариленовой группах могут представлять собой атомы галогена, цианогруппы, эфирные группы, альдегидные группы, кетонные группы, сложноэфирные группы, амидные группы, карбонильные группы, тиокарбонильные группы, фосфиновые группы, фосфониевые группы, фосфатные группы, нитрильные группы, меркапто-группы, нитрогруппы, нитрозогруппы, ацильные группы, группы ангидридов кислот, азидогруппы, азогруппы, цианатогруппы, уретановые группы, мочевинные группы, их смеси и тому подобное, и в которых два или более заместителей могут быть соединены вместе с образованием кольца;

$R_3$  and  $R_3'$  каждый, независимо от другого, представляет собой либо:

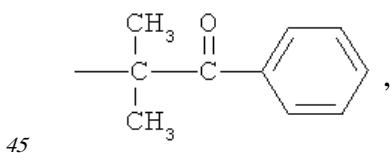
(а) фотоинициирующие группы, такие как группы, производные 1-(4-(2-гидроксиэтокси)фенил)-2-гидрокси-2-метилпропан-1-она, формулы



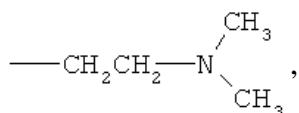
группы, производные 1-гидроксиклогексилфенилкетона, формулы



группы, производные 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-она, формулы



группы, производные N,N-диметилэтаноламина или N,N-диметилэтилендиамина, формулы



или подобные, либо:

(b) группу, которая представляет собой:

(i) алкильную группу (включая линейные и разветвленные, насыщенные и ненасыщенные, циклические и ациклические, замещенные и незамещенные алкильные группы, и в которой гетероатомы, такие как кислород, азот, сера, кремний, фосфор, бор и подобные, или могут, или не могут присутствовать в алкильной группе), имеющую от около 2 атомов углерода до около 100 атомов углерода, такую как от около 3 атомов углерода до около 60 атомов углерода, или от около 4 атомов углерода до около 30 атомов углерода,

(ii) арильную группу (включая замещенные и незамещенные арильные группы, и в которой гетероатомы, такие как кислород, азот, сера, кремний, фосфор, бор и подобные, или могут, или не могут присутствовать в арильной группе), имеющую от около 5 атомов углерода до около 100 атомов углерода, такую как от около 5 атомов углерода до около 60 атомов углерода, или от около 6 атомов углерода до около 30 атомов углерода, такую как фенильная группа или подобная,

(iii) арилалкильную группу (включая замещенные и незамещенные арилалкильные группы, в которых алкильный фрагмент арилалкильной группы может быть линейным или разветвленным, насыщенным или ненасыщенным и циклическим или ациклическим, и в которой гетероатомы, такие как кислород, азот, сера, кремний, фосфор, бор и подобные, или могут, или не могут присутствовать либо в арильном, либо в алкильном фрагменте арилалкильной группы), имеющую от около 5 атомов углерода до около 100 атомов углерода, такую как от около 5 атомов углерода до около 60 атомов углерода, или от около 6 атомов углерода до около 30 атомов углерода, такую как бензильная группа или подобную, или

(iv) алкиларильную группу (включая замещенные и незамещенные алкиларильные группы, в которых алкильный фрагмент алкиларильной группы может быть линейным или разветвленным, насыщенным или ненасыщенным и циклическим или ациклическим, и в которой гетероатомы, такие как кислород, азот, сера, кремний, фосфор, бор и подобные, или могут, или не могут присутствовать либо в арильном, либо в алкильном фрагменте алкиларильной группы), имеющую от около 5 атомов углерода до около 100 атомов углерода, такую как от около 5 атомов углерода до около 60 атомов углерода, или от около 6 атомов углерода до около 30 атомов углерода, такую как толильная группа или подобную,

в которых заместители на замещенных алкильной, арилалкильной и алкиларильной группах могут представлять собой атомы галогена, эфирные группы, альдегидные группы, кетонные группы, сложноэфирные группы, амидные группы, карбонильные группы, тиокарбонильные группы, сульфидные группы, фосфиновые группы, фосфониевые группы, фосфатные группы, нитрильные группы, меркапто-группы, нитрогруппы, нитрозогруппы, ацильные группы, группы ангидридов кислот, азидогруппы, азогруппы, цианатогруппы, изоцианатогруппы, тиоцианатогруппы, изотиоцианатогруппы, карбоксилатные группы, группы карбоновой кислоты, уретановые группы, мочевинные группы, их смеси и тому подобное, и где два или более заместителей могут быть соединены вместе с образованием кольца;

и X и X' каждый, независимо от другого, представляет собой атом кислорода или группу формулы -NR<sub>4</sub>-, где R<sub>4</sub> представляет собой:

- (i) атом водорода;
  - (ii) алкильную группу, включая линейные и разветвленные, насыщенные и ненасыщенные, циклические и ациклические, замещенные и незамещенные алкильные группы, и в которой гетероатомы или могут, или не могут присутствовать в алкильной группе, имеющей от около 5 атомов углерода до около 100 атомов углерода, такой как от около 5 атомов углерода до около 60 атомов углерода, или от около 6 атомов углерода до около 30 атомов углерода,
  - (iii) арильную группу, включая замещенные и незамещенные арильные группы, и в которой гетероатомы или могут, или не могут присутствовать в арильной группе, имеющей от около 5 атомов углерода до около 100 атомов углерода, такой как от около 5 атомов углерода до около 60 атомов углерода, или от около 6 атомов углерода до около 30 атомов углерода,
  - (iv) арилалкильную группу, включая замещенные и незамещенные арилалкильные группы, в которых алкильный фрагмент арилалкильной группы может быть линейным или разветвленным, насыщенным или ненасыщенным и циклическим или ациклическим, и в которой гетероатомы или могут, или не могут присутствовать либо в арильном, либо в алкильном фрагменте арилалкильной группы, имеющей от около 5 атомов углерода до около 100 атомов углерода, такой как от около 5 атомов углерода до около 60 атомов углерода, или от около 6 атомов углерода до около 30 атомов углерода,
  - (v) алкиларильную группу, включая замещенные и незамещенные алкиларильные группы, в которых алкильный фрагмент алкиларильной группы может быть линейным или разветвленным, насыщенным или ненасыщенным и циклическим или ациклическим, и в которой гетероатомы или могут, или не могут присутствовать либо в арильном, либо в алкильном фрагменте алкиларильной группы, имеющей от около 5 атомов углерода до около 100 атомов углерода, такой как от около 5 атомов углерода до около 60 атомов углерода, или от около 6 атомов углерода до около 30 атомов углерода,
- в которых заместители на замещенных алкильной, арильной, арилалкильной и алкиларильной группах могут представлять собой атомы галогена, эфирные группы, альдегидные группы, кетонные группы, сложноэфирные группы, амидные группы,
- карбонильные группы, тиокарбонильные группы, сульфатные группы, сульфонатные группы, группы сульфоновой кислоты, сульфидные группы, сульфоксидные группы, фосфиновые группы, фосфоневые группы, фосфатные группы, нитрильные группы, меркапто-группы, нитрогруппы, нитрозогруппы, сульфоногруппы, ацильные группы, группы ангидридов кислот, азидогруппы, азогруппы, цианатогруппы,
- изоцианатогруппы, тиоцианатогруппы, изотиоцианатогруппы, карбоксилатные группы, группы карбоновой кислоты, уретановые группы, мочевинные группы, их смеси и тому подобное, и в которых два или более заместителей могут быть соединены вместе с образованием кольца.

Как упоминалось выше, чернила могут включать загущающий агент или загуститель в любом подходящем количестве, например, от около 1 процента до около 50 процентов, или от около 2 процентов до около 20 процентов, или около 5 процентов до около 15 процентов от массы чернил.

Незакрепляющиеся твердые компоненты включают незакрепляющиеся воски, включая производные этоксилированного октилфенола, которые растворимы в чернильной композиции и/или имеют температуру плавления на от около 5°C до около 10°C ниже температуры выходящей струи (которые могут колебаться от около 70°C до около 100°C), так что незакрепляющиеся воски однородно сочетаются с другими компонентами чернильной композиции. Кроме того, молекулярная масса (MW)

производных этоксилированного октилфенола находится в диапазоне от около 600 до около 5000 г/моль.

Рецептура чернил была разработана с применением незакрепляющихся компонентов и как коммерческой смолы L icowax-KFO, так и изготовленного по заказу IGEPAL. В одном варианте осуществления изобретения незакрепляющийся компонент по настоящему изобретению, присутствующий в чернилах в диапазоне от 0 до 5 процентов по массе, представляет собой производное IGEPAL CA210 или смесь производных IGEPAL CA210. В конкретных вариантах осуществления изобретения применяли производные TMHDI и IPDI с температурой плавления соответственно 87°C и 88°C.

Чернильные композиции могут также содержать окрашивающее вещество. Любое желаемое или эффективное окрашивающее вещество может применяться в чернильных композициях, в том числе красители, пигменты, их смеси и тому подобное, при условии, что окрашивающее вещество может быть растворено или диспергировано в связующем чернил и совместимо с другими компонентами чернил. Пигменты, которые, как правило, дешевле и прочнее, чем красители, могут быть включены в чернильную закрепляющуюся композицию с фазовым переходом в чернилах.

В вариантах осуществления изобретения применяются красители, растворимые в органических растворителях. Например, растворимый краситель, пригодный для применения по настоящему изобретению, может включать в себя растворимые в спирте красители вследствие их совместимости с описанными здесь связующими чернил.

Окрашивающие вещества могут присутствовать в чернилах в любом желаемом или эффективном количестве для получения желаемого цвета или оттенка, в таком как, например, по меньшей мере, от около 0,1 процента от массы чернил до около 50 процентов от массы чернил, или, по меньшей мере, от около 0,2 процентов от массы чернил до около 20 процентов от массы чернил, или, по меньшей мере, от около 0,5 процентов от массы чернил до около 10 процентов от массы чернил.

Закрепляющаяся чернильная композиция с фазовым переходом может, необязательно, включать инициатор, такой как, например, фотоинициатор. Такой инициатор является желательным по причине облегчения закрепления чернил. В вариантах осуществления изобретения может применяться фотоинициатор, который поглощает излучение, например излучение ультрафиолетового света, чтобы инициировать закрепление закрепляющихся компонентов чернил.

Общее количество инициатора, включенного в чернильную композицию, может составлять, например, от около 0,5 до около 15% по массе, такое как от около 1 до около 10% по массе от массы чернильной композиции.

В отдельных вариантах осуществления изобретения закрепляющиеся мономеры могут присутствовать в закрепляющихся твердых чернилах в количестве от около 50 до около 95 процентов, или от около 60 до около 90 процентов по массе от общей массы закрепляющихся твердых чернил. Закрепляющийся воск может присутствовать в закрепляющихся твердых чернилах в количестве от около 0,1 до около 30 процентов от общей массы закрепляющихся твердых чернил. Загуститель может присутствовать в закрепляющихся твердых чернилах в количестве от около 1 до около 30 процентов, или от около 5 до около 10 процентов по массе от общей массы закрепляющихся твердых чернил. В конкретном варианте осуществления изобретения загуститель присутствует в закрепляющихся твердых чернилах в количестве около 7 процентов по массе от общей массы закрепляющихся твердых чернил. Окрашивающее вещество может присутствовать в закрепляющихся твердых чернилах в количестве от около 0,1 до около 10 процентов, или от около 1 до около 5 процентов по массе от общей массы закрепляющихся твердых

чернил. Фотоинициатор может присутствовать в закрепляющихся твердых чернилах в количестве от около 0,5 до около 15 процентов, или от около 1 до около 10 процентов по массе от общей массы закрепляющихся твердых чернил.

В вариантах осуществления настоящего изобретения дополнительно описывается 5 способ применения закрепляющихся твердых чернил для струйной печати текста. В таких вариантах осуществления изобретения способ включает струйное нанесение закрепляющихся твердых чернил на промежуточную подложку для образования промежуточного изображения, перенос этого промежуточного изображения на подложку для образования перенесенного изображения и выдержку перенесенного 10 изображения под облучением, имеющим длины волн в диапазоне от около 180 нанометров до около 500 нанометров, для закрепления закрепляющихся твердых чернил. В вариантах осуществления изобретения этот этап струйной печати выполняется при температуре выше 70°C, или от около 70 до около 100°C.

По настоящему изобретению может применяться любое подходящее печатающее 15 устройство. В одном варианте осуществления изобретения аппарат представляет собой печатающее устройство со струйным нанесением чернил, которое включает, по меньшей мере, головку для струйной печати и поверхность области печати, в направлении которой выбрасывается струя чернил из печатающей головки, при этом высота-расстояние между печатающей головкой, выбрасывающей струю чернил, и 20 поверхностью области печати регулируется.

Устройство, а также способы по настоящему изобретению могут применяться в любой желаемой системе печати и маркирования материала, пригодной для нанесения маркирующего материала на рисунок изображения на промежуточном переносящем элементе или непосредственно на воспринимающую изображение подложку, в 25 пьезоэлектрической струйной печати (как с чернилами, жидкими при комнатной температуре, так и с чернилами с фазовым переходом), акустической струйной печати (как с чернилами, жидкими при комнатной температуре, так и с чернилами с фазовым переходом), печати с использованием термопереноса, глубокой печати, и тому подобное. В целях иллюстрации, описывается пьезоэлектрическая струйная печать с применением 30 чернил с фазовым переходом для нанесения маркирующего материала на рисунок изображения на промежуточном переносящем элементе.

На Фиг.1 показан пример подходящего устройства 10 для получения изображения на промежуточном передаточном элементе и последующего переноса этого изображения с промежуточного передаточного элемента на конечную подложку, принимающую 35 изображение. Показанное устройство 10 для получения изображения включает промежуточный элемент 14 для переноса изображения. Аппликатор маркировочного материала, в данном случае печатающая головка 11, выбрасывающая струю чернил, наносит маркирующий материал на рисунок 26 изображения на поверхности 12 промежуточного элемента для переноса. Эта поверхность 12 представляет собой 40 поверхность области печати, в направлении к которой струйная головка 11 с чернилами выбрасывает маркировочный материал, формируя изображение. В этом показанном случае поверхность области печати является поверхностью промежуточного элемента для переноса.

Как показано на Фиг.1, это устройство может также включать устройство 61 для 45 переноса изображения, включающее, например, передаточный валик 22, где рисунок изображения маркировочного материала с поверхности промежуточного элемента для переноса переносится на подложку 18, принимающую изображение. Необязательный направляющий элемент 20 подложки, принимающей изображение, может применяться

для прогона принимающей изображение подложки от подающего устройства (не показано) и направления подложки через зазор, образованный противостоящим роликом 22 с дугообразной поверхностью и промежуточным элементом 14 для переноса изображения. Необязательные пальцы 25 съемного устройства могут устанавливаться на получающем изображение устройстве 10 для того, чтобы помочь удалить подложку с принятым изображением с поверхности промежуточного элемента 14 для переноса изображения. Валик 22 может иметь металлический сердечник 23, например, стальной, с эластомерным покрытием, таким как, например, полиуретановое, из нитрильного каучука, из каучука на основе сополимера этилена, пропилена и диенового мономера (EPDM) и других подходящих эластичных материалов. Закрепление изображения на принимающей изображение подложке может также осуществляться на этом устройстве для переноса изображения. После того как изображение 26 входит в зазор, оно переносится к окончательному формированию изображения и прилипает или закрепляется на принимающей изображение подложке, либо посредством надавливания на изображение 26 на подложке 18, посредством одного валика 22, или посредством комбинации давления и тепла, которое создается необязательным нагревателем 21 и/или необязательным нагревателем 19. Необязательный нагреватель 24 также может применяться для подачи тепла в целях облегчения процесса в этой точке. После того как изображение прилипнет и/или закрепится на получающей изображение подложке, это изображение охлаждается до температуры окружающей среды, например, до температуры от около 22 до около 27°C.

Однако в вариантах, в которых маркирующий материал выбрасывается струей из печатающей головки 36 непосредственно на подложку 30, получающую изображение, такую как бумага, поверхность области печати, предположительно, является поверхностью подложки 30, получающей изображение, как показано на Фиг.2. Подложка 30 затем может двигаться вместе с лентой переноса 32 в направлении, указанном одной стрелкой, к зоне 34 УФ-закрепления, где печатное изображение закрепляется. Здесь предполагаются различные варианты осуществления изобретения, которые в том числе включают, например, несколько прогонов через одну зону печати и закрепления, несколько зон печати и закрепления, расположенных последовательно, одна за другой, и другие.

Чернила с фазовым переходом, закрепляющиеся излучением, содержат, по меньшей мере, один закрепляющийся мономер, загуститель, окрашивающее вещество и активируемый излучением инициатор, в частности фотоинициатор, который инициирует полимеризацию закрепляющихся компонентов чернил, в частности закрепляющегося мономера.

В отдельных вариантах осуществления изобретения связующие чернил, по изобретению, могут содержать любой подходящий закрепляющийся мономер или преполимер. Закрепляющийся мономер или преполимер и закрепляющийся воск вместе могут составлять более чем около 50 процентов, или, по меньшей мере, 70 процентов, или, по меньшей мере, 80 процентов от массы чернил. В отдельных вариантах осуществления изобретения связующие чернил, описанные здесь, могут содержать любой подходящий фотоинициатор.

Необязательно, чернила с фазовым переходом могут также содержать синергически действующее аминосоединение, которое является со-инициатором и которое может отдать атом водорода фотоинициатору, и тем самым образовать радикальные фрагменты, которые инициируют полимеризацию. Аминосоединение также может связать растворенный кислород, который ингибитирует свободно-радикальную

полимеризацию, тем самым увеличивая скорость полимеризации. Примеры подходящих синергически действующих аминосоединений включают (но не ограничиваются) этил-4-диметиламинообензоат, 2-этилгексил-4-диметиламинообензоат и подобные, а также их смеси.

<sup>5</sup> Инициаторы для чернил с фазовым переходом, по изобретению, могут поглощать излучение с любой желаемой или эффективной длиной волны, например, от около 4 нанометров до около 560 нанометров, или от около 200 нанометров до около 560 нанометров, или от около 200 нанометров до около 420 нанометров, хотя длина волны может быть и вне этого диапазона.

<sup>10</sup> Необязательно, фотоинициатор присутствует в чернилах с фазовым переходом в любом желаемом или эффективном количестве, например, от около 0,5 процентов до около 15 процентов от массы чернильной композиции, или около 1 процента до около 10 процентов от массы чернильной композиции, хотя количество может быть вне этого диапазона.

<sup>15</sup> Чернила, в вариантах осуществления изобретения, могут дополнительно включать обычные добавки, чтобы воспользоваться преимуществом известных функциональных свойств, связанных с такими обычными добавками. Такие добавки могут включать, например, по меньшей мере, одно производное изоцианата, антиоксидант, пеногаситель, добавки для скольжения и выравнивания, осветлитель, модификатор вязкости, клей,

<sup>20</sup> пластификатор и тому подобное.

Чернила могут необязательно содержать антиоксиданты для защиты изображения от окисления. Они также могут защитить компоненты чернил от окисления во время нахождения нагретого расплава в чернильном резервуаре.

Чернила могут дополнительно содержать необязательный модификатор вязкости.

<sup>25</sup> Модификаторы вязкости могут присутствовать в чернилах в любом эффективном количестве, например, от около 0,01 процента от массы чернил до около 98 процентов от массы чернил, от около 0,1 процента от массы чернил до около 50 процентов от массы чернил, от около 5 процентов от массы чернил до около 10 процентов от массы чернил.

<sup>30</sup> Клеи, такие как VERS AMID 757, 759 или 7 44 (комерчески доступные от Cognis), могут присутствовать в чернилах в количестве от около 0,01 процента от массы чернил до около 98 процентов от массы чернил, от около 0,1 процента от массы чернил до около 50 процентов от массы чернил, от около 5 процентов от массы чернил до около 10 процентов от массы чернил.

<sup>35</sup> Пластификаторы могут присутствовать в количестве от около 0,01 процента от массы чернил до около 98 процентов от массы чернил, отколо 0,1 процента от массы чернил до около 50 процентов от массы чернил, от около 5 процентов от массы чернил до около 10 процентов от массы чернил.

<sup>40</sup> Когда необязательные добавки присутствуют, тогда каждая в отдельности или в комбинации может присутствовать в чернилах в любом желаемом или эффективном количестве, например, от около 1 процента до около 10 процентов от массы чернил или от около 3 процентов до около 5 процентов от массы чернил.

Описанные здесь чернила дополнительно иллюстрируются в сопровождающих Примерах. Все части и проценты относятся к массе, если не указано иное.

#### <sup>45</sup> ПРИМЕРЫ

##### Пример 1

##### Изготовление твердых чернил

Из компонентов чернил, описанных выше (например, закрепляющихся восков,

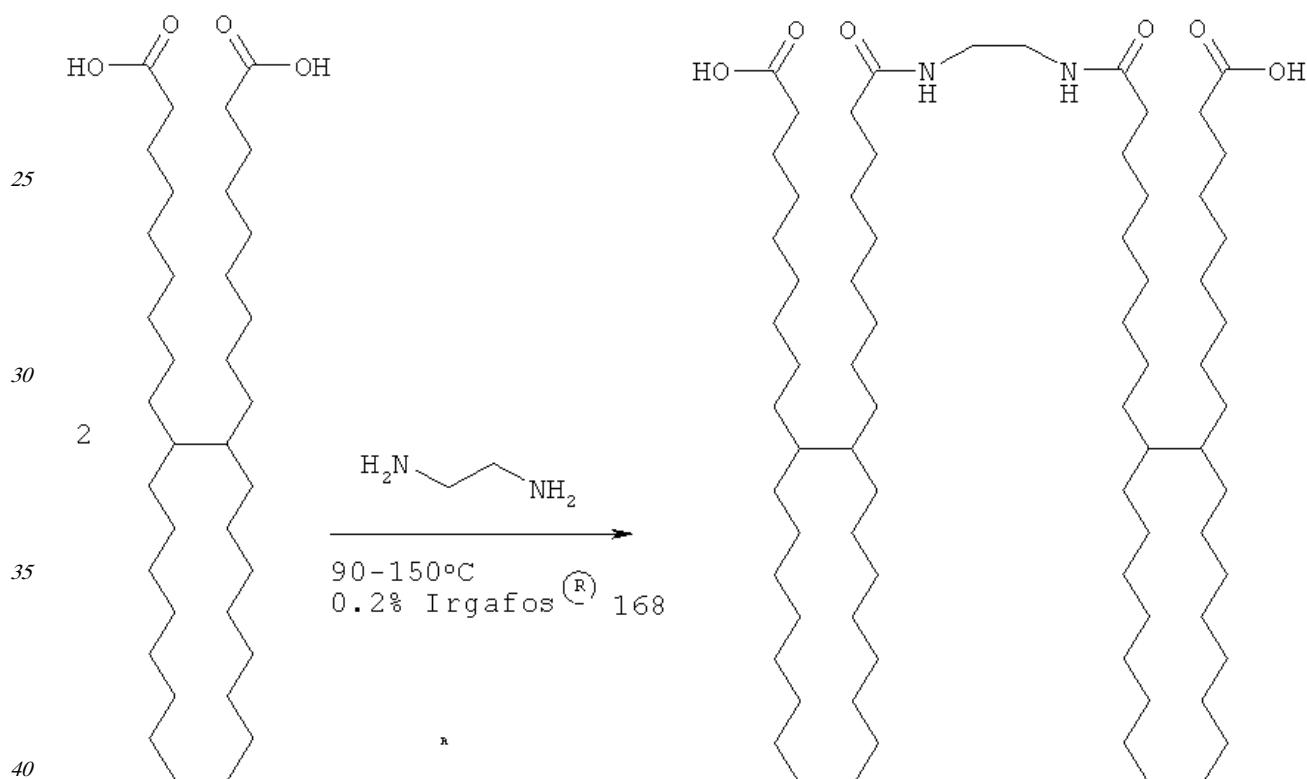
мономеров, загустителей, необязательных окрашивающих веществ, и свободно-радикальных фотоинициаторов и необязательных не закрепляющихся смол), были разработаны многочисленные бесцветные и пигментированные пурпурной краской закрепляющиеся твердые чернила, чтобы продемонстрировать неожиданные результаты настоящих вариантов осуществления изобретения.

В 30 мл колбу из желтого стекла добавляли в пропорциональных количествах чернильные компоненты в следующем порядке: CD406, SR368, CD587, все доступные от Sartomer Co. Inc., Unilin 350 Acrylate, загуститель, IGEPAL A, IRGACURE 819, IRGACURE 184, IRGACURE 379 и IRGACURE 907, чтобы получить в общей сложности 10 г чернил. К этим 10 г смеси добавляли магнитный мешалник и смесь помещали в реакционный блок Variomag. Чернильную смесь нагревали и перемешивали при температуре около 90°C и 300 оборотах в минуту соответственно в течение, по меньшей мере, 20 минут, пока смесь не становилась однородной. Температуру увеличивали до 100°C в течение около 5 минут. Смесь снова возвращали к температуре 90°C и оставляли перемешиваться в течение 90 минут.

Амидный загуститель, описанный в публикации патента США 2010/0242790 A1, описание которого включено сюда посредством отсылки в полном объеме, был изготовлен следующим образом:

#### Синтез органического амида

Органический амид получали в соответствии со следующей схемой реакции.

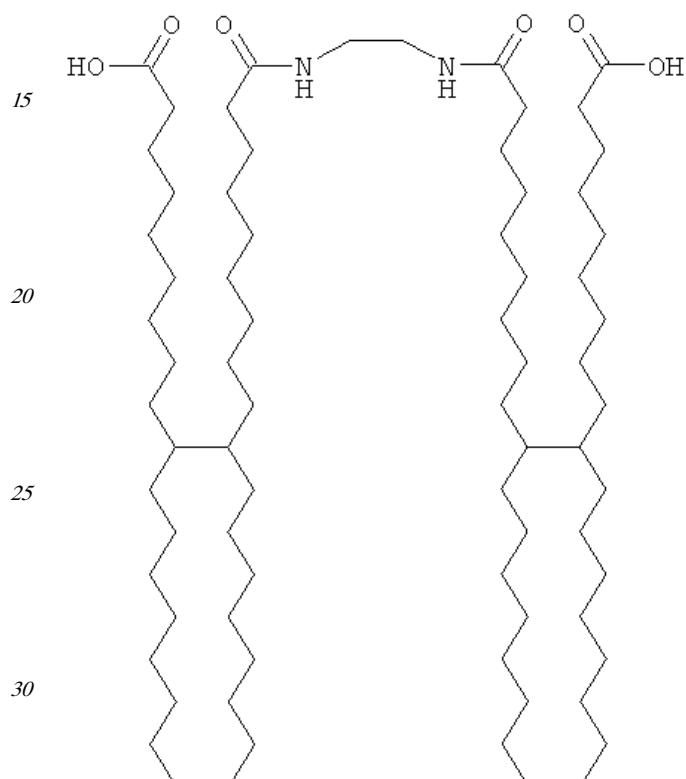


В 2-литровый реактор, оборудованный 4-лопастной PTFE (политетрафторэтиленовой), мешалкой, капельной воронкой, насадкой Дина-Старка, обратным холодильником и термопарой, добавляли 1035.33 граммов (1790 ммоль) димера дикислоты Pripol® 1009 (Uniqema, New Castle, DE) формулы  $C_{36}H_{70}O_4$ , как показано выше. [Кислотное число составляло 194 мг KOH/г, расчетная молекулярная масса (MW) составляла 1000/[0,5[

(кислота #/MW KOH] = 578.03, или 98% активн.]] Затем, при перемешивании добавляли 2.07 граммов (0.2% по массе) три-арилфосфита Irgafos® 168 стабилизатора процесса (Ciba®), и реактор продували аргоном. Реактор нагревали до температуры 90°C. 60,4 мл (895 ммоль) этилендиамина добавляли в капельную воронку и медленно по каплям добавляли к димеру дикислоты Pritol® 1009 в течение 30 минут. Реактор нагревали до температуры 150°C и заворачивали в вату и фольгу для поддержания температуры. Вода начинала собираться в насадку (15 мл), и замечали пар, вытекающий из-под крышки конденсатора сверху. Через 2 часа при 150°C тепло отводили и расплавленный органический амид выливали на отдельные алюминиевые пластины для охлаждения и затвердевания. Выделяли 1,043.6 граммов органического амида.

#### Синтез загустителя

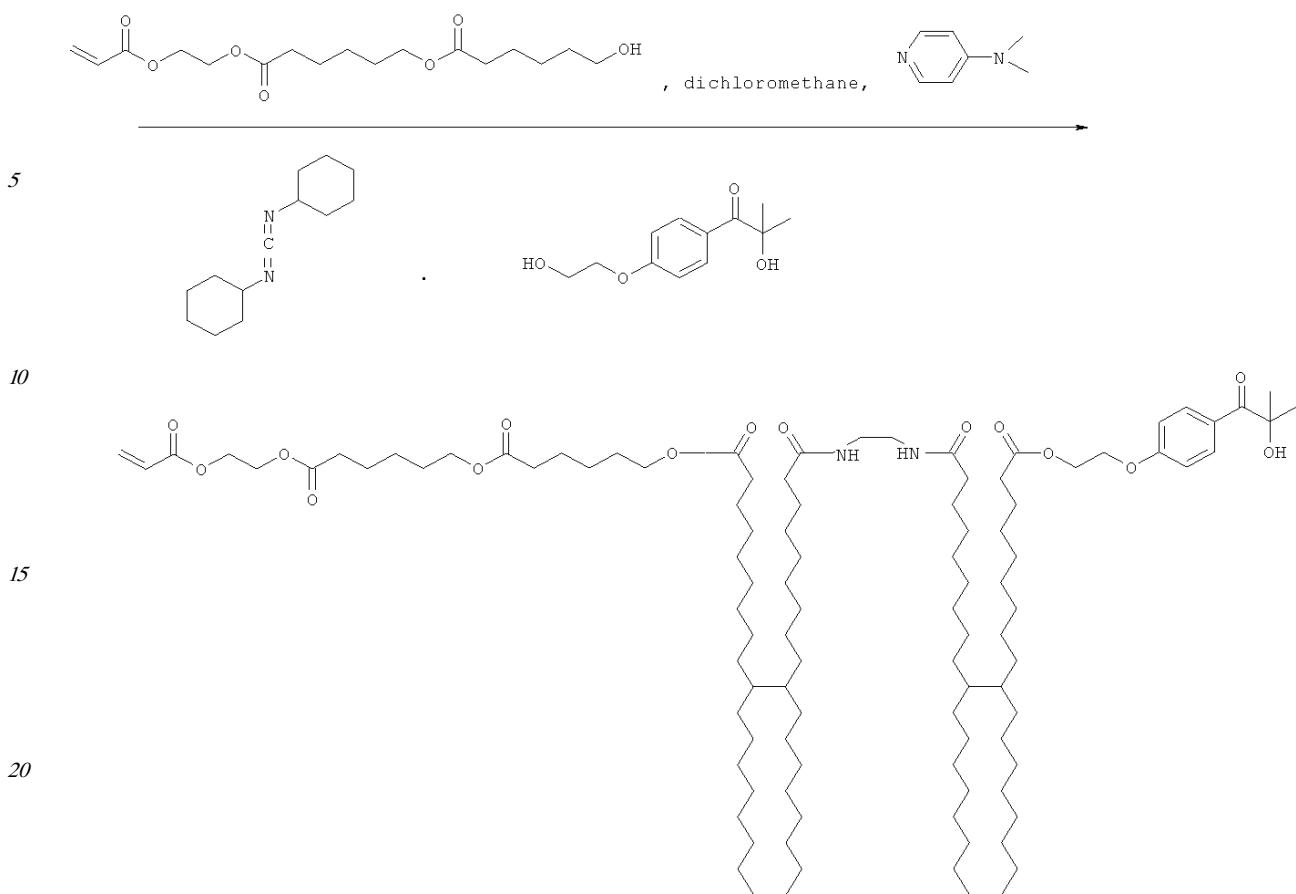
Амидный загуститель получали в соответствии со следующей схемой реакции.



35

40

45



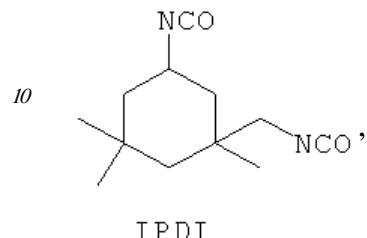
В 20 л реакционную колбу, снабженную верхнеприводной мешалкой (спиральная металлическая мешалка), добавляли 936 граммов (808 миллимоль) описанного выше органического амида, которому помогали с помощью распылителя горячего воздуха расплавиться до текучего состояния. Затем, добавляли 15 л дихлорметана, и смесь выдерживали в течение ночи при перемешивании до завершения растворения исходного органического амида. Затем добавляли 400 граммов (1,940 миллимоль)

дициклогексилкарбодииимида (DCC агент сочетания), 14,81 граммов (121 миллимоль) 4-диметиламинопиридина (DMAP, катализатора), 278 граммов (808 миллимоль) SR495B® (капролактона акрилата, Sartomer), 181 грамм (808 миллимоль) Irgacure® 2959 (4-(2-гидроксиэтокси)фенил-(2-гидрокси-2-пропил)кетона фотоинициатора, Ciba Specialty Chemicals), при перемешивании при комнатной температуре. После 18 часов побочный продукт DCHU (дициклогексилмочевина) отфильтровывали, и растворитель дихлорметан удаляли посредством ротационного выпаривания. Продукт переносили в большую форму из алюминиевой фольги и сушили в вакуумной печи в течение 3 часов при температуре 50°C. Кислота #: 0,65. Амин #: 3,87. Продукт высушивали в вакууме в течение дополнительных 8 часов при 50°C. Анализ твердых веществ (30 минут при 80°C) показал присутствие 2% по массе дихлорметана. Выделяли 1,438,3 граммов амидного загустителя.

Акрилат Unilin® 350 представляет собой закрепляющийся монофункциональный акрилатный воск, доступный от Baker Petrolite (смесь C22, C23, C24, температура плавления от около 78 до около 83°C). Unilin® 350 может применяться как полученный или синтезированный, как описано в патенте США 7,559,639, описание которого включено сюда посредством ссылки в полном объеме.

Производное А представляет собой производное этоксилированного октилфенола, описанное выше, и изготовленное следующим образом. В 250 мл колбу, снабженную

магнитной мешалкой, загружали предварительно расплавленную смесь из 70 граммов этоксилированного октилфенола IGEPAL® CA210 (MW=261), производившегося ранее Rhone-Poulenc Co., а в настоящее время производится Rhodia, и 80 граммов полностью насыщенного, длинноцепочечного, линейного первичного спирта Unilin® 425 (ОН #95.3, MW=589), доступного от Baker Hughes. Колбу помещали в 140°C масляную баню с термометром и нагревали и перемешивали. Примерно через 5 минут добавляли 30 граммов IPDI (MW=222) формулы



затем три капли катализатора дилаурана Fascat® 4202, формулы Bu<sub>2</sub>Sn(OOC<sub>12</sub>H<sub>23</sub>)<sub>2</sub>, доступного от Arkema Inc.. Наблюдали выделение тепла. Примерно через 1,5 часа получали ИК-спектр продукта реакции, и не наблюдали пики изоцианатных групп (около 2230 cm<sup>-1</sup>). Содержимое разливали в алюминиевые банки и позволяли охладиться и затвердеть.

Четыре различные композиции закрепляющихся твердых чернил с загустителем и незакрепляющимся компонентом были изготовлены согласно Таблице 1, представленной ниже.

Таблица 1				
Выбранные компоненты (г)	G1	G2	G3	G4
Мономер				
CD406	6.334	6.299	6.264	6.351
SR368	0.683	0.648	0.613	0.700
CD587	0.683	0.648	0.613	0.700
Закрепляющийся воск				
Unilin 350 акрилат	1.067	1.067	1.067	1.067
Незакрепляющийся воск				
Производное А	0.053	0.158	0.263	0.000
Амидный загуститель	0.686	0.686	0.686	0.686
Катионо-закрепляющийся				
Фотоинициатор				
1819	0.160	0.160	0.160	0.160
I184	0.231	0.231	0.231	0.231
E I907	0.103	0.103	0.103	0.103
Всего (г)	10.00	10.00	10.00	10.00

#### Измерение твердости

Твердость чернильных связующих получали до и после закрепления с помощью твердомера (PTC Durometer), как показано в Таблице 2. Для справки, на этом инструменте твердость коммерческих твердых чернил составляет около 67.

Таблица 2	
Показатель	Диапазон
Твердость до закрепления	0.1-0.5

Твердость после закрепления	91.8-93.7
Начальный наклон (фут/сек)	176.5-253.1

#### Измерение скорости закрепления:

Скорость закрепления получали путем определения изменения твердости в

5 зависимости от УФ-облучения. Систему закрепления УФ-излучением (600W Fusion UV Systems, Inc Lighthammer), оснащенную D-лампой, применяли для облучения связующих и через определенное время экспозиции измеряли твердость. График зависимости твердости от времени закрепления (сек/фут) использовали для получения начальной скорости закрепления чернильного связующего.

10 Было показано, что могут быть разработаны закрепляющиеся твердые чернила, содержащие загуститель и незакрепляющийся компонент, характеризующиеся твердостью более 90, что является значительным улучшением по сравнению с обычными твердыми чернилами, которые имеют твердость меньше 70.

15 На Фиг.3 представлена кривая зависимости типичной вязкости от температуры на примере одной из композиций чернил, показывающая, что твердые чернила вариантов осуществления настоящего изобретения отвечают требованиям для струйных принтеров, таких как, например, XEROX с пьезоэлектрическими печатающими головками. Эти чернила содержат 63.34% CD406; 6.83% SR368; 6.83% CD587 и 0,53% Igepal A, и все остальные компоненты присутствуют в количестве, показанном в Таблице,

20 представленной выше.

25 Закрепляющиеся твердые чернила с загустителем на основе компонентов, представленных в Таблице 1, но не имеющие никаких других незакрепляющихся компонентов, приведены в Таблице 3. Они также характеризуются превосходной твердостью (93,8) после закрепления, сохраняя при этом высокую скорость закрепления.

25

Таблица 3	
Компонент	Масса (г)
Мономер	
CD406	6.351
SR368	0.561
30 CD587	0.561
Закрепляющийся воск	
Unilin 250 Акрилат	1.067
Амидный загуститель	.686
Фотоинициатор	
Irgacure 819	.160
Irgacure 184	.231
Iragcuare 907	.103
Всего	10

35 Реологические данные свидетельствуют о том, что с данными чернилами выброс струи возможен даже при температуре 70-80°C, в отличие от предыдущих композиций (выброс струи при температуре 90°C), как показано на Фиг.4. Измерения твердости этих чернил приведены в Таблице 4.

45

Таблица 4	
Показатели	Диапазон
Твердость до закрепления	1.3
45 Твердость после закрепления	93.8
Начальный наклон (фут/сек ft/s)	240.8

Данные по твердости и скорости закрепления были получены из графиков зависимости твердости от времени экспозиции с использованием следующих выражений:

$y=m_1+m_2 \cdot (1-\exp(-m_3 \cdot x))$

Начальная твердость =  $m_1$

Начальный наклон =  $m_2 \cdot m_3$

5 Конечная твердость =  $m_1+m_2$

Демонстрация печатания

Чернила настоящих вариантов осуществления изобретения отвечают требованиям по вязкости для обеспечения струйного нанесения в модифицированном XEROX PHASER принтере, оснащенном печатающей головкой для твердых чернил (частота = 36 кГц, 10 струйного нанесения  $T=95.0^{\circ}\text{C}$ , 355Х464 точек на дюйм).

#### Формула изобретения

1. Закрепляющиеся твердые чернила, содержащие:

закрепляющийся воск;

один или более мономеров;

необязательное окрашивающее вещество;

закрепляющийся амидный загуститель;

незакрепляющийся компонент, включающий производное этоксилированного октилфенола, полученное смешиванием диизоцианата, этоксилированного октилфенола и линейного спирта; и

фотоинициатор.

2. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 1, в которых производное этоксилированного октилфенола имеет температуру плавления от около  $60^{\circ}\text{C}$  до около  $95^{\circ}\text{C}$  и молекулярную массу (MW) от около 600 до около 5000 г/моль.

25 3. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 1, имеющие твердость до закрепления от около 0,1 до около 10.

4. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 3, имеющие твердость до закрепления от около 0,1 до около 0,5.

5. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 1, имеющие твердость после закрепления от около 70 до около 95.

30 6. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 5, имеющие твердость после закрепления от около 90 до около 95.

7. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 1, имеющие вязкость от около 5 до около 25 сП при температуре выбрасываемой струи от около 70 до около  $100^{\circ}\text{C}$ .

35 8. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 7, имеющие вязкость от около 8 до около 12 сП при температуре выбрасываемой струи от около 70 до около  $100^{\circ}\text{C}$ .

9. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 1, представляющие собой твердое вещество при температуре от около 20 до около  $27^{\circ}\text{C}$ .

40 10. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 1, в которых закрепляющийся воск присутствует в закрепляющихся твердых чернилах в количестве от около 0,1 до около 30 процентов от общей массы закрепляющихся твердых чернил.

11. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 1, в которых один или более закрепляющихся мономеров присутствуют в закрепляющихся твердых чернилах в количестве от около 50 до около 95 процентов от общей массы закрепляющихся твердых чернил.

45 12. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 1, в которых необязательное окрашивающее вещество присутствует в закрепляющихся твердых чернилах в количестве от около 0,1 до около 10 процентов от общей массы закрепляющихся твердых чернил.

13. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 1, в которых загуститель присутствует

в закрепляющихся твердых чернилах в количестве от около 1 до около 30 процентов от общей массы закрепляющихся твердых чернил.

14. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 1, в которых фотоинициатор присутствует в закрепляющихся твердых чернилах в количестве от около 0,5 до около 15 процентов от общей массы закрепляющихся твердых чернил.

15. Закрепляющиеся твердые чернила, содержащие:

закрепляющийся воск;

один или более мономеров;

необязательное окрашивающее вещество;

закрепляющийся амидный загуститель;

незакрепляющийся компонент, включающий производное этоксилированного октилфенола, полученное смешиванием диизоцианата, этоксилированного октилфенола и линейного спирта; и

фотоинициатор,

при этом закрепляющиеся твердые чернила имеют твердость после закрепления более чем 90 и величину усадки после охлаждения из жидкого состояния менее чем 3.

16. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 15, имеющие подходящие значения вязкости при струйном нанесении при температуре выше 70°C.

17. Закрепляющиеся твердые чернила по п. 16, имеющие подходящие значения

вязкости при струйном нанесении при температуре от около 70°C до около 100°C.

18. Способ струйного нанесения изображения, содержащий:

струйное нанесение закрепляющихся твердых чернил на печатную подложку для образования изображения; и

выдержку изображения под облучением с целью закрепления закрепляющихся

твердых чернил на печатной подложке, в котором закрепляющиеся твердые чернила содержат: связующее чернил, один ли более восков и фотоинициатор, в котором закрепляющиеся твердые чернила содержат

закрепляющийся воск;

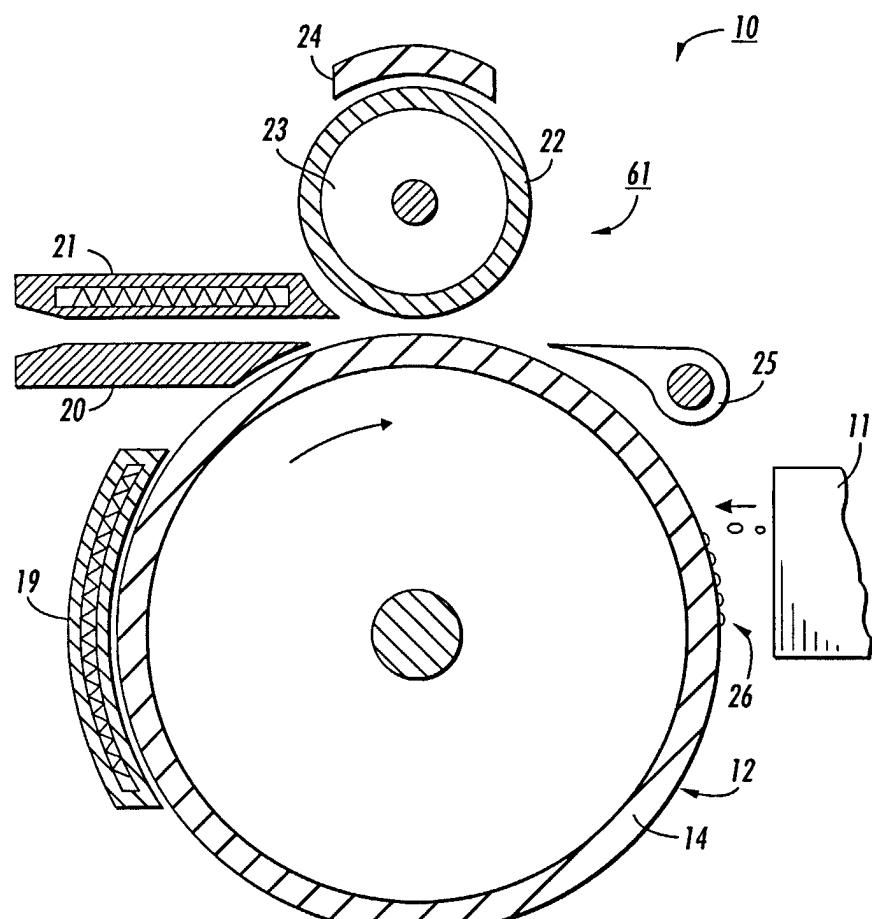
один или более мономеров;

необязательное окрашивающее вещество;

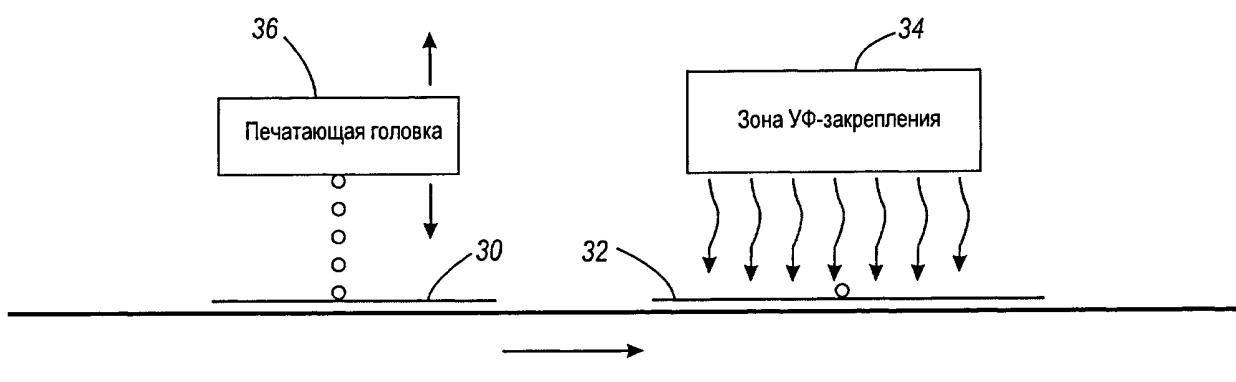
закрепляющийся амидный загуститель;

незакрепляющийся компонент, включающий производное этоксилированного октилфенола, полученное смешиванием диизоцианата, этоксилированного октилфенола и линейного спирта; и

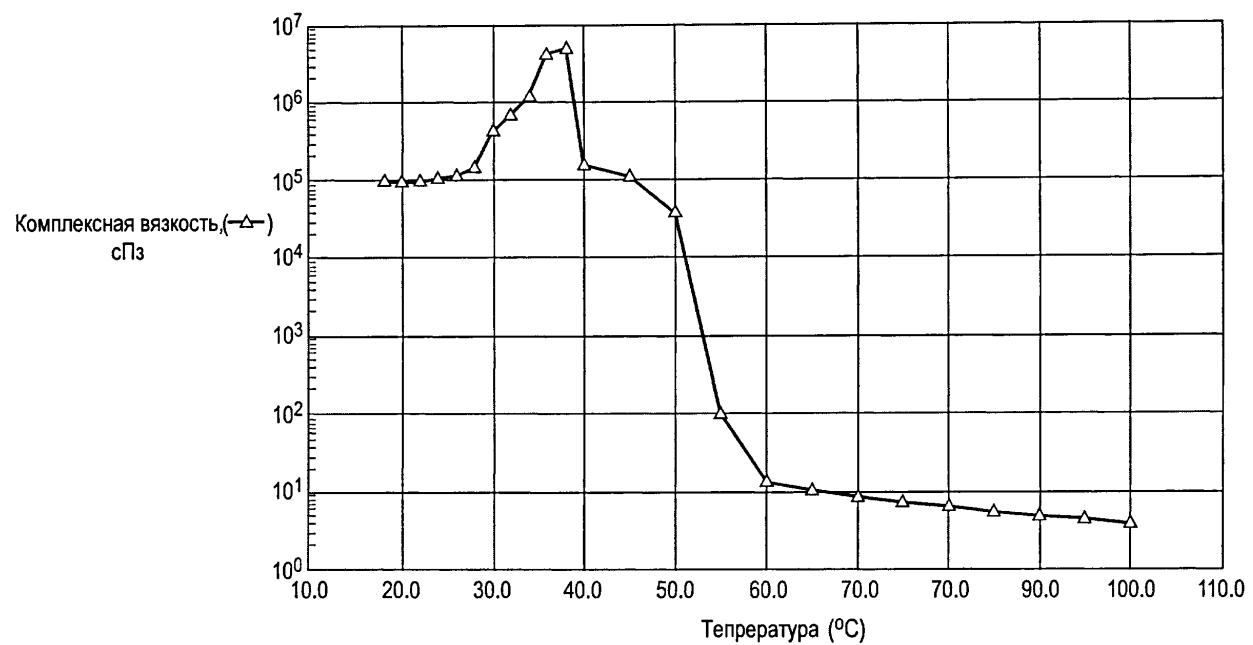
фотоинициатор, в котором закрепляющиеся твердые чернила имеют твердость после закрепления более чем 90 и величину усадки после охлаждения из жидкого состояния менее чем 3.



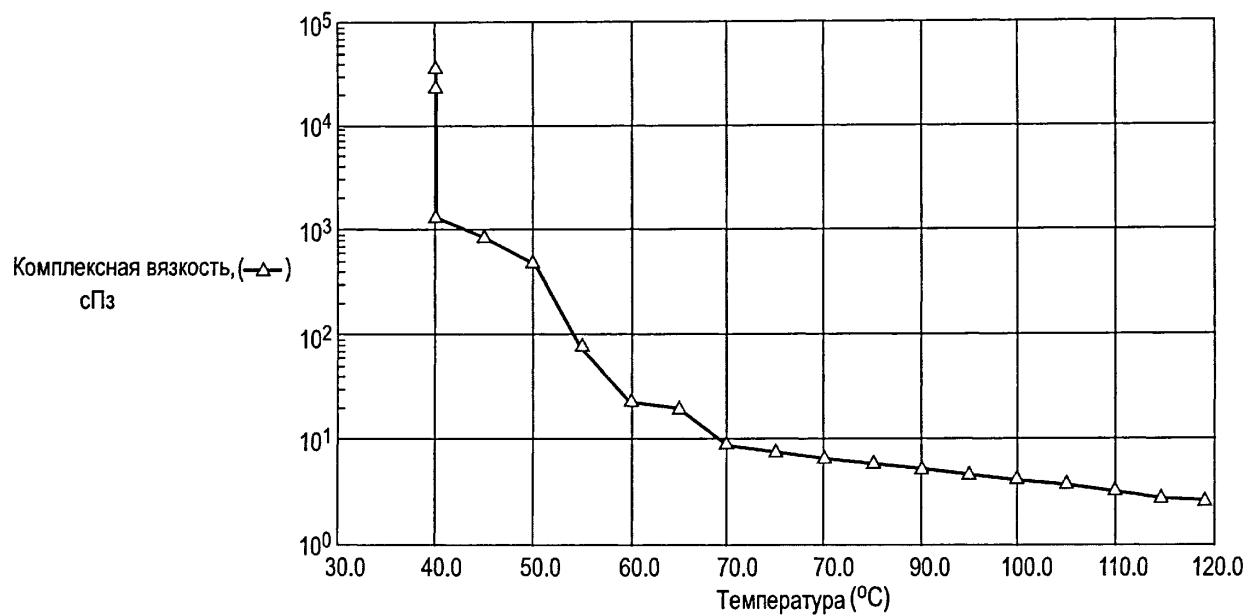
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4