



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104559477 B

(45)授权公告日 2017. 09. 08

(21)申请号 201410494008.8

(22)申请日 2014.09.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104559477 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据
14/053601 2013.10.15 US

(73)专利权人 施乐公司
地址 美国康涅狄格州

(72)发明人 A·戈雷德玛 J·贝勒里伊
J·D·梅奥 D·W·万贝斯恩
B·乔莎克瑞恩 N·拉姆齐
J·埃利亚胡

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11371

代理人 李丙林 曹桓

(51)Int.Cl.
C09D 11/38(2014.01)
C09D 11/326(2014.01)

(56)对比文件
JP H11246773 A,1999.09.14,
US 5620508 A,1997.04.15,
WO 2013102607 A2,2013.07.11,
US 2012157592 A1,2012.06.21,

审查员 马振鹏

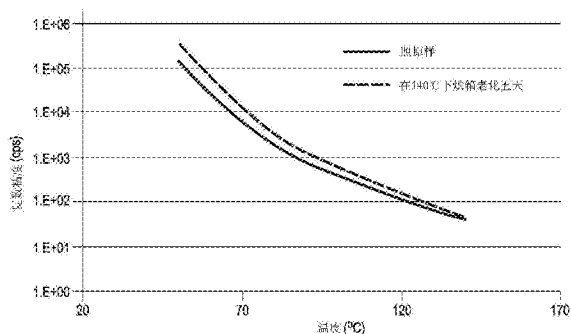
权利要求书4页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

生物可再生的相变油墨

(57)摘要

本发明提供一种适合于喷墨打印的相变油墨组合物,所述喷墨打印包括在涂布纸基底上打印。在实施例中,相变油墨组合物包含生物可再生的结晶组分和非晶组分,其提供牢固的油墨组合物。在实施例中,非晶组分源自低成本、稳定且生物可再生的材料,包括芳族松香酯。



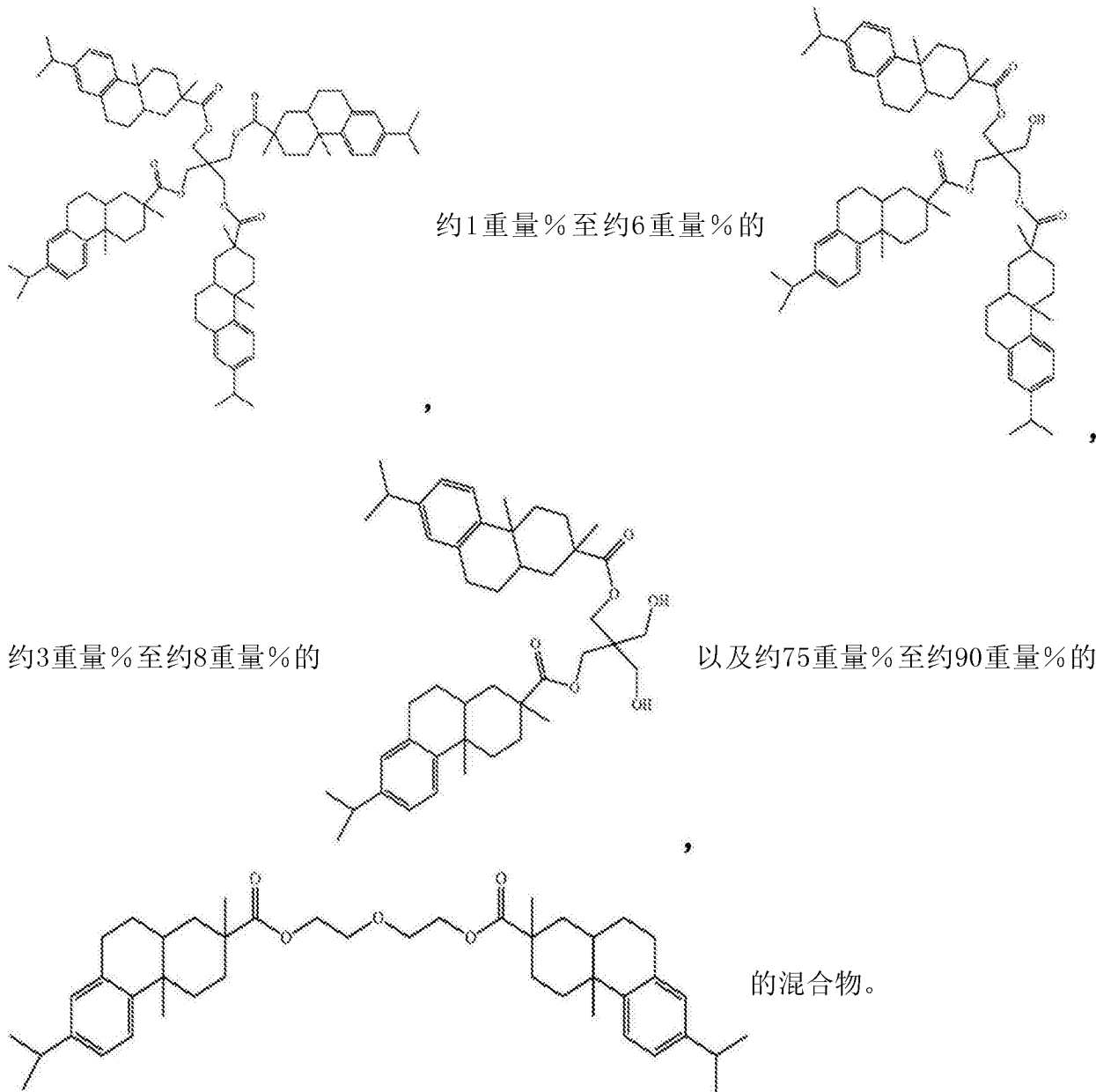
1. 一种相变油墨, 所述相变油墨包含:

结晶组分;

为芳族松香酯的非晶组分; 和

任选的着色剂,

其中, 所述芳族松香酯包括在非晶组分的总重量的约5重量%至约15重量%的



2. 根据权利要求1所述的相变油墨, 还包含选自颜料、染料或它们的混合物的着色剂。

3. 根据权利要求1所述的相变油墨, 其中所述非晶组分和所述结晶组分包含至少80重量%的生物可再生含量。

4. 根据权利要求1所述的相变油墨, 包含至少约70重量%的生物可再生含量。

5. 根据权利要求1所述的相变油墨, 其中所述结晶组分选自对苯二甲酸二硬脂醇酯、对苯二甲酸二(二十二烷基)酯以及它们的混合物。

6. 根据权利要求1所述的相变油墨, 其中所述结晶组分以所述相变油墨的总重量的约

60重量%至约95重量%的量存在。

7. 根据权利要求1所述的相变油墨,其中所述非晶组分以所述相变油墨的总重量的约5重量%至约40重量%的量存在。

8. 根据权利要求1所述的相变油墨,其中所述结晶/非晶的比为约60:40至约95:5。

9. 根据权利要求1所述的相变油墨,其中所述结晶组分在约140℃的温度下具有小于12cps的粘度。

10. 根据权利要求1所述的相变油墨,其中所述非晶组分具有约-10℃至约30℃的 T_g 。

11. 根据权利要求1所述的相变油墨,其中在烘箱中于140℃下老化5天后所述非晶组分不表现出粘度的显著增大。

12. 根据权利要求1所述的相变油墨,所述相变油墨在约100至约140℃的喷射范围内具有约1至约22cps的粘度。

13. 根据权利要求1所述的相变油墨,所述相变油墨在室温下具有大于约 10^6 cps的粘度。

14. 根据权利要求1所述的相变油墨,还包含选自分散剂、增效剂、抗氧化剂、消泡剂、滑爽和流平剂、澄清剂、粘度调节剂、粘合剂、增塑剂及它们的混合物的添加剂。

15. 一种相变油墨,所述相变油墨包含:

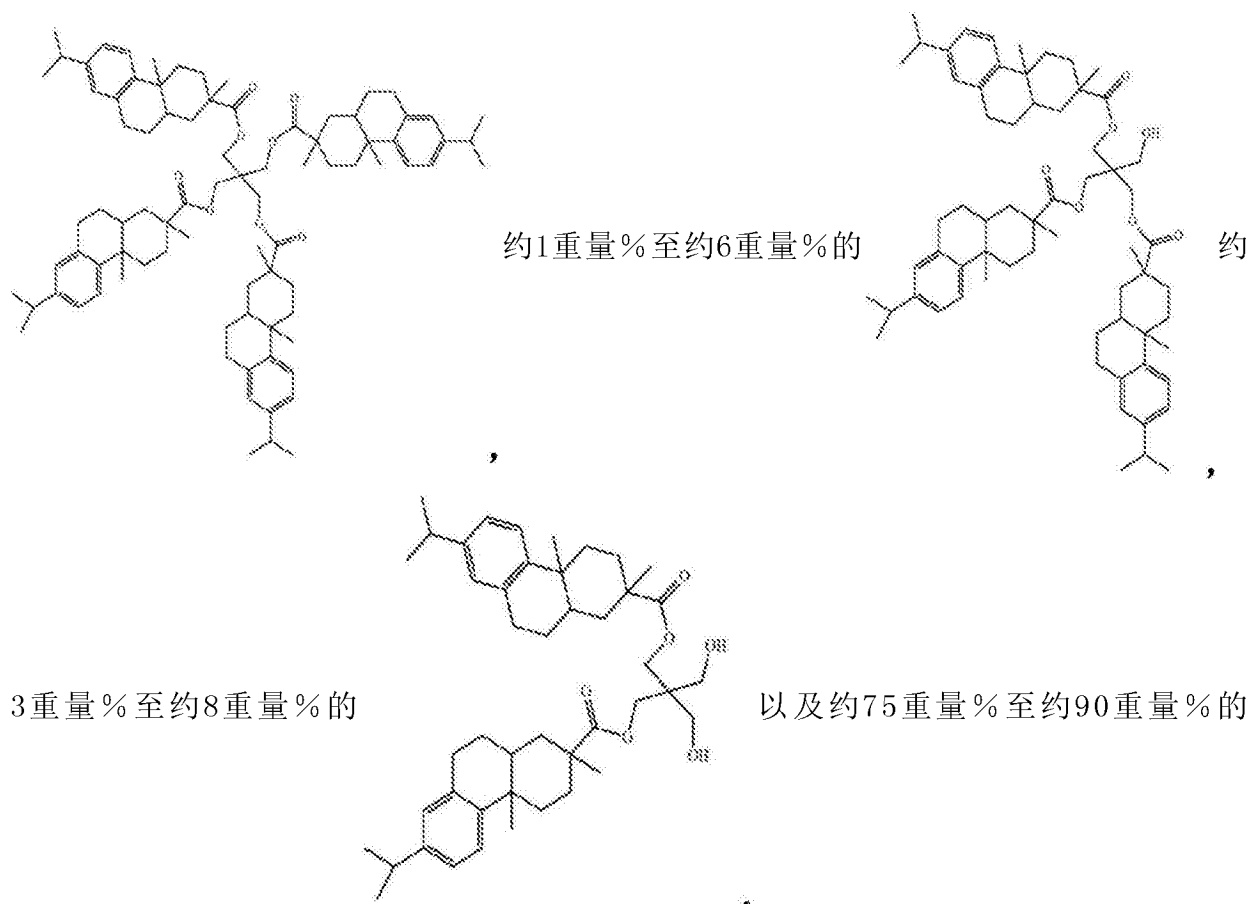
结晶组分;

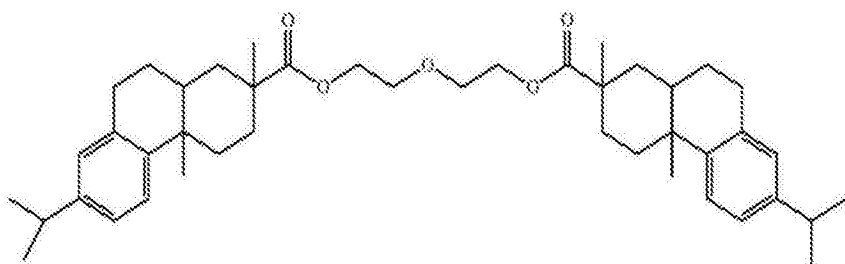
为芳族松香酯的非晶组分;

颜料;和

颜料分散剂,

其中,所述芳族松香酯包括在非晶组分的总重量的约5重量%至约15重量%的





的混合物。

16. 根据权利要求15所述的相变油墨, 其中所述颜料分散剂为具有式II的结构 of 基于胺的分散剂:



式II

其中,x为约1至约10,并且y为约10至约10,000。

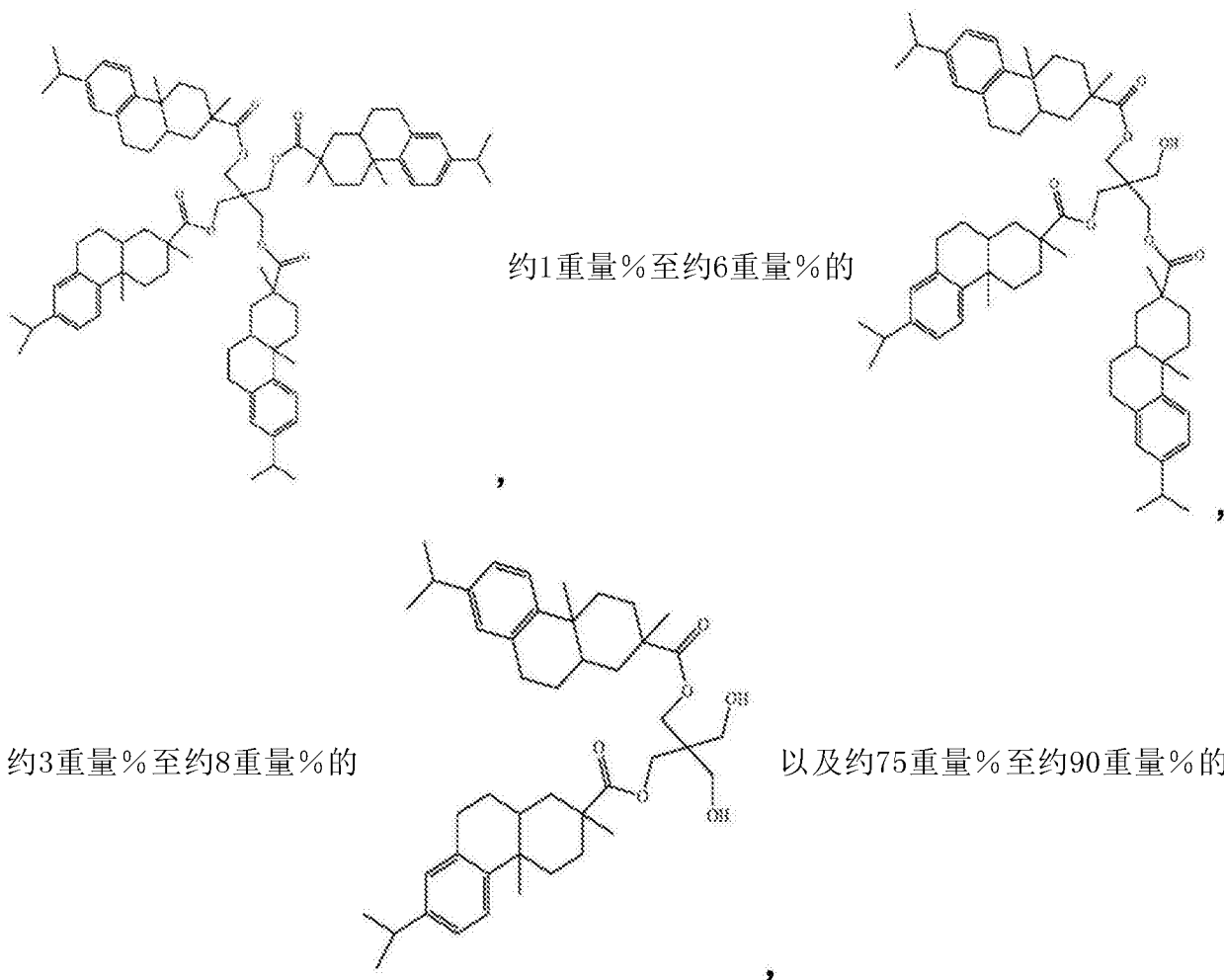
17. 根据权利要求15所述的相变油墨,其具有约50nm至约400nm的平均粒度。

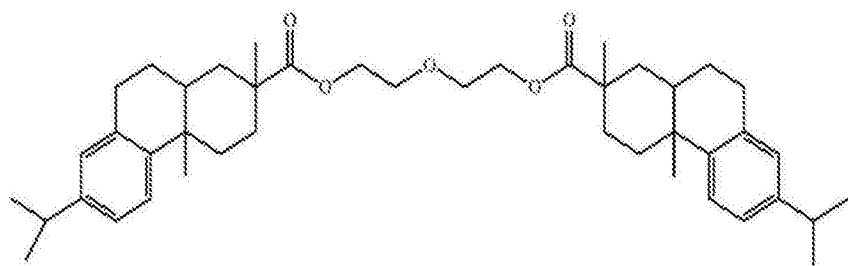
18. 一种相变油墨, 所述相变油墨包含:

结晶组分:

为芳族松香酯的非晶组分;和

着色剂,其中所述非晶组分和所述结晶组分包含至少80重量%的生物可再生含量,并且所述芳族松香酯包括在非晶组分的总重量的约5重量%至约15重量%的





的混合物。

生物可再生的相变油墨

技术领域

[0001] 本发明的实施例涉及相变油墨组合物,其特征在于在室温下为固体而在将熔化的油墨施用于基底的高温下熔化。这些相变组合物可用于喷墨打印。本发明的实施例涉及一种新型相变油墨组合物及其制备方法,所述组合物包含非晶化合物或组分、结晶化合物或组分以及任选地着色剂。在本发明的实施例中,非晶组分包含芳族松香酯。本文描述的具体配方,包含源自低成本、稳定且生物可再生材料的非晶化合物和结晶化合物的组合,提供牢固的油墨组合物,当在涂布纸基底上打印时,其形成高质量图像。

背景技术

[0002] 喷墨打印过程可采用在室温下为固体而在高温下为液体的油墨。这样的油墨可被称为固体油墨、热熔油墨、相变油墨等。在采用相变油墨的压电喷墨打印过程中,油墨由打印设备中的加热器熔化并作为液体以与常规压电喷墨打印相似的方式采用(喷射)。一与打印记录介质接触,熔化的油墨即迅速固化,使得着色剂可以基本上保持在记录介质的表面上而不是由毛细作用带到记录介质(例如,纸)中,从而使墨色密度(print density)比通常用液体油墨所得到的更高。喷墨打印中相变油墨的优势因此在于消除了油墨在操作过程中的潜在溢出、具有宽的范围的墨色密度和打印质量、最低限度的纸张褶皱或变形以及在非印刷的不定周期能够避免喷嘴堵塞的危险、甚至避免封盖喷嘴的危险。

[0003] 一般来说,相变油墨(有时称为“热熔油墨”或“固体油墨”)在环境温度下呈固相,但在喷墨打印装置的高的工作温度下以液相存在。在喷射温度下,液体油墨的小滴从打印装置喷出,并且当油墨小滴或直接地或经由经加热中间转印带或鼓接触记录介质的表面时,其将迅速固化形成固化墨滴的预定图案。

[0004] 用于彩色打印的相变油墨通常包含相变油墨载体组合物,其与和相变油墨相容的着色剂相组合。在一个特定的实施例中,可通过组合油墨载体组合物与相容的减色法三原色着色剂来形成一系列彩色相变油墨。减色法三原色相变油墨可包含四种组分染料或颜料,即青色、品红色、黄色和黑色,但所述油墨不限于这四种颜色。这些减色法三原色油墨可通过使用单一染料或颜料或是染料或颜料的混合物来形成。

[0005] 因为相变油墨在运输、长期贮存等过程中于室温下仍处于固相,故相变油墨对于喷墨打印机是理想的。另外,与液体喷墨油墨因油墨蒸发而致的喷嘴堵塞相关的问题将大大消除,从而改进喷墨打印的可靠性。此外,在其中油墨小滴被直接施用到最终记录介质(例如,纸、透明材料等)上的相变喷墨打印机中,小滴一与记录介质接触就立即固化,使得防止了油墨沿着打印介质迁移并且改进了墨点质量。

[0006] 虽然上述常规相变油墨技术成功地产生了逼真的图像并提供喷射应用的经济性和在多孔纸上的基底宽容度,但此类技术对于涂布基底来说尚不能令人满意。因此,虽然已知的组合物和方法适合于它们的预定目的,但仍然存在对于在涂布纸基底上成像或打印的其它措施的需求。因此,需要为相变油墨组合物和未来的打印技术寻找替代的组合物,优选源自生物可再生源的那些,以向顾客提供在所有基底上均优良的图像质量。还需要提供适

合于快速打印环境如生产型打印的此类相变油墨组合物。

发明内容

[0007] 根据本文所示的实施例,提供了新型相变油墨组合物,其包含非晶和结晶材料,适合于喷墨高速打印,例如在涂布纸基底上的打印。特别地,所述非晶材料也源自生物可再生材料。

[0008] 特别地,本发明的实施例提供了一种相变油墨,其包含:结晶组分;为芳族松香酯的非晶组分;和任选的着色剂。

[0009] 在进一步的实施例中,提供了一种相变油墨,其包含:结晶组分;为芳族松香酯的非晶组分;颜料;和颜料分散剂。

[0010] 在再其它的实施例中,提供了一种相变油墨,其包含:结晶组分;为芳族松香酯的非晶组分;和着色剂,其中所述非晶组分和结晶组分包含至少80重量%的生物可再生含量。

附图说明

[0011] 图1为示出根据本发明的实施例的芳族松香酯的流变数据的图;和

[0012] 图2为示出根据本发明的实施例制得的油墨的流变数据与对照油墨相对比的图。

具体实施方式

[0013] 固体或相变油墨技术将拓宽打印能力和跨越许多市场的客户群,并且将通过打印头技术、打印方法和油墨材料的有效整合促进打印应用的多样性。相变油墨组合物以在室温(RT)(例如,20-27℃)下为固体而在将熔化的油墨施用于基底的高温下熔化为特征。如上面所讨论,虽然当前的油墨选项对于多孔纸基底来说是成功的,但这些选项对于涂布纸基底来说并不总是令人满意。

[0014] 常规相变油墨技术已在产生鲜活的图像以及提供多孔纸上喷墨使用的经济性和基底范围方面取得成功。然而,此类技术对于涂布基底来说尚不能令人满意。因此,虽然已知的组合物和方法适合于其预期的目的,但仍需要另外的措施来在涂布纸基底上形成图像或打印物。因此,需要为相变油墨组合物和未来的打印技术寻找替代的组合物以在所有基底上提供消费者以优异的图像质量,包括选择和识别适于用作期望的油墨组分的不同类别材料。

[0015] 例如,能源和环境政策、不断上升且波动的油价以及对迅速枯竭的全球化石储备的公众/政治意识已产生了寻找源自生物可再生材料的可持续单体的需求。本发明的实施例使用生物可再生材料用于油墨组合物中。术语“生物可再生的”用来指由源自植物材料的一种或多种单体所构成的材料。通过使用这样的可再生的源自生物的原料,制造商可减少其碳足迹并转为零碳或甚至碳中性足迹。生物可再生材料在比能和排放节省方面也非常吸引人。采用生物可再生原料可减少待填埋的废物的量,并降低与对从不稳定地区进口石油的依赖相关的经济风险和不确定性。

[0016] 先前已发现,在相变油墨配方中使用结晶和非晶小分子化合物的混合物将提供在涂布纸上呈现出牢固图像的牢固油墨,特别地,相变油墨,如授予Jennifer L.Belelie等人的美国专利第8,506,040号中所公开,该专利以引用方式全文并入本文。与当前可得到的相

变油墨相比,用这样的相变油墨制得的打印物样品在刮擦、折叠和折叠沾污方面表现出更好的牢固性。

[0017] 本发明的实施例提供了一种满足基准性能、成本竞争性和环境可持续性的相变油墨。特别地,本发明的油墨组合物向具有结晶组分的油墨配方内引入了芳族松香酯作为非晶粘结剂。在进一步的实施例中,油墨配方还包含颜料、颜料分散剂和增效剂。芳族松香酯促进油墨向纸基底上的粘附并且在涂布纸如Digital Color Elite Gloss (DCEG)-120克重纸上表现得尤其好。芳族松香酯还是低成本的稳定原材料。这些材料源自松香酸,松香酸自松树树液提取。本发明的实施例因此提供了一种用于油墨组合物的配方,所述油墨组合物基于结晶和非晶组分,所述结晶和非晶组分不仅提供在涂布纸(例如,优异的耐刮擦、耐折叠DCEG纸)上呈现出牢固图像的牢固油墨,特别地,相变油墨,而且源自低成本、稳定且生物可再生的材料。本发明的实施例提供了一种新的类型的喷墨相变油墨组合物,其通常以分别约60:40至约95:5的重量比包含(1)结晶化合物和(2)非晶化合物的共混物。在更特定的实施例中,结晶化合物对非晶化合物的重量比为约65:35至约95:5,或为约70:30至约90:10。

[0018] 每种化合物或组分赋予相变油墨一定的性质,并且引入了这些非晶和结晶化合物的共混物的所得油墨在未涂布和涂布基底上呈现出优异的牢固性。油墨配方中的结晶化合物通过在冷却时迅速结晶而驱使相变。结晶化合物还搭建最终墨膜的结构并通过减小非晶化合物的粘性而产生硬油墨。非晶化合物提供粘性并赋予打印的油墨以牢固性。

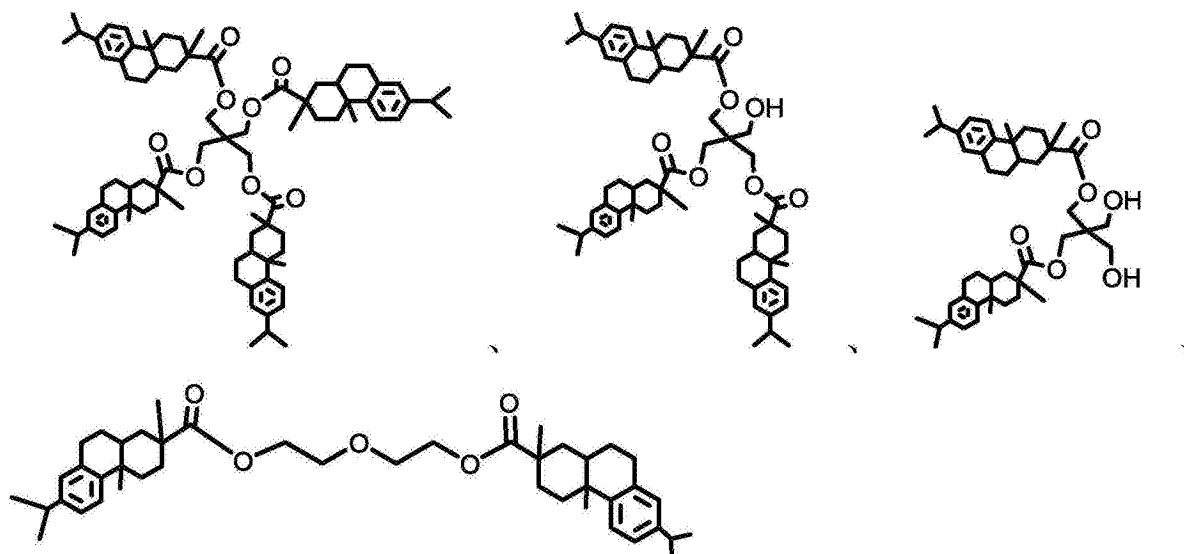
[0019] 在实施例中,本发明的实施例提供包含大于70%的生物可再生含量、或约70至约80%的生物可再生含量、或约70至约75%的生物可再生含量的油墨。这意味着油墨组分中的至少70%源自可再生资源如植物。非晶材料价格便宜、可生物降解并且来自生物可再生资源。与市售的相变油墨在相同的基底上相比,由这些材料制成的相变油墨在刮擦、折叠和折叠沾污方面呈现出优异的牢固性。

[0020] 在实施例中,相变油墨满足某些特定的物理性质。例如,本发明的实施例的相变油墨具有 $<150^{\circ}\text{C}$ 、或约 60°C 至约 140°C 、或约 70°C 至约 130°C 的熔点($T_{\text{融化}}$)。在其它实施例中,油墨具有 $>60^{\circ}\text{C}$ 、或约 65°C 至约 110°C 、或约 70°C 至约 100°C 的 $T_{\text{结晶}}$ 。在其它实施例中,在约100至约 140°C 的喷射范围内,本发明的实施例的油墨具有约1至约22cps的粘度。特别地,本发明的实施例的油墨具有在 140°C 下 $<12\text{cps}$ 、或约12cps至约3cps、或约10cps至约5cps的粘度。所述油墨在室温下可具有大于约 10^6cps 的粘度。在进一步的实施例中,所述相变油墨具有约50nm至约400nm的平均粒度。

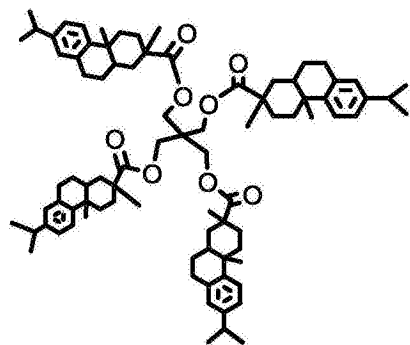
[0021] 在实施例中,非晶化合物起到结晶组分和任何着色剂或其它微量添加剂的粘结剂的作用。本发明的实施例使用芳族松香。这些材料源自松香酸,松香酸自松树树液提取。天然松香酸具有双键。为获得芳族松香酸,使材料经受歧化(脱氢)过程以形成芳族键。双键向芳族键的转化将改善材料的热稳定性。然后使所得羧酸基团与不同的醇反应以给出芳族松香酯。

[0022] 在特定的实施例中,芳族松香酯选自

[0023]

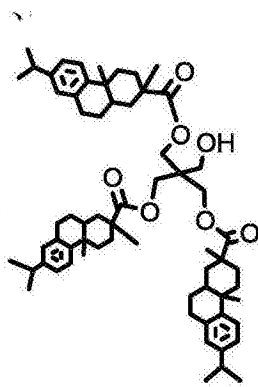


[0024] 以及它们的混合物。在进一步的实施例中,非晶组分包含在非晶组分的总重量的约5重量%至约15重量%、或约5重量%至约10重量%的范围内的



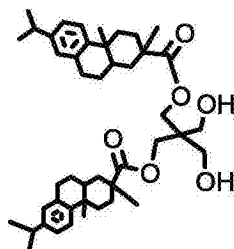
在非晶组分的总重量的约1重量%至约6重量%、或约1重

量%至约3重量%的范围内的



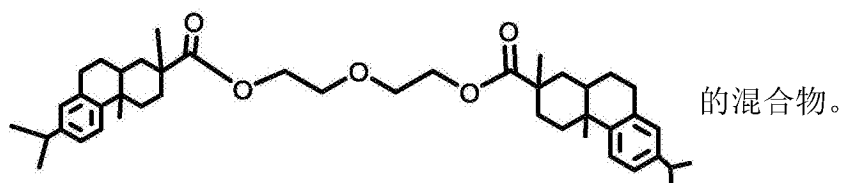
在非晶组分的总重量的约3重量%至约8

重量%、或约4重量%至约6重量%的范围内的



在非晶组分的总重量的

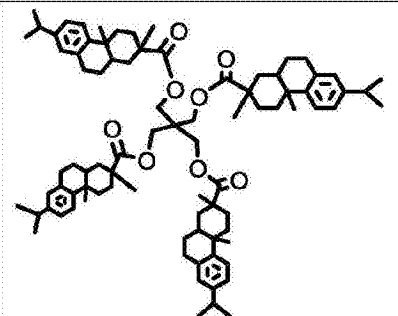
约75重量%至约90重量%、或约75重量%至约85重量%的范围内的



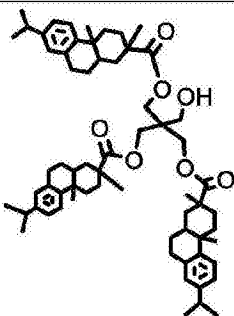
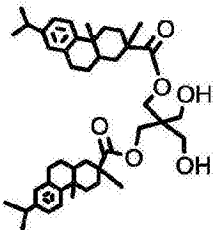
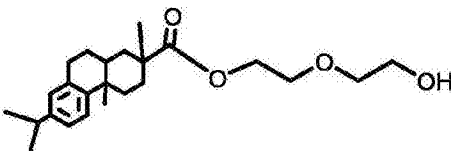
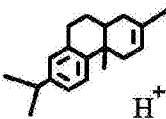
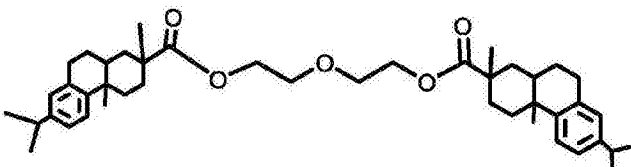
[0025] 这些市售芳族树脂的一个实例为Sylvatac RE,其可自Arizona Chemicals (Savannah,Georgia) 商购获得。其为由松香酸与2-羟甲基-1,3-丙二醇和少量季戊四醇的反应产生的酯的混合物。下表1示出了Sylvatac RE40的组成,该信息来自MALDI分析。

[0026] 表1:Sylvatac RE 40的组成

[0027]

理论质量 (Da)	结构	百分数 (%)
1287.8562		7.2

[0028]

1005.6579		2.2
723.4595		4.7
411.2506		1.9
255.2107		3.2
693.4489		80.8

[0029] 为获得牢固的相变油墨,待用于本发明的实施例中的非晶粘结剂的所需性质包括低T_g、低粘度和高温下的稳定性。在实施例中,非晶组分具有约-10℃至约30℃、或约-10℃至约25℃的T_g。评估了大量来自Arizona Chemicals的市售粘结剂,并且下面给出了一些测得的性质。

[0030] 表2:市售松香酯粘结剂的玻璃化转变温度(T_g)

[0031]

粘结剂	T _g (°C)
Sylvatac RE 40	4.7
Sylvatac RE 25	-9.6
Sylvatac RE 85	39

[0032]

Unitac 70	37.7
Sylvalite RE 80HP	35.8
Sylvalite RE 85L	39

Sylvalite 100L	50.4
----------------	------

[0033] 自这些非晶粘结剂制得的油墨需要是在喷射温度下长时间稳定的。因此,非晶化合物也需要是在这些高温下稳定的。在一个实施例中,将Sylvatac RE 40在烘箱中于140℃下老化5天而在140℃下不表现出粘度的任何显著增大(即,不增大超过10cPs),如图1中所示。

[0034] 在喷射温度($\leq 140^{\circ}\text{C}$ 、或约100至约140℃、或约105至约140℃)附近,非晶化合物表现出相当低的粘度($< 10^2$ 厘泊(cps)、或约1至约100cps、或约5至约95cps),但在室温下表现出非常高的粘度($> 10^5$ cps)。

[0035] 在实施例中,非晶材料以油墨组合物的总重量的约5重量%至约40重量%、或约10重量%至约35重量%、或约15重量%至约30重量%的量存在。

[0036] 在实施例中,将非晶化合物与结晶化合物一起配制以形成相变油墨组合物。如先前所述,用来制备松香酯粘结剂的酸源自松树树液并具有至少80%的生物可再生含量。使用的结晶化合物同样是生物可再生的并具有至少80%的生物可再生含量。本发明的所得油墨具有大于70%的生物可再生含量。所得油墨组合物表现出良好的流变曲线。由所述相变油墨组合物在涂布纸上产生的打印物样品表现出优异的牢固性。

[0037] 如上所述,结晶化合物均具有高的生物可再生含量。特别地,用来制备结晶化合物的脂肪醇源自植物,从而赋予这些组分至少80%的生物可再生含量。

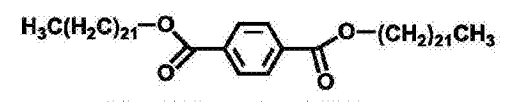
[0038] 本发明的实施例的油墨采用表3中所列的结晶化合物。列出的参考文献以引用方式全文并入本文。

[0039] 表3:结晶化合物

[0040]

编号	结构	参考文献
1	 对苯二甲酸二硬脂醇酯(DST)	授予 Goredema 等人的 美国专利申请序列号 13/681,106

[0041]

2	 对苯二甲酸二(二十二烷基)酯	授予 Goredema 等人的 美国专利申请序列号 13/681,106
---	--	--

[0042] 生物可再生含量基于的是基于生物的材料重量百分数。用来制备本发明的实施例的结晶组分的所有起始材料均是价格便宜且安全的。

[0043] 结晶材料表现出尖锐的结晶峰、在约140℃的温度下相当低的粘度($\leq 10^1$ 厘泊(cps)、或约0.5至约20cps、或约1至约15cps)但在室温下非常高的粘度($> 10^6$ cps)。这些材料具有小于150℃、或约65至约150℃、或约66至约145℃的熔点($T_{\text{熔化}}$)和大于60℃、或约65至约140℃、或约65至约120℃的结晶温度($T_{\text{结晶}}$)。 $T_{\text{熔化}}$ 和 $T_{\text{结晶}}$ 之间的 ΔT 小于约55℃。选择的结晶

材料提供所得油墨以快速结晶性质。

[0044] 在实施例中,结晶材料以油墨组合物的总重量的约60重量%至约95重量%、或约65重量%至约95重量%、或约70重量%至约90重量%的量存在。

[0045] 实施例的油墨还可包含常规的添加剂以利用与此类常规添加剂相关的已知功能。这样的添加剂可包括例如至少一种抗氧化剂、滑爽和流平剂、澄清剂、粘度调节剂、粘合剂、增塑剂等。

[0046] 所述油墨可任选地含有抗氧化剂以保护图像使之免于氧化并还可在油墨组分作为经加热熔体存在于油墨储存器中时保护油墨组分使之免于氧化。合适的抗氧化剂的例子包括:N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)(IRGANOX 1098,可得自BASF);2,2-双(4-(2-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰氧基))乙氧基苯基)丙烷(TOPANOL-205,可得自Vertellus);三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯(Aldrich);2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯基)氟代亚膦酸酯(ETHANOX-398,可得自Albermarle Corporation);四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯基二亚膦酸酯(Aldrich);季戊四醇四硬脂酸酯(TCI America);次磷酸三丁基铵(Aldrich);2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚(Aldrich);2,4-二叔丁基-6-(4-甲氧基苄基)苯酚(Aldrich);4-溴-2,6-二甲基苯酚(Aldrich);4-溴-3,5-二甲基苯酚(Aldrich);4-溴-2-硝基苯酚(Aldrich);4-(二乙基氨基甲基)-2,5-二甲基苯酚(Aldrich);3-甲基氨基苯酚(Aldrich);2-氨基-4-叔戊基苯酚(Aldrich);2,6-双(羟甲基)-对-甲酚(Aldrich);2,2'-亚甲基二苯酚(Aldrich);5-(二乙基氨基)-2-硝基苯酚(Aldrich);2,6-二氯-4-氟苯酚(Aldrich);2,6-二溴氟代苯酚(Aldrich); α -三氟-邻-甲酚(Aldrich);2-溴-4-氟苯酚(Aldrich);4-氟苯酚(Aldrich);4-氯苄基-2-氯-1,1,2-三氟乙基砒(Aldrich);3,4-二氟苄基乙酸(Aldrich);3-氟苄基乙酸(Aldrich);3,5-二氟苄基乙酸(Aldrich);2-氟苄基乙酸(Aldrich);2,5-双(三氟甲基)苯甲酸(Aldrich);2-(4-(4-(三氟甲基)苯氧基)苯氧基)丙酸乙酯(Aldrich);四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯基二亚膦酸酯(Aldrich);4-叔戊基苯酚(Aldrich);3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯乙醇(Aldrich);NAUGARD 76、NAUGARD 445、NAUGARD 512和NAUGARD 524(Chemtura Corporation生产);等等,以及它们的混合物。当存在时,抗氧化剂可以任何所需的或有效的量存在于油墨中,例如油墨的约0.25重量%至约10重量%或油墨的约1重量%至约5重量%。

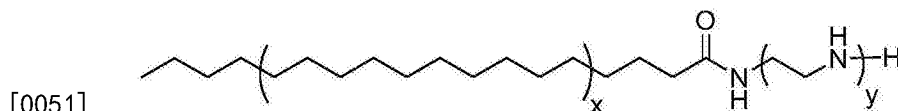
[0047] 在实施例中,本文描述的可变油墨组合物还包含着色剂。本发明的实施例的油墨可因此为具有或不具有着色剂的油墨。所述可变油墨可任选地含有着色剂如染料或颜料。着色剂可来自青色、品红色、黄色、黑色(CMYK)色组或来自自定制颜色染料或颜料或颜料的混合物获得的专色。基于染料的着色剂可与包含结晶和非晶组分以及任何其它添加剂的油墨基料组合物混溶。

[0048] 在实施例中,本文描述的可变油墨组合物还包含着色剂。所述可变油墨组合物中可采用任何所需的或有效的着色剂,包括染料、颜料、它们的混合物等,前提条件是该着色剂可溶解或分散在油墨载体中。可选择任何染料或颜料,前提条件是其能够分散或溶解在油墨载体中并且与其它油墨组分相容。可变载体组合物可与常规可变油墨着色剂材料组合使用,所述常规可变油墨着色剂材料有例如颜色指数(C.I.)溶剂染料、分散染料、改性酸和直接染料、碱性染料、硫化染料、还原染料等。合适的染料的例子包括:Neozapon Red 492

(BASF);Orasol Red G (Pylam Products);直接亮桃红B (Oriental Giant Dyes);直接红3BL (Classic Dyestuffs);色派诺 (Supranol) 亮红3BW (Bayer AG);柠檬黄6G (United Chemie);耐晒黄3G (Shaanxi);Aizen 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);吡唑黑BG (Clariant);Morfast Black 101 (Rohm&Haas);重氮盐黑RN (ICI);热塑塑料 (Thermoplast) 蓝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);经典溶剂黑7 (Classic Dyestuffs);苏丹蓝670 (C.I.61554) (BASF);苏丹黄146 (C.I.12700) (BASF);苏丹红462 (C.I.26050) (BASF);C.I.分散黄238;Neptune Red Base NB543 (BASF,C.I.溶剂红49);Neopen Blue FF-4012 (BASF);Fatsol Black BR (C.I.溶剂黑35) (Chemische Fabriek Triade BV);Morton Morplas Magenta 36 (C.I.溶剂红172);金属酞菁着色剂等。聚合物型染料也可使用,并可例如自Milliken&Company以Milliken Ink Yellow 869、Milliken Ink Blue 92、Milliken Ink Red 357、Milliken Ink Yellow 1800、Milliken Ink black 8915-67、uncut Reactint Orange X-38、uncut Reactint Blue X-17、溶剂黄162、酸红52、溶剂蓝44和uncut Reactint Violet X-80商购获得。

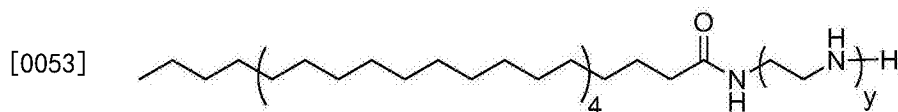
[0049] 颜料也是用于相变油墨的合适着色剂。合适颜料的例子包括PALIOGEN Violet 5100 (BASF);PALIOGEN Violet 5890 (BASF);HELIOGEN Green L8730 (BASF);立索猩红 D3700 (BASF);SUNFAST Blue 15:4 (Sun Chemical);Hostaperm Blue B2G-D (Clariant);Hostaperm Blue B4G (Clariant);永久红P-F7RK;Hostaperm Violet BL (Clariant);立索猩红4440 (BASF);Bon Red C (Dominion Color Company);ORACET Pink RF (BASF);PALIOGEN Red 3871 K (BASF);SUNFAST Blue 15:3 (Sun Chemical);PALIOGEN Red 3340 (BASF);SUNFAST吡唑紫23 (Sun Chemical);立索坚牢猩红L4300 (BASF);SUNBRITE Yellow 17 (Sun Chemical);HELIOGEN Blue L6900、L7020 (BASF);SUNBRITE Yellow 74 (Sun Chemical);SPECTRA PAC C Orange 16 (Sun Chemical);HELIOGEN Blue K6902、K6910 (BASF);SUNFAST Magenta 122 (Sun Chemical);HELIOGEN Blue D6840、D7080 (BASF);苏丹蓝OS (BASF);NEOPEN Blue FF4012 (BASF);PV Fast Blue B2G0 1 (Clariant);IRGALITE Blue GLO (BASF);PALIOGEN Blue 6470 (BASF);苏丹橙G (Aldrich);苏丹橙220 (BASF);PALIOGEN Orange 3040 (BASF);PALIOGEN Yellow 152、1560 (BASF);立索坚牢黄0991 K (BASF);PALIOTOL Yellow 1840 (BASF);NOVOPERM Yellow FGL (Clariant);Ink Jet Yellow 4G VP2532 (Clariant);色淀黄HG (Clariant);Lumogen Yellow D0790 (BASF);Suco-Yellow L1250 (BASF);Suco-Yellow D1355 (BASF);Suco Fast Yellow D1355、D1351 (BASF);HOSTAPERM Pink E 02 (Clariant);汉撒亮黄5GX03 (Clariant);永固黄GRL 02 (Clariant);永固宝石红L6B 05 (Clariant);法哪桃红D4830 (BASF);CINQUASIA Magenta (DU PONT);PALIOGEN Black L0084 (BASF);颜料黑K801 (BASF);和炭黑如REGAL 330TM (Cabot)、Nipex 150 (Evonik) 炭黑5250和炭黑5750 (Columbia Chemical) 等,以及它们的混合物。

[0050] 油墨基料中的颜料分散体可通过增效剂和分散剂稳定。在特定的实施例中,颜料可由美国专利第7,973,186号中描述的基于胺的分散剂稳定。在某些实施例中,基于胺的分散剂具有式II的结构:



式 II

[0052] 其中,x为约1至约10,y为约10至约10,000。在某些此类实施例中,x为约2至约8或约3至约5。在某些此类实施例中,y为约5至约20或约9至约14。在一个特定的实施例中,基于胺的分散剂具有以下结构:



[0054] 其中,y为约9至约14(化合物A)。

[0055] 颜料浓缩物中的分散剂可以颜料浓缩物的总重量的约2重量%至约40重量%、约5重量%至约35重量%或约10重量%至约30重量%的量存在。

[0056] 通常,合适的颜料可为有机材料或无机材料。基于磁性材料的颜料也是合适的,例如用于制备牢固的磁性油墨文字识读(MICR)油墨。磁性颜料包括磁性纳米颗粒,例如铁磁性纳米颗粒。

[0057] 在实施例中,采用了溶剂染料。适合于本文用途的溶剂染料的例子可包括醇溶性染料,因为它们与本文公开的油墨载体相容。合适的醇溶性溶剂染料的例子包括Neozapon Red 492(BASF);Orasol Red G(Pylam Products);直接亮桃红B(Global Colors);Aizen Spilon Red C-BH(Hodogaya Chemical);Kayanol Red 3BL(Nippon Kayaku);醇溶坚牢黄3G;Aizen Spilon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical);Cartasol Brilliant Yellow 4GF(Clariant);Pergasol Yellow 5RA EX(Classic Dyestuffs);Orasol Black RLI(BASF);Orasol Blue GN(Pylam Products);Savinyl Black RLS(Clariant);Morfast Black 101(Rohm and Haas);热塑塑料蓝670(BASF);Savinyl Blue GLS(Sandoz);Luxol Fast Blue MBSN(Pylam);Sevron蓝5GMF(Classic Dyestuffs);Basacid Blue 750(BASF);Keyplast Blue(Keystone Aniline Corporation);Neozapon Black X51(C.I.溶剂黑,C.I.12195)(BASF);苏丹蓝670(C.I.61554)(BASF);苏丹黄146(C.I.12700)(BASF);苏丹红462(C.I.260501)(BASF)、它们的混合物等。

[0058] 着色剂可以任何所需的或有效的量存在于相变油墨中以获得所需的颜色或色调,例如油墨的至少约0.1重量%至油墨的约20重量%,油墨的至少约1重量%至油墨的约15重量%,和油墨的至少约2重量%至油墨的约10重量%。

[0059] 油墨组合物可通过任何所需的或合适的方法制备。例如,可将油墨载体的各组分混合在一起,然后加热该混合物至至少其熔点,例如约60℃至约150℃、80℃至约145℃和85℃至约140℃。着色剂可在油墨成分被加热之前或在油墨成分被加热之后加入。当颜料为所选的着色剂时,可将熔融混合物在磨碎机或介质研磨设备中进行研磨以实现颜料在油墨载体中的分散。然后将经加热的混合物搅拌约5秒至约30分钟或更长,以得到基本均匀、均一

的熔体,随后将该油墨冷却至环境温度(通常为约20℃至约25℃)。该油墨在环境温度下为固体。该油墨可用于直接打印喷墨方法的设备中以及间接(胶印)打印喷墨应用中。本文公开的另一个实施例涉及这样一种方法,其包括:将如本文所公开的油墨引入喷墨打印设备中,熔化该油墨并且使熔化油墨的小滴以成像的图案喷射到记录基底上。本文公开的又一个实施例涉及这样一种方法,其包括:将如本文所公开的油墨引入喷墨打印设备中,熔化该油墨并且使熔化油墨的小滴以成像的图案喷射到中间转印构件,以及将呈成像的图案的油墨从中间转印构件转印到最终的记录基底上。在一个特定的实施例中,将中间转印构件加热到高于最终记录纸张(sheet)且低于打印设备中的熔化油墨的温度。在另一个特定的实施例中,加热中间转印构件和最终记录纸张二者;在此实施例中,中间转印构件和最终记录纸张均被加热到低于打印设备中的熔化油墨的温度;在此实施例中,中间转印构件和最终记录纸张的相对温度可为(1)中间转印构件被加热到高于最终记录基底且低于打印设备中的熔化油墨的温度;(2)最终记录基底被加热到高于中间转印构件且低于打印设备中的熔化油墨的温度;或(3)中间转印构件和最终记录纸张被加热到大致相等的温度。在一个特定的实施例中,打印设备采用了这样一种压电印刷方法,其中通过压电振动元件的振荡使得油墨的小滴以成像的图案喷射。如本文所公开的油墨也可用在其它热熔打印方法中,例如热熔声动喷墨打印、热熔热喷墨打印、热熔连续流或偏转喷墨打印等。如本文所公开的相变油墨也可用在非热熔喷墨打印方法的打印方法中。

[0060] 可采用任何合适的基底或记录纸张,包括普通纸,如XEROX 4200纸、XEROX图像系列纸、Courtland 4024 DP纸;划线的笔记本纸;证券纸;二氧化硅涂布纸如Sharp Company 二氧化硅涂布纸、JuJo纸、HAMMERMILL LASERPRINT纸等;光面涂布纸,如XEROX Digital Color Elite Gloss、Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS;特种纸,如Xerox DURAPAPER等;透明材料、织物、纺织品、塑料、聚合物膜、无机记录介质如金属和木材等;透明材料、织物、纺织品、塑料、聚合物膜、无机基底如金属和木材等。

[0061] 油墨组合物的制备

[0062] 使用表2中列出的生物可再生非晶化合物和表3中列出的结晶化合物配制油墨。下表4示出了所制得的油墨制剂。

[0063] 表4:包含芳族松香酯的可持续相变油墨

[0064]

		油墨实例 1	油墨实例 2	油墨实例 3	油墨实例 4	油墨实例 5	油墨实例 6
结晶组分	对苯二甲酸二硬脂醇酯 (DST) (BRC = 80%)		78.4	76.48	76.48		
	对苯二甲酸二(十二烷基)酯 (BRC = 83%)	78.4					

[0065]

非晶组分	TBCT* (BRC ~ 40%)						
	Sylvatac RE 40 (BRC ~ 80%)	19.6	19.6	19.12			
	Sylvatac RE 25 (BRC ~ 80%)				19.12		
	Sylvatac RE85L					19.12	
	Sylvatac RE 80HP						19.12
US 7 973 186 中描述的 胺分散剂				2	2	2	2
SunFlo SFD-B124 增效 剂				0.4	0.4	0.4	0.4
Keystone 溶剂蓝 101 染 料		2	2				
Hostapern B4G 青色颜 料				2	2	2	2
总计		100	100	100	100	100	100
BRC (%)**		~80	~78	~77	~77	~77	~77
在 140 °C 下的粘度 (cPs)***		5.30	5.43	6.67	6.88	7.18	6.48
T _{结晶} (°C) (根据流变学)		85	80	80	80	80	80

[0066] *1:1:1摩尔比的4-叔丁基环己醇、环己醇和酒石酸的反应产物,如美国专利8,500,896中所述合成。

[0067] **生物可再生含量-基于生物的材料重量百分数

[0068] ***频率=1Hz;25mm平行板几何;间隙=0.2mm;应变%=400%

[0069] 实例1

[0070] 油墨实例1

[0071] 以如下顺序向30mL琥珀瓶中加入:3.92g对苯二甲酸二(二十二烷基)酯(表3的化合物3,78.4重量%) 和0.98g Sylvatac RE 40(表1中示出的市售非晶粘结剂)。在140°C下熔化材料并用磁力搅拌棒搅拌30分钟,其后向熔融混合物中加入0.1g Keyplast溶剂蓝101染料(2重量%,购自Keystone)。将油墨于140°C下再搅拌1小时,倒入铝托盘中并冷却至室温。测量该油墨的流变性并示于图2中。

[0072] 实例2

[0073] 油墨实例2

[0074] 使用与油墨实例1中相同的程序制备油墨实例2,不同的是使用对苯二甲酸二硬脂醇酯(DST)代替对苯二甲酸二(二十二烷基)酯。测量流变性并示于表4中。

[0075] 实例3

[0076] 油墨实例3

[0077] 颜料浓缩物程序

[0078] 在烧杯中加入72g DST、40g基于胺的分散剂(美国专利第7,973,186号中描述的定制分散剂,该专利以引用方式并入本文)和8g SunFlo SFD-B124增效剂。将溶液于130℃下搅拌30分钟,加入40克Cyan B4G颜料并再于130℃下搅拌1小时。这被称为颜料润湿相。然后将该混合物转移到含1800g 1/8英寸不锈钢丸的100mL磨碎机容器中。于130℃下在350RPM下搅拌混合物24小时。然后将颜料浓缩物过筛除去不锈钢丸并测量粒度。

[0079] 油墨制备

[0080] 在50mL烧杯中加入1.33g颜料浓缩物、6.75g DST和1.91g Sylvatae RE 40。然后将混合物于130℃下搅拌2小时并倒入盘中以冷冻(固化)。测量流变性并将结果示于表4中。

[0081] 油墨实例4-6

[0082] 使用与油墨实例3中相同的程序制备油墨实例4-6,不同的是使用表4中示出的其它非晶粘结剂代替Sylvatae RE 40。然后测量流变性并将结果示于表4中。

[0083] 油墨的评价

[0084] 图2示出了油墨实例3的新样品和经老化样品的流变性。油墨流变性不因将其在烘箱中于高温下老化7天而改变。油墨4-6具有非常低的粘度并可在低于120℃下喷射。

[0085] 图像牢固性

[0086] 使用改进的Xerox Phaser 8860打印机将油墨实例3-6打印到Digital Color Elite Gloss,120gsm(DCEG)上以形成不能轻易从基底移除的牢固图像。当具有弧形尖端的与垂直成约15°角的刮擦/划擦手指(scratch/gouge finger)(施加528g的重量)以约13mm/s的速率划过图像时,未见到油墨从用油墨实例3和4制得的图像移除。从油墨实例5和6制得的图像有一些油墨移除。刮擦/划擦尖端类似于具有大约12mm曲率半径的车床圆头切削钻头。在Duplo D-590折叠器中将一些图像与XEROX Business 4200(75gsm)面对页一道折叠并评价折叠折痕和折叠沾污。来自油墨实例3和4的图像不表现出沾污而来自油墨实例5和6的图像有一些沾污。油墨实例3和4使用较低Tg的非晶粘结剂制得而油墨实例5和6使用较高Tg的非晶粘结剂制得。随着Tg增加,图像牢固性下降。

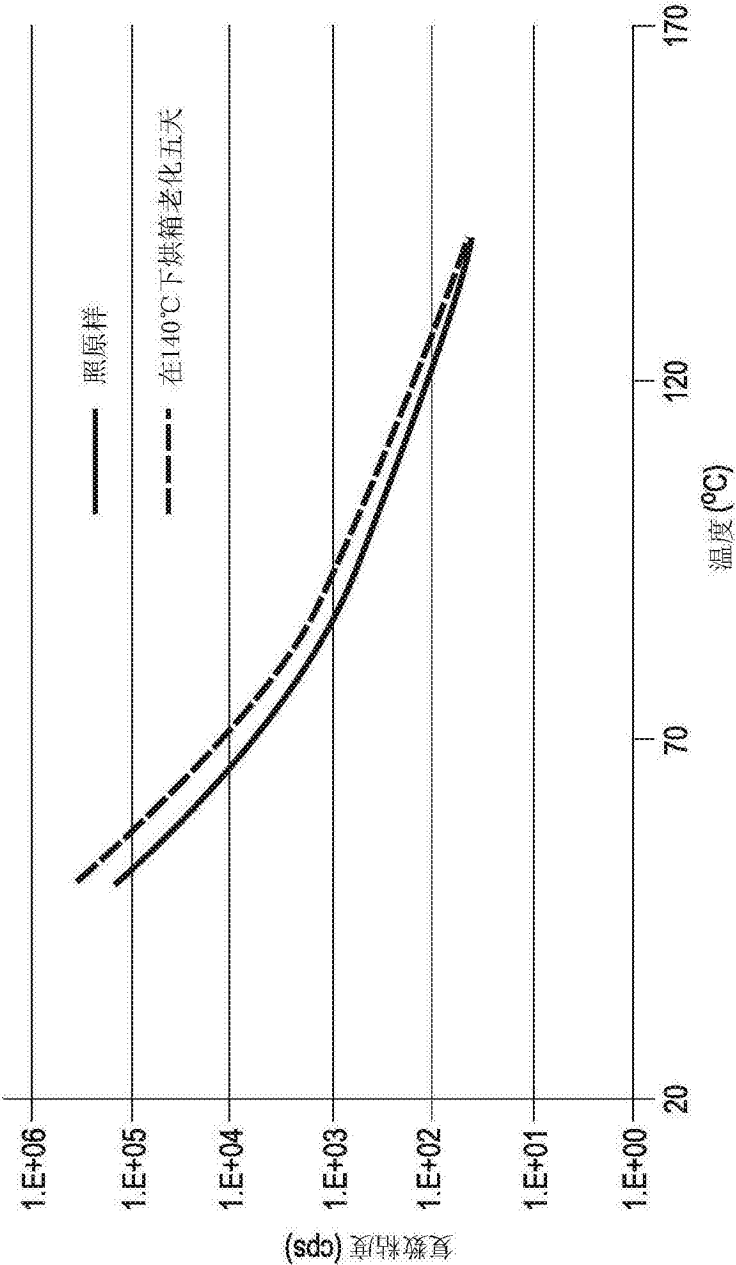


图1

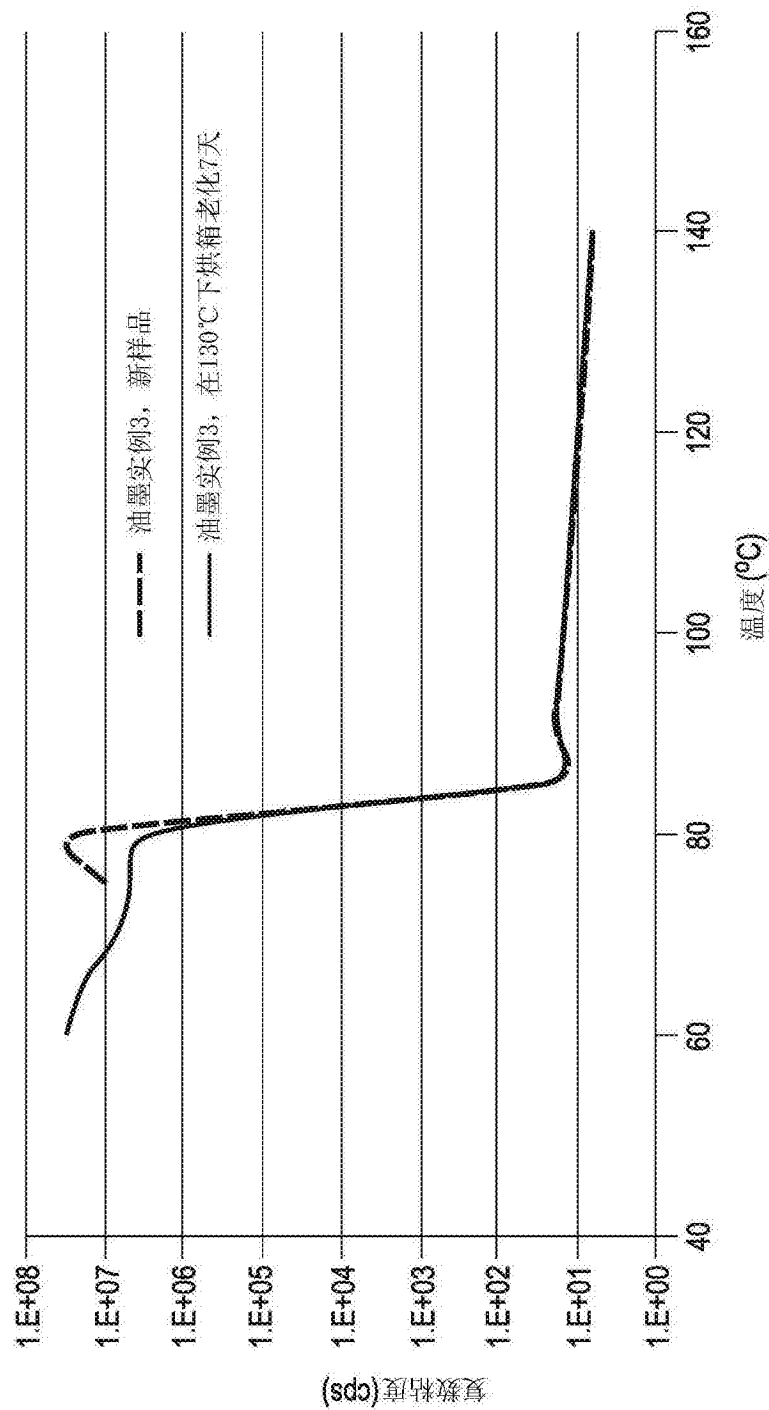


图2