



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510068471.7

[43] 公开日 2005 年 11 月 2 日

[11] 公开号 CN 1690137A

[22] 申请日 2005.4.28

[21] 申请号 200510068471.7

[30] 优先权

[32] 2004.4.28 [33] EP [31] 04076260.1

[71] 申请人 奥西 - 技术有限公司

地址 荷兰芬洛

[72] 发明人 J·H·A·库伊佩

P·M·A·维特詹斯

M·A·克雷梅斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 邹雪梅

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 有从烷基乙烯酮二聚体衍生的载体的热熔体油墨

[57] 摘要

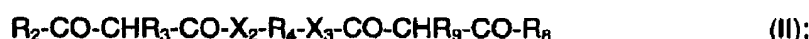
本发明涉及含有色料, 粘合剂和通过使 C6 - C24 烷基烯酮二聚体与选自例如醇, 胺, 硫醇, 羧酸, 碳甲酰和氨的反应物反应而获得的载体的热熔体油墨。更优选地, 所述载体选自 R<sub>1</sub> - X<sub>1</sub> - CO - CHR<sub>3</sub> - CO - R<sub>2</sub> (I); R<sub>2</sub> - CO - CHR<sub>3</sub> - CO - X<sub>2</sub> - R<sub>4</sub> - X<sub>3</sub> - CO - CHR<sub>9</sub> - CO - R<sub>8</sub> (II); 和 R<sub>5</sub> - CO - R<sub>6</sub> (III), 以及它们的混合物; 其中 X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> 和 X<sub>3</sub> 独立地选自 O, SH, NR<sub>7</sub>, 和氧羰基 [C(=O) - O]; R<sub>1</sub> 选自 C1 - C50 烷基或烷氧基烷基, C7 - C20 烷芳基, C5 - C20 环烷基, 枞酸基, 和氢化枞酸基; R<sub>7</sub> 选自 H, C1 - C30 烷基和 C1 - C30 酰基; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 独立地选自 C1 - C50 烷基或烷氧基烷基, C7 - C20 烷芳基, C5 - C20 环烷基, 和 C5 - C20 链烯基; R<sub>4</sub> 选自 C2 - C20 亚烷基或烷氧基亚烷基, C7 - C20 亚烷芳基, 亚环己基, C8 - C20 一或

二亚烷基亚环己基; 亚联苯基, 亚苯基氧亚苯基, 和(亚联苯基)亚烷基; 其中各个烷基和亚烷基可以是支化或没有支化的, 饱和的或不饱和的烷基和亚烷基。

1. 含有色料, 任选的粘合剂和通过使烷基烯酮二聚体与包括具有反应性氢原子的化合物的不含水的反应物反应而获得的载体的热熔体油墨组合物。

5 2. 根据权利要求1的热熔体油墨, 其中通过使烷基烯酮二聚体与选自醇, 胺, 硫醇, 羧酸, 碳甲酰和氨的反应物反应而获得所述载体。

3. 权利要求1或2的热熔体油墨, 其中所述载体选自



10 和  $R_5-CO-R_6$  (III), 以及

它们的混合物; 其中

$X_1$ ,  $X_2$ , 和  $X_3$  独立地选自 O, SH,  $NR_7$ , 和氧羰基[C(=O)-O];

$R_1$  选自 C1-C50 烷基或烷氧基烷基, C7-C20 烷芳基, C5-C20 环烷基,

15 枞酸基, 和氢化枞酸基;

$R_7$  选自 H, C1-C30 烷基和 C1-C30 酰基;

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_8$ , 和  $R_9$  独立地选自 C1-C50 烷基或烷氧基烷基, C7-C20 烷芳基, C5-C20 环烷基, 和 C5-C20 链烯基;

20  $R_4$  选自 C2-C20 亚烷基或烷氧基亚烷基, C7-C20 亚烷芳基, 亚环己基, C8-C20 一或二亚烷基亚环己基; 亚联苯基, 亚苯基氧亚苯基, 和 (亚联苯基) 亚烷基;

其中各个烷基和亚烷基可以是支化或没有支化的, 饱和的或不饱和的烷基和亚烷基。

4. 权利要求3的热熔体油墨, 其中  $R_3$  是 C6-C24 烷基。

25 5. 权利要求3或4的热熔体油墨, 其中  $R_4$  选自亚乙基, 亚环己基, 环己基-1,3-双亚甲基, 和环己基-1,4-双亚甲基。

6. 通过使烷基烯酮二聚体与包括具有反应性氢原子的化合物的不含水的反应物反应而获得的载体在制备还含有色料和任选地粘合剂的热熔体油墨中的用途。

30 7. 用热熔体油墨组合物印刷接收元件的方法, 包括:

- 
- 将油墨加热到一定温度以上，在所述一定温度下油墨是液体；
  - 像方式将液体油墨转移给接收元件；和
  - 任选地通过中间元件将油墨转移给接收材料；

特征在于使用根据权利要求 1-9 任一项的热熔体油墨组合物。

5

## 有从烷基乙烯酮二聚体衍生的载体的热熔体油墨

5 本发明涉及至少含有一种色料，一种可选择的粘合剂，和一种载体的热熔体油墨，涉及所述载体制备热熔体油墨的用途，和涉及用所述热熔体油墨组合物印刷接收材料的方法，包括将油墨加热至一定温度以上，在所述这个温度下油墨是液体并且成像系统将液体油墨转移给接收部件。

10 一般情况下，热熔体油墨在室温下是固态，但是在油墨喷射印刷装置升高的操作温度下以液相存在。在喷射操作温度下，液体石墨液滴从印刷装置中喷出，当石墨液滴接触印刷基质的表面或者中间转移表面时，它们会快速固化形成预定式样的固化油墨滴。

15 它们容易使用并且是安全的，使用者容易将它们加载到印刷机中，一般是黄色，洋红，青色，和黑色油墨的固体棒形式。在印刷机中，在具有多个孔口的印刷顶部升高的温度下，这些油墨熔化，熔融油墨通过这些孔口喷射到期望的介质底物例如纸张或顶部透明膜上。或者，可以将熔融油墨转移到转筒之后转移给底物。因为油墨在底物上冷却，它再次固化形成预定图像。这种再固化过程，或热熔体，是瞬时的，一旦离开印刷机就成印刷的干燥的影像，对于使用者立刻可  
20 得。

使用热熔体印刷油墨的热熔体印刷方法例如描述于 EP1378357 中，该专利文献公开了其中使用硬度小于 80 肖氏 A 的高弹体，导热系数大于 0.15 W/mK，油墨吸收小于 10%，并且  $\tan \delta$  小于 0.3。

25 热熔体油墨一般包括热熔体油墨载体组合物，其与至少一种相容的热熔体油墨色料混合。所述载体组合物一般由树脂，脂肪酸酰胺类，和树脂衍生的材料组成。还有，向载体组合物中加入增塑剂，蜡，抗氧化剂等等。一般情况下使用的树脂是水不溶性的，并且组合物不含有在使用的喷射温度下挥发的成分。还有，这些载体成分应该是化学稳定的，这样不会随时间和/或在升高的温度条件下丧失它们的化学性质。传统的载体是脂肪酸酰胺类，例如 US5372852 中公开的那些，或者  
30 亚胺，例如 US6322624 中公开的那些。

优选地，通过将上述油墨载体组合物与相容的色料混合制备有色

热熔体油墨，优选相减合成三基原色。相减合成三基原色热熔体油墨包括四种染料成分，即青色，洋红，黄色和黑色。

5 用于热熔体油墨的载体，优选地，在低于结晶温度的温度下没有溶解性或者溶解性低，而在高于熔点的温度下在溶剂中有溶解性。此外，载体优选具有屈服应力，使用通过橡胶（类）中间体控制油墨喷射工艺的各种量或种类的结晶载体能调节屈服应力。已知上面提到的常规热熔体油墨，例如脂肪酸酰胺，包括十八烷酰胺，硬脂酰胺等等，显示没有热稳定性。需要加入抗氧化剂。这些常规油墨进一步具有不好的软蜡样特征，使得它们有油污性。因此相当需要没有上述缺点的热熔体油墨，较硬而且具有改善的内在强度，因此没有油污性。

10 结果发现，使用通过使烷基乙烯酮二聚物与不含水的反应物反应，所述不含水的反应物包括具有反应性氢原子的化合物，优选选自醇，硫醇，胺，羧酸，羧酰胺和氨（或产生氨的化合物，例如氨基甲酸铵或碳酸铵），能制备改善的热熔体油墨。所谓不含水在这个意义上意思是包括少于大约 10% 的水。

15 本发明载体给出油墨选择的自由度。这是重要的，因为油墨已经符合很多要求：必须能在油墨喷射印刷头中操作，必须能与接收材料进行充分的相互反应，必须在冷却之后足够快地变硬（例如通过使用它作为向另一个印刷机输入，使得接收印刷的材料能快速机械装载），并且它一定是耐用的，使得印刷的图像不会随时间而破坏。

20 发现油墨与根据本发明的方法组合产生具有非常好的转移率（最大 100%）和好的图像品质的间接印刷工艺。本发明还涉及这样的油墨和适合应用根据本发明的方法的印刷机的组合。令人惊奇地发现这种组合产生非常好的印刷结果，尽管存在印刷机包含具有相对软高弹体表面的中间体元件这样的事实。

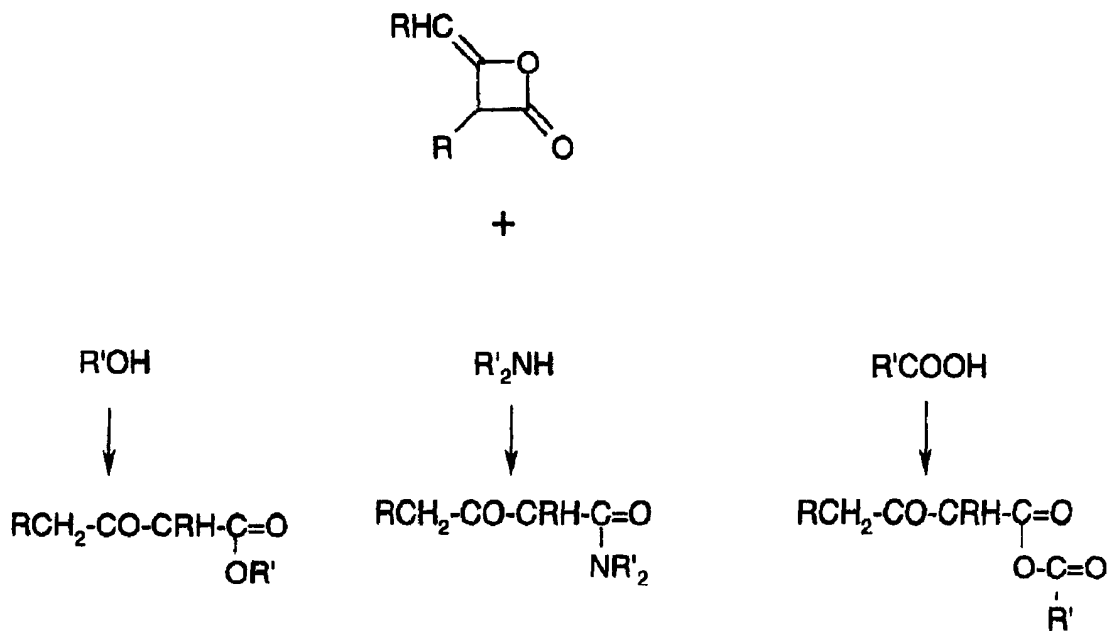
25 可以从由硅橡胶，氟硅氧烷橡胶和全氟聚醚橡胶组成的组选择在中间体元件中使用的高弹体。这类高弹体是本领域充分公知的。这些材料有低表面张力，这样它们经常本质具有好的释放性能。发现可能获得符合在根据本发明的方法中使用的要求的这些各种类型的高弹体。还有，能获得热稳定性形式的这些橡胶，预先使得它们特别适合在根据本发明的方法中使用。

通过测定高弹体表面张力的极性部分，测定高弹体的硬度，测定

- 高弹体的热导系数，测定高弹体的油墨吸收，测定高弹体的  $\tan \delta$ ，来选择适合在根据本发明的方法中使用的高弹体，其中如果表面张力的极性部分高到 20 mN/m，硬度小于 80 肖氏 A，热导系数大于 0.15 W/mK，油墨吸收小于 10%，并且  $\tan \delta$  小于 0.3，则选择这种高弹体。能以任何期望的方式进行这样的测定。例如，通过估计有可能测定参数：如果，例如，以使用的原材料为基础优先考虑那个参数的值在每一种情况下都在根据本发明的限度之内，则可以认作是那个参数值的测定这一点是清楚的。这样一种以正确方式制得的橡胶具有 0.1 和 4 mN/m 之间的表面张力的极性部分。
- 10 通过常规方法能制备本发明的载体。在合适的制备方法中，用公知的方法将商业上已知的脂肪酸转化为烷基烯酮二聚体，例如在 Kirk 和 Othmer 的标准手册，Vol. 13, pp. 875-893 (第三版) 中公开的那些。很多烷基烯酮二聚体也是商业上可获得的，例如 Aquapel® 和 Precis® (两者都是从 Hercules Powder Co. 获得)。烷基烯酮二聚体能与例如
- 15 一元，二元，三元等醇类，硫醇类，胺类，酸类，酰胺类，氨或产生氨的化合物，或者有混合官能团例如羧胺的化合物反应，来获得根据本发明的载体。该方法在图示说明中描述。

图解

20



当使用氨或产生氨的化合物（例如氨基甲酸氨）作为反应物时，得到酰胺类物质。根据本发明的合适的载体在室温下具有至少  $5 \text{ N/mm}^2$  的硬度，优选至少  $5 \text{ N/mm}^2$ ，熔点低于  $140^\circ\text{C}$ ，优选低于  $100^\circ\text{C}$ ，并且结晶点至少  $50^\circ\text{C}$ 。载体应该具有低粘度，优选在  $130^\circ\text{C}$  下低于  $15 \text{ mPas}$ 。

5 更优选地，载体具有选自下面的结构式：



作为可能的副产物的  $\text{R}_5\text{-CO-R}_6$  (III)，以及它们的混合物；其中

10  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$ , 和  $\text{X}_3$  独立地选自 O, SH,  $\text{NR}_7$ , 和氧羰基  $[\text{C}(=\text{O})-\text{O}]$ ;  $\text{R}_1$  选自 C1-C50 烷基或烷氧基烷基, C7-C20 烷芳基, C5-C20 环烷基,

枞酸基, 和氧化枞酸基;

$\text{R}_7$  选自 H, C1-C30 烷基和 C1-C30 酰基;

15  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_8$ , 和  $\text{R}_9$  独立地选自 C1-C50 烷基或烷氧基烷基, C7-C20 烷芳基, C5-C20 环烷基, 和 C5-C20 链烯基;

$\text{R}_4$  选自 C2-C20 亚烷基或烷氧基亚烷基, C7-C20 亚烷芳基, 亚环己基, C8-C20 一或二亚烷基亚环己基; 亚联苯基, 亚苯基氧亚苯基, 和 (亚联苯基) 亚烷基;

20 其中各个烷基和亚烷基可以是支化或没有支化的, 饱和的或不饱和的烷基和亚烷基。

在上述图解中优选的试剂是包含脂肪族基团 (即图解中的  $\text{R}'$ ), 例如甲基, 乙基, (正-和异-) 丙基, (正-, 异-, 仲-和叔-) 丁基, (正-, 异-, 和叔-等) 戊基, (正-, 异-, 和叔-等) 己基, (正-, 异-, 和叔-等) 辛基, (正-, 异-, 和叔-等) 壬基, (正-, 和支化的) 癸基, (正-, 和支化的) 十一烷基, (正-, 和支化的) 十八烷基, (正-, 和支化的) 十六烷基, (正-, 和支化的) 十二烷基, 环己基, 2,3-二甲基-1-环己基, 或者任何芳香基团, 例如苯基, 联苯基, 苯氧基苯基, 苜基, 和其烷基取代类似物的醇类, 胺类, 和羧酸类。

30 优选的载体具有是 C6-C24 烷基, 更优选 C14-C22 烷基的  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,

$R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_8$ , 和  $R_9$ . 具体地, 有用的烷基是从包括己酸 (C6), 辛酸 (C8), 癸酸 (C10), 月桂酸 (C12), 肉豆蔻酸 (C14), 棕榈酸 (C16), 硬脂酸 (C18), 山 酸 (C22), 油酸 (C18), 反油酸 (C18), 顺-11-eisosenoic (C20), 芥酸 (C22) 等等饱和和不饱和的脂肪酸衍生的支化和没有支化的烷基。可应用的情况下, 烷基也可以是低级烷基, 例如丙基, 丁基, 异丁基, 戊基, 己基等等。

当 R 是烷氧基烷基部分时, 这样的部分是其链中包含一个或多个氧原子的烷基。例子是 3-甲氧基丙基, 2-乙氧基乙基, 丙氧基甲基等等。

10  $R_4$  定义中的亚烷基是具有 2-20 个碳原子的亚烷基, 例如亚乙基, 亚丙基, 2,2-二甲基亚丙基, 亚丁基, 2,3-二甲基亚丁基等等。

烷氧基亚烷基基团类似于上述亚烷基基团, 但是它们在它们的链中包含另外的一个或多个氧原子。例子是 3-亚甲基氧基亚丙基, 2-亚乙基氧基亚乙基, 亚丙基氧基亚甲基等等。特别有用的基团  $R_4$  选自亚乙基, 亚环己基, 环己基-1,3-双亚甲基, 和环己基-1,4-双亚甲基。

15 各种各样的基团 X 和 R 的其他例子在实验部分的表中给出。

本发明热熔体油墨组合物中使用的色料和颜料可以是与使用的特定热熔体油墨载体组合物相匹配的任何相减合成三基原色色料或颜料。本发明的相减合成三基原色着色的热熔体油墨一般包括提供原色成分色料的颜料, 即, 青色, 洋红, 黄色, 和黑色。用作相减合成三基原色色料的颜料可以是选自下面颜料类别的颜料: Color Index (C.I.) 颜料, 溶剂颜料, 分散颜料, 修饰的酸和直接颜料, 和碱性颜料。除了这些类别的颜料之外, 本发明的油墨组合物还可以包括选择的聚合物颜料作为一种或几种色料。

25 组合物还可以含有粘合剂。这些包括, 例如, KE-311 或 KE-100 树脂 (Arakawa Chemical Industries, Ltd. 制备的氢化枞酸 (松香酸) 甘油酯), FORAL® 85 (氢化枞酸 (松香酸) 甘油酯), FORAL® 105 (氢化枞酸 (松香酸) 季戊四醇酯), CELLOYN® 21-E (苯二甲酸氢化枞醇 (松香醇) 酯), 以 Eastman 的商品目录制备和出售的所有商品, NEVTAC® 2300 和 NEVTAC® 80, 以 Neville Chemical Company 的商品目录制备和出售的合成多萜树脂, 和 WINGTACK® 86, 一种以 Goodyear Chemical Company 的商品目录制备和出售的改性的合成多

粘树脂。

能向配方中加入的其他粘合剂，例如由 MONSANTO 以 SANTICIZER®的商品名出售的很多邻苯二甲酸酯增塑剂适合本发明的目的，例如 SANTICIZER® 278，它是邻苯二甲酸与苜醇的混合的二元酯，和以“TEXANOL®”商品名出售的一(2-甲基丙酸)2,2,4-三甲

5 基-1,3-戊二醇酯。优选的试剂是 Eastman 提供的 STAYBELITE®树脂-E，Eastman 提供的 CELLOLYNE® 21-E，GLYPO-CHI(根据美国专利 No. 6471758；丙三醇丙氧基化物(1/1PO/OH)和氰酸环己酯或氰酸苯酯的反应产物)，和 SYLVARES® 520，ex Arizona Chemicals)。

10 各种各样的改性剂可以和载体一起加给热熔体油墨载体。这些包括含有脂肪酸酰胺的材料，例如四酰胺化合物，羟基功能的四酰胺化合物，一-酰胺，和羟基功能的一酰胺，及其混合物。

其他添加剂也可以与热熔体油墨载体组合物混合。在一种典型的热熔体油墨化学组合物中，为了防止载体组合物变色而加入抗氧化

15 剂。优选的抗氧化剂材料包括 Ciba Geigy 提供的 IRGANOZ® 1010；和 Uniroyal Chemical Company 提供的 NAUGARD® 76，NAUGARD® 445，NAUGARD® 512，NAUGARD® 524。然而，本发明载体的大多数不需要这样的抗氧化剂，或者至少需要与现有技术公知载体相比相当低量的这样的抗氧化剂。

20 本发明的油墨组合物中也可以使用减小粘度试剂。减小粘度试剂的使用使得油墨组合物的粘度被调节到期望值。用于在本发明的油墨组合物中使用的合适的减小粘度试剂包括硬脂基硬脂酰胺，硬脂基一乙醇酰胺硬脂酸酯，和乙二醇二硬脂酸酯(EGDS)。一种优选的减小

25 粘度试剂是 Witco Chemical Co.制备的 Kemamide® S-180 硬脂基硬脂酰胺。减小粘度试剂可以存在的量是油墨组合物重量的大约 0 至大约 50%。给定油墨组合物中使用的减小粘度试剂的具体量取决于使用者期望的粘度。但是，本发明载体的一个优点是它们的多用途，使得有可能通过选择特定烷基乙烯酮二聚物和特定醇，胺，或酯，和通过选择其产品在油墨组合物中的量来调节粘度，而不需要加入其他减小粘

30 度试剂。

本发明的另一个方面还提供一种用热熔体油墨组合物印刷接收材料的方法，包括：

- 将油墨加热到一定温度以上，在所述一定温度下油墨是液体；
- 像方式将液体油墨转移给接收元件；和
- 任选地定影含有油墨的接收材料；

特征在于热熔体油墨组合物含有先前提出的载体。

- 5 该方法包括其中将油墨直接转移给要印刷的纸（接收元件），或者转移给间接工艺，其中首先将油墨转移给中间元件，然后转移给接收元件这两种方法。

现在参照下面的实施例详细解释本发明。

### 一般性描述

- 10 DSC:

通过差示扫描量热计（DSC）能测定热熔体油墨的熔融和结晶温度。使用 Perkin Elmer DSC7 或 Perkin Elmer Pyris 1 DSC 仪能进行测量。在 50 微升铝 2 棒胶囊中称量大约 6 毫克样品，然后将胶囊放置在 DSC 仪中。然后接着下面的程序：在 -50℃ 保持 5 分钟，从 -50℃ 加热至  
15 X℃，在 X℃ 保持 2 分钟，从 X℃ 冷却至 -50℃，在 -50℃ 保持 5 分钟，从 -50℃ 加热至 X℃；其中加热和冷却速度是 20℃/分钟；X 是比油墨的熔融温度高至少 20℃ 的温度。使用第二加热循环测定熔融温度和熔融热。使用冷却曲线测定结晶温度和结晶热。

粘度 ( $\eta$ )

- 20 根据 DIN53018 测定粘度。

仪器：Rheometrics DSR-200

测量几何学：平行平板；典型大小：平板直径 40 毫米/gap

平板之间：0.5-0.6 mm

材料以熔融态放在两板之间使得间隙被完全填满。

- 25 在要求的温度下（熔点以上）以稳定剪切模式测定粘度。材料表现出 Newtonian 行为，允许使用平行板几何学。Rheometrics DSR-200 是应力控制设备。这意味着施加剪切应力并且测定得到的剪切速度。剪切粘度是剪切应力除以剪切速度的比。报道的粘度是大约 10 个不同的剪切应力下测定值的平均值（选择覆盖 0 和 1000 1/s 之间的剪切速度  
30 范围的方式）。每一个应力下，在测量剪切速度之前，流动稳定至少 30 秒。

硬度 (HU)

如下测定硬度：

仪器：Fischerscope HCU H100 VS 硬度测量仪（Fischer Instruments）

5 Fischerscope 仪测定印模时力决定的维氏针入（锥型菱形针，顶角 136℃）穿透深度。

根据下面的步骤进行测量：

1. 以根部等距（F）多次将压头压入平整的油墨块中。
2. 压力在 1N 保持 10 秒。
3. 以根部等距（F）多次将压头抽出。
- 10 4. 压力在 0.4 mN 保持 10 秒。

对这些操作步骤的每一次穿入深度进行登记。

该方法允许测定通用硬度（HU），蠕变力，和塑性和弹性形变。

### 合成

15 当伯胺反应成每个胺基带有一个烷基烯酮二聚体（AKD）基团的化合物时，不需要催化剂。

当使用醇，羧酸，和硫醇进行反应时，优选使用催化剂。当使用与伯胺连接的碳酰胺，仲胺，或两个 AKD 时，特别优选使用催化剂。合适的催化剂是 TEA（三乙胺），TMAH（四甲基羟胺），TMAC（四甲基氯化铵），TPA（三丙胺），TEAH（四乙基羟胺），和 DMAP  
20 （4-二甲基氨基吡啶）。

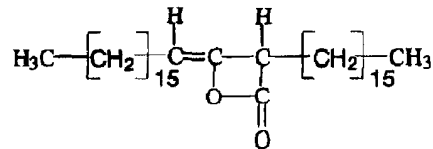
能直接从氨钢瓶获得氨气，但是优选通过加热氨基甲酸铵或碳酸铵使分解成干燥氨气来获得。

25 在下面的实施例中，保持化学计量比，每个氨基或羟基使用 1 分子的 AKD。

### 实施例 1

向带有磁子搅拌器，温度计，氨气入口管，和带有冷却器的进料口的 1000 毫升三口瓶中加入：

30 150.0 克 Aquapel® 291（Hercules；十八烷基二烯酮，硬脂酰二烯酮）：



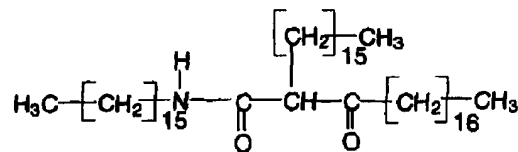
和 375 毫升甲苯。

混合物在搅拌下在 130℃ 浴温下加热，直到获得澄清溶液。然后缓慢加入 59.8 克十六烷基胺 (Aldrich; 棕榈胺)。

- 5 将混合物回流过夜。将热混合物倒入大约 300 毫升沸腾的甲苯中，然后在搅拌下冷却澄清的黄色溶液，使产物结晶。将结晶过滤并且在 75℃ 和 20 毫巴下在真空烘箱中干燥。

获得 186.6 克淡黄色化合物，根据 Stuart 的熔点是 96-97℃。

- 10 为了减小静活性以及为了将产品脱色，将它溶解于 800 毫升的沸腾甲苯中，并且使用标准干燥二氧化硅 0.063-0.2 mm 经硅胶柱过滤。获得的溶液是澄清的。过滤之后，结晶并干燥，得到 170.6 克白色产物：



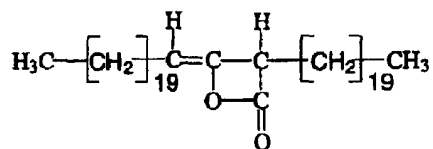
熔点 (Stuart) : 98-100℃; 130℃ 下的粘度 8.6 mPa.s.

- 15 用相似方法制备编号 1-8, 11-12, 15, 18, 20-22, 24 的化合物 (参见表)。

### 实施例 2

向带有磁子搅拌器，温度计，氮气入口管，和带有冷却器的两口接合器的 250 毫升三口瓶中加入：

- 20 50.0 克 Aquapel® 532 (二十二烷基二烯酮, Hercules; ) :

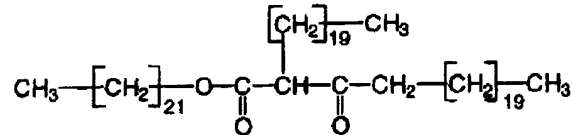


20.9 克二十二醇 (二十二烷醇, Aldrich), 和 125 毫升甲苯。

- 25 混合物在搅拌下在 130℃ 浴温下加热，直到所有的物质完全熔化并

溶解。然后加入大约 0.20 克 TEA (三乙胺, Merck)。混合物回流 3-4 小时, 然后蒸发甲苯并且将混合物倒到铝膜上。在 125℃ 和 20 毫巴下在真空烘箱中干燥产物, 获得 69.1 克黄白色化合物, 熔点 (Stuart) 是 72-73℃, 并且具有下面的化学结构:

5



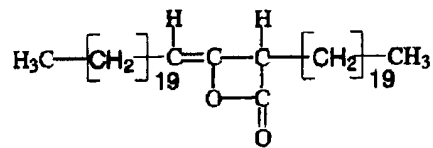
130℃ 下的粘度 6.1 mPa.s. 并且 HU 硬度 16 N/mm<sup>2</sup>。

用相似方法制备编号 9, 16, 17, 和 23 的化合物。

### 实施例 3

10 向带有磁子搅拌器, 温度计, 氮气入口管, 和带有冷却器的进料口的 500 毫升三口瓶中加入:

100.0 克 Aquapel® AQ532 (二十二烷基二烯酮, Hercules):

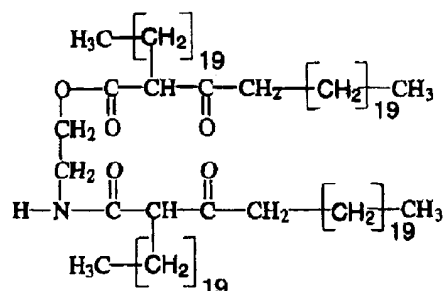


15 和 250 毫升甲苯。

搅拌下加热混合物, 直到溶解, 然后缓慢加入 3.4 克 2-氨基乙醇 (Aldrich)。

加入乙醇胺之后混合物立刻开始回流, 又回流 3 小时。蒸发甲苯之后获得 74.1 克浅黄色粉末。将这种浅黄色粉末在 125℃ 和 20 毫巴下

20 在真空烘箱中干燥 24 小时。



化学结构:

熔点 (Stuart) : 83℃;

130℃下的粘度 8.0 mPa.s.

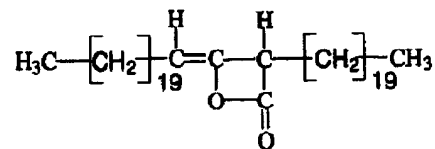
用相似方法制备编号 10, 13, 和 14 的化合物.

5 **实施例 4**

向带有磁子搅拌器, 温度计, 氮气入口管, 和带有冷却器的进料口的 2000 毫升三口瓶中加入:

300 克 Aquapel® AQ532 (Hercules; 二十烷基二烯酮, 二十二烷基二烯酮):

10

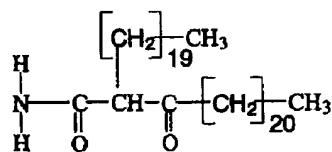


60.0 克氨基甲酸铵 (Merck), 和  
和 1500 毫升甲苯.

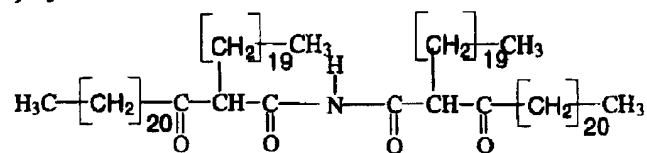
15 将混合物加热至 100℃ 在大约 112℃ 的温度下在 1.5 小时内以小批量加入氨基甲酸铵. 回流 3 小时之后, 蒸发甲苯, 将混合物倒到铝膜上. 然后在 125℃ 下在真空烘箱中干燥, 获得几乎白色的粉末结晶, 熔点 (Stuart) 是 115-116℃.

具有下面的化学结构:

20 **A (主产物):**



**B (副产物):**



当使用过量烷基二烯酮时能形成副产物 B.

130℃下的粘度 8.6 mPa.s.

HU 硬度 39 N/mm<sup>2</sup>.

表 1 给出了根据上述方法制备的载体的性质.

5

表 1

编号	烷基烯酮二聚体	反应物	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	η (130°C)	HU (N/mm <sup>2</sup> )
1	二十二烷基二烯酮	十八烷基胺	102	88	8.5	37
2	二十二烷基二烯酮	十三基胺	92	79	8.3	24
3	二十二烷基二烯酮	辛基胺	88	66	8.0	43
4	二十二烷基二烯酮	4-乙基苯胺	100	70	8.5	47
5	二十二烷基二烯酮	3-甲氧基-丙基胺	97	75	6.7	58
6	十八烷基二烯酮	十六烷基胺	98	84	7.8	34
7	十八烷基二烯酮	环己基胺	89	70	n.d.	n.d.
8	十八烷基二烯酮	3-甲氧基-丙基胺	93	74	5.4	n.d.
9	二十二烷基二烯酮	1,2-乙二醇	63	55	7.2	34
10	二十二烷基二烯酮	2-氨基乙醇	75	63	8.0	31
11	二十二烷基二烯酮	1,2-二氨基乙烷	114	100	13	53
12	十八烷基/十六烷基 二烯酮	1,2-二氨基乙烷	112	96	20.4	55
13	二十二烷基二烯酮	3-(1-羟基-乙 基)苯胺	64	53	10.7	41
14	二十二烷基二烯酮	4-氨基苯乙醇	96	61	13.5	39
15	十八烷基二烯酮	1,3-环己基双(甲 基胺)	101	69	19.4	48
16	二十二烷基二烯酮	4,4'-二羟基-二苯 基醚	53	42	10.9	41
17	十八烷基二烯酮	4,4'-双酚	53	33	11.5	40
18	二十二烷基二烯酮	1,3-二氨基-2,2- 二甲基丙烷	66	64	12.0	49
19	二十二烷基二烯酮	氨基甲酸铵	100	76	8.6	57
20	二十二烷基二烯酮	十六烷基胺	95	81	7.5	n.d.
21	十八烷基二烯酮	十八烷基胺	99	82	8.5	n.d.
22	十八烷基二烯酮	十三烷基胺	93	75	7.8	n.d.
23	二十二烷基二烯酮	二十二烷醇	71	63	6.1	16
24	二十二烷基二烯酮	十二烷基胺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.没有测定

二十二烷基二烯酮 (二十二碳二烯酮) (例如 Hercules Powder Co.)

硬脂基二烯酮 (十八烷基二烯酮) (例如 Hercules Powder Co.)

5 十八烷基二烯酮/十六烷基二烯酮 (例如 Hercules Powder Co.)

表 2 给出化学结构。

表2

编号	结构式	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>
1	I	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H		
2	I	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H		
3	I	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H		
4	I	N	-	-	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H		
5	I	N	-	-	CH <sub>3</sub> O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H		
6	I	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H		
7	I	N	-	-	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H		
8	I	N	-	-	CH <sub>3</sub> O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H		
9	II	-	O	O	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>
10	II	-	O	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>
11	II	-	NH	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> -CH <sub>3</sub>
12	II	-	NH	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>
13	II	-	O	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>
14	II	-	O	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>
15	II	-	NH	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	1,3-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> -CH <sub>2</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>
16	II	-	O	O	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	4,4'-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -		(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>
17	II	-	O	O	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	4,4'-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -		(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>
18	II	-	NH	NH	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>
19	I	N	-	-	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H	-	-

编号	结构式	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>
20	I	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H	-	-
21	I	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H	-	-
22	I	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H	-	-
23	I	O	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	-	-	-
24	I	N	-	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> -CH <sub>3</sub>	-	H	-	-

**实施例 5****热熔体油墨组合物的制备****制备下面的组合物:**

- A) 50 wt.%的编号 22 的产物
- 5 50 wt.%的 Glypo-chi® (甘油基丙氧基化物的环己基尿烷)  
2 phr Savinyl black® RLSN (CI 溶剂黑 45, 例如 Clariant)
- B) 50 wt.%的编号 5 的产物
- 50 wt.%的 Cellolyn® 21E (氢化枞醇的磷苯二甲酸酯, 例如 Eastman)
- 10 2 phr% Savinyl black® RLSN (CI 溶剂黑 45, 例如 Clariant)
- C) 50 wt.%的编号 20 的产物
- 50 wt.%的 Staybelit®树脂-E (部分氢化的松香, 例如 Eastman)
- 2 phr Savinyl black® RLSN (CI 溶剂黑 45, 例如 Clariant)
- D) 50 wt.%的编号 21 的产物
- 15 50 wt.%的 Sylvares® 520 (苯乙烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯的苯酚改性的共聚物, 例如 Arizona Chemical)
- 2 phr Savinyl black® RLSN (CI 溶剂黑 45, 例如 Clariant)
- E) 50 wt.%的编号 6 的产物
- 50 wt.%的 Cellolyn® 21E (氢化枞醇的磷苯二甲酸酯, 例如 Eastman)
- 20 2 phr Savinyl black® RLSN (CI 溶剂黑 45, 例如 Clariant)
- F) 50 wt.%的编号 1 的产物
- 50 wt.%的 Cellolyn® 21E
- 2 phr Telajet® RS (溶剂黑 27, 例如 Clariant)
- 25 使用之前, 这些油墨经金属过滤器过滤以去除不溶性残余物。