



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102604481 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201210025537. 4

审查员 贾燕

(22) 申请日 2012. 01. 17

(30) 优先权数据

13/008, 783 2011. 01. 18 US

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 玛丽亚·比罗 C·杰弗里·艾伦

拜比·E·亚伯拉罕

凯若琳·M·图雷克

彼得·G·奥德尔

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 李献忠

(51) Int. Cl.

C09D 11/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1974691 A, 2007. 06. 06, 全文.

CN 1974690 A, 2007. 06. 06, 全文.

KR 20100132924 A, 2010. 12. 20, 全文.

EP 1024183 A1, 2000. 08. 02, 全文.

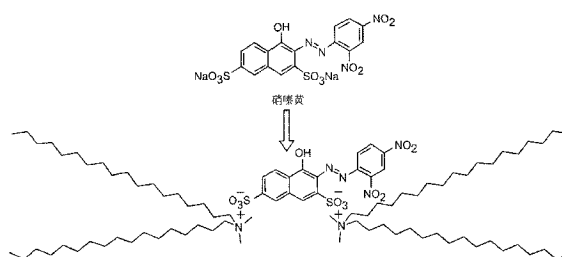
权利要求书3页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

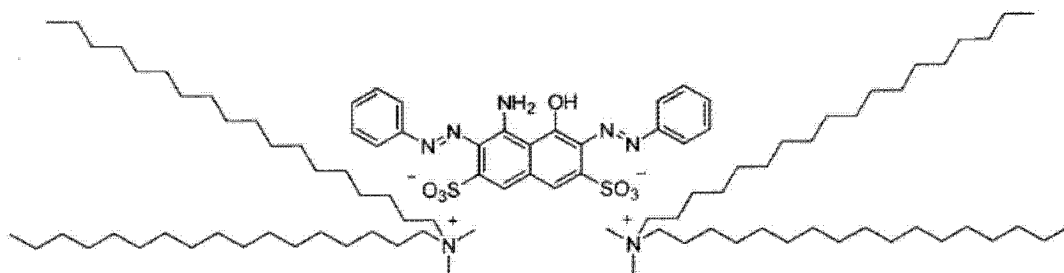
相变油墨组合物和用于该相变油墨组合物中的着色剂

(57) 摘要

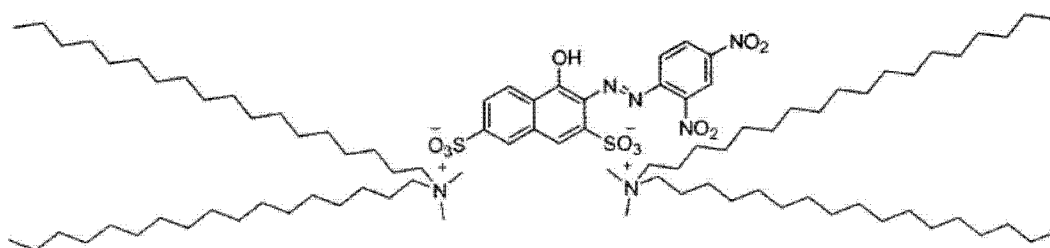
本发明涉及一种相变油墨组合物,其包括新型的着色剂和蜡质油墨连结料,以防止和/或减少在喷墨打印机内由流淌和面板沾污引起的打印头和喷嘴的污染。特别是提供一种新型的含有酸基团的用于相变油墨组合物并且与相变油墨组分相容的着色剂。



1. 一种相变油墨组合物,其包括:
着色剂;和
蜡质油墨连结料,其中所述着色剂还包括选自自由



和



组成的组的化合物,并且所述着色剂不溶于水和极性有机溶剂但溶于所述蜡质油墨连结料。

2. 根据权利要求1所述的相变油墨组合物,其在打印机中具有至少1.5英寸水柱的流淌压力。

3. 根据权利要求2所述的相变油墨组合物,其在打印机中具有从1.5英寸水柱至4.0英寸水柱的流淌压力。

4. 根据权利要求3所述的相变油墨组合物,其在打印机中具有从2.8英寸水柱至4.0英寸水柱的流淌压力。

5. 根据权利要求1所述的相变油墨组合物,通过目视观察,该相变油墨组合物显示出几乎没有到没有沾污现象。

6. 根据权利要求1所述的相变油墨组合物,其中,所述着色剂在所述相变油墨组合物中存在的量占该相变油墨组合物总重量的0.1%至50%。

7. 根据权利要求6所述的相变油墨组合物,其中,所述着色剂在所述相变油墨组合物中存在的量占该相变油墨组合物总重量的0.2%至20%。

8. 根据权利要求7所述的相变油墨组合物,其中,所述着色剂在所述相变油墨组合物中存在的量占该相变油墨组合物总重量的0.5%至10%。

9. 根据权利要求1所述的相变油墨组合物,还包括分散剂,该分散剂选自自由聚乙烯亚胺、包含季铵盐的聚合物、包含聚烷基丁二酰亚胺的聚合物以及它们的混合物所组成的组。

10. 根据权利要求9所述的相变油墨组合物,其中,所述分散剂在所述相变油墨组合物中存在的量占该相变油墨组合物总重量的0.1%至25%。

11. 根据权利要求10所述的相变油墨组合物,其中,所述分散剂在所述相变油墨组合物中存在的量占该相变油墨组合物总重量的0.5%至10%。

12. 根据权利要求 11 所述的相变油墨组合物, 其中, 所述分散剂在所述相变油墨组合物中存在的量占该相变油墨组合物总重量的 1% 至 6%。

13. 根据权利要求 1 所述的相变油墨组合物, 其具有比没有着色剂的相变油墨组合物更小的 Δ 流淌压力。

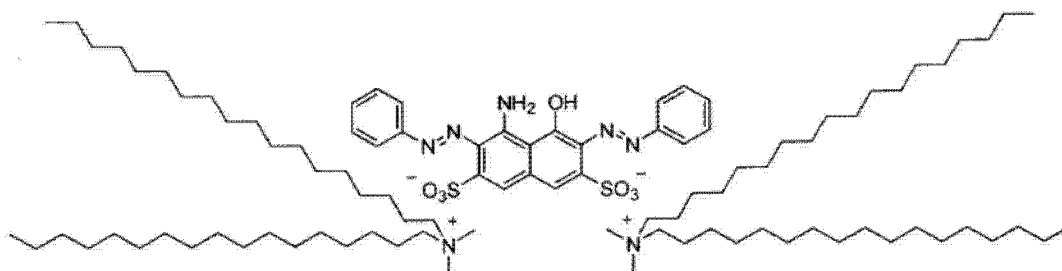
14. 根据权利要求 1 所述的相变油墨组合物, 其不显示条带。

15. 根据权利要求 1 所述的相变油墨组合物, 当被印刷时, 其具有均匀的光密度, 其中测量的光密度的变化系数少于 6%。

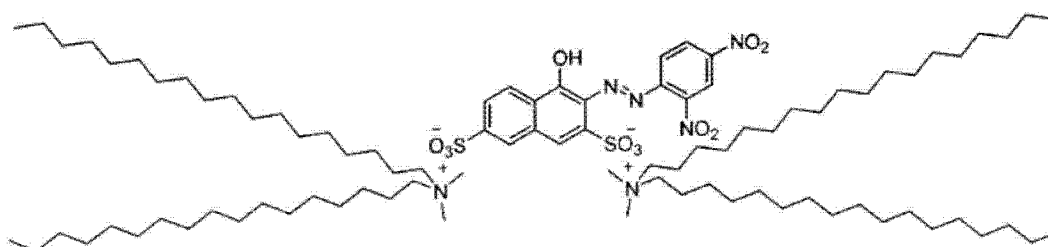
16. 一种相变油墨组合物, 其包括:

着色剂; 以及

油墨连结料, 其中所述着色剂还包括选自自由



和



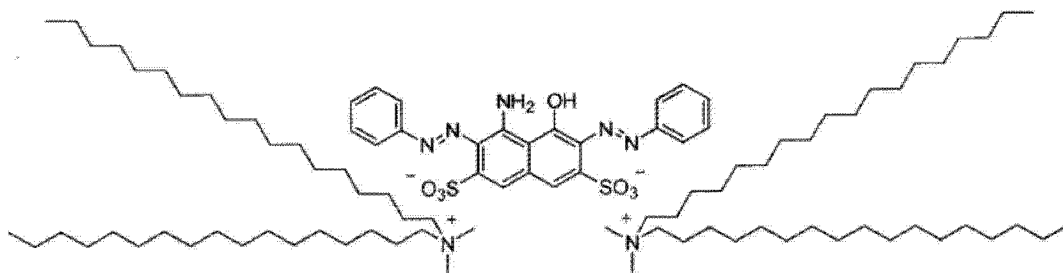
组成的组的化合物。

17. 一种相变油墨组合物, 其包括:

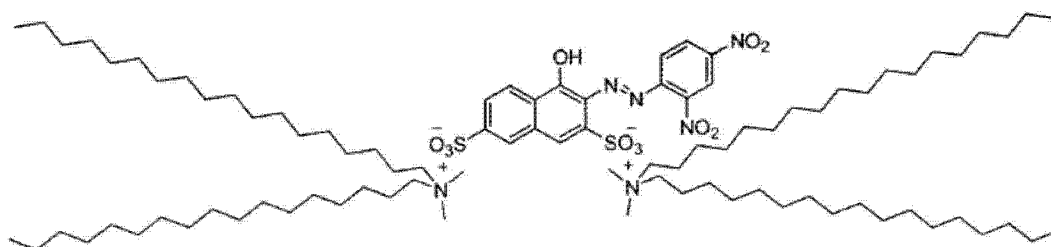
着色剂;

分散剂; 和

蜡质油墨连结料, 其中所述着色剂还包括选自自由



和



组成的组的化合物,并且其中所述着色剂不溶于水和极性有机溶剂但溶于所述蜡质油墨连结料。

相变油墨组合物和用于该相变油墨组合物中的着色剂

技术领域

[0001] 本实施方式总体涉及相变油墨组合物,并且,更特别地是涉及用在相变油墨组合物中的酸性着色剂,以防止和/或减少由流淌(drooling)和面板沾污所导致的喷墨打印机中的打印头和喷嘴的污染。相变油墨或固体油墨组合物的特征是,其在室温时是固体,在升高的温度时会熔化,在该温度,熔化的油墨被施加到承印物上。这些相变油墨组合物大体上包括油墨连结料和着色剂,并且能用于喷墨打印。

背景技术

[0002] 相变油墨或固体油墨打印机通常以固体形式接收油墨,所述固体形式的油墨有时也被称为墨棒。墨棒通常通过打印机的油墨装载器的插入开口被插入并且由进给机构和/或重力朝加热板移动。该加热板将与该板接触的相变油墨熔化成液体,该液体被传送到打印头组件以用于喷射到记录介质上。该记录介质通常是由中间成像构件(例如金属鼓或带)支撑的纸张或液层(liquid layer)。

[0003] 相变油墨打印机的打印头组件通常包括一个或多个的打印头,该打印头各自具有多个油墨喷射器(ink jets),熔化的相变油墨的液滴被从所述油墨喷射器朝记录介质喷射。打印头的油墨喷射器接收来自打印头中的油墨供给室或者油墨供给歧管的熔化油墨,该打印头转而接收来自源头(例如熔化油墨容器或墨盒)的油墨。每个油墨喷射器包括具有一端与所述油墨供给歧管连接的通道。该油墨通道的另一端具有用于喷射油墨滴的孔口或喷嘴。所述油墨喷射器的喷嘴可形成在孔板或喷嘴板内,该孔板或喷嘴板具有与所述油墨喷射器的喷嘴相对应的开口。在操作期间,液滴喷射信号启动油墨喷射器内的致动器以将液滴从油墨喷射器喷嘴喷射到记录介质上。当记录介质和/或打印头组件彼此相对移动时,通过有选择地启动油墨喷射器的致动器以喷射液滴,沉积的液滴可以被精确地设置以在记录介质上形成特定的文本和图形图像。

[0004] 流体喷墨系统所面临的一个难题是使用在相变油墨中的有机颜料和染料在打印头内发生液滴流淌现象(drooling behavior)和面板沾污(faceplate staining)。流淌现象具体被定义为当施加压力时(在低压辅助循环(LPA)中,该压力以不同英寸的水柱(differential inches water)表示),所述油墨喷出打印头。面板沾污表现为面板被油墨污染。

[0005] 实验显示解决相变油墨的流淌和面板沾污的一个方法是通过使用含有酸基团的着色剂。已经发现流淌和沾污与油墨的性能密切相关。然而,不能使用市场上可买到的着色剂,因为这些着色剂在相变油墨中会表现出强烈的胶凝现象。因此,本实施方式提供一种能够使用在相变油墨中的酸性着色剂,该酸性着色剂能够解决上面描述的问题。

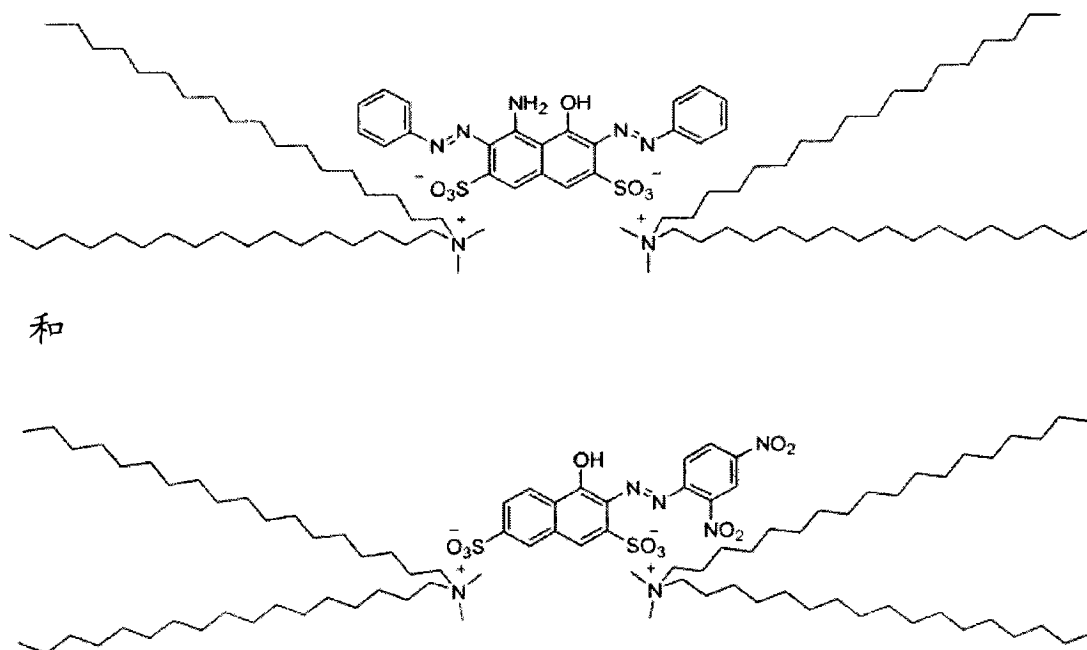
发明内容

[0006] 根据本文所述的实施方式,提供了一种用于使用在相变油墨组合物中的新型的酸性着色剂。

[0007] 特别地,本实施方式提供了一种相变油墨组合物,其包括:着色剂;和蜡质墨连结料(wax ink vehicle),其中所述着色剂为具有一个或多个官能酸基团和N-烷基或N-芳基平衡离子的化合物,所述N-烷基或N-芳基平衡离子为季铵 NH_4 (quaternary ammonium NH_4)或者烷基或芳基季铵盐,该烷基或芳基季铵盐选自自由四丁铵盐(tetrabutylammonium)、四辛基铵盐(teraoctylammonium)、四(十二烷基)铵盐(teradodecylammonium)、四(十八烷基)铵盐、N,N-二甲基二(十八烷基)(N,N-dimethyl dioctadecyl)、N,N-二甲基二辛基(N,N-dimethyl dioctyl)、N,N-二甲基二癸基(N,N-dimethyl didecyl)和它们的混合物组成的组,其中所述着色剂不溶于水和极性有机溶剂但溶于蜡质油墨连结料。在另一实施方式中,该相变油墨组合物,通过目视观察,该相变油墨组合物显示出几乎没有到没有沾污现象。

[0008] 在进一步的实施方式中,提供了一种相变油墨组合物,其包括:着色剂;以及油墨连结料,其中所述着色剂还包括选自自由

[0009]



[0010] 组成的组的化合物。

[0011] 在进一步的实施方式中,提供了一种相变油墨组合物,其包括:着色剂;分散剂;以及油墨连结料,其中所述着色剂还包括具有一个或多个官能酸基团和N-烷基或N-芳基平衡离子的化合物,该N-烷基或N-芳基平衡离子为季铵 NH_4 或者烷基或芳基季铵盐,该烷基或芳基季铵盐选自自由四丁铵盐、四辛基铵盐、四(十二烷基)铵盐、四(十八烷基)铵盐、N,N-二甲基二(十八烷基)、N,N-二甲基二辛基、N,N-二甲基二癸基和它们的混合物组成的组,且进一步地,其中所述着色剂不溶于水和极性有机溶剂但溶于蜡质油墨连结料。

附图说明

[0012] 图1显示了根据本发明的实施方式的驯化(domesticated)酸性染料例子;

[0013] 图2显示了根据本发明的实施方式的驯化酸性染料的另一个例子;

[0014] 根据本发明的实施方式,图3A显示了在可喷射的相变油墨一经被装入打印机以

后,在该相变油墨的初始状态的条带测试页;

[0015] 图 3B 显示了图 3A 中的相变油墨在打印机中 3 天以后的条带测试页;

[0016] 图 4A 显示了根据本发明的实施方式的另一种相变油墨在 0 天时的条带测试页;

[0017] 图 4B 显示了图 4A 的相变油墨在 3 天时的条带测试页;

[0018] 图 5A 显示了比较的相变油墨在 0 天时的条带测试页;以及

[0019] 图 5B 显示了图 5A 的相变油墨在 17 小时时的条带测试页。

具体实施方式

[0020] 相变油墨技术在许多市场中拓宽了印刷能力和客户基础,并且打印头技术、印刷工艺和油墨材料的有效整合将会促进印刷应用的多样性。相变油墨组合物的特征在于其在室温下是固体,在升高温度时会熔化,在该温度,熔化的油墨被施加在承印物上。然而,当在其它温度(包括在喷射温度)操作期间,相变油墨系统也会遇到各种问题,例如,使用在相变油墨中的有机颜料和染料会出现流淌现象和在打印头的正面出现面板沾污。流淌现象被定义为大量的油墨喷出打印头而不管是否施加压力。为了量化流淌现象,可以很方便地通过与非流淌参考油墨(例如不带有任何着色剂和/或分散剂的基质(base)的油墨)进行比较来表示给定测试油墨样品的流淌。下面的关系定义了给定测试油墨的流淌。

[0021] $\Delta(\text{流淌压力}) = \text{流淌压力}(\text{样品油墨}) - \text{流淌压力}(\text{参考油墨})$

[0022] 理想的是,给定油墨具有尽可能小的 Δ 流淌压力值,从而使得能够实现理想的喷射和印刷性能。

[0023] 样品油墨的流淌压力(drool pressure)是实现引起油墨冲出打印头中的至少一些喷嘴的压力,该压力能够通过微压计准确地测量。由于不良的喷嘴内部的颜色混合以及导致油墨装载机的不必要的油墨损耗,打印头内的油墨流淌恶化了喷射过程。参考油墨的流淌压力是实现引起油墨冲出打印头中的至少一些喷嘴的压力,该压力能够通过微压计准确地测量。通常,该压力值符合在打印机的使用寿命期间会发生的许多清洁和擦拭清洗周期中成功喷射的要求。打印头的沾污是面板被油墨或至少被油墨的一部分不良地污染,这种污染可通过目测来定性评估。例如,沾污可以被视为涂抹在面板表面的油墨。由此,当在面板上几乎没有或者没有油墨被观察到则是理想的情形。在打印机的正常的清洁和擦拭清洗循环期间,被油墨或者一部分油墨所极其不良地影响的打印头在甚至更低的施加的压力下可能会更易于发生油墨流淌。在本发明的实施方式中,提供了一种相变油墨组合物,该相变油墨组合物在打印机中具有至少 1.5 英寸水柱的流淌压力。在进一步的实施方式中,该组合物具有从大约 1.5 英寸水柱至约 4.0 英寸水柱或者从约 2.8 英寸水柱至约 4.0 英寸水柱的流淌压力。

[0024] 大多数含有颜料的相变油墨都有流淌和沾污面板的问题。一个例外是含有颜料红 176 的油墨,与市场上可获得的作为对照的基质(base)相比,其展现了在从约 0 到约 -0.9 英寸水柱范围的不同压力最小的或者可控制的流淌现象。相比而言,具有科莱恩颜料蓝 B4G(Hostaperm Blue B4G)和 SOLSPERSE5000 作为增效剂的油墨展现了 -2.4 英寸水柱的 Δ LPA,以及含有 Lyonogen 洋红(颜料红 122,具有和不具有增效剂)的油墨展现了 -1.7 英寸水柱的 Δ LPA。

[0025] 油墨打印部分的条带被定义为打印页面上(例如,实体填充打印品)的不良的光

密度的不均匀性。这通常由油墨中的着色剂（通常是颜料颗粒）的比例不同而造成，这些着色剂随着时间的流逝部分地沉积在不同的喷射歧管组内，从而只允许剩余的具有低于全部色彩强度的干净基质和 / 或油墨被喷射。相反，对于连接到相反的配置中的喷嘴的歧管，在发生喷嘴堵塞的地方会产生颜色的富集。条带和图案的水平可取决于给定打印头的流体通道系统的配置。条带的水平或程度可以定性和定量评估。例如，条带的水平或程度可以根据在打印机内存在一段时间（例如，一天或一星期）的油墨的第一次打印来进行评估。条带的水平或程度也可以根据由在打印机内存在一段时间（例如，一天或一星期）的油墨制成的一系列连续形成的打印品（例如，前 5 次或 10 次打印品）来评估。由存在于打印机中一段时间的油墨所打印出来的连续的打印品的印刷图像的光密度的差别反映了着色剂微粒的微沉淀 (micro-settling) 性质。所述条带的被评估的油墨可以被印刷在任何合适的承印物（例如，铜版纸、未涂布纸、透明胶片等）上。

[0026] 打印品的定性的条带评估 (qualitative banding assessment) 通常由视觉评级系统 (visual rating system) 来描述，该视觉评级系统试图限定不连续的条带发生 (discreet banding occurrences) 的存在或不存在。例如，使用具有 5 或者 6 个条带评级间隔 (banding rating intervals) 或一直到约 10 个条带评级间隔的等级 (scale) 是方便的。在评价给定的打印品的条带水平时，尽管定性的视觉评级系统是既强大又有用的，但是条带的定量测量能够更准确地确定打印品的条带。同样，也可以使用图像分析工具来评估扫描的打印品，沿着和穿过印刷工艺路径都能得到喷射对喷射性能 (jet to jet performance) 的准确的信息。

[0027] 定量条带评估能够由各种能直接测量 X, Y, Z 三色值的色度计、光密度计以及更理想地由分光光度计和分光光密度计 (spectrodensitometers) 来测量。光源类型可包括类型 A (白炽灯光)、类型 C (太阳光)、类型 D50 (日光, 红色遮光屏)、类型 E (标准的 5500K 参考 (reference))、类型 D65 (日光, 非彩色的 (neutral))、类型 D75 (日光, 蓝色遮光屏)、类型 F2 (冷白色荧光灯)、类型 F7 (宽带白色荧光灯)、类型 F11 (TL84 荧光灯) 和类型 F12 (Ultralume 3000 荧光灯)。合适的光密度响应 (responses) 包括 ANSI 状态 T、DIN 状态 E 和 ANSI 状态 A。这些装置的有用的色度输出包括但不限于 CIE XYZ, CIE LAB, CIE LUV 和 CIE LCH 规范 (conventions)。

[0028] 打印品上的图像的条带的存在能够通过测量该打印品上至少一个位置的垂直于打印工艺方向的光密度而被检测到。从具有 100% 密集实体填充目标的打印品来评估条带是有用的，所述实体填充目标用于使较低填充密度的可见纸的测量的贡献 (measured contributions) 最小化，由此产生了更准确的条带的程度的测量。以相对于平均光密度的百分偏差来表示横跨所述页面上密度的均匀性（也即，垂直于打印工艺方向的方向）是方便的，此时，对于给定的打印品来说，理想的是具有相对于平均光密度的尽可能低的百分偏差。打印品的测量的光密度的变异系数（本文中称为条带 CV）被定义为测量的光密度的标准偏差除以平均光密度再乘以 100%，此时，对于给定的打印品具有尽可能低的条带 CV 也是理想的。

[0029] 对于打印品来说，具有不高于约 6%（例如不高于约 4% 和例如不高于约 2%）的条带 CV 是理想的。

[0030] 增效剂或颜料稳定剂是一种促进聚合物分散剂吸附到颜料上的化合物。例如，就

阳离子分散剂来说,该分散剂锚点(anchor)由正电荷组成并且将与增效剂上的阴离子基反应,交换抗衡离子并促进分散剂固定到改性的颜料表面上。例如,在实施方式中,具有磺酸基(例如,在 Solspense 22000 中的)的增效剂被吸收到颜料上。增效剂的磺酸末端基团和分散剂的季铵末端基相互反应,交换抗衡离子并促使分散剂固定到改性的颜料表面。

[0031] 本发明的实施方式通过使用相变油墨中的一种特定类型的着色剂解决了流淌现象和面板沾污。然而,不能使用市场上可买到的着色剂,因为这种着色剂在相变油墨中具有较强的胶凝作用。例如,由市场上可获得的活性聚合物增效剂 SOLSPERSE 5000(一种衍生的磺化的铜酞菁)和 SOLSPERSE22000(一种衍生的磺化颜料黄 12)在按重量低于 1% 油墨负载(ink loadings)下配制的油墨(没有为了探索增效剂本身作为着色剂的构思(concept)而加入颜料)没有发生流淌或沾污现象。然而,当增效剂负载按重量增加至或超过 2.5%(没有为了探索增效剂本身作为着色剂的概念而加入颜料)时,该油墨表现出了强烈的胶凝现象。由于市场上可获得的增效剂无法作为着色剂使用,本发明的实施方式涉及含有酸官能团的化合物,该化合物能够被驯化为相变油墨着色剂。

[0032] 如此,本发明的实施方式提供了一种能够被使用在相变油墨中的酸性着色剂,其解决了上面描述的问题。酸性着色剂是一种含有官能酸基的化合物并且在水中是可溶的。该着色剂必须通过以更合适的 N-烷基/芳基平衡离子来代替金属平衡离子来进行改造,所述 N-烷基/芳基平衡离子有助于提高与相变油墨的相容性。由本发明的实施方式的酸性着色剂配制的相变油墨在 Typhoon 打印机内进行了流淌、沾污和条带测试。所有测试的油墨都证明了没有流淌和沾污现象并且通过了在 118°C 的 72 小时的条带测试(banding test)。如此,与以前使用的着色剂相比,本发明的实施方式的酸性着色剂通过防止和减少不良的流淌和沾污现象提供了较大的优点,从而改善了打印头中的油墨的稳定性,并且也能允许使用更便宜的商业染料,该商业染料能够被改变从而使其在相变油墨喷射打印头中具有改善的性能。

[0033] 酸性染料是化合物,其中着色组分位于阴离子中,并且这种染料通常作为相应的酸功能基(COO^- 或 SO_3^-)的钠盐被售卖。因为这些现成的着色剂在相变油墨中具有较强的胶凝作用,所以必须通过以更合适的 N-烷基/芳基平衡离子代替金属平衡离子来改变该着色剂,所述 N-烷基/芳基平衡离子有助于极大改善与相变油墨组分的相容性。在该种修改中使用的合适的 N-烷基/芳基平衡离子可以选自由季铵 NH_4^+ 、或任何烷基或芳基季铵盐(所述烷基或芳基季铵盐例如为,四丁铵盐、四辛基铵盐、四(十二烷基)铵盐、四(十八烷基)铵盐、N,N-二甲基二(十八烷基)、N,N-二甲基二辛基、N,N-二甲基二癸基、被称为 Arquads 的季铵盐化合物和它们的混合物所组成的组。

[0034] 所述被称为 Arquads 的季铵盐化合物主要是氯化烷基三甲基铵并且可以由分子式 $\text{R-N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 来表示,其中 R 为具有至少 8 个碳原子的长链烷基。这些特定的季铵盐化合物由 Akzo Nobel N.V. 以商标名称为 ARQUAD 销售。这种类别的各种化合物可具有不同长度和数量的连接到氮原子的长链烷基。

[0035] 图 1 和 2 给出了驯化的酸性染料的两个例子:萘酚蓝-黑(Naphthol Blue-Black)和硝嗪黄(Nitrazine Yellow)。用 N-烷基平衡离子取代金属改变了该化合物的溶解度参数,即使该化合物从溶于水和极性有机溶剂变为不溶于大多数溶剂,同时在相变油墨的蜡状连结料中是可容易地分散的。任何能够通过用更适合的 N-烷基/芳基平衡离子来代替金

属平衡离子来被改变以能够具有改善的与相变油墨组分的兼容性的染料或颜料可以用作为本发明的实施例的酸性着色剂。在实施方式中,这种染料和颜料包括,但不限于,那些包含至少一个羧酸基或至少一个磺酸基的染料和颜料,或者它们的混合物。使用在相变油墨中的分散剂包括,但不限于,那些选自 MODAFLOW 2100(可从 Cytec Surface Specialties 得到)、OLOA 1200、OLOA 11000、OLOA11001(可从 Chevron Oronite 有限责任公司得到)、IRKASPERSE 2153,2155、SOLSPERSE9000,16000,17000,17940,18000,19000,19240,20000,36000,39000,41000,54000(可从 Lubrizol 公司得到)以及它们的混合物组成的组的分散剂。示例性的油墨组合物,根据其已知的性质例如控制油墨组合物的润湿特性和稳定着色剂,可包括一种或多种分散剂和/或一种或多种表面活性剂。

[0036] 酸性着色剂可以任何需要的或者有效的量存在于相变油墨中以获得需要的颜色或色调,例如,该量占油墨重量的至少约 0.1%至约 50%、占油墨重量的至少约 0.2%至约 20%、以及占油墨重量的至少约 0.5%至约 10%。分散剂可以以占油墨总重量的约 0.1%至约 25%的量存在于相变油墨中。在进一步的实施方式中,分散剂可以以占油墨总重量的约 0.5%至约 10%,或者从约 1%至约 6%的量存在于相变油墨中。

[0037] 本发明的实施方式的油墨可进一步包括常见的添加剂以利用与这些常见的添加剂相关的已知的功能。所述添加剂可包括,例如,至少一种异氰酸盐衍生物、抗氧化剂、消泡剂、光滑和均化剂、澄清剂、粘度调节剂、粘合剂、塑化剂等等。

[0038] 所述油墨连结料也可包括至少一种异氰酸盐衍生物。该异氰酸盐衍生物可以是聚氨酯树脂,该聚氨酯树脂可以通过使醇的两个等价物(equivalents)(例如,氢化枞醇(hydroabietyl alcohol))和异氰酸酯或二异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯(isophorone diisocyanate))的一个等价物反应得到。以油墨连结料的重量计,该异氰酸酯衍生物可以以从约 2%至约 99%或从约 2%至约 90%或从约 3%至约 80%的量存在于油墨连结料中。其它合适的异氰酸酯衍生物包括聚氨酯树脂,该聚氨酯树脂是硬脂酰异氰酸酯的三个等价物和丙三醇基乙醇(glycerol-based alcohol)的加合物。

[0039] 所述油墨可任选地包含抗氧化剂以防止图像遭受氧化并且尽管油墨以加热的熔化状态存在于油墨储存器中,也可以防止油墨混合物遭受氧化。当存在时,该抗氧化剂可以任何需要或有效量存在于油墨中,例如,以油墨的重量计,从约 0.25%至约 10%或者从约 1%至约 5%。

[0040] 该油墨可进一步包含任选的粘度调节剂。粘度调节剂可以任何有效的量存在于油墨中,例如以该油墨的重量计,从约 0.01%至约 98%,以该油墨的重量计,从约 0.1%至约 50%,以该油墨的重量计,从约 5%至约 10%。

[0041] 粘合剂,例如 VERSAMID 757,759 或者 774(可从 Cognis 购买到)可以以下的量存在于油墨中:以该油墨的重量计,从约 0.01%至约 98%,以该油墨的重量计,从约 0.1%至约 50%,以该油墨的重量计,从约 5%至约 10%。

[0042] 增塑剂,例如 UNIPLEX 250(可从 Unitex 买到),酞酸酯增塑剂(phthalate ester plasticizers),其可从 Ferro 买到,其商标为 SANTICIER,例如,酞酸二辛酯(dioctyl phthalate),酞酸双十一基酯(diundecyl phthalate),烷基苯甲基酞酸酯(alkylbenzyl phthalate)(SANTICIZER 278),磷酸三苯酯(可从 Ferro 买到),KP-140,磷酸三丁氧乙酯(tributoxyethyl phosphate)(可从 Great Lakes 化学制品公司买到),MORFLEX 150,一

种双环己基酞酸酯 (dicyclohexyl phthalate) (可从 Morflex 化学制品公司买到), 偏苯三酸三辛酯 (trioctyl trimellitate) (可从 Sigma Aldrich 公司买到), 等等。以油墨的重量计, 增塑剂可以从约 0.01% 至约 98% 的量存在于油墨中, 以油墨的重量计, 可以从约 0.1% 至约 50% 的量存在于油墨中, 以油墨的重量计, 可以从约油墨重量的 5% 至油墨重量的 10% 的量存在于油墨中。

[0043] 如果存在添加剂时, 任选的添加剂可分别或以组合的方式以任何需要或有效的量加入到油墨中, 例如, 从油墨重量的约 1% 至油墨重量的约 10% 或者从约 3% 至约 5% (以油墨的重量计)。

[0044] 在实施方式中, 用于相变油墨的油墨连结料可具有从约 60°C 至约 150°C 的熔点, 例如, 通过如在显微镜热载台上的监测和测量所确定的从约 80°C 至约 120°C, 从约 85°C 至约 110°C, 从约 100°C 至约 110°C, 或从约 105°C 至约 110°C, 其中粘结剂材料在玻璃载片上被加热并通过显微镜观察。更高的熔点也是可以接受的, 虽然在温度超过 150°C 时, 打印头的使用寿命会降低。而且, 低能量的油墨具有约从 9cP 至约 13cP 的喷射粘度, 例如, 在约 107°C 至约 111°C 之间的熔点时, 从约 10cP 至约 11cP, 从约 10.25cP 至约 10.75cP 或者从约 10.45cP 至约 10.85cP。

[0045] 该油墨组合物可通过任何需要的或合适的方法来配制。例如, 油墨连结料的每种组分可混合在一起, 然后再将该混合物加热至至少其熔点, 例如, 从约 60°C 至约 150°C, 80°C 至约 120°C 以及 85°C 至约 110°C。着色剂可以在油墨成分被加热之前或之后加入。当颜料是所选择的着色剂时, 该熔化的混合物会被磨碎机或球磨机装置研磨以影响颜料在油墨连结料中的分散。该加热的混合物然后搅拌约 5 秒钟至约 10 分钟或者更多时间, 以获得基本上均匀的、均质的熔化物, 然后将该油墨冷却至室温 (通常为约 20°C 至约 25°C 之间)。在室温下该油墨呈固体。在具体的实施方式中, 在成形过程中, 熔化状态的油墨被注入模具, 然后再冷却并凝固以形成墨棒。

[0046] 该油墨能被使用在用于直接印刷喷墨工艺的装置和间接 (胶印) 印刷喷墨应用中。本文所公开的另一个实施方式涉及一种方法, 该方法包括将本申请所公开的油墨加入到喷墨印刷装置中, 熔化该油墨, 并且使熔化的油墨滴以成影像的图案喷射到记录承印物上。本申请还公开的实施方式涉及一种方法, 该方法包括将本申请公开的油墨加入到喷墨印刷装置中, 熔化该油墨, 使熔化的油墨滴以成影像的图案喷射到中间转印构件上, 以及将成影像的图案形式的油墨从中间转印构件转印到最终的记录承印物上。在具体的实施方式中, 该中间转印构件被加热到高于最终记录页的温度并低于印刷装置中的熔化的油墨的温度。在另一个实施方式中, 对该中间转印构件和所述最终的记录页都进行加热; 在该实施方式中, 中间转印构件和最终记录页都被加热至低于印刷装置中的熔化油墨的温度; 在该实施方式中, 中间转印构件和最终记录页的相对温度可以是 (1) 中间转印构件被加热至高于最终记录承印物的温度并低于印刷装置中的熔化的油墨的温度; (2) 该最终记录承印物被加热至高于中间转印构件的温度并低于印刷装置中的熔化油墨的温度; 或者 (3) 该中间转印构件和该最终记录页被加热至大约相同的温度。在一个具体的实施方式中, 印刷装置采用压电印刷工艺, 其中油墨滴被压电振动构件的振动以成影像的图像被喷射。本申请公开的油墨也可应用于其它的热熔印刷工艺, 例如热熔声控喷墨印刷 (hot melt acoustic ink jet printing)、热熔热喷墨印刷、热熔连续流或偏转 (deflection) 喷墨印刷等等。本申请

所公开的相变油墨也能够使用在不同于热熔喷墨印刷工艺的其它印刷工艺中。

[0047] 比较实施例 1

[0048] 含有未改性的的萘酚蓝 - 黑的相变油墨

[0049] 在 600ml 的烧杯中, 加入以下物质: 26.7g 的 KEMAMIDE S-180 (N- 十八烷基十八酰胺) (可从 Crompton 公司买到), 18.72g 三酰胺蜡 (如美国专利号 6860930 所描述的三酰胺), 80.69g 聚乙烯蜡 (polywax) (如美国专利号 7407539 所描述的一种聚乙烯蜡, 其具有从约 350 至约 730 克 / 摩尔的平均峰值分子量、从约 1.03 至约 3.0 的多分散性 (polydispersity) 以及朝向高分子量端偏斜的不对称的分子量分布) (其可以从 Baker Petrolite 得到), 18.72g KE-100 树脂 (可从 Arakawa 公司买到), 1.6 份聚氨酯树脂 (其为硬脂酰异氰酸酯的三个等价物和丙三醇基乙醇 (可按美国专利 6309453 的实例 4 所描述的方法配制) 的加合物), 0.2 份 Naugard-445 (一种抗氧化剂, 其可从 Crompton 公司得到) 以及 8g SOLSPERSE 17000 (其可从 Lubrizol 公司买到)。

[0050] 所述材料在烤炉内在 120℃ 时被熔化, 然后被转移到 Union Process 01 磨碎机 (可从 Union Process 得到), 该磨碎机也被加热到 120℃, 并装入 1800g 440C 型直径为 1/8 英寸的不锈钢球 (可从 Hoover Precision Products 得到)。加热的叶轮被连接到该装置。向该混合物缓缓加入 4.8g 萘酚蓝 - 黑。增加所述叶轮的速度使得叶轮的圆周速度为约 150 厘米 / 秒, 并使研磨继续进行 18 小时。当通过筛选将钢球去除之后, 所得的油墨形成为坚韧的胶体, 并不能通过过滤来评价。

[0051] 实施例 1 和 2

[0052] 本发明的实施方式的相变油墨的配制

[0053] 着色剂 (萘酚蓝 - 黑, 硝嗪黄) 和 N, N- 二甲基二 (十八烷基) 溴化物 (N, N-dimethyldioctadecyl bromide) 可从 Sigma Aldrich 买到。改性的萘酚蓝 - 黑和硝嗪黄化合物可通过将市场上可买到的着色剂与 N, N- 二甲基二 (十八烷基) 溴化物以着色剂对溴化铵 1 : 2 的比率进行反应来配制。在 80℃ 时, 该反应在水中进行的非常快, 并且产生的不溶的化合物通过使用玻璃粉 (glass frit) 过滤而被分离。

[0054] 实施例 1

[0055] 含有改性的萘酚蓝 - 黑的相变油墨 1 的配制

[0056] 在 600ml 的烧杯中, 加入以下物质: 26.7g 的 KEMAMIDE S-180 (N- 十八烷基十八酰胺) (可从 Crompton 公司买到), 18.72g 三酰胺蜡 (如美国专利号 6860930 所描述的三酰胺), 80.69g 聚乙烯蜡 (如美国专利号 7407539 所描述的一种聚乙烯蜡, 其具有从约 350 至约 730 克 / 摩尔的平均峰值分子量、从约 1.03 至约 3.0 的多分散性以及朝向高分子量端偏斜的不对称的分子量分布) (其可以从 Baker Petrolite 得到), 18.72g KE-100 树脂 (可从 Arakawa 公司买到), 2.56g 聚氨酯树脂 (其为硬脂酰异氰酸酯的三个等价物和丙三醇基乙醇 (可按美国专利 6309453 的实例 4 所描述的方法配制) 的加合物), 0.2 份 Naugard-445 (一种抗氧化剂, 其可从 Crompton 公司得到) 以及 8g SOLSPERSE 17000 (其可从 Lubrizol 公司买到)。

[0057] 所述材料在烤炉内在 120℃ 的温度被熔化, 然后被转移到 Union Process 01 磨碎机 (可从 Union Process 得到), 该磨碎机也被加热到 120℃, 并装入 1800g 440C 型直径为 1/8 英寸的不锈钢球 (可从 Hoover Precision Products 得到)。加热的叶轮被连接到该装

置。向该混合物缓缓加入 4.8g 合成改性的萘酚蓝 - 黑。增加所述叶轮的速度使得叶轮的圆周速度为约 150 厘米 / 秒,并使研磨继续进行 18 小时,从而使得在容器顶部的不锈钢球开始相互轻轻翻滚。在通过筛选去除不锈钢球,然后用 5 微米的不锈钢筛网过滤器(可从 Gerard Daniel Worldwide 得到)进行过滤后可得到合成的油墨。如通过配备有锥形和平面几何体 (cone and plate geometry) 的 Rheometrics RFS-3 流变仪在频率模式下测得,该油墨在 115℃ 时具有 13.6cP 的复数黏度。

[0058] 实施例 2

[0059] 含有改性的硝嗪黄的相变油墨 2 的配制

[0060] 在 1000 毫升的烧杯中,加入以下物质:53.4g 的 KEMAMIDE S-180 (N- 十八烷基十八酰胺)(可从 Crompton 公司买到),37.44g 三酰胺蜡(如美国专利号 6860930 所描述的三酰胺),161.38g 聚乙烯蜡(如美国专利号 7407539 所描述的一种聚乙烯蜡,其具有从约 350 至约 730 克 / 摩尔的平均峰值分子量、从约 1.03 至约 3.0 的多分散性以及朝向高分子量端偏斜的不对称的分子量分布)(其可以从 Baker Petrolite 得到),18.72g KE-100 树脂(可从 Arakawa 公司买到),5.12g 聚氨酯树脂(其为硬脂酰异氰酸酯的三个等价物和丙三醇基乙醇(可按美国专利 6309453 的实例 4 所描述的方法配制)的加合物),0.2 份 Naugard-445(一种抗氧化剂)(其可从 Crompton 公司得到)以及 16g SOLSPERSE 17000(其可从 Lubrizol 公司买到)。

[0061] 所述材料在烤炉内在 120℃ 的温度被熔化,然后被转移到 Union Process 01 磨碎机(可从 Union Process 得到),该磨碎机也被加热到 120℃,并装入 1800g 440C 型直径为 1/8 英寸的不锈钢球(可从 Hoover Precision Products 得到)。加热的叶轮被连接到该装置。向该混合物缓缓加入 12g 合成改性的硝嗪黄。增加所述叶轮的速度使得叶轮的圆周速度为约 150 厘米 / 秒,并使研磨继续进行 18 小时,从而使得在容器顶部的不锈钢球开始相互轻轻翻滚。再通过筛选去除不锈钢球,然后用 5 微米的不锈钢筛网过滤器(可从 Gerard Daniel Worldwide 得到)进行过滤后可得到合成的油墨。如通过配备有锥形和平面几何体的 Rheometrics RFS-3 流变仪在频率模式下测得,该油墨在 115℃ 时具有 10.2cP 的复数黏度。

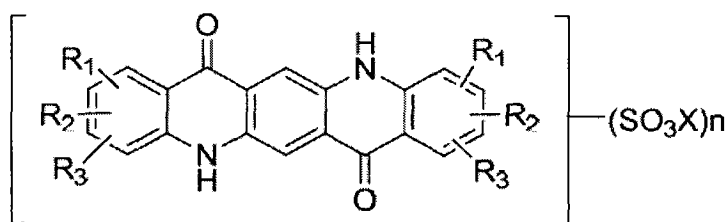
[0062] 比较实施例 2

[0063] 除了着色剂是颜料红 176(可从 Clariant 公司获得)以外,一种通过以与实施例 1 的方法相似地形成的油墨。所述颜料油墨在颜料增效剂 SOLSPERSE 22000(可从 Lubrizol 公司获得)的帮助下分散。

[0064] 比较实施例 3

[0065] 除了着色剂是颜料红 122 以外(可从 Toyo 油墨公司获得),通过与实施例 1 的方法相似地形成的油墨。该比较实施例的颜料油墨在定制的喹吖酮(quinacridone)增效剂(Q-syn-1)的帮助下分散,所述喹吖酮增效剂具有下面的结构:

[0066]



[0067] 其中 n 为 1-4, X 为任何金属、烷基或者芳基季铵盐, 并且 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 既可以相同也可以不同并且它们中的每一个可以是 H 、 CH_3 、 OCH_3 或 Cl 。

[0068] 比较实施例 4

[0069] 除了着色剂是颜料红 185 (可从 Clariant 公司获得) 以外, 通过与实施例 1 的方法相似地形成的油墨。所述颜料油墨在颜料增效剂 SOLSPERSE 22000 (可从 Lubrizol 公司获得) 的帮助下分散。

[0070] 打印测试结果

[0071] 流淌和沾污

[0072] 如上所述, 油墨的流淌是一种不良的现象, 当在清洁循环期间, 施加的压力取消后, 无法控制的稳定的 (unyielding) 数量的油墨持续流过给定的打印头的喷嘴时会导致这种现象。沾污 (也是一种不良的现象) 是指所有或部分潜在的油墨残留在打印头上 (甚至在进行了若干次清洁 / 擦拭循环之后)。为了评估测试油墨对流淌的抵抗能力, 该油墨在打印头内被进行测试。在测试完成后, 该打印头用油墨基质 (ink base) 被彻底地清洗干净。

[0073] 如压力计所测量的, 导致参考油墨基质 (reference ink base) 流淌的施加压力被测量并且在从 2.1 至 2.8 英寸水柱的压力范围内。这些值在某种程度上取决于对各种打印头所进行的试验的历史记录, 然而, 在约 1.5 英寸水柱的最小的所需的施加压力标准之上, 所有的参考油墨基质发生了流淌现象。在这些实施例中, 用可从 Omega 工程公司 (Stamford, Connecticut) 获得的型号为 DPIS8 的压力传感器来测量流淌压力并用压力计来校正。然而, 也可以使用其它类型的压力传感器来测量流淌压力。

[0074] 给定的测试油墨的流淌压力阈值由第一次施加的在用于油墨基质范围内的压力确定。如果观察到流淌, 那么该测试油墨的流淌压力阈值将通过施加逐渐下降的压力来确定。给定测试油墨的 Δ 流淌压力也通过参考油墨基质的测量的流淌压力阈值和测试油墨样品之间的差值来计算。

[0075] Δ (流淌压力) = 流淌压力 (样品) - 流淌压力 (参考)

[0076] 由此, 相对于市场上可买到的基质 (作为对比), 具有负差 (negative differential) 英寸水柱的流淌压力的测试油墨在更低的施加压力下发生流淌, 所述施加压力通常使用在打印机中。表 1 提供了流淌和沾污测试的结果。

[0077] 条带

[0078] 颜料油墨的条带 (一种不良的打印特征) 表现为分离的, 并且在整个打印页上具有不同的光密度。这种现象发生的主要原因是因为随着颜料油墨的老化而导致的位于打印头内的颜料微粒的不同等级。测试油墨的条带评估被用于提供有关该油墨的打印头稳定性的初步信息。

[0079] 条带试验由在 118°C 时将位于打印头内的油墨保持在打印头内 72 小时组成。该

打印头一开始用清洁的油墨基质彻底冲洗以消除所有的或者至少大多数以前的试验油墨，以消除或至少最小化不必要的油墨之间的交叉污染。一旦将测试油墨加载到打印机中，在合适的承印物上进行完全的 100% 密集的实体印刷。在该例子中，使用了 Xerox Digital Color Xpressions Plus 复印纸，并且与从相同的目标打印在相同的纸上的取自测试结束时的打印品相比较，在所述测试结束时，测试油墨在打印机内由于经过以一段时间（例如在 118℃ 的条件下经过 3 天）而已经老化。实体填充的密度均匀性的合适的测量是光密度，并能够通过细心地每隔一段距离对其进行测量来确定；例如，对于所述一系列测量采用每隔 1 毫米的间隔。对于整个页面上的一致性光密度的测量（例如垂直于印刷工艺的方向），测量的光密度的百分标准偏差应当尽可能的低。印刷图像的平均光密度被定义为在整个印刷的页面上测量的各个单个的光密度的算术平均值，通过下式计算：

$$[0080] \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

[0081] 其中 $\bar{x}$ 为测量的光密度的平均值， i 为单个光密度的测量位置， x_i 为单个的光密度的测量结果以及 n 为进行光密度测量的数量。测量的光密度的标准偏差，作为无偏估计值 (unbiased estimator)，可通过下式计算：

$$[0082] \quad s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2},$$

[0083] 其中， s 为测量的光密度的标准偏差， $\bar{x}$ 为测量的光密度的平均值， i 为单个光密度测量位置， x_i 为单个光密度测量结果以及 N 为所进行的光密度测量的数量。由此，测量的光密度的变化系数，或条带 CV 可通过下式计算：

$$[0084] \quad \text{条带 CV} = s / \bar{x} * 100\%$$

[0085] 打印品的光密度由 GretagMacBeth ColorEye® 的 7000A 的分光光度计在 D50 发光体、2° 观测仪和 ANSI 状态 A 灵敏度的周围环境的条件下测得。在没有油墨的条带时，应该理想的是，在两个打印品之间也不会有视觉上可辨别的差异。

[0086] 表 1

[0087]

测试	油墨				
	比较实施 例 2	比较实施 例 3	比较实施 例 4	实施 例 1	实施 例 2
新型的着色剂配制	n/a	n/a	n/a	改性的苯 酚蓝-黑	改性的硝 嗪黄
Δ (流淌压力) (英寸水柱)	-1.04	-1.78	-1.60	-0.60	-0.50
流淌压力 (英寸水柱)	1.16	0.33	1.20	1.56	1.61
与油墨基质相比的相 对的流淌压力差%	-47.4	-84.5	-57.1	-27.8	-23.7
沾污 (视觉观察)	没有	介质沾污 (Medium staining)	没有	没有	没有
初始状态的条带 CV (%)	未检测到	未检测到	3.4	1.7	1.7
在 118°C 时油墨在打印 机内的老化时间 (小 时)	未检测到	未检测到	17	72	72
从油墨老化测试开始 的第一次印刷的条带 CV (%)	未检测到	未检测到	15.0	4.5	6.4
未老化的油墨的初始 打印与老化的油墨的 第一次印刷之间的视 觉条带差别	未检测到	未检测到	很大的差别	很小的差 别	很小的差 别

[0088] 图 3A 和图 3B 显示了在 118°C 时实施例 1 中的油墨 1 经过 0 天 (图 3A) 和经过 3 天 (图 3B) 的条带测试页。图 3B 显示了 3 天的条带测试之后的第一次打印输出,其显示了大多数打印头喷嘴喷射非优化的油墨在整个打印品上产生了适当的一致的光密度,表明所述非优化的油墨具有良好的稳定性。图 4A 和图 4B 显示了在 118°C 时实施例 2 中的油墨 2 经过 0 天 (图 4A) 和经过 3 天 (图 4B) 的条带测试页。图 4B 显示了 3 天的条带测试之后的第一次打印输出,其显示了所有的打印头喷嘴喷出的油墨在整个打印品上产生了适当的一致的光密度,表明所述油墨具有良好的稳定性。

[0089] 图 5A 和图 5B 显示了在 118°C 时比较实施例 4 中的油墨 3 经过 0 天 (图 5A) 和仅仅经过 17 小时 (图 5B) 的条带测试页。图 5B 显示了在 17 小时的条带测试之后的第一次印刷输出,其表明了若干个打印头喷嘴喷射和 / 或没有喷射的带有低含量或没有带有所公开的着色剂的油墨的较差的稳定性,这表明了 118°C 时打印头内的油墨的老化期间,颜料颗粒已经发生了沉淀。

[0090] 表 1 概括了条带结果并显示了最好的条带结果是在整个印刷页上具有整体上最低的可变化的光密度的条带结果。

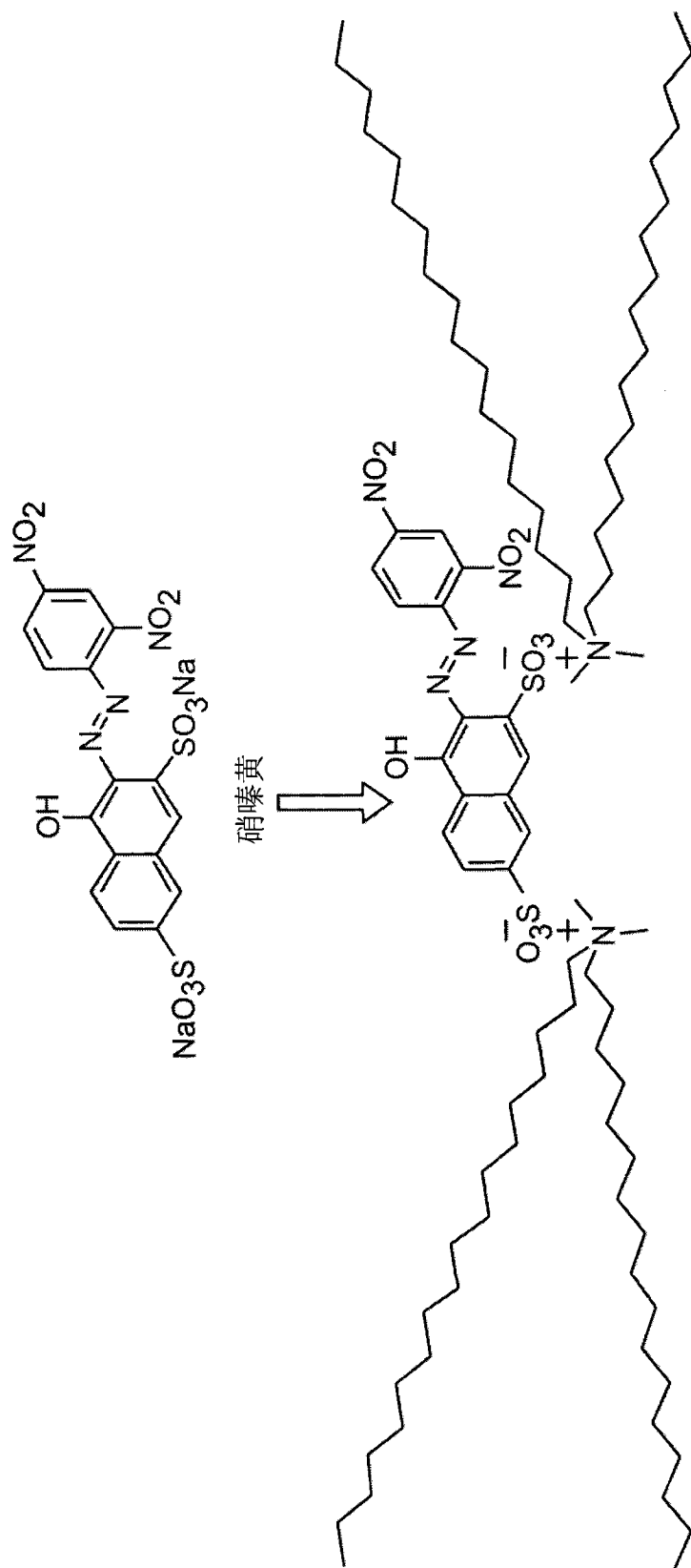


图 1

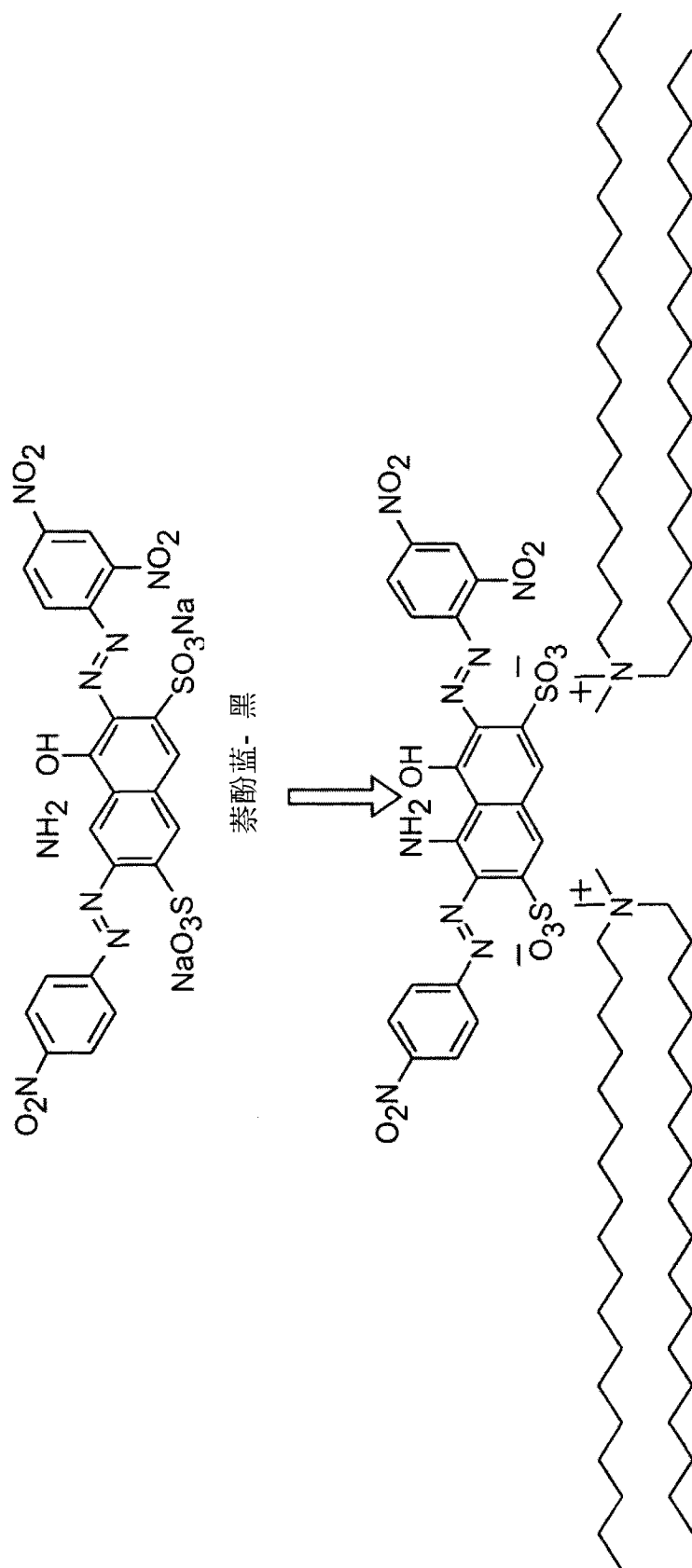


图 2

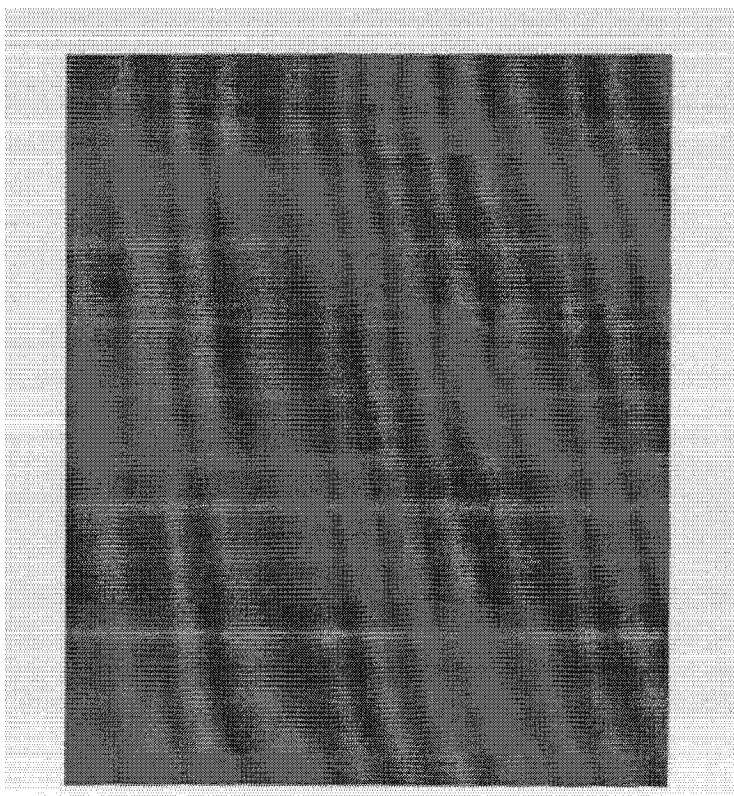


图 3A

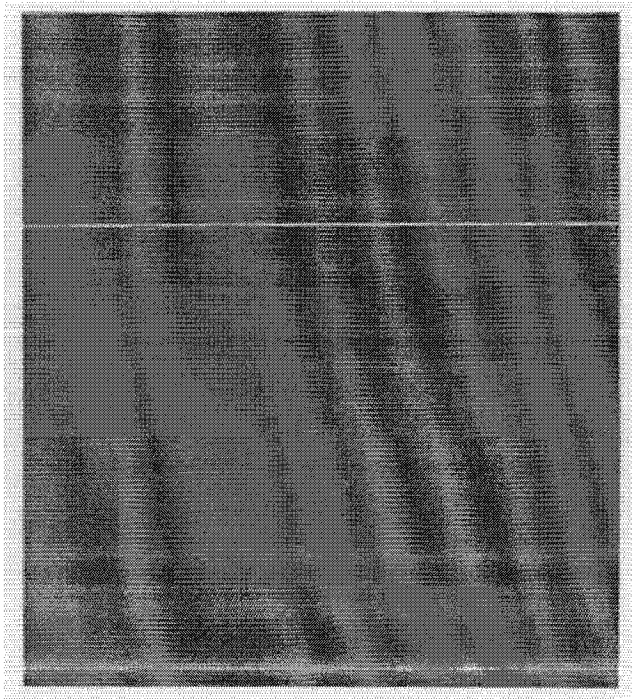


图 3B

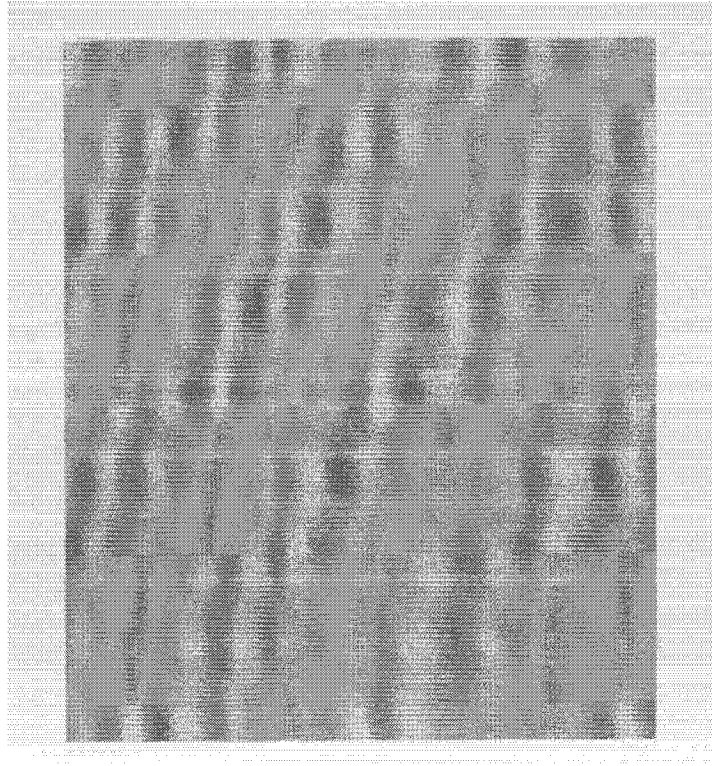


图 4A

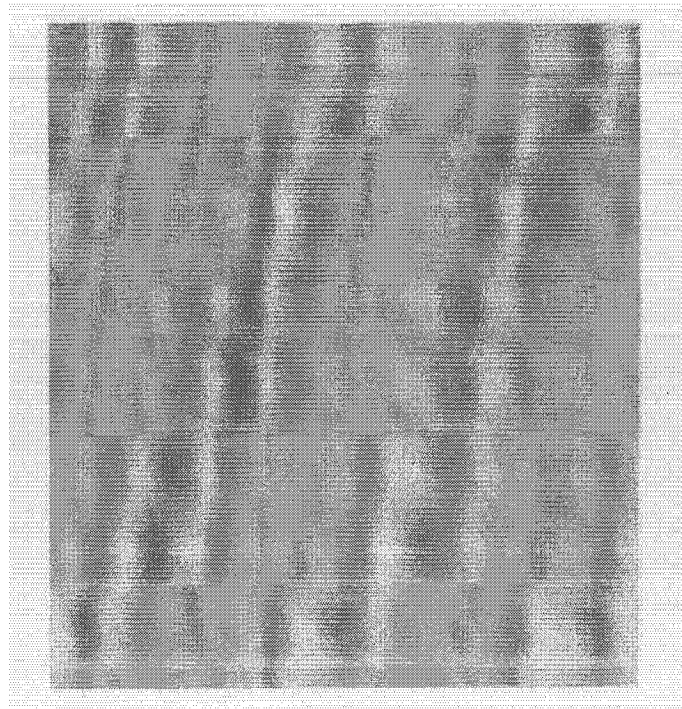


图 4B

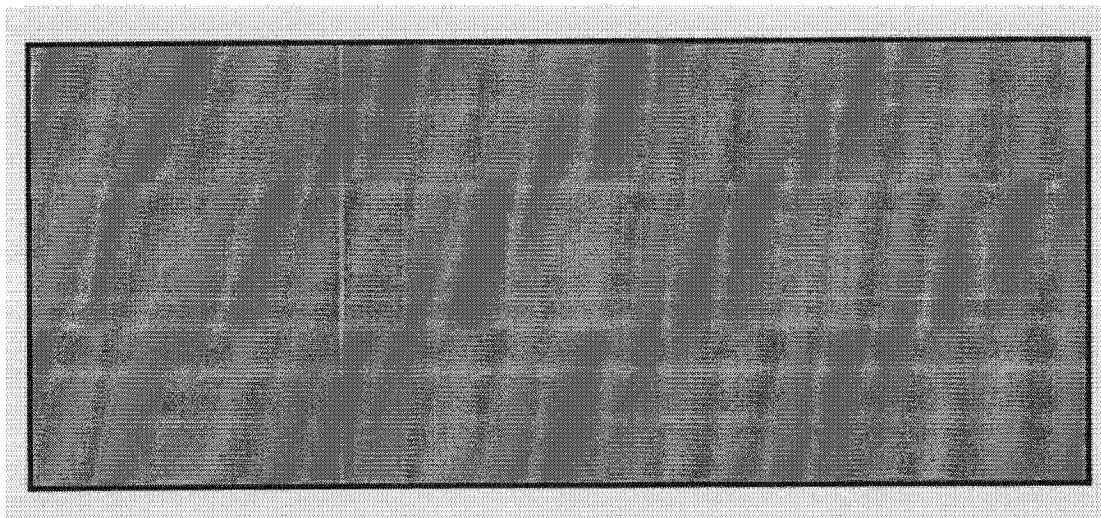


图 5A

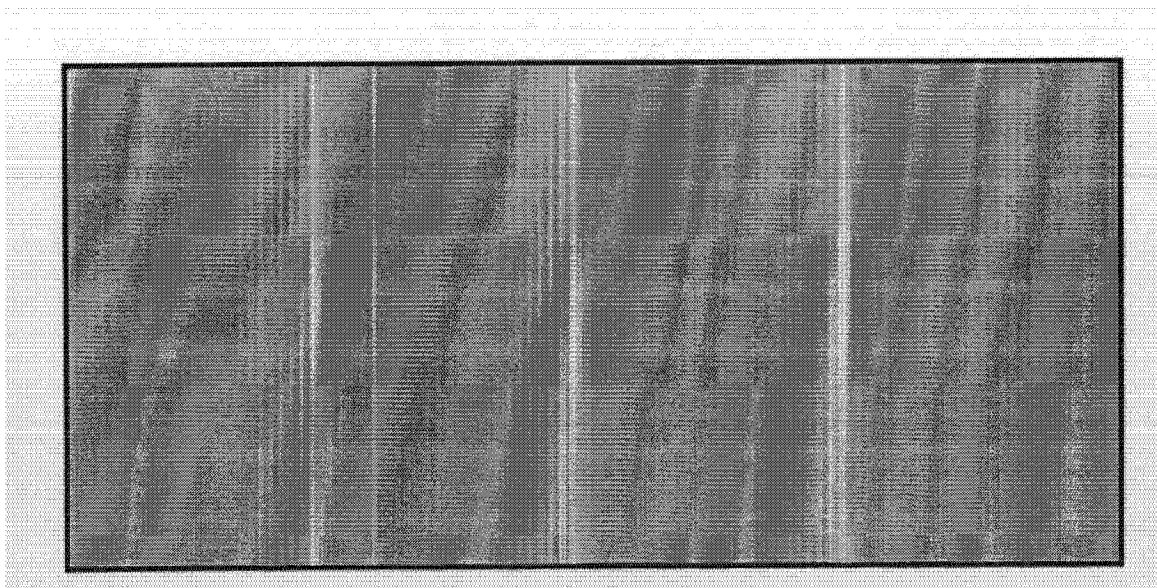


图 5B