



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103374254 B

(45)授权公告日 2016.12.28

(21)申请号 201310149499.8

(22)申请日 2013.04.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103374254 A

(43)申请公布日 2013.10.30

(30)优先权数据

13/457068 2012.04.26 US

(73)专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72)发明人 N·肖帕 J·H·班宁

S·V·德雷派尔 J·L·贝乐丽

G·伊夫泰姆 森光谦太郎

P·G·奥德尔

(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.

G09D 11/34(2014.01)

审查员 王敏莲

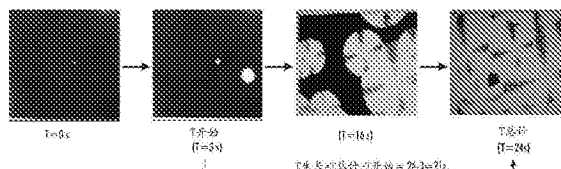
权利要求书1页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

包括二氨基甲酸酯作为无定形材料的相变
油墨组合物

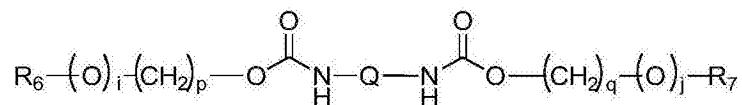
(57)摘要

一种相变油墨组合物,包括无定形组分、晶体材料和任选地着色剂,所述相变油墨组合物适于高速喷墨印刷,包括在涂覆的纸基底上印刷。在实施方案中,无定形组分包括二氨基甲酸酯化合物或其衍生物。



1. 相变油墨, 包括:

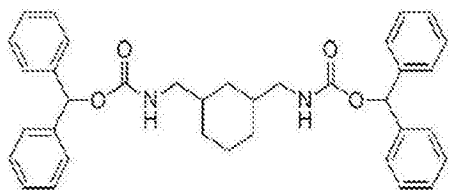
具有下式的晶体化合物;



其中Q为亚烷基; R₆和R₇各自独立地为任选地被一个或多个烷基取代的苯基或环己基; i为0或1; j为0或1; p为1至4; q为1至4; 而且, 其中所述晶体化合物存在的量为相变油墨总重量的60重量%至95重量%;

和

无定形二氨基甲酸酯化合物, 其为:



(二苯基甲醇)₂BIMC

2. 权利要求1的相变油墨, 其还包括选自颜料、染料及其混合物的着色剂。

3. 权利要求1的相变油墨, 其中晶体化合物/无定形二氨基甲酸酯化合物的重量比为60:40至95:5。

4. 权利要求1的相变油墨, 其中无定形二氨基甲酸酯化合物在140℃的温度下具有的粘度小于100cps。

5. 权利要求1的相变油墨, 其中无定形二氨基甲酸酯化合物在室温下具有的粘度大于1×10⁵ cps。

6. 权利要求1的相变油墨, 其在100℃至140℃的喷射范围内具有的粘度小于15cps。

7. 权利要求1的相变油墨, 其在室温下具有的粘度为大于10⁶ cps。

8. 权利要求1的相变油墨, 其中所述相变油墨在少于15秒内结晶。

9. 权利要求1的相变油墨, 其中所述晶体化合物存在的量为相变油墨总重量的65重量%至95重量%。

10. 权利要求1的相变油墨, 其中所述无定形二氨基甲酸酯化合物存在的量为相变油墨总重量的5重量%至40重量%。

包括二氨基甲酸酯作为无定形材料的相变油墨组合物

技术领域

[0001] 本发明实施方案涉及相变油墨组合物,其特征在于在室温下(例如,20-27℃)为固态并且在高温下为熔融态,在此温度下将熔融油墨施用至基底。这些相变油墨组合物可以用于喷墨印刷。本发明实施方案涉及新型相变油墨组合物及其制备方法,所述组合物包括无定形材料、晶体材料和任选地着色剂。所述无定形材料包括二氨基甲酸酯化合物及其衍生物。

背景技术

[0002] 喷墨印刷过程可以使用在室温下为固态并且在高温下为液态的油墨。该油墨可以称为固态油墨、热熔油墨、相变油墨等。例如美国专利第4,490,731号——其公开内容以引用的方式全部纳入本说明书——公开了用于分散相变油墨用于在记录介质(例如纸)上印刷的装置。在使用热熔油墨的压电喷墨印刷方法中,相变油墨通过印刷装置中的加热器而熔融并且以类似于常规压电喷墨印刷的方式作为液体使用(喷出)。在与印刷记录介质接触时,熔融油墨快速固化,能够使着色剂基本保持在记录介质的表面而不是通过毛细管作用被带到记录介质(例如纸)中,从而可以获得的印刷密度比通常用液体油墨获得的更高。因此喷墨印刷中相变油墨的优点为消除了油墨在处理过程中的潜在溢出、宽范围的印刷密度和质量、最小化的纸褶皱或变形,以及可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] 一般而言,相变油墨(有时称作“热熔油墨”)在环境温度下为固相,但是在喷墨印刷设备的高操作温度下为液相。在喷射温度下,液体油墨的液滴从印刷装置喷出并且,当油墨液滴与记录介质的表面接触时,或者直接或者通过中间的经加热的转印带或鼓,其快速地固化以形成固化的油墨滴的预定图案。

[0004] 用于有色印刷的相变油墨通常包括相变油墨载体组合物,其和与着色剂相容的相变油墨结合。在一个具体的实施方案中,一系列有色相变油墨可以通过将油墨载体组合物与相容的减色法原色着色剂结合而形成。减色法原色有色相变油墨可以包括四组分染料或颜料,即青色、品红色、黄色和黑色,尽管油墨不限于这四种颜色。这些减色法原色有色油墨可以通过使用单一染料或颜料或染料或颜料的混合物而形成。例如,品红色可以通过使用溶剂红染料的混合物而获得,或复合黑可以通过混合数种染料而获得。美国专利4,889,560、美国专利4,889,761和美国专利5,372,852教导所使用的减色法原色着色剂可以包括来自染料索引(C.I.)的溶剂染料、分散染料、改性酸和直接染料和碱性染料类的染料,每个专利的公开内容以引用的方式全部纳入本说明书。着色剂还可以包括颜料,例如美国专利5,221,335所公开的,其公开内容以引用的方式全部纳入本说明书。美国专利5,621,022——其公开内容以引用的方式全部纳入本说明书——公开了在相变油墨组合物中使用一类具体的聚合物染料。

[0005] 是喷墨打印机所需要的,因为相变油墨在运输、长期储存等过程中在室温下保持为固相,所以相变油墨对于喷墨打印机是理想的。此外,极大地消除了与液态喷墨油墨的油

墨蒸发导致的喷嘴堵塞有关的问题,从而改进了喷墨印刷的可靠性。此外,在相变油墨喷墨打印机中——其中油墨液滴直接施用至最终记录介质(例如纸、透明材料等),液滴一经接触记录介质就立即固化,从而避免了油墨沿着印刷介质的迁移并且改进了墨点质量。

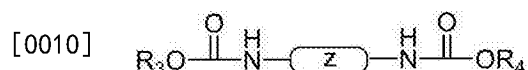
[0006] 虽然上述常规的相变油墨技术成功用于产生逼真的图像并且提供喷射应用的经济性和在多孔纸上的基底宽容度,这种技术对于经涂覆的基底并不令人满意。因此,虽然已知的组合物和方法适于其既定的目的,但是仍需要在经涂覆的纸基底上形成图像或印刷的其他方法。同样,需要寻找用于相变油墨组合物以及未来印刷技术的替代组合物以向客户提供在所有基底上均优异的图像质量,包括选择和鉴别适合用作所需油墨组分的不同类型的材料。还需要视需要在生产环境中通过数字印刷在高速下印刷这些油墨。

[0007] 上述每个美国专利和专利公布文本以引用的方式纳入本说明书。此外,本发明实施方案的公开内容可以选择上述每个美国专利和专利公布文本的合适的组分和方法方面。

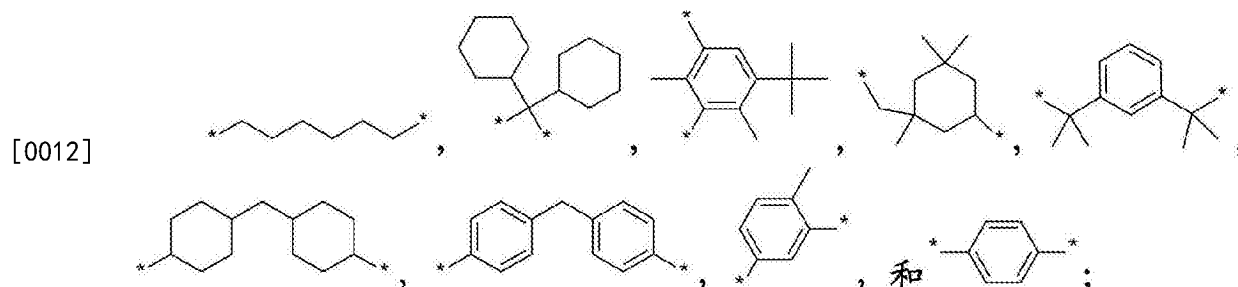
发明内容

[0008] 根据本文中举例说明的实施方案,提供了包括适于喷墨印刷(包括在经涂覆的纸基底上印刷)的新型相变油墨组合物,其包括无定形材料,所述无定形材料包括二氨基甲酸酯及其衍生物。

[0009] 特别地,本发明实施方案提供了相变油墨,其包括晶体化合物;和无定形二氨基甲酸酯化合物,所述二氨基甲酸酯化合物具有下式:



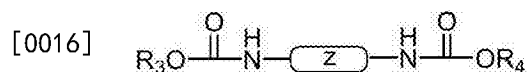
[0011] 其中Z选自



[0013] 其中R₃和R₄各自为i)烷基,其中烷基可以为具有约1至约8个碳原子的直链或支链烷基,或ii)芳基;条件为当Z为-(CH₂)₆-时,R₃和R₄均不为-(CH₂)_n-C₆H₅,其中n=0-4;其中相变油墨在小于15秒内结晶。

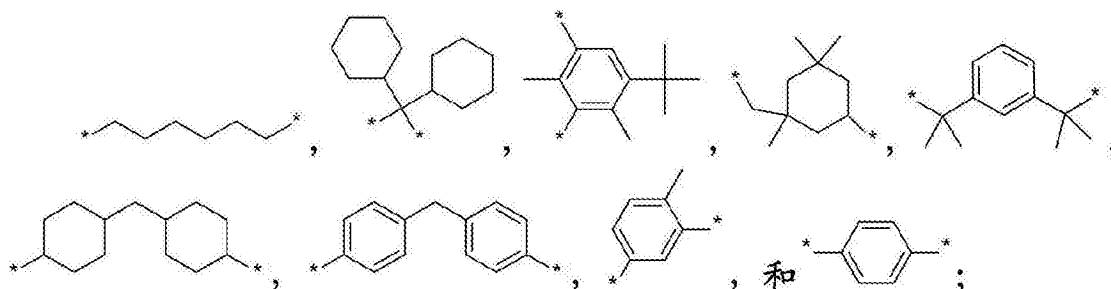
[0014] 在其他实施方案中,提供了相变油墨,其包括无定形二氨基甲酸酯化合物;和晶体化合物,其中无定形二氨基甲酸酯化合物由二异氰酸酯和至少一种醇任选地在催化剂存在下合成。

[0015] 在另一个实施方案中,提供了相变油墨,其包括晶体化合物;具有下式的无定形二氨基甲酸酯化合物:



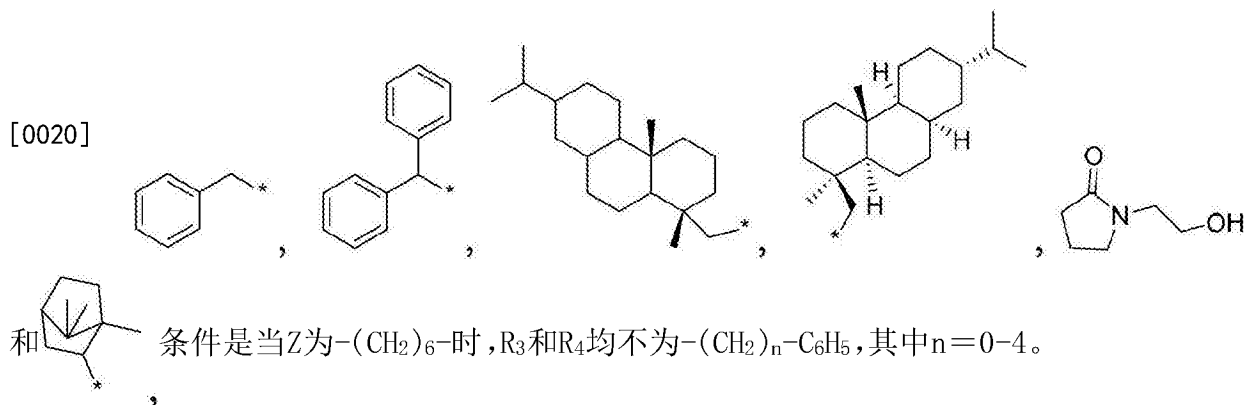
[0017] 其中Z选自

[0018]



[0019] 其中R₃和R₄各自为i)烷基,其中烷基可以为具有约1至约8个碳原子的直链或支链烷基,或ii)芳基;R₃和R₄各自独立地选自

[0020]



条件是当Z为 $-(CH_2)_6-$ 时,R₃和R₄均不为 $-(CH_2)_n-C_6H_5$,其中n=0-4。

附图说明

[0021] 为更好地理解本发明实施方案,可参考附图。

[0022] 图1说明了TROM方法,其示出了根据本发明的一个实施方案在油墨基底上由结晶开始至结晶完成的晶体形成的图像。

[0023] 图2为(松香醇)₂1,6-六亚甲基二异氰酸酯[(松香醇)₂HDI]的差示扫描量热法(DSC)数据,其证实了根据本发明实施方案的无定形特性(DSC数据在Q1000差示扫描量热仪(TA仪器)上以10°C/min从-50至150至-50°C而获得);

[0024] 图3为说明(松香醇)₂HDI流变学数据的图;以及

[0025] 图4是说明根据本发明实施方案制备的包括(松香醇)₂HDI的油墨样品的流变学数据的图。

[0026] 所有的流变学测试在RFS3流变仪(TA仪器)上,使用25mm平行盘,在1Hz频率下进行;使用的方法为从高温到低温的温度、在各温度之间以5°C的温度降低、120秒的保温(平衡)时间并且以1Hz的恒定频率进行扫描。

具体实施方式

[0027] 在以下说明书中,应理解在不偏离本文所公开的本发明实施方案的范围下可以使用其他的实施方案并且可以作出结构性和操作性改变。

[0028] 相变油墨技术拓宽了印刷能力和横跨许多市场的客户基础,并且通过有效整合印刷头技术、印刷方法和油墨材料而促进了印刷应用的多样性。相变油墨组合物的特征为在室温下为固态并且在高温下为熔融态,在此温度下将熔融油墨施用至基底。如上所述,虽然目前的油墨选择成功用于多孔纸基底,但这些选择对于经涂覆的纸基底而言并不总是令人

满意。

[0029] 之前发现在固态油墨制剂中使用晶体和无定形小分子化合物的混合物提供牢固的油墨,并且特别地,在经涂覆的纸上显示出牢固图像的固态油墨(2011年4月27日提交的美国专利申请号13/095,636,代理人卷号20101286-390681,Jennifer L.Belelie等人,名称为“Solid Ink Compositions Comprising Crystalline-Amorphous Mixtures”)。然而,因为晶体或无定形材料的已知的特性,使用该方法出人意料。对于晶体材料,当固化时小分子通常倾向于结晶并且低分子量有机固体通常为晶体。虽然晶体材料通常更硬并且更坚实(resistant),该材料也更脆,使得使用主要为晶体的油墨组合物制得的印刷品对损坏相当敏感。对于无定形材料,高分子量无定形材料(例如聚合物)在高温下变为黏性和粘稠的液体,但在高温下未显示出足够低的粘度。结果,聚合物在所需的喷射温度($\leq 140^{\circ}\text{C}$)无法由印刷头喷嘴喷出。然而,在本发明实施方案中,发现通过晶体和无定形化合物的共混物可以获得牢固的固态油墨。

[0030] 由该相变油墨制得的印刷样品证明了与目前可得的可相变油墨相比在刮擦、折叠和折叠偏移方面具有更好的牢固性。

[0031] 然而,本发明人发现,在许多情况下,由晶体和无定形材料与任选的染料着色剂制得的混合物,当其在熔融态印刷至基底时,固化缓慢。该缓慢固化的油墨不适于高速印刷环境,例如生产印刷,其中需要以高于100英尺每分钟的速度印刷。油墨固化是由于当冷却时其中晶体组分结晶。

[0032] 本发明人已经发现由晶体和无定形组分制得的组合物的快速结晶不是该组合物的固有特性。

[0033] 本发明实施方案提供新型相变油墨组合物,其包括晶体材料和无定形二氨基甲酸酯材料,所述相变油墨组合物结晶快速并且因此适于高速喷墨印刷,包括在经涂覆的纸上印刷。

[0034] 本发明实施方案提供了一种新型的喷墨相变油墨组合物,所述组合物包括(1)晶体组分和(2)无定形组分的共混物,通常重量比分别为约60:40至约95:5。在更具体的实施方案中,晶体组分与无定形组分的重量比为约65:35至约95:5,或为约70:30至约90:10,或为约70:30至约80:20。在其他实施方案中,晶体组分和无定形组分以重量比分别为约1.5至约20或约2.0至约10进行混合。每个组分赋予相变油墨具体的特性,并且组分的共混物提供在未经涂覆和经涂覆的基底上具有优异的牢固度的油墨。油墨制剂中的晶体组分通过在冷却时快速结晶而驱动相变。晶体组分还构成最终油墨薄膜的结构并且通过降低无定形组分的粘性而产生硬的油墨。无定形组分提供粘性并且赋予印刷油墨以牢固性。

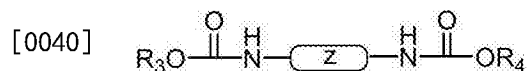
[0035] 无定形化合物

[0036] 本发明实施方案包括选自二氨基甲酸酯化合物及其衍生物(包括直链二氨基甲酸酯)的无定形材料。无定形二氨基甲酸酯使用市售可得的二异氰酸酯与醇通过一步无溶剂反应而合成。该无溶剂方法成本低,避免任何副产物并且具有高的反应器处理量。已经发现这些无定形材料也表现出良好的相转变以及具有使材料适用于相变油墨的特定的热和流变学特性。例如,在氨基甲酸酯上的氢键合位点提供比其他无定形材料(例如二酯)更强的分子间作用力,这得到在相同的介质上与目前市售可得的相变油墨相比在刮擦、折叠和折叠偏移方面具有显著的牢固性的油墨。

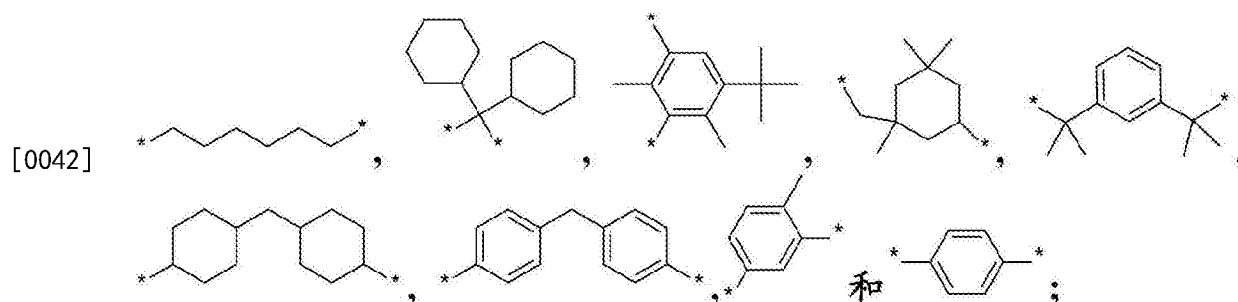
[0037] 这些材料显示出在喷射温度附近($\leq 140^{\circ}\text{C}$, 或约100至约140 $^{\circ}\text{C}$, 或约105至约140 $^{\circ}\text{C}$)具有相对低的粘度($< 10^2$ 厘泊(cps), 或约1至约100cps, 或约5至约95cps), 但是在室温下具有非常高的粘度($> 10^5$ cps)。

[0038] 在喷射范围(100–140 $^{\circ}\text{C}$)的低粘度提供了高的制剂宽容度。在室温下的高粘度使其具有牢固性。这些特征使这些材料成为用于无定形组分的良好选择。此外, 二氨基甲酸酯及其衍生物由市售可得的材料合成, 因此降低了相变油墨的成本。

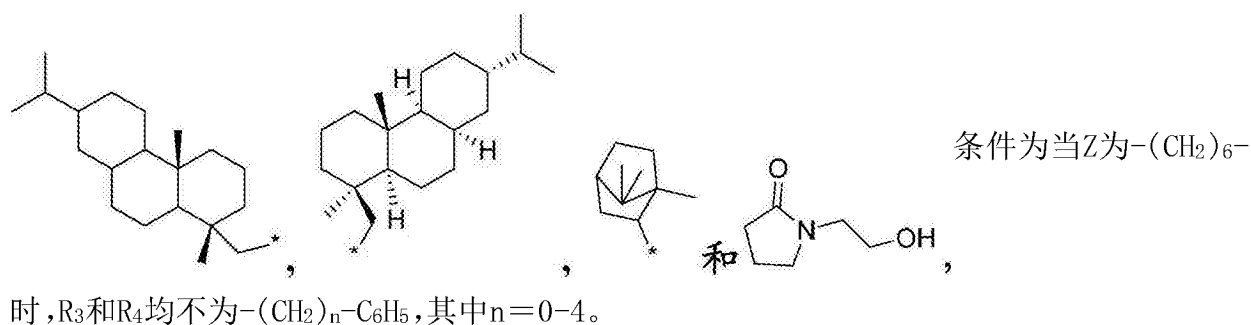
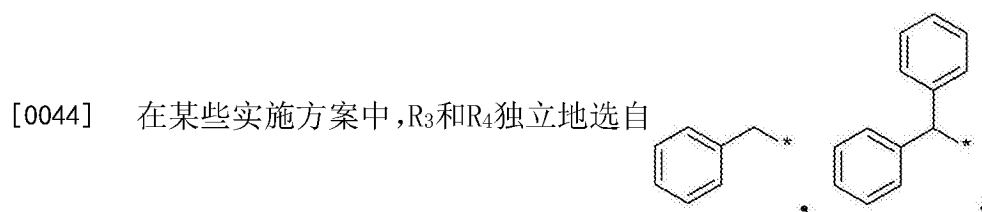
[0039] 本发明的无定形二氨基甲酸酯具有下式:



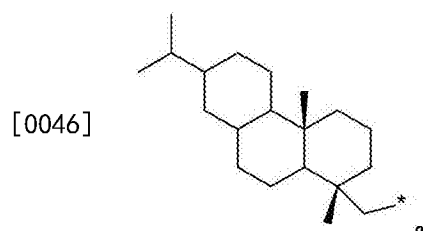
[0041] 其中Z选自



[0043] 并且其中Z可通过标记为*的键连接至二氨基甲酸酯式的氮原子的任一侧; R_3 和 R_4 各自为i)烷基, 其中烷基可以为具有约1至约8个碳原子的直链或支链烷基, 或ii)芳基; 条件为当Z为 $-(\text{CH}_2)_6-$ 时, R_3 和 R_4 均不为 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5$, 其中 $n=0-4$ 。 R_3 和 R_4 各自可以为任意的直链或支链烷基, 包括甲基、乙基、丙基、(正-、异-、仲-和叔-)丁基、(正-、异-、叔-等)戊基、(正-、异-、叔-等)己基、(正-、异-、叔-等)庚基或(正-、异-、叔-等)辛基。



[0045] 在某些实施方案中, z为 $-(\text{CH}_2)_6-$ 并且 R_3 和 R_4 均为



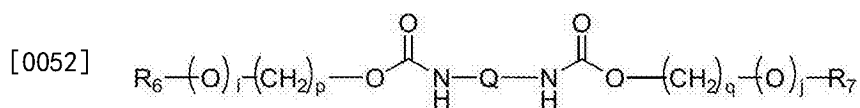
[0047] R_3 和 R_4 还可以为稠合环醇、氢化松香醇(例如松香醇)、异冰片醇,以及乙氧基化壬基酚(例如来自Rhodia的Igepal CA210)。

[0048] 在实施方案中,无定形二氨基甲酸酯化合物由二异氰酸酯和至少一种醇任选地在催化剂存在下合成,其中所述催化剂选自二月桂酸二丁基锡、氧化二丁锡、锌催化剂和铋催化剂,及其混合物。

[0049] 晶体化合物

[0050] 晶体材料也可与本发明实施方案的无定形材料结合使用。

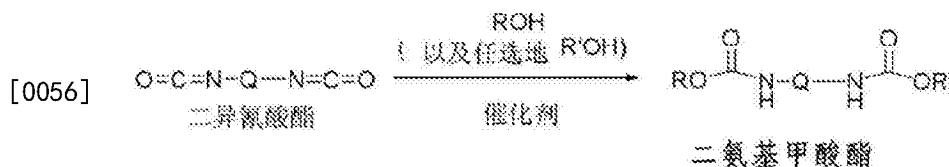
[0051] 合适的晶体组分包括公开于Chopra等人的美国专利申请(代理人卷号20110356-396152),名称为“Phase Change Ink Compositions Comprising Diurethanes and Derivatives Thereof”的那些,所述专利申请以引用的方式全部纳入本说明书。这些晶体材料包括具有以下通式的二氨基甲酸酯:



[0053] 其中Q为亚烷基; R_6 和 R_7 各自独立地为任选地被一个或多个烷基取代的苯基或环己基; i 为0或1; j 为0或1; p 为1至4; q 为1至4。在某些实施方案中, R_6 和 R_7 各自独立地为任选地被一个或多个甲基或乙基取代的苯基或环己基。在某些实施方案中, R_6 和 R_7 为苯基。

[0054] 在某些实施方案中,Q为 $-(CH_2)_n-$ 并且 n 为4至8。在某些实施方案中, n 为6。

[0055] 晶体二氨基甲酸酯化合物可以通过以下所示的通用方案合成:



[0057] 其中R为 $-(CH_2)_p-(O)_i-R_6$,并且R'为 $-(CH_2)_q-(O)_j-R_7$ 。

[0058] 用于本发明的合适的醇(ROH或R'OH)包括但不限于苯甲醇、2-苯乙醇、2-苯氧基乙醇、3-苯基丙-1-醇、氢化肉桂醇、肉桂醇、 $C_6H_5(CH_2)_4OH$ 、环己醇、2-甲基环己醇、3-甲基环己醇、4-甲基环己醇、环己基甲醇;2-甲基环己基甲醇、3-甲基环己基甲醇、4-甲基环己基甲醇,和4-乙基环己醇。ROH和R'OH各自独立地选自以上所公开的列举的醇。

[0059] 或者,R和R'各自(或 R_6 和 R_7 各自)独立地选自苯甲基、2-苯基乙基、2-苯氧基乙基、氢化肉桂基、肉桂基、 $C_6H_5(CH_2)_4-$ 、环己基、2-甲基环己基、3-苯基丙基、3-甲基环己基、4-甲基环己基、环己基甲基、2-甲基环己基甲基、3-甲基环己基甲基、4-甲基环己基甲基和4-乙基环己基。

[0060] 上述反应可以通过在锡催化剂(例如二月桂酸二丁基锡(Fascat4202)、氧化二丁锡(Fascat4100));锌催化剂(例如Bi cat Z);或铋催化剂(例如Bi cat8124;Bi cat8108)存在下结合熔融态下的二异氰酸酯和醇而进行。对于该方法仅需要痕量用量的催化剂。二氨基甲酸酯在无溶剂方法中的相对快速形成代表与之前的晶体组分的合成相比显著的改进。此外,无溶剂方法消除了副产物问题并且也意味着更高的反应器处理量。

[0061] 晶体材料显示剧烈的结晶,在约140°C的温度下具有相对低的粘度($\leq 10^1$ 厘泊(cps),或约0.5至约20cps,或约1至约15cps),但在室温下具有非常高的粘度($> 10^6$ cps)。这些材料具有低于150°C,或约65至约150°C,或约66至约145°C的熔融温度(T_{melt}),以及高

于60℃,或约60至约140℃,或约65至约120℃的结晶温度(T_{crys})。 T_{melt} 和 T_{crys} 之间的 ΔT 小于约55℃。

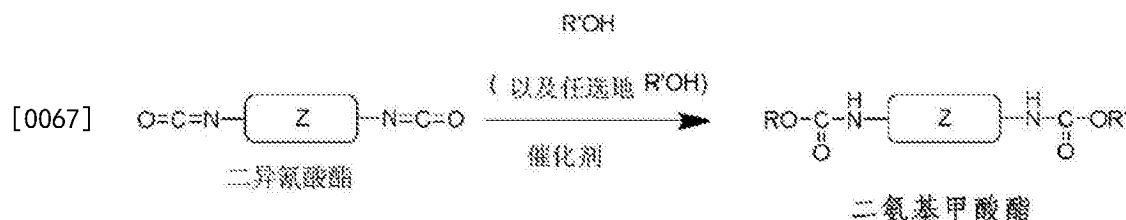
[0062] 发现本发明实施方案的晶体和无定形材料彼此可混溶并且用晶体和无定形材料配制成的组合物显示出良好的流变学性质。通过相变油墨组合物在经涂覆的纸上通过K-proof产生的图像样品显示出优异的牢固性。K-proofer是印刷商店中常见的测试夹具。

[0063] 本发明实施方案包括平衡量的无定形材料和晶体材料以实现由液相至固相的快速相转变并且促成坚固和牢固的印刷图像,同时保持所需的粘度水平。用该油墨制备的印刷品证明优于市售可得的油墨,例如更好的抗刮擦的牢固性。因此,已经发现本发明的二氨基甲酸酯化合物及其衍生物(其提供相变油墨的无定形组分)可制备具有所需流变学特性并且满足喷墨印刷的多种要求的牢固油墨。

[0064] 在实施方案中,晶体材料存在的量为油墨组合物总重量的约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%。在实施方案中,无定形材料存在的量为油墨组合物总重量的约5重量%至约40重量%,或约5重量%至约35重量%,或约10重量%至约30重量%。

[0065] 在实施方案中,在熔融状态下,得到的固态油墨在喷射温度下具有的粘度为约1至约22cps,或约4至约15cps,或约6至约12cps。喷射温度通常包括在约100℃至约140℃的范围。在实施方案中,固态油墨在室温下具有的粘度为约 $>10^6$ cps。在实施方案中,固态油墨具有的 T_{melt} 为约65至约140℃,或约70至约140℃,或约80至约135℃,以及 T_{crys} 为约40至约140℃,或约45至约130℃,或约50至约120℃,通过DSC在10℃/min速率下测量。

[0066] 本发明人已经发现满足用作相变油墨组合物中无定形材料的要求的特定的二氨基甲酸酯化合物。用于相变油墨的首要要求是在喷射温度(通常约100至约140℃)下为液态并且在室温下为固态。合适的二氨基甲酸酯候选物为通过以下所示的通用反应方案而合成:



[0068] 其中R为 $-(\text{CH}_2)_p-(\text{O})_i-\text{R}_5$,并且R'为 $-(\text{CH}_2)_q-(\text{O})_j-\text{R}_6$ 。

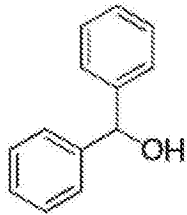
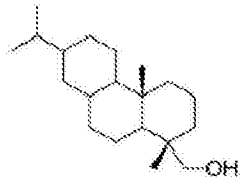
[0069] 以上反应可以通过在锡催化剂(例如二月桂酸二丁基锡(Fascat4202)、氧化二丁基锡(Fascat4100));锌催化剂(例如Bi cat Z);或铋催化剂(例如Bi cat8124;Bi cat8108)存在下结合熔融状态下的二异氰酸酯和醇而进行。对于该方法仅需要痕量用量的催化剂。可以使用合适的二异氰酸酯,例如1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯和2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、(六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(HDI));三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMHI);2,5-双-异氰酸酯基亚甲基二异氰酸酯(BIMC)、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI);异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI);氢化二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(H₁₂MDI);苯基异氰酸酯;甲苯二异氰酸酯(TDI)、亚苯基二异氰酸酯。多种二异氰酸酯用于制备无定形二氨基甲酸酯,包括:1,6-六亚甲基二异氰酸酯

(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷(BIMC)、间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(H12MDI)和2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMHDl)。基于广泛的市售可得性和低成本选择这些二异氰酸酯。

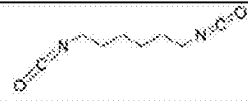
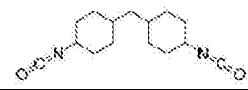
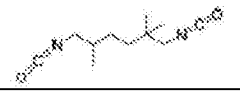
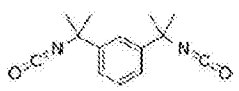
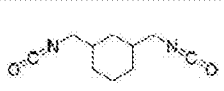
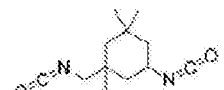
[0070] 二氨基甲酸酯在无溶剂方法中相对快速形成代表与之前的无定形组分的合成相比显著改进。此外,无溶剂方法消除了副产品的问题并且还意味着更高的反应器处理量。可以看出,端基醇的性质影响所形成的氨基甲酸酯的T_g以及粘度特性。可以认为位于氨基甲酸酯上的官能氢键合位点,与其他无定形组分(例如二酯)相比,可以提供更强的分子间作用力,以提供能够得到更牢固的图像的油墨。

[0071] 使用表1和表2所示的多种醇和二异氰酸酯制备了一些合适的二氨基甲酸酯。

[0072] 表1

醇#	结构	名称
1		二苯基甲醇
2		松香醇 E

[0074] 表2

二异氰酸酯 #	结构	名称
1		1,6-六亚甲基-二异氰酸酯(HDI)
2		二环己基-甲烷二异氰酸酯(H12MDI)
3		2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMHDl)
4		间-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)
5		1,3-双(异氰酸酯基-甲基)环己烷(BIMC)
6		异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)

[0076] 通常,无定形材料具有的T_g为约-20℃至约50℃。具有低于室温的T_g的材料为在室温下流动的黏性或流动材料。相反地,具有高于室温的T_g的材料为脆的且硬的材料。通常趋势为T_g越高,材料的粘度越高。虽然结构活性关系并不完全清楚,但是已知异氰酸酯衍生的

树脂的T_g可以通过合适的选择醇和二异氰酸酯原料而控制。改变一种或多种醇和异氰酸酯可以定制无定形树脂产品的T_g特性。

[0077] 实施方案的油墨还可以包括常规添加剂以利用与该常规添加剂有关的已知的功能。该添加剂可以包括例如至少一种抗氧化剂、消泡剂、增滑剂和流平剂、澄清剂、粘度调节剂、粘合剂、增塑剂等。

[0078] 油墨可以任选地包括抗氧化剂以保护图像免于氧化并且还可以保护油墨组分在油墨容器中作为加热的熔体存在时免于氧化。合适的抗氧化剂的实例包括N,N'-六亚甲基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)(IRGANOX1098,购自BASF)、2,2-双(4-(2-(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基氧基))乙氧基苯基)丙烷(TOPANOL-205,购自Vertellus)、三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰酸酯(Aldrich)、2,2'-亚乙基双(4,6-二-叔丁基苯基)氟代亚膦酸酯(ETHANOX-398,购自Albermarle Corporation)、四(2,4-二-叔丁基苯基)-4,4'-联苯基二亚膦酸酯(ALDRICH46)、季戊四醇四硬脂酸酯(TCI America)、三丁基次磷酸铵(Aldrich)、2,6-二-叔丁基-4-甲氧基苯酚(Aldrich)、2,4-二-叔丁基-6-(4-甲氧基苯甲基)苯酚(Aldrich)、4-溴-2,6-二甲基苯酚(Aldrich)、4-溴-3,5-二二甲基苯酚(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)、3-二甲基氨基苯酚(Aldrich)、2-氨基-4-叔戊基苯酚(Aldrich)、2,6-双(羟基甲基)-对甲酚(Aldrich)、2,2'-亚甲基二苯酚(Aldrich)、5-(二乙基氨基)-2-亚硝基苯酚(Aldrich)、2,6-二氯-4-氟苯酚(Aldrich)、2,6-二溴氟苯酚(Aldrich)、 α -三氟-邻甲酚(Aldrich)、2-溴-4-氟苯酚(Aldrich)、4-氟苯酚(Aldrich)、4-氯苯基-2-氯-1,1,2-三氟乙基砜(Aldrich)、3,4-二氟苯基乙酸(Aldrich)、3-氟苯基乙酸(Aldrich)、3,5-二氟苯基乙酸(Aldrich)、2-氟苯基乙酸(Aldrich)、2,5-双(三氟甲基)苯甲酸(Aldrich)、乙基-2-(4-(4-(三氟甲基)苯氧基)苯氧基)丙酸酯(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)、NAUGARD76、NAUGARD445、NAUGARD512和NAUGARD524(由Chemtura Corporation制造)等,及其混合物。抗氧化剂,当存在时,可以在油墨中以任何所需的或有效的用量存在,例如约0.25重量%至约10重量%的油墨或约1重量%至约5重量%的油墨。

[0079] 在实施方案中,本文所述的相变油墨组合物还可以包括着色剂。任何所需或有效的着色剂可以用于相变油墨组合物,包括染料、颜料、其混合物等,只要着色剂可以溶解或分散在油墨载体中。在实施方案中,本文所述的相变油墨还包括选自颜料、染料或其混合物的着色剂。可以选择任何染料或颜料,只要其能够分散或溶解在油墨载体中并且与其他油墨组分相容。相变载体组合物可以与常规相变油墨着色剂材料结合使用,所述着色材料例如染料索引(C.I.)溶剂染料、分散染料、改性酸和直接染料、碱性染料、硫染料、还原染料等。合适的染料的实例包括Neozapon Red492(BASF);Orasol Red G(Pylam Products);Direct Brilliant Pink B(Oriental Giant Dyes);Direct Red 3BL(Classic Dyestuffs);Supranol Brilliant Red 3BW(Bayer AG);柠檬黄6G(United Chemie);Light Fast Yeuow 3G(Shaanxi);Aizen Sylon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical);Bemachrome Yellow GD Sub(Classic Dyestuffs);Cartasol Brilliant Yellow 4GF(Clariant);Cibanone Yellow 2G(Classic Dyestuffs);Orasol Black RLI(BASF);Orasol Black CN(Pylam Products);Savinyl Black RLSN(Clariant);Pyrazol Black BG

(Clariant); Morfast Black 101(Rohm&Haas); Diaazol Black RN(ICI); Thermoplast Blue670(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); Lampronol Black BR(C.I.溶剂黑35)(ICI); Morton Morplas Magenta 36(C.I.溶剂红172); 金属酞菁着色剂(例如记载于美国专利第6,221,137号中的那些,其公开内容以引用的方式全部纳入本说明书)等。也可以使用聚合物染料(例如记载于美国专利第5,621,022号和美国专利第5,231,135号的那些,其各自的公开内容以引用的方式全部纳入本说明书),以及例如可购自Milliken&Company的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、Acid Red52、溶剂蓝44和uncut Reactint Violet X-80。

[0080] 颜料也为用于相变油墨的合适着色剂。合适的颜料的实例包括PALIOGEN Violet5100(BASF); PALIOGEN Violet5890(BASF); HELIOGEN Green L8730(BASF); LITHOL Scarlet D3700(BASF); SUNFAST Blue15:4(Sun Chemical); Hostaperm Blue B2G-D(Clariant); Hostaperm Blue B4G(Clariant); Permanent Red P-F7RK; Hostaperm Violet BL(Clariant); LITHOL Scarlet4440(BASF); Bon Red C(Dominion Color Company); ORACET Pink RF(BASF); PALIOGEN Red 3871K(BASF); SUNFAST Blue15:3(Sun Chemical); PALIOGEN Red 3340(BASF); SUNFAST Carbazole Violet23(Sun Chemical); LITHOL Fast Scarlet L4300(BASF); SUNBRITE Yellow 17(Sun Chemical); HELIOGEN Blue L6900, L7020(BASF); SUNBRITE Yellow74(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0S(BASF); NEOPENBlue FF4012(BASF); PV Fast Blue B2G01(Clariant); IRGALITE Blue GLO(BASF); PALIOGEN Blue6470(BASF); 苏丹橙G(Aldrich)、苏丹橙220(BASF); PALIOGEN Orange3040(BASF); PALIOGEN Yellow152, 1560(BASF); LITHOL Fast Yellow0991K(BASF); PALIOTOL Yellow1840(BASF); NOVOPERM Yellow FGL(Clariant); Ink Jet Yellow4G VP2532(Clariant); Toner Yellow HG(Clariant); Lumogen YellowD0790(BASF); Suco-Yellow L1250(BASF); Suco-Yellow D1355(BASF); Suco Fast Yellow D1355, D1351(BASF); HOSTAPERM Pink E 02(Clariant); Hansa Brilliant Yellow 5GX03(Clariant); Permanent Yellow GRL 02(Clariant); Permanent Rubine L6B 05(Clariant); FANAL PinkD4830(BASF); CINQUASIA Magenta(DU PONT); PALIOGEN BlackL0084(BASF); 颜料黑K801(BASF); 和炭黑例如REGAL330™(Cabot), Nipex150(Evonik)炭黑5250和炭黑5750(Columbia Chemical)等,及其混合物。

[0081] 油墨基料中的颜料分散体可以通过增效剂和分散剂稳定。一般地,合适的颜料可以为有机材料或无机材料。

[0082] 还合适的为以下美国专利所公开的着色剂:第6,472,523号、第6,726,755号、第6,

476,219号、第6,576,747号、第6,713,614号、第6,663,703号、第6,755,902号、第6,590,082号、第6,696,552号、第6,576,748号、第6,646,111号、第6,673,139号、第6,958,406号、第6,821,327号、第7,053,227号、第7,381,831号和第7,427,323号,其各自公开内容以引用的方式全部纳入本说明书。

[0083] 在实施方案中,使用了溶剂染料。适于本文使用的溶剂染料的实例可以包括醇溶性染料,因其与本文公开的油墨载体具有相容性。合适的醇溶性染料的实例包括Neozapon Red492(BASF);Orasol Red G(Pylam Products);Direct Brilliant Pink B(Global Colors);Aizen Spilon Red C-BH(Hodogaya Chemical);Kayanol Red3BL(Nippon Kayaku);Spirit Fast Yellow 3G;Aizen Spilon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical);Cartasol Brilliant Yellow 4GF(Clariant);Pergasol Yellow 5RA EX(Classic Dyestuffs);Orasol Black RLI(BASF);Savinyl Black RLS(Clariant);Morfast Black101(Rohm and Haas);Orasol Blue GN(Pylam Products);Thermoplast Blue670(BASF);Savinyl Blue GLS(Sandoz);Luxol Fast Blue MBSN(Pylam);Sevron Blue 5GMF(Classic Dyestuffs);Basacid Blue 750(BASF);Keyplast Blue E(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),及其混合物等。

[0084] 着色剂可以在相变油墨中以任何所需的或有效的用量存在以获得所需的颜色或色相,例如至少约0.1重量%的油墨至约50重量%的油墨,至少约0.2重量%的油墨至约20重量%的油墨,以及至少约0.5重量%的油墨至约10重量%的油墨。

[0085] 在实施方案中,以熔融状态,用于相变油墨的油墨载体在喷射温度下可以具有的粘度为约1至约22cps,或约4至约15cps,约6至约12cps。喷射温度通常包括于约100℃至约140℃的范围。在实施方案中,固态油墨在室温下具有的粘度为约 $>10^6$ cps。在实施方案中,固态油墨具有的 T_{melt} 为约65至约140℃,或约70至约140℃,约80至约135℃,和 T_{crys} 为约40至约140℃,或约45至约130℃,约50至约120℃,通过DSC在10℃/min速率下测定。

[0086] 在实施方案中,本发明相变油墨在约100至约140℃的喷射范围内具有的粘度小于15cps。在实施方案中,本发明相变油墨在室温下具有的粘度为约 $>10^6$ cps。

[0087] 在实施方案中,相变油墨包括无定形二氨基甲酸酯化合物和晶体化合物;其中无定形二氨基甲酸酯化合物由二异氰酸酯和至少一种醇任选地在催化剂存在下合成,

[0088] 优选地,其中所述相变油墨,具有约90至约150℃的喷射范围。

[0089] 在实施方案中,晶体化合物为酒石酸的酯或二氨基甲酸酯。

[0090] 在实施方案中,本发明的相变油墨在少于15秒内结晶。

[0091] 油墨组合物可以通过任何所需的或合适的方法制备。例如,油墨载体的各组分可以混合在一起,然后加热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℃。着色剂可以在油墨组分已经加热前或油墨组分已经加热后加入。当颜料为所选择的着色剂时,熔融混合物可以在超微磨碎机或球磨设备或其他高能混合装置中研磨以影响油墨载体中颜料的分散。然后将加热的混合物搅拌约5秒至约30分钟或更长以获得基本均一的、均匀的熔体,然后将该油墨冷却至环境温度(通常约20℃至约25℃)。油墨在环境温度下为固态。在一个具体的实施方案中,在形成过程中,将熔融状态的油墨倒入模具

中,然后使其冷却并且固化以形成油墨棒。合适的油墨制备技术公开于美国专利第7,186,762号,其公开内容以引用的方式全部纳入本说明书。

[0092] 油墨可以用于直接印刷喷墨方法的装置中和用于间接(胶印)印刷喷墨应用中。本文公开的另一个实施方案涉及包括这样一种方法,其包含将本文公开的油墨装入喷墨印刷设备中,使油墨熔融,并且使熔融油墨的液滴以成像的图案喷射至记录基底。直接印刷方法还公开于例如美国专利第5,195,430号,其公开内容以引用的方式全部纳入本说明书。本文公开的另一个实施方案涉及这样一种方法,所述方法包括:将本文公开的油墨装入喷墨印刷设备中,使油墨熔融,使熔融油墨的液滴以成像的图案喷射至中间转印部件,并且将以成像的图案的油墨从中间转印部件转印至最终记录基底。在一个具体的实施方案中,中间转印部件加热至高于最终记录纸张并且低于印刷装置中熔融油墨的温度。在另一个具体的实施方案中,同时加热中间转印部件和最终记录纸张;在该实施方案中,将中间转印部件和最终记录板均加热至低于印刷装置中熔融油墨的温度;在该实施方案中,中间转印部件和最终记录纸张的相对温度可以为(1)将中间转印部件加热至高于最终记录基底并且低于印刷装置中熔融油墨的温度;(2)将最终记录基底加热至高于中间转印部件并且低于印刷装置中熔融油墨的温度;或(3)将中间转印部件和最终记录基底均加热至大致相同的温度。胶印印刷方法或间接印刷过程还公开于例如美国专利第5,389,958号,其公开内容以引用的方式全部纳入本说明书。在一个具体的实施方案中,印刷装置使用压电印刷方法,其中油墨的液滴通过压电振动元件的振动以成像的图案喷射出。本文公开的油墨还可以用于其他热熔印刷方法,例如热熔声动喷墨印刷、热熔热喷墨印刷、热熔连续流或偏转喷墨印刷等。本文公开的相变油墨还可以用于除热熔喷墨印刷方法外的印刷方法中。

[0093] 该牢固的油墨可以在高速下用于喷墨设备。通常,生产用数字印刷机在包括于约100至500或更高英尺/分钟的速度下印刷。这需要一旦置于纸上就能够非常快速地固化的油墨,以防止在快速印刷过程中印刷图像的胶印,其中印刷纸为堆叠的(单张纸印刷机)或卷曲的(连续纸印刷机)。快速结晶不是晶体-无定形牢固油墨的一般或固有的特性。因此,不是所有的晶体-无定形油墨均适于快速印刷。本发明人发现了特定的晶体酰胺化合物,当其与特定的无定形化合物结合使用时,能够提供快速的结晶,因此能够用于快速印刷。

[0094] 为评估测试油墨用于快速印刷的适用性,开发了测量含有晶体组分的固态油墨的结晶速率的定量方法。TROM(时间分辨光学显微镜)能够进行多种测试样品之间的对比,并且因此是监测与快速结晶油墨的设计有关的进程的有用工具。

[0095] TROM记载于共同未决的美国专利申请(代理人卷号20110828-401275),Gabriel Iftime等人的名称为“TROM Process for Measuring the Rate of Crystallization of Solid Inks”,随同此文件同一天在美国以电子形式提交。

[0096] 时间分辨光学显微镜(TROM)通过使用偏光显微镜(POM)监测晶体的外观和生长。样品置于显微镜的交叉的偏光器之间。晶体材料因为是双折射的所以是可见的。不透光的无定形材料或液体,类似于熔融态的油墨,在POM下显示黑色。因此,当观察晶体组分时POM能够进行图像对比并且当从熔融态冷却至设定温度时可以追踪晶体-无定形油墨的结晶动力学。偏光显微镜(POM)当观察晶体组分时具有优越的图像对比度。

[0097] 为获得可在不同的多种样品之间进行对比的数据,设定标准化的TROM试验条件,目的是包括与实际印刷过程有关的许多的参数。油墨或油墨基料夹在厚度为0.2mm至0.5mm

的16-25mm圆形薄载玻片之间。油墨层的厚度保持为5-25 μm (用玻璃纤维间隔物控制),其接近于实际印刷的油墨层厚度。对于结晶速率的测量,将样品通过离线电炉加热至期望的喷射温度(约10-12cps的粘度),然后转移至与光学显微镜连接的冷却台。冷却台在预设定的温度下恒温,该温度通过热和液氮的可控供给而保持。该试验安排模仿在真实印刷过程中油墨液滴喷射的预期的硒鼓/纸的温度(对于本公开内容中记录的试验为40 $^{\circ}\text{C}$)。用相机记录晶体形成和生长。

[0098] TROM过程中的关键步骤示于图1,在测量过程中用仅包括无定形组分和晶体组分(没有染料或颜料)的主要油墨基料标记关键步骤。当在POM下观察时,熔融和在零时刻,晶体-无定形油墨显示黑色,因为没有光透过。随着样品结晶,结晶区域显得更亮。通过TROM记录的数字包括:从第一次结晶(结晶开始)至最后(结晶终止)的时间。

[0099] TROM方法的关键测量参数的定义阐释如下:

[0100] 零时刻($T=0\text{s}$)-熔融样品置于在显微镜下的冷却台上

[0101] $T_{\text{开始}}$ =当第一个晶体出现时的时间

[0102] $T_{\text{生长}}$ =从第一个晶体($T_{\text{开始}}$)至结晶终止($T_{\text{总计}}$)的晶体生长的持续时间

[0103] $T_{\text{总计}}=T_{\text{开始}}+T_{\text{生长}}$

[0104] 应理解对于选择的油墨用TROM方法获得的结晶时间不等于油墨液滴在实际的印刷装置中的结晶时间。在实际的印刷装置(例如印刷机)中,油墨固化更快。本发明人确定通过TROM方法测量的总的结晶时间和油墨在印刷机中的固化时间之间有良好的相关性。在上述的标准化条件下,本发明人确定,通过TROM方法测定油墨在10-15秒内或更短时间内固化,适于快速印刷,通常速度为约100英尺/分钟或更快。因此,对于本发明的目的,小于15秒的结晶速率认为是快速结晶。

[0105] 在某些实施方案中,相变油墨在小于15秒内结晶。

[0106] 可使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 4024DP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、无机基底如金属和木材等。

[0107] 本文所述油墨在以下实施例中进一步阐述。所有份和百分比均以重量计,除非另有指明。

[0108] 应理解的是上文公开的多种和其他特征和功能或其替代方案,可有利地结合为许多其他不同的体系或应用。而且,本领域技术人员随后可作出多种目前无法预知或无法预期的替代、修改、变化和改进方案,并且其也将为所附权利要求所涵盖。

[0109] 虽然以上描述涉及具体实施方案,但应理解的是可做出许多修改方案而不脱离其主旨。所附权利要求意在涵盖将落入本发明实施方案的真实范围和主旨内的这些修改方案。

[0110] 因此,目前所公开的实施方案的所有方面均被认为是示例性的而非限制性的,实施方案的范围由所附权利要求指明而不是前述描述指明。落入权利要求的等同的含义和范围内的所有变化都将包括于其中。

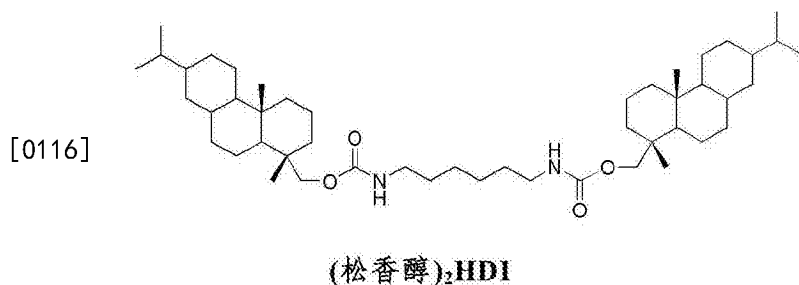
[0111] 实施例

[0112] 实施例阐述于下文中并且示例说明了可用于实施本发明实施方案的不同组合物和条件。所有比例均以重量比计,除非另有指明。但是,明显的是本发明实施方案可用许多种类的组合物实施并且根据上文公开内容以及下文所指出的公开内容而可具有许多不同的用途。

[0113] 实施例1

[0114] 由HDI和松香醇E合成二氨基甲酸酯化合物1

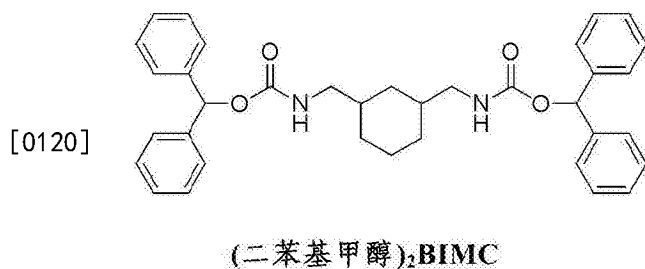
[0115] 将50.3g松香醇E(购自Eastman Corporation)(4.8%OH含量,计算的 $M_w=354\text{g/mol}$,339mmol)和1滴Fascat4202催化剂加入至装配有搅拌磁子的250mL容器中。将所述罐置于约130℃的油浴中。然后加入11.4g的HDI($M_w=168\text{g/mol}$,169mmol)。观察到放热。反应1小时后检查红外(IR)。IR显示在 $\text{ca. } 2265\text{cm}^{-1}$ 处没有异氰酸酯峰,表明反应完全。将反应内容物倒入锡盘,冷却并且固化为玻璃状的无定形固体。



[0117] 实施例2

[0118] 由BIMC和二苯基甲醇合成二氨基甲酸酯化合物2

[0119] 将9g二苯基甲醇(购自Aldrich)($M_w=184\text{g/mol}$,652mmol)和1滴Fascat4202催化剂加入至装配有搅拌磁子的100mL容器中。将所述罐置于约130℃的油浴中。然后加入4.7g的BIMC($M_w=194\text{g/mol}$,326mmol)。观察到放热。反应1小时后检查红外(IR)。IR显示在 $\text{ca. } 2265\text{cm}^{-1}$ 处没有异氰酸酯峰,表明反应完全。将反应内容物倒入锡盘,冷却并且固化为玻璃状的无定形固体。



[0121] 实施例3

[0122] 由TMXDI和苯甲醇合成二氨基甲酸酯化合物3

[0123] 将13.0g苯甲醇(购自Aldrich)($M_w=108\text{g/mol}$,1,111mmol)和1滴Fascat4202催化剂加入至装配有搅拌磁子的100mL容器中。将所述罐置于约130℃的油浴中。然后加入14.6g的TMXDI($M_w=244\text{g/mol}$,555mmol)。观察到放热。反应1小时后检查红外(IR)。反应混合物的样品的IR示出异氰酸酯峰,所以另外加入0.5g的苯甲醇并且使其反应30分钟。反应混合物的样品的IR仍示出异氰酸酯峰,所以另外加入1.0g的苯甲醇并且使其再反应30分钟。反应混合物的样品的IR显示在 $\text{ca. } 2265\text{cm}^{-1}$ 处没有异氰酸酯峰,表明反应完全。将反应内容物倒入锡盘,冷却并且固化为无定形固体。



[0125] 无定形二氨基甲酸酯化合物1的表征和包括其的油墨

[0126] 如图2所示,二氨基甲酸酯化合物1通过使用DSC技术在TA仪器DSC Q1000以10℃/min的加热/冷却速率测量T_g(玻璃化转变温度)而表征。表3总结了二氨基甲酸酯化合物1、2和3的T_g数据。可以看出,表3中的数据进一步支持这些材料作为无定形树脂的功用。

[0127] 表3

[0128]

二氨基甲酸酯化合物	T _g /℃
1.(松香醇) ₂ -HDI	17.9
2.(二苯基甲醇) ₂ -BIMC	15.82
3.(苯甲基) ₂ -TMXDI	0.41

[0129] 还测量了二氨基甲酸酯化合物1的流变性并且示于图3,使用装配有Peltier加热盘的RFS3可控应变流变仪(TA仪器)并且使用25mm的平行板。使用的方法为从高温至低温的温度、在各温度之间以5℃的温度降低、120秒的保温(平衡)时间并且以1Hz的恒定频率进行扫描。

[0130] 制备一种样品油墨,含有晶体二氨基甲酸酯化合物(二苯甲基己烷-1,6-二基二氨基甲酸酯,之前公开于美国专利申请(代理人卷20110356-396152),Chopra等人,名称为“Phase Change Ink Compositions Comprising Diurethanes and Derivatives Thereof”)和无定形二氨基甲酸酯化合物1的80:20共混物。油墨制剂示于表4。

[0131] 表4

[0132]

化合物	重量%	质量/g
二苯甲基己烷-1,6-二基二氨基甲酸酯	78.4	3.92

[0133]

(松香醇) ₂ HDI二氨基甲酸酯	19.6	0.98
溶剂蓝101(Keyplast Blue E)	2.0	0.1
总计	100%	5.0g

[0134] 为制备样品油墨,将晶体树脂和无定形树脂和染料加入至具有搅拌棒的25mL烧瓶中。将混合物在加热套中加热至140℃并搅拌1小时,然后将熔融的混合物倒至箔盘以冷却和固化。

[0135] 油墨表征

[0136] 测量油墨的流变性,如图4所示,使用装配有Peltier加热盘的RFS3可控应变流变仪(TA仪器)并且使用25mm平行板。

[0137] 获得该油墨和两种市售可得的油墨关于结晶的对比数据并且示于下表6。结晶速率通过时间分辨光学显微镜(TROM)方法测量。

[0138] 快速油墨(市售油墨A)、慢速油墨(市售油墨B)和表4所述的油墨的TROM结果示于表5。该实施例证明快速结晶油墨可以通过使用无定形二氨基甲酸酯组分而设计。含有无定

形二氨基甲酸酯的晶体-无定形油墨的快速结晶不必是无定形氨基甲酸酯的固有特性。最终结晶速率将会取决于无定形组分和晶体组分的配对的选择。以此方式,可以在慢结晶速率和快结晶速率之间的所需范围内调节该油墨的结晶速率。快速油墨和慢速油墨均是所需的,因为各自均具有优点。快速结晶油墨能够用于高速印刷。慢速结晶油墨的一个潜在的优点为可以更深的渗透到纸中,这样可提供改进的图像牢固性。

[0139] 表5

[0140]	油墨	测试温度	T 开始 (秒)	T 生长 (秒)	T 总计 (秒)
	市售油墨 A	110	2	2	4
	市售油墨 B	120	7	29	36
	具有本文公开的无定形二氨基甲酸酯的油墨	120	2	6	8

[0141] 用卷筒纸印刷机进行的相关试验已经表明具有类似于市售的油墨A的约4秒的总结晶时间的油墨适于快速印刷,而在TROM方法中需要约20秒的油墨太慢而不能满足下一代印刷机所需的快速印刷速率。具有接近于15秒或更少的结晶时间的油墨可以期望适于快速印刷。从所示的数据可以看出,本发明实施方案的一个优点为提供了牢固的油墨,其也是快速印刷油墨。两种对比的市售的油墨均不满足这两种要求。例如市售的油墨A提供快速印刷但是牢固性差,而市售的油墨B提供良好的牢固性但印刷速率慢。

[0142] 牢固性性能

[0143] 由相变油墨组合物通过K-proof在涂覆的纸上产生的图像样品具有优异的牢固性。如上所述,K-proof是印刷商店中常用的测试夹具。在该情况下,检验器(proofer)已被改装以加热印刷板以使相变油墨熔融。使用的K-Proofer具有每个约为9.4x4.7cm的三个矩形凹版印刷图案。第一个矩形的单元密度通常为100%,第二个为80%,并且第三个为60%。在实际应用中,该K-Proof板产生厚度(或高度)为约5微米的膜(或像素)。测试油墨在加热的凹版印刷板上铺展并且通过将刮刀刮过板表面并紧接着橡胶辊(该橡胶棍上固定有测试纸张)通过板表面而制成测试印刷品。随着纸辊通过,油墨由凹版印刷单元转印至纸。

[0144] K-proof分析表明,当与市售可得的油墨(例如市售的油墨A和市售的油墨B)对比时,所述油墨具有较好的抗刮伤性,并且当与相同的市售可得的油墨对比时,具有与之相当的折叠褶皱和折叠偏移。

[0145] 总的来说,本发明实施方案提供了为喷墨印刷开发的牢固的相变油墨制剂,其含有至少一种晶体材料和至少一种无定形材料。该油墨还可包括着色剂,如颜料或染料。无定形材料选择二氨基甲酸酯化合物,其已被证明具有在相变油墨组合物中用作无定形组分的合适的特性并且与晶体材料混溶。无定形材料具有需要的物理特性,其提供了,与其他市售可得的相变油墨相比,改进的抗刮擦、折叠偏移和折叠褶皱的牢固性。

[0146] 权利要求(如其原始提交的并且如其可以被修改的)包括本文中所公开的教导和实施方案的变化方案、替代方案、修改方案、改进方案、等同方案和基本等同方案,包括那些

目前无法预见或无法预期的方案,以及例如可由申请人/专利权人以及其它人所提出的方案。除非在权利要求中具体描述,权利要求的步骤或组分的任何具体顺序、数目、位置、尺寸、形状、角度、颜色或材料都不应从说明书或任何其他权利要求中暗示或得出。

[0147] 本文所涉及的所有专利和申请的全部内容在此均具体地且全部地通过引用方式纳入本说明书中。

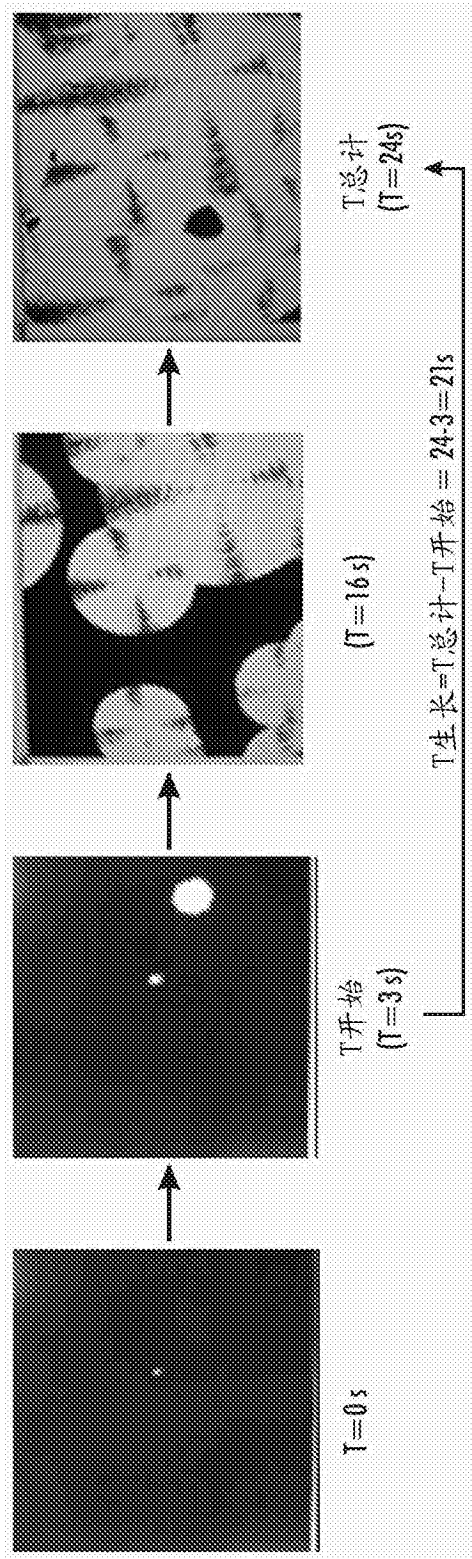


图1

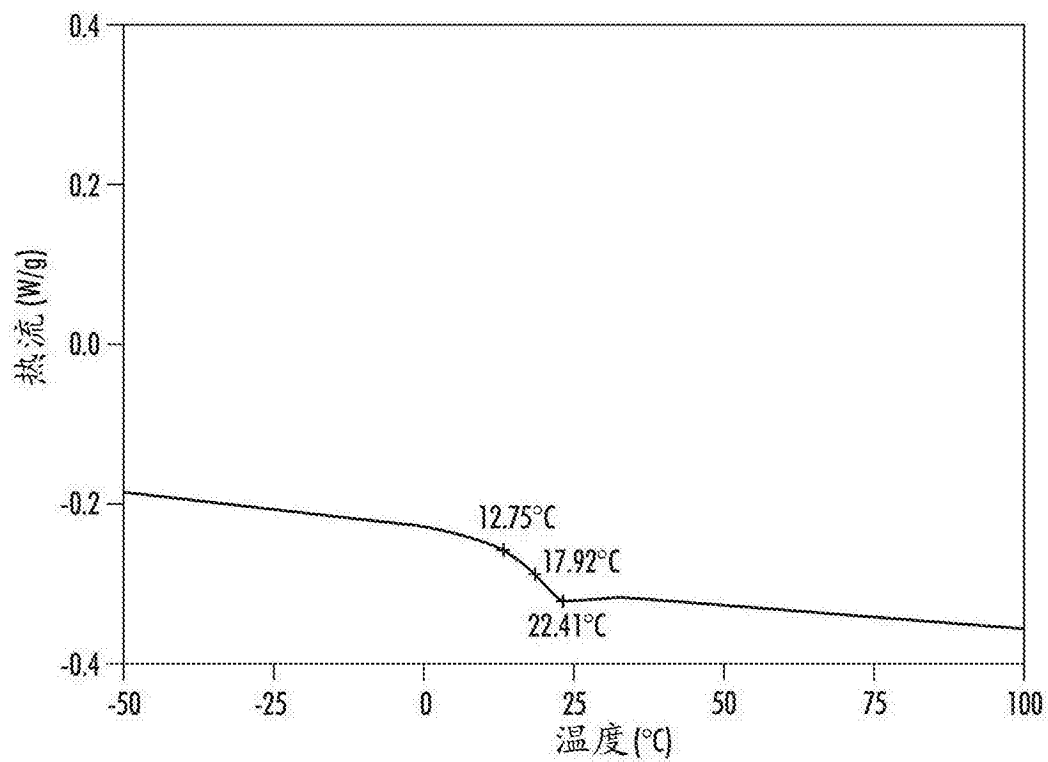


图2

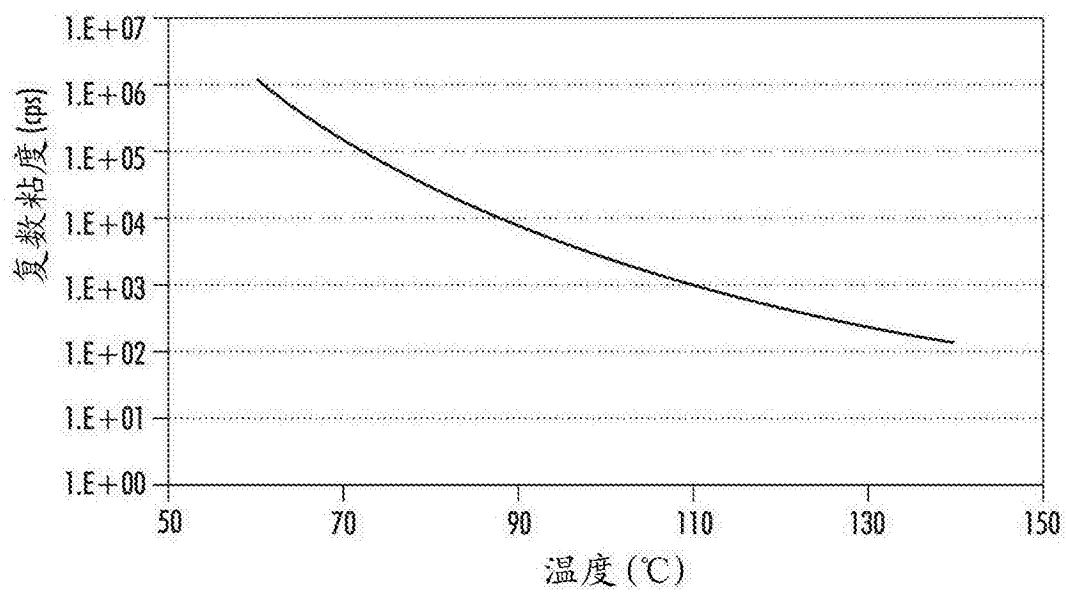


图3

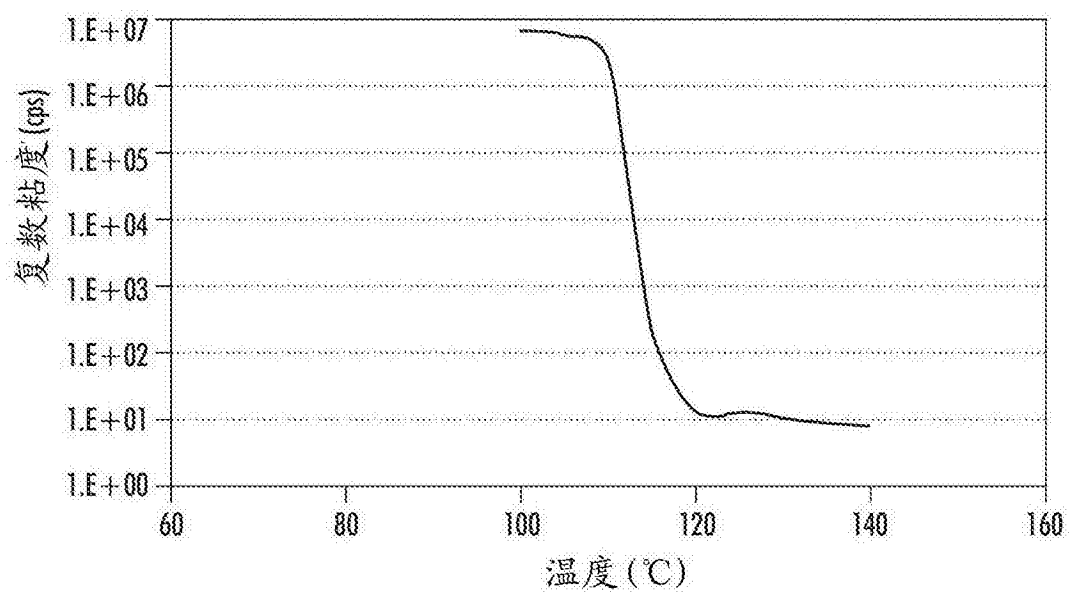


图4