



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102234457 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201110113221. 6

审查员 严玉芝

(22) 申请日 2011. 05. 03

(30) 优先权数据

12/772662 2010. 05. 03 US

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 M·拜罗 C·G·艾伦

C·A·詹宁斯 P·G·奥戴尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

代理人 吴晓萍 钟守期

(51) Int. Cl.

C09D 11/50 (2014. 01)

C09D 11/322 (2014. 01)

(56) 对比文件

US 2010086683 A1, 2010. 04. 08,

US 2010086683 A1, 2010. 04. 08,

CN 101168632 A, 2008. 04. 30,

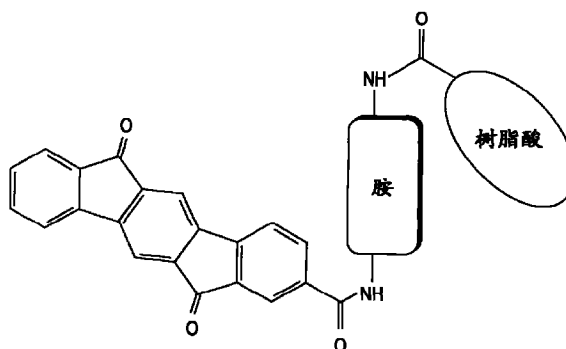
权利要求书1页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称

荧光油墨组合物和荧光颗粒

(57) 摘要

一种荧光固体油墨, 和一种用于制备所述油墨的方法, 所述油墨包括油墨载体和荧光颗粒。所述荧光颗粒包括荧光颜料(如反式二羧酸-茚并芘酮)和至少一种化学结合至该荧光颜料的稳定蜡。所述稳定蜡在其末端包括胺基团并且所述荧光颜料包括至少一个羧酸基团, 其中所述胺基团与所述羧酸基团反应形成酰胺键。



1. 一种荧光固体油墨,包含:

油墨载体;和

荧光颗粒,该荧光颗粒包含荧光颜料和至少一种化学结合至该荧光颜料的稳定蜡,

其中所述至少一种化学结合的稳定蜡在其末端包含胺基团且通过羧酸封端的聚乙烯蜡与二胺反应而形成,其中所述羧酸封端的聚乙烯蜡具有结构 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, 其中 $n = 10-60$, 并且所述荧光颜料在其芳环上包含至少一个羧酸基团, 以及

其中所述至少一种稳定蜡是通过所述胺基团与所述至少一个羧酸基团反应形成酰胺键而化学结合至所述荧光颜料。

2. 权利要求 1 的荧光固体油墨, 其中所述荧光颜料是羧酸 - 茚并芴酮。

3. 一种用于制备权利要求 1 的荧光固体油墨的方法, 包括:

将油墨载体和荧光颗粒混合, 所述荧光颗粒包含荧光颜料和至少一种化学结合至该荧光颜料的稳定蜡;

加热该混合物; 和

将经加热的混合物冷却形成固体油墨,

其中所述至少一种化学结合的稳定蜡在其末端包含胺基团且通过羧酸封端的聚乙烯蜡与二胺反应而形成, 其中所述羧酸封端的聚乙烯蜡具有结构 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, 其中 $n = 10-60$, 并且所述荧光颜料在其芳环上包含至少一个羧酸基团, 以及

其中所述至少一种稳定蜡通过胺基团与至少一个羧酸基团反应形成酰胺键而化学结合至所述荧光颜料。

4. 权利要求 3 的方法, 其中所述荧光颜料是羧酸 - 茚并芴酮。

荧光油墨组合物和荧光颗粒

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及油墨组合物,更具体地,涉及含有荧光颗粒的油墨组合物,所述组合物可对文件安全性有用。

[0002] 相关申请

[0003] 2010年5月3日提交的序列号为12/772689的美国专利申请((代理人案卷#143787)其全部公开内容在此通过引证的方式纳入本文),描述了包含荧光颜料和至少一种结合至该荧光颜料的稳定蜡的荧光颗粒的制备。这些荧光颗粒可用于印刷安全文件的调色剂中。

[0004] 2008年10月6日提交的序列号为12/246,120的美国专利申请(其全部公开内容在此通过引证的方式纳入本文),描述了在“分子分散剂”的存在下使用酸溶法操作(acid pasting procedure)制备噻吨纳米颜料(荧光黄)的方法。在此情况下,“分子分散剂”通过氢键键合稳定颜料并且其不能共价结合至颜料。

[0005] 2009年5月18日提交的序列号为12/467,692的美国专利申请(其全部公开内容在此通过引证的方式纳入本文),描述了酰胺类型分散剂的制备。该类型的分散剂已经成功用于分散品红颜料红57:1。

背景技术

[0006] 荧光油墨和调色剂可用作文件安全性产业的验证特征。安全文件(例如难伪造的文件)可使用包括单独的荧光剂或者与普通油墨和/或颜料结合的荧光剂而产生。由于安全油墨的无色本质或由于通过文件中其他着色剂掩蔽,使用荧光油墨或调色剂印刷的特征通常在可见光下是不可见的。然而,在紫外照射下,文件的荧光特征通过可见光谱中的荧光染料以明亮的发射光的形式显示。例如,某种钞票利用可见特征(如全息贴膜(holographic patch)、缩微印刷和微观结构)隐藏钞票中嵌入的附加的荧光线和/或多种颜色的标记,其只在特定的光频率下显示。这些特征通过使所述文件的印制过程更加困难以提供更高水平的安全性来对抗伪造者。

[0007] 术语“荧光染料”指像任何其他有机分子一样在载体中可溶并且容易生成均一印刷组合物的荧光材料。

[0008] 术语“荧光颜料”指在载体中不溶并且一般需要在载体中替代的均匀分散而使用的荧光材料。在大多数情况中,可溶解荧光颜料的可用介质仅有强酸,如浓硫酸。

[0009] 荧光染料典型地已经用于安全特征的静电印刷和电法印刷的荧光油墨。然而,荧光染料的主要缺点是它们热降解。例如,荧光可在于125℃持续加热约12天后消失。该缺点对于固体油墨打印机而言是有害的,因为打印机需要有动力驱动,要求高温持续一段较长的时间,而这对荧光染料具有不利的作用。

[0010] 一般而言,颜料被认为是更好的替代物,由于其具有改进的化学稳定性、光牢度和热稳定性。颜料还是工业优选的,因为着色剂化合物存在有限的或没有迁移或析水,而这种现象用染料更容易发生。颜料与染料相比还可能低廉得多,并且因此是有吸引力的印刷油

墨中用着色剂。

[0011] 为克服上述与荧光染料相关的问题,安全印刷产业使用包含所需染料的硬质牢固颜料。这些日光型荧光颜料由包含荧光染料的硬质交联聚合物基质制成,并分散于打印载体中(通常为液体油墨)。在硬质颜料颗粒中,染料与油墨中存在的其他材料的相互作用相分离,并且因此防止了由环境造成的化学降解。而且,染料的流动性由硬质聚合物基质严格限制,这是任何热降解过程所需要的。

[0012] 然而,这些硬质颜料颗粒也存在缺点。例如,市售可得日光型荧光颜料的尺寸是在约 3-5 微米甚至更高。当前,基于荧光颜料的油墨通过照相凹版、苯胺印刷术、丝网印刷和胶印系统而印刷。考虑到尺寸较大,这些颜料不能用于喷墨印刷(如使用固体油墨或 UV 固化油墨的喷墨印刷),因为颜料将产生喷墨喷嘴的物理堵塞。例如,当通过向固体油墨基底添加常规颜料而制备固体油墨组合物时,不能使用尺寸约 1 微米的颜料,因为其由于尺寸较大而易于堵塞喷墨打印机的喷嘴。

发明内容

[0013] 本发明通过提供荧光固体油墨组合物和制备所述组合物的方法而解决这些和其他问题,所述荧光固体油墨组合物包含通过蜡稳定的荧光颜料。通过将包含蜡质脂族链的稳定基团化学结合至荧光颜料,提供具有较少的结晶和更加软的、类树脂性质的荧光颗粒。

[0014] 本发明的一个方面提供一种荧光固体油墨,包含:

[0015] 油墨载体;和

[0016] 荧光颗粒,该荧光颗粒包含荧光颜料和至少一种化学结合至该荧光颜料的稳定蜡。

[0017] 在一种优选的实施方案中,所述至少一种稳定蜡包含烷基链。

[0018] 在一种优选的实施方案中,所述至少一种化学结合的稳定蜡在其末端包含胺基团并且所述荧光颜料包含至少一个羧酸基团。在一种优选的实施方案中,所述至少一种稳定蜡是通过所述胺基团与所述至少一个羧酸基团反应形成酰胺键而化学结合至所述荧光颜料。

[0019] 在一种优选的实施方案中,所述至少一种化学结合的稳定蜡通过羧酸封端的聚乙烯蜡与二胺反应而形成。在一种更优选的实施方案中,所述羧酸封端的聚乙烯蜡具有结构 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, 其中 $n = 10-60$ 。在另一种更优选的实施方案中,所述二胺选自乙二胺和丙二胺。

[0020] 在一种优选的实施方案中,所述荧光颜料是羧酸-茚并芴酮。

[0021] 在一种优选的实施方案中,所述荧光颜料是选自以下的化合物的衍生类似物:若丹明、花、方酸菁和 β -萘酚酸颜料。

[0022] 在一种优选的实施方案中,所述荧光颜料是反式二羧酸-茚并芴酮。

[0023] 在一种优选的实施方案中,所述荧光固体油墨在低于约 27°C 的温度为固体并在约 60°C 至约 150°C 的温度熔化。

[0024] 在一种优选的实施方案中,所述荧光固体油墨还包含至少一种选自以下的添加剂:增塑剂、粘度改进剂、抗氧化剂、UV 吸收剂、增粘剂和传导性增强剂。

[0025] 在另一种实施方案中,荧光固体油墨包含室温下为固体的油墨载体和荧光颗粒,

其中荧光颗粒包含荧光颜料和至少一种化学结合至该荧光颜料的稳定蜡。

[0026] 在另一种实施方案中, 荧光固体油墨包含一种含羧酸-茚并芴酮的荧光颗粒和至少一种在末端含有胺基团的烷基链, 其中所述胺基团与所述羧酸-茚并芴酮的羧酸基团反应而形成酰胺键。

[0027] 本发明的另一个方面提供一种用于制备荧光固体油墨的方法, 包括:

[0028] 将油墨载体和荧光颗粒混合, 所述荧光颗粒包含荧光颜料和至少一种化学结合至该荧光颜料的稳定蜡;

[0029] 加热该混合物; 和

[0030] 将经加热的混合物冷却形成固体油墨。

[0031] 在一种优选的实施方案中, 所述至少一种化学结合的稳定蜡在其末端包含胺基团并且所述荧光颜料包含至少一个羧酸基团。

[0032] 在一种优选的实施方案中, 所述至少一种稳定蜡通过胺基团与至少一个羧酸基团反应形成酰胺键而化学结合至所述荧光颜料。

[0033] 在一种优选的实施方案中, 所述至少一种化学结合的稳定蜡通过羧酸封端的聚乙烯蜡与二胺反应而形成。在一种更优选的实施方案中, 所述二胺选自乙二胺和丙二胺。

[0034] 在一种优选的实施方案中, 所述荧光颜料是羧酸-茚并芴酮。

[0035] 在一种优选的实施方案中, 所述荧光颜料是选自以下的化合物的衍生类似物: 若丹明、花、方酸菁和 β -萘酚酸颜料。

附图说明

[0036] 图 1 描绘了含结合蜡质羧酸和胺的单羧酸-茚并芴酮颜料的颜料颗粒的一般性结构。

[0037] 图 2 描绘了含结合蜡质羧酸和胺的两个单羧酸-茚并芴酮颜料的颜料颗粒的一般性结构。

[0038] 图 3 描绘了含结合蜡质羧酸和胺的二羧酸-茚并芴酮颜料的颜料颗粒的一般性结构。

具体实施方式

[0039] 本发明的实施方案提供用于安全印刷应用的含油墨载体和荧光颗粒的荧光固体油墨组合物, 以及制备所述固体油墨组合物的方法。

[0040] 荧光颗粒

[0041] 在实施方案中, 荧光固体油墨包含荧光颗粒, 所述荧光颗粒是化学结合至少一种稳定蜡的荧光颜料。可在本发明中使用本领域已知的能够化学结合稳定蜡的任何荧光颜料。在实施方案中, 荧光颜料可在其芳香环上含有至少一个羧酸基团从而使其与稳定蜡的胺基团形成酰胺键。所述荧光颜料的示例性实例包括羧酸-茚并芴酮, 如单羧酸-茚并芴酮和二羧酸-茚并芴酮。其他合适的荧光颜料包括多种衍生的类似物, 如若丹明、包括 C. I. Pigment Orange 43 和 C. I. Pigment Red 194 的花、紫环酮 (perinone)、方酸菁 (squaraine), 和 BONA 颜料如 C. I. Pigment Red 57 和 C. I. Pigment Red 48。

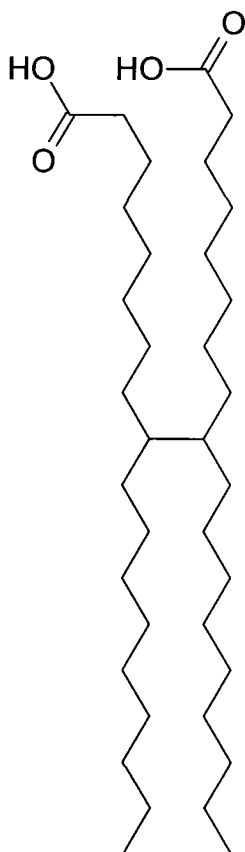
[0042] 稳定蜡指: 例如, 蜡质脂族链与油墨载体中存在的树脂相容, 从而在油墨载体中分

散和稳定颜料。稳定蜡的示例性实例包括天然蜡、改性天然蜡、合成蜡和复合蜡。天然蜡可为植物、动物或矿物来源。改性蜡是已经化学处理过以改变其性质和特性的天然蜡。合成蜡是通过化学物质反应或聚合生成的。复合蜡是不同蜡的混合物或者蜡与树脂或其中添加的其他化合物的混合物。这些蜡可以其本身使用,或它们可被官能化(例如包括胺基团)以使得能够与荧光颜料发生随后的化学反应。官能团可位于化学结构的任何位置,虽然所述官能团一般是末端官能团。

[0043] 形成油墨组合物的合适的蜡也可包括石蜡、烯烃如聚乙烯和聚丙烯、微晶蜡、酯蜡、脂肪酸和其他蜡质材料、含脂肪酰胺的材料、磺酰胺材料、由不同天然来源制成的树脂材料(例如,浮油松香和松香酯),和许多合成树脂、低聚物、聚合物和共聚物及其混合物。

[0044] 在实施方案中,稳定蜡可包含羧酸封端的聚乙烯蜡,其包括具有结构 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 的碳链——其中存在混合的链长 n ,其中平均链长可以在约 16 至约 50 的范围——和相似平均链长的低分子量线性聚乙烯的混合物。所述蜡的合适实例包括但不限于:**UNICID® 350**、**UNICID® 425**、**UNICID® 550** 和 **UNICID® 700**,其 M_n 分别等于大约 390、475、565 和 720 g/mol。其他合适的蜡具有结构 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$,如 $n = 14$ 的十六烷酸或棕榈酸、 $n = 15$ 的十七烷酸、 $n = 16$ 的十八烷酸或硬脂酸、 $n = 18$ 的二十烷酸或花生酸、 $n = 20$ 的二十二烷酸或山萣酸、 $n = 22$ 的二十四烷酸、 $n = 24$ 的二十六烷酸或蜡酸、 $n = 25$ 的二十七烷酸、 $n = 26$ 的二十八烷酸或褐煤酸、 $n = 28$ 的三十烷酸或蜂花酸、 $n = 30$ 的三十二烷酸或紫胶蜡酸、 $n = 31$ 的三十三烷酸或蜡蜜酸或叶~~蠟~~酸、 $n = 32$ 的三十四烷酸或格地酸 (geddic acid)、 $n = 33$ 的三十五烷酸或三十六烷酸。格尔伯特酸 (Guerbet acid),表征为 2,2-二烷基乙酸,也是合适的化合物。合适的格尔伯特酸可包括例如含 16 至 36 个碳的那些,其中多数可购自 Jarchem Industries Inc., Newark, NJ,也可使用**PRIPOL® 1009** (C-36 二聚酸混合物,包括下式的异构体

[0045]



[0046] 以及其他可包括不饱和基团和环状基团的支化异构体,可购自 Uniqema, New Castle, DE;关于这类 C_{36} 二聚酸的其它信息公开于例如“Dimer Acids,”Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, 4th Ed. (1992), 223-237, 其全部公开内容通过引证的方式纳入本文)。

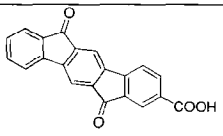
[0047] 在实施方案中,稳定蜡可在其末端另外包含胺基团。例如,稳定蜡可通过羧酸封端的聚乙烯蜡与二胺或三胺以约 1 比 1 的摩尔比于约 110°C 至约 220°C (如 180°C) 的温度反应而制备。所述二胺的示例性实例包括脂族、环状的或芳香族二胺和多胺。所述二胺的实例包括乙二胺、丙二胺、3,3-二氨基-N-甲基-二丙基胺、1,8-二氨基对孟烷 (menthane)、1,4-二氨基丁烷、1,3-二氨基戊烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,2-二氨基环己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,10-二氨基癸烷、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、4,4'-二氨基二苯甲酮、2,7-二氨基苄、2,4-二氨基甲苯、2,3-二氨基甲苯、三亚乙基四胺、三亚乙基五胺、乙撑亚胺 E-100 和三(2-氨基乙基胺)。

[0048] 在实施方案中,荧光颗粒可通过将荧光颜料在高沸点溶剂中化学结合稳定蜡而制备。反应可在稳定蜡中或是在高沸点溶剂(如甲苯、二甲苯、1-甲基-2-吡咯烷酮)中,在约 110°C 至约 220°C (如 180°C) 的温度下以纯态进行。反应可在惰性气氛(如氩气)下进行。

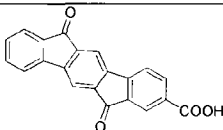
[0049] 在实施方案中,荧光颗粒的尺寸可为约 2.8 μm (2800nm) 至约 100nm, 如约 200nm、约 300nm、或约 400nm。因此,颗粒可为约 2.8 μm 或更低,如 2 μm 或更低,约 1 μm 或更低,约 400nm 或更低,约 300nm 或更低,约 200nm 或更低,或约 100nm 或更低。

[0050] 上述荧光颗粒的实例包括下表中的化合物,其中各酸可与各胺反应。

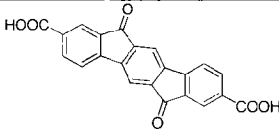
[0051]

茚并芘酮颜料	稳定树脂组分		一般性结构
	蜡质羧酸	胺	
	UNICID® 700, UNICID® 350, UNICID® 425, UNICID® 550, 十六烷酸, 十七烷酸, 十八烷酸, 二十烷酸, 二十二烷酸, 二十四烷酸, 二十六烷酸, 二十七烷酸, 二十八烷酸, 三十烷酸,	乙二胺, 丙二胺, 3,3-二氨基-N-甲基-二丙基胺, 1,8-二氨基对孟烷, 1,4-二氨基丁烷, 1,3-二氨基戊烷, 1,5-二氨基戊烷, 1,6-二氨基己烷, 1,2-二氨基环己烷, 1,7-二氨基庚烷, 1,8-二氨基辛烷, 1,10-二氨基癸烷, 4,4'-二氨基苯甲酰苯胺,	见图1

[0052]

	三十二烷酸, 三十三烷酸, 三十四烷酸, 三十五烷酸, 格尔伯特酸(16 至 36 个碳), PRIPOL® 1009 (C-36 二聚酸混 合物)	4,4'-二氨基二苯甲酮, 2,7-二氨基芴, 2,4-二氨基甲苯, 2,3-二氨基甲苯, 三亚乙基四胺, 三亚乙基五胺, 乙撑亚胺 E-100, 三(2-氨基乙基胺)	
	UNICID® 700, UNICID® 350, UNICID® 425, UNICID® 550, 十六烷酸, 十七烷酸, 十八烷酸, 二十烷酸, 二十二烷酸, 二十四烷酸, 二十六烷酸, 二十七烷酸, 二十八烷酸, 三十烷酸, 三十二烷酸, 三十三烷酸, 三十四烷酸, 三十五烷酸, 格尔伯特酸(16 至 36 个碳), PRIPOL® 1009	乙二胺, 丙二胺, 3,3-二氨基-N-甲基-二丙基胺, 1,8-二氨基对孟烷, 1,4-二氨基丁烷, 1,3-二氨基戊烷, 1,5-二氨基戊烷, 1,6-二氨基己烷, 1,2-二氨基环己烷, 1,7-二氨基庚烷, 1,8-二氨基辛烷, 1,10-二氨基癸烷, 4,4'-二氨基苯甲酰苯胺, 4,4'-二氨基二苯甲酮, 2,7-二氨基芴, 2,4-二氨基甲苯, 2,3-二氨基甲苯, 三亚乙基四胺, 三亚乙基五胺, 乙撑亚胺 E-100, 三(2-氨基乙基胺)	见图2

[0053]

	(C-36二聚酸混合物)		
	UNICID® 700, UNICID® 350, UNICID® 425, UNICID® 550, 十六烷酸, 十七烷酸, 十八烷酸, 二十烷酸, 二十二烷酸, 二十四烷酸, 二十六烷酸, 二十七烷酸, 二十八烷酸, 三十烷酸, 三十二烷酸, 三十三烷酸, 三十四烷酸, 三十五烷酸, 格尔伯特酸(16 至 36 个碳), PRIPOL® 1009 (C-36二聚酸混合物)	乙二胺, 丙二胺, 3,3-二氨基-N-甲基-二丙基胺, 1,8-二氨基对孟烷, 1,4-二氨基丁烷, 1,3-二氨基戊烷, 1,5-二氨基戊烷, 1,6-二氨基己烷, 1,2-二氨基环己烷, 1,7-二氨基庚烷, 1,8-二氨基辛烷, 1,10-二氨基癸烷, 4,4'-二氨基苯甲酰苯胺, 4,4'-二氨基二苯甲酮, 2,7-二氨基芴, 2,4-二氨基甲苯, 2,3-二氨基甲苯, 三亚乙基四胺, 三亚乙基五胺, 乙撑亚胺 E-100, 三(2-氨基乙基胺)	见图3

[0054] 油墨载体

[0055] 在实施方案中,固体油墨包含一种油墨载体(也称为一种载体材料)或者两种或多种油墨载体的混合物。

[0056] 油墨载体或混合物在低于 27℃ 的温度(例如室温)下是固体,并且特别地在低于约 40℃ 的温度下是固体。然而,油墨载体经加热改变状态,并在喷射温度下为熔融状态。

[0057] 在实施方案中,油墨载体可具有的熔点为约 60℃ 至约 150℃,例如约 80℃ 至约 120℃,约 85℃ 至约 110℃,约 100℃ 至约 110℃,或约 105℃ 至约 110℃,例如通过在显微镜

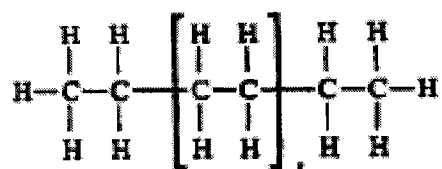
热载台 (hot stage) 上观察和测量 (其中将粘合剂材料在玻璃载玻片上加热并通过显微镜观察) 而测定。较高的熔点也是可接受的, 虽然印刷头寿命可能在高于 150°C 的温度下缩短。

[0058] 在实施方案中, 油墨载体在适合喷墨印刷的升高的温度下可具有的粘度为约 1 至约 40 厘泊 (cP), 如约 5 至约 15cP 或约 8 至约 12cP, 所述温度例如约 50°C 至约 150°C、约 70°C 至约 130°C、或约 80°C 至约 130°C。油墨可在较低温度下喷射, 并因此要求较低量的用于喷射的能量。在这点上, 本文中的油墨可为低能量油墨。低能量油墨在约 107°C 至约 111°C 的喷射温度下具有的喷射粘度为约 9 至约 13cP, 如约 10 至约 11cP、约 10.25 至约 10.75cP、或约 10.45 至约 10.85cP。

[0059] 可使用任何合适的油墨载体。合适的载体可包括乙烯 / 丙烯共聚物、高度支化的烃、基于烃的蜡、石蜡、高分子量线性醇、微晶蜡、聚乙烯蜡、酯蜡、脂肪酸和其他蜡质材料、含脂肪酰胺的材料、磺酰胺材料、由不同天然来源制成的树脂材料 (如浮油松香和松香脂), 和许多合成树脂、低聚物、聚合物和共聚物 (如以下进一步讨论的) 及其混合物。

[0060] 合适的具体的油墨载体的实例包括, 例如聚乙烯, 如可购自 BakerPetroilite 的具有下列通式的那些:

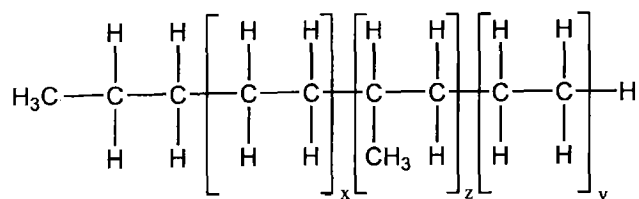
[0061]



[0062] 其中 x 是约 1 至约 200 中的一个整数, 如约 5 至约 150 或约 12 至约 105。这些材料可具有的熔点为约 60°C 至约 150°C, 如约 70°C 至约 140°C、或约 80°C 至约 130°C; 并且其分子量 (Mn) 为约 100 至约 5,000, 如约 200 至约 4,000、或约 400 至约 3,000。蜡油墨载体的实例包括 POLYWAX 400 (Mn 约为 400)、蒸馏的 POLYWAX 400 (其在约 110°C 下具有的粘度与未蒸馏的 POLYWAX 400 的粘度相比高约 10% 至约 100%)、POLYWAX 500 (Mn 约为 500)、蒸馏的 POLYWAX 500 (其在约 110°C 下具有的粘度与未蒸馏的 POLYWAX500 的粘度相比高约 10% 至约 100%)、POLYWAX 655 (Mn 约为 655)、蒸馏的 POLYWAX 655 (其在约 110°C 下具有的粘度与未蒸馏的 POLYWAX 655 的粘度相比低约 10% 至约 50%), 和蒸馏的 POLYWAX 655 (其在约 110°C 下具有的粘度与未蒸馏的 POLYWAX655 的粘度相比高约 10% 至约 50%)、POLYWAX 850 (Mn 约为 850)、POLYWAX 1000 (Mn 约为 1,000) 等等。

[0063] 其他实例包括乙烯 / 丙烯共聚物, 如可购自 Baker Petroilite 的具有下列通式的那些:

[0064]



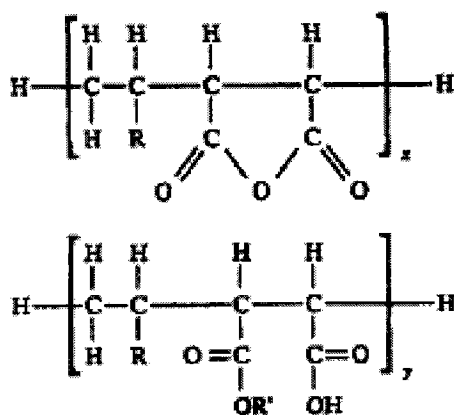
[0065] 其中 z 代表 0 至约 30 中的一个整数, 如 0 至约 20 或 0 至约 10; y 代表 0 至约 30 中的一个整数, 如 0 至约 20 或 0 至约 10; x 等于约 21-y。侧支可沿着碳链无规分布。共聚

物可具有的熔点,例如为约 70℃至约 150℃,如约 80℃至约 130℃或约 90℃至约 120℃;并且其分子量的范围可为约 500 至约 4,000。所述共聚物的市售实例包括,例如 Petrolite CP-7 ($M_n = 650$)、Petrolite CP-11 ($M_n = 1,100$)、Petrolite CP-12 ($M_n = 1,200$) 等等。

[0066] 另外的实例包括高度支化的烃,其通常由烯烃聚合制备,如可购自 Baker Petrolite 的 VYBAR 材料,包括 VYBAR 253(Mn = 520)、VYBAR 5013(Mn = 420) 等。另一类型的油墨载体可为正链烷、支化链烷、和/或芳香烃,其通常具有约 5 至约 100(如约 20 至约 80 或约 30 至约 60 个) 碳原子,一般通过天然存在的烃的精制而制备,如 BESQUARE 185 和 BE SQUARE 195,其具有的分子量(Mn) 为约 100 至约 5,000,如约 250 至约 1,000 或约 500 至约 800,例如可购自 Baker Petrolite。

[0067] 另一实例包括通过接枝共聚而制备的聚烯烃的改性的马来酸酐烃加成物,如可购自 Baker Petrolite 并具有下列通式的那些:

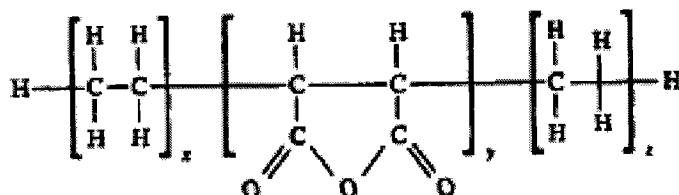
[0068]



[0069] 其中 R 为具有约 1 至约 50 个（如约 5 至约 35 或约 6 至约 28 个）碳原子的烷基基团；R' 为乙基基团、丙基基团、异丙基基团、丁基基团、异丁基基团、或具有约 5 至约 500 个（如约 10 至约 300 或约 20 至约 200 个）碳原子的烷基基团；x 为约 9 至约 13 中的一个整数；y 为约 1 至约 50 中的一个整数，如约 5 至约 25 或约 9 至约 13。以上材料具有的熔点为约 50℃ 至约 150℃，如约 60℃ 至约 120℃ 或约 70℃ 至约 100℃。

[0070] 以上材料还包括可购自 Baker Petrolite 并具有以下通式的那些：

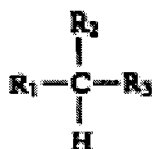
[0071]



[0072] 其中 x 为约 1 至约 50 中的一个整数, 如约 5 至约 25 或约 9 至约 13; y 为 1 或 2; z 为约 1 至约 50 中的一个整数, 如约 5 至约 25 或约 9 至约 13。

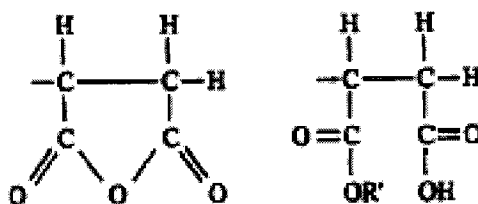
[0073] 以上材料还包括可购自 Baker Petrolite 并具有以下通式的那些：

[0074]



[0075] 其中 R_1 和 R_3 为烃基团, R_2 为以下通式之一或其混合物

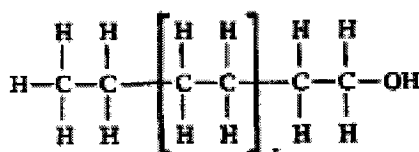
[0076]



[0077] 其中 R' 为异丙基基团。该材料可具有的熔点为约 70°C 至约 150°C , 如约 80°C 至约 130°C 或约 90°C 至约 125°C , 改性马来酸酐共聚物的实例包括 CERAMER 67 ($M_n = 655$, $M_w/M_n = 1.1$)、CERAMER 1608 ($M_n = 700$, $M_w/M_n = 1.7$) 等。

[0078] 其他实例包括高分子量线性醇, 如可购自 Baker Petrolite 并具有以下通式的那些:

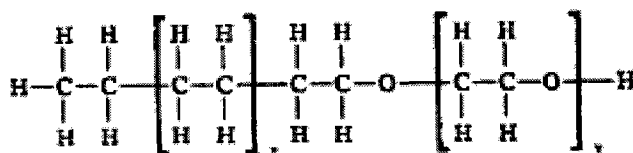
[0079]



[0080] 其中 x 为约 1 至约 50 中的一个整数, 如约 5 至约 35 或约 11 至约 23。这些材料可具有的熔点为约 50°C 至约 150°C , 如约 70°C 至约 120°C 或约 75°C 至约 110°C ; 并且其分子量的范围为约 100 至约 5,000, 如约 200 至约 2,500 或约 300 至约 1,500。市售的实例包括 UNILIN 材料如 UNILIN 425 ($M_n = 460$)、UNILIN 550 ($M_n = 550$)、UNILIN 700 ($M_n = 700$) 等等。

[0081] 另外, 油墨载体可为乙氧基化醇, 如可购自 Baker Petrolite 并具有以下通式的那些:

[0082]

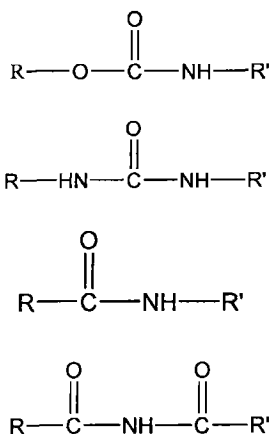


[0083] 其中 x 为约 1 至约 50 中的一个整数, 如约 5 至约 40 或约 11 至约 24; y 为约 1 至约 70 中的一个整数, 如约 1 至约 50 或约 1 至约 40。该材料可具有的熔点为约 60°C 至约 150°C , 如约 70°C 至约 120°C 或约 80°C 至约 110°C ; 并且其分子量的范围为约 100 至约 5,000, 如约 500 至约 3,000 或约 500 至约 2,500。市售的实例包括 UNITHOX 420 ($M_n = 560$)、UNITHOX 450 ($M_n = 900$)、UNITHOX 480 ($M_n = 2,250$)、UNITHOX 520 ($M_n = 700$)、UNITHOX 550 ($M_n = 1,100$)、UNITHOX720 ($M_n = 875$)、UNITHOX 750 ($M_n = 1,400$) 等等。

[0084] 另外, 也可使用描述于美国专利 6,906,118 的油墨载体, 所述专利的全部内容在此通过引证的方式纳入本文。还适合作为油墨载体的有液晶材料, 如公开于例如美国专利 5,122,187 的, 所述专利的全部公开内容在此通过引证的方式纳入本文。

[0085] 也可使用被氧化的合成蜡或石油蜡的氨基甲酸酯、脲、酰胺和亚胺衍生物作为油墨载体, 如可购自 Baker Petrolite 的具有下列通式的那些:

[0086]



[0087] 其中 R 为式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ 的烷基基团 ; n 为约 5 至约 400 中的一个整数, 如约 10 至约 300 或约 20 至约 200 ; R' 为甲苯基基团。在实施方案中, 所述氨基甲酸酯、脲、酰胺和亚胺衍生物可为线性的、支化的、环状的, 及其任意结合。这些材料可具有的熔点为约 60°C 至约 120°C, 如约 70°C 至约 100°C 或约 70°C 至约 90°C。所述材料的市售实例包括, 例如二 - 氨基甲酸酯如 PETROLITE CA-11、PETROLITEWB-5 和 PETROLITE WB-17 (所有均可购自 Baker Petrolite) 等。合适的实例还包括公开于美国专利 6, 620, 228、6, 380, 423、6, 464, 766 和 6, 309, 453 的氨基甲酸酯、脲、酰胺和亚胺衍生物, 所述专利各自通过引证的方式纳入本文。

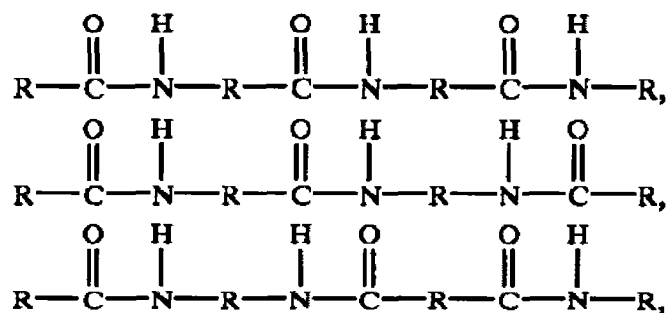
[0088] 另外的树脂和蜡还可选自 : 由两当量的 ABITOL E 氢化枞醇和一当量的异佛尔酮二异氰酸酯反应获得的聚氨酯树脂, 如美国专利 5, 782, 996 中所述制备, 所述专利的全部公开内容在此通过引证的方式纳入本文 ; 三当量的硬脂酰异氰酸酯和甘油基醇的加合物的聚氨酯树脂, 如美国专利 6, 309, 453 的实施例 4 中所述制备, 所述专利的全部公开内容在此通过引证的方式纳入本文 ; 和合适的酰胺, 包括例如二酰胺、三酰胺、四酰胺、环状酰胺等。包括单酰胺、四酰胺及其混合物的脂肪酰胺也可包括在油墨载体中, 如例如在描述于美国专利 4, 889, 560、4, 889, 761、5, 194, 638、4, 830, 671、6, 174, 937、5, 372, 852、5, 597, 856 和 6, 860, 930 以及英国专利 GB 2 238 792 的那些, 每篇所述专利的全部公开内容在此通过引证的方式纳入本文 ; 和类似于美国专利 6, 620, 228 中描述的那些, 所述专利在此通过引证的方式纳入本文。

[0089] 也可使用脂肪酰胺 (如单酰胺、四酰胺、其混合物等), 如描述于美国专利 6, 858, 070 中的那些, 所述专利通过引证的方式纳入本文。合适的单酰胺可具有的熔点为至少约 50°C, 例如约 50°C 至约 150°C, 虽然熔点可在该温度以下。合适的单酰胺的具体实例包括伯单酰胺和仲单酰胺。示例性的伯单酰胺包括硬脂酰胺, 如可购自 Chemtura Corp. 的 KEMAMIDE S 和可购自 Croda 的 CRODAMIDE S ; 山萆酸酰胺 / 花生酸酰胺, 如可购自 Chemtura 的 KEMAMIDE B 和可购自 Croda 的 CRODAMIDE BR ; 油酰胺, 如可购自 Chemtura 的 KEMAMIDE U 和可购自 Croda 的 CRODAMIDE OR, 工业级油酰胺, 如可购自 Chemtura 的 KEMAMIDE O、可购自 Croda 的 CRODAMIDE O、和可购自 Uniqema 的 UNISLIP 1753 ; 和芥酸酰胺如可购自 Chemtura 的 KEMAMIDE E 和可购自 Croda 的 CRODAMIDE ER。示例性仲酰胺包括山萆基山萆酸酰胺, 如可购自 Chemtura 的 KEMAMIDE EX666 ; 硬脂基硬脂酰胺, 如可购自 Chemtura 的 KEMAMIDE S-180 和 KEMAMIDE EX-672 ; 硬脂基芥酸酰胺, 如可购自 Chemtura 的 KEMAMIDE E-180 和可购自 Croda 的 CRODAMIDE 212 ; 瓢儿菜基芥酸酰胺, 如可购自 Chemtura 的 KEMAMIDE E-221 ; 油基棕榈酸酰胺, 如可购自 Chemtura 的 KEMAMIDE P-181 和可购自 Croda 的 CRODAMIDE 203 ;

和瓢儿菜基硬脂酰胺,如可购自 Chemtura 的 KEMAMIDE S-221。另外的合适的酰胺材料包括 KEMAMIDE W40(N, N' - 亚乙基双硬脂酰胺)、KEMAMIDE P181(油基棕榈酸酰胺)、KEMAMIDE W45(N, N' - 亚乙基双硬脂酰胺)、和 KEMAMIDE W20(N, N' - 亚乙基双油酰胺)。

[0090] 适合本发明中使用的其他树脂包括三酰胺,如公开于美国专利 6,860,930 和美国专利申请公开文本 2008/0098929 中的那些(所述专利的全部公开内容在此通过引证的方式纳入本文)。适合使用的三酰胺包括线性三酰胺,其是其中所有三个酰胺基团都在同一分子链或支链上的分子。线性三酰胺的实例包括具有下式的那些三酰胺:

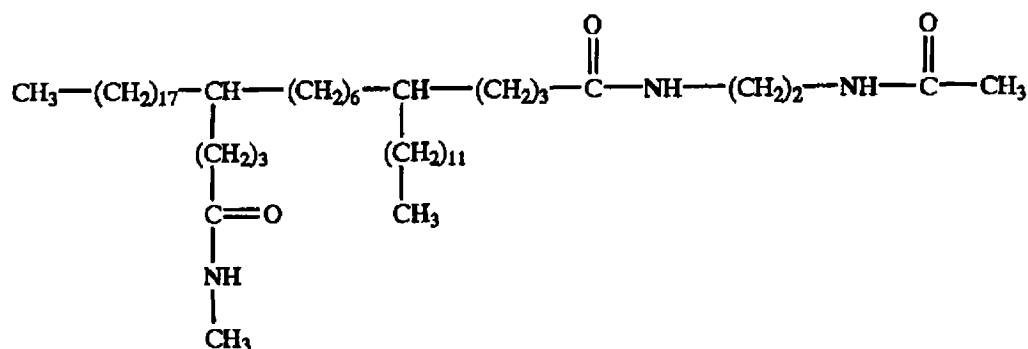
[0091]



[0092] R 可为具有约 1 至约 200、如约 25 至 150 或约 30 至约 100 个碳原子的任何烃。

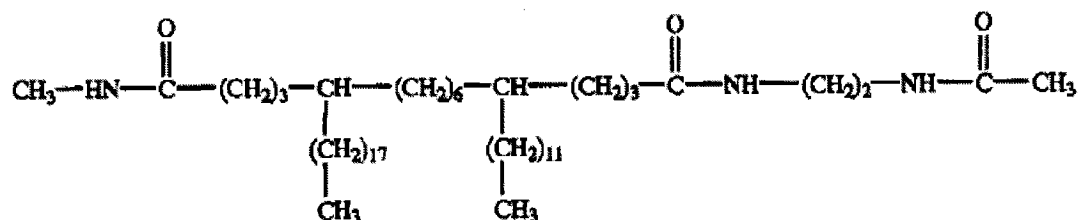
[0093] 线性三酰胺还可包括其中可用一条线划过所述三个酰胺基团的那些,即使与通常所划的线不同。所述三酰胺的一个实例可通过下式表达:

[0094]



[0095] 其也可描绘为:

[0096]



[0097] 在实施方案中,三酰胺也可支化的三酰胺。合适的支化的三酰胺的实例包括公开于美国专利 6,860,930 和美国专利申请公开文本 2008/0297556 中的那些三酰胺,所述各篇专利的全部内容通过引证的方式纳入本文。公开于美国专利 6,860,930 和美国专利申请公开文本 2008/0297556 中的任何支化的三酰胺均是适合用于本发明的。

[0098] 用于固体油墨的合适的油墨载体的另外实例包括松香酯,如甘油松香酸酯

(KE-100®); 聚酰胺; 二聚酸酰胺; 脂肪酸酰胺, 包括 ARAMIDC; 环氧树脂, 如 EPOTUF 37001, 可购自 Riechold Chemical Company; 液体石蜡; 液体微晶蜡; Fischer-Tropsch 蜡; 聚乙烯醇树脂; 多元醇; 纤维素酯; 纤维素醚; 聚乙烯吡啶树脂; 脂肪酸; 脂肪酸酯; 聚磺酰胺, 包括 KETJENFLEX MH 和 KETJENFLEX MS80; 苯甲酸酯, 如 BENZOFLEX S552, 可购自 Velsicol Chemical Company; 邻苯二甲酸酯增塑剂; 柠檬酸酯增塑剂; 马来酸酯增塑剂; 聚乙烯基吡咯烷酮共聚物; 聚乙烯基吡咯烷酮 / 聚乙酸乙烯酯共聚物; 酚醛清漆树脂, 如 DUREZ 12 686, 可购自 Occidental Chemical Company; 和天然产物蜡, 如蜂蜡、褐煤蜡、小烛树蜡、GILSONITE (American Gilsonite Company) 等等; 线性伯醇与线性长链酰胺或脂肪酸酰胺的混合物, 如具有约 6 至约 24 个碳原子的那些, 包括 PARICIN 9 (丙二醇单羟基硬脂酸酯)、PARICIN 13 (甘油单羟基硬脂酸酯)、PARICIN 15 (乙二醇单羟基硬脂酸酯)、PARICIN 220 (N(2-羟基乙基)-12-羟基硬脂酰胺)、PARICIN 285 (N,N'-亚乙基-二-12-羟基硬脂酰胺)、FLEXRICIN 185 (N, N'-亚乙基-二-蓖麻醇酸酰胺) 等等。而且, 具有约 4 至约 16 个碳原子的线性长链磺, 如二苯磺、正 arnyl 磺、正丙基磺、正戊基磺、正己基磺、正庚基磺、正辛基磺、正壬基磺、正癸基磺、正十一烷基磺、正十二烷基磺、正十三烷基磺、正十四烷基磺、正十五烷基磺、正十六烷基磺、氯苯基甲基磺等等, 都是合适的油墨载体材料。

[0099] 油墨载体可占油墨的约 25 重量%至约 99.5 重量%, 如约 30 重量%至约 98 重量%、约 50 重量%至约 85 重量%、或约 70 重量%至约 80 重量%。

[0100] 添加剂

[0101] 实施方案的油墨还可包括常规添加剂而利用与所述常规添加剂有关的已知的功能。所述添加剂可包括, 例如推进剂 (propellant)、杀微生物剂、消泡剂、增滑剂和匀染剂、增塑剂、粘度改进剂、抗氧化剂、UV 吸收剂、增粘剂、粘合剂、传导性增强剂 (conductivity enhancing agent) 等。

[0102] 增塑剂

[0103] 油墨可包括一种任选的增塑剂, 如 UNIPLEX 250 (可购自 Uniplex); 可以商品名 SANTICIZER 购自 Monsanto 的邻苯二甲酸酯增塑剂, 如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二(十一烷基)酯、邻苯二甲酸烷基苄基酯 (SANTICIZER 278); 磷酸三苯酯 (可购自 Mon25santo); KP-140, 一种磷酸三丁氧基乙基酯 (可购自 FMCCorporation); **MORFLEX®** 150, 一种邻苯二甲酸二环己酯 (可购自 Morflex Chemical Company Inc.); 偏苯三酸三辛酯 (可购自 Eastman Kodak Co.); 季戊四醇四苯甲酸酯, 可作为 BENZOFLEX S552 购得 (Velsicol Chemical Corporation); 柠檬酸三甲酯, 可作为 CITROFLEX1 购得 (Monflex Chemical Company); N, N-二甲基油酰胺, 可作为 HALCOMID M-18-OL 购得 (C.P.Hall Company); 邻苯二甲酸苄酯 (benyl phthalate), 可作为 SANTICIZER 278 购得 (Ferro Corporation); 等等。

[0104] 增塑剂可作为油墨载体起作用或可作为一种提供油墨推进剂 (其一般为极性的) 与油墨载体 (其一般为非极性的) 之间相容性的试剂发挥作用。在实施方案中, 如果增塑剂作为油墨载体起作用, 则它可构成油墨中约 1% 至 100% 的油墨载体组分。或者, 如果增塑剂除了作为另一种油墨载体之外还作为添加剂起作用, 则增塑剂可存在的量为油墨重量的至少约 0.05%, 如至少约 1%、或至少约 2%, 但通常不多于约 15%。

[0105] 粘度改进剂

[0106] 油墨还可包括一种任选的粘度改进剂。合适的粘度改进剂的实例包括脂族酮；硬脂酮；2-羟基苄基醇；4-羟基苄基醇；4-硝基苄基醇；4-羟基-3-甲氧基苄基醇；3-甲氧基-4-硝基苄基醇；2-氨基-5-氯苄基醇；2-氨基-5-甲基苄基醇；3-氨基-2-甲基苄基醇；3-氨基-4-甲基苄基醇；2(2-(氨基甲基)苯基硫)苄基醇；2,4,6-三甲基苄基醇；2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇；2-氨基-1-苯基-1,3-丙二醇；2,2-二甲基-1-苯基-1,3-丙二醇；2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇；3-叔丁基氨基-1,2-丙二醇；1,1-二苯基-1,2-丙二醇；1,4-二溴-2,3-丁二醇；2,3-二溴-1,4-丁二醇；2,3-二溴-2-丁烯-1,4-二醇；1,1,2-三苯基-1,2-乙二醇；2-萘甲醇；2-甲氧基-1-萘甲醇；十氟二苯甲醇；2-甲基二苯甲醇；1-苯乙醇；4,4'-异丙叉基二(2-(2,6-二溴苯氧基)乙醇)；2,2'-(1,4-亚苯基二氧基)二乙醇；2,2-二(羟基甲基)-2,2',2''-次氨基三乙醇；二(三羟甲基丙烷)；2-氨基-3-苯基-1-丙醇；三环己基甲醇；三(羟基甲基)氨基甲烷琥珀酸酯；4,4'-三亚甲基二(1-哌啶乙醇)；N-甲基葡萄糖胺；木糖醇；或其混合物。当存在时，粘度改进剂在油墨中以任意有效量存在，如油墨的约 10 至约 55 重量%，油墨的约 15 至约 50 重量%，或油墨的约 25 至约 40 重量%。

[0107] 抗氧化剂

[0108] 油墨可任选包含抗氧化剂以保护图像避免氧化，并且当在油墨贮存器中以加热的熔体形式存在时还可保护油墨组分避免氧化。合适的抗氧化剂的实例包括 (1)N, N'-六亚甲基二(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)(IRGANOX 1098, 可购自 Ciba-Geigy Corporation)、(2)2,2-二(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, 可购自 ICI America Corporation)、(3)三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯(CYANOX 1790, 41,322-4, LTDP, Aldrich D12,840-6)、(4)2,2'-亚乙基二(4,6-二叔丁基苯基)氟亚膦酸酯(ETHANOX-398, 可购自 Ethyl Corporation)、(5)四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-二苯基二亚膦酸酯(ALDRICH 46,852-5; 硬度值 90)、(6)季戊四醇四硬脂酸酯(TCI America#P0739)、(7)次磷酸三丁基铵(Aldrich 42,009-3)、(8)2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚(Aldrich 25,106-2)、(9)2,4-二叔丁基-6-(4-甲氧基苄基)苯酚(Aldrich 23,008-1)、(10)4-溴-2,6-二甲基苯酚(Aldrich 34,951-8)、(11)4-溴-3,5-二二甲基苯酚(Aldrich B6,420-2)、(12)4-溴-2-硝基苯酚(Aldrich 30,987-7)、(13)4-(二乙基氨基甲基)-2,5-二甲基苯酚(Aldrich 14,668-4)、(14)3-二甲基氨基苯酚(Aldrich D14,400-2)、(15)2-氨基-4-叔戊基苯酚(Aldrich 41,258-9)、(16)2,6-二(羟基甲基)-对甲酚(Aldrich 22,752-8)、(17)2,2'-亚甲基联苯酚(Aldrich B4,680-8)、(18)5-(二乙基氨基)-2-亚硝基苯酚(Aldrich 26,951-4)、(19)2,6-二氯-4-氟苯酚(Aldrich 28,435-1)、(20)2,6-二溴氟苯酚(Aldrich 26,003-7)、(21) α -三氟邻甲酚(Aldrich 21,979-7)、(22)2-溴-4-氟苯酚(Aldrich 30,246-5)、(23)4-氟苯酚(Aldrich F1,320-7)、(24)4-氯苯基-2-氯-1,1,2-三氟乙基砒(Aldrich 13,823-1)、(25)3,4-二氟苯基乙酸(Aldrich 29,043-2)、(26)3-氟苯基乙酸(Aldrich 24,804-5)、(27)3,5-二氟苯基乙酸(Aldrich 29,044-0)、(28)2-氟苯基乙酸(Aldrich 20,894-9)、(29)2,5-二(三氟甲基)苯甲酸(Aldrich 32,527-9)、(30)乙基-2-(4-(4-(三氟甲基)苯氧基)苯氧基)丙酸酯(Aldrich 25,074-0)、(31)四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯基二亚膦酸酯(Aldrich 46,852-5)、(32)4-叔戊基苯酚(Aldrich

15,384-2)、(33)3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯乙醇(Aldrich 43,071-4)、NAUGARD 76、NAUGARD445、NAUGARD 512 和 NAUGARD 524(由 Uniroyal Chemical Company 生产)等,还有其混合物。抗氧化剂——当存在时——可在油墨中以任意需要的或有效的量存在,如油墨的约 0.25 重量%至约 10 重量%或约 1 重量%至约 5 重量%。

[0109] UV 吸收剂

[0110] 油墨也可任选包含 UV 吸收剂。任选的 UV 吸收剂主要保护所产生的图像避免 UV 降解。合适的 UV 吸收剂的具体实例包括 (1)2-溴-2',4-二甲氧基苯乙酮(Aldrich 19,948-6)、(2)2-溴-2',5'-二甲氧基苯乙酮(Aldrich 10,458-2)、(3)2-溴-3'-硝基苯乙酮(Aldrich 34,421-4)、(4)2-溴-4'-硝基苯乙酮(Aldrich 24,561-5)、(5)3',5'-二乙酰氧基苯乙酮(Aldrich 11,738-2)、(6)2-苯磺酰基苯乙酮(Aldrich 34,150-3)、(7)3'-氨基苯乙酮(Aldrich 13,935-1)、(8)4'-氨基苯乙酮(Aldrich A3,800-2)、(9)1H-苯并三唑-1-乙腈(Aldrich 46,752-9)、(10)2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基苯酚(Aldrich 42,274-6)、(11)1,1-(1,2-乙二基)二(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)(可购自 Goodrich Chemicals)、(12)2,2,4-三甲基-1,2-氢喹啉(可购自 Mobay Chemical)、(13)2-(4-苯甲酰基-3-羟基苯氧基)乙基丙烯酸酯、(14)2-十二烷基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)琥珀酰亚胺(可购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wis.)、(15)2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基/ β -四甲基-3,9-(2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)-十一烷)二乙基-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯(可购自 Fairmount)、(16)N-(对乙氧基羰基苯基)-N'-乙基-N'-苯基甲酰胺(可购自 Givaudan)、(17)6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉(可购自 Monsanto Chemicals)、(18)2,4,6-三-(N-1,4-二甲基戊基-4-亚苯基二氨基)-1,3,5-三嗪(可购自 Uniroyal)、(19)2-十二烷基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)琥珀酰亚胺(可购自 Aldrich Chemical Co.)、(20)N-(1-乙酰基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-2-十二烷基琥珀酰亚胺(可购自 Aldrich Chemical Co.)、(21)(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基/ β -四甲基-3,9-(2,4,8,10-四氧杂螺-(5,5)-十一烷)二乙基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯(可购自 Fairmount)、(22)(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯(可购自 Fairmount)、(23)二丁基二硫代氨基甲酸镍(可以 UV-Chek AM-105 购自 Ferro)、(24)2-氨基-2,,5-二氯二苯甲酮(Aldrich 10,515-5)、(25)2'-氨基-4',5'-二甲氧基苯乙酮(Aldrich 32,922-3)、(26)2-苄基-2-(二甲基氨基)-4'-吗啉基丁酰苯(Aldrich 40,564-7)、(27)4'-苄氧基-2'-羟基-3'-甲基苯乙酮(Aldrich 29,884-0)、(28)4,4'-二(二乙基氨基)二苯甲酮(Aldrich 16,032-6)、(29)5-氯-2-羟基二苯甲酮(Aldrich C4,470-2)、(30)4'-哌嗪基苯乙酮(Aldrich 13,646-8)、(31)4'-哌啶基苯乙酮(Aldrich 11,972-5)、(32)2-氨基-5-氯二苯甲酮(Aldrich A4,556-4)、(33)3,6-二(2-甲基-2-吗啉基丙酰基)-9-辛基吡啶(Aldrich 46,073-7)等,还有其混合物。

[0111] 增粘剂

[0112] 油墨也可任选包括增粘剂,如 FORAL 85(氢化松香酸的甘油酯(可购自 Hercules))、FORAL 105(氢化松香酸的季戊四醇酯(可购自 Hercules))、CELLOLYN 21(苯二甲酸的氢化松香醇酯(可购自 Hercules))、ARAXAWA KE-311 树脂(氢化松香酸的甘油三酯(可购自 Arakawa Chemical Industries, Ltd.))、合成的多萜树脂如 NEVTAC 2300、NEVIAC 100 和 NEVRAC 80(可购自 Neville Chemical Company)、WINGTACK 86(变性的合

成多萜树脂（可购自 Goodyear）等。增粘剂——当存在时——可在油墨中以任意需要的或有效的量存在，如油墨的至少约 0.1 重量%，至少约 5 重量%，至少约 10 重量%，或不多于约 50 重量%。

[0113] 传导性增强剂

[0114] 还可包括一种任选的传导性增强剂。固体油墨的许多油墨载体具有基本为零的导电率。因此，可将传导性增强剂加入到油墨载体中而向油墨提供恒定的导电率。导电率用作喷墨装置的油墨贮存器中液面传感器的输入信号。

[0115] 在实施方案中，传导性增强剂可为自有机碱和酸形成的有机盐。传导性增强剂的有机盐的有机碱可为有机胺，并含有至少一个长的烃链。“长的烃链”指例如，含有约 10 个碳原子至约 50 个碳原子的线性的或支化的碳烷基或芳基链，如约 15 至约 40 个碳原子或约 15 至约 30 个碳原子。有机盐的长碳链使得其可混溶于油墨载体中。

[0116] 除非另外要求，任选的添加剂在存在时，可以任意需要的或有效的量各自存在或组合存在于油墨中，如油墨的约 0.1 重量%至约 10 重量%或约 3 重量%至约 5 重量%。

[0117] 在实施方案中，固体油墨也可任选包含其他材料，这可取决于使用油墨的打印机的类型。例如，油墨载体组合物通常设计用于直接印刷模式或者间接或胶印印刷转印系统。

[0118] 油墨制备

[0119] 油墨组合物可通过任意需要的或合适的方法制备。例如，可将油墨载体的组分一起混合，接着将该混合物加热至至少其熔点（例如约 60℃至约 150℃，约 80℃至约 120℃，或约 85℃至约 110℃）。荧光颗粒可在油墨成分加热之前或之后加入。熔化的混合物可进行简单的搅拌混合、高剪切混合或研磨；例如在高剪切混合器中、在挤出机中、在介质碾磨机中、在球磨机中、在均化器中、或在所述装置的组合中，以完成颜料在油墨载体中的分散而获得基本稳定的、均匀的均相熔体。可将生成的熔体进一步混合，并与其他油墨成分进一步混合或研磨以微调其用于特定印刷系统的性质。然后将生成的油墨于 120℃过滤并冷却至室温（通常为约 20℃至约 25℃）。油墨在室温下为固体。在一个实施方案中，在形成过程中，将熔化的油墨倾入模型中，然后冷却形成固体油墨棒。合适的油墨制备技术公开于美国专利 7,186,762，其全部公开内容在此通过引证的方式纳入本文。

[0120] 图像形成和喷墨装置

[0121] 固体油墨喷射方法是公知的并且描述于例如美国专利 4,601,777、4,251,824、4,410,899、4,412,224 和 4,532,530，其全部公开内容在此通过引证的方式纳入本文。

[0122] 打印的图像可用本文描述的油墨通过以下方式产生：将油墨加入一种喷墨装置（如一种热喷墨装置、一种声波喷墨装置或一种压电喷墨装置）中，并同时使熔化油墨的液滴以成像的方式喷射至基质上。所述油墨通常包含在至少一个贮存器中，该贮存器通过任意合适的供给装置与用于喷射该油墨的喷墨头的喷射通道和孔口相连接。在喷射操作中，所述喷射头可通过任意合适的方法加热至油墨的喷射温度。一个或多个包含固体油墨的贮存器也可包括加热元件以加热油墨。由此，所述固体油墨自固态转变为用于喷射的熔融状态。用于描述喷墨装置的诸如喷墨头、贮存器、供给器等其他元件时，“至少一个”或“一个或多个”，指在喷墨装置中存在 1 至约 15——例如 1 至约 8 或 1 至约 4——个任意所述元件。

[0123] 所述油墨也可用于间接（胶印）印刷油墨喷射应用中，其中在将熔化油墨的液滴以成像图案喷射至记录基质时，记录基质为中间转印元件并且成像图案的油墨随后自该

中间转印元件转印至最终记录基质上。一种胶印或间接印刷方法也公开于例如美国专利 No. 5, 389, 958 中, 其公开内容通过引证的方式纳入本文。适合用于本文中所述固体油墨的印刷的装置的实例包括: 包含至少一个储存或容纳固体油墨的油墨保留贮存器、用于印刷油墨的喷墨头、和用于向喷墨头提供固体油墨的油墨供应线的装置。

[0124] 油墨可以喷射或转印至任意合适的基质或记录纸上以形成图像, 包括普通纸张如 **XEROX®** 4200 纸、**XEROX®** Image Series 纸、Courtland 4024 DP 纸、划线的笔记本纸、证券纸等; 二氧化硅涂布纸如 Sharp Company 二氧化硅涂布纸、JuJo 纸、HAMMERMILL **LASERPRINT®** 纸等; 上光涂布纸如 **XEROX®** Digital Color Gloss、Sappi Warren Papers **LUSTROGLOSS®** 等; 透明材料; 织物; 纺织品; 塑料制品; 聚合薄膜; 无机基质, 如金属、陶瓷和木材; 等等。

[0125] 实施例

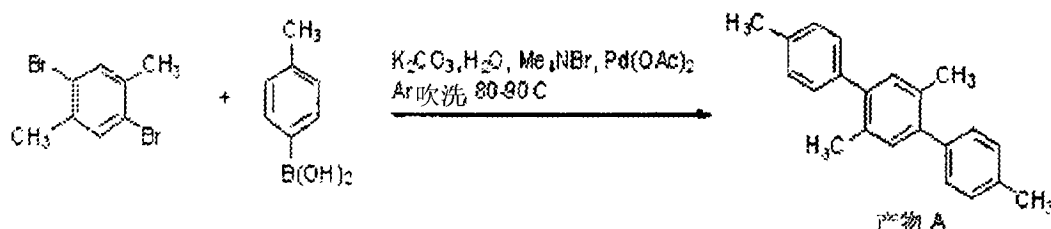
[0126] 除了 UNICID 700 之外的所有起始材料均购自 Sigma Aldrich。UNICID 700 购自 Baker Petrolite。

[0127] 反式二羧酸-茚并芴酮的制备

[0128] 反式二羧酸-茚并芴酮是以市售可得的 2,5-二溴对二甲苯为原料经三个步骤制备的。在第一步中, 如以下方案 1 中所示, 2,5-二溴对二甲苯和对甲苯基硼酸之间的 Suzuki 型反应用于制备产物 A。具体而言, 向装有磁力搅拌、回流冷凝器、氩气入口和加热油浴的 250mL 圆底烧瓶中加入 4.07g (0.029mol) 对甲苯基硼酸、4.0g (0.015mol) 2,5-二溴对二甲苯、9.0g (0.065mol) 碳酸钾、6.0g (0.035mol) 四甲基溴化铵和 0.136g (0.0014mol) 醋酸钯。将固体用氩气吹洗 15 分钟, 接着向该反应混合物中加入 40mL 蒸馏水。将温度升至 70℃ 并将混合物在搅拌下加热约 4 小时。4 小时后, 将反应冷却至室温, 并向烧瓶中另外加入 50mL 蒸馏水。将形成的黑色沉淀物自水性母液中通过用滤纸过滤分离。再将固体溶于甲苯中, 向该溶液中加入一匙脱色炭并加热至沸腾。将黑色残余物通过过滤移除。将水性母液用 40mL 二氯甲烷萃取两次并用 40mL 甲苯萃取一次。将有机层合并并用无水硫酸镁干燥。最后, 在真空下移除溶剂得到 4.11g (94%) 白色固体。

[0129] 根据方案 1 制备产物 A。

[0130]



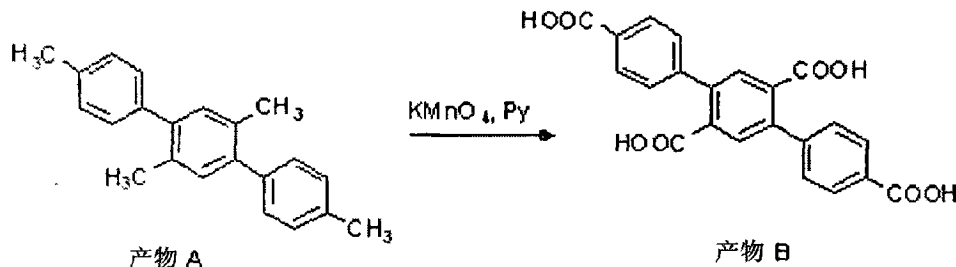
[0131] 方案 1. 用 Suzuki 偶联方法制备产物 A

[0132] 在第二步中, 如以下方案 2 所示, 产物 A 在高锰酸钾和吡啶存在下氧化得到四羧酸衍生物 (产物 B)。具体而言, 将产物 A (1.23g, 0.0043mol) 溶于 30mL 吡啶中并将其加入到装有磁力搅拌、回流冷凝器和加热油浴的 1L 圆底烧瓶中。将高锰酸钾 (28g, 0.177mol) 在 96 小时时间段中分成 2 至 3g 的部分加入到 10mL 蒸馏水中。在这段时间内, 将反应烧瓶中的温度维持在 100℃ 附近。当判断反应完成时, 将生成的二氧化锰通过过滤分离。将二氧化锰在热水 (100mL, 80℃) 中搅拌并过滤。将两种液体合并并用盐酸酸化至 pH 为 2。出现

白色固体后,将固体用砂芯漏斗 (glass frit) 过滤并在真空烘箱中于 130℃干燥 2 小时。得到的产物为白色固体 (1.385g, 79%)。DMSO- d_6 中的 ^1H NMR: δ (ppm): 7.5 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.7 (s, 1H), 7.9 (d, J = 8.1 Hz, 2H).

[0133] 根据方案 2 制备产物 B。

[0134]

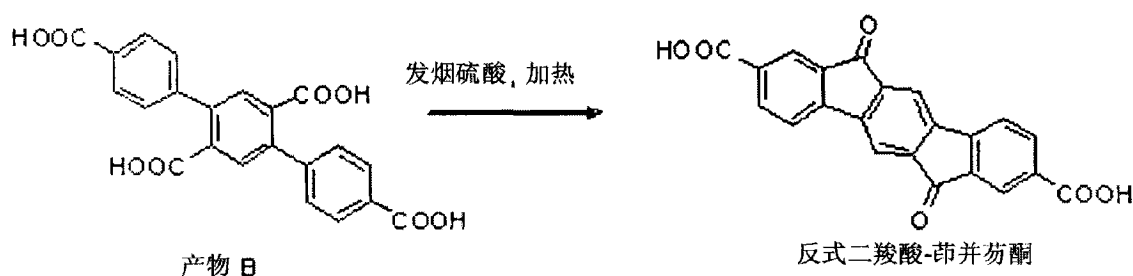


[0135] 方案 2. 通过氧化制备四羧酸衍生物 (产物 B)

[0136] 在第三步中,如以下方案 3 所示,通过在发烟硫酸 7% 的存在下酸催化环化获得反式二羧酸-茛并茛酮。具体而言,向装有磁力搅拌、加热油浴和回流冷凝器的 100mL 圆底烧瓶中加入产物 B (1.2g, 0.003mol) 和 7mL 的发烟硫酸 7%。将温度升至 100℃ 并将生成的棕色溶液加热 4 小时。将溶液冷却至室温并倾入到 100mL 蒸馏水中。将生成的红色沉淀物通过用砂芯漏斗过滤分离并在真空烘箱中于 130℃ 干燥 2 小时。获得的产物为紫色固体 (1.0g, 92%)。

[0137] 根据方案 3 制备反式二羧酸-茚并芴酮。

[0138]



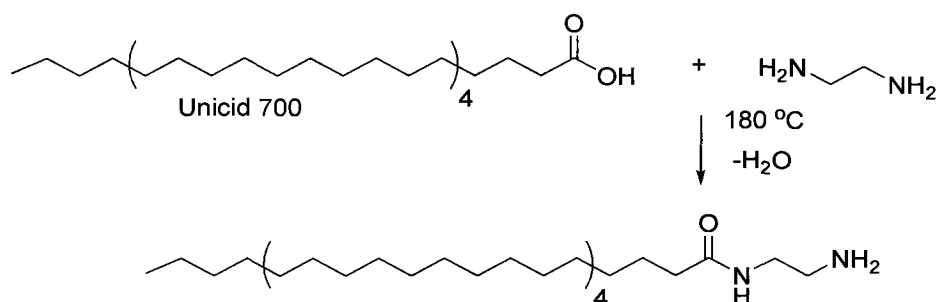
[0139] 方案 3. 通过环化制备反式二羧酸-茛苳萜酮

[0140] 稳定蜡的制备

[0141] 如以下方案 4 中所示, 稳定蜡通过 **UNICID®** 700 与乙二胺以 1 比 1 的比率反应而制备。具体而言, 在带有加热套、机械搅拌、迪安-斯达克榻分水器、回流冷凝器和温度传感器的 1L 树脂锅中加入 144.59g **UNICID®** 700 树脂和 9.02g 1,2-乙二胺 (Aldrich)。在氩气流下, 将锅中的温度升至 90℃ 并使树脂熔化。当树脂完全熔化时, 温度在搅拌下逐渐升至 180℃, 并使反应进行 3 小时。将水 (2.7ml) 收集至迪安-斯达克榻分水器中。于 180℃ 反应 3 小时后, 将锅趁热排空。获得的产物为浅灰色树脂 (145g, 96%)。

[0142] 根据方案 4 制备稳定蜡。

[0143]



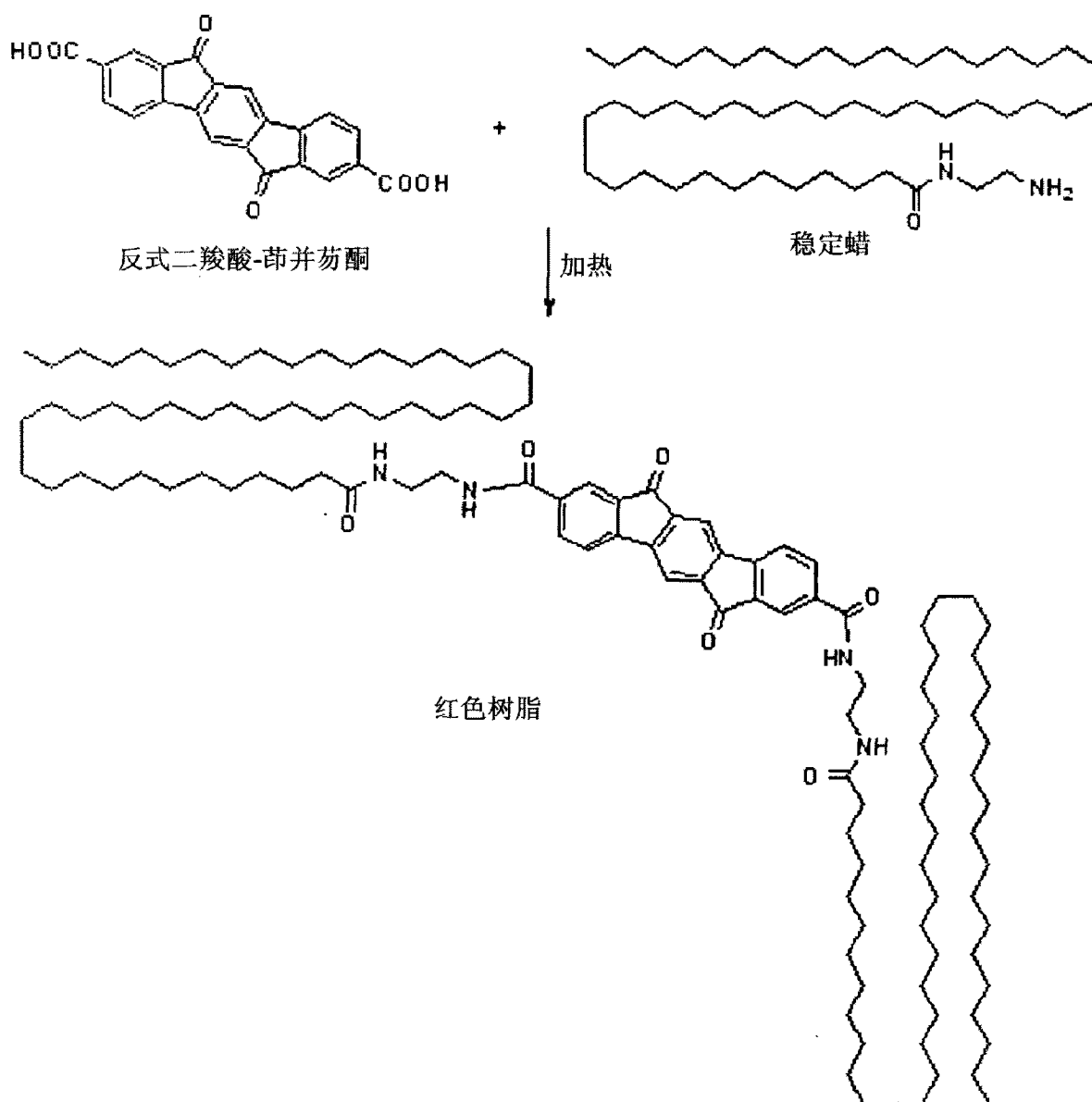
[0144] 方案 4. 稳定蜡的制备

[0145] 改性的酰胺型反式二羧酸-茛苳并茛酮（下称“红色树脂”）的制备

[0146] 如以下方案 5 中所示, 红色树脂通过将荧光颜料与稳定蜡在高沸点的溶剂中化学结合制得。具体而言, 在带有加热套、磁力搅拌、迪安-斯达克榻分水器、回流冷凝器和温度传感器的 150mL 树脂锅中加入 1.0g(0.0027mol) 反式二羧酸-茚并芴酮、6.036g(0.0078mol) 稳定蜡和 20mL 甲苯。在氩气流下, 将锅中的温度升至 110℃ 并使得树脂熔化。使反应进行 18 小时, 之后将甲苯吹出并将温度升至 140℃。使反应进行 3 小时, 之后将锅趁热排空。获得的产物为红色荧光树脂 (6.68g)。

[0147] 根据方案 5 制备红色树脂。

[0148]



[0149] 方案 5. 红色树脂的制备

[0150] 含红色树脂的固体油墨浓缩物的制备

[0151] 此前“份”指重量份数。在 600mL 烧杯中,加入 136 份购自 Crompton Corporation 的 KEMAMIDE S-180(硬脂基硬脂酰胺)。使得该材料在烘箱中于 120℃ 熔化,然后转移至加热至 120℃ 的 Szevari 01 超微磨碎机(购自 Union Process),加入 1800g 购自 Hoover Precision Products 的 440C 1/8 英寸直径不锈钢球。将加热的叶轮连接至该装置并开始混合从而使得该容器顶部的球开始彼此轻轻翻滚。向该搅拌的混合物中加入 16 份的如方案 5 所述的红色树脂。以该速度润湿 30 分钟后,增加速度从而使叶轮的圆周线速度为约 150 厘米每秒。继续磨擦 18 小时。

[0152] 含红色树脂的固体油墨的制备

[0153] 将浓缩物经筛子与不锈钢球分离并且将其中 12 份置于具有预热搅拌子的预热容器中并使其搅拌。向其中缓慢加入已经于 120℃ 熔化并充分混合的 81.54 份购自 Baker Petrolite 的蒸馏的聚乙烯蜡(平均峰分子量为约 350 至约 730 克每摩尔、多分散度为约 1.03 至约 3.0、且向高分子量末端倾斜的不对称分子量分布的聚乙烯蜡,如描述于美国

专利 7, 407, 539 中)、18.65 重量份数的三酰胺蜡(三酰胺,描述于美国专利 6, 860, 930)、16.07 重量份数的购自 Crompton Corp 的 S-180(硬脂基硬脂酰胺)、18.81 重量份数的购自 Arakawa Corporation 的 KE-100 树脂、购自 Arakawa Chemical Industries, Ltd. 的氢化松香酸的甘油三酯、2.58 重量份数的聚氨酯树脂(即三当量的硬脂基异氰酸酯和甘油基醇的加合物,如美国专利 6, 309, 453 的实施例 4 中所述制备,其全部公开内容在此通过引证的方式纳入本文)和 0.34 重量份数的购自 Crompton Corp. 的 Naugard-445(抗氧化剂)。将含红色树脂的油墨搅拌 2 小时,并于 120°C 经购自 Parker-Hannefin Corporation 的 1 微米过滤器过滤。

[0154] 应理解,可根据需要将多种以上公开的和其他的特征和功能,或其替代方案结合,得到许多其他不同的体系或应用。另外,多种目前无法预料的或未预期到的替代、改进、变化或改善方案可随后由本领域技术人员完成,并且也意欲涵盖于权利要求内。

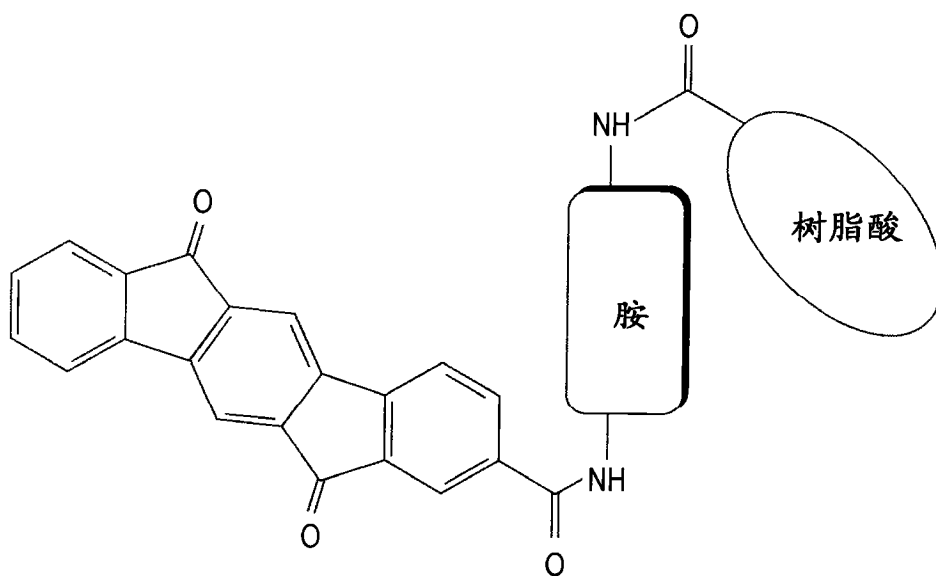


图 1

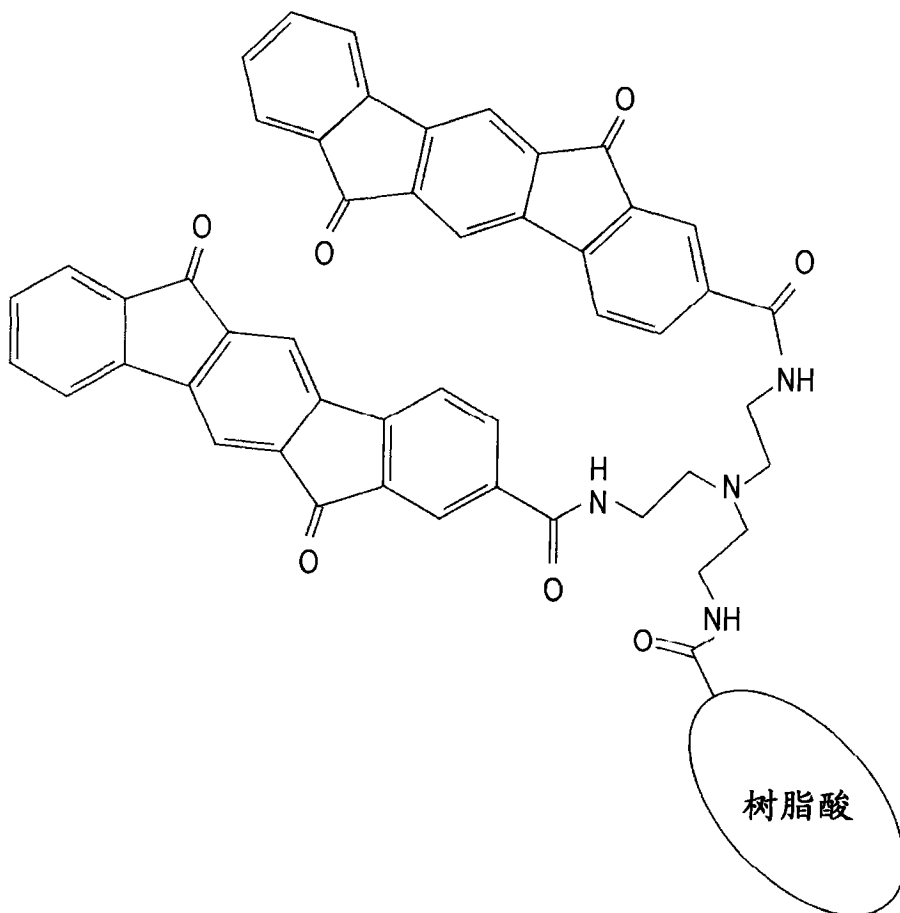


图 2

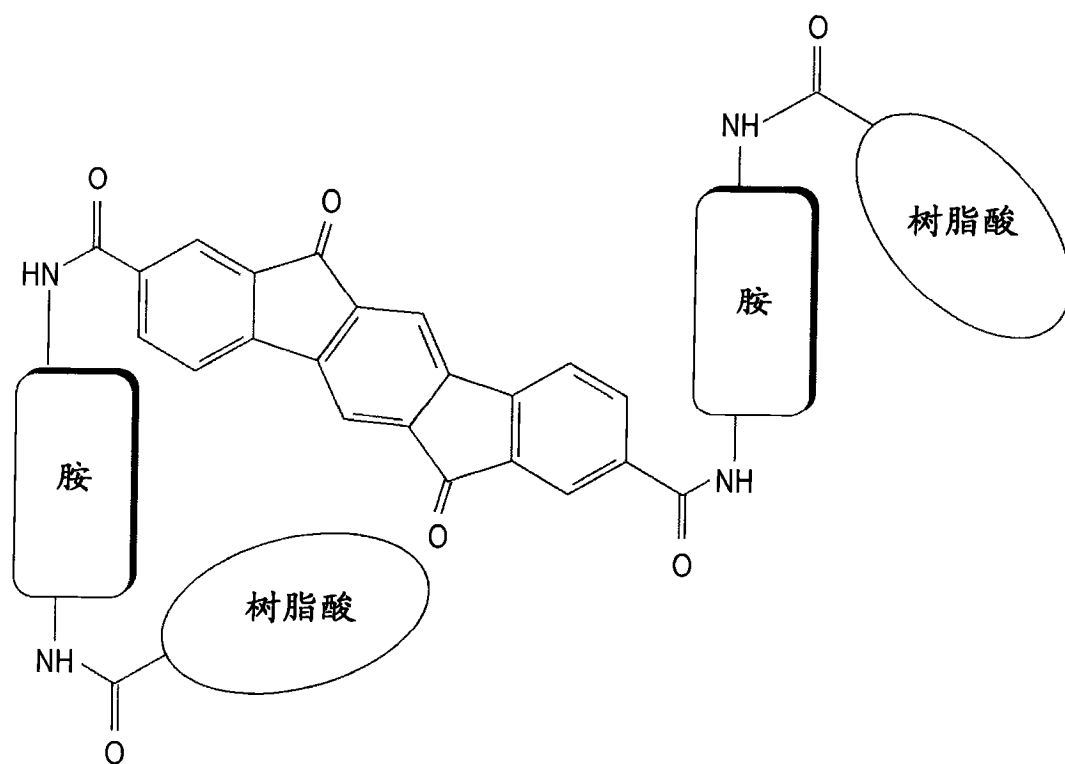


图 3