



(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2013 222 568.7  
 (22) Anmelddatum: 06.11.2013  
 (43) Offenlegungstag: 22.05.2014  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: 26.03.2020

(51) Int Cl.: C09D 11/34 (2014.01)  
 C09D 11/02 (2006.01)  
 B41M 5/00 (2006.01)  
 B41J 2/01 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:  
 13/680818 19.11.2012 US

(73) Patentinhaber:  
 Xerox Corporation, Norwalk, Conn., US

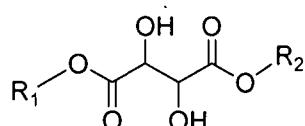
(74) Vertreter:  
 Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG  
 mbB, 80802 München, DE

(72) Erfinder:  
 Goredema, Adela, Mississauga, Ontario, CA;  
 Belelie, Jennifer L., Oakville, Ontario, CA;  
 Morimitsu, Kentaro, Mississauga, Ontario, CA;  
 Iftime, Gabriel, Mississauga, Ontario, CA; Carlini,  
 Rina, Oakville, Ontario, CA; Turek, Caroline  
 M., Mississauga, Ontario, CA; Tracy, Corey L.,  
 Calgary, Ala., CA; Bamsey, Nathan M., Burlington,  
 Ontario, CA

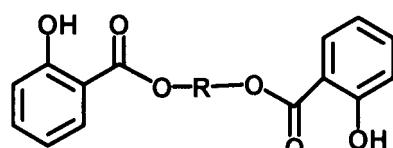
(56) Ermittelter Stand der Technik:  
 siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: BIOERNEUERBARE SCHNELL KRISTALLISIERENDE PHASENWECHSEL-DRUCKFARBEN

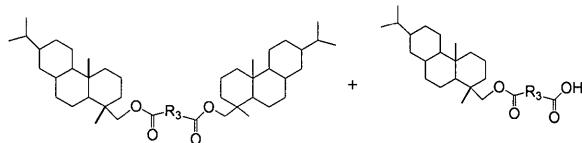
(57) Hauptanspruch: Phasenwechsel-Druckfarbe, umfassend:  
 eine amorphe Komponente, wobei die amorphe Komponente einen Weinsäureester der Formel I oder einen Ester der Formel II aufweist, wie nachstehend gezeigt:



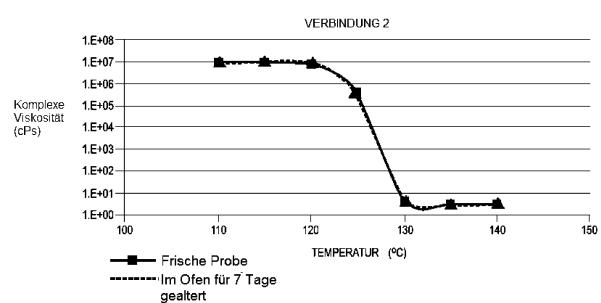
Formel I



wobei R eine Alkylengruppe, eine Arylengruppe, eine Arylalkylengruppe oder eine Alkylarylengruppe ist; und einen optionalen Farbstoff.



wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils unabhängig eine Alkylgruppe sind, wobei die Alkylgruppe geradkettig, verzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein kann, mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, und R<sub>3</sub> eine Al-



(19)



Deutsches  
Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2013 222 568 B4** 2020.03.26

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2009 / 0 142 981	A1
US	2013 / 0 284 061	A1
EP	1 118 644	A2
WO	2004/ 099 116	A2

**Beschreibung****HINTERGRUND**

**[0001]** Die vorliegenden Ausführungsformen beziehen sich auf Phasenwechsel-Druckfarbenzusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie bei Raumtemperatur fest und bei einer erhöhten Temperatur geschmolzen sind, bei der die geschmolzene Druckfarbe auf ein Substrat aufgetragen wird. Diese Phasenwechsel-Druckfarbenzusammensetzungen können beim Tintenstrahldruck verwendet werden. Die vorliegenden Ausführungsformen sind auf eine neue Phasenwechsel-Druckfarbenzusammensetzung gerichtet, die eine amorphe Verbindung oder Komponente, eine kristalline Verbindung oder Komponente und optional einen Farbstoff umfasst, und auf Verfahren zur Herstellung davon. Die spezifischen hier beschriebenen Formulierungen, einschließlich einer Kombination aus einer amorphen Verbindung und kristallinen Verbindung, die eine geringe Kompatibilität aufweisen und von bioerneuerbaren Materialien abgeleitet sind, stellen schnell kristallisierende Druckfarbenzusammensetzungen bereit, die qualitativ hochwertige Bilder oder Drucke auf beschichteten Papiersubstraten bereitstellen.

**[0002]** Tintenstrahldruckverfahren können Druckfarben verwenden, die bei Raumtemperatur fest und bei erhöhten Temperaturen flüssig sind. Bei Piezo-Tintenstrahldruckverfahren, die Hotmelt-Druckfarben verwenden, wird die Phasenwechsel-Druckfarbe durch die Heizeinrichtung in der Druckvorrichtung geschmolzen und als Flüssigkeit ähnlich jener des herkömmlichen Piezo-Tintenstrahldrucks verwendet (mittels Strahl ausgestoßen). Bei Kontakt mit dem Druckaufnahmemedium verfestigt sich die geschmolzene Druckfarbe schnell, wodurch der Farbstoff ermöglicht wird, im Wesentlichen auf der Oberfläche des Aufnahmemediums zu bleiben anstatt durch Kapillarwirkung in das Aufnahmemedium (z. B. Papier) getragen zu werden, wodurch eine höhere Druckdichte als mit flüssigen Druckfarben im Allgemeinen erhältlich ermöglicht wird.

**[0003]** Im Allgemeinen sind Phasenwechsel-Druckfarben (manchmal auch als „Hotmelt-Druckfarben“ oder „feste Druckfarben“ bezeichnet) bei Umgebungstemperatur in der festen Phase, liegen bei der erhöhten Betriebstemperatur einer Tintenstrahldruckvorrichtung jedoch in der flüssigen Phase vor. Bei der Strahlausstoßtemperatur werden Tropfen flüssiger Druckfarbe aus der Druckvorrichtung ausgestoßen und wenn die Druckfarbentropfen die Oberfläche des Aufnahmemediums entweder direkt oder über ein/e erhitzte/s Zwischentransferband oder -trommel berühren, verfestigen sie sich schnell, um ein vorab definiertes Muster aus verfestigten Druckfarbentropfen zu bilden.

**[0004]** Phasenwechsel-Druckfarben für den Farbdruck umfassen für gewöhnlich eine Phasenwechsel-Druckfarbenträgerzusammensetzung, die mit einem Phasenwechsel-Druckfarben kompatiblen Farbstoff kombiniert ist. Bei einer spezifischen Ausführungsform kann eine Reihe von Phasenwechsel-Druckfarben durch Kombinieren von Druckfarbenträgerzusammensetzungen mit kompatiblen subtraktiven primären Farbmitteln gebildet werden.

**[0005]** EP 1118644 A2 offenbart eine Phasenwechseltinte, umfassend 50 bis 80 Gew.-% eines Lösungsmittels mit einem Schmelzpunkt von 64 bis 109°C, und weiter von 20 bis 50 Gew.-% eines Bindemittels mit einer Glasübergangstemperatur von 30 bis 65°C.

**[0006]** US 2009/0142981 A betrifft eine Zusammensetzung, umfassend cis- und trans-Isomere von 1,4-Cyclohexan-Dimethanoldibenzozat, wobei das trans-Isomer von 72 bis 99 Gew.-% der Zusammensetzung ausmacht.

**[0007]** WO 2004/099116 A2 betrifft einen Farbentwickler, welches eine Verbindung gemäß der entsprechenden Formel (1) ist.

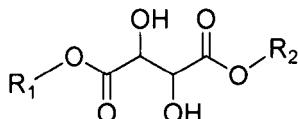
**[0008]** US 2013/0284061 A1 betrifft Phasenwechseltintenzusammensetzungen, die für schnelle Druckumgebungen geeignet sind, umfassend eine amorphe Komponente mit einer kristallinen Komponente, sowie einem optionalen Farbstoff. Die kristalline Verbindung ist ein Diester der Terephthalsäure oder Isophthalsäure.

**[0009]** Auch wenn die obige herkömmliche Phasenwechsel-Druckfarbentechnologie bei der Herstellung von lebhaften Bildern und bei der Bereitstellung einer wirtschaftlichen Strahlnutzung und Substratbreite auf porösen Papieren im Allgemeinen erfolgreich verwendet wird, ist eine solche Technologie bei beschichteten Substraten bislang nicht zufriedenstellend. Obwohl bekannte Zusammensetzungen und Verfahren für ihren jeweiligen Zweck geeignet sind, herrscht jedoch weiterhin ein Bedarf für ein weiteres Mittel zum Bilden von Bildern oder Drucken auf beschichteten Papiersubstraten. An sich besteht ein Bedarf daran, alternative Zusammensetzungen, vorzugsweise von bioerneuerbaren Quellen abgeleitete, für Phasenwechsel-Druckfarbenzusammenset-

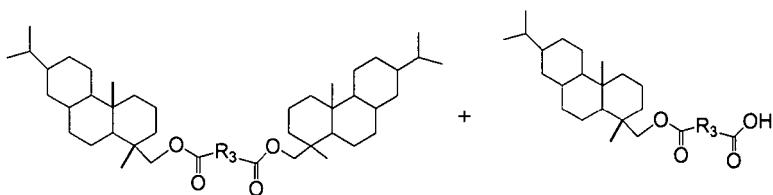
zungen und künftige Drucktechnologien bereitzustellen, um Kunden auf allen Substraten eine ausgezeichnete Bildqualität zu bieten. Es besteht ein weiterer Bedarf daran, solche Phasenwechsel-Druckfarbenzusammensetzungen bereitzustellen, die sich für schnelle Druckumgebungen wie Produktionsdruck eignen.

## ZUSAMMENFASSUNG

**[0010]** Gemäß hier dargestellten Ausführungsformen werden neue Phasenwechsel-Druckfarbenzusammensetzungen bereitgestellt, die ein amorphes und kristallines Material umfassen, die sich für den Hochgeschwindigkeits-Tintenstrahldruck eignen, z. B. das Drucken auf beschichtete Papiersubstrate. Insbesondere stellen die vorliegenden Ausführungsformen eine Phasenwechsel-Druckfarbe bereit, die umfasst: eine amorphe Komponente; wobei die amorphe Komponente einen Weinsäureester der Formel I oder einen Ester von Abitol® E der Formel II aufweist, wie nachstehend gezeigt:

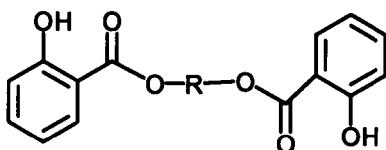


## Formel I



### Formel (II)

wobei  $R_1$  und  $R_2$  jeweils unabhängig eine Alkylgruppe sind, wobei die Alkylgruppe geradkettig, verzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein kann, mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, und  $R_3$  eine Alkylengruppe ist, einschließlich substituierter und unsubstituierter Alkylengruppe; eine kristalline Komponente, die eine Diesterverbindung mit der folgenden Struktur ist:



wobei R eine Alkylengruppe, eine Arylengruppe, eine Arylalkylengruppe oder eine Alkylarylengruppe ist; und einen optionalen Farbstoff.

**[0011]** Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen sowie der folgenden ausführlichen Beschreibung definiert.

## Figurenliste

**Fig. 1** ist ein Graph, der Rheologiedaten einer Verbindung zeigt, die gemäß den vorliegenden Ausführungsformen hergestellt ist;

**Fig. 2** ist ein Graph, der Rheologiedaten einer Druckfarbe zeigt, die gemäß den vorliegenden Ausführungsformen hergestellt ist.

## AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

**[0012]** Die Phasenwechsel-Druckfarbenzusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie bei Raumtemperatur (RT) (z. B. 20 bis 27 °C) fest und bei einer erhöhten Temperatur, mit der die geschmolzene Druckfarbe auf ein Substrat aufgetragen wird, geschmolzen sind. Auch wenn derzeitige Druckfarbenoptionen wie oben besprochen für poröse Papiersubstrate erfolgreich sind, sind diese Optionen bei beschichteten Papiersubstraten nicht immer zufriedenstellend.

**[0013]** Herkömmliche Phasenwechsel-Druckfarbentechnologie ist bei der Produktion von lebhaften Bildern und der Bereitstellung einer wirtschaftlichen Strahlnutzung und Substratbreite auf porösen Papieren erfolgreich. Bei beschichteten Substraten ist diese Technologie jedoch nicht zufriedenstellend. Obwohl bekannte Zusammensetzungen und Verfahren für ihren jeweiligen Zweck geeignet sind, herrscht jedoch weiterhin ein Bedarf für ein weiteres Mittel zum Bilden von Bildern oder Drucken auf beschichteten Papiersubstraten. An sich besteht ein Bedarf daran, alternative Zusammensetzungen für Phasenwechsel-Druckfarbenzusammensetzungen und künftige Drucktechnologien zu finden, um Kunden eine ausgezeichnete Bildqualität auf allen Substraten zu bieten, einschließlich des Auswählens und Identifizierens von unterschiedlichen Klassen von Materialien, die sich für die Verwendung als wünschenswerte Druckfarbenkomponenten eignen. Es besteht ein weiterer Bedarf an der Bereitstellung dieser Druckfarben bei hohen Geschwindigkeiten, wie bei digitalen Pressen in der Produktionsumgebung erforderlich.

**[0014]** Durch beispielsweise Energie- und Umweltrichtlinien, steigende und stark schwankende Ölpreise sowie das öffentliche/politische Bewusstsein der schnellen Erschöpfung von globalen fossilen Ressourcen müssen nachhaltige Monomere erschaffen werden, die von Biomaterialien abgeleitet sind. Die vorliegenden Ausführungsformen verwenden bioerneuerbare Materialien zur Verwendung in den Druckfarbenzusammensetzungen. Der Ausdruck „bioerneuerbar“ wird verwendet, um sich auf ein Material zu beziehen, das aus einem oder mehreren Monomeren besteht, die aus pflanzlichem Material abgeleitet sind. Durch die Verwendung solcher biologisch abgeleiteten, erneuerbaren Rohmaterialien können Hersteller ihre Kohlenstoffbilanz verbessern und auf eine Null-Kohlenstoff- oder sogar eine kohlenstoffneutrale Bilanz zusteuern. Biobasierte Materialien können auch in Bezug auf spezifische Energie- und Emissionseinsparungen äußerst attraktiv sein. Das Verwenden von bioerneuerbaren Rohmaterialien kann die Menge von für Mülldeponien vorgesehenem Abfall senken und die ökonomischen Risiken und die Unsicherheit in Zusammenhang mit der Abhängigkeit von aus instabilen Regionen importiertem Erdöl verringern.

**[0015]** Es wurde zuvor entdeckt, dass das Verwenden einer Mischung aus kristallinen und amorphen kleinemolekularen Verbindungen in Phasenwechsel-Druckfarbenformulierungen robuste Druckfarben und insbesondere Phasenwechsel-Druckfarben bereitstellt, die robuste Bilder auf beschichtetem Papier bilden, wie in der US8,506,040 B2 offenbart ist. Druckproben, die mit solchen Phasenwechsel-Druckfarben hergestellt sind, sind im Vergleich zu derzeit verfügbaren Phasenwechsel-Druckfarben besser.

**[0016]** Die vorliegenden Erfinder haben darüber hinaus herausgefunden, dass eine schnelle Kristallisation einer Zusammensetzung, die aus einer kristallinen und einer amorphen Komponente hergestellt ist, keine inhärente Eigenschaft der Zusammensetzung ist. Die Kristallisationsrate der kristallinen/amorphen Mischung ist nicht nur eine Funktion der kristallinen und amorphen Komponenten unabhängig, sondern, was wichtiger ist, wird durch die Auswahl des Paares kristalliner und amorpher Materialien beeinflusst. Beispielsweise kann eine bestimmte kristalline Komponente eine schnell kristallisierende Zusammensetzung bereitstellen, wenn mit einer amorphen Komponente vermischt, aber die gleiche kristalline Komponente kann zu einer langsam kristallisierenden Zusammensetzung führen, wenn mit einer unterschiedlichen amorphen Komponente vermischt. Die Beziehung zwischen den chemischen Strukturen des Paares kristalliner und amorpher Komponenten steuert die Kristallisationsrate einer bestimmten Mischung. Die Auswahl des bestimmten Paares kristalliner und amorpher Komponenten zur Bereitstellung von schnell kristallisierenden Druckfarben gestaltet sich jedoch schwierig.

**[0017]** Die vorliegenden Ausführungsformen stellen eine Formulierung für Druckfarbenzusammensetzungen bereit, die auf kristallinen und amorphen Komponenten basieren, die nicht nur robuste Druckfarben und insbesondere Phasenwechsel-Druckfarben bereitstellen, die auf beschichtetem Papier robuste Bilder bilden, sondern darüber hinaus schnell kristallisierend und von bioerneubaren Materialien abgeleitet sind.

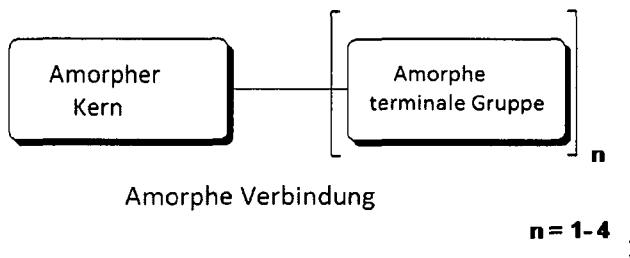
**[0018]** Die vorliegenden Ausführungsformen stellen einen neuen Typ einer Druckstrahl-Phasenwechsel-Druckfarbenzusammensetzung bereit, die eine Mischung aus (1) kristallinen bzw. (2) amorphen Verbindungen im Allgemeinen in einem Gewichtsverhältnis von 60:40 bis 95:5 umfasst. Bei spezifischeren Ausführungsfor-

men beläuft sich das Gewichtsverhältnis der kristallinen zur amorphen Verbindung auf 65:35 bis 95:5 oder beträgt 70:30 bis 90:10.

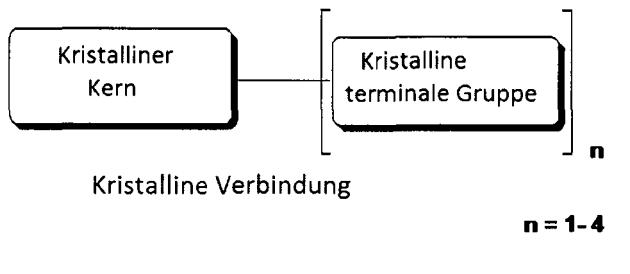
**[0019]** Jede Verbindung oder Komponente verleiht den Phasenwechsel-Druckfarben spezifische Eigenschaften und die entstehenden Druckfarben, die eine Mischung aus diesen amorphen und kristallinen Verbindungen enthalten, zeigen eine ausgezeichnete Robustheit auf unbeschichteten und beschichteten Substraten. Die kristalline Verbindung in der Druckfarbenformulierung treibt den Phasenwechsel durch eine schnelle Kristallisation bei Kühlung an. Die kristalline Verbindung bildet darüber hinaus die Struktur des finalen Druckfarbenfilms und bildet eine harte Druckfarbe, indem sie die Klebrigkeit der amorphen Verbindung verringert. Die amorphen Verbindungen stellten eine Klebrigkeit bereit und verleihen der gedruckten Druckfarbe Robustheit.

**[0020]** Die US 8,888,905 B2 offenbart ein Verfahren zum Erzielen von schnell verfestigenden Druckfarben durch Verwenden einer Zusammensetzung, wobei die kristallinen und amorphen Komponenten begrenzte Kompatibilität aufweisen. Unter begrenzter Kompatibilität versteht sich, dass die beiden Komponenten eine Neigung haben, sich bei Abkühlung aus einem geschmolzenen Zustand schnell phasenzutrennen. Eine begrenzte Kompatibilität wird durch Auswählen der kristallinen und amorphen Komponenten erzielt, so dass ein Satz Designregeln in Hinblick auf die Beziehung zwischen den funktionellen Gruppen eingehalten wird, die in den chemischen Strukturen eines ausgewählten Paares kristalliner bzw. amorpher Komponenten vorhanden sind, um die Fähigkeit der schnellen Kristallisation bereitzustellen. Die Designregeln sind nachstehend kurz zusammengefasst:

- (1) Die Phasenwechsel-Druckfarbenzusammensetzung umfasst eine amorphe Verbindung und eine kristalline Verbindung;
- (2) Die amorphe Verbindung umfasst eine amorphe Kerneinheit, die zumindest eine funktionelle Gruppe aufweist und an zumindest eine amorphe terminale Gruppe angehaftet ist, wobei die amorphe terminale Gruppe eine Alkylgruppe umfasst, wobei das Alkyl geradkettig, verzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert ist, mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen; ein Diagramm, das die Struktur einer amorphen Verbindung zeigt, ist nachstehend dargestellt:



- (3) Die kristalline Verbindung umfasst eine kristalline Kerneinheit, die zumindest eine funktionelle Gruppe aufweist und an zumindest eine kristalline terminale Gruppe angehaftet ist, wobei die kristalline terminale Gruppe eine aromatische Gruppe umfasst; ein Diagramm, das die Struktur einer kristallinen Verbindung zeigt, ist nachstehend dargestellt:



und

- (4) Keine funktionelle Gruppe in der amorphen Kerneinheit ist gleich wie eine beliebige der funktionellen Gruppe der kristallinen Kerneinheit.

**[0021]** Insbesondere verwenden die vorliegenden Ausführungsformen bioabbaubare, schnell kristallisierende Diester mit hydrophobem Charakter und amorphe Komponenten, die von bioerneuerbaren Materialien abge-

leitet sind. Bei Ausführungsformen stellen die vorliegenden Ausführungsformen Druckfarben bereit, die zumindest 25 % bioerneuerbaren Inhalt oder 25 bis 40 % bioerneuerbaren Inhalt umfassen. Das heißt, dass zumindest 25 % der Druckfarbenkomponenten von erneuerbaren Ressourcen wie Pflanzen abgeleitet sind. Die kristallinen Materialien sind sowohl kostengünstig als auch bioabbaubar. Die aus diesen Materialien hergestellten Phasenwechsel-Druckfarben zeigen eine ausgezeichnete Robustheit im Vergleich zu im Handel erhältlichen Phasenwechsel-Druckfarben am gleichen Substrat.

**[0022]** Um die Eignung einer Testdruckfarbe für den Schnelldruck zu bewerten, wurde ein quantitatives Verfahren zum Messen der Kristallisationsraten von Phasenwechsel-Druckfarben entwickelt, die kristalline Komponenten enthalten. Die zeitaufgelöste optische Mikroskopie (TROM) stellt einen Vergleich zwischen diversen Testproben bereit und ist folglich ein nützliches Werkzeug zum Überwachen des Fortschritts, der in Bezug auf das Design von schnell kristallisierenden Druckfarben gemacht wird. TROM ist in der US 9,223,124 B2 beschrieben.

**[0023]** TROM überwacht das Auftreten und das Wachstum von Kristallen mithilfe von polarisierter optischer Mikroskopie (POM). Die Probe wird zwischen gekreuzten Polarisatoren des Mikroskops platziert. Kristalline Materialien sind sichtbar, da sie doppelbrechend sind. Amorphe Materialien oder Flüssigkeiten wie Druckfarben in ihrem geschmolzenen Zustand, die kein Licht übertragen, erscheinen unter der POM schwarz. Somit stellt die POM bei der Betrachtung von kristallinen Komponenten einen Bildkontrast bereit und ermöglicht das Verfolgen der Kristallisationskinetik von kristallinen-amorphen Druckfarben, wenn diese aus dem geschmolzenen Zustand auf eine Solltemperatur gekühlt werden. Um Daten zu erhalten, die einen Vergleich zwischen unterschiedlichen und diversen Proben ermöglichen, wurden standardisierte TROM-Experimentbedingungen eingestellt, mit dem Ziel, so viele für den tatsächlichen Druckprozess relevante Parameter wie möglich mit einzuschließen. Die Druckfarbe oder Druckfarbenbasis ist sandwichartig zwischen kreisförmigen 18 mm dicken Glasobjekträgern angeordnet. Die Dicke der Druckfarbenschicht wird auf 20 bis 25 µm gehalten (durch Fiberglasabstandhalter gesteuert), was tatsächlichen gedruckten Druckfarbenschichten nahe kommt. Für eine Messung der Kristallisationsrate wird die Probe mithilfe einer Offline-Heizplatte auf die erwartete Strahlausgabeterminatur (Viskosität von 10 bis 12 cPs) erhitzt und danach in eine Kühlstufe übertragen, die mit einem optischen Mikroskop verbunden ist. Die Kühlstufe wird auf eine voreingestellte Temperatur temperiert, die durch die kontrollierte Zufuhr von Hitze und flüssigem Stickstoff gehalten wird. Diese Versuchsanordnung modelliert die erwartete Trommel-/Papiertemperatur, auf die bzw. das ein Druckfarbentropfen bei einem echten Druckprozess ausgestrahlt werden würde (40 °C für die in dieser Offenbarung berichteten Experimente). Kristallbildung und -wachstum werden mit einer Kamera aufgezeichnet.

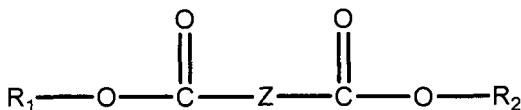
**[0024]** Es sei verstanden, dass die mithilfe des TROM-Verfahrens erhaltenen Kristallisationszeiten für ausgewählte Druckfarben nicht mit den Kristallisationszeiten eines Druckfarbentropfens bei einer tatsächlichen Druckvorrichtung identisch sind. Bei einer tatsächlichen Druckvorrichtung wie einem Drucker verfestigt sich die Druckfarbe viel schneller. Es wird ermittelt, dass eine gute Korrelation zwischen der Gesamtkristallisationszeit, wie mithilfe des TROM-Verfahrens gemessen, und der Verfestigungszeit einer Druckfarbe in einem Drucker besteht. Bei den oben beschriebenen standardisierten Bedingungen wird darüber hinaus ermittelt, dass Druckfarben, die sich innerhalb von 20 Sekunden, innerhalb von 15 Sekunden oder innerhalb von 10 Sekunden verfestigen (d. h. Gesamtkristallisationszeit von < 20 s, < 15 s oder < 10 s), wie mithilfe des TROM-Verfahrens gemessen, für den Schnelldruck geeignet sind, insbesondere bei Geschwindigkeiten von 304,80 Metern (100 Fuß)/Minute oder schneller. Aus diesem Grund wird eine Kristallisationsrate von weniger als 15 Sekunden für den Zweck der vorliegenden Offenbarung als schnell kristallisierend angesehen. Ein sehr schnelles Drucken in der Größenordnung von 152,40 Metern (500 Fuß)/Minute oder mehr erfordert Druckfarben mit einer Kristallisationsrate gemäß TROM im Bereich von weniger als 7 Sekunden unter den standardisierten TROM-Bedingungen.

**[0025]** In der Praxis haben wir herausgefunden, dass Druckfarben mit einer  $Zeit_{total}$  (kristallin und amorph) von kleiner gleich 15 Sekunden im TROM-Test für einen Schnelldruck bei Geschwindigkeiten von 304,80 Metern (100 Fuß) pro Minute oder mehr geeignet sind. Anders ausgedrückt verfestigen sich Druckfarben, die diese Anforderung erfüllen, mit einer schnelleren Rate als die Druckrate oder -geschwindigkeit.

**[0026]** Bei gewissen Ausführungsformen beträgt die Gesamtkristallisationszeit der Phasenwechsel-Druckfarbe nicht mehr als das 5-fache der Gesamtkristallisationszeit der kristallinen Verbindung allein. Bei weiteren Ausführungsformen beträgt die Gesamtkristallisationszeit der Phasenwechsel-Druckfarbe nicht mehr als das 4-fache der Gesamtkristallisationszeit der kristallinen Verbindung allein. Bei noch weiteren Ausführungsformen beträgt die Gesamtkristallisationszeit der Phasenwechsel-Druckfarbe nicht mehr als das 3-fache der Gesamtkristallisationszeit der kristallinen Verbindung allein.

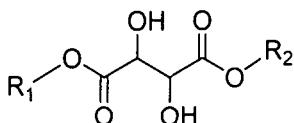
**[0027]** Bei Ausführungsformen erfüllen die Phasenwechsel-Druckfarben gewisse spezifische physikalische Eigenschaften. Beispielsweise haben die Phasenwechsel-Druckfarben der vorliegenden Ausführungsformen einen Schmelzpunkt  $T_{melt}$  von < 150 °C oder von 60 °C bis 140 °C oder von 70 °C bis 130 °C. Bei weiteren Ausführungsformen hat die Druckfarbe eine  $T_{crys}$  von > 60 °C oder von 65 °C bis 110 °C oder von 70 °C bis 100 °C. Bei weiteren Ausführungsformen hat die Druckfarbe der vorliegenden Ausführungsformen eine Viskosität von 1 bis 22 cPs in einem Strahlausstoßbereich von 100 bis 140 °C. Insbesondere hat die Druckfarbe der vorliegenden Ausführungsformen eine Viskosität bei 140 °C von < 12 cPs oder von 12 cPs bis 3 cPs oder von 10 cPs bis 5 cPs. Die Druckfarbe kann bei Raumtemperatur eine Viskosität von mehr als 10<sup>6</sup> cPs aufweisen.

**[0028]** Bei Ausführungsformen agiert die amorphe Verbindung als Bindemittel für die kristalline Komponente und jedwede Farbstoffe oder andere geringfügige Zusatzstoffe. Bei den vorliegenden Ausführungsformen ist die amorphe Verbindung eine Esterverbindung mit der allgemeinen Formel:



wobei  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Arylalkylgruppe oder ein bicyclisches System sind und  $\text{Z}$  eine Alkylengruppe, eine Arylengruppe, eine Arylalkylengruppe oder eine Alkylarylengruppe ist. Bei spezifischen Ausführungsformen hat die amorphe Verbindung die nachstehend erörterte Struktur.

**[0029]** Einige geeignete amorphe Materialien sind in der US 8,500,896 B2 beschrieben. Die amorphen Materialien umfassen einen Weinsäureester mit der folgenden Formel:



wobei  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  jeweils unabhängig voneinander, d. h. sie können gleich oder unterschiedlich sein, aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus einer Alkylgruppe, wobei der Alkylabschnitt geradkettig, verzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein kann, mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, oder einer substituierten oder unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe und Mischungen davon. Bei gewissen Ausführungsformen sind  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  jeweils unabhängig eine Cyclohexylgruppe, die optional mit einer oder mehreren Alkylgruppen substituiert ist, die aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl und t-Butyl ausgewählt sind.

**[0030]** Das Weinsäurerückgrat ist aus L-(+)-Weinsäure, D-(-)-Weinsäure, DL-Weinsäure oder meso-Weinsäure und Mischungen davon ausgewählt. Je nach den R-Gruppen und den Stereochemien der Weinsäure könnten die Ester Kristalle oder stabile amorphe Verbindungen bilden. Bei spezifischen Ausführungsformen ist die amorphe Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Di-L-menthyl-L-tartrat, Di-DL-menthyl-L-tartrat (DMT), Di-L-menthyl-DL-tartrat, Di-DL-menthyl-DL-tartrat und beliebigen Stereoisomeren und Mischungen davon, ausgewählt.

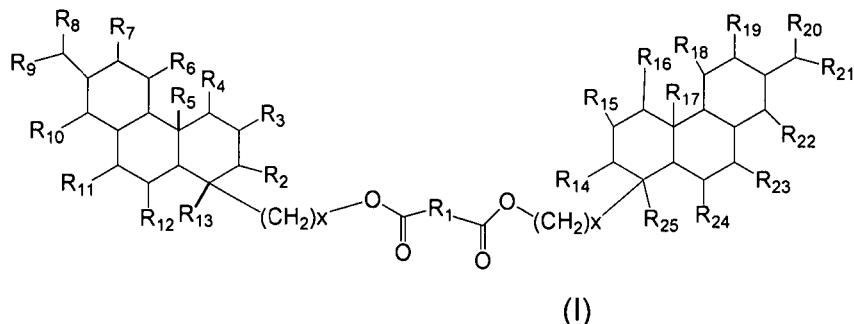
**[0031]** Diese Materialien zeigen zwar eine relativ geringe Viskosität (< 10<sup>2</sup> Centipoise (cPs) oder 1 bis 100 cPs oder 5 bis 95 cPs) nahe der Strahlausstoßtemperatur (≤ 140 °C oder 100 bis 140 °C oder 105 bis 140 °C), aber eine sehr hohe Viskosität (> 10<sup>5</sup> cPs) bei Raumtemperatur.

**[0032]** Um die amorphe Komponente zu synthetisieren, wurde Weinsäure mit diversen Alkoholen reagiert, um Diester herzustellen, wie in dem in der US 8,500,896 B2 dargestellten Syntheseschema gezeigt. Geeignete Alkohole zur Verwendung bei den vorliegenden Ausführungsformen können aus der Gruppe ausgewählt sein, bestehend aus Alkylalkohol, wobei der Alkylabschnitt des Alkohols geradkettig, verzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein kann, mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, oder einer substituierten oder unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe und Mischungen davon. Eine Vielzahl von Alkoholen kann bei der Veresterung verwendet werden, wie Menthol, Isomenthol, Neomenthol, Isoneomenthol und beliebige Stereoisomere und Mischungen davon. Mischungen aus aliphatischen Alkoholen können bei der Veresterung verwendet werden. Beispielsweise kann eine Mischung aus zwei aliphatischen

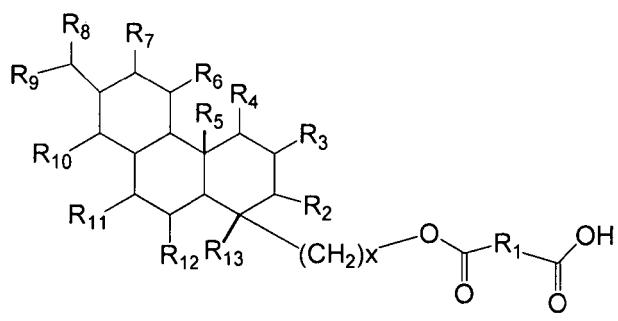
Alkoholen bei der Veresterung verwendet werden. Geeignete Beispiele für aliphatische Alkohole, die bei diesen gemischten Reaktionen verwendet werden können, sind Cyclohexanol und substituierte Cyclohexanole (z. B. 2-, 3- oder 4-t-Butylcyclohexanol). Die Molverhältnisse der aliphatischen Alkohole können 25:75 bis 75:25, 40:60 bis 60:40 oder 50:50 betragen.

**[0033]** Einige geeigneteren amorphe Materialien sind in der US 8,952,191 B2 offenbart.

[0034] Bei einer weiteren Ausführungsform kann das amorphe Material einen Diester mit der folgenden allgemeinen Formel:



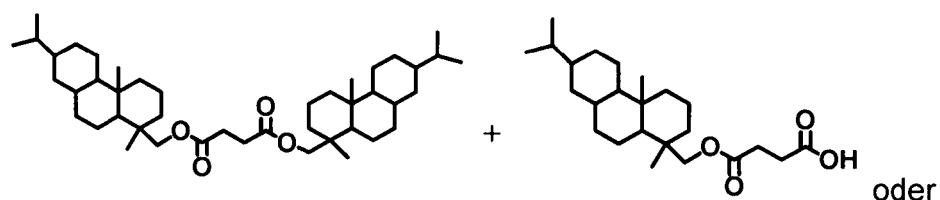
oder

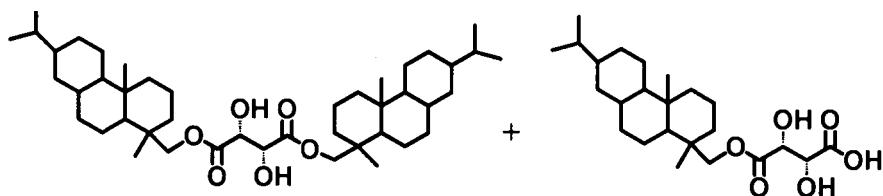


oder eine Mischung oder eine oder mehrere Verbindungen mit den allgemeinen Formeln I und/oder II aufwei-

sen; wobei  $R_1$  eine Alkylengruppe, eine Arylengruppe, eine Arylalkylengruppe, eine Alkylarylengruppe, einschließlich substituierter und unsubstituierter Alkylengruppen, ist und wobei Heteroatome entweder in der Alkylengruppe vorhanden sein können oder auch nicht, z. B. eine Alkylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen; wobei die  $R_2$ - $R_{25}$ -Gruppen unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppen, Arylalkylgruppen, Alkylarylgruppen und heterocyclischen Gruppen; wobei eine oder mehrere der  $R_2$ - $R_{25}$ -Gruppen in einer Ringstruktur enthalten sind; und wobei  $(CH_2)_x$  eine oder mehrere Methylengruppen bezeichnet, wobei  $x$  eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist oder eine Mischung von einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formeln I und/oder II.

**[0035]** Mehr im Detail sind die amorphe Verbindung Ester von Bernsteinsäure- oder Weinsäure Abitol®-E - Alkohol mit den folgenden Strukturen:





**[0036]** Um die amorphe Komponente zu synthetisieren, wurde Bernsteinsäure oder Weinsäure mit ABITOL® E -Alkohol (erhältlich von Hercules, Inc. (Wilmington, Delaware)) reagiert, wie in dem in der US 8,952,191 B2 dargestellten Reaktionsschema gezeigt, wobei ABITOL® E als repräsentative Struktur gezeigt ist und Hydroabietylalkohol (CAS[13393-93-6]), Methylester von hydriertem Kolophonum (CAS[8050-15-5]) und decarboxyliertem Kolophonum (CAS[8050-18-8]) umfasst.

**[0037]** Bei spezifischen Ausführungsformen ist das amorphe Bindemittel ein Diester von Menthol- und Weinsäure (DMT) (Verbindung 1 ist in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt). Weinsäure ist ein bioerneuerbares Material, das ein Nebenprodukt der Weinindustrie ist. Menthol kann auch bioerneuerbar sein, je nach seiner Quelle. Bei anderen Ausführungsformen ist das amorphe Bindemittel ein Ester einer Mischung von Cyclohexanol und t-Butylcyclohexanol (50:50-Verhältnis) und Weinsäure (Verbindung 2 in der nachstehenden Tabelle 1). Verbindungen 1 und 2 sind in der US 8,500,896 B2 offenbart. Bei einer weiteren spezifischen Ausführungsform ist das amorphe Bindemittel ein Ester von Abitol® E und Bernsteinsäure-Diester (Verbindung 3, in der nachstehenden Tabelle gezeigt). Abitol® E ist ein Harz, das von Kiefernharz und biobasierter Bernsteinsäure abgeleitet ist, erhältlich aus Mais oder Sorghum. Der bioerneuerbare Inhalt basiert auf dem Gewichtsprozentsatz von biobasierten Materialien. Verbindung 3 ist in der US 8,952,191 B2 offenbart.

Tabelle 1

Verbindung	Struktur	Bioerneuerbarer Gehalt (%)
1	 Dimethyl Tartrate (DMT)	27-100*
2	 und Mischungen TBCT (t-Butylcyclohexyl-Cyclohexyltartrat)	31%
3	 Abitol®-E-Bernsteinsäure-Diester	100

\*Der bioerneuerbare Gehalt hängt von der Mentholquelle ab

**[0038]** Die amorphen Verbindungen zeigen zwar eine relativ geringe Viskosität (< 10<sup>2</sup> Centipoise (cPs) oder von 1 bis 100 cPs oder von 5 bis 95 cPs) nahe der Strahlausstoßtemperatur (≤ 140 °C), aber eine sehr hohe Viskosität (> 10<sup>5</sup> cPs) bei Raumtemperatur.

**[0039]** Bei Ausführungsformen werden die amorphen Verbindungen mit einer kristallinen Verbindungen formuliert, um eine Phasenwechsel-Druckfarbenzusammensetzung zu bilden. Alle der kristallinen Komponente und Bindemittel sind Ester. Diese Materialklasse ist dahingehend hinlänglich bekannt, dass sie auf einfache Weise bioabbaubar ist. Die Druckfarbenzusammensetzungen zeigen gute rheologische Profile. Druckproben, die mit der Phasenwechsel-Druckfarbenzusammensetzung auf beschichtetem Papier mittels K-Proof erstellt werden, zeigen eine ausgezeichnete Robustheit.

**[0040]** Bei Ausführungsformen ist das amorphe Material in einer Menge von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% oder von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% oder von 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht der Druckfarbenzusammensetzung vorhanden.

**[0041]** Bei Ausführungsformen ist die kristalline Verbindung eine Diesterverbindung, die aus dem nachstehenden Schema 1 hergestellt ist:



wobei R eine Alkylengruppe, eine Arylengruppe, eine Arylalkylengruppe oder eine Alkylarylengruppe ist. Bei einer Ausführungsform hat R zumindest 2 Kohlenstoffatome und bei einer Ausführungsform nicht mehr als 60 Kohlenstoffatome, bei einer weiteren Ausführungsform nicht mehr als 50 Kohlenstoffatome und bei einer noch weiteren Ausführungsform nicht mehr als 30 Kohlenstoffatome, auch wenn die Anzahl von Kohlenstoffatomen außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Die obige Reaktion kann durch Kombinieren von Salicylsäure und einem Alkohol in der Schmelze in der Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Katalysatoren umfassen Zinnkatalysator, z. B. Ditbuylzinndilaurat (Fascat® 4202), Dibutylzinnoxid (Fascat® 4100); einen Zinkkatalysator wie BiCat Z; oder einen Bismuthkatalysator wie BiCat 8124; BiCat 8108; einen Titankatalysator wie Titandioxid. Nur Spurenmengen an Katalysator sind für den Prozess erforderlich.

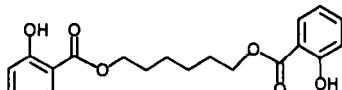
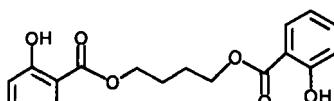
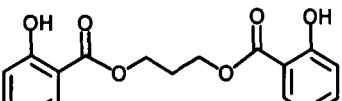
**[0042]** Die Reaktion kann bei einer erhöhten Temperatur von 150 °C bis 250 °C oder von 160 °C bis 210 °C durchgeführt werden.

**[0043]** Der Katalysator ist in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-% oder 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtprodukt vorhanden.

**[0044]** Salicylsäure ist ein natürliches Material, das auf einem Weidenbaum gefunden wird. Es wird aus der Rinde des Extrakts extrahiert, um eine Verbindung mit der Bezeichnung Salicin zu produzieren. Die Umwandlung dieser Substanz in einen Zucker und bei Oxidation wird zu Salicylsäure. Unterschiedliche Diole können mit Salicylsäure reagiert werden, um Diester zu erhalten. Beispiele für geeignete bioerneuerbare Diole umfassen 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, 2,3-Butandiol und 1,6-Hexandiol, die aus Zuckern erhalten werden können. Die Diesterverbindungen von Tabelle 2 sind stark kristallin mit scharfen Schmelzpunkten (T<sub>melt</sub>). Verbindung 2 zeigte innerhalb des wünschenswerten Temperaturbereichs (d. h. 60 °C < T < 130 °C) (Tabelle 2) sehr scharfe Übergänge, was vielversprechende Eigenschaften für das phasenwechselnde Material der Druckfarbe indiziert.

**[0045]** Wenn ein geradkettiger Alkohol mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffen verwendet wird, ist die Kristallisation sehr langsam.

Tabelle 2

Nr.	Diesterverbindung	Bioerneuerbarer Gehalt (%)	T <sub>melt</sub> (°C) (DDK)	T <sub>cryst</sub> (°C) (DDK)	Viskosität bei 140 °C (cPs)
1		*32 %	78	46	Nicht ermittelt
2			128	100	2,75 cPs
3		23%	75	17	Nicht ermittelt

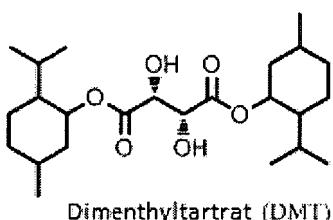
\* Wenn eine Quelle bioerneuerbarer Salicylsäure verfügbar wird, besteht das Potenzial einer 100%igen Bioerneuerbarkeit.

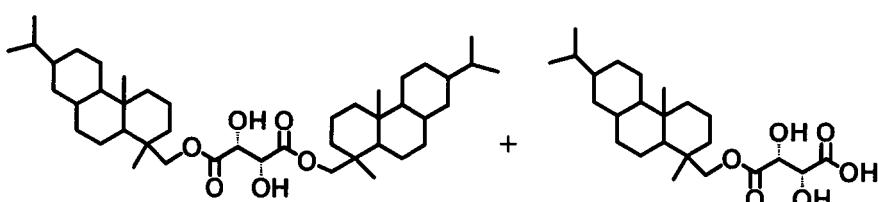
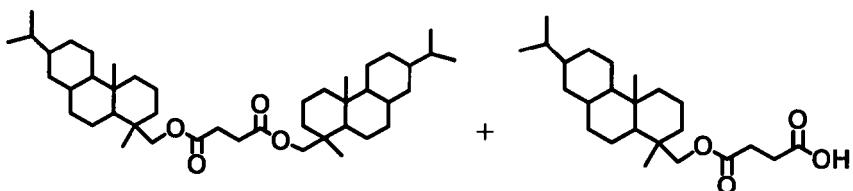
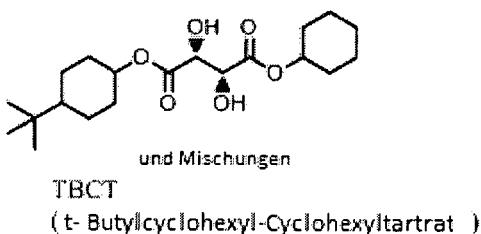
**[0046]** Der bioerneuerbare Inhalt basiert auf dem Gewichtsprozentsatz von biobasierten Materialien. All die zur Herstellung der kristallinen Komponente der vorliegenden Ausführungsformen verwendeten Ausgangsmaterialien sind kostengünstig. Darüber hinaus können diese Materialien mit einfachen, kostengünstigen und umweltfreundlichen Synthesewegen unter Verwendung von lösungsmittelfreien Kondensationsverfahren mit Wasser als einziges Nebenprodukt hergestellt werden.

**[0047]** Eine weitere wichtige Anforderung für die Phasenwechsel-Druckfarbe der vorliegenden Ausführungsformen besteht darin, dass die Druckfarbenzusammensetzungen bei hohen Strahlausstoßtemperaturen für einen verlängerten Zeitraum stabil sind. Verbindung 2 in Tabelle 2 wurde im Ofen bei 140 °C für sieben Tage gealtert, um ihre Stabilität zu testen. **Fig. 1** zeigt die Rheologie der gealterten und frischen Proben, die sehr ähnlich ist, was indiziert, dass die kristalline Probe bei hohen Strahlausstoßtemperaturen stabil ist.

**[0048]** Die kristallinen Materialien zeigen zwar eine scharfe Kristallisation und eine relativ geringe Viskosität ( $\leq 10^1$  Centipoise (cPs) oder von 0,5 bis 20 cPs oder von 1 bis 15 cPs) bei einer Temperatur von 140 °C, aber eine sehr hohe Viskosität ( $> 10^6$  cPs bei Raumtemperatur). Diese Materialien haben eine Schmelztemperatur (T<sub>melt</sub>) von weniger als 150 °C oder von 65 °C bis 150 °C oder von 66 bis 145 °C und eine Kristallisationstemperatur (T<sub>crys</sub>) von mehr als 60 °C oder von 60 bis 140 °C oder von 65 bis 120 °C. Die  $\Delta T$  zwischen T<sub>melt</sub> und T<sub>crys</sub> beträgt weniger als 55 °C.

**[0049]** Bei Ausführungsformen ist die amorphe Verbindung eine Diesterverbindung, die aus der Gruppe, bestehend aus den nachstehend gezeigten Strukturen und Mischungen davon, ausgewählt ist.





**[0050]** Bei Ausführungsformen ist das kristalline Material in einer Menge von 60 Gew.-% bis 95 Gew.-% oder von 65 Gew.-% bis 95 Gew.-% oder von 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht der Druckfarbenzusammensetzung vorhanden.

**[0051]** Die Druckfarbe der Ausführungsformen kann außerdem herkömmliche Zusatzstoffe enthalten, um sich die bekannte Funktionalität zu Nutzen zu machen, die mit solchen herkömmlichen Zusatzstoffen assoziiert ist. Solche Zusatzstoffe können beispielsweise zumindest ein Antioxidationsmittel, Entschäumer, Gleit- und Verlaufsmittel, Klärungsmittel, Viskositätsmodifikator, Haftmittel, Weichmacher und dergleichen umfassen.

**[0052]** Die Druckfarbe kann optional Antioxidationsmittel enthalten, um die Bilder vor Oxidation zu schützen und kann auch die Druckfarbenkomponenten, die in Form einer erhitzen Schmelze im Druckfarbenreservoir vorhanden sind, vor Oxidation schützen.

**[0053]** Bei Ausführungsformen umfassen die hier beschriebenen Phasenwechsel-Druckfarbenzusammensetzungen auch einen Farbstoff. Die Druckfarbe der vorliegenden Ausführungsformen kann somit eine mit oder ohne Farbstoffe sein. Die Phasenwechsel-Druckfarbe kann optional Farbstoffe wie Färbemittel oder Pigmente enthalten. Die Farbstoffe können aus dem CMYK-(Cyan, Magenta, Gelb, Schwarz-)Satz oder aus Sonderfarben sein, die aus kundenspezifischen farbigen Färbemitteln oder Pigmenten oder Mischungen von Pigmenten erhalten werden. Farbstoffe auf Färbemittelbasis sind mit der Druckfarbenbasiszusammensetzung vermischbar, die die kristallinen und amorphen Komponenten und beliebige andere Zusatzstoffe enthält.

**[0054]** Pigmente sind ebenfalls geeignete Farbstoffe für die Phasenwechsel-Druckfarben. Pigmentdispersionen in der Druckfarbenbasis können durch Synergisten und Dispergiermittel stabilisiert werden. Im Allgemeinen können geeignete Pigmente organische Materialien oder anorganisch sein. Auf magnetischem Material basierende Pigmente eignen sich beispielsweise auch für die Herstellung von robusten Magnetic-Ink-Character-Recognition-(MICR-)Druckfarben. Magnetische Pigmente umfassen magnetische Nanopartikel wie z. B. ferromagnetische Nanopartikel.

**[0055]** Bei Ausführungsformen werden Solvensfärbemittel verwendet. Ein Beispiel für ein Solvensfärbemittel, das sich zur Verwendung hierin eignet, kann alkoholösliche Färbemittel enthalten, aufgrund deren Kompatibilität mit den hier offenbarten Druckfarbenträgern.

**[0056]** Der Farbstoff kann in der Phasenwechsel-Druckfarbe in einer gewünschten oder wirksamen Menge enthalten sein, um die gewünschte Farbe oder den gewünschten Farbton zu erhalten, z. B. zumindest 0,1

Gew.-% der Druckfarbe bis 50 Gew.-% der Druckfarbe, zumindest 0,2 Gew.-% der Druckfarbe bis 20 Gew.-% der Druckfarbe und zumindest 0,5 Gew.-% der Druckfarbe bis 10 Gew.-% der Druckfarbe.

**[0057]** Die Druckfarbenzusammensetzungen können mithilfe eines gewünschten oder geeigneten Verfahrens hergestellt werden.

**[0058]** Es kann jedes beliebige Substrat oder jeder beliebige Aufnahmebogen verwendet werden.

## BEISPIELE

### Beispiel 1

Synthese von Hexan-1,6-diylbis(2-hydroxybenzoat) (Verbindung 1 von Tabelle 2)

**[0059]** Zu einem 100-ml-Rundkolben mit einem Hals, der mit einer Dean-Stark-Falle, einem Kondensator und einem Argoneinlass versehen war, wurden Salicylsäure (10 g, 72,4 mmol, erhältlich von Sigma Aldrich), 1,4-Hexandiol (5,13 g, 43,44 mmol, erhältlich von Sigma Aldrich), p-Toluolsulfonsäure (0,87 g, 5,1 mmol, erhältlich von Sigma Aldrich) und Xylole (50 ml, erhältlich von Sigma Aldrich) hinzugefügt. Die Mischung wurde mit einem Aluminiumheizblock (Sollwert 160 °C) erhitzt, während die Xylole zu refluxieren begonnen. Die Mischung wurde für 12 h refluxiert, wobei währenddessen 1,5 ml Wasser gesammelt wurden. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und rotationsverdampft, um Xylole zu entfernen. Der entstehende Rückstand wurde mit Dichlormethan (100 ml) verdünnt, mit  $\text{NaHCO}_3$  (2 x 100 ml), gefolgt von Wasser (1 x 100 ml), gewaschen. Die Lösung wurde mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, rotationsverdampft, um das Lösungsmittel zu entfernen, und auf einer Vakuumpumpe über Nacht getrocknet, um einen weißen Feststoff (12 g) zu erhalten. Das Produkt wurde in einen 250-ml-Erlenmeyer-Kolben übertragen, zu dem 100 ml Isopropylalkohol hinzugefügt wurden und der auf 100 °C erhitzt wurde, während sich das Produkt auflöste. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt, wobei das Produkt währenddessen auskristallisierte, filtriert und in einem Vakuumofen bei 60 °C getrocknet wurde, um 7,8 g Produkt in Form eines grauweißen Feststoffs zu erhalten. Das Produkt zeigte gemäß  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eine hohe Reinheit. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung sind in Tabelle 2 gezeigt.

### Beispiel 2

Synthese von Butan-1,4-diylbis(2-hydroxybenzoat) (Verbindung 2 von Tabelle 2)

**[0060]** Zu einem 1-l-Rundkolben mit drei Hälzen, der mit einer Dean-Stark-Falle, einem Kondensator, einem Thermoelement und einem Einlass versehen war, wurden Salicylsäure (250 g, 1,81 mol, erhältlich von Sigma Aldrich), 1,4-Butandiol (97,87 g, 1,086 mol, erhältlich von Sigma Aldrich), Fascat 4100 (0,3 g, 0,1 Gew.-%, erhältlich von Arkema Inc) und Xylole (110 ml) hinzugefügt. Die Mischung wurde langsam erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde bei 160 °C über Nacht (~ 20 Stunden) gerührt, wobei währenddessen 22 ml Wasser gesammelt wurden. Die Temperatur wurde auf 180 °C erhöht, wobei währenddessen alle Xylole abdestilliert wurden. Insgesamt wurden 25 ml Wasser gesammelt. Die Reaktion wurde unter Argon auf ~ 140 °C gerührt und in eine Aluminiumschale entladen und auf Raumtemperatur gekühlt, um 161 g Produkt in Form eines grauweißen Feststoffs zu erhalten. Das Produkt wurde in einen 1-l-Erlenmeyer-Kolben übertragen, zu dem ~ 200 ml Isopropylalkohol hinzugefügt wurden. Die Mischung wurde auf ~ 100 °C erhitzt, wobei sich das Produkt währenddessen auflöste. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt, wobei das Produkt währenddessen auskristallisierte, filtriert und in einem Vakuumofen bei 60 °C getrocknet wurde, um 140 g Produkt in Form eines grauweißen Feststoffs zu erhalten. Das Produkt zeigte gemäß  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eine hohe Reinheit. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung sind in Tabelle 2 gezeigt. Die Ausbeute dieser Reaktion kann durch Durchführen der Reaktion unter Druck verbessert werden, um die Sublimierung der Salicylsäure zu unterdrücken, die unter den oben genannten Bedingungen beobachtet wurde.

### Beispiel 3

Synthese von Propan-1,3-diylbis(2-hydroxybenzoat) (Verbindung 3 von Tabelle 2)

**[0061]** Verbindung 3 wurde unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie Verbindung 2 synthetisiert, mit der Ausnahme, dass 1,3-Propandiol anstatt 1,4-Propandiol verwendet wurde. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung sind in Tabelle 2 gezeigt.

## Druckfarbenzusammensetzungen

**[0062]** Die Druckfarben wurden unter Verwendung von Verbindung 2 aus Tabelle 2 und Dimethyltartrat-(DMT)-Bindemittel als die amorphe Komponente formuliert.

## Druckfarbenbeispiel 1

## Herstellung der Phasenwechsel-Druckfarbe 1

**[0063]** In einen 500-ml-Becher wurde in der folgenden Reihenfolge geladen: 105,84 g Butan-1,4-diylbis(2-hydroxybenzoat) (Verbindung 2 aus Tabelle 2, 78,4 Gew.-%) und 26,46 g Di-D/L-menthyl-L-tartrat (DMT, 19,6 Gew.-%, amorphes Bindemittel, das in der US 9,223,124 B2 beschrieben ist). Die Materialien wurden bei 140 °C geschmolzen und unter Verwendung eines Rührwerks für 1 h gerührt, danach wurden 2,70 g Keyplast® Solvent Blue 101 Dye (2 Gew.-%, erworben von Keystome) zur geschmolzenen Mischung hinzugefügt. Die Druckfarbe wurde für 1 weitere Stunde gerührt und durch ein 1-µm-Pall-Filter filtriert. Die entstehende Druckfarbenprobe wurde unter Verwendung eines dehnungsgeregelten FRS3-Rheometers (TA Instruments), das mit einer Peltier-Heizplatte versehen war, und mithilfe einer 25-mm-Parallelplatte gemessen. Beim Verfahren erfolgte ein Temperatursweep von hohen zu niedrigen Temperaturen in Temperaturschritten von ungefähr 5 °C, eine Haltezeit (Äquilibrierungszeit) von 120 Sekunden zwischen jeder Temperatur, gemessen bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz. Die Rheologiedaten der hergestellten Phasenwechsel-Druckfarbenprobe sind in **Fig. 2** gezeigt. Die Druckfarbe hat eine sehr geringe Viskosität von über 115 °C (< 10 Centipoise); dieses Ergebnis indiziert, dass die Druckfarbe unter 120 °C strahlausstoßbar ist. Die Druckfarbe hat einen bioerneuerbaren Gehalt von 26 %, abgeleitet von den kristallinen und amorphen Materialien, die jeweils einen bioerneuerbaren Gehalt von 27 % aufweisen.

## Druckfarbenbeispiel 2

## Herstellung der Phasenwechsel-Druckfarbe 2

**[0064]** Das Druckfarbenbeispiel 2 wird unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie beim Druckfarbenbeispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass TBCT (Verbindung 2 von Tabelle 1, in der US 8,500,896 B2 beschrieben) anstatt DMT verwendet wird. Diese Druckfarbe hat ebenfalls einen bioerneuerbaren Gehalt von 26 %, abgeleitet sowohl von kristallinen als auch amorphen Materialien.

## Druckfarbenbeispiel 3

## Herstellung der Phasenwechsel-Druckfarbe 3

**[0065]** Das Druckfarbenbeispiel 3 wird unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie beim Druckfarbenbeispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Abitol®-E-Bernsteinsäure-Diester-Bindemittel (Verbindung 3 von Tabelle 1, in der US 8,952,191 B2 beschrieben) anstatt DMT verwendet wird. Diese Druckfarbe hat ebenfalls einen bioerneuerbaren Gehalt von 41 %, abgeleitet sowohl von kristallinen als auch amorphen Materialien.

## Vergleichsdruckfarbe

## Herstellung der Vergleichsdruckfarbe

**[0066]** Eine Druckfarbe wurde auf ähnliche Weise wie das Druckfarbenbeispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass Butan-1,4-diylbis(3-phenylacrylat) als die kristalline Komponente verwendet wurde.

## Kristallisationsrate

**[0067]** Die Kristallisationsrate ist ein sehr wichtiges Charakteristikum von Produktionsdruckfarben - sie indiziert die Rate, mit der die Druckfarbe nach dem Drucken berührt werden kann, was die Druckgeschwindigkeit beeinflusst. Folglich ist die Druckgeschwindigkeit umso höher, desto schneller die Kristallisationsrate ist. Die Kristallisationsrate wurde unter Verwendung von Experimenten zeitaufgelöster optischer Mikroskopie (TROM) gemessen, wie in der obigen US 9,223,124 B2 beschrieben.

Tabelle 3

Druckfarben-ID	Kristalline Verbindung	Tcrys Beginn (s)	Tcrys Ende (s)	Tcrys Gesamt (s)
1	<p>Butan-1,4-diylbis(2-hydroxybenzoat) (Verbindung 2; Tabelle 2)</p>	5	3	8
Vergleichsbeispiel	<p>Butan-1,4-diylbis(3-phenylacrylat)</p>	16	187	203

**[0068]** Sowohl Druckfarbe 1 als auch die Vergleichsdruckfarbe enthielten Di-D/L-mentyl-L-tartrat (DMT) als amorphes Material und Solvent Blue 101 Dye in gleichen Anteilen.

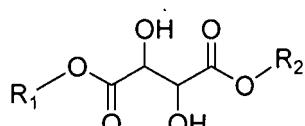
**[0069]** Die mit Verbindung 2 aus Tabelle 2 hergestellten Druckfarben zeigten eine viel schnellere Kristallisationsrate (8 Sekunden) als die Vergleichsdruckfarbe (203 Sekunden), die mit Butan-1,4-diylbis(3-phenylacrylat) hergestellt wurde, wie unter standardisierten TROM-Versuchsbedingungen gemessen. Die Ergebnisse indizieren, dass die bei den vorliegenden Ausführungsformen verwendete kristalline Komponente (Verbindung 2 in Tabelle 2) eine viel schnellere Kristallisationsrate aufweist, die durch die beiden verwendeten amorphen Komponenten und das Färbemittel nicht einmal verringert wurde. Ohne sich auf eine Theorie zu beziehen, wird angenommen, dass das Ergebnis der OH-Gruppe am Ring zuzuschreiben sein könnte, die die intermolekulare Wasserstoffbindung fördert und die hohe Kristallinität des Materials bereitstellt.

#### Bewertung der Druckfarbenrobustheit

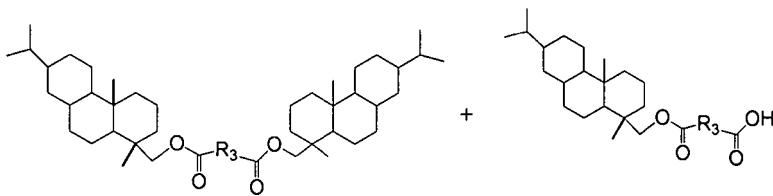
**[0070]** Druckfarbe 1 wurde unter Verwendung eines modifizierten Xerox Phaser 8860 Druckers auf Digital Color Elite Gloss, 120 gsm (DCEG) gedruckt, um robuste Bilder zu bilden, die nicht einfach von den Substraten entfernt werden konnten. Wenn eine Metallspitze mit einer gekrümmten Spitze in einem Winkel von ungefähr 15 ° aus der Vertikalen mit einem angewandten Gewicht von 528 g in einer Rate von ungefähr 13 mm/s über das Bild gezogen wurde, war keine Druckfarbe sichtbar vom Bild entfernt. Die Metallspitze ähnelt einem Drechselbank-Rundnasenfräser mit einem Krümmungsradius von ungefähr 12 mm.

#### Patentansprüche

1. Phasenwechsel-Druckfarbe, umfassend:  
eine amorphe Komponente, wobei die amorphe Komponente einen Weinsäureester der Formel I oder einen Ester der Formel II aufweist, wie nachstehend gezeigt:

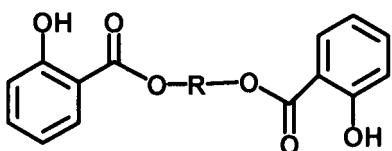


Formel I



Formel (II)

wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils unabhängig eine Alkylgruppe sind, wobei die Alkylgruppe geradkettig, verzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein kann, mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, und R<sub>3</sub> eine Alkylengruppe ist, einschließlich substituierter und unsubstituierter Alkylengruppe; eine kristalline Komponente, die eine Diesterverbindung mit der folgenden Struktur ist:



wobei R eine Alkylengruppe, eine Arylengruppe, eine Arylalkylengruppe oder eine Alkylarylengruppe ist; und einen optionalen Farbstoff.

2. Phasenwechsel-Druckfarbe nach Anspruch 1, wobei R zumindest 2 Kohlenstoffatome und nicht mehr als 60 Kohlenstoffatome aufweist.

3. Phasenwechsel-Druckfarbe nach Anspruch 1, wobei die Druckfarbe in der Lage ist, in einer Gesamtkristallisationszeit von weniger als 15 Sekunden zu kristallisieren, wie mithilfe des standardisierten TROM-Vorgangs gemessen.

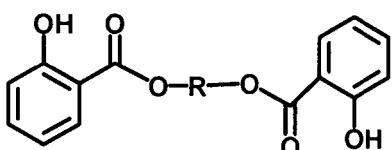
4. Phasenwechsel-Druckfarbe nach Anspruch 1, die zumindest 25 Gew.-% bioerneuerbaren Gehalt aufweist.

5. Phasenwechsel-Druckfarbe nach Anspruch 1, wobei die kristalline Komponente in einer Menge von 60 Gew.-% bis 95 Gew.-% des Gesamtgewichts der Phasenwechsel-Druckfarbe vorhanden ist.

6. Phasenwechsel-Druckfarbe nach Anspruch 1, wobei die amorphe Komponente in einer Menge von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% des Gesamtgewichts der Phasenwechsel-Druckfarbe vorhanden ist.

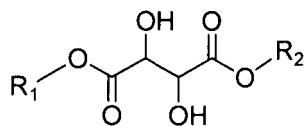
7. Phasenwechsel-Druckfarbe nach Anspruch 1 mit einer Viskosität von 1 bis 22 cPs in einem Strahlaustrittsbereich von 100 bis 140 °C und einer Viskosität von mehr als 10<sup>6</sup> cPs bei Raumtemperatur.

8. Phasenwechsel-Druckfarbe nach Anspruch 1, wobei die kristalline Komponente, die eine Diesterverbindung mit der folgenden Struktur ist:

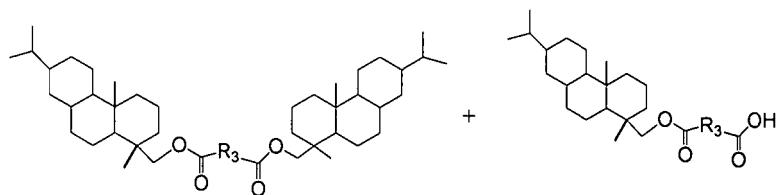


aus der Reaktion von Salicylsäure und einem Diol in einer Menge von einem Molverhältnis von Säure zu Diol von 2:1 und optional in der Gegenwart eines Katalysators synthetisiert ist.

9. Phasenwechsel-Druckfarbe nach Anspruch 1, umfassend: eine amorphe Komponente, die zumindest 27 % bioerneuerbaren Inhalt umfasst; wobei die amorphe Komponente einen Weinsäureester der Formel I oder einen Ester der Formel II aufweist, wie nachstehend gezeigt:



Formel I



Formel (II)

wobei  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  jeweils unabhängig eine Alkylgruppe sind, wobei die Alkylgruppe geradkettig, verzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein kann, mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, und  $\text{R}_3$  eine Alkylengruppe ist, einschließlich substituierter und unsubstituierter Alkylengruppe; eine kristalline Komponente, die zumindest 20 % bioerneuerbaren Inhalt umfasst; und einen optionalen Farbstoff, wobei die Druckfarbe eine Gesamtkristallisationszeit von weniger als 15 Sekunden aufweist, wie mithilfe des standardisierten TROM-Verfahrens gemessen.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

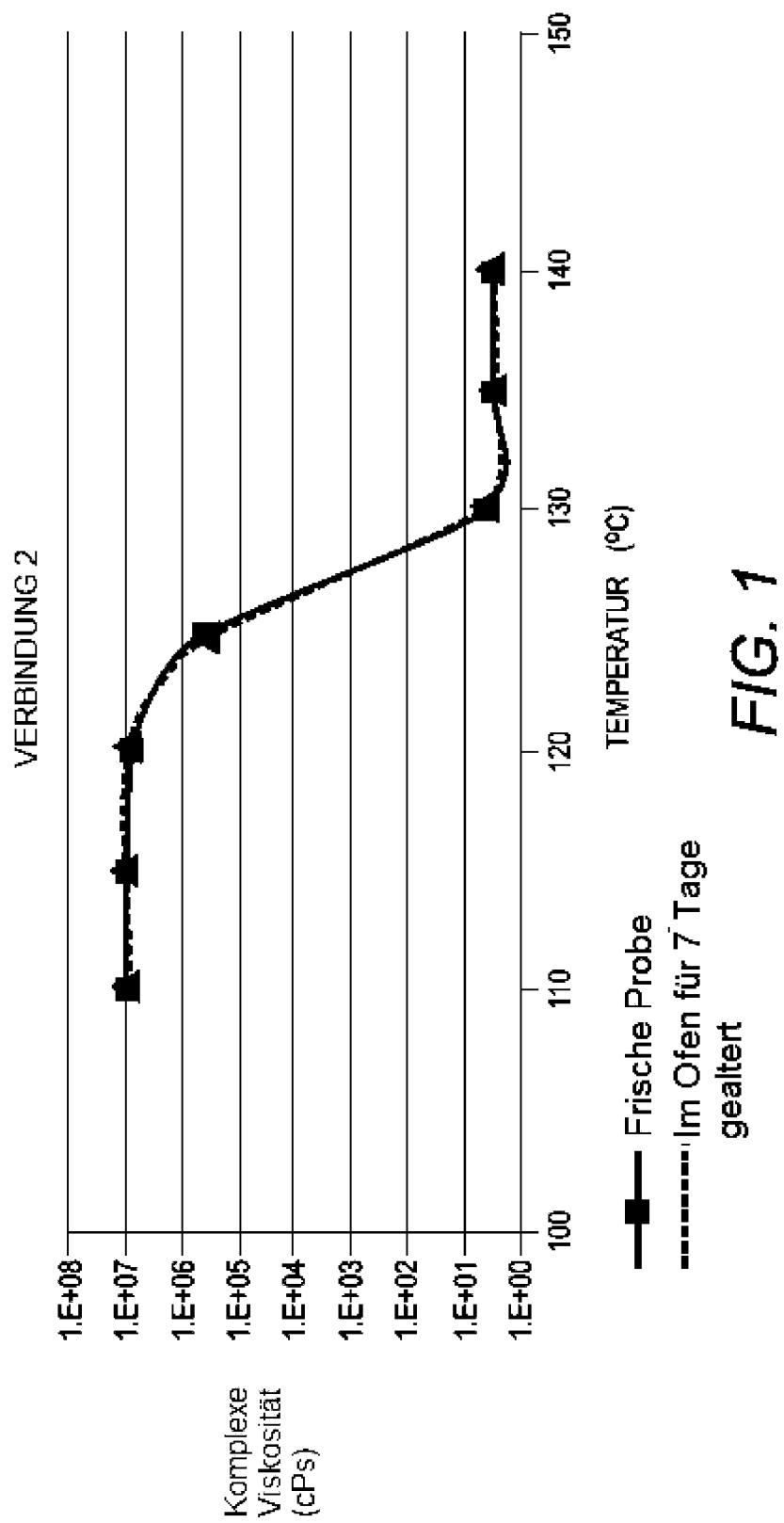


FIG. 1

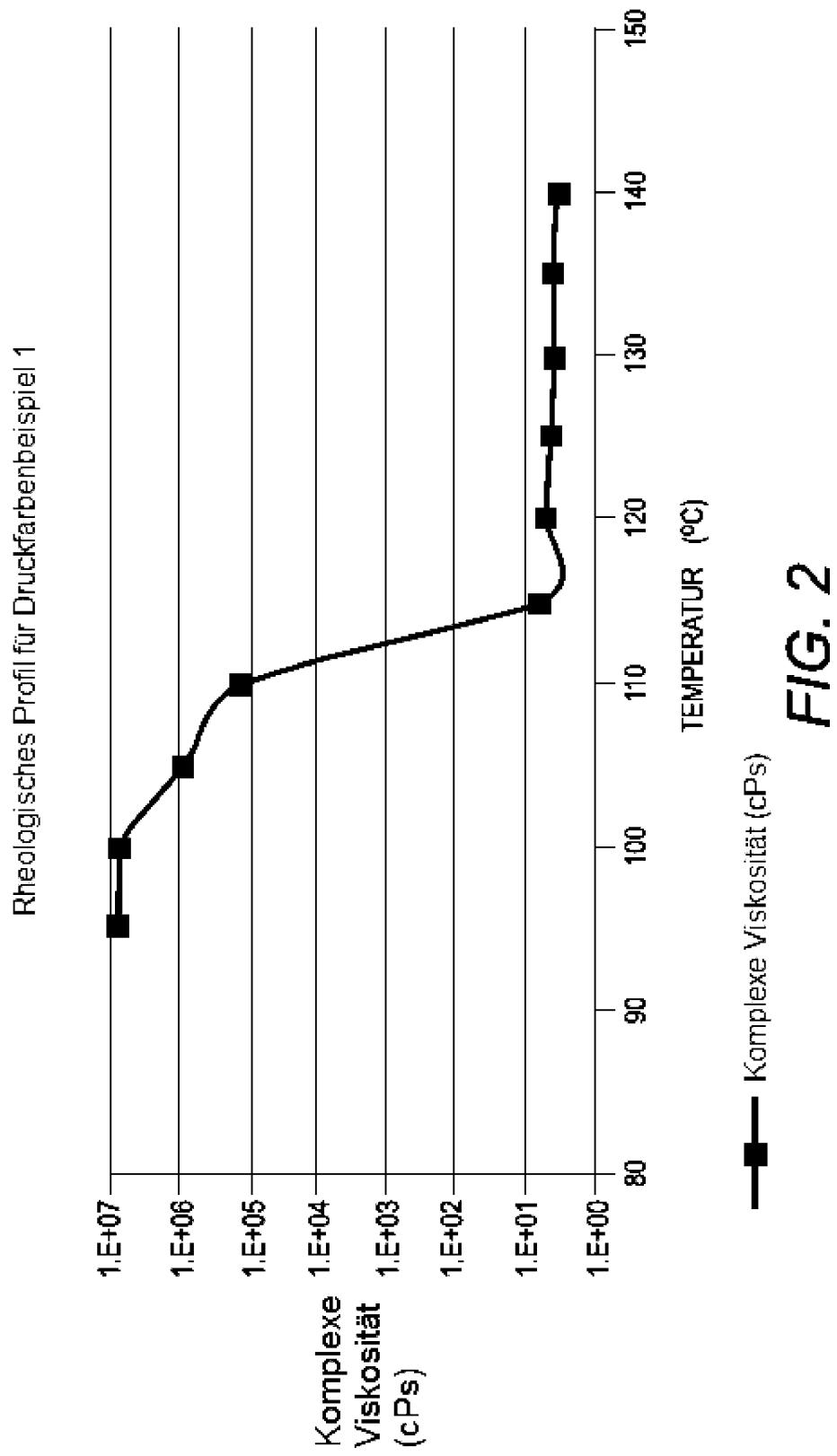


FIG. 2