



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102757690 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201210129792. 3

审查员 王华

(22) 申请日 2012. 04. 27

(30) 优先权数据

13/095, 043 2011. 04. 27 US

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 P·G·奥德尔 R·卡利尼

S·J·加德纳 J·L·贝乐丽

P·J·麦肯威尔 森光谦太郎

H·K·马哈巴迪 S·V·德雷派尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C09D 11/30(2014. 01)

B41J 2/01(2006. 01)

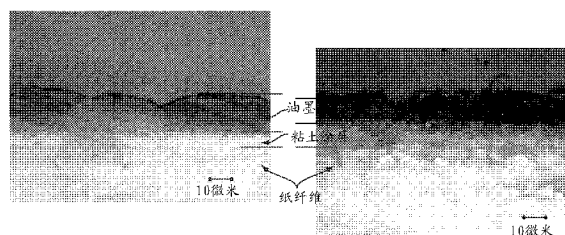
权利要求书2页 说明书50页 附图5页

(54) 发明名称

相分离油墨

(57) 摘要

本发明涉及一种相分离油墨,其包括至少一种当从第一喷墨温度冷却至第二较低温度时结晶的可结晶组分;至少一种包含在第二温度下保持无定形状态的材料的无定形组分;任选的着色剂;其中所述至少一种可结晶组分和所述至少一种无定形组分在第一喷墨温度下为熔融的单相状态;其中在第二温度下,相分离油墨包含一个包含所述至少一种可结晶组分的结晶相和一个包含所述至少一种无定形组分的无定形相;其中至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中,并且至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上。



1. 一种相分离油墨,其包含:

至少一种包含当从第一喷墨温度冷却至低于所述喷墨温度的第二温度时结晶的材料的可结晶组分,其中所述第二温度足以引发所述至少一种可结晶组分的结晶;

至少一种包含在第二温度下保持无定形状态的材料无定形组分;和

任选的着色剂;

其中所述至少一种可结晶组分和所述至少一种无定形组分在第一喷墨温度下为熔融的单相状态;

其中在第二温度下,相分离油墨包含一个包含所述至少一种可结晶组分的结晶相和一个包含所述至少一种无定形组分的无定形相;

其中所述至少一种可结晶组分为 L- 酒石酸二苯乙酯并且所述至少一种无定形组分为 L- 酒石酸二-L 薄荷酯;或者

其中所述至少一种可结晶组分为辛酸二(4-甲氧基苯基)酯并且所述至少一种无定形组分为柠檬酸三-DL-薄荷酯。

2. 权利要求 1 的相分离油墨,其中所述至少一种可结晶组分和所述至少一种无定形组分在第一喷墨温度下为熔融的单相状态,并且其中所述第一喷墨温度为 100℃至 140℃。

3. 权利要求 1 的相分离油墨,其中在第二温度下,所述相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相,并且其中所述第二温度为 60℃至 120℃。

4. 权利要求 1 的相分离油墨,其中所述相分离油墨的无定形相渗入最终图像接收基底至 10 微米的最大深度。

5. 权利要求 4 的相分离油墨,其中至少一种相分离油墨的结晶相在最终图像接收基底的表面上提供一层保护性涂层。

6. 权利要求 4 的相分离油墨,其中所述最终图像接收基底包含基层、置于基层的第一表面上的顶部涂层;和任选地,置于基层的相对第二表面上的底部涂层;并且其中所述相分离油墨的无定形相渗入最终图像接收基底的顶部涂层至 10 微米的最大深度。

7. 权利要求 6 的相分离油墨,其中所述基层包括纸。

8. 权利要求 1 的相分离油墨,其中所述着色剂对无定形相比对结晶相显示出更大的亲和力。

9. 权利要求 1 的相分离油墨,其中所述至少一种可结晶组分包含一种重结晶温度为 30℃至 135℃的材料。

10. 权利要求 1 的相分离油墨,其中所述至少一种结晶相组分包含一种在 140℃的温度下粘度为 2 至 50 毫帕·秒的材料。

11. 权利要求 1 的相分离油墨,其中所述至少一种可结晶组分的熔融温度为 40℃至 150℃。

12. 权利要求 1 的相分离油墨,其中所述至少一种无定形组分包含一种在 140℃的温度下粘度为 10 至 500 毫帕·秒的材料。

13. 权利要求 1 的相分离油墨,其中所述至少一种无定形组分包含一种在 30℃至小于 120℃的温度下粘度大于 10<sup>5</sup>毫帕·秒的材料。

14. 权利要求 1 的相分离油墨,其中所述至少一种无定形组分的玻璃化转变温度为 -5℃至 50℃。

15. 权利要求 1 的相分离油墨, 其中所述至少一种无定形组分的分子量为 100 至 1000g/mol。

16. 权利要求 1 的相分离油墨, 其中至少一种可结晶组分和至少一种无定形组分在 30℃ 的温度下的粘度差为至少 500 毫帕·秒。

17. 权利要求 1 的相分离油墨, 其中可结晶组分与无定形组分的重量百分数比为 60:40 至 95:5 重量百分数, 基于结晶和无定形组分的总的结合重量计。

18. 一种方法, 其包括:

(1) 将一种相变油墨引入喷墨印刷装置, 所述相变油墨包含至少一种包含当从第一喷墨温度冷却至低于所述喷墨温度的第二温度时结晶的材料的可结晶组分, 其中所述第二温度足以引发所述至少一种可结晶组分的结晶; 至少一种无定形组分, 包含在第二温度下保持无定形状态的材料; 任选的着色剂; 其中所述至少一种可结晶组分和所述至少一种无定形组分在第一喷墨温度下为熔融的单相状态; 其中在第二温度下, 相分离油墨包含一个包含所述至少一种可结晶组分的结晶相和一个包含所述至少一种无定形组分的无定形相;

其中所述至少一种可结晶组分为 L- 酒石酸二苯乙酯并且所述至少一种无定形组分为 L- 酒石酸二-L 薄荷酯; 或者

其中所述至少一种可结晶组分为辛酸二(4-甲氧基苯基)酯并且所述至少一种无定形组分为柠檬酸三-DL-薄荷酯;

(2) 熔融所述油墨;

(3) 使熔融油墨滴以图像的方式喷在中间转印部件上或直接喷在最终图像接收基底上; 并且

(4) 任选地, 如果使用中间转印部件, 将图像转印至最终图像接收基底上。

## 相分离油墨

### [0001] 相关申请

[0002] 普通让与的美国专利申请号 US13/095174(代理人卷号 20100007, 名称“Next-Generation Solid Inks From Novel Oxazoline Components, Developed for Robust Direct-to-Paper Printing”),随同此文件同时提交,其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0003] 普通让与的美国专利申请号 US13/095221(代理人卷号 20100008, 名称“Oxazoline Derivation:Novel Components for a Next-Generation Robust Solid Ink”),随同此文件同时提交,其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0004] 普通让与的美国专利申请号 US13/095795(代理人卷号 20100868, 名称“Solid Ink Compositions Comprising Amorphous Esters of Citric Acid”),随同此文件同时提交,其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0005] 普通让与的美国专利申请号 US13/095038(代理人卷号 20101076, 名称“Print Process For Phase Separation Ink”),随同此文件同时提交,其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0006] 普通让与的美国专利申请号 US13/095555(代理人卷号 20101094, 名称“Phase Change Inks and Methods of Making the Same”),随同此文件同时提交,其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0007] 普通让与的美国专利申请号 US13/095591(代理人卷号 20101139, 名称“Phase Change Inks Components and Methods of Making the Same”),随同此文件同时提交,其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0008] 普通让与的美国专利申请号 US13/095784(代理人卷号 201001140, 名称“Solid Ink Compositions Comprising Amorphous Esters of Tartaric Acid”),随同此文件同时提交,其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0009] 普通让与的美国专利申请号 US13/095715(代理人卷号 20101141, 名称“Solid Ink Compositions Comprising Crystalline Esters of Tartaric Acid”),随同此文件同时提交,其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0010] 普通让与的美国专利申请号 US13/095770(代理人卷号 20101142, 名称“Phase Change Inks and Methods of Making the Same”),随同此文件同时提交,其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0011] 普通让与的美国专利申请号 US13/095681(代理人卷号 20101266, 名称“Solid Ink Compositions Comprising Crystalline-Amorphous Mixture”),随同此文件同时提交,其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0012] 普通让与的美国专利申请号 US13/095636(代理人卷号 20101286, 名称“Solid Ink Compositions Comprising Crystalline-Amorphous Mixture”),随同此文件同时提交,其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0013] 普通让与的美国专利申请号 US13/095015(序列号未受让,代理人卷号

20101358-US-NP, 名称“Solventless Reaction Process”), 随同此文件同时提交, 其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

## 技术领域

[0014] 本文公开的是一种相分离油墨, 其包含至少一种包含当从第一喷墨温度冷却至低于所述喷墨温度的第二温度时结晶的材料的可结晶组分, 其中所述第二温度足以引发所述至少一种可结晶组分结晶; 至少一种包含在第二温度下保持无定形状态的材料无定形组分; 任选的着色剂; 其中所述至少一种可结晶组分和所述至少一种无定形组分在所述第一喷墨温度下为熔融的单相状态; 其中在所述第二温度下, 所述相分离油墨包含一个包含所述至少一种可结晶组分的结晶相和一个包含所述至少一种无定形组分的无定形相; 其中所述至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中; 并且其中所述至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上。

## 背景技术

[0015] 喷墨设备是本领域中已知的, 因此在此无需对这类设备进行大量描述。如美国专利号 6, 547, 380 (其全文在此以援引的方式纳入本说明书) 所述, 喷墨印刷系统通常有两种: 连续流和按需滴注 (drop-on-demand)。在连续流喷墨系统中, 油墨以连续流的形式在压力下通过至少一个喷孔或喷嘴射出。扰乱该连续流, 使其在距离喷孔固定距离的地方分散成油墨滴。在分散点, 使油墨滴根据数字数据信号带电并穿过调节每滴油墨轨迹的静电场以将其引导至再循环槽或记录介质上的特定位置。按需滴注系统中, 根据数字数据信号将油墨滴由喷孔直接喷至记录介质上的一个位置。油墨滴只有将要置于记录介质上时才会形成或喷出。

[0016] 至少有三种按需滴注喷墨系统。一种按需滴注系统是压电设备, 其具有作为其主要组件的油墨填充管道 (channel) 或通道 (passageway), 该通道一端有喷嘴而另一端附近有压电传感器以产生压力脉冲。另一种按需滴注系统也称为声波油墨印刷, 其中声束对其冲击的物体施加辐射压力。例如, 当声束冲击自由面, 例如由下方冲击液体池的液体/空气界面时, 施加在液体池表面的辐射压力可达到充分高的水平以从池中释放出单个液滴, 尽管存在表面张力的抑制力。对于给定量的输出功率, 将声束集中在池表面或其附近会增强其施加的辐射压力。另外一种按需滴注系统也称为热喷墨或气泡喷射 (bubble jet) 系统, 其产生高速油墨滴。这种按需滴注系统的主要组件是一端有喷嘴而喷嘴附近有发热电阻的油墨填充管道。代表数字信息的印刷信号在喷孔或喷嘴附近的各个油墨通道内的电阻层中产生电流脉冲, 使邻近的油墨载体 (通常是水) 几乎瞬间蒸发并产生气泡。随着气泡膨胀, 喷孔处的油墨随着泡沫膨胀作为推进的油墨滴而压出。

[0017] 在利用相变油墨或固体油墨直接印刷在基底或在中间转印部件上的压电喷墨设备的典型设计中, 例如美国专利 5, 372, 852 (其全文在此以援引的方式纳入本说明书) 所述的那种, 图像通过在四至十八次基底 (图像接收部件或中间转印部件) 相对喷墨头的旋转 (增量运动) 过程中——即每次旋转之间印刷头相对于基底有一小段平移——适当地喷射有色油墨来施用。本方法简化了喷墨头设计, 并且所述小量运动确保良好的油墨滴定位。在喷墨操作温度下, 液体油墨滴由印刷设备喷出, 并且当油墨滴直接地或经由加热过的中间

转印带或鼓而接触记录基底的表面时,油墨迅速固化以形成固化油墨滴的预定图案。

[0018] 热喷墨过程是熟知的并记载于例如美国专利 4,601,777、4,251,824、4,410,899、4,412,224 和 4,532,530,这些专利各自公开的全部内容在此以援引的方式纳入本说明书。

[0019] 如所注意到的,喷墨印刷法可使用室温下为固体而在升高的温度下为液体的油墨。这种油墨可称为热熔油墨或相变油墨。例如,美国专利 4,490,731,其全文在此以援引的方式纳入本说明书,公开了用于分散固体油墨以在基底(例如纸)上印刷的装置。在使用热熔油墨的热喷墨印刷法中,固体油墨通过加热器在印刷装置中熔化并以类似于常规热喷墨印刷的方式以液体形式使用(即喷射)。一旦与印刷基底接触,熔化的油墨会迅速固化,使得着色剂基本保持在基底表面而不是通过毛细管作用被带进基底(例如,纸),由此获得比通常用液体油墨获得的更高的印刷密度。因此,喷墨印刷中相变油墨的优点为可消除处理过程中油墨的潜在溢出、具有宽范围的印刷密度和质量、具有最小的纸折皱或变形,以及能确保无限期的非印刷期而无喷嘴堵塞的危险,即使不盖住喷嘴也是如此。

[0020] 用于压电喷墨印刷的固体油墨已设计为可成功地以刺穿模式印刷,其中将油墨喷射在中间转印鼓上。在刺穿印刷法中,油墨从喷墨温度(宽泛地说,约 75°C 至不高于约 180°C,并且通常为约 110°C 至约 140°C)冷却至鼓温(通常为约 50°C 至约 60°C),然后油墨以基本固相的形式压入纸基底中。这种方法提供了一些优点,包括鲜艳的图像、经济的喷射使用、和多孔纸间的基底宽容度(latitude)。然而,这种油墨设计在用于涂布纸时可存在一些问题。一般而言,油墨和印刷法不能提供足够的图像耐久性来响应纸处理应力(如刮、折和摩擦应力)。此外,提供良好刺穿行为的油墨设计的关键组件可能在直喷至纸的体系结构中是不要求或不需要的。

[0021] 目前可用的相变或固体油墨印刷法适于其想要的目的。然而仍然需要提供改进的性能的印刷法和相变油墨,所述改进的性能包括改进的图像对纸的粘附力、改进的图像永久性、改进的对机械应力的稳固性、和改进的图像特性,包括表面光泽度。此外,仍然需要相分离油墨的直喷至纸的印刷法。

[0022] 各篇前述美国专利和专利公开文本的适当组分和方法方面均可选择用于本公开的实施方案。此外,在本申请全文中,各篇公开文本、专利、和公开的专利申请均通过标识引述来援引。本申请中援引的公开文本、专利、和公开的专利申请在此以援引的方式纳入本公开以更全面地描述本发明所属技术领域状态。

## 发明内容

[0023] 描述了一种相分离油墨,其包含至少一种包含当从第一喷墨温度冷却至低于所述喷墨温度的第二温度时结晶的材料的可结晶组分,其中第二温度足以引发至少一种可结晶组分的结晶;至少一种包含在第二温度下保持无定形状态的材料的无定形组分;任选的着色剂;其中所述至少一种可结晶组分和所述至少一种无定形组分在所述第一喷墨温度下为熔融的单相状态;其中在所述第二温度下,相分离油墨包含一个包含所述至少一种可结晶组分的结晶相和一个包含所述至少一种无定形组分的无定形相;其中至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中;并且其中至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上。

[0024] 此外,描述了一种方法,其包括(1)将一种相变油墨引入喷墨印刷装置,所述相变

油墨包含至少一种包含当从第一喷墨温度冷却至低于所述喷墨温度的第二温度时结晶的材料的可结晶组分,其中所述第二温度足以引发至少一种可结晶组分的结晶;至少一种包含在第二温度下保持无定形状态的材料无定形组分;任选的着色剂;其中所述至少一种可结晶组分和所述至少一种无定形组分在第一喷墨温度下为熔融的单相状态;其中在第二温度下,相分离油墨包含一个包含所述至少一种可结晶组分的结晶相和一个包含所述至少一种无定形组分的无定形相;其中至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中;并且其中至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上;(2) 熔融所述油墨;(3) 使熔融油墨以图像的方式喷在中间转印部件或直接喷在最终图像接收基底上;并且(4) 任选地,如果使用中间转印部件,将图像转印在最终图像接受基底上。

[0025] 本发明还提供以下优选实施方案:

[0026] 1. 一种相分离油墨,其包含:

[0027] 至少一种包含当从第一喷墨温度冷却至低于所述喷墨温度的第二温度时结晶的材料的可结晶组分,其中所述第二温度足以引发所述至少一种可结晶组分的结晶;

[0028] 至少一种包含在第二温度下保持无定形状态的材料无定形组分;和

[0029] 任选的着色剂;

[0030] 其中所述至少一种可结晶组分和所述至少一种无定形组分在第一喷墨温度下为熔融的单相状态;

[0031] 其中在第二温度下,相分离油墨包含一个包含所述至少一种可结晶组分的结晶相和一个包含所述至少一种无定形组分的无定形相;

[0032] 其中至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中;并且

[0033] 其中至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上。

[0034] 2. 实施方案 1 的相分离油墨,其中所述至少一种可结晶组分和所述至少一种无定形组分在第一喷墨温度下为熔融的单相状态,并且其中所述第一喷墨温度为约 100℃ 至约 140℃。

[0035] 3. 实施方案 1 的相分离油墨,其中在第二温度下,所述相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相,并且其中所述第二温度为约 60℃ 至约 120℃。

[0036] 4. 实施方案 1 的相分离油墨,其中所述相分离油墨的无定形相渗入最终图像接收基底至约 10 微米的最大深度。

[0037] 5. 实施方案 1 的相分离油墨,其中所述最终图像接收基底包含基层、置于基层的第一表面上的顶部涂层;和任选地,置于基层的相对第二表面上的底部涂层;并且其中所述相分离油墨的无定形相渗入最终图像接收基底的顶部涂层至约 10 微米的最大深度。

[0038] 6. 实施方案 5 的相分离油墨,其中所述基层包括纸。

[0039] 7. 实施方案 4 的相分离油墨,其中至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上以在其上提供一层保护性涂层。

[0040] 8. 实施方案 1 的相分离油墨,其中所述着色剂对无定形相比对结晶相显示出更大的亲和力,以致着色剂与无定形相一起基本渗入最终图像接收基底中。

[0041] 9. 实施方案 1 的相分离油墨,其中所述至少一种可结晶组分包含一种重结晶温度为约 30℃ 至约 135℃ 的材料。

[0042] 10. 实施方案 1 的相分离油墨,其中所述至少一种结晶相组分包含一种在约 140℃ 的温度下粘度为约 2 至约 50 毫帕·秒(厘泊)的材料。

[0043] 11. 实施方案 1 的相分离油墨,其中所述至少一种可结晶组分的熔融温度为约 40℃至约 150℃。

[0044] 12. 实施方案 1 的相分离油墨,其中所述至少一种无定形组分包含一种在约 140℃ 的温度下粘度为约 10 至约 500 毫帕·秒(厘泊)的材料。

[0045] 13. 实施方案 1 的相分离油墨,其中所述至少一种无定形组分包含一种在约 30℃ 至小于约 120℃ 的温度下粘度大于约  $10^5$  毫帕·秒(厘泊)的材料。

[0046] 14. 实施方案 1 的相分离油墨,其中所述至少一种无定形组分的玻璃化转变温度为约 -5℃至约 50℃。

[0047] 15. 实施方案 1 的相分离油墨,其中所述至少一种无定形组分的分子量为约 100 至约 1000g/mol。

[0048] 16. 实施方案 1 的相分离油墨,其中至少一种可结晶组分和至少一种无定形组分在约 30℃ 的温度下的粘度差为至少约 500 毫帕·秒(厘泊)。

[0049] 17. 实施方案 1 的相分离油墨,其中可结晶组分与无定形组分的重量百分数比为约 60:40 至约 95:5 重量百分数,基于结晶和无定形组分的总的结合重量计。

[0050] 18. 实施方案 1 的相分离油墨,其中所述至少一种可结晶组分选自酯、芳香族酰胺、芳香族醚、二氨基甲酸酯、噁唑啉,及其混合物和结合物;并且

[0051] 其中所述至少一种无定形组分选自酯、噁唑啉、二氨基甲酸酯,及其混合物和结合物。

[0052] 19. 实施方案 1 的相分离油墨,其中所述至少一种可结晶组分为 L- 酒石酸二苯乙酯并且所述至少一种无定形组分为 L- 酒石酸二-L 薄荷酯;或者

[0053] 其中所述至少一种可结晶组分为辛二酸二(4- 甲氧基苯基)酯并且所述至少一种无定形组分为柠檬酸三-DL- 薄荷酯。

[0054] 20. 一种方法,其包括:

[0055] (1) 将一种相变油墨引入喷墨印刷装置,所述相变油墨包含至少一种包含当从第一喷墨温度冷却至低于所述喷墨温度的第二温度时结晶的材料的可结晶组分,其中所述第二温度足以引发所述至少一种可结晶组分的结晶;至少一种无定形组分,包含在第二温度下保持无定形状态的材料;任选的着色剂;其中所述至少一种可结晶组分和所述至少一种无定形组分在第一喷墨温度下为熔融的单相状态;其中在第二温度下,相分离油墨包含一个包含所述至少一种可结晶组分的结晶相和一个包含所述至少一种无定形组分的无定形相;其中至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中;并且其中至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上;

[0056] (2) 熔融所述油墨;

[0057] (3) 使熔融油墨滴以图像的方式喷在中间转印部件上或直接喷在最终图像接收基底上;并且

[0058] (4) 任选地,如果使用中间转印部件,将图像转印至最终图像接受基底上。

附图说明

[0059] 图 1 是显示横截面的对比印刷品（左图）相对于本公开的印刷品（右图）的显微照片。

[0060] 图 2 是显示本公开的一个实施方案的印刷品的横截面的显微照片。

[0061] 图 3 是根据本公开印刷的印刷油墨的绘制图（左图）和显微图（右图）。

[0062] 图 4 是显示根据本公开，油墨部分渗入纸顶部涂层而未进入纸基底的显微照片。

[0063] 图 5 是显示根据对比印刷法，没有油墨渗入纸顶部涂层或纸基底的显微照片。

[0064] 图 6 是显示对比油墨和本公开的两种油墨的复数粘度（y 轴，毫帕·秒（厘泊））相对于温度（x 轴，℃）变化的图表。

[0065] 图 7 是显示本公开的五种油墨的复数粘度（y 轴，毫帕·秒（厘泊））相对于温度（x 轴，℃）变化的图表。

### 具体实施方式

[0066] 描述了一种相分离油墨，其包含至少一种包含当从第一喷墨温度冷却至低于所述喷墨温度的第二温度时结晶的材料的可结晶组分，其中所述第二温度足以引发所述至少一种可结晶组分的结晶；至少一种无定形组分，包含在所述第二温度下保持无定形状态的材料；任选的着色剂；其中所述至少一种可结晶组分和所述至少一种无定形组分在所述第一喷墨温度下为熔融的单相状态，在一些实施方案中，所述第一喷墨温度为约 100℃ 至约 140℃；其中在所述第二温度下，在一些实施方案中，所述第二温度为约 20℃ 至约 120℃，约 60℃ 至约 120℃，约 20℃ 至约 100℃，约 20℃ 至约 80℃，相分离油墨包含一个包含所述至少一种可结晶组分的结晶相和一个包含所述至少一种无定形组分的无定形相；其中至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中；并且其中至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上。

[0067] 在一些实施方案中，本文的可结晶组分随着其从喷墨温度冷却而快速结晶，而无定形组分仍保持无定形和可移动状态，尽管粘度会随着其从喷墨温度冷却而增大。

[0068] 油墨图像在纸上的形态对决定图像稳固性起很大作用。例如，深度浸入纸中的油墨可接近纸本身的稳固性，因为其不能被破坏除非纸本身被破坏。然而，这种油墨会在纸的反面有极明显且令人讨厌的图像透视。本发明公开的相分离油墨具有使部分油墨渗入涂布纸的性能。在一些实施方案中，部分油墨渗入通过使油墨进入纸表面处的薄涂层而实现。大部分纸的涂层由碳酸钙和 / 或高岭粘土和少量聚合物粘合剂组成。本文的相分离油墨具有有利于这种渗入纸涂层行为（penetration-into-paper-coating）的油墨材料性能。即，在一些实施方案中，本发明的相分离油墨组合物使得渗入纸涂层，而不渗入纸纤维。

[0069] 在一些实施方案中，图像接收基底表面的晶体相的油墨厚度为约 10 微米。在一些实施方案中，油墨的无定形相渗入最终图像接收基底的顶部涂层至约 10 微米的最大深度。

[0070] 本文的相分离油墨在喷射温度下可包含单个相并且，冷却时，可包含两个相，其中一个相是结晶的，一个相是无定形的，其中结晶相具有比分离的无定形相显著更低的流动性，并且其中无定形相可渗入图像接收基底，在一些实施方案中渗入涂布的纸基底的顶部涂层内，而结晶相仍基本或完全保持在顶层上而没有渗透。已惊奇地发现，不是油墨的结晶组分和无定形组分之间的粘度差，而是结晶相变组分的快速结晶决定了仍可移动的无定形相组分进入纸涂层和纸纤维的渗透深度。因此，图像表面的结晶材料含量增加，并且渗入纸

涂层的油墨部分更加无定形。另外,已发现着色剂更倾向于更加无定形的相。在一些实施方案中,着色剂对无定形相比对结晶相显示出更大的亲和力,以致着色剂与无定形相一起基本渗入最终图像接收基底中。在某些实施方案中,至少一种可结晶组分的结晶迫使着色剂进入无定形相。

[0071] 本发明的相分离油墨可用于任何合适的或所需的印刷应用。在一些实施方案中,该方法可为直接印刷法,其中一种或多种相分离油墨被直接置于最终图像接收基底上。在一些实施方案中,最终图像接收基底为纸。在直喷至纸(DTP)喷墨印刷结构体系中,油墨在与喷射温度基本相同的温度下冲击纸(其中喷射温度通常为约100℃至约140℃)。随着油墨从喷射温度冷却,本文的油墨可相分离,其中一种油墨组分快速结晶,而另一种油墨组分则成无定形状态。无定形相继续渗入纸涂层并且可随之携带大量着色剂。在这个方法中,结晶材料的上层可充当颜色密集度较低的保护性涂层,增加图像对机械破坏的抗性。在一些实施方案中,本文的相分离油墨材料不会渗透纸至超过涂层(渗透深度约为10微米),因此不会表现出透印或透视缺陷。在一些实施方案中,至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底表面上,从而在其上提供保护性涂层。

[0072] 本文的相分离油墨包括一种油墨,其在相当于处理温度或喷墨温度的第一温度下,呈熔融的未分离状态(即,熔融的液体单相),并且其在第二温度时呈多相状态,其中第二温度足以引发相分离油墨的至少一种组分的结晶,并且其中在第二温度下相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相。即,相分离油墨可包含至少一种在第二温度下结晶的组分和至少一种在第二温度下为无定形的组分。

[0073] 如本文所用,结晶组分或可结晶组分是指其的构成原子、分子或离子以有序重复模式排列并在三维空间延伸的固体材料。在一些实施方案中,本公开的结晶材料借助差示扫描量热仪,DSC,10℃/min测定,表现出约-50℃至约200℃至约-50℃的熔化和结晶峰。

[0074] 如本文所用,无定形组分是指不表现出结晶结构的固体材料。即,虽然原子或分子可局部有序,但没有长期有序。在一些实施方案中,本公开的无定形材料具有 $T_g$ (玻璃化转变温度),但借助DSC,10℃/min测定,未表现出约-50℃至约200℃至约-50℃的结晶和熔化峰。

[0075] 选择用于本文的一些实施方案的结晶组分可为任何合适的或所需的具有所需特性并且可与所选无定形组分混溶的结晶组分。结晶组分可具有任何合适的或所需的熔化温度。在一些实施方案中,本文的结晶组分的熔化温度为约40℃至约150℃,约50℃至约145℃,或约55℃至约140℃。在一个具体实施方案中,本文的至少一种结晶组分的熔化温度小于约150℃,如借助差示扫描量热仪以10℃/min的速率测定的。

[0076] 结晶组分可具有任何合适的或所需的结晶温度。在一些实施方案中,晶体组分的结晶温度为约30℃至约140℃,约31℃至约125℃,或约32℃至约120℃,如借助差示扫描量热仪以10℃/min的速率测定的。在其它实施方案中,本文的至少一种结晶组分的结晶温度为大于约65℃至小于约140℃。

[0077] 可结晶组分的结晶温度可因多种因素(如油墨中存在其它材料)或因纸或印刷过程的环境而降低。在一些实施方案中,至少一种可结晶组分重结晶温度为约30℃至约135℃,或约30℃至约110℃,或约30℃至约100℃。

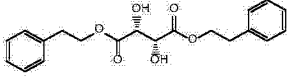
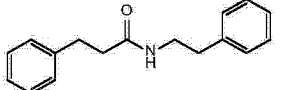
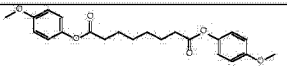
[0078] 在一些实施方案中,至少一种可结晶组分的粘度在约100℃至约140℃的温度下

为约 1 毫帕·秒 (厘泊 (cps)) 至约 22 毫帕·秒 (厘泊), 或约 2 毫帕·秒 (厘泊) 至约 15 毫帕·秒 (厘泊), 或约 2 毫帕·秒 (厘泊) 至约 11 毫帕·秒 (厘泊)。在一些具体实施方案中, 至少一种可结晶组分的粘度在约 110℃ 以上的温度下为约 2 至约 50 毫帕·秒 (厘泊)。在一个具体实施方案中, 至少一种可结晶组分在约 140℃ 的温度下的粘度为约 2 至约 50 毫帕·秒 (厘泊)。

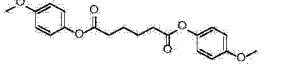
[0079] 任何合适的或所需的具有所需性能的材料均可选择用于本文的可结晶组分。在某些实施方案中, 可结晶组分可选自酯、芳香族酰胺、芳香族醚、二氨基甲酸酯、噁唑啉、及其混合物和结合物。合适的结晶或可结晶组分的实例在表 1 中阐明。

[0080] 表 1

[0081]

| 化合物 | 结构                                                                                 | T <sub>melt</sub><br>(°C)* | T <sub>crys</sub><br>(°C)* | 140℃下的 η<br>(mPa·s(cps))** | 室温下的 η<br>(mPa·s (cps))** |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 1   |   | 110                        | 83                         | 4.7                        | > 10 <sup>6</sup>         |
| 2   |   | 98                         | 71                         | 2.9                        | > 10 <sup>6</sup>         |
| 3   |  | 119                        | 80                         | 3.3                        | > 10 <sup>6</sup>         |

[0082]

|   |                                                                                     |     |    |     |                   |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|-----|-------------------|
| 4 |  | 125 | 75 | 3.0 | > 10 <sup>6</sup> |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|-----|-------------------|

[0083] \*样品在 Q1000 差示扫描量热仪 (TA Instrument) 上以 10℃ /min 的速率从 -50℃ 至 200℃ 至 -50℃ 测定; 使用一种加热 / 冷却 / 加热方法。取中点值。

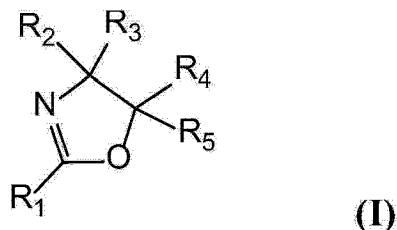
[0084] \*\*粘度在装有 Peltier 加热板的 ARES 流体流变仪 RFS3 (TA Instruments) 上用 25 毫米平行板测定。所使用的方法是从高温到低温进行温度扫描, 温度减量 5℃, 各温度间的保温 (soak) 时间 (平衡) 为 120 秒, 恒定频率为 1Hz。

[0085] 在一些实施方案中, 结晶组分可为普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095028 (未颁, 代理人卷号 20101591-US-NP) 所述的结晶芳香族单酯或芳香族酰胺, 其全文在此以援引的方式纳入本说明书; 普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095555 (未颁, 代理人卷号 20101094-US-NP) 所述的结晶二酯, 其全文在此以援引的方式纳入本说明书; 共同未决的普通让与的美国专利申请序列号 US13/095715 (未颁, 代理人卷号 20101141-US-NP) 所述的酒石酸的结晶酯, 其全文在此以援引的方式纳入本说明书; 普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095770 (未颁, 代理人卷号 20101142-US-NP) 所述的结晶芳香族酰胺, 其全文在此以援引的方式纳入本说明书的; 以及普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095174 (未颁, 代理人卷号 20100007-US-NP) 和美国专利申请序列号 US13/095221 (未颁, 代理人卷号 20100008-US-NP) 所述的结晶噁唑啉化合物, 这两篇全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0086] 结晶组分可通过任何合适的或所需的方法制备。例如,结晶组分可通过具有羟基或氨基的化合物与具有羧酸基或酰氯基的化合物之间的酯化或酰胺化反应来制备。结晶组分也可购得,如购自 TCI America。

[0087] 在一些实施方案中,结晶组分可选自取代的噁唑啉化合物或衍生物,如描述于普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095221(未颁,代理人卷号 20100008-US-NP) 和美国专利申请序列号 US13/095174(未颁,代理人卷号 20100007-US-NP) 所述,这两篇全文在此以援引的方式纳入本说明书,其用以下通式结构表示

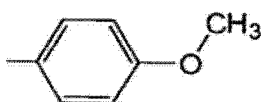
[0088]



[0089] 其中  $R_1$  为具有约 1 至约 60 个碳原子的烷基,  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  和  $R_5$  相同或不同且为具有约 1 至约 60 个碳、或约 2 至约 55 个碳的基团,具有约 1 至约 60 个碳、或约 2 至约 55 个碳的羟烷基,或具有约 1 至约 60 个碳、或约 2 至约 55 个碳的烷基酯基团;例如,  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  和  $R_5$  可为羟烷基  $-(CH_2)_n-OH$ , 其中  $n$  为约 1 至约 60、或约 2 至约 55 的整数,或  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  和  $R_5$  可为烷基酯基团  $-(CH_2)_n-O_2C-(CH_2)_mCH_3$ , 其中  $n$  为约 1 至约 7、或约 2 至约 5 的整数,并且  $m$  为约 1 至约 60 的整数。

[0090] 在其它实施方案中,基团  $R_1$  可为烷基、芳基、烷芳基,或芳香族基团(其各自可被取代或可未被取代),如含有约 1 至约 60 个碳原子,如约 5 至约 36 个碳原子,或约 5 至约 25 个碳原子的烷基;或含有约 5 至约 20 个碳原子,如约 6 至约 18 个碳原子,或约 7 至约 14 个碳原子的芳香族基团、芳基、烷芳基;或芳香族基团,例如,具有以下结构的芳香族基团

[0091]



[0092] 并且其中  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  和  $R_5$  相同或不同并且独立选自氢、卤素(如 F、Cl、Br、I)、如  $R_1$  所定义的烷基、芳基、烷芳基、或芳香族基团(其各自可被取代或可未被取代),包括,例如,具有约 1 至约 60 个碳原子的直链或支链烷基、具有约 1 至约 60 个碳原子的直链或支链羟烷基、具有约 1 至约 60 个碳原子的直链或支链烷基酯基团、芳酯基、具有约 3 至约 60 个碳原子的环烷基、具有约 3 至约 60 个碳原子的环烷基醇基团、具有约 3 至约 60 个碳原子的环烷基酯基团,其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  和  $R_5$  中至少一个为芳香族基团,其可为被取代或未被取代的芳香族基团。

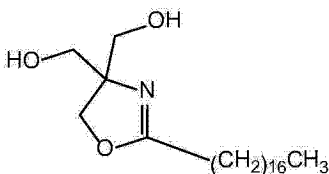
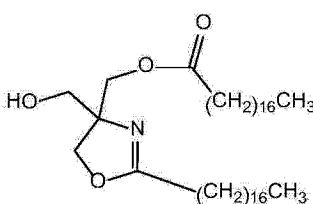
[0093] 在一些实施方案中,噁唑啉化合物和衍生物可通过在合适温度下进行缩合反应来制备,例如在高于约 120°C、或在约 120°C 至约 220°C 范围内、或在约 150°C 至约 210°C 范围内的温度下,具有如上定义的  $R_1$  基团的有机羧酸与至少 1mol 当量的合适的氨基醇的高温缩合。在一些实施方案中,所需有机羧酸和合适的氨基醇之间的缩合反应可在减压下(如

低于约 100mmHg,或在约 0.1mmHg 至约 50mmHg 的范围内)在合适的温度下进行以确保完全反应,如在约 120℃至约 220℃、或约 130℃至约 210℃、或约 150℃至约 210℃的温度范围内。缩合反应可用或不用催化剂来进行;然而,催化剂可用于加快反应的完成。可用的各个种类的催化剂包括,例如,钛酸四烷基酯、氧化二烷基锡如氧化二丁基锡(二丁基氧化锡),氧化四烷基锡化合物如二月桂酸二丁基锡、二烷基锡酸化合物如丁基锡酸、铝醇盐、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡,或其混合物;并且催化剂可以以例如约 0.005mole%至约 5mole%的量来选择,如基于起始二酸计。在一些实施方案中,缩合反应在小于约 15 小时,如小于约 12 小时,或小于约 10 小时内完成(例如至少 95%,如 99%的二酸已反应)。

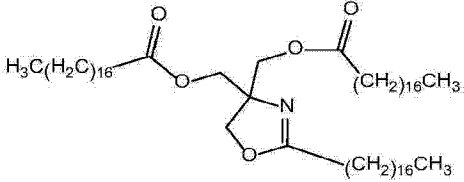
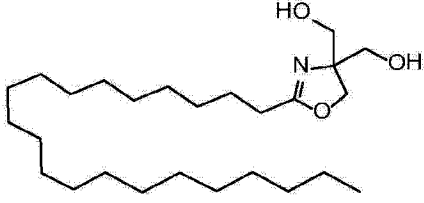
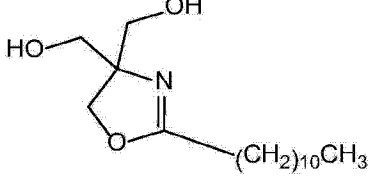
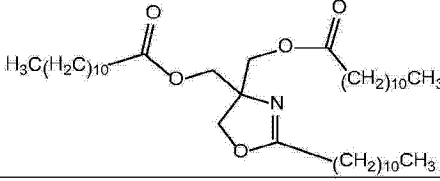
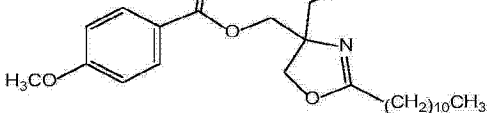
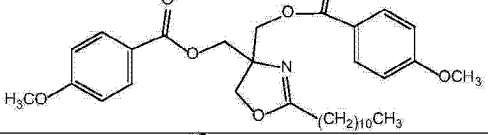
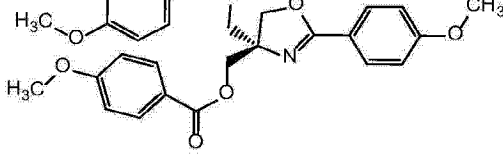
[0094] 噁唑啉化合物的实例及所选的其热性质和物理特性的数据示于以下表 2 中。噁唑啉化合物可通过上述方法,或通过其它方法制备,如美国专利 5,817,169 和美国专利 5,698,017 所述的那些,各篇专利的全文在此以援引的方式纳入本说明书。表 2 的化合物 1-6 是羟烷基取代单噁唑啉和羟烷基取代单噁唑啉的脂肪族酯,其全都为结晶并且具有锐敏的熔融温度和锐敏的结晶温度,并且可适于作为结晶剂用于相分离油墨。表 2 的化合物 7-11 是芳香族噁唑啉及其酯衍生物,其通常呈现无定形性,并且可适于作为用于各种油墨组合物的粘合剂树脂,包括用于喷墨印刷的相变油墨。

[0095] 表 2

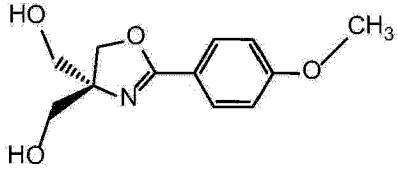
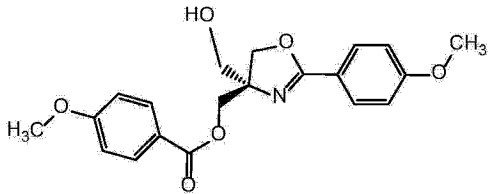
[0096]

| 编号 | 单噁唑啉化合物                                                                             | T <sub>熔化</sub> (°C)<br>(DSC) | T <sub>结晶</sub> (°C)<br>(DSC) | 物理状态(室温) |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|
| 1  |  | 98                            | 72.4                          | 结晶       |
| 2  |  | 60                            | 45                            | 结晶       |

[0097]

| 编号 | 单噁唑啉化合物                                                                             | T <sub>熔化</sub> (°C)<br>(DSC)         | T <sub>结晶</sub> (°C)<br>(DSC) | 物理状态 (室温) |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-----------|
| 3  |    | 56                                    | 33                            | 结晶        |
| 4  |    | 108.6                                 | 92                            | 结晶        |
| 5  |   | 97                                    | 73                            | 结晶        |
| 6  |  | --                                    | --                            | 结晶        |
| 7  |  | --                                    | --                            | 无定形       |
| 8  |  | --                                    | --                            | 无定形       |
| 9  |  | T <sub>g</sub> (初始)<br>范围 5 至<br>15°C | --                            | 无定形       |

[0098]

| 编号 | 单噁唑啉化合物                                                                           | T <sub>熔化</sub> (°C)<br>(DSC) | T <sub>结晶</sub> (°C)<br>(DSC) | 物理状态 (室温) |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|
| 10 |  | --                            | --                            | 无定形       |
| 11 |  | --                            | --                            | 无定形       |

[0099] 无定形组分提供粘合性并赋予稳固性给印刷图像。在本实施方案中,所需的无定形材料在高于约 120℃ 的温度下具有相对低的粘度 ( $<10^3 \text{mPa} \cdot \text{s}(\text{cps})$ , 或为约 1 至约 500  $\text{mPa} \cdot \text{s}(\text{cps})$ , 或为约 5 至约 300  $\text{mPa} \cdot \text{s}(\text{cps})$ ), 但是在室温下具有极高的粘度 ( $>10^5 \text{mPa} \cdot \text{s}(\text{cps})$ )。在高于约 120℃ 的温度下的低粘度提供了很宽的配方范围,而室温下的高粘度则赋予了稳固性。

[0100] 在一些实施方案中,至少一种无定形组分在约 140℃ 的温度下的粘度为约 10 至约 500 毫帕·秒 (厘泊)。在另一些实施方案中,至少一种无定形组分在约 30℃ 至小于约 120℃ 的温度下的粘度高于约  $10^5$  毫帕·秒 (厘泊),或在约 30℃ 至小于约 120℃ 的温度下的粘度大于约  $10^6$  毫帕·秒 (厘泊)。在一个具体实施方案中,所述至少一种无定形组分在约 30℃ 的温度下的粘度大于约  $10^5$  毫帕·秒 (厘泊)。

[0101] 在某些实施方案中,所述至少一种可结晶组分和至少一种无定形组分在约 30℃ 的温度下的粘度差至少约 500 毫帕·秒 (厘泊)。

[0102] 无定形材料具有玻璃化转变温度 ( $T_g$ ),但是借助 DSC ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 从  $-50$  至  $200$  至  $-50^\circ\text{C}$ ) 没有呈现结晶和熔化峰。 $T_g$  值通常为约  $-5^\circ\text{C}$  至约  $50^\circ\text{C}$ , 或约  $-5^\circ\text{C}$  至约  $40^\circ\text{C}$ , 或约  $-5^\circ\text{C}$  至约  $35^\circ\text{C}$ , 以赋予油墨所需的韧性和柔性。在一个实施方案中,所述至少一种无定形组分的玻璃化转变温度为约  $-5^\circ\text{C}$  至约  $50^\circ\text{C}$ 。所选无定形材料具有低分子量,如小于  $1000 \text{g/mol}$ , 或为约 100 至约  $1000 \text{g/mol}$ , 或为约 200 至约  $1000 \text{g/mol}$ , 或为约 300 至约  $1000 \text{g/mol}$ 。较高分子量的无定形材料,例如聚合物,在高温下会变得粘滞和胶粘,但是在所需的温度下其粘度太高而不可用压电喷头喷出。

[0103] 任何具有所需性能的合适的或所需的材料均可选来用于本文的无定形组分。在某些实施方案中,无定形组分可以选自酯、噁唑啉、二氨基甲酸酯、及其混合物和结合物。

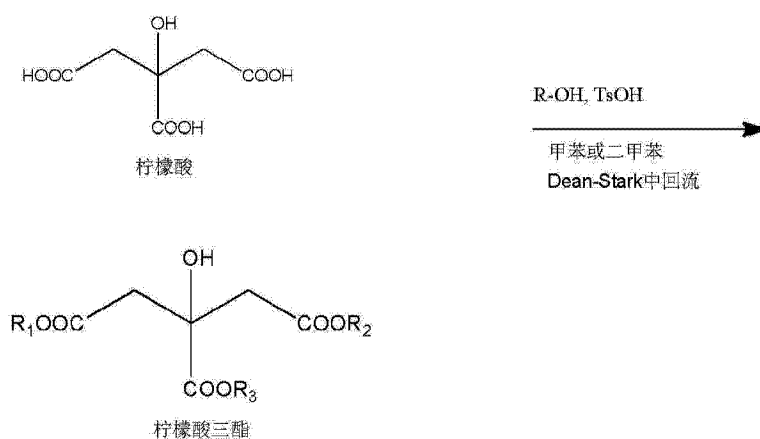
[0104] 在一些实施方案中,无定形组分可选自无定形酒石酸酯和柠檬酸酯,例如记载于以下文件的那些:普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095795 (未颁, 代理人卷号 20100868-US-NP), 其全文在此以援引的方式纳入本说明书的;普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095015 (未颁, 代理人卷号 20101358-US-NP), 其全文在此以援引的方式纳入本说明书;和普通让与的共同未决的美国专利申请序列号

US13/095784(未颁,代理人卷号 20101140-US-NP),其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0105] 无定形组分可通过任何合适的或所需的方法制备。在一些实施方案中,无定形组分可如以下专利申请记载的制备:普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095015(未颁,代理人卷号 20101358-US-NP),其以援引的方式纳入本说明书。

[0106] 在一些实施方案中,无定形组分可包含一种柠檬酸三酯。该柠檬酸三酯可通过任何合适的或所需的方法制备。在一些实施方案中,柠檬酸三酯可根据以下反应方案制备。

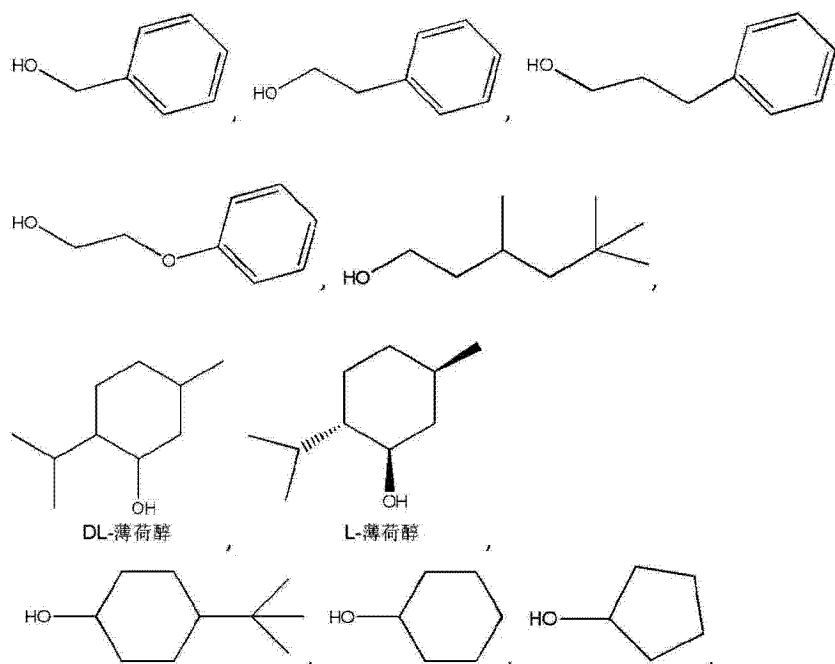
[0107]



[0108] R-OH 可为任何合适的或所需的醇。在一些实施方案中,  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  可相同或不同, 并且其中  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  彼此独立地选自 (i) 烷基, 其具有约 1 至约 40, 或约 1 至约 20, 或约 1 至约 10 个碳原子, 尽管碳原子数可不在上述范围内, 其可为直链或支链的、饱和或不饱和的、环状或非环状的、取代或未取代的, 并且其中在所述烷基中可存在或不存在杂原子; (ii) 芳基, 其具有约 3 至约 40, 或约 6 至约 20, 或约 6 至约 10 个碳原子, 尽管碳原子数可不在上述范围内, 其可为取代或未取代的, 并且其中在所述芳基中可存在或不存在杂原子; (iii) 芳烷基, 其具有约 4 至约 40, 或约 7 至约 20, 或约 7 至约 12 个碳原子, 尽管碳原子数可不在上述范围内, 其可为取代或未取代的, 其中芳烷基的烷基部分可为直链或支链的、饱和或不饱和的、环状或非环状的、取代或未取代的, 并且其中在所述芳烷基的芳基或烷基部分可存在或不存在杂原子; 或 (iv) 烷芳基, 其具有约 4 至约 40, 或约 7 至约 20, 或约 7 至约 12 个碳原子, 尽管碳原子数可不在上述范围内, 其可为取代或未取代的, 其中烷芳基的烷基部分可为直链或支链的、饱和或不饱和的、环状或非环状的、取代或未取代的, 并且其中在所述烷芳基的芳基或烷基部分可存在或不存在杂原子。

[0109] 在某些实施方案中, R-OH 选自:

[0110]



[0111] 及其混合物。

[0112] 该方法可在任何合适的或所需的温度下进行。在一些实施方案中,将反应混合物加热至约 40 至约 250℃,或约 90 至约 205℃,或约 130 至约 180℃,尽管不限于这些范围。

[0113] 可将反应加热任何合适的或所需的时间。在一些实施方案中,加热混合物包括加热约 1 至约 48 小时,或约 4 至约 30 小时,或约 6 至约 10 小时,尽管不限于这些范围。

[0114] 可使用任何合适的或所需的催化剂。合适的催化剂的实例包括,但不限于,选自以下的那些:硫酸、磷酸、盐酸、对甲苯磺酸、氯化锌、氯化镁、乙酸锌、乙酸镁、二月桂酸二丁基锡、和丁基锡酸、及其混合物和结合物。在一个具体实施方案中,催化剂可选自 Arkema, Inc. 市售的 Fascat 系列催化剂,如 Fascat 4100。催化剂可以以任何有效的量选择。例如,催化剂可以以反应混合物的约 0.01 至约 1 重量%的量存在,尽管不限于该范围。

[0115] 该方法可包括额外的方法步骤。该方法可进一步包括冷却和分离产品的步骤,其可根据本领域普通技术人员的知识进行。这些处理步骤的各种技术为化学领域中已知的。

[0116] 在一些实施方案中,本方法包括将反应混合物冷却至室温并用溶剂处理反应混合物。例如,可将最终树脂产品从反应容器中排出并加入至任何合适或所需量的溶剂中以便于与清洗溶液混合,以便于材料在容器间转移等。在一些实施方案中,方法包括将反应混合物冷却至室温并用选自下列的有机溶剂处理反应混合物:戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、甲苯、二甲苯、苯和均三甲苯。清洗溶剂的量可为任何合适的或所需的量。

[0117] 该方法可包括除水,如通过蒸发或蒸馏。根据本领域普通技术人员的知识,该方法可进一步包括额外的化学合成步骤。

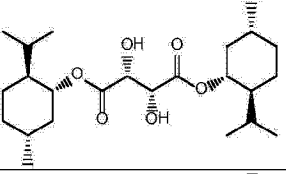
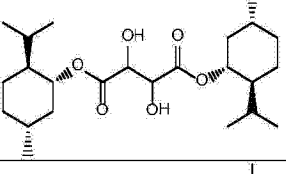
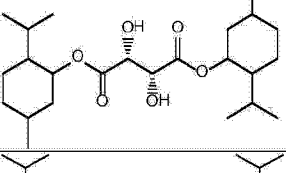
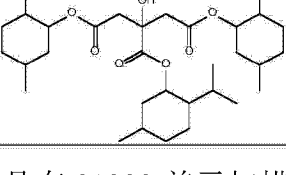
[0118] 在一些实施方案中,反应产物可通过任何合适的或所需的方法进行分离,如通过过滤反应产物。该方法可进一步包括干燥反应产物。干燥可通过任何合适的或所需的方法在任何合适的或所需的温度下进行。在一些实施方案中,干燥可在真空下进行。干燥可在任何合适的或所需的温度下,例如约 20℃至约 250℃、或约 30℃至约 200℃、或约 80℃至约 120℃,进行任何合适的或所需的时间,例如约 0.1 至约 48 小时,或约 1 至约 24 小时,或约

6 至约 8 小时。

[0119] 酒石酸和柠檬酸衍生物的合适的无定形材料的实例在表 3 中阐明。

[0120] 表 3

[0121]

| 化合物 | 结构                                                                                  | Tg<br>(°C)* | 140°C下的 $\eta$<br>(mPa·s (cps))** | MW<br>(g/mol) |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-----------------------------------|---------------|
| 5   |    | 19          | 10                                | 426.59        |
| 6   |    | 18          | 10                                | 426.59        |
| 7   |    | 13          | 10                                | 426.59        |
| 8   |  | 11          | 27                                | 606.87        |

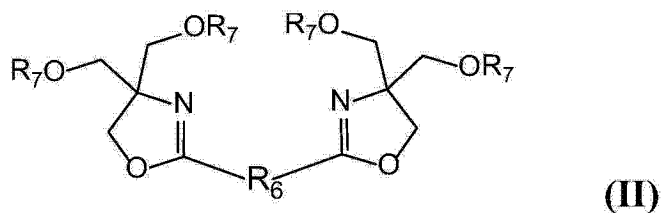
[0122] \*样品在 Q1000 差示扫描量热仪 (TA Instruments) 以 10°C /min 的速率从 -50°C 至 200°C 至 -50°C 测定 ;取中点值。

[0123] \*\*粘度在装有 Peltier 加热板的 ARES 流体流变仪 RFS3 (TA instruments) 上用 25 毫米平行板来测定。所用方法是从高温到低温的温度扫描,温度减量为 5°C,各温度间的保温时间 (平衡) 为 120 秒,恒定频率为 1Hz。

[0124] 无定形噁唑啉化合物和 / 或衍生物记载于 :普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095221 (未颁,代理人卷号 20100008-US-NP) 其全文在此以援引的方式纳入本说明书 ;和美国专利申请序列号 US13/095174 (未颁,代理人卷号 20100007-US-NP),其全文在此以援引的方式纳入本说明书的,其也可选择用于本文的相分离油墨。例如,无定形噁唑啉化合物和 / 或衍生物的粘度可使其能用作本文的相分离油墨的粘合剂、并任选地用作流变改性剂、增容剂、颜料用增效剂或其它添加剂。在一些实施方案中,无定形噁唑啉化合物和 / 或衍生物在高于约 110°C 的温度下的复数粘度可为约 20 至约 500mPa · s (cps) (厘泊,或毫帕 - 秒),或约 40 至约 300mPa · s (cps),或约 50 至约 250mPa · s (cps)。在室温下,本发明公开的结晶噁唑啉化合物和 / 或衍生物的复数粘度可  $\geq 1 \times 10^5 \text{mPa} \cdot \text{s (cps)}$ 。

[0125] 在一些实施方案中,可用作本文的相分离油墨的示例性粘合剂树脂的无定形噁唑啉化合物和 / 或衍生物可具有以下通式

[0126]

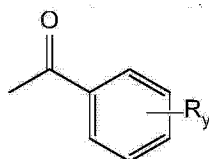


[0127] 其中  $R_6$  为亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、亚烷芳基, 如含有 1 至约 60 个碳原子、或约 2 至约 40 个碳原子、或约 4 至约 36 个碳原子的亚烷基, 或含有约 5 至约 20 个碳原子、如约 6 至约 18 个碳原子、或约 7 至约 14 个碳原子的亚烷芳基、亚芳基、亚芳烷基; 和

[0128]  $R_7$  为烷基、芳基、烷芳基、芳香族基团 (各自可或可不被取代)、或氢; 例如,  $R_7$  可为含有 1 至约 60 个碳原子、如 1 至约 30 个碳原子、或 1 至约 18 个碳原子的烷基, 或含有约 5 至约 20 个碳原子、如约 6 至约 18 个碳原子、或约 7 至约 14 个碳原子的芳香族基团或芳基, 或通式  $-(C=O)-(CH_2)_nCH_3$  的酰基, 其中  $n$  可为 0 或为 1 至约 50 的整数, 如约 4 至约 30 的整数, 或约 8 至约 16 的整数; 或通式  $-(C=O)-NH-R_z$  的尿烷基团, 其中  $R_z$  为式  $-(CH_2)_nCH_3$  的直链烷基, 其中  $n$  可为 0 或为 1 至约 36 的整数, 如 2 至约 24 的整数, 或约 5 至约 20 的整数, 或者其中  $R_z$  为含有约 6 至约 20 个碳原子, 如约 7 至约 18 个碳原子, 或约 7 至约 14 个碳原子的烷芳基;

[0129] 或其中基团  $R_7$  可为烷芳基, 例如具有以下通式的烷芳基

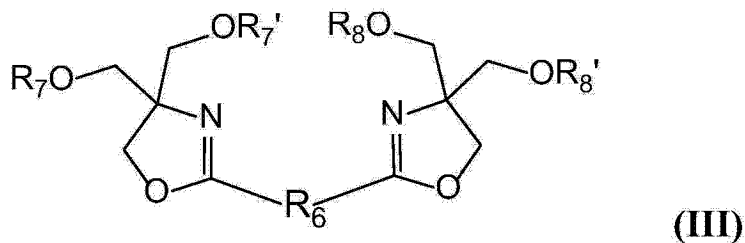
[0130]



[0131] 其中  $R_y$  为 H、OH、 $OCH_3$ 、Cl、Br、F、I、 $NH(COCH_3)$ 、 $CH_3$ 、 $CH_2CH_3$ 、异丙基、叔丁基、 $CO_2CH_3$ 、 $CO_2H$ ; 具有 1 至约 66 个碳原子、或约 2 至约 18 个碳原子的烷基; 或具有 1 至约 8 个碳原子, 或约 2 至 6 个碳原子的烷氧基。

[0132] 在一些实施方案中, 本文公开的上述式 I 和 II 的 R 基团, 如  $R_7$ , 可相同或彼此不同。例如, 各个  $R_7$  基团可相同或彼此不同。在一些实施方案中, 一个或多个  $R_7$  基团可为相同的。或者, 在一些实施方案中, 各个  $R_7$  可彼此不同, 如以下结构所示

[0133]



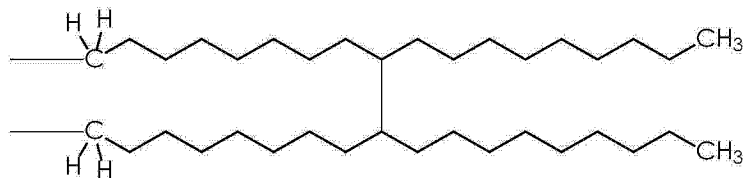
[0134] 无定形噁唑啉化合物和 / 或衍生物可以任何所需的量使用, 如油墨组合物中各个组分 (例如, 示例性无定形粘合剂树脂) 的约 0.5 重量% 至约 100 重量%, 或约 10 重量% 至约 100 重量%, 或约 30 重量% 至约 90 重量%。

[0135] 在一些实施方案中, 本文所用无定形噁唑啉化合物和 / 或衍生物可为一种或多种包含式 I、II 和 III 的化合物的混合物。例如, 式 I 的一种或多种化合物可为无定形粘合剂

树脂的主要组分；或式 II 或 III 的一种或多种化合物可为无定形粘合剂树脂的主要组分。

[0136] 在一些实施方案中，基团  $R_6$  可具有通式  $C_{36}H_{64+n}$  并且为可包括不饱和基团和 / 或环状基团的支化亚烷基，其中  $n$  是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 中的整数，包括，例如，以下通式的结构异构体

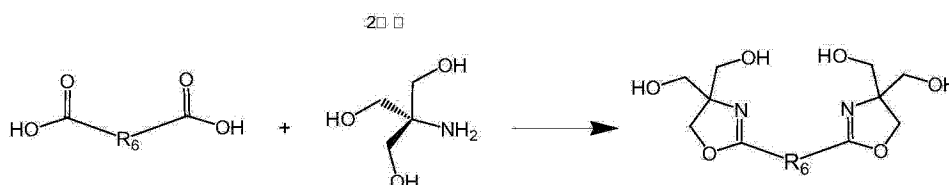
[0137]



[0138] 式 II 或 III 的化合物，其中基团  $R_7$  (或  $R_7'$  或  $R_8$  或  $R_8'$ ) 为除氢之外的取代基团，可通过两步制备。第一步包括二聚体噁唑啉四醇的合成，其中式 II 中的  $R_7$  为 H。在一些实施方案中，二聚体噁唑啉四醇可通过在合适温度下发生的缩合反应来制备，如在高于约 120℃、或约 120℃ 至约 220℃ 范围内、或约 150℃ 至约 210℃ 范围内的温度下，使具有如上定义的  $R_6$  基团的合适的二酸与至少 2mol 当量的三 (羟甲基) 氨基甲烷进行高温缩合反应。在一些实施方案中，合适的二酸与三 (羟甲基) 氨基甲烷间的缩合反应可在减压下 (如小于约 100mmHg，或在约 0.1mmHg 至约 50mmHg 的范围) 于合适的温度 (如在约 120℃ 至约 220℃、或约 130℃ 至约 210℃、或约 150℃ 至约 210℃ 的温度范围内) 下进行以确保完全反应。缩合反应可用或不用催化剂进行；然而，可用催化剂加快反应完成。可用的各种催化剂包括，例如，钛酸四烷基酯，氧化二烷基锡如氧化二丁基锡 (二丁基氧化锡)，氧化四烷基锡化合物如二月桂酸二丁基锡、二烷基锡酸化合物如丁基锡酸、铝醇盐、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡、或其混合物；并且催化剂以例如约 0.005mol% 至约 5mol% 的量来选择，基于起始二酸计。在一些实施方案中，缩合反应在小于约 15 小时、如小于约 12 小时、或小于约 10 小时内反应完全 (例如至少 95%、如 99% 的二酸已反应)。

[0139] 作为实例， $R_6$  为  $-(CH_2)_n$  (其中  $n = 10$ ) 的二聚体噁唑啉四醇可由 1, 12- 十二烷酸与 2mol 当量的三 (羟甲基) 氨基甲烷的高温缩合来制备，如以下方案所述，其中  $R_6$  如上述关于式 II 中的定义所定义

[0140]



[0141] 该反应的产品可通过在合适的有机溶剂中重结晶而纯化，例如简单醇溶剂如甲醇、乙醇或异丙醇，或极性有机溶剂与非极性有机溶剂的结合物，例如，使用乙酸乙酯和正己烷，其体积比分别为约 0.1 份至 5 份乙酸乙酯比约 1 份至约 20 份正己烷。一个优选的实施方案是将上述反应方案的产物在进行第二次化学转化前纯化，所述第二次转化包括，例如，四元醇的酯化、由四元醇形成尿烷基团、四元醇的醚化、或各种其它化学转化。

[0142] 四元醇的酯化可通过本领域内已知的几种反应方法来完成，包括与单羧酸的直接缩合。例如，式 III 的四元酯，其中所有的  $R_7$ 、 $R_7'$ 、 $R_8$  和  $R_8'$  基团为相同的酰基，可通过与至少 4mol 当量的所需单羧酸在无溶剂下，于确保完全反应的合适的高温下 (例如高于约 150℃，

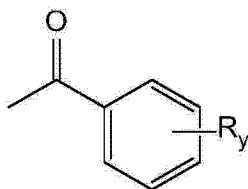
或在约 150℃至约 250℃范围内)并在环境压力下的进行缩合从而容易地制备。作为实例,当四元酯化通过与 4mol 当量月桂酸(十二烷酸)直接缩合来完成时,所得产品为起始二聚体噁唑啉四元醇的十二烷四羧酸酯。

[0143] 在另一些实施方案中,当式 III 的二聚体噁唑啉的酯化是用过量的芳香族单羧酸(例如 2-甲氧基苯甲酸)进行以提供四元酯时,一种或多种噁唑啉产品可以以重现性的方式获得(通过 HPLC-MS 分析证明)。产物混合物包括作为产物的二聚体噁唑啉四-(4-甲氧基苯甲酸)酯,和位于主产物中的芳香族单噁唑啉产物,如 4-甲氧基苯基噁唑啉化合物。包括一种或多种取代二聚物噁唑啉和芳香族噁唑啉化合物和/或衍生物的这种混合物的油墨组合物具有用于相分离油墨组合物所需的流变性,并提供牢固和耐久的印迹。

[0144] 在另一些实施方案中,无定形的取代芳香族单噁唑啉化合物和/或衍生物(例如表 2 所示的那些)的制备可通过芳香族单羧酸和合适的氨基醇之间的直接缩合反应,在从涉及烷烃羧酸的当量缩合降低的温度下得到。例如,一种芳香族单噁唑啉二酯化合物可通过 3mol 当量的 4-甲氧基苯甲酸和 1 当量的三(羟甲基)-氨基甲烷在降低的温度下,如小于约 180℃,或在约 150℃至约 180℃的范围内,进行的缩合反应而制备。由于噁唑啉产物中苯基与噁唑啉亚胺部分的共轭,该缩合反应所需的热活化能降低,因此芳香族噁唑啉化合物在较低反应温度下制备。

[0145] 在一些实施方案中,式 III 所示的二聚体噁唑啉化合物的衍生物可为酯衍生物,其中  $R_7$ 、 $R_7'$ 、 $R_8$  和  $R_8'$  中的一个或多个基团为酰基,如通式  $-(C=O)-(CH_2)_nCH_3$  基团,其中  $n$  或为 0 或为 1 至约 50 的整数,例如约 4 至约 30 的整数,或约 8 至约 16 的整数;或烷芳基,如具有以下通式的烷芳基

[0146]

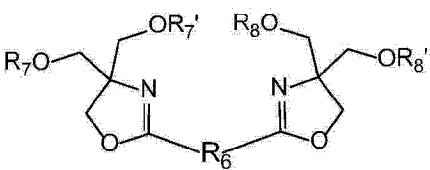
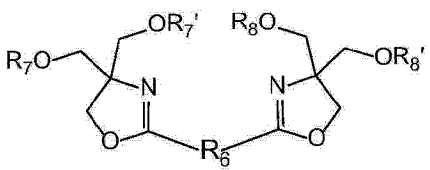
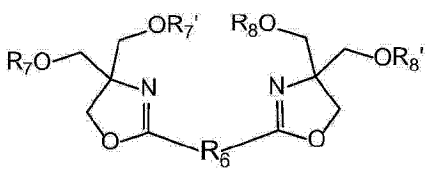
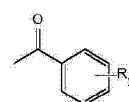
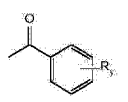


[0147] 其中  $R_y$  为 H、OH、 $OCH_3$ 、Cl、Br、F、I、 $NH(COCH_3)$ 、 $CH_3$ 、 $CH_2CH_3$ 、异丙基、叔丁基、 $CO_2CH_3$ 、 $CO_2H$ 、具有 1 至约 18 个碳或约 2 至约 66 个碳的烷基,或具有从 1 至约 8 个碳或约 2 至约 6 个碳的烷氧基。

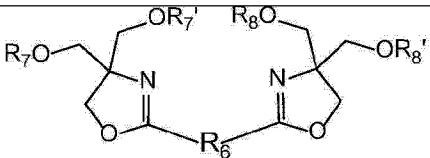
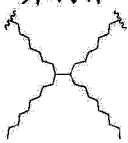
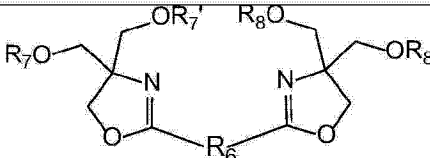
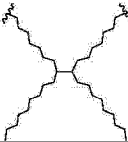
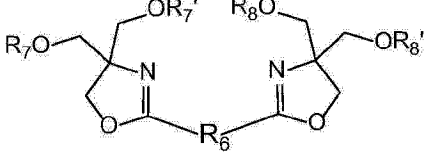
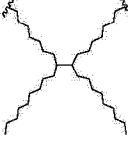
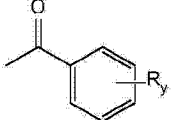
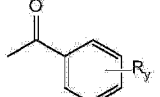
[0148] 早期在一些实施方案中,表 2 示出了为芳香族噁唑啉化合物或衍生物的具有无定形特性的单噁唑啉化合物的所选实例。表 4(下表)示出了也具有无定形特性并且适于用作本文相变油墨的无定形粘合剂树脂的二聚体噁唑啉化合物的实例结构。

[0149] 表 4

[0150]

| 编号 | 噻唑啉化合物                                                                             | $R_6$                                         | $R_7(R_7')$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | $R_8(R_8')$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|----|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1  |   | $-(CH_2)_n-$<br>其中<br>$n=2, 4, 8, 10, 12, 16$ | H                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | H                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 2  |   | $-(CH_2)_n-$<br>其中<br>$n=2, 4, 8, 10, 12, 16$ | $-(C=O)-(CH_2)_nCH$<br>3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | $-(C=O)-(CH_2)_nCH$<br>3<br>其中 $n=2, 4, 6, 10, 14$ , 和在 30-50 的范围内                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 3  |  | $-(CH_2)_n-$<br>其中<br>$n=2, 4, 8, 10, 12, 16$ | <br>其中 $R_y =$<br>H、OH、OCH <sub>3</sub> 、Cl、Br、F、I、NH(COCH <sub>3</sub> )、CH <sub>3</sub> 、异丙基、叔丁基、CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 、CO <sub>2</sub> H、(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> CH <sub>3</sub> (其中整数 $m$ 为 1 至 17)、和 O(CH <sub>2</sub> ) <sub>p</sub> CH <sub>3</sub> (其中整数 $p$ 为 1 至 7)。 | <br>其中 $R_y =$<br>H、OH、OCH <sub>3</sub> 、Cl、Br、F、I、NH(COCH <sub>3</sub> )、CH <sub>3</sub> 、异丙基、叔丁基、CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 、CO <sub>2</sub> H、(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> CH <sub>3</sub> (其中整数 $m$ 为 1 至 17)、和 O(CH <sub>2</sub> ) <sub>p</sub> CH <sub>3</sub> (其中整数 $p$ 为 1 至 7)。 |
| 4  |                                                                                    | $C_{36}H_{64+n}$<br>支化亚烷基, 包括                 | H                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | H                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |

[0151]

| 编号 | 噁唑啉化合物                                                                             | R <sub>6</sub>                                                                                                                                       | R <sub>7</sub> (R <sub>7</sub> ')                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | R <sub>8</sub> (R <sub>8</sub> ')                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|----|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    |   | 以下结构<br>异构体<br>                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 5  |   | C <sub>36</sub> H <sub>64+n</sub><br>支化亚烷基, 包括<br>以下结构<br>异构体<br>   | -(C=O)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH<br>3<br>其中 n=2、4、6、<br>10、14、和在 30-50<br>的范围内                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | -(C=O)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH<br>3<br>其中 n=2、4、6、<br>10、14、和在 30-50<br>的范围内                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 6  |  | C <sub>36</sub> H <sub>64+n</sub><br>支化亚烷基, 包括<br>以下结构<br>异构体<br> | <br>其中 Ry=<br>H、OH、OCH <sub>3</sub> 、<br>Cl、Br、F、I、<br>NH(COCH <sub>3</sub> )、<br>CH <sub>3</sub> 、异丙基、叔<br>丁基、CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 、<br>CO <sub>2</sub> H、<br>(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> CH <sub>3</sub> (其中<br>整数 m 为 1 至<br>17)、和<br>O(CH <sub>2</sub> ) <sub>p</sub> CH <sub>3</sub> (其<br>中整数 p 为 1 至 7) | <br>其中 Ry=<br>H、OH、OCH <sub>3</sub> 、<br>Cl、Br、F、I、<br>NH(COCH <sub>3</sub> )、<br>CH <sub>3</sub> 、异丙基、叔<br>丁基、CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 、<br>CO <sub>2</sub> H、<br>(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> CH <sub>3</sub> (其中<br>整数 m 为 1 至<br>17)、和<br>O(CH <sub>2</sub> ) <sub>p</sub> CH <sub>3</sub> (其<br>中整数 p 为 1 至 7) |

[0152] 在一个具体实施方案中, 无定形组分包含 L- 酒石酸二-L 薄荷酯而可结晶组分包含 L- 酒石酸二苯乙酯。在另一个具体实施方案中, 无定形组分包含柠檬酸三-DL- 薄荷酯 (TMC) 而可结晶组分包含辛二酸二 (4- 甲氧基苯基) 酯。

[0153] 结晶组分可在相分离油墨中以任何合适的或所需的量存在。在一些实施方案中, 结晶组分以约 60 至约 95, 或约 65 至约 95, 或约 70 至约 90 重量%来提供, 基于结晶和无定形组分的总的结合重量计。

[0154] 无定形组分可在相变油墨中以任何合适的或所需的量存在。在一些实施方案中, 无定形组分以约 5 至约 40, 或约 5 至约 35, 或约 10 至约 30 重量%来提供, 基于结晶和无定形组分的总的结合重量计。

[0155] 在一些实施方案中,结晶组分与无定形组分的比为约 60:40 至约 95:5 重量%,基于结晶组分和无定形组分的总的结合重量计。在一些实施方案中,结晶组分与无定形组分的重量比为约 65:35 至约 95:5、或约 70:30 至约 90:10 重量%,基于结晶组分和无定形组分的总的结合重量计。在一些实施方案中,结晶组分与无定形组分的重量比为约 95:5、80:20 或 60:40。在其它实施方案中,结晶组分和无定形组分的重量比为 70:30、50:50 或 30:70。

[0156] 相分离油墨可进一步包含一种着色剂化合物。该任选的着色剂可在油墨中以任何所需的或有效的量存在以获得所需颜色或色调,在一些实施方案中为油墨重量的约 0.1 重量%至约 50 重量%。任何所需的或有效的着色剂均可使用,包括染料、颜料、其混合物等,条件是着色剂可溶解或分散于油墨载体中。相分离载体组合物可与传统相分离油墨着色剂材料结合使用,如比色指数 (C. I.) 溶剂染料、分散染料、改性酸和直接染料、碱性染料、硫化染料、还原染料等。

[0157] 合适的染料的实例包括 **Neozapon®** Red 492 (BASF) ; **Orasol®** Red G (Pylam Products) ; Direct Brilliant Pink B (Oriental Giant Dyes) ; Direct Red 3BL (Classic Dyestuffs) ; **Supranol®** Brilliant Red 3BW (Bayer AG) ; Lemon Yellow 6G (United Chemie) ; Light Fast Yellow 3G (Shaanxi) ; Aizen Spilon 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®** Blue 670 (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) ; Classic Solvent Black 7 (Classic Dyestuffs) ; Sudan Blue 670 (C. I. 61554) (BASF) ; Sudan Yellow 146 (C. I. 12700) (BASF) ; Sudan Red 462 (C. I. 26050) (BASF) ; C. I. Disperse Yellow 238 ; Neptune Red Base NB543 (BASF, C. I. Solvent Red 49) ; **Neopen®** Blue FF-4012 (BASF) ; **Fastol®** Black BR (C. I. Solvent Black 35) (Chemische Fabriek Triade BV) ; Morton Morplas Magenta 36 (C. I. Solvent Red 172) ; 金属酞菁着色剂,如公开于美国专利号 6, 221, 137 等,其公开的全部内容在此以援引的方式纳入本说明书。也可使用聚合染料,如美国专利 5, 621, 022 和美国专利 5, 231, 135 中公开的那些,其各自公开的全文在此以援引的方式纳入本说明书,和市售的,如购自 Milliken & Company 的 Milliken Ink Yellow 869、Milliken Ink Blue 92、Milliken Ink Red 357、Milliken Ink Yellow 1800、Milliken Ink Black 8915-67、未稀释 (uncut) 的 **Reactint®** Orange X-38、未稀释 (uncut) 的 **Reactint®** Blue X-17、Solvent Yellow 162、Acid Red 52、Solvent Blue 44 和未稀释 (uncut) 的 **Reactint®** Violet X-80。

[0158] 颜料也是适用于相分离油墨的着色剂。合适的颜料的实例包括 **PALIOGEN®** Violet 5100(BASF) ; **PALIOGEN®** Violet 5890(BASF) ; **HELIOGEN®** Green L8730(BASF) ; **LITHOL®** Scarlet D3700(BASF) ; **SUNFAST®** Blue 15:4(Sun Chemical) ; **Hostaperm®** Blue B2G-D(Clariant) ; **Hostaperm®** Blue B4G(Clariant) ; **SPECTRA®** PAC C Blue 15:4(Sun Chemical) ; Permanent Red P-F7RK ; **Hostaperm®** Violet BL(Clariant) ; **LITHOL®** Scarlet 4440(BASF) ; Bon Red C(Dominion Color Company) ; **ORACET®** Pink RF(BASF) ; **PALIOGEN®** Red 3871K(BASF) ; **SUNFAST®** Blue 15:3(Sun Chemical) ; **PALIOGEN®** Red3340(BASF) ; **SUNFAST®** Carbazole Violet 23(Sun Chemical) ; **LITHOL®** Fast Scarlet L4300(BASF) ; **SUNBRITE®** Yellow 17(Sun Chemical) ; **HELIOGEN®** Blue L6900, L7020(BASF) ; **SUNBRITE®** Yellow 74(Sun Chemical) ; **SPECTRA®** PAC C Orange 16(Sun Chemical) ; **HELIOGEN®** Blue K6902、K6910(BASF) ; **SUNFAST®** Magenta 122(Sun Chemical) ; **HELIOGEN®** Blue D6840、D7080(BASF) ; Sudan Blue OS(BASF) ; **NEOPEN®** Blue FF4012(BASF) ; PV Fast Blue B2G01(Clariant) ; **IRGALITE®** Blue GL0(BASF) ; **PALIOGEN®** Blue 6470(BASF) ; Sudan Orange G(Aldrich) ; Sudan Orange 220(BASF) ; **PALIOGEN®** Orange 3040(BASF) ; **PALIOGEN®** Yellow152、1560(BASF) ; **LITHOL®** Fast Yellow 0991K(BASF) ; **PALITOL®** Yellow 1840(BASF) ; **NOVOPERM®** Yellow FGL(Clariant) ; Ink Jet Yellow 4G VP2532(Clariant) ; Toner Yellow HG(Clariant) ; **Lumogen®** Yellow D0790(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®** Pink D4830(BASF) ; **CINQUASIA®** Magenta(DU PONT) ; **PALIOGEN®** Black L0084(BASF) ; Pigment Black K801(BASF) ; 和炭黑, 例如 REGAL 330™(Cabot)、Nipex 150(Evonik) Carbon Black 5250 和 Carbon Black 5750(Columbia Chemical) 等, 及其混合物。

[0159] 油墨基中的颜料分散体可用增效剂和分散剂稳定。通常, 合适的颜料可为有机材料或无机材料。基于磁性材料的颜料也是适于例如用于制备稳固的 Magnetic Ink Character Recognition(MICR) 油墨。磁性颜料包括磁性纳米颗粒, 例如, 铁磁性纳米颗粒。

[0160] 公开于以下文件的着色剂也是适宜的: 美国专利 6,472,523、美国专利 6,726,755、美国专利 6,476,219、美国专利 6,576,747、美国专利 6,713,614、美国专利 6,663,703、美国专利 6,755,902、美国专利 6,590,082、美国专利 6,696,552、美国专利 6,576,748、美国专利 6,646,111、美国专利 6,673,139、美国专利 6,958,406、美国专利

6,821,327、美国专利 7,053,227、美国专利 7,381,831 和美国专利 7,427,323,其各自公开的内容全文均以援引的方式纳入本说明书。

[0161] 着色剂可在相分离油墨中以任何所需的或有效的量存在以获得所需的颜色或色调,例如,为油墨的约 0.1 至 50 重量%,油墨的约 0.2 至约 20 重量%,或油墨的约 0.5 至约 10 重量%。

[0162] 本发明公开的油墨还可任选地含有抗氧化剂。油墨组合物的任选抗氧化剂保护图像免于氧化,还在油墨制备方法的加热过程期间保护油墨组分免于氧化。合适的抗氧化剂的具体实例包括 **NAUGUARD®** 524、**NAUGUARD®** 76、**NAUGUARD®** 445、和 **NAUGUARD®** 512(购自 Uniroyal Chemical Company, Oxford, CT)、**IRGANOX®** 1010(Ciba Geigy)、N,N'-亚己基二(3,5-二-叔-丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)(**IRGANOX®** 1098, BASF)、2,2-二(4-(2-(3,5-二-叔-丁基-4-羟基氢化肉桂酰氧基)乙氧基苄基)丙烷(**TOPANOL-205®**, 购自 Vertellus)、三(4-叔-丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰尿酸酯(Aldrich)、2,2'-亚乙基二(4,6-二-叔-丁基苄基)氟代亚膦酸(**ETHANOX-398®**, Albermarle Corporation)、二亚膦酸四(2,4-二-叔-丁基苄基)-4,4'-二苯酯(Aldrich 46)、季戊四醇四硬脂酸酯(TCI America)、三丁基亚膦酸铵(Aldrich)、2,6-二-叔-丁基-4-甲氧基苯酚(Aldrich)、2,4-二-叔-丁基-6-(4-甲氧基苄基)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)-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)、2,6-二(羟甲基)-对甲酚(Aldrich)、2,2'-亚甲基联苯酚(Aldrich)、5-(二乙基氨基)-2-亚硝基苯酚(Aldrich)、2,6-二氯-4-氟代苯酚(Aldrich)、2,6-二溴氟苯酚(Aldrich)、 $\alpha$ -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-氟乙基砒(Aldrich)、3,4-二氟苯基乙酸(Adrich)、3-氟苯基乙酸(Aldrich)、3,5-二氟苯基乙酸(Aldrich)、2-氟苯基乙酸(Aldrich)、2,5-二(三氟甲基)苯甲酸(Aldrich)、2-(4-(4-(三氟甲基)苯氧基)苯氧基)丙酸乙酯(Aldrich)、二亚膦酸四(2,4-二-叔-丁基苄基)-4,4'-二苯酯(Aldrich)、4-叔-戊基苯酚(Aldrich)、3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯乙醇(Aldrich)等、及其混合物。如果存在,任选的抗氧化剂在油墨中以任何所需的或有效的量存在,如为油墨的约 0.01 重量%至约 20 重量%。

[0163] 其它任选的油墨添加剂包括消泡剂、爽滑剂和匀染剂、澄清剂、增粘剂、粘合剂、增塑剂等,以任何合适的或所需的量,如油墨的约 0.1 至约 50 重量%。

[0164] 相分离油墨可通过任何合适的或所需的方法制备。例如,组分可在搅拌和加热下合并以形成相分离油墨。相分离油墨载体材料可以任何合适的或所需的顺序结合。例如,油墨载体的各组分可以混合在一起,之后将混合物至少加热至其熔点,例如约 60°C 至约 150°C,约 800°C 至约 145°C,或约 85°C 至约 140°C,但不受限制。着色剂可在油墨成分加热前或油墨成分加热后加入。当颜料为所选着色剂时,可将熔融混合物在超微磨碎机或介质磨装置或其它高能混合装备中研磨以实现颜料在油墨载体中的分散。然后可搅拌加热的混合物,如约 5 秒至约 30 分钟或更多,以获得基本均一的、均匀熔体,然后将油墨冷却至环

境温度（通常为约 20℃至约 25℃）。油墨在环境温度下为固体。

[0165] 本文的油墨组合物在喷射温度下的熔体粘度为约 1 毫帕·秒（厘泊）至约 14 毫帕·秒（厘泊）、或约 2 毫帕·秒（厘泊）至约 13 毫帕·秒（厘泊），或约 3 毫帕·秒（厘泊）至约 12 毫帕·秒（厘泊），但熔体粘度可超出这些范围，在一些实施方案中，喷射温度为约 95℃至约 150℃，或约 100℃至约 145℃，约 100℃至约 140℃，或不高于约 150℃，但喷射温度可超出这些范围。在一些实施方案中，本文的相分离油墨在喷射温度下的粘度为约 2 毫帕·秒（厘泊）至小于约 12 毫帕·秒（厘泊），其中喷射温度为约 50℃至约 140℃。在一个具体实施方案中，本文的相分离油墨在喷射温度下的粘度小于约 12 毫帕·秒（厘泊），其中喷墨温度为约 50℃至约 140℃。在另一个具体实施方案中，本文的相分离油墨在约 140℃的喷墨温度下的粘度为约 2 至约 12 毫帕·秒（厘泊）。

[0166] 本文的相分离油墨可用于直接印刷喷墨法的装置和间接（胶版）印刷喷墨应用。本发明公开的一个实施方案涉及一种方法，其包括将一种相分离油墨引入喷墨印刷装置中，熔化油墨，并且使熔融的油墨滴以图像的方式喷在记录基底上。直接印刷法公开于，例如美国专利 5,195,430，其公开的全部内容在此以援引的方式纳入本说明书。在一些实施方案中，基底是一种最终记录片并且熔融的油墨滴以图像的方式直接喷在最终记录片上。

[0167] 本发明公开的另一个实施方案涉及一种方法，其包括将一种相分离油墨引入喷墨印刷装置中，熔化油墨，使熔融的油墨滴以图像的方式喷在中间转印部件上，并以图像的方式将油墨由中间转印部件转印至最终记录基底。在一些实施方案中，方法可包括用带或薄鼓将中间转印部件上的油墨图像运输经过诱导相分离必要的温度区，然后将油墨图像转印和涂布于最终图像接收基底上。在一个具体实施方案中，将中间转印部件加热至高于最终记录片但低于喷墨装置中熔融油墨温度的温度。在另一个具体实施方案中，将中间转印部件和最终记录片均加热；在该实施方案中，将中间转印部件和最终记录片均加热至低于印刷装置中熔融油墨温度的温度；在该实施方案中，中间转印部件和最终接受片的相对温度可（1）将中间转印部件加热至高于最终记录基底但低于印刷装置中熔融油墨温度的温度；（2）将最终记录基底加热至高于中间转印部件但低于印刷装置中熔融油墨温度的温度；或（3）将中间转印部件和最终记录片加热至大约相同的温度。胶版或间接印刷法还公开于，例如，美国专利 5,389,958，其公开的全部内容在此以援引的方式纳入本说明书。在一个具体实施方案中，印刷装置使用压电印刷法，其中使油墨滴以图像的方式通过压电振动元件的摆动喷出。在一些实施方案中，将中间转印部件加热至高于最终记录片但低于印刷装置中熔融油墨温度的温度。

[0168] 本发明公开的油墨也可用于其它热熔印刷法，如热熔声波喷墨印刷、热熔热喷墨印刷、热熔连续流或偏转喷墨印刷等。本发明公开的相分离油墨也可用于除热熔喷墨印刷法外的印刷法。

[0169] 在一些实施方案中，本文的相分离油墨可用于一种方法，该方法包括：（1）将一种相变油墨引入喷墨印刷装置，所述相变油墨包含至少一种包含当从第一喷墨温度冷却至低于所述喷墨温度的第二温度时结晶的材料的可结晶组分，其中所述第二温度足以引发至少一种可结晶组分的结晶；至少一种包含在第二温度下保持无定形状态的材料的无定形组分；任选的着色剂；其中所述至少一种可结晶组分和所述至少一种无定形组分在第一喷墨温度下为熔融的单相状态；其中在第二温度下，相分离油墨包含一个包含至少一种可结晶

组分的结晶相和一个包含至少一种无定形组分的无定形相；其中至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中；并且其中至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上；(2) 熔融所述油墨；(3) 使熔融油墨滴以图像的方式喷在中间转印部件上或直接喷在最终图像接收基底上；并且(4) 任选地，如果使用中间转印部件，将图像转印在最终图像接收基底上。

[0170] 在一些实施方案中，本文的相分离油墨可用普通让与的共同未决的美国专利序列号 US13/095038(未颁，代理人卷号 20101076-US-NP) 所述的方法印刷，其全文在此以援引的方式纳入本说明书。在一些实施方案中，该方法包括将至少一种相分离油墨以图像的方式置于最终图像接收基底上以形成油墨图像，其中布置在至少一种相分离油墨为熔融、未分离状态的第一温度下进行；将油墨图像冷却至足以引发至少一种相分离油墨的至少一种组分的结晶的第二温度，其中在第二温度下所述至少一种相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相；其中至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中；并且其中至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上；对最终图像接收基底上的油墨图像施加压力；并且允许油墨完全结晶。

[0171] 可使用任何合适的基底或记录片，包括普通纸如 **XEROX®** 4200 纸、**XEROX®** Image Series 纸、Courtland 4024DP 纸、栅格笔记本纸、粘合纸、涂布纸、二氧化硅涂布纸如 Sharp Company 二氧化硅涂布纸、JuJo 纸、**Hammermill®** Laserprint 纸等，光泽涂布纸如 **XEROX®** Digital Color Elite Gloss, Sappi Warren Papers **LUSTROGLOSS®**，专业纸如 **Xerox® DURAPAPER®** 等、碳酸钙涂布纸、粘土涂布纸、高岭粘土涂布纸等，透明材料、纤维、织物产品、塑料、聚合物薄膜、无机基底如金属和木材等。在一个具体实施方案中，最终图像接收基底为涂布纸。在另一个具体实施方案中，最终图像接收基底为粘土涂布纸。

[0172] 在一些实施方案中，最终图像接收基底包含基层，置于基层的第一表面上的顶部涂层；和任选地，置于基层的相对第二表面上的底部涂层；其中油墨图像置于顶部涂层上；其中至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底的顶部涂层中，在一些实施方案中达到为约 10 微米的最大深度；并且其中至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的顶部涂层表面上。在一些实施方案中，基层包括纸。

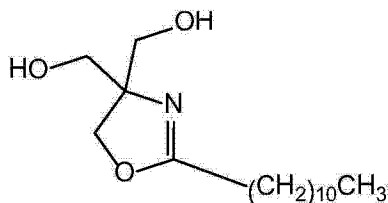
[0173] 实施例

[0174] 提交以下实施例用于进一步定义本发明公开的各种物类。这些实施例仅欲用于示例而不欲用于限制本公开的范围。同样，份数和百分数以重量计，另作说明的除外。

[0175] 实施例 1

[0176] 噁唑啉结晶相变组分的制备

[0177]



[0178] 在装有双涡轮搅拌器和蒸馏装置的一个 1 升 Parr 反应器中，加入月桂酸 (200g；

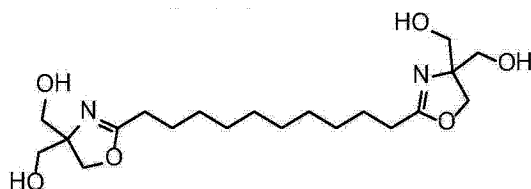
SIGMA-ALDRICH, Milwaukee, WI)、三(羟甲基)氨基甲烷(92g ;EMD Chemicals, New Jersey)和**FASCAT®** 4100 催化剂(0.45g ;Arkema Inc)。将内容物加热至 165℃保持 2 小时,然后经过两小时升温至 205℃,期间将水馏出物收集在蒸馏接收器中。之后反应器压力降至约 1-2mmHg 保持 1 小时,然后排出至容器中并冷却至室温。通过温和加热将产物溶解在乙酸乙酯(2.5 份)和己烷(10 份)的混合物中,然后冷却至室温以结晶出白色颗粒状粉末的纯产品,由此纯化产物。确定的峰值熔点(DSC)为 99℃。该材料的流变分析使用 ARFS 流体流变仪 RFS3(TA Instruments)在由 130℃降至 400℃的温度范围的过程中测量(振动频率为 1Hz, 25 毫米平行板几何结构,200%外加应变)。材料在 130℃的熔体粘度为 8.2mPa·s(cps),结晶初始温度为 95℃,峰值粘度为  $4.5 \times 10^6$  mPa·s(cps),峰值结晶温度为 85℃。

[0179] 实施例 2

[0180] 噁唑啉油墨无定形粘合剂树脂的制备

[0181] 步骤 I :二聚体噁唑啉四醇前体的合成

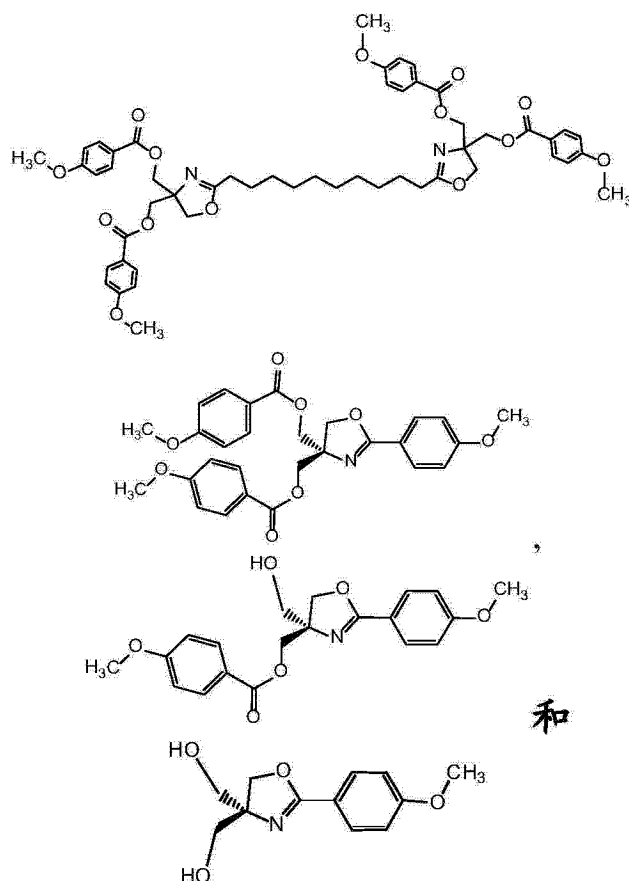
[0182]



[0183] 在装有双涡轮搅拌器和蒸馏装置的一个 1 升 Parr 反应器中,加入(按顺序): 1,12-十二烷酸(291g ;SIGMA-ALDRICH Ltd., Milwaukee, WI)、三-(羟甲基)-氨基甲烷(306.9g ;EMD chemicals, New Jersey),和**FASCAT®** 4100 催化剂(1.0g ;Arkema Inc)。将反应混合物加热至 165℃的内部温度保持 2 小时,然后再经过 2 小时升温至 205℃,期间将水馏出物收集在接收器中。之后反应压力降至约 1-2mmHg 保持约 1 小时,然后将内容物排出至容器中并冷却。粗品产量为约 480g 的极硬的琥珀色玻璃树脂(<sup>1</sup>H-NMR 估计为 80% 纯度)。产物通过以下方式纯化:首先将粗化合物溶解在沸腾甲醇中,然后热滤除去不溶材料,然后逐渐冷却至室温以提供重结晶产物。在真空过滤并用冷甲醇冲洗后,获得白色颗粒状粉末的纯产物,峰值熔点  $t > 170^{\circ}\text{C}$  (DSC 测定)。

[0184] 步骤 II :无定形粘合剂树脂,以下噁唑啉化合物的混合物的制备

[0185]



[0186] 向装有蒸馏冷凝器、4片型叶轮和热电偶的一个 1L 不锈钢夹套 Buchi 反应器中按顺序加入：30.4g(0.075mol) 步骤 I 的二聚体噁唑啉四醇、228.2g(1.50mol) 4-甲氧基苯甲酸、51.48g(0.425mol) 三(羟甲基)氨基甲烷(从 Aldrich 购得, 98%), 和 0.26g(1.2mol) **FASCAT®** 4100 催化剂。在不搅拌的条件下将混合物在 50kpa 的加压氮气气氛下加热至 160℃ 的夹套温度。一达到温度, 就开始搅拌并且将夹套温度经过 30min 逐渐升至 180℃, 然后保持约 2 小时。在此期间收集来自缩合反应的水馏出物(约 10g)。之后将夹套温度升至 190℃ 并保持 1 小时, 从而产生更多水馏出物。再施用约 10 托的真空负压 1 小时, 产生约 10g 的水馏出物。一旦不再收集到水馏出物, 则通过冷却至 130℃ 停止反应, 然后排出产物。树脂产品的粗产量为约 400g, 以浅琥珀色粘性树脂的形式得到而无需进一步纯化。对该材料的流变分析在由 130℃ 降至 40℃ 的过程中用 ARES 流体流变仪 RFS3(TA Instruments)(振动频率为 1Hz, 25mm 平行板几何结构, 200% 外加应力)测定。该材料在 130℃ 下测得的粘度为约 75mPa·s(cps), 在约 50℃ 下测得的粘度为约  $1.5 \times 10^5$  mPa·s(cps)。

[0187] 实施例 3a 和 3b

[0188] 噁唑啉油墨的一般制备。噁唑啉油墨的两种配方实施例提供在以下表 5 中。

[0189] 表 5

[0190]

|          |                                                | 实施例 3a                | 实施例 3b                |
|----------|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|          | 组分                                             | 重量%                   | 重量%                   |
| 结晶相变剂    | 实施例 1<br>噁唑啉化合物                                | 62.80                 | 63.5                  |
| 无定形粘合剂树脂 | 实施例 2<br>噁唑啉材料                                 | 30.00                 | 30.00                 |
| 粘度改进剂    | (KEMAMIDE S-180<br>(从 Witco Corp., USA<br>购得)) | 4.00                  | 3.50                  |
| 抗氧化剂     | Naugard 445<br>(从 Chemtura, USA 购得)            | 0.20                  | 0.00                  |
| 着色剂      | Orasol Blue GN 染料<br>(从 Ciba-Geigy, USA<br>购得) | 3.00                  | 3.00                  |
| 油墨性能     | *130℃下粘度 (mPa·s<br>(cps))                      | 13.6                  | 11.20                 |
|          | *60℃下粘度 (mPa·s<br>(cps))                       | 4.6 x 10 <sup>6</sup> | 5.4 x 10 <sup>7</sup> |
|          | 初始 T 结晶 (℃)<br>(流变测定)                          | 78                    | 88                    |
|          | 熔融温度 (℃)<br>(DSC 测定**)                         | 81.5                  | 89                    |
|          | T 结晶 (℃)<br>(DSC 测定**)                         | 62 (小)<br>54 (大)      | 66.5                  |

[0191] \* 振动频率 = 1Hz ; 25mm 平行板几何尺寸 ; 空隙 = 0.2mm ;

[0192] 应变% = 200% -400%, 在 ARES 流体流变仪 RFS3 上测定的应变独立粘度。

[0193] \*\*DSC 分析在 TA Instruments Q1000 上进行, 使用 10℃ /min 的扫描速率在两个加热和冷却循环后测定。

[0194] 向 500 毫升树脂釜中按下列顺序加入 : 根据实施例 2 制备的无定形噁唑啉粘合剂树脂 (油墨的 30 重量%) ; 根据实施例 1 制备的熔融噁唑啉结晶化合物 (油墨的 62-64 重量% ; 见表 5 的配方) ; 粘度改进剂 **Kemamide®** S-180 (Chemtura Corporation 市售) (油墨的 3-4 重量%) ; 作为抗氧化剂的 **NAUGARD 445®** (购自 Chemtura, USA) ; 最后加入着色剂 (Orasol Blue GN 染料, 购自 Ciba-Geigy, USA)。混合物在加热套中于 130℃ 的内部温度加热并且用不锈钢 4 片型 90° 节距的叶轮以大约 175-250rpm 机械搅拌约 2 小时。然后油墨基体混合物用 KST 过滤装置通过 5 微米不锈钢 325x2300 目的金属丝滤布 (购自 Gerard Daniel Worldwide, Hanover, USA 的 304SS 型) 在 120℃ 下热滤, 以除去颗粒。使熔融混合物返回 500 毫升树脂釜中并且在机械搅拌的同时于 130℃ 的内部温度加热。经过 0.5 小时的时间向油墨基体中分小份加入着色剂 (6.0g Orasol Blue GN 染料, 购自 Ciba-Geigy, USA ; 油墨的 3 重量%), 同时继续加热。一旦着色剂加入完成, 将有色油墨组合物在 130℃ 再搅拌 3-4 小时, 同时以 275rpm 搅拌, 以确保油墨组合物的均一性。然后将有色油墨组合物在 120℃ 下经过钢 325x2300 目的金属丝滤布再热滤一次, 然后分散至模塑盘中并在室温冷却下固化。有色油墨组合物的热性能通过 DSC 表征, 并且流变性使用 ARES 流体流变仪 RFS3

表征。

[0195] 油墨实施例 3a 在 130℃ 下的粘度经测定为约 13 毫帕·秒（厘泊），并且结晶初始温度约为 80℃。油墨实施例 3b 在 130℃ 下的粘度经测定为约 11 毫帕·秒（厘泊），并且结晶初始温度约为 90℃。图 6 显示了实施例 3a（图 6 中标记为 RC-87 油墨）的油墨、实施例 3b（图 6 中标记为 RC-89 油墨）的油墨和对比的购得的 OcéTonerPearls, Cyan ink 的完整流变曲线。

[0196] 实施例 4

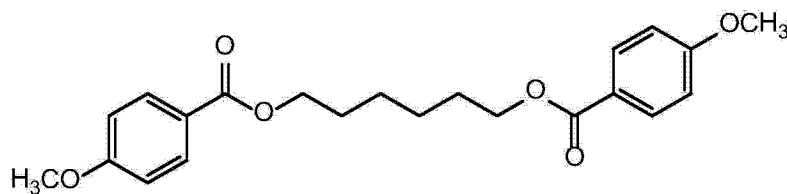
[0197] 柠檬酸三-DL-薄荷酯（TMC）无定形组分的合成

[0198] 向装有 Dean-Stark 分离器的 500ml 烧瓶中加入 20g(104mmol) 柠檬酸、48.8g(312mmol) DL-薄荷醇、和 240ml 二甲苯以生成悬浮液。加入 0.396g(2.08mmol) 一水合对甲苯磺酸，混合物回流 21 小时，同时共沸除水。反应混合物冷却至室温并且用 10 重量% KOH 水溶液（1x）和盐水（2x）洗涤，然后用 MgSO<sub>4</sub> 干燥。过滤并除去溶剂后，将残留物在搅拌下在 120℃ 真空干燥，得到 49.3g（产率：78%）无定形固体。样品通过 <sup>1</sup>H NMR 和酸值分析（16.34 毫克 KOH/g）表征。

[0199] 实施例 5

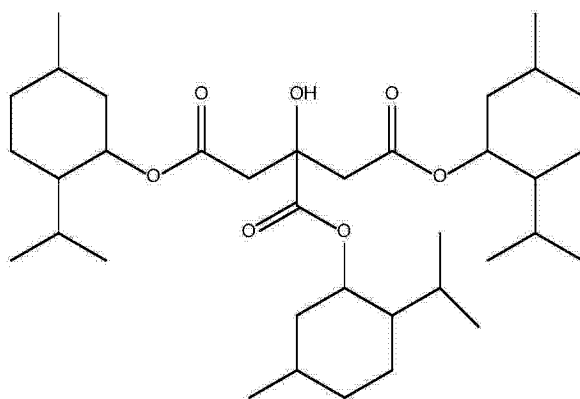
[0200] 油墨的制备。下式的 1,6-己二醇-二（4-甲氧基苯甲酸）酯（熔点=91℃）

[0201]



[0202] 用于实施例 5 的结晶组分。1,6-己二醇-二（4-甲氧基苯甲酸）酯如美国专利 6,682,587 所述制备，该专利借此通过援引的方式全文纳入本文。下式的柠檬酸三-DL-薄荷酯（TMC）

[0203]



[0204] 用于实施例 5 的无定形组分。TMC 和结晶材料于 120℃ 在熔融状态下搅拌，然后冷却以获得油墨样品。油墨样品的结晶 / 无定形的重量百分比为 100/0、70/30、50/50、30/70 和 0/100，如以下表 6 所示。

[0205] 表 6

[0206]

| 样品     | 无定形 (重量%) | 结晶 (重量%) |
|--------|-----------|----------|
| 实施例 5a | 0         | 100      |
| 实施例 5b | 30        | 70       |
| 实施例 5c | 50        | 50       |
| 实施例 5d | 70        | 30       |
| 实施例 5e | 100       | 0        |

[0207] 这两种材料在所有混合比下均良好混溶。图 7 显示表 6 的油墨样品的流变数据。所有油墨显示出在希望的温度范围内 ( $60^{\circ}\text{C} < T < 130^{\circ}\text{C}$ ) 相变至  $>10^6$  毫帕·秒 (厘泊), 并且相变温度可通过改变结晶 / 无定形比例而调节。此外, 在约  $130^{\circ}\text{C}$  下 (喷射温度) 的粘度为约 10 毫帕·秒 (厘泊), 并且也可通过改变结晶 / 无定形比例而调节。

[0208] 通过横截面显微图可洞悉参与提供本公开相变油墨可获得的改进的图像抗刮擦和褶皱行为 (image scratch and fold) 的机理。图 1 是显微照片, 展示出与本公开实施例 3 的油墨制备的印刷图像 (右图) 相对的由目前可得油墨 (**Xerox®** Part Number 108R00749) 制备的印刷图像 (显示没有油墨渗入纸顶部涂层或纸基底) (左图) 的印刷品横截面。左图和右图均采用普通让与的共同未决的附件 1 的美国申请序列号 US13/095038 (未颁, 代理人卷号 20101076-US-NP, 其全文在此以援引的方式纳入本说明书) 中的印刷方法印刷在 **Xerox®** Digital Color Elite Gloss 纸上, 120gsm (DCEG)。将实施例 3 的油墨和对比油墨分别装载至经调节的 **Xerox®** 8860 印刷机中。每种油墨均在  $115^{\circ}\text{C}$  下熔化并在  $55^{\circ}\text{C}$  下喷在 DCEG 光泽纸上。将带有喷射油墨的纸输送至第二个经调节的 **Xerox®** 8860 进行涂布过程。印刷机在  $57.5^{\circ}\text{C}$  的升高的温度下以 1 张信纸大小 / 秒的速率在油墨图像上施加 800 磅 / 平方英寸的压力。图 1 显示, 对比油墨 (左) 固定于纸表面而实施例 3 的本发明的噁唑啉油墨 (右) 表现出本公开的性能, 包括渗入纸涂层中。

[0209] 图 2 是显微照片, 展示出用含有柠檬酸酯和本公开一个实施方案的一种结晶组分的实施例 5 的油墨制备的印刷图像的横截面。有色油墨图像通过将 3 重量% Orasol Blue GN 纳入实施例 5b 的油墨载体中 (油墨配方: 无定形 / 结晶 / 染料 = 1.16/2.72/0.12(g) = 29.1/67.9/3 (重量%)) 制备, 同时在  $120^{\circ}\text{C}$  下搅拌并印刷。将实施例 5 的有色油墨装载至改性 **Xerox®** 8860 印刷机中, 在  $115^{\circ}\text{C}$  下熔化并于  $55^{\circ}\text{C}$  喷在 DCEG 光泽纸上。将带有印刷油墨的纸转移至第二个经调节的 **Xerox®** 8860 进行涂布过程。印刷机在  $57.5^{\circ}\text{C}$  的升高的温度下以 1 张信纸大小 / 秒的速率在油墨图像上施加 800 磅 / 平方英寸的压力。

[0210] 图 3 提供了本印刷方法的示意图 (图 3 左图) 和显微图 (图 3 右图), 展示出实施例 3 的油墨在用本印刷方法印刷后的横截面图像。图 3 的横截面显微图, 和本文所述的所有显微图一样, 采用购自 Carl Zeiss, Inc 的 Axioplan 光学显微镜拍摄。示意图意在在对右侧的显微图进行检视时引导观察, 并显示出油墨渗入纸涂层中。

[0211] 图 4 是用实施例 3 的油墨以与上述相同的方式印刷而制备的印刷图像的显微照

片。图 4 显示出油墨部分渗入纸顶部涂层中但没有渗入纸基底。

[0212] 图 5 是用目前可得的油墨 ( **Xerox®** Part Number 108R00749) 制备的印刷图像的显微照片,显示没有油墨渗入纸顶部涂层或纸基底。

[0213] 图 6 是展示出对比油墨 ( **Xerox®** Part Number 108R00749) 和本公开的油墨实施例 3a(图 6 中标记为 RC-87) 和 3b(图 6 中标记为 RC-89) 的复数粘度 (y 轴,毫帕·秒 (厘泊)) 相对于温度 (x 轴, °C) 变化的图表。

[0214] 图 7 是展示出实施例 5 的具有表 6 所列的无定形:结晶比例的 5 个油墨样品,即实施例 5a、5b、5c、5d、5e 的复数粘度 (y 轴,毫帕·秒 (厘泊)) 与温度 (x 轴, °C) 变化的图表。

[0215] 应理解,各种上述所公开的和其他的特征和功能或其替代物可有利地结合至许多其他不同的体系或应用中。此外各种目前无法预见的或未曾预料到的替代方案、修改方案、变化方案或改进方案可随后由本领域技术人员作出,也意欲将其包括在所附权利要求中。除非在权利要求中具体指出,权利要求中步骤或组分的任何特定的顺序、数目、位置、大小、形状、角度、颜色或材料都不应当从说明书或任何其他权利要求中暗示或纳入。

[0216] 附件 1

## 技术领域

[0217] 本文公开的是一种方法,包括将至少一种相分离油墨以图像的方式布置于最终图像接收基底上以形成油墨图像,其中布置在第一温度下进行,在该温度下所述至少一种相分离油墨为熔融的未分离状态;将油墨图像冷却至足以引发所述至少一种相分离油墨的至少一种组分结晶的第二温度,其中在所述第二温度下所述至少一种相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相;其中所述至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中;并且其中所述至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上;施压于最终图像接收基底上的油墨图像;并且使油墨完全结晶。

## 背景技术

[0218] 喷墨设备是本领域中已知的,因此在此无需对这类设备进行大量描述。如美国专利号 6,547,380(其全文在此以援引的方式纳入本说明书)所述,喷墨印刷系统通常有两种:连续流和按需滴注(drop-on-demand)。在连续流喷墨系统中,油墨以连续流的形式在压力下通过至少一个喷孔或喷嘴射出。扰乱该连续流,使其在距离喷孔固定距离的地方分散成油墨滴。在分散点,使油墨滴根据数字数据信号带电并穿过调节每滴油墨轨迹的静电场以将其引导至再循环槽或记录介质上的特定位置。按需滴注系统中,根据数字数据信号将油墨滴由喷孔直接喷至记录介质上的一个位置。油墨滴只有将要布置于记录介质上时才会形成或喷出。

[0219] 至少有三种按需滴注喷墨系统。一种按需滴注系统是压电设备,其具有作为其主要组件的油墨填充管道(channel)或通道(passageway),该通道一端有喷嘴而另一端附近有压电传感器以产生压力脉冲。另一种按需滴注系统也称为声波油墨印刷,其中声束对其冲击的物体施加辐射压力。例如,当声束冲击自由面,例如由下方冲击液体池的液体/空气界面时,施加在液体池表面的辐射压力可达到充分高的水平以从池中释放出单个液滴,尽

管存在表面张力的抑制力。对于给定量的输出功率,将声束集中在池表面或其附近会增强其施加的辐射压力。另外一种按需滴注系统也称为热喷墨或气泡喷射(bubble jet)系统,其产生高速油墨滴。这种按需滴注系统的主要组件是一端有喷嘴而喷嘴附近有发热电阻的油墨填充管道。代表数字信息的印刷信号在喷孔或喷嘴附近的各个油墨通道内的电阻层中产生电流脉冲,使邻近的油墨载体(通常是水)几乎瞬间蒸发并产生气泡。随着气泡膨胀,喷孔处的油墨随着泡沫膨胀作为推进的油墨滴而压出。

[0220] 在利用相变油墨或固体油墨直接印刷在基底或在中间转印部件上的压电喷墨设备的典型设计中,例如美国专利 5,372,852(其全文在此以援引的方式纳入本说明书)所述的那种,图像通过在四至十八次基底(图像接收部件或中间转印部件)相对喷墨头的旋转(增量运动)过程中——即每次旋转之间印刷头相对于基底有一小段平移——适当地喷射有色油墨来施用。本方法简化了喷墨头设计,并且所述小量运动确保良好的油墨滴定位。在喷墨操作温度下,液体油墨滴由印刷设备喷出,并且当油墨滴直接地或经由加热过的中间转印带或鼓而接触记录基底的表面时,油墨迅速固化以形成固化油墨滴的预定图案。

[0221] 热喷墨过程是熟知的并记载于例如美国专利 4,601,777、4,251,824、4,410,899、4,412,224 和 4,532,530,这些专利各自公开的全部内容在此以援引的方式纳入本说明书。

[0222] 如所注意到的,喷墨印刷法可使用室温下为固体而在升高的温度下为液体的油墨。这种油墨可称为热熔油墨或相变油墨。例如,美国专利 4,490,731,其全文在此以援引的方式纳入本说明书,公开了用于分散固体油墨以在基底(例如纸)上印刷的装置。在使用热熔油墨的热喷墨印刷法中,固体油墨通过加热器在印刷装置中熔化并以类似于常规热喷墨印刷的方式以液体形式使用(即喷射)。一旦与印刷基底接触,熔化的油墨会迅速固化,使得着色剂基本保持在基底表面而不是通过毛细管作用被带进基底(例如,纸),由此获得比通常用液体油墨获得的更高的印刷密度。因此,喷墨印刷中相变油墨的优点为可消除处理过程中油墨的潜在溢出、具有宽范围的印刷密度和质量、具有最小的纸折皱或变形,以及能确保无限期的非印刷期而无喷嘴堵塞的危险,即使不盖住喷嘴也是如此。

[0223] 用于压电喷墨印刷的固体油墨已设计为可成功地以刺穿模式印刷,其中将油墨喷射在中间转印鼓上。在刺穿印刷法中,油墨从喷墨温度(宽泛地说,约 75°C 至不高于约 180°C,并且通常为约 110°C 至约 140°C)冷却至鼓温(通常为约 50°C 至约 60°C),然后油墨以基本固相的形式压入纸基底中。这种方法提供了一些优点,包括鲜艳的图像、经济的喷射使用、和多孔纸间的基底宽容度(latitude)。然而,这种油墨设计在用于涂布纸时可存在一些问题。一般而言,油墨和印刷法不能提供足够的图像耐久性来响应纸处理应力(如刮、折和摩擦应力)。此外,提供良好刺穿行为的油墨设计的关键组件可能在直喷至纸的体系结构中是不要求或不需要的。

[0224] 目前可用的相变或固体油墨印刷法适于其想要的目的。然而仍然需要提供改进的性能的印刷法,所述改进的性能包括改进的图像对纸的粘附力、改进的图像永久性、改进的对机械应力的稳固性、和改进的图像特性,包括表面光泽度。此外,仍然需要相分离油墨的直喷至纸的印刷法。

[0225] 各篇前述美国专利和专利公开文本的适当组分和方法方面均可选择用于本公开的实施方案。此外,在本申请全文中,各篇公开文本、专利、和公开的专利申请均通过标识引述来援引。本申请中援引的公开文本、专利、和公开的专利申请在此以援引的方式纳入本公

开以更全面地描述本发明所属技术领域的状态。

## 发明内容

[0226] 描述的是一种方法,包括将至少一种相分离油墨以图像的方式布置于最终图像接收基底上以形成油墨图像,其中布置在第一温度下进行,在该温度下所述至少一种相分离油墨为熔融的未分离状态;将油墨图像冷却至足以引发所述至少一种相分离油墨的至少一种组分结晶的第二温度,其中在所述第二温度下所述至少一种相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相;其中至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中;并且其中至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上;施压于最终图像接收基底上的油墨图像;并且使油墨完全结晶。

[0227] 还描述了一种方法,其包括(1)向喷墨印刷装置中引入至少一种相分离油墨;(2)将所述至少一种相分离油墨加热至第一温度,在该温度下所述至少一种相分离油墨为熔融的未分离状态;(3)使所述至少一种相分离油墨的液滴以图像的方式喷在图像接收基底上,其中图像接收基底为一个中间转印部件或一个最终图像接收基底;(4)将油墨图像冷却至足以引发所述至少一种相分离油墨的至少一种组分结晶的第二温度,其中所述至少一种相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相;(5)任选地将油墨图像从中间转印部件转印于最终图像接收基底中;其中至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中;并且其中所述至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底表面上;(6)施压于最终图像接收基底上的油墨图像;(7)使油墨完全结晶。

[0228] 本发明还提供以下优选实施方案:

[0229] 1. 一种方法,包括:

[0230] 将至少一种相分离油墨以图像的方式布置于最终图像接收基底上以形成油墨图像,其中布置在第一温度下进行,在该温度下所述至少一种相分离油墨为熔融的未分离状态;

[0231] 将油墨图像冷却至足以引发至少一种相分离油墨的至少一种组分结晶的第二温度,其中在所述第二温度下所述至少一种相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相;

[0232] 其中所述至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中;并且

[0233] 其中所述至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上;

[0234] 施压于最终图像接收基底上的油墨图像;并且

[0235] 使油墨完全结晶。

[0236] 2. 实施方案1的方法,其中布置包括布置两种或更多种不同颜色的两种或更多种相分离油墨。

[0237] 3. 实施方案1的方法,其中布置包括喷墨至少一种相分离油墨;并且

[0238] 任选地,其中布置包括喷墨两种或更多种不同颜色的两种或更多种相分离油墨。

[0239] 4. 实施方案1的方法,其中布置在约100℃至约140℃的第一温度下进行。

[0240] 5. 实施方案1的方法,其中冷却包括冷却至约20℃至80℃的第二温度。

[0241] 6. 实施方案1的方法,其中施压包括以足以提供具有所需表面光泽度的最终图像的方式施压而将油墨涂布于最终图像接收基底上。

[0242] 7. 实施方案 1 的方法, 其中施压包括以足以提供在约 60°C 下具有约 10 至约 50 光泽度单位的所需表面光泽度的最终图像的方式施压而将油墨涂布于最终图像接收基底上。

[0243] 8. 实施方案 1 的方法, 其中施压包括施加约 100 至约 1000 磅 / 平方英寸的高压约 1 毫秒至约 10 毫秒的一段时间。

[0244] 9. 实施方案 1 的方法, 进一步包括:

[0245] 控制最终图像接收基底的温度以控制所述至少一种相分离油墨的结晶速率。

[0246] 10. 实施方案 1 的方法, 进一步包括:

[0247] 控制油墨布置区中最终图像接收基底的温度以将油墨布置区中最终图像接收基底的温度保持在高于所述至少一种相分离油墨的结晶温度的温度下。

[0248] 11. 实施方案 1 的方法, 进一步包括:

[0249] 控制油墨布置区中最终图像接收基底的温度以通过用红外辐射、传导加热、载体加热、或其组合方法加热最终图像接收基底来控制所述至少一种相分离油墨的结晶速率。

[0250] 12. 实施方案 1 的方法, 进一步包括:

[0251] 在高于所述第一温度的第三温度下布置所述至少一种相分离油墨, 其中所述第三温度为约 60°C 至约 180°C。

[0252] 13. 实施方案 1 的方法, 进一步包括:

[0253] 在高于所述第一温度的第三温度下布置所述至少一种相分离油墨, 在所述第一温度下所述至少一种相分离油墨为熔融的未分离状态; 并且

[0254] 控制在所述第三温度下油墨图像驻留在最终图像接收基底上的时间以达到所需量的相分离油墨多层的相分离。

[0255] 14. 实施方案 1 的方法, 其中所述最终图像接收基底为涂布纸。

[0256] 15. 实施方案 1 的方法, 其中所述最终图像接收基底包含基层、布置于所述基层的第一表面上的顶部涂层; 和, 任选地, 布置于所述基层的第二相对表面上的底部涂层;

[0257] 其中将油墨图像布置于所述顶部涂层;

[0258] 其中所述至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底的顶部涂层中; 并且

[0259] 其中所述至少一种相分离油墨的结晶相基本上保持在最终图像接收基底的顶部涂层的表面上。

[0260] 16. 实施方案 1 的方法, 进一步包括:

[0261] 使用一种脱模剂以减少或消除油墨粘脏。

[0262] 17. 实施方案 1 的方法, 其中最终图像在经受挖凿试验时未显示可见油墨损失, 所述试验包括将具有与垂直方向成 15° 角的弯曲尖端且重 528g 的挖凿机械手以约 13 毫米 / 秒的速率横拉过最终图像。

[0263] 18. 一种方法, 包括

[0264] (1) 向喷墨印刷装置中引入至少一种相分离油墨;

[0265] (2) 将所述至少一种相分离油墨加热至第一温度, 在该温度下所述至少一种相分离油墨为熔融的未分离状态;

[0266] (3) 使所述至少一种相分离油墨的液滴以图像的方式喷在图像接收基底上, 其中图像接收基底为一个中间转印部件或一个最终图像接收基底;

- [0267] (4) 将油墨图像冷却至足以引发所述至少一种相分离油墨的至少一种组分结晶的第二温度,其中所述至少一种相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相;
- [0268] (5) 任选地将油墨图像从中间转印部件转印于最终图像接收基底;
- [0269] 其中所述至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中;
- [0270] 其中所述至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上;
- [0271] (6) 施压于最终图像接收基底上的油墨图像;
- [0272] (7) 使油墨完全结晶。
- [0273] 18. 实施方案 18 的方法,进一步包括:
- [0274] 控制最终图像接收基底的温度以控制所述至少一种相分离油墨的结晶速率。
- [0275] 20. 实施方案 18 的方法,其中最终图像接收基底包含一个基层,布置于基层的第一表面上的顶部涂层;和,任选地,布置于基层的第二相对表面上的底部涂层;
- [0276] 其中将油墨图像布置于顶部涂层;
- [0277] 其中所述至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底的顶部涂层中;并且
- [0278] 其中所述至少一种相分离油墨的结晶相基本上保持在最终图像接收基底的顶部涂层的表面上。

### 具体实施方式

[0279] 描述了一种相分离油墨的印刷方法,包括将至少一种相分离油墨以图像的方式布置于图像接收基底,在一些实施方案中,布置于中间转印部件或直接布置于最终图像接收基底,以形成油墨图像,其中布置在第一温度下进行,在该温度下所述至少一种相分离油墨为熔融的未分离状态;将油墨图像冷却至足以引发所述至少一种相分离油墨的至少一种组分结晶的第二温度,其中在所述第二温度下所述至少一种相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相;任选地,将油墨图像转印至最终图像接收基底,如果需要,施压于最终图像接收基底上的油墨图像;并且使油墨完全结晶。在一些实施方案中,所述方法包括将至少一种相分离油墨以图像的方式布置于最终图像接收基底以形成油墨图像,其中布置在第一温度下进行,在该温度下所述至少一种相分离油墨为熔融的未分离状态;将油墨图像冷却至足以引发所述至少一种相分离油墨的至少一种组分结晶的第二温度,其中在所述第二温度下所述至少一种相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相;其中所述至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中;并且其中所述至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底表面上;施压于最终图像接收基底上的油墨图像;并且使油墨完全结晶。

[0280] 本发明的方法包括使用在喷墨温度下可包含单个相但一经冷却可包含两个相的油墨,其中一相为结晶相而一相为无定形相,其中结晶相具有比分离的无定形相显著更低的流动性,并且其中无定形相可渗入图像接收基底,在一些实施方案中渗入涂布纸基底的顶部涂层内,而结晶相仍基本保持或完全保持在顶部层上而没有渗透。

[0281] 本发明的方法可用于任何合适的或所需的印刷应用。在一些实施方案中,该方法为直接印刷法,其中一种或多种相分离油墨被直接布置于最终图像接收基底上。在一些实

施方案中,最终图像接收基底为纸。在直喷至纸(DTP)喷墨印刷结构体系中,油墨在与喷射温度基本相同的温度下冲击纸(其中喷射温度通常为约100℃至约140℃)。随着油墨从喷射温度冷却,某些类型的油墨可相分离,其中一种油墨组分快速结晶,而另一种油墨组分则成无定形态。无定形相继续渗入纸涂层并且可随之携带大量着色剂。在这个方法中,结晶材料的上层可充当颜色密集度较低的保护性涂层,增加图像对机械破坏的抗性。

[0282] 本文的印刷方法能使(1)单种相分离油墨的“熔融”状态或在喷墨区变成混合颜色油墨的两种或更多种油墨的“熔融”状态,和(2)涂布区中油墨的结晶状态。熔融和结晶相能够使涂层介质应用上具有印刷坚固性以及其它印刷质量属性,例如均一性和光泽度。

[0283] 尽管不限于任何特定的顺序,所述方法可以步骤1,2,3,和4的措辞描述。在一些实施方案中,所述方法可包括步骤1,包括从喷墨印刷头将一种或多种相分离油墨喷在最终图像接收基底上,在一些实施方案中,喷射在纸上,在一些具体实施方案中,喷射在涂布纸上。最终图像接收基底的温度可高于所述相分离油墨中至少一种结晶或可结晶组分的结晶温度。因此,相分离油墨为熔融状态并且在喷墨区不发生相分离。在一些实施方案中,布置包括布置两种或更多种相分离油墨,任选地具有两种或更多种不同的颜色。在其它实施方案中,布置包括将至少一种相分离油墨喷墨;并且任选地,其中布置包括将两种或更多种相分离油墨喷墨,任选地具有两种或更多种不同的颜色。当布置或喷射两种或更多种相分离油墨时,发生油墨混合,例如在喷墨区。

[0284] 布置所述至少一种相分离油墨可在任何合适的或所需的温度下进行,条件是油墨为熔融的未分离状态。在一些实施方案中,可将所述至少一种相分离油墨在约75℃至约180℃,约90℃至约150℃,约95℃至约140℃,或约100℃至约140℃的温度下进行布置或喷墨。

[0285] 在步骤2中,本方法沿着箭头18所指的印刷法方向继续,并伴随油墨图像16a从喷墨区移出。随着油墨图像离开喷墨区,油墨图像现称为16b,油墨开始发生相分离。

[0286] 在步骤3中,油墨图像16b继续进入涂布区。可将油墨图像冷却至足以引发或加快所述至少一种相分离油墨的至少一种结晶或可结晶组分结晶的第二温度,其中在所述所述第二温度下所述至少一种相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相。可先实施冷却以促进油墨的相分离。冷却可包括任何合适的或所需的冷却方法。在一些实施方案中,冷却可包括空气冷却、传导冷却、流体蒸发冷却、或其结合。

[0287] 可冷却至任何合适的或所需的温度,条件是该温度足以引发所述至少一种相分离油墨的至少一种结晶或可结晶组分结晶。在一些实施方案中,冷却包括冷却至约0至100℃、约20至约80℃、或约25℃至60℃第二温度。

[0288] 对于步骤3,在一些实施方案中,冷却可首先施用于涂布区中油墨图像16c的半结晶油墨以提高或增加结晶速率。

[0289] 在所需量的油墨分离之后——其可用任何合适的或所需的方法确定,例如通过测定温度和时间——可施压于油墨图像16c,如用集成涂布展匀辊20。可施压以涂布油墨并在油墨图像上产生所需的表面光泽度。

[0290] 施压可包括任何合适的或所需的方法以将油墨涂布于最终图像接收基底。施压可进一步包括施加任何合适的或所需量的压力于任何合适的或所需量的时间。在一些实施方案中,施压包括施加约3至约5000磅/平方英寸、约100至约2500磅/平方英寸、或约500

至 1200 磅 / 平方英寸的压力于约 1 至约 1000 毫秒、或约 3 至 100 毫秒、或约 5 至约 50 毫秒的一段时间。在一些具体实施方案中,施压可包括施加约 100 至约 1000 磅 / 平方英寸的高压于约 1 毫秒至约 10 毫秒的一段时间。

[0291] 在一些实施方案中,施压可包括以足以为最终图像提供所需的表面光泽度的方式施加压力。所需图像表面光泽度可为以任何合适的或所需的方法测定的任何合适的或所需的光泽度。在一些实施方案中,施压包括以这样的方式施加压力使油墨涂布在最终图像接受基底上,即所述方式为足以提供在约 60°C 下的表面光泽度为约 10 至 50 Gardner 60 度光泽度单位 (Gardner 60 degree gloss units) 的最终图像。

[0292] 本方法可进一步包括使用一种脱模剂以减少或消除油墨沾污。任何合适的或所需的脱模剂均可选择用于本方法。合适的脱模剂的实例包括,但不限于,硅油、润版液、胺官能化油,及其结合物。

[0293] 脱模剂可以任何合适的或所需的用量使用,如约 0.1 至约 50、约 0.5 至约 20、或约 1 至约 10 毫克 / 每张 A4 纸。在一些实施方案中,当在油墨涂布区直接接触油墨时,使用少量,如约 0.5 毫克 / 每张 A4 纸至约 10 毫克 / 每张 A4 纸的脱模剂即可大大降低或消除油墨粘脏。

[0294] 涂布区之后,可使油墨完全相分离并形成稳固的结晶表面。最终油墨图像 16d 粘附于最终图像接收基底并能稳固地对抗机械应力(例如刮)。

[0295] 在一些实施方案中,本方法包括控制最终图像接收基底的温度从而控制所述至少一种相分离油墨的结晶速率。控制最终图像接收基底的温度可在该方法期间在任何合适的或所需的时间使用任何合适的或所需的方法进行。在一些实施方案中,最终图像接收基底为纸,并调节纸温使喷墨区中纸上的油墨保持熔融。在一些具体实施方案中,最终图像接收基底为纸,并且调节纸温使喷墨区中纸上的油墨在约 25°C 至约 85°C 的范围内保持熔融。在一些实施方案中,纸张的加热可在布置油墨前、布置油墨中,或布置油墨后完成。

[0296] 在另一个实施方案中,本文的方法进一步包括控制油墨布置区中最终图像接收基底的温度,以使油墨布置区中最终图像接收基底的温度保持在高于所述至少一种相分离油墨的结晶温度的温度下,在一些实施方案中,高于所述相分离油墨的至少一种结晶或可结晶组分的结晶温度。加热至高于结晶温度的温度包括加热至任何合适的或所需的温度,其高于结晶温度并取决于所选的具体材料。在一些实施方案中,控制最终图像接收基底的温度以使最终基底保持在高于结晶温度的温度下,包括将基底保持在约 0 至约 150°C,约 15 至约 100°C,或约 25°C 至约 60°C 的温度。

[0297] 控制最终图像接收基底的温度可用任何合适的或所需的方法,例如加热。在一些实施方案中,通过加热最终图像接收基底来控制油墨布置区中的最终图像接收基底的温度从而控制所述至少一种相分离油墨的结晶速率,包括采用红外辐射、传导加热、载体加热,或其结合。

[0298] 在一些实施方案中,可提高喷墨温度以提供比简单喷墨所需更热的油墨。在一些实施方案中,本文的方法包括在高于所述第一温度的第三温度下布置所述至少一种相分离油墨,其中所述第三温度为约 60 至约 180°C,约 80 至约 150°C,或约 45°C 至约 125°C。

[0299] 此外,可调节油墨图像在高温下的驻留时间以达到油墨多个层的所需量的相分离。在一些实施方案中,本文的方法进一步包括在高于所述第一温度的第三温度下布置所

述至少一种相分离油墨,在所述第一温度下所述至少一种相分离油墨为熔融的未分离状态;并且控制油墨图像在所述第三温度下在最终图像接收基底上的驻留时间以达到相分离油墨多个层的所需量的相分离。

[0300] 任何合适的或所需的相分离油墨均可用于本方法。在一些实施方案中,所述相分离油墨包括一种油墨,其在相当于布置或喷墨温度的第一温度下,呈熔融的未分离状态(即,熔融的液态单相),并且在第二温度下呈多相状态,其中所述第二温度足以引发所述相分离油墨的至少一种组分结晶,并且其中在所述第二温度下相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相。即,所述相分离油墨可包含至少一种在所述第二温度下结晶的组分和至少一种在所述第二温度下为无定形的组分。

[0301] 如本文所用,结晶组分或可结晶组分是指固体材料,所述固体材料的构成原子、分子、或离子以有序重复的方式排列并延伸至所有三维空间中。

[0302] 如本文所用,无定形组分是指不显示结晶结构的固体材料。即,虽然原子或分子可为局部有序排列,但其不存在整体有序性。

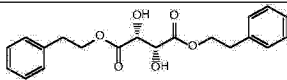
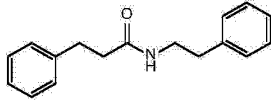
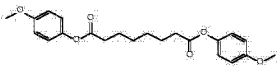
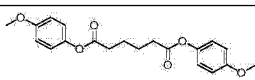
[0303] 选择用于本文的一些实施方案的结晶组分可为任何合适的或所需的结晶组分,所述结晶组份具有所需特性并且可与所选无定形组分混溶。结晶组分可具有任何合适的或所需的熔化温度。在一些实施方案中,本文的结晶组分的熔化温度为约 65℃ 至约 150℃,约 66℃ 至约 145℃,或约 67℃ 至约 140℃。在一个具体实施方案中,所述至少一种结晶组分的熔化温度小于约 150℃。

[0304] 所述结晶组分可具有任何合适的或所需的结晶温度。在一些实施方案中,所述结晶组分的结晶温度为约 60 至约 140℃,约 65 至约 125℃,或约 66℃ 至约 120℃,借助差示扫描量热仪以 10℃/min 速率进行测定。在一些具体实施方案中,本文的至少一种结晶组分的结晶温度为大于约 65℃ 至小于约 140℃。

[0305] 合适的结晶或可结晶组分的实例阐明于表 1。

[0306] 表 1

[0307]

| 化合物 | 结构                                                                                  | T <sub>熔化</sub><br>(℃)* | T <sub>结晶</sub><br>(℃)* | 140℃时 η<br>(mPa·s (cps))** | 室温下的 η<br>(mPa·s (cps))**     |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 1   |  | 110                     | 83                      | 4.7                        | > 10 <sup>6</sup>             |
| 2   |  | 98                      | 71                      | 2.9                        | > 10 <sup>6</sup>             |
| 3   |  | 119                     | 80                      | 3.3                        | > 10 <sup>6</sup>             |
| 4   |  | 125                     | 75                      | 3.0                        | > 10 <sup>6</sup>             |
| 目标  |                                                                                     | < 140℃                  | > 65℃                   | < 10 mPa·s (cps)           | > 10 <sup>6</sup> mPa·s (cps) |

[0308] \*样品在 Q1000 差示扫描量热仪 (TA Instrument) 上以 10℃ /min 的速率从 -50℃ 至 200℃ 至 -50℃ 测定 ;取中点值。

[0309] \*\*样品在装有 Peltier 加热板的 RFS3 可控应变流变仪 (TA Instruments) 上用 25 毫米平行板测定。所用方法是从高温到低温进行温度扫描,温度减量为 5℃,各温度间的保温 (soak) 时间 (平衡) 为 120 秒,恒定频率为 1Hz。

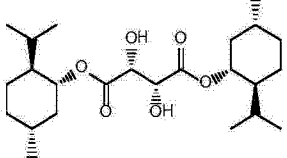
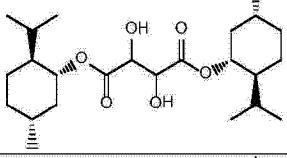
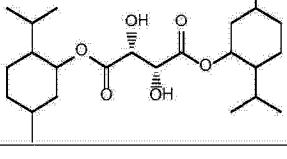
[0310] 在一些实施方案中,结晶组分可为普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095028(未颁,代理人卷号 20101591-US-NP) 所述的结晶芳香族单酯,其全文在此以援引的方式纳入本说明书;普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095555(未颁,代理人卷号 20101094-US-NP) 所述的结晶二酯,其全文在此以援引的方式纳入本说明书;共同未决的普通让与的美国专利申请序列号 US13/095715(未颁,代理人卷号 20101141-US-NP) 所述的酒石酸的结晶酯,其全文在此以援引的方式纳入本说明书;普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095770(未颁,代理人卷号 20101142-US-NP) 所述的结晶芳香族酰胺,其全文在此以援引的方式纳入本说明书的。

[0311] 结晶组分可用任何合适的或所需的方法制备。例如,结晶组分可通过具有羟基的化合物与具有羧酸基或酰氯基的化合物之间的酯化化反应来制备。结晶组分也可购得,如购自 TCI America。

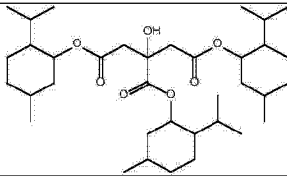
[0312] 所述无定形组分提供粘着性并且赋予稳固性给印刷油墨。在本发明的一些实施方案中,所需无定形材料在约 140℃ 下具有相对低的粘度 (<102mPa · s(cps),或约 1 至约 100mPa · s(cps),或约 5 至约 95mPa · s(cps)),但是在室温下具有极高的粘度 (>106mPa · s(cps))。在 140℃ 下的低粘度提供了广泛的配方范围而室温下的高粘度则赋予稳固性。无定形材料具有 Tgs(玻璃化转变温度),但借助 DSC(10℃ /min,从 -50 至 200 至 -50) 其未显示结晶和熔融峰。Tg 值通常为约 10 至约 50℃,或约 10 至约 40℃,或约 10 至约 35℃,以赋予油墨以所需的韧性和柔性。所选无定形材料具有低分子量,如小于 1000g/mol,或约 100 至约 1000g/mol,或约 200 至约 1000g/mol,或约 300 至约 1000g/mol。较高分子量无定形材料,如聚合物,在高温下会变得粘滞和胶粘,但是在所需的温度下其粘度太高而不可用压电喷头喷出。合适的无定形材料的实施例阐明于表 2。

[0313] 表 2

[0314]

| 化合物 | 结构                                                                                | Tg<br>(°C)* | 140°C时 $\eta$<br>(mPa·s (cps))** | 分子量<br>(g/mol) |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|----------------------------------|----------------|
| 5   |  | 19          | 10                               | 426.59         |
| 6   |  | 18          | 10                               | 426.59         |
| 7   |  | 13          | 10                               | 426.59         |

[0315]

|    |                                                                                    |         |                   |              |
|----|------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------|--------------|
| 8  |  | 11      | 27                | 606.87       |
| 目标 |                                                                                    | 10-50°C | < 100 mPa·s (cps) | < 1000 g/mol |

[0316] \*样品在 Q1000 差示扫描量热仪 (TA Instrument) 上以 10°C/min 的速率从 -50°C 至 200°C 至 -50°C 测定;取中点值。

[0317] \*\*样品在装有 Peltier 加热板的 RFS3 可控应变流变仪 (TA Instruments) 上用 25 毫米平行板测定。所用方法是从高温到低温进行温度扫描,温度减量为 5°C,各温度间的保温时间(平衡)为 120 秒,恒定频率为 1Hz。

[0318] 在一些实施方案中,无定形组分可选自记载于以下文件的那些:普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095015(未颁,代理人卷号 20101358-US-NP),其全文在此以援引的方式纳入本说明书;普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095795(未颁,代理人卷号 20100868-US-NP),其全文在此以援引的方式纳入本说明书的;和普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095784(未颁,代理人卷号 20101140-US-NP),其全文在此以援引的方式纳入本说明书。

[0319] 无定形组分可通过任何合适的或所需的方法制备。在一些实施方案中,无定形组分可如以下专利申请记载的制备:普通让与的共同未决的美国专利申请序列号 US13/095015(未颁,代理人卷号 20101358-US-NP),其以援引的方式纳入本说明书。

[0320] 所述结晶组分可在相变油墨中以任何合适的或所需的量存在。在一些实施方案中,结晶组分以约 60 至约 95,或约 65 至约 95,或约 70 至约 90 重量%来提供,基于结晶和无定形组分的总的结合重量计。

[0321] 无定形组分可在相变油墨中以任何合适的或所需的量存在。在一些实施方案中,无定形组分以约 5 至约 40,或约 5 至约 35,或约 10 至约 30 重量%来提供,基于结晶和无定

形组分的总的结合重量计。

[0322] 在一些实施方案中,结晶组分与无定形组分之比为约 60:40 至约 95:5 重量%,基于结晶组分和无定形组分的总的结合重量计。在一些更具体的实施方案中,结晶组分与无定形组分之比为约 65:35 至约 95:5,或约 70:30 至约 90:10 重量%,基于结晶组分和无定形组分的总的结合重量计。

[0323] 相变油墨可进一步包含一种着色剂化合物。该任选的着色剂可在油墨中以任何所需的或有效的量存在以获得所需颜色或色调,在一些实施方案中为油墨重量的约 0.1 重量%至约 50 重量%。任何所需的或有效的着色剂均可使用,包括染料、颜料、其混合物等,条件是着色剂可溶解或分散于油墨载体中。相变载体组合物可与传统相分离油墨着色剂材料结合使用,如比色指数 (C. I.) 溶剂染料、分散染料、改性酸和直接染料、碱性染料、硫化染料、还原染料等。

[0324] 合适的染料的实例包括 **Neozapon®** Red 492 (BASF) ; **Orasol®** Red G (Pylam Products) ; Direct Brilliant Pink B (Oriental Giant Dyes) ; Direct Red 3BL (Classic Dyestuffs) ; **Supranol®** Brilliant Red 3BW (Bayer AG) ; Lemon Yellow 6G (United Chemie) ; Light Fast Yellow 3G (Shaanxi) ; Aizen Spilon 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®** Blue 670 (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) ; Classic Solvent Black 7 (Classic Dyestuffs) ; Sudan Blue 670 (C. I. 61554) (BASF) ; Sudan Yellow 146 (C. I. 12700) (BASF) ; Sudan Red 462 (C. I. 26050) (BASF) ; C. I. Disperse Yellow 238 ; Neptune Red Base NB543 (BASF, C. I. Solvent Red 49) ; **Neopen®** Blue FF-4012 (BASF) ; **Fastol®** Black BR (C. I. Solvent Black 35) (Chemische Fabriek Triade BV) ; Morton Morplas Magenta 36 (C. I. Solvent Red 172) ; 金属酞菁着色剂,如公开于美国专利号 6,221,137 等,其公开的全部内容在此以援引的方式纳入本说明书。也可使用聚合染料,如美国专利 5,621,022 和美国专利 5,231,135 中公开的那些,其各自公开的全文在此以援引的方式纳入本说明书,和市售的,如购自 Milliken & Company 的 Milliken Ink Yellow 869、Milliken Ink Blue 92、Milliken Ink Red 357、Milliken Ink Yellow 1800、Milliken Ink Black 8915-67、未稀释 (uncut) 的 **Reactint®** Orange X-38、未稀释 (uncut) 的 **Reactint®** Blue X-17、Solvent Yellow 162、Acid Red 52、Solvent Blue 44 和未稀释 (uncut) 的 **Reactint®** Violet X-80。

[0325] 颜料也是适用于相变油墨的着色剂。合适的颜料的实例包括 **PALIOGEN®** Violet 5100(BASF) ; **PALIOGEN®** Violet 5890(BASF) ; **HELIOGEN®** Green L8730(BASF) ; **LITHOL®** Scarlet D3700(BASF) ; **SUNFAST®** Blue 15:4(Sun Chemical) ; **Hostaperm®** Blue B2G-D(Clariant) ; **Hostaperm®** Blue B4G(Clariant) ; Permanent Red P-F7RK ; **Hostaperm®** Violet BL(Clariant) ; **LITHOL®** Scarlet 4440(BASF) ; Bon Red C(Dominion Color Company) ; **ORACET®** Pink RF(BASF) ; **PALIOGEN®** Red 3871K(BASF) ; **SUNFAST®** Blue 15:3(Sun Chemical) ; **PALIOGEN®** Red 3340(BASF) ; **SUNFAST®** Carbazole Violet 23(Sun Chemical) ; **LITHOL®** Fast Scarlet L4300(BASF) ; **SUNBRITE®** Yellow 17(Sun Chemical) ; **HELIOGEN®** Blue L6900, L7020(BASF) ; **SUNBRITE®** Yellow 74(Sun Chemical) ; **SPECTRA®** PAC C Orange 16(Sun Chemical) ; **HELIOGEN®** Blue K6902、K6910(BASF) ; **SUNFAST®** Magenta 122(Sun Chemical) ; **HELIOGEN®** Blue D6840、D7080(BASF) ; Sudan Blue OS(BASF) ; **NEOPEN®** Blue FF4012(BASF) ; PV Fast Blue B2G01(Clariant) ; **IRGALITE®** Blue GLO(BASF) ; **PALIOGEN®** Blue 6470(BASF) ; Sudan Orange G(Aldrich) ; Sudan Orange 220(BASF) ; **PALIOGEN®** Orange 3040(BASF) ; **PALIOGEN®** Yellow 152、1560(BASF) ; **LITHOL®** Fast Yellow 0991K(BASF) ; **PALITOL®** Yellow 1840(BASF) ; **NOVOPERM®** Yellow FGL(Clariant) ; Ink Jet Yellow 4G VP2532(Clariant) ; Toner Yellow HG(Clariant) ; **Lumogen®** Yellow D0790(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®** Pink D4830(BASF) ; **CINQUASIA®** Magenta(DU PONT) ; **PALIOGEN®** Black L0084(BASF) ; Pigment Black K801(BASF) ; 和炭黑, 例如 REGAL 330™(Cabot)、Nipex 150(Evonik) Carbon Black 5250 和 Carbon Black 5750(Columbia Chemical) 等, 及其混合物。

[0326] 油墨基中的颜料分散体可用增效剂和分散剂稳定。通常, 合适的颜料可为有机材料或无机材料。基于磁性材料的颜料也是适于例如用于制备稳固的 Magnetic Ink Character Recognition(MICR) 油墨。磁性颜料包括磁性纳米颗粒, 例如, 铁磁性纳米颗粒。

[0327] 公开于以下文件的着色剂也是适宜的: 美国专利 6,472,523、美国专利 6,726,755、美国专利 6,476,219、美国专利 6,576,747、美国专利 6,713,614、美国专利 6,663,703、美国专利 6,755,902、美国专利 6,590,082、美国专利 6,696,552、美国专利 6,576,748、美国专利 6,646,111、美国专利 6,673,139、美国专利 6,958,406、美国专利

6,821,327、美国专利 7,053,227、美国专利 7,381,831 和美国专利 7,427,323,其各自公开的内容全文均以援引的方式纳入本说明书。

[0328] 着色剂可在相变油墨中以任何所需的或有效的量存在以获得所需的颜色或色调,例如,为油墨的约 0.1 至 50 重量%,油墨的约 0.2 至约 20 重量%,或油墨的约 0.5 至约 10 重量%。

[0329] 本发明公开的油墨还可任选地含有抗氧化剂。油墨组合物的任选抗氧化剂保护图像免于氧化,还在油墨制备方法的加热过程期间保护油墨组分免于氧化。合适的抗氧化剂的具体实例包括 **NAUGUARD®** 524、**NAUGUARD®** 76、**NAUGUARD®** 445、和 **NAUGUARD®** 512(购自 Uniroyal Chemical Company, Oxford, CT)、**IRGANOX®** 1010(Ciba Geigy)、N,N'-亚己基二(3,5-二-叔-丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)(**IRGANOX®** 1098, BASF)、2,2'-二(4-(2-(3,5-二-叔-丁基-4-羟基氢化肉桂酰氧基)乙氧基苄基)丙烷(**TOPANOL-205®**, 购自 Vertellus)、三(4-叔-丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰尿酸酯(Aldrich)、2,2'-亚乙基二(4,6-二-叔-丁基苄基)氟代亚膦酸(**ETHANOX-398®**, Albermarle Corporation)、二亚膦酸四(2,4-二-叔-丁基苄基)-4,4'-二苯酯(Aldrich 46)、季戊四醇四硬脂酸酯(TCI America)、三丁基亚膦酸铵(Aldrich)、2,6-二-叔-丁基-4-甲氧基苯酚(Aldrich)、2,4-二-叔-丁基-6-(4-甲氧基苄基)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)-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)、2,6-二(羟甲基)-对甲酚(Aldrich)、2,2'-亚甲基联苯酚(Aldrich)、5-(二乙基氨基)-2-亚硝基苯酚(Aldrich)、2,6-二氯-4-氟代苯酚(Aldrich)、2,6-二溴氟苯酚(Aldrich)、 $\alpha$ -三氟-邻甲酚(Aldrich)、2-溴-4-氟苯酚(Aldrich)、4-氟苯酚(Aldrich)、4-氯苄基-2-氯-1,1,2-三-氟乙基砷(Aldrich)、3,4-二氟苄基乙酸(Aldrich)、3-氟苄基乙酸(Aldrich)、3,5-二氟苄基乙酸(Aldrich)、2-氟苄基乙酸(Aldrich)、2,5-二(三氟甲基)苯甲酸(Aldrich)、2-(4-(4-(三氟甲基)苯氧基)苯氧基)丙酸乙酯(Aldrich)、二亚膦酸四(2,4-二-叔-丁基苄基)-4,4'-二苯酯(Aldrich)、4-叔-戊基苯酚(Aldrich)、3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯乙醇(Aldrich)等、及其混合物。如果存在,任选的抗氧化剂在油墨中以任何所需的或有效的量存在,如为油墨的约 0.01 重量%至约 20 重量%。

[0330] 其它任选的油墨添加剂包括消泡剂、爽滑剂和匀染剂、澄清剂、增粘剂、粘合剂、增塑剂等,以任何合适的或所需的量,如油墨的约 0.1 至约 50 重量%。

[0331] 相变油墨可通过任何合适的或所需的方法制备。例如,组分可在搅拌和加热下合并以形成相变油墨。相变油墨载体材料可以任何合适的或所需的顺序结合。例如,油墨载体的各组分可以混合在一起,之后将混合物至少加热至其熔点,例如约 60°C 至约 150°C,约 800°C 至约 145°C,或约 85°C 至约 140°C,但不受限制。着色剂可在油墨成分加热前或油墨成分加热后加入。当颜料为所选着色剂时,可将熔融混合物在超微磨碎机或球磨机装置或其它高能混合装备中研磨以实现颜料在油墨载体中的分散。然后可搅拌加热的混合物,如

约 5 秒至约 30 分钟或更多,以获得基本均一的、均匀熔体,然后将油墨冷却至环境温度(通常为约 20℃至约 25℃)。油墨在环境温度下为固体。

[0332] 本文的油墨组合物在喷射温度下的熔体粘度为约 1 毫帕·秒(厘泊)至约 14 毫帕·秒(厘泊)、或约 2 毫帕·秒(厘泊)至约 13 毫帕·秒(厘泊),或约 3 毫帕·秒(厘泊)至约 12 毫帕·秒(厘泊),但熔体粘度可超出这些范围,在一些实施方案中,喷射温度为约 95℃至约 150℃,或约 100℃至约 145℃,约 100℃至约 140℃,或不高于约 150℃,但喷射温度可超出这些范围。在一些实施方案中,本文的相变油墨在喷射温度下的粘度为约 2 毫帕·秒(厘泊)至小于约 10 毫帕·秒(厘泊),其中喷射温度为约 50℃至约 140℃。在一个具体实施方案中,本文的相变油墨在喷射温度下的粘度小于约 10 毫帕·秒(厘泊),其中喷墨温度为约 50℃至约 140℃。在另一个具体实施方案中,本文的相变油墨在约 140℃的喷墨温度下的粘度为约 0.5 至约 10 毫帕·秒(厘泊)。

[0333] 本文的相变油墨可用于直接印刷喷墨法的装置和间接(胶版)印刷喷墨应用。本发明公开的一个实施方案涉及一种方法,其包括将一种相分离油墨引入喷墨印刷装置中,熔化油墨,并且使熔融的油墨滴以成像图案的方式喷在记录基底上。直接印刷法公开于,例如美国专利 5,195,430,其公开的全部内容在此以援引的方式纳入本说明书。在一些实施方案中,基底是一种最终记录片并且熔融的油墨滴以成像图案的方式直接喷在最终记录片上。

[0334] 本发明公开的另一个实施方案涉及一种方法,其包括将一种相分离油墨引入喷墨印刷装置中,熔化油墨,使熔融的油墨滴以成像图案的方式喷在中间转印部件上,并以成像图案的方式将油墨由中间转印部件转印至最终记录基底。在一些实施方案中,方法可包括用带或薄鼓将中间转印部件上的油墨图像运输经过诱导相分离必要的温度区,然后将油墨图像转印和涂布于最终图像接收基底上。在一个具体实施方案中,将中间转印部件加热至高于最终记录片但低于喷墨装置中熔融油墨温度的温度。在另一个具体实施方案中,将中间转印部件和最终记录片均加热;在该实施方案中,将中间转印部件和最终记录片均加热至低于印刷装置中熔融油墨温度的温度;在该实施方案中,中间转印部件和最终接受片的相对温度可(1) 将中间转印部件加热至高于最终记录基底但低于印刷装置中熔融油墨温度的温度;(2) 将最终记录基底加热至高于中间转印部件但低于印刷装置中熔融油墨温度的温度;或(3) 将中间转印部件和最终记录片加热至大约相同的温度。胶版或间接印刷法还公开于,例如,美国专利 5,389,958,其公开的全部内容在此以援引的方式纳入本说明书。在一个具体实施方案中,印刷装置使用压电印刷法,其中使油墨滴以成像图案的方式通过压电振动元件的摆动喷出。在一些实施方案中,将中间转印部件加热至高于最终记录片但低于印刷装置中熔融油墨温度的温度。

[0335] 本发明公开的油墨也可用于其它热熔印刷法,如热熔声波喷墨印刷、热熔热喷墨印刷、热熔连续流或偏转喷墨印刷等。本发明公开的相变油墨也可用于除热熔喷墨印刷法外的印刷法。

[0336] 在一些实施方案中,本文的方法包括:(1) 向喷墨印刷装置中引入至少一种相分离油墨;(2) 将所述至少一种相分离油墨加热至第一温度,在该温度下所述至少一种相分离油墨为熔融的未分离状态;(3) 使所述至少一种相分离油墨的液滴以图像的方式喷在最终图像接收基底上;(4) 将油墨图像冷却至足以引发至少一种相分离油墨的至少一种组分

的结晶的第二温度,其中在第二温度下所述至少一种相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相;其中至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中;并且其中至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的表面上;(5)施压于最终图像接收基底上的油墨图像;和(6)使油墨完全结晶。

[0337] 在某些实施方案中,本文的方法包括将至少一种相分离油墨以图像的方式布置于最终图像接收基底上以形成油墨图像,其中所述至少一种相分离油墨包含至少一种选自表 1 化合物的结晶组分和至少一种选自表 2 化合物的无定形组分,其中布置在至少一种相分离油墨为熔融的未分离状态的第一温度下进行;将油墨图像冷却至足以引发至少一种相分离油墨的至少一种组分的结晶的第二温度,其中在第二温度下所述至少一种相分离油墨包含一个结晶相和一个无定形相;对最终图像接收基底上的油墨图像施加压力;并且使油墨完全结晶。

[0338] 可使用任何合适的基底或记录片,包括普通纸如 **XEROX®** 4200 纸、**XEROX®** Image Series 纸、Courtland 4024DP 纸、栅格笔记本纸、粘合纸、涂布纸、二氧化硅涂布纸如 Sharp Company 二氧化硅涂布纸、JuJo 纸、**Hammermill®** Laserprint 纸等,光泽涂布纸如 **XEROX®** Digital Color Elite Gloss, Sappi Warren Papers **LUSTROGLOSS®**, 专业纸如 **Xerox® DURAPAPER®** 等、碳酸钙涂布纸、粘土涂布纸、高岭粘土涂布纸等,透明材料、纤维、织物产品、塑料、聚合物薄膜、无机基底如金属和木材等。在一个具体实施方案中,最终图像接收基底为涂布纸。在另一个具体实施方案中,最终图像接收基底为粘土涂布纸。

[0339] 在一些实施方案中,本文的方法包括一种方法,其中最终图像接收基底包含一个基层,布置于基层的第一表面上的顶部涂层;和,任选地,布置于基层的第二相对表面上的底部涂层;其中油墨图像布置于顶部涂层;其中所述至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中的顶部涂层;并且其中所述至少一种相分离油墨的结晶相基本上保持在最终图像接收基底的顶部涂层表面。

[0340] 在一些实施方案中,本文的方法包括一种方法,其中最终图像接收基底包含基层,布置于基层的第一表面上的顶部涂层;和任选地,布置于基层的相对第二表面上的底部涂层;其中油墨图像布置于顶部涂层上;其中至少一种相分离油墨的无定形相基本渗入最终图像接收基底中的顶部涂层中;并且其中至少一种相分离油墨的结晶相基本保持在最终图像接收基底的顶部涂层表面上。

[0341] 油墨图像在纸上的形态对决定图像稳固性起很大作用。例如,深度渗入纸张的油墨可接近纸张本身的稳固性,因为其不能被破坏除非纸张本身被破坏。然而,这种油墨会在纸张的反面有极明显且不允许的图像透影。本方法提供了使相分离油墨部分渗透至涂布纸。在一些实施方案中,其通过渗入纸张表面的薄涂层而实现。大部分纸张的涂层由碳酸钙和/或高岭粘土和少量聚合物粘合剂组成。本文的方法提供了有利于一种油墨组分结晶的参数。在一些油墨配方中,结晶材料可“超冷”而如此之快地形成玻璃态以至于分子缺少流动性而难以结晶。本方法包括保持在一个中间温度下,在该温度下分子具有进行结晶的足够的流动性,从而减小或消除这种超冷效应。另外,通常选择渗入纸涂层的无定形相,以在喷墨温度和环境温度间有多个数量级的粘度变化。在一些实施方案中,所选印刷方法温

度可进行选择以决定无定形相渗入纸涂层的程度。在一些具体实施方案中,可选择一组时间、温度和压力参数以提供所需的油墨图像涂布程度。

[0342] 实施例

[0343] 提交以下实施例用于进一步定义本发明公开的各种物类。这些实施例仅欲用于示例而不欲用于限制本公开的范围。同样,份数和百分数以重量计,另作说明的除外。

[0344] 实施例 1

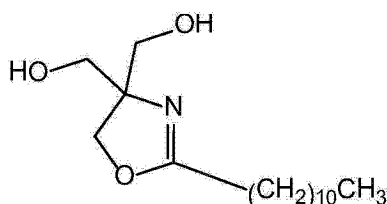
[0345] 将 52.4g 表 1(上文)化合物 3 与 22.5g 表 2(上文)化合物 6 合并并于 140℃ 搅拌 1 小时。由于残留细微沉淀物,所以油墨基用 5 μm 滤网过滤以形成澄清、暗琥珀色溶液。向该溶液中加入 2.3g Orasol Blue GN(Ciba) 并且将全部油墨在 140℃ 下再搅拌 1 小时。油墨容易地透过 5 μm 滤网。

[0346] 实施例 1 的油墨根据本文所述的方法进行印刷。将实施例 1 的油墨装入改进的 **Xerox®** 8860 印刷机。将油墨在 115℃ 下融化并在 55℃ 下喷射至光泽纸上。将带有所喷油墨的纸转运至第二改进的 **Xerox®** 8860 印刷机以进行涂布方法。印刷机在 57.5℃ 的升高的温度下以 1 张信纸大小 / 秒的速率在油墨图像上施加 800 磅 / 平方英寸的压力。

[0347] 该油墨如下制备:

[0348] A. 噁唑啉结晶相变组分的制备

[0349]

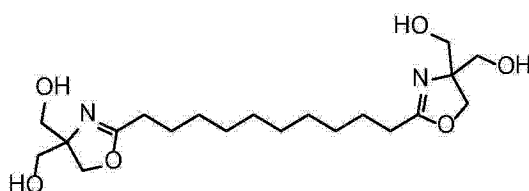


[0350] 在装有双涡轮搅拌器和蒸馏装置的一个 1 升 Parr 反应器中,加入月桂酸 (200g ; SIGMA-ALDRICH, Milwaukee, WI)、三(羟甲基)氨基甲烷 (92g ;EMD Chemicals, New Jersey) 和 **FASCAT®** 4100 催化剂 (0.45g ;Arkema Inc)。将内容物加热至 165℃ 保持 2 小时,然后经过两小时升温至 205℃,期间将水馏出物收集在蒸馏接收器中。之后反应器压力降至约 1-2mmHg 保持 1 小时,然后转移至容器中并冷却至室温。通过温和加热将产物溶解在乙酸乙酯 (2.5 份) 和己烷 (10 份) 的混合物中,然后冷却至室温以结晶出白色颗粒状粉末的纯产品,由此纯化产物。确定的峰值熔点 (DSC) 为 99℃。该材料的流变分析使用 RFS3 流变仪在由 130℃ 降至 400℃ 的温度范围的过程中测量 (振动频率为 1Hz, 25 毫米平行板几何结构, 200% 外加应变)。材料在 130℃ 的熔体粘度为 8.2mPa · s (cPs), 结晶初始温度为 95℃, 峰值粘度为 4.5x10<sup>6</sup>mPa · s (cPs), 峰值结晶温度为 85℃。

[0351] B. 噁唑啉油墨无定形粘合剂树脂的制备

[0352] 步骤 I :二聚体噁唑啉四元醇前体的合成

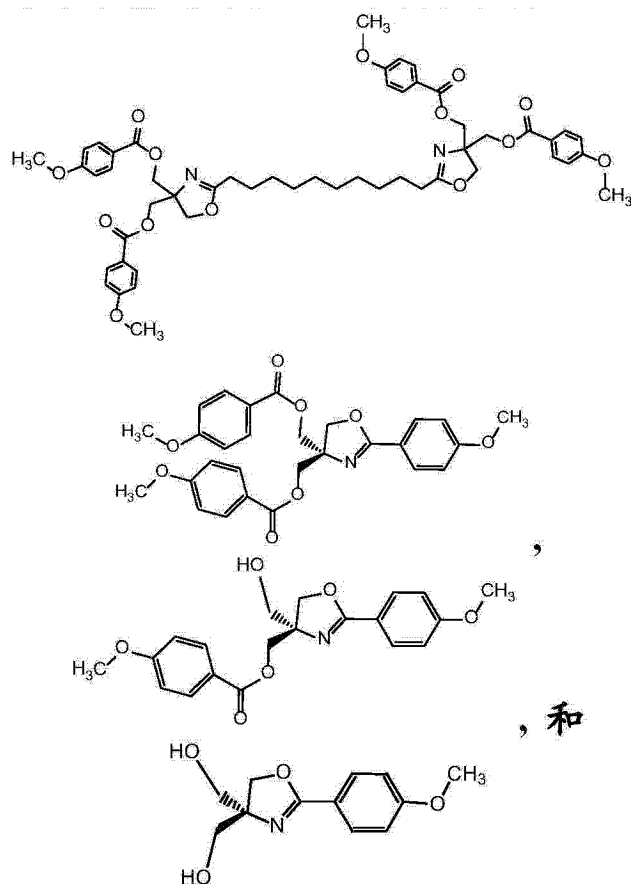
[0353]



[0354] 在装有双涡轮搅拌器和蒸馏装置的一个 1 升 Parr 反应器中, 加入 (按顺序): 1, 12- 十二烷酸 (291g ; SIGMA-ALDRICH Ltd., Milwaukee, WI)、三-(羟甲基)-氨基甲烷 (306.9g ; EMD chemicals, New Jersey), 和 **FASCAT®** 4100 催化剂 (1.0g ; Arkema Inc)。将反应混合物加热至 165℃ 的内部温度保持 2 小时, 然后再经过 2 小时升温至 205℃, 期间将水馏出物收集在接收器中。之后反应压力降至约 1-2mmHg 保持约 1 小时, 然后将内容物转移至容器中并冷却。粗品产量为约 480g 的极硬的琥珀色玻璃树脂 (<sup>1</sup>H-NMR 估计为 80% 纯度)。产物通过以下方式纯化: 首先将粗化合物溶解在沸腾甲醇中, 然后热滤除去不溶材料, 然后逐渐冷却至室温以提供重结晶产物。在真空过滤并用冷甲醇冲洗后, 获得白色颗粒状粉末的纯产物, 峰值熔点  $t > 170^{\circ}\text{C}$  (DSC 测定)。

[0355] 步骤 II: 无定形粘合树脂的制备, 以下噁唑啉化合物的混合物

[0356]



[0357] 向装有蒸馏冷凝器、4 片型叶轮和热电偶的一个 1L 不锈钢夹套 Buchi 反应器中按顺序加入: 30.4g (0.075mol) 步骤 I 的二聚体噁唑啉四醇、228.2g (1.50mol) 4- 甲氧基苯甲酸、51.48g (0.425mol) 三-(羟甲基) 氨基甲烷 (从 Aldrich 购得, 98%), 和 0.26g (1.2mol) **FASCAT®** 4100 催化剂。在不搅拌的条件下将混合物在 50kpa 的加压氮气气氛下加热至 160℃ 的夹套温度。一达到温度, 就开始搅拌并且将夹套温度经过 30min 逐渐升至 180℃, 然后保持约 2 小时。在此期间收集来自缩合反应的水馏出物 (约 10g)。之后将夹套温度升至 190℃ 并保持 1 小时, 从而产生更多水馏出物。再施用约 10 托的真空负压 1 小时, 产生约 10g 的水馏出物。一旦不再收集到水馏出物, 则通过冷却至 130℃ 停止反应, 然后排出产物。树脂产品的粗产量为约 400g, 以浅琥珀色粘性树脂的形式得到而无需进

一步纯化。对该材料的流变分析在由 130℃ 降至 40℃ 的过程中用 RFS3 流变仪（振动频率为 1Hz, 25mm 平行板几何结构, 200% 外加应力）测定。该材料在 130℃ 下测得的粘度为约 75mPa·s (cPs), 在约 50℃ 下测得的粘度为约  $1.5 \times 10^5$  mPa·s (cPs)。

[0358] 噁唑啉油墨的两种实例配方提供在以下表 3 中。

[0359] 表 3

[0360]

|          |                                                | 实施例 3a            | 实施例 3b            |
|----------|------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
|          | 组分                                             | 重量%               | 重量%               |
| 结晶相变剂    | A<br>噁唑啉化合物                                    | 62.80             | 63.5              |
| 无定形粘合剂树脂 | B<br>噁唑啉材料                                     | 30.00             | 30.00             |
| 粘度改性剂    | (KEMAMIDE<br>S-180 (从 Witco<br>Corp., USA 购得)) | 4.00              | 3.50              |
| 抗氧化剂     | Naugard 445<br>(从 Chemtura, USA<br>购得)         | 0.20              | 0.00              |
| 着色剂      | Orasol Blue GN 染料<br>(从 Ciba-Geigy, USA<br>购得) | 3.00              | 3.00              |
| 油墨性质     | *130°C 下粘度<br>mPa·s (cps)                      | 13.6              | 11.20             |
|          | * 60°C 下粘度<br>mPa·s (cps)                      | $4.6 \times 10^6$ | $5.4 \times 10^7$ |

[0361]

|  |                        |                  |      |
|--|------------------------|------------------|------|
|  | 初始 T 结晶 (°C)<br>(流变测定) | 78               | 88   |
|  | 熔融温度(°C)<br>(DSC 测试**) | 81.5             | 89   |
|  | T 结晶(°C)<br>(DSC 测试**) | 62 (小)<br>54 (大) | 66.5 |

[0362] \* 振动频率 = 1Hz ; 25mm 平行板几何尺寸 ; 空隙 = 0.2mm ;

[0363] 应变% = 200% - 400%, 在流变 RFS3 仪上测定的应变独立粘度。

[0364] \*\*DSC 分析在 TA Instruments Q1000 上进行, 使用 10°C /min 的扫描速率在两个加热和冷却循环后测定。

[0365] 向 500 毫升树脂釜中按下列顺序加入：根据上述 B 制备的无定形噁唑啉粘合剂树脂（油墨的 30 重量%）；根据上述 A 制备的熔融噁唑啉结晶化合物（油墨的 62-64 重量%；见表 3 的配方）；粘度改进剂 **Kemamide®** S-180 (Chemtura Corporation 市售)（油墨的 3-4 重量%）；作为抗氧化剂的 NAUGARD **445®**（购自 Chemtura, USA）；最后加入着色剂（Orasol Blue GN 染料，购自 Ciba-Geigy, USA）。混合物在加热套中于 130℃ 的内部温度加热并且用不锈钢制 4 片型 90° 节距的叶轮以大约 175-250rpm 机械搅拌约 2 小时。然后油墨基体混合物用 KST 过滤装置通过 5 微米不锈钢制 325x2300 目的金属丝滤布（购自 Gerard Daniel Worldwide, Hanover, USA 的 304SS 型）在 120℃ 下热滤，以除去颗粒。使熔融混合物返回 500 毫升树脂釜中并且在机械搅拌的同时于 130℃ 的内部温度加热。经过 0.5 小时的时间向油墨基体中分小份加入着色剂（6.0g Orasol Blue GN 染料，购自 Ciba-Geigy, USA；油墨的 3 重量%），同时继续加热。一旦着色剂加入完成，将有色油墨组合物在 130℃ 再搅拌 3-4 小时，同时以 275rpm 搅拌，以确保油墨组合物的均一性。然后将有色油墨组合物在 120℃ 下经过钢制 325x2300 目的金属丝滤布再热滤一次，然后分散至模塑盘中并在室温冷却下固化。有色油墨组合物的热性能通过 DSC 表征，并且流变性使用流变 RFS3 应变控制流变仪表征。

[0366] 将实施例 3a 的油墨和对比油墨分别载入改进的 **Xerox®** 8860 印刷机。各种油墨均在 115℃ 下熔化并在 55℃ 下喷在 DCEG 光泽纸上。将带有喷墨的纸张转运至第二改性 **Xerox®** 8860 以进行涂布方法。印刷机在 57.5℃ 的升高的温度下以 1 张信纸大小 / 秒的速率在油墨图像上施加 800 磅 / 平方英寸的压力。图 3 的左图显示的对比油墨方法阐明了油墨驻留在纸张表面上。图 3 的右图显示的本发明公开的油墨方法阐明了油墨渗入至涂布纸的顶部涂层中。

[0367] 图 4 是根据本方法布置地上上述实施例 3a 的油墨的显微照片。图 4 显示了油墨部分渗入纸张顶部涂层但未渗入纸基底。

[0368] 图 5 是使用目前可得的油墨（**Xerox®** Part Number 108R00749）制备的印刷图像的显微照片，显示了没有油墨渗入纸张顶部涂层和纸基底。

[0369] 在一些实施方案中，需要在油墨涂布区保持相分离油墨的熔融状态。图像根据对比方法印刷，其中施用第一青色层并在所述第一青色层上独立地施用第二品红色层，其中基底温度保持在低于品红色和青色油墨结晶温度的温度下。布置所述的层之间的时间间隔约为 1 秒，以使第一油墨层在施加第二油墨层之前进行结晶。由于弱的油墨间粘附力而导致挖凿测量的失败。挖凿测量是一种试验，其采用具有与垂直方向成约 15° 角的弯曲尖端的刮 / 凿机械手 (gouge finger)，施加 528g 的重量，以大约 13mm/sec 的速率横拉过图像。刮 / 凿尖端类似于曲率半径约为 12mm 的车床圆端切削钻。在一个成功的油墨试验中，无油墨可见地从图像上移除。上层品红色层在进行挖凿试验的过程中移除，表明青色和品红色油墨没有聚结。

[0370] 印刷图像，其中将第一青色油墨和第二品红色油墨同时在喷墨区施用于基底上，使青色和品红色油墨保持熔融态以使之混合，然后使图像印迹冷却以便根据本发明公开的方法发生油墨相分离。这种印迹在挖凿测量中是稳固的。这种印迹颜色似乎比前段的印迹更蓝，表明两种油墨已混合。在本文的实施方案中，用本方法印刷的最终图像在经受挖凿试

验时未见油墨损失,所述试验包括将具有与垂直方向成约 15 成角的弯曲尖端且重 528g 的挖凿机械手以约 13mm/sec 的速率横拉过最终图像。

[0371] 应理解,各种上述所公开的和其他的特征和功能或其替代物可有利地结合至许多其他不同的体系或应用中。此外各种目前无法预见的或未曾预料到的替代方案、修改方案、变化方案或改进方案可随后由本领域技术人员作出,也意欲将其包括在所附权利要求中。除非在权利要求中具体指出,权利要求中步骤或组分的任何特定的顺序、数目、位置、大小、形状、角度、颜色或材料都不应当从说明书或任何其他权利要求中暗示或纳入。

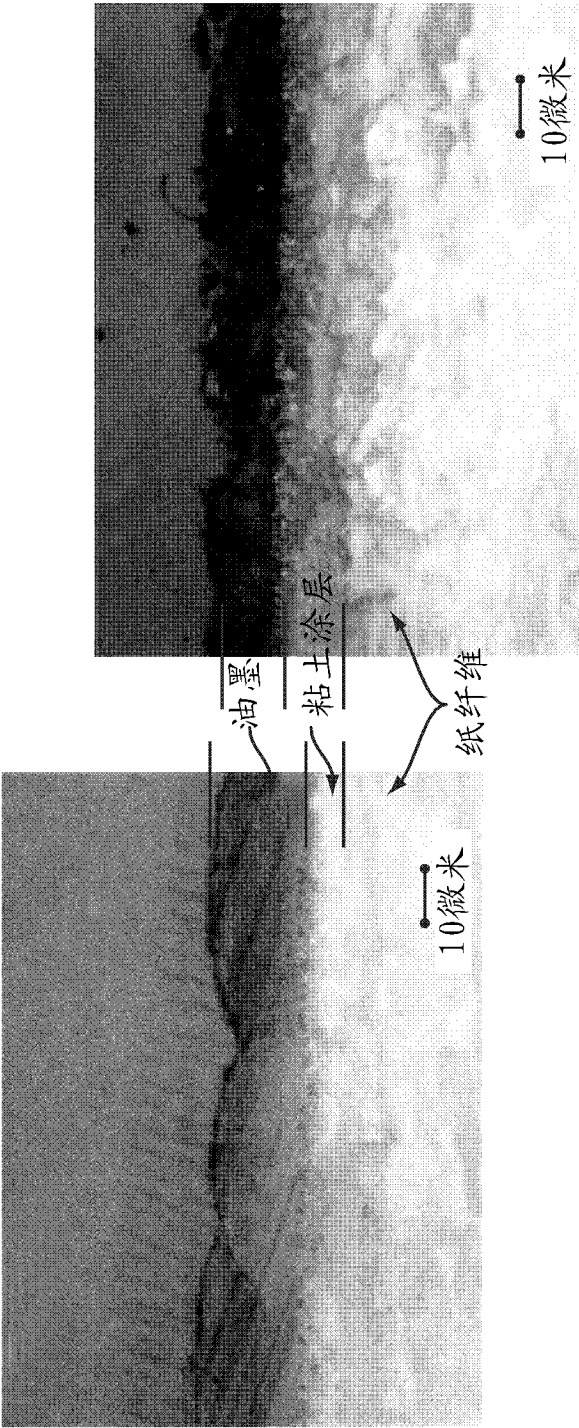


图 1

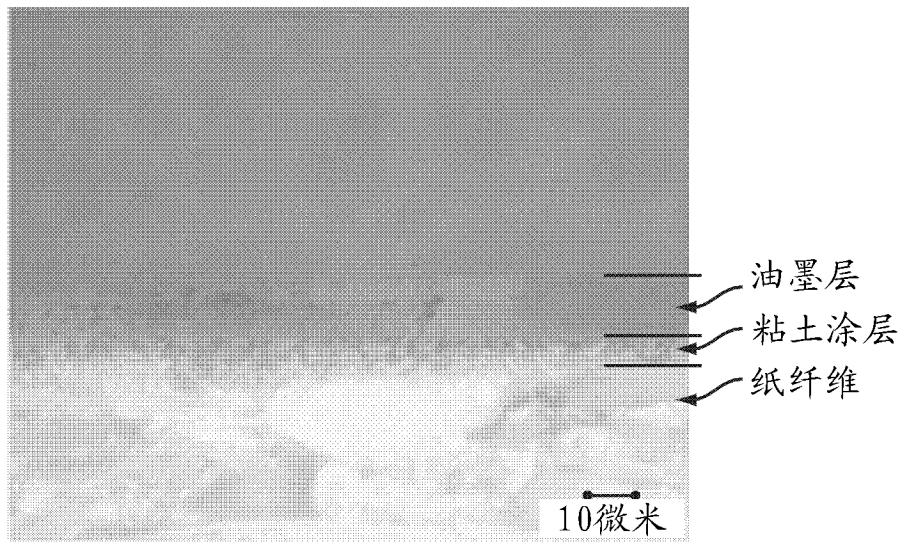


图 2

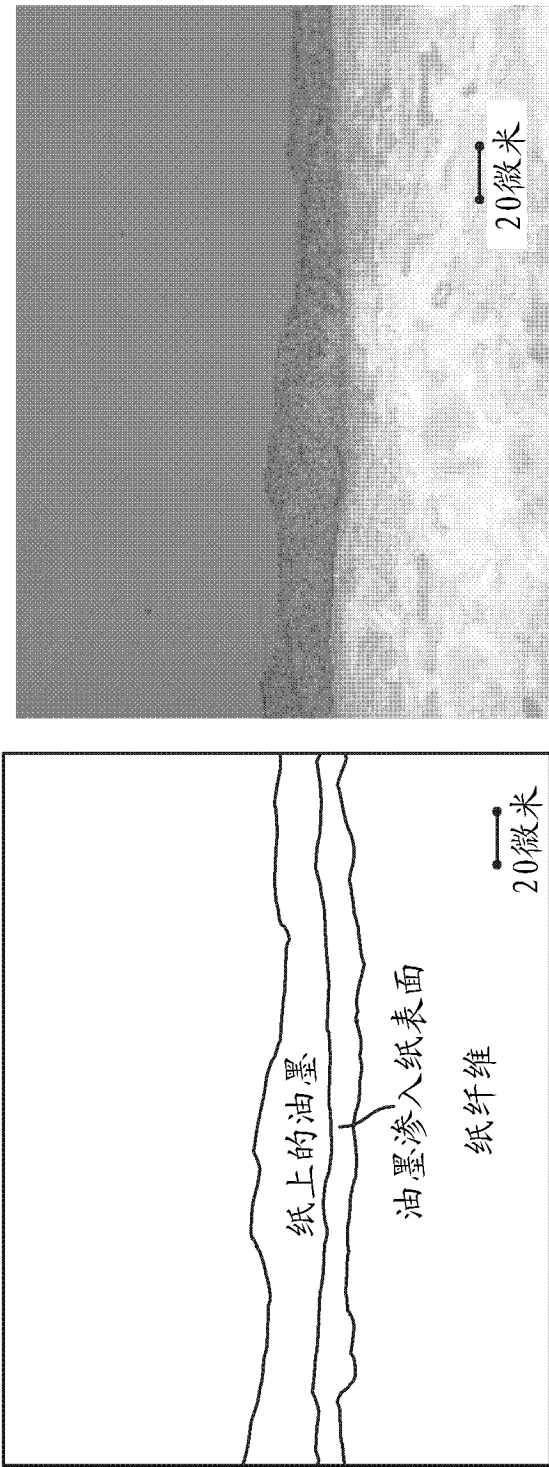


图 3

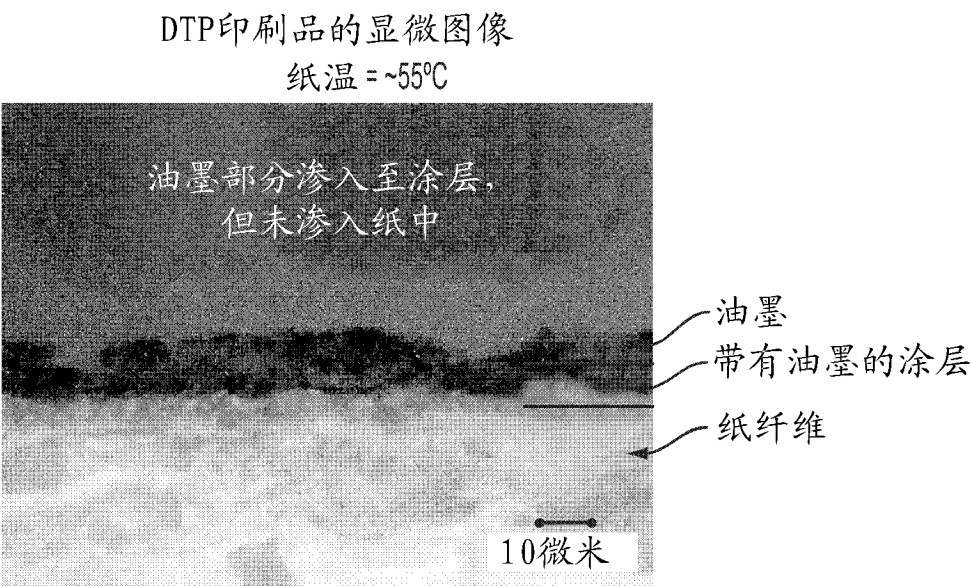


图 4

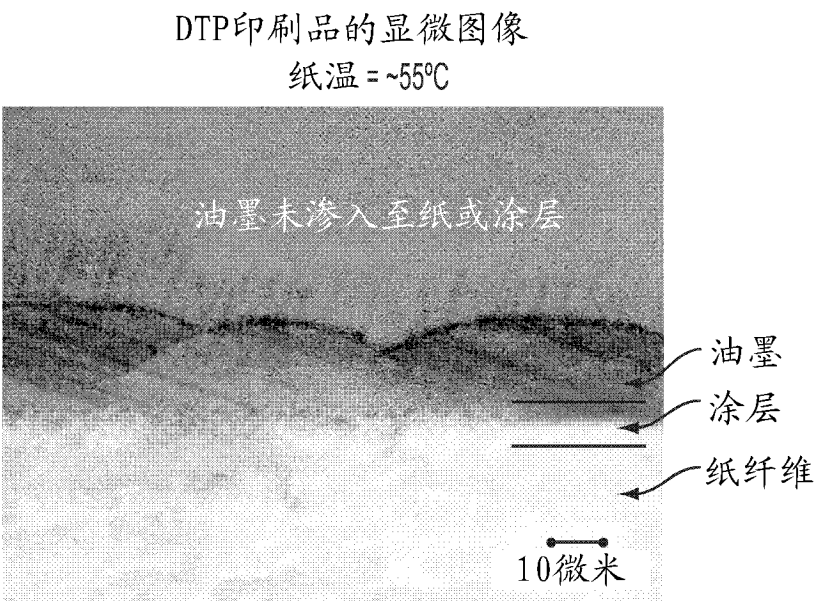


图 5

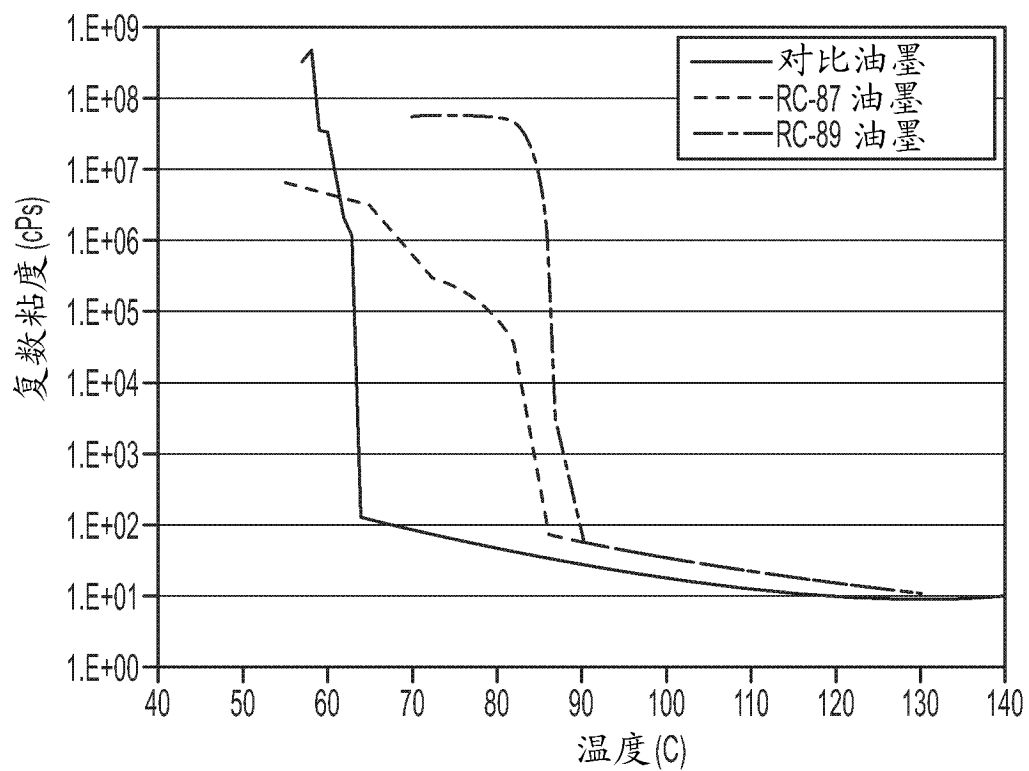


图 6

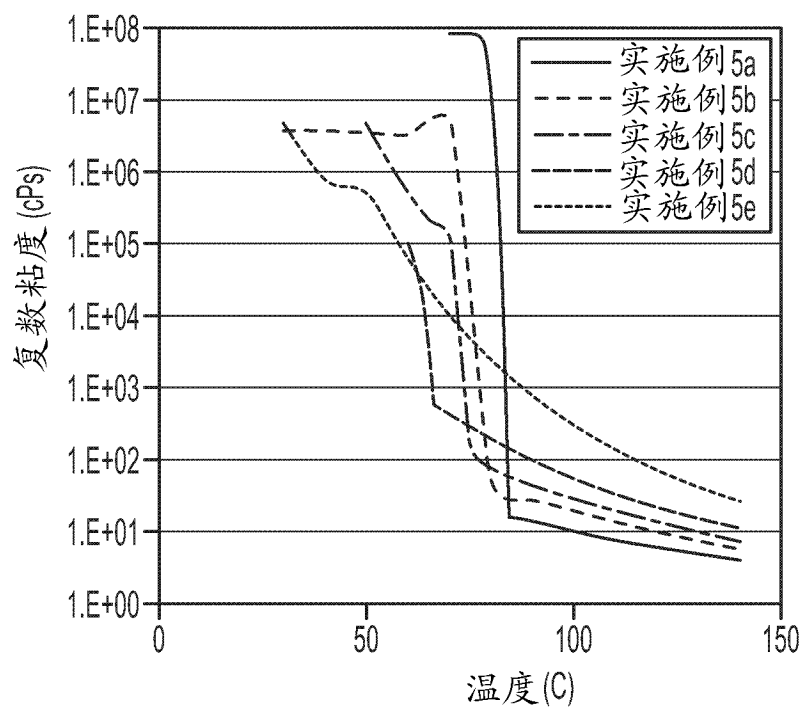


图 7