



(10) **DE 10 2012 203 372 B4** 2020.06.04

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 203 372.6**

(22) Anmeldetag: **05.03.2012**

(43) Offenlegungstag: **06.09.2012**

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **04.06.2020**

(51) Int Cl.: **C09D 11/34 (2014.01)**  
**C09D 11/00 (2006.01)**

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

(30) Unionspriorität:  
**13/041,144 04.03.2011 US**

(73) Patentinhaber:  
**Xerox Corp., Norwalk, Conn., US**

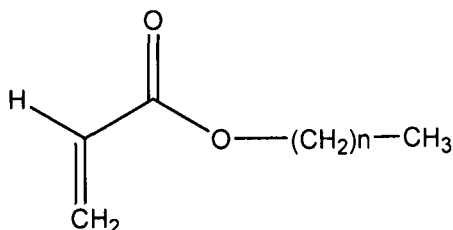
(74) Vertreter:  
**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG  
mbB, 80802 München, DE**

(72) Erfinder:  
**Chretien, Michelle N., Mississauga, Ontario,  
CA; Chopra, Naveen, Oakville, Ontario, CA;  
Keoshkerian, Barkev, Thornhill, Ontario, CA;  
Roof, Bryan J., Newark, New York, US**

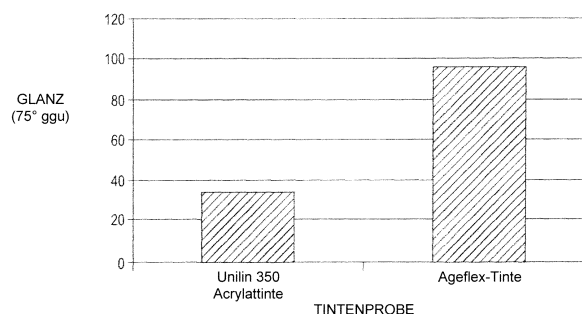
(56) Ermittelter Stand der Technik:  
**US 2007 / 0 120 925 A1**  
**US 2010 / 0 053 287 A1**

(54) Bezeichnung: **Härtbare feste Tintenzusammensetzungen umfassend neuartiges härtbare Wachs und  
Verfahren zum Formen eines Bildes**

(57) Hauptanspruch: Härtbare Phasenwechseltinte, umfassend:  
einen Tintenträger, umfassend ein härtbare Wachs, umfassend ein oder mehrere Acrylate mit einer Formel:



wobei n 18 bis 22 beträgt und einen Schmelzpunkt zwischen 25 und 40 °C aufweist; ein Geliermittel, und einen optionalen Farbstoff, wobei das härtbare Wachs eine Kombination aus 40 bis 55 Gew.-% C18 Acrylat, von 0 bis 15 Gew.-% C20 Acrylat und von 35 bis 45 Gew.-% C22 Acrylat umfasst; wobei das härtbare Wachs in einer Menge von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichtes der härtbaren Phasenwechseltinte vorhanden ist; und wobei das Geliermittel mindestens eines umfasst ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem härtbaren Amid, einem härtbaren Polyamidopoxidacrylatbestandteil und einem Polyamidbestandteil.



### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft härtbare Phasenwechseltintenzusammensetzungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie bei Raumtemperatur fest sind und bei einer erhöhten Temperatur, bei welcher die geschmolzene Tinte auf ein Substrat aufgebracht wird, geschmolzen sind. Diese festen Tintenzusammensetzungen, die im Allgemeinen einen Tintenträger und einen Farbstoff umfassen, können zum Tintenstrahldrucken verwendet werden. Bekannte härtbare Phasenwechseltinten werden z. B. in den Veröffentlichungen US 2008/0022892 A1, US 2008/0122914 A1, US 2009/0046134 A1, und US 2009/0038506 A1 beschrieben. Die vorliegenden Ausführungsformen richten sich auf eine neuartige hochglänzende, ultraviolett (UV)-härtbare Phasenwechseltintenzusammensetzung, umfassend einen Farbstoff und einen Tintenträger, umfassend ein Geliermittel, ein reaktives Verdünnungsmittel, z. B. Monomer oder Co-Monomer, einen Fotoinitiator und ein härtbare Wachs.

**[0002]** Tintenstrahldruckverfahren können Tinten einsetzen, welche bei Raumtemperatur fest sind und bei erhöhten Temperaturen flüssig sind. Solche Tinten können Festtinten, Hot-Melt-Tinten, Phasenwechseltinten und dergleichen sein. Bei Tintenstrahldruckverfahren, welche Hot-Melt-Tinten einsetzen, wird die Festtinte durch die Heizvorrichtung in der Druckervorrichtung geschmolzen und als eine Flüssigkeit auf ähnliche Weise, wie beim üblichen Tintenstrahldrucken, verwendet (hervorgestoßen bzw. aufgetragen). Bei dem Kontakt mit dem Druckaufzeichnungsmedium verfestigt sich die geschmolzene Tinte schnell, wodurch der Farbstoff im wesentlichen auf der Oberfläche des Aufzeichnungsmedium verbleibt, statt in das Aufzeichnungsmedium (z.B. Papier) durch Kapillarwirkung hinein befördert zu werden, so dass eine höhere Druckdichte ermöglicht wird als üblicherweise mit flüssigen Tinten erzielt wird. Die Vorteile einer Phasenwechseltinte beim Tintenstrahldrucken sind daher die Eliminierung von potentieller Verschüttung der Tinte während der Handhabung, ein weiter Bereich an Druckdichten und -qualität, minimal Papierverzerrung und -kräuseln, verringertes Durchdrucken und undefinierte Zeiträume ohne Drucken ohne dass die Gefahr besteht, dass die Düsen verstopfen, auch wenn die Düsen nicht abgedeckt werden.

**[0003]** Im Allgemeinen befinden sich Phasenwechseltinten (manchmal auch aus „Hot Melt-Tinten“ bezeichnet) bei Raumtemperatur oder Umgebungstemperatur in der festen Phase, existieren jedoch bei den erhöhten Betriebstemperaturen einer Tintenstrahldruckeinrichtung in der flüssigen Phase. Bei der Düsenbetriebstemperatur werden Tröpfchen der flüssigen Tinte aus der Druckeinrichtung ausgestoßen und wenn die Tintentröpfchen die Oberfläche des Aufzeichnungsmediums berühren, verfestigen sich die Tröpfchen schnell, um ein vorbestimmtes Muster verfestigter Tintentropfen zu bilden.

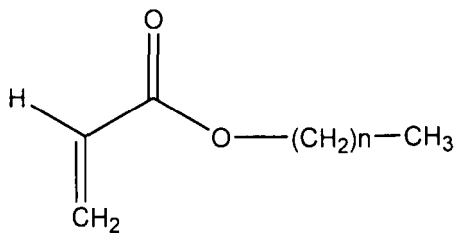
**[0004]** Phasenwechseltinten für die Farbdruk umfassen typischerweise eine Phasenwechseltintenträgerzusammensetzung, welche mit einem mit der Phasenwechseltinte kompatiblen Farbstoff kombiniert ist. In einer spezifischen Ausführungsform kann eine Reihe von gefärbten Phasenwechseltinten gebildet werden, indem die Tintenträgerzusammensetzungen mit kompatiblen subtraktiven primären Farbstoffen kombiniert werden. Die subtraktiven primären gefärbten Phasenwechseltinten können vier Farbstoffe oder Pigmente umfassen, d. h. Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz, obwohl die Tinten nicht auf diese vier Farben beschränkt sind. Diese subtraktiven primären Farbtinten können gebildet werden, indem ein einzelner Farbstoff oder Pigment oder eine Mischung aus Farbstoffen oder Pigmenten verwendet wird. Die Farbstoffe können auch Pigmente umfassen.

**[0005]** US 2007/0120925 A1 betrifft eine strahlungshärtbare Tinte, umfassend ein härtbare Monomer, welches bei 25°C flüssig ist, ein härtbare Wachs, und einen Farbstoff.

**[0006]** US 2010/0053287 A1 offenbart eine Tintenstrahldruckvorrichtung, umfassend einen Tintenstrahldruckkopf und eine Druckbereichsoberfläche, auf die Tinte aus dem Tintenstrahldruckkopf ausgestoßen wird, und worin ein Höhenabstand zwischen dem Tintenstrahldruckkopf und der Druckbereichsoberfläche eingestellt werden kann, worin die Tintenstrahldruckvorrichtung eine mit ultraviolettem Licht härtbare Phasenänderungs-Tintenzusammensetzung umfasst, umfassend ein optionales Färbemittel und einen Phasenänderungstintenträger umfassend ein strahlungshärtbares Monomer oder Prepolymer; einen Photoinitiator; ein spezielles reaktives Wachs; ein Geliermittel; und einen Amin-Synergisten.

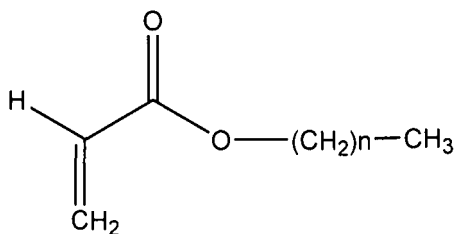
**[0007]** Gemäß den hier beschriebenen Ausführungsformen wird eine neuartige härtbare feste Tintenzusammensetzung bereitgestellt, umfassend ein härtbare Wachs, welches einen Schmelzpunkt von weniger niedriger als 40 °C, insbesondere zwischen 25 und 40 °C aufweist, als Teil des Tintenträgers, die zum Tintenstrahldrucken in Anwendungen, die einen hohen Glanz und/oder ein variables Maß an Glanz erfordern, geeignet sind.

**[0008]** Insbesondere stellen die vorliegenden Ausführungsformen eine härtbare Phasenwechseltinte zur Verfügung, umfassend: einen Tintenträger, des Weiteren umfassend ein härtbares Wachs, welches ein oder mehrere Acrylate umfasst, mit einer Formel:



wobei n von 18 bis 22 beträgt und einen Schmelzpunkt zwischen 25 und 40 °C aufweist; ein Geliermittel, und einen optionalen Farbstoff.

**[0009]** Es wird eine härtbare Phasenwechseltinte bereitgestellt, umfassend: einen Farbstoff, und einen Tintenträger, des Weiteren umfassend ein härtbares Wachs, welches ein oder mehrere Acrylate umfasst, mit einer Formel:



wobei n von 18 bis 22 beträgt und einen Schmelzpunkt zwischen 25 und 40 °C aufweist; und wobei die härtbare Phasenwechseltinte des weiteren auf ein Substrat gedruckt und gehärtet wird.

**[0010]** Ferner kann die Phasewechseltinte eine Viskosität von  $10^4$  bis  $10^{6.5}$  mPa·s ( $10^4$  bis  $10^{6.5}$  cPs) bei einer Temperatur von 20°C bis 30°C und eine Viskosität von 5 bis 15 mPa·s (15 cPs) bei einer Auftragstemperatur aufweisen.

**[0011]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann der Glanz der bedruckten Bereiche des Substrates den Glanz der unbedruckten Bereiche überschreiten. Hierbei kann der Glanz der bedruckten Bereiche des Substrates innerhalb der bedruckten Bereiche variabel sein. Ferner kann ein Glanzwert der bedruckten Bereiche des Substrates von 60 bis 100 ggu betragen, insbesondere von 80 bis 100 ggu betragen, wenn bei 75°C gemessen.

**[0012]** In noch anderen Ausführungsformen wird ein Verfahren zum Formen eines Bildes bereitgestellt, wobei das Verfahren umfasst: Aufbringen der oben beschriebenen härtbaren Phasenwechseltinte auf ein Substrat in einer bildartigen Weise; und Bestrahlen der härtbaren Phasenwechseltinte, um die Tinte zu härten.

**[0013]** Die härtbare Phasenwechseltinte kann auf das Substrat mittels Tintenstrahldrucken aufgebracht werden. Ferner kann die Strahlung UV-Licht sein.

**Fig. 1A** zeigt die Differentialrasterkalorimetrie(DSC)werte eines härtbaren Acrylatwachses, welche die Schmelzeigenschaften gemäß der vorliegenden Ausführungsformen bestätigen;

**Fig. 1B** zeigt die Differentialrasterkalorimetrie(DSC)werte eines härtbaren Kontrollwachses, welche dessen Schmelzeigenschaften bestätigen;

**Fig. 2** zeigt eine Kurve, welche die Rheologiewerte einer härtbaren Phasenwechseltinte, enthaltend das niedrigschmelzende härtbare Acrylatwachs der vorliegenden Offenbarung im Vergleich mit einer härtbaren Phasenwechseltinte, enthaltend hochschmelzendes härtbares Kontrollwachs, gemäß der vorliegenden Ausführungsformen darstellt; und

**Fig. 3** zeigt eine Kurve, welche die 75°-Glanzwerte für Testtinten, umfassend das niedrigschmelzende härtbare Acrylatwachs im Vergleich mit solchen, die das hochschmelzende härtbare Kontrollwachs umfassen, gemäß der vorliegenden Ausführungsformen darstellt.

**[0014]** Die Technologie der härtbaren Phasenwechseltinten erweitert die Druckmöglichkeiten und den Kundenstamm für viele Gebiete bzw. Märkte, und die Vielfältigkeit der Druckanwendungen wird durch effektive Integration der Druckkopftechnologie, des Druckverfahrens und der Tintenmaterialien vereinfacht. Die Phasenwechseltintenzusammensetzung sind dadurch gekennzeichnet, dass sie bei Raumtemperatur fest sind und bei einer erhöhten Temperatur, bei welcher die geschmolzene Tinte auf ein Substrat aufgebracht wird, geschmolzen sind. Wie oben diskutiert, sind, während die derzeitigen Tintenooptionen für das Drucken auf verschiedenen Substraten erfolgreich sind und eine gesteigerte Widerstandsfähigkeit bereitstellen, diese Optionen für bestimmte Anwendungen, die ein hohes Maß an Glanz oder ein variables Maß an Glanz erfordern nicht immer ausreichend.

**[0015]** Die vorliegenden Ausführungsformen stellen eine neuartige Zusammensetzung für hochglänzende ultraviolett (UV)-härtbare, Phasenwechseltinten zur Verwendung zum Tintenstrahldrucken zur Verfügung, und insbesondere Tintenstrahldrucken in der Produktion. Durch Bestrahlung härtbare Phasenwechseltinten umfassen im Allgemeinen einen Tintenträger, umfassend wenigstens ein härtbares Monomer, ein härtbares Wachs, ein Geliermittel und ein durch Bestrahlung aktivierten Initiator, insbesondere einen Fotoinitiator, welcher die Polymerisation der härtbaren Bestandteile der Tinte (insbesondere des härtbaren Monomers) initiiert, und gegebenenfalls einen Farbstoff.

**[0016]** In den vorliegenden Ausführungsformen umfasst die neuartige Phasenwechseltintenzusammensetzung ein härtbares Wachs, welches einen Schmelzpunkt zwischen 25 und 40 °C, oder von 25 bis 35 °C, oder von 30 bis 35 °C aufweist. Diese Zusammensetzung stellt eine beträchtliche Verbesserung der bekannten Phasenwechseltinten zur Verfügung, indem der Direktdruck von Hochglanzbildern ohne Überzug ermöglicht wird.

**[0017]** In Ausführungsformen wird die Hochglanztintenzusammensetzung unter Verwendung eines härtbaren Acrylats als ein Wachs in dem Tintenträger erhalten, welches sowohl eine niedrige Schmelztemperatur aufweist als auch einen schärferen Schmelzübergang als das Acrylatwachs, welches herkömmlicherweise verwendet wird (z. B. Unilin 350-Acrylat), welches einen Schmelzpunkt in der Nähe der Auftragstemperatur (jetting temperature) von 85 bis 90 °C aufweist. Geeignete Acrylate sind eine Kombination von 40 bis 55 Gew.-% C18-Acrylat, von 0 bis 15 Gew.-% C20-Acrylat und von 35 bis 45 Gew.-% C22-Acrylat.

**[0018]** In weiteren Ausführungsformen wird die variable glänzende Tintenzusammensetzung erhalten, indem die hochglänzende Tintenzusammensetzung, welche oben beschrieben wurde, und eine Tinte mit mittlerem oder niedrigem Glanz verwendet wird, um den Glanz innerhalb des Drucks einzustellen. Zum Beispiel kann der variable Glanz erzielt werden, indem Tinten mit niedrigem und hohem Glanz oder Tinten mit mittlerem und hohem Glanz separat in Halbtonmustern ausgestoßen werden, oder indem Tinten mit unterschiedlichen Glanzgraden vermischt werden. Daher stellt diese Zusammensetzung eine beträchtliche Verbesserung früherer Phasenwechseltinten zur Verfügung, indem der Direktdruck von hochglänzenden Bildern ohne Überzug ermöglicht wird, wie auch indem eine Möglichkeit bereitgestellt wird, einen echten digitalen, variablen Glanz zu erzielen.

**[0019]** Das härtbare Wachs ist in der Tintenzusammensetzung in einer Menge von 1 % bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichtes der Tintenzusammensetzung vorhanden. Drucke, die mit dieser neuartigen hochglänzenden Tintenzusammensetzung hergestellt wurden, zeigen einen beträchtlich höheren Glanz, eine Zunahme von 50 bis 60 GU (75°) im Vergleich mit der Standardtinte, gemessen mittels eines BYK TriGloss-Glanzmessers. Zusätzlich zeigen die Rheologiemessungen, dass die Viskosität bei Raumtemperatur und Ausstoßtemperatur im Wesentlichen die gleichen sind, wie bei der Standardtinte.

**[0020]** Nach dem Ausstoßen kann die Zusammensetzung dann einer Härteenergie ausgesetzt werden, um die Zusammensetzung zu härten. Der Ausdruck „härtbar“ beschreibt z. B. ein Material, welches durch Polymerisation gehärtet werden kann, einschließlich z. B. Radikalbildnerwege (free radical routes), und/oder bei welchen die Polymerisation durch die Verwendung eines bestrahlungsempfindlichen Fotoinitiators fotoinitiert wird. Der Ausdruck „durch Bestrahlung härtbar“ betrifft z. B. alle Formen des Härten bzw. Aushärtens durch das Aussetzen einer Bestrahlungsquelle, einschließlich Licht- und Wärmequellen und einschließlich der Anwesenheit oder Abwesenheit von Initiatoren. Beispielhafte durch Bestrahlung aushärtende Verfahren umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf, Härten unter Verwendung von ultravioletter (UV) Licht, z. B. mit einer Wellenlänge von 200 bis 400 nm oder kaum sichtbares Licht von jeder geeigneten Quelle, wie einer lichtemittierenden Diode (LED), Quecksilberlichtbogenlampe, Xenonlampe und dergleichen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Fotoinitiatoren und/oder Sensibilisatoren, das Härten unter Verwendung einer Elektronenstrahlbestrahlung, gegebenenfalls in der Abwesenheit von Fotoinitiatoren, das Härten unter Verwendung von thermischer Härtung, in der Anwesenheit oder Abwesenheit von thermischen Hochtemperaturinitiatoren (welche bei der Aus-

stoßtemperatur im Wesentlichen inaktiv sein können), und geeigneten Kombinationen dieser. Die Viskosität der Tintenzusammensetzung erhöht sich des Weiteren wenn sie der geeigneten Quelle der Aushärtungsenergie ausgesetzt wird, so dass sie zu einem Feststoff aushärtet; die Viskosität der gehärteten Tintenzusammensetzung wird nicht routinemäßig gemessen.

**[0021]** In weiteren Ausführungsformen kann ein reaktives Verdünnungsmittel, ein Monomer, Co-Monomer und/oder Oligomer in der Tinte in einer Menge von z. B. 10 bis 90 Gew.-% der Tinte vorhanden sein, wie z. B. 20 bis 80 Gew.-% der Tinte, oder 50 bis 70 Gew.-% der gesamten Tintenzusammensetzung, obwohl die Mengen auch außerhalb dieser Bereiche liegen können. In spezifischen Ausführungsformen kann die Tinte ein Gelatinierungsmittel, oder Geliermittel in jeder geeigneten Menge enthalten, wie 1 % bis 30 Gew.-% der Tinte, z. B. in einer Menge von 2 % bis 20 Gew.-% der Tinte, wie 5 % bis 12 Gew.-% der gesamten Tintenzusammensetzung, obwohl die Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können. In spezifischen Ausführungsformen kann der durch Bestrahlung aktivierte Initiator z. B. 0,5 bis 15 %, wie z. B. 1 bis 12 % oder 2 bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichtes der Tintenzusammensetzung betragen, obwohl die Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können. In den vorliegenden Ausführungsformen kann der Farbstoff ein Pigment oder eine Farbe sein und kann in der Tinte in jeder geeigneten Menge enthalten sein, wie in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-% der Tinte, wie 0,5 bis 20 bis 1 oder 15 Gew.-% des Gesamtgewichtes der Tintenzusammensetzung, obwohl die Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können. In einer spezifischen Ausführungsform ist der Farbstoff eine Pigmentdispersion. In solchen Ausführungsformen umfasst die Pigmentdispersion ein geeignetes Pigment, ausgewählt aus der nachfolgenden Liste in Kombination mit einem geeigneten Dispersionsmittel.

#### Härtbare Monomere

**[0022]** In Ausführungsformen umfasst die härtbare Phasenwechseltinte einen Tintenträger, umfassend wenigstens ein Geliermittel, wenigstens ein härtbares Wachs, einen optionalen Fotoinitiator, einen optionalen Farbstoff und wenigstens ein härtbares Monomer. Wenn in Ausführungsformen mehr als ein härtbares flüssiges Monomer in der härtbaren Phasenwechseltinte vorhanden ist, werden die härtbaren flüssigen Monomere als „Co-Monomere“ bezeichnet. Die Co-Monomere können aus jedem der geeigneten härtbaren Monomeren ausgewählt werden.

**[0023]** Die Tintenzusammensetzungen der Ausführungsformen können ein erstes Co-Monomer umfassen, aufgrund der Löslichkeit und der Geliereigenschaften der Geliermittel, wie Epoxidpolyamidverbundgeliermittel, welche geeignet sind, um Tintenzusammensetzungen herzustellen, welche einen Tintenträger mit einer thermisch getriebenen und reversiblen Gelphase enthalten, wobei der Tintenträger härtbare flüssige Monomere umfasst, wie UV-härtbare flüssige Monomere. Die Gelphase solcher Tintenzusammensetzungen ermöglicht, dass ein Tintentröpfchen auf ein empfangendes Substrat gedrückt bzw. an diesem befestigt werden kann.

**[0024]** Beispiele des wenigstens einen härtbaren Monomers der Zusammensetzung umfassen propoxiliertes Neopentylglycoldiacrylat (wie SR9003 von Sartomer), Diethylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Butanedioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Dipropylenglycoldiacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, alkoxiliertes Neopentylglycoldiacrylat, Isodecylacrylat, Tridecylacrylat, Isobornylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, propoxiliertes Trimethylolpropantriacrylat, ethoxiliertes Trimethylolpropantriacrylat, di-Trimethylolpropanetetraacrylat, Dipentaerythritolpentaacrylat, ethoxiliertes Pentaerythritoltetraacrylat, propoxiliertes Glyceroltriacrylat, Isobornylmethacrylat, Laurylarylat, Laurylmethacrylat, Neopentylglycol, prproxiliertes Methylethermonoacrylat, Isodecylmethacrylat, Caprolactonacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat, Tricyclodecandimethanoldiacrylat, Dioxanglycoldiacrylat und deren Mischungen. Als relativ nicht polare Monomere können Isodecyl(meth)acrylat, Caprolactonacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, Isooctyl(meth)acrylat und Butylacrylat genannt werden. Zusätzlich können multifunktionelle Acrylatmonomere/-oligomere nicht nur als reaktive Verdünnungsmittel verwendet werden, sondern auch als Materialien, die den Vernetzungsgrad des gehärteten Bilds erhöhen, wodurch die Härte der gehärteten Bilder gesteigert wird.

**[0025]** Der Ausdruck „härtbares Monomer“ soll auch härtbare Oligomere einschließen, welche auch in der Zusammensetzung verwendet werden können. Beispiele geeigneter härtbarer Oligomere, welche in den Zusammensetzungen verwendet werden können, weisen eine niedrige Viskosität auf, z. B. von 50 bis 10000 mPa·s (50 cPs bis 10000 cPs), wie von 57 bis 7500 mPa·s (75 cPs bis 7500 cPs) oder von 100 bis 5000 mPa·s (100 cPs bis 5000 cPs). Beispiele dieser Oligomere können CN549, CN131, CN131B, CN2285, CN3100, CN3105, CN132, CN133, CN132, erhältlich von Sartomer Company, Inc., Exeter, PA, Ebecryl® 140, Ebecryl 1140, Ebecryl® 40, Ebecryl® 3200, Ebecryl® 3201, Ebecryl® 3212, erhältlich von Cytec Industries Inc., Smyrna GA, PHOTOMER® 3660, PHOTOMER® 5006F, PHOTOMER® 5429, PHOTOMER® 5429F, erhältlich von Cognis Corporation, Cincinnati, OH, LAROMER® PO 33F, LAROMER® PO 43F, LAROMER® PO 94F, LAROMER® UO 35D,

LAROMER® PA 9039V, LAROMER® PO 9026V, LAROMER® 8996, LAROMER® 8765, LAROMER® 8986, erhältlich von BASF Corporation, Florham Park, NJ und dergleichen, umfassen. Als multifunktionelle Acrylate und Methacrylate können auch Pentaerythritoltetra(meth)acrylat, 1,2-Ethylenglycoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecanoldi(meth)acrylat, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratriacrylat, propoxyliertes Neopentylglycoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, Dipropylenglycoldiacrylat, Amin-modifizierte Polyetheracrylate (erhältlich als PO 83 F, LR 8869 und/oder LR 8889 (alle erhältlich von BASF Corporation)), Trimethylolpropantriacrylat, Glycerolpropoxylatriacrylat, Dipentaerythritolpenta-/hexa-acrylat, ethoxyliertes Pentaerythritoltetraacrylat (erhältlich von Sartomer Co. Inc. wie SR399LV und SR 494) und dergleichen, genannt werden.

**[0026]** Zusätzliche Beispiele härter Monomere umfassen acrylierte Ester, acrylierte Polyester, acrylierte Ether, acrylierte Polyether, acrylierte Epoxide, Urethanacrylate und Pentaerythritoltetraacrylat. Spezifische Beispiele geeigneter acrylierter Oligomere umfassen acrylierte Polyesteroligomere, wie CN2262 (Sartomer Co.), EB 812 (Cytec Surface Specialties), EB 810 (Cytec Surface Specialties), CN2200 (Sartomer Co.), CN 2300 (Sartomer Co.) und dergleichen; acrylierte Urethanoligomere, wie EB270 (UCB Chemicals), EB 5129 (Cytec Surface Specialties), CN2920 (Sartomer Co.), CN3211 (Sartomer Co.) und dergleichen; und acrylierte Epoxidoligomere, wie EB 600 (Cytec Surface Specialties), EB 3411 (Cytec Surface Specialties), CN2204 (Sartomer Co.), CN110 (Sartomer Co.) und dergleichen.

**[0027]** In Ausführungsformen kann das härtbare Monomer aus kurzkettigen Alkylglycoldiacrylaten oder Etherdiacrylaten oder aus Acrylaten mit kurzkettigen Alkylestersubstituenten, wie Caprolactonacrylat, und den kommerziell erhältlichen Produkten CD536, CD 2777, CD585 und CD586 (erhältlich von Sartomer Co. Inc.) ausgewählt werden.

**[0028]** Zusätzlich kann das härtbare Monomer oder Oligomer verschiedenartig als ein Viskositätsverringerer, als ein Bindemittel, wenn die Zusammensetzung gehärtet wird, als ein Adhäsionsunterstützer, als ein reaktives Verdünnungsmittel und als ein Vernetzungsmittel, welches den Vernetzungsgrad des gehärteten Bildes erhöhen kann, verwendet werden, wodurch die Härte der gehärteten Bilder gesteigert wird. Geeignete Monomere können ein niedriges Molekulargewicht, niedrige Viskosität und niedrige Oberflächenspannung aufweisen und können funktionelle Gruppen umfassen, welche bei Bestrahlung, wie durch UV-Licht, polymerisieren.

**[0029]** Wie zuvor erwähnt, kann ein oder können mehrere Monomere in der Tinte in einer Menge von z. B. 10 bis 90 Gew.-% der Tinte, wie 20 bis 80 Gew.-% der Tinte, oder 50 bis 70 Gew.-% der gesamten Tintenzusammensetzung vorhanden sein, obwohl die Mengen auch außerhalb dieser Bereiche liegen können.

#### Härtbare Geliermittel

**[0030]** Die härtbare Phasenwechseltintenzusammensetzung enthält wenigstens ein Geliermittel.

**[0031]** Die organischen Geliermittel dienen dazu, die Viskosität des Tintenträgers und der Tintenzusammensetzung innerhalb eines gewünschten Temperaturbereichs dramatisch zu erhöhen. Insbesondere bilden die Geliermittel ein halbfestes Gel in dem Tintenträger bei Temperaturen unterhalb der spezifischen Temperatur, bei welcher die Tintenzusammensetzung ausgestoßen wird. Die halbfeste Gelphase ist ein physikalisches Gel, welches als ein dynamisches Gleichgewicht existiert, umfassend ein oder mehrere feste Geliermittelmoleküle und ein festes Lösungsmittel. Die halbfeste Gelphase ist ein dynamischer Netzwerkaufbau aus molekularen Bestandteilen, welche durch nicht-kovalente Bindungswechselwirkungen zusammengehalten werden, wie Wasserstoffbindung, Van der Waals-Wechselwirkungen, aromatische nicht-bindende Wechselwirkungen, ionische Bindung oder Koordinationsbindung, London-Dispersionskräfte und dergleichen, welche auf Stimulation durch physikalische Kräfte, wie Temperatur oder mechanisches Rühren oder chemische Kräfte, wie pH-Wert oder Ionenstärke, reversibel von dem flüssigen in den halbfesten Zustand in einem makroskopischen Maßstab übergehen kann. Die Tintenzusammensetzung zeigt einen thermisch reversiblen Übergang zwischen dem semifesten Gelzustand und dem flüssigen Zustand, bei welchem die Temperatur oberhalb oder unterhalb des Gelphasenübergangs variiert wird. Dieser reversible Übergangszyklus zwischen der halbfesten Gelphase und der flüssigen Phase kann viele Male in der Tintenzusammensetzung wiederholt werden. Mischungen aus einem oder aus mehreren Geliermitteln können verwendet werden, um den Phasenwechselübergang zu bewirken.

**[0032]** Die Phasenwechselnatur des Geliermittels kann daher verwendet werden, um eine schnelle Viskositätssteigerung in der ausgestoßenen Tintenzusammensetzung auf dem Substrat zu bewirken, nachdem die Tinte auf das Substrat ausgestoßen wurde. Insbesondere werden die ausgestoßenen Tintentröpfchen an ihrer

Position auf einem empfangenden Substrat, wie einem bildempfangenden Medium (z. B. Papier), befestigt, d. h. bei einer Temperatur, welche niedriger ist als die Tintenauftragstemperatur der Tintenzusammensetzung, durch die Wirkung eines Phasenwechselübergangs, bei welchem die Tintenzusammensetzung einer mit deutlichen Viskositätsänderung von einem flüssigen Zustand in einen Gelzustand (oder halbfesten Zustand) unterworfen wird.

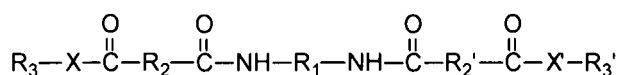
**[0033]** In Ausführungsformen ist die Temperatur, bei welcher die Tintenzusammensetzung den Gelzustand bildet, jede Temperatur unter der Auftragstemperatur der Tintenzusammensetzung, z. B. jede Temperatur, die 10 °C oder mehr unter der Auftragstemperatur der Tintenzusammensetzung liegt. Es tritt eine schnelle und beträchtliche Erhöhung der Tintenviskosität beim Abkühlen von der Auftragstemperatur, bei welcher sich die Tintenzusammensetzung in einem flüssigen Zustand befindet, auf die Gel-Übergangstemperatur auf, bei welcher sich die Tintenzusammensetzung in den Gelzustand umwandelt.

**[0034]** Ein geeignetes Geliermittel für die Tintenzusammensetzung geliert die Monomere/Oligomere in dem Tintenträger schnell und umkehrbar, und zeigt einen engen Phasenwechselübergang, z. B. innerhalb eines Temperaturbereichs von 10 °C bis 85 °C. Der Gelzustand der beispielhaften Tintenzusammensetzungen sollte ein Minimum von  $10^{2.5}$  mPa·s, wie  $10^3$  mPa·s, Erhöhung der Viskosität bei Substrattemperaturen von z. B. 30 °C bis 60 °C, im Vergleich mit der Viskosität bei der Auftragstemperatur zeigen. In besonderen Ausführungsformen sollte sich die Viskosität der Geliermittel-enthaltenden Tintenzusammensetzungen schnell innerhalb von 5 °C bis 10 °C unterhalb der Auftragstemperatur erhöhen und letztendlich eine Viskosität oberhalb von  $10^4$  mal der Auftragsviskosität erzielen, z. B.  $10^6$  mal der Auftragsviskosität.

**[0035]** Geliermittel, welche zur Verwendung in den Tintenzusammensetzungen geeignet sind, umfassen ein härgbares Geliermittel, umfassend ein härgbares Amid, einen härtbaren Polyamidepoxidacrylatbestandteil und einen Polyamidbestandteil, ein härgbares Verbundgeliermittel, umfassend ein härgbares Epoxidharz und ein Polyamidharz, und Mischungen dieser. Die Aufnahme des Geliermittels in die Zusammensetzung ermöglicht es, dass die Zusammensetzung auf ein Substrat aufgebracht werden kann, wie auf einen oder mehrere Bereiche des Substrats und/oder einen oder mehrere Bereiche eines Bildes, welches zuvor auf dem Substrat gebildet wurde, ohne übermäßiges Eindringen in das Substrat, da die Viskosität der Zusammensetzung schnell erhöht wird, während sich die Zusammensetzung nach dem Aufbringen abkühlt. Ein übermäßiges Eindringen einer Flüssigkeit in ein poröses Substrat, wie ein Papier, kann zu einer unerwünschten Verringerung der Deckkraft des Substrates führen. Das härtbare Geliermittel kann auch an dem Härten des Monomers bzw. der Monomere der Zusammensetzung teilnehmen.

**[0036]** Die Geliermittel, welche zur Verwendung in der Zusammensetzung geeignet sind, können amphiphil sein, um die Benetzung zu verbessern, wenn die Zusammensetzung auf einem Substrat mit Silicium oder anderem Öl darauf verwendet wird. Amphiphil betrifft Moleküle, die sowohl polare als auch nicht-polare Teile des Moleküls aufweisen. Zum Beispiel können die Geliermittel lange nicht-polare Kohlenwasserstoffketten und polare Amidverknüpfungen aufweisen.

**[0037]** Das Amidgeliermittel kann eine Verbindung der Formel sein:



wobei:

$R_1$  ist:

(i) eine Alkylengruppe (wobei eine Alkylengruppe eine zweiwertige aliphatische Gruppe oder Alkylgruppe ist, einschließlich linearer und verzweigter, gesättigter und ungesättigter, cyclischer und acyclischer, und substituierter und unsubstituierter Alkylengruppen, und wobei Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor, Bor und dergleichen, in der Alkylengruppe vorhanden sein können oder nicht) mit zwischen 1 Kohlenstoffatom bis 12 Kohlenstoffatomen, wie von 1 Kohlenstoffatom bis 8 Kohlenstoffatomen oder von 1 Kohlenstoffatom bis 5 Kohlenstoffatomen,

(ii) eine Arylengruppe (wobei eine Arylengruppe eine zweiwertige aromatische Gruppe oder Arylgruppe ist, einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylengruppen, und wobei Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor, Bor und dergleichen, in der Arylengruppe vorhanden sein können

oder nicht) mit von 1 Kohlenstoffatom bis 15 Kohlenstoffatomen, wie von 3 Kohlenstoffatomen bis 10 Kohlenstoffatomen oder von 5 Kohlenstoffatomen bis 8 Kohlenstoffatomen,

(iii) eine Arylalkylengruppe (wobei eine Arylalkylengruppe eine zweiwertige Arylalkylgruppe ist, einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylalkylengruppen, wobei der Alkylteil der Arylalkylengruppe verzweigt oder linear sein kann, gesättigt oder ungesättigt und cyclisch oder acyclisch, und wobei Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor, Bor und dergleichen, in dem Aryl- oder dem Alkylteil der Arylalkylengruppe vorhanden sein können oder nicht) mit von 6 Kohlenstoffatomen bis 32 Kohlenstoffatomen, wie von 6 Kohlenstoffatomen bis 22 Kohlenstoffatomen oder von 6 Kohlenstoffatomen bis 12 Kohlenstoffatomen, oder

(iv) eine Alkylarylengruppe (wobei eine Alkylarylengruppe eine zweiwertige Alkylarylgruppe ist, einschließlich substituierter und unsubstituierter Alkylarylengruppen, wobei der Alkylteil der Alkylarylengruppe linear oder verzweigt sein kann, gesättigt oder ungesättigt und cyclisch oder acyclisch, und wobei Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor, Bor und dergleichen in dem Aryl- oder dem Alkylteil der Alkylarylengruppe vorhanden sein kann oder nicht) mit von 5 Kohlenstoffatomen bis 32 Kohlenstoffatomen, wie von 6 Kohlenstoffatomen bis 22 Kohlenstoffatomen oder von 7 Kohlenstoffatomen bis 15 Kohlenstoffatomen,

wobei die Substituenten an den substituierten Alkylen, Arylen, Arylalkylen und Alkylarylengruppen Halogenatome, Cyanogruppen, Pyridingruppen, Pyridiniumgruppen, Ethergruppen, Aldehydgruppen, Ketongruppen, Estergruppen, Amidgruppen, Carbonylgruppen, Thiocarbonylgruppen, Sulfidgruppen, Nitrogruppen, Nitrosogruppen, Acylgruppen, Azogruppen, Urethangruppen, Harnstoffgruppen, Mischungen dieser und dergleichen sein können, wobei zwei oder mehrere Substituenten miteinander verbunden sein können, um einen Ring zu bilden;

$R_2$  und  $R_2'$  jeweils, unabhängig voneinander, sind:

(i) Alkylengruppen mit von 1 Kohlenstoffatom bis 54 Kohlenstoffatomen, wie von 1 Kohlenstoffatom bis 48 Kohlenstoffatomen oder von 1 Kohlenstoffatom bis 36 Kohlenstoffatomen,

(ii) Arylengruppen mit von 5 Kohlenstoffatomen bis 15 Kohlenstoffatomen, wie von 5 Kohlenstoffatomen bis 13 Kohlenstoffatomen oder von 5 Kohlenstoffatomen bis 10 Kohlenstoffatomen,

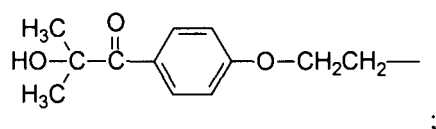
(iii) Arylalkylengruppen mit von 6 Kohlenstoffatomen bis 32 Kohlenstoffatomen, wie von 7 Kohlenstoffatomen bis 33 Kohlenstoffatomen oder von 8 Kohlenstoffatomen bis 15 Kohlenstoffatomen, oder

(iv) Alkylarylengruppen mit von 6 Kohlenstoffatomen bis 32 Kohlenstoffatomen, wie von 6 Kohlenstoffatomen bis 22 Kohlenstoffatomen oder von 7 Kohlenstoffatomen bis 15 Kohlenstoffatomen,

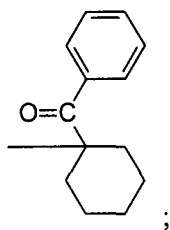
wobei die Substituenten an den substituierten Alkylen-, Arylen-, Arylalkylen- und Alkylarylengruppen Halogenatome, Cyanogruppen, Ethergruppen, Aldehydgruppen, Ketongruppen, Estergruppen, Amidgruppen, Carbonylgruppen, Thiocarbonylgruppen, Phosphingruppen, Phosphoniumgruppen, Phosphatgruppen, Nitrilgruppen, Mercaptogruppen, Nitrogruppen, Nitrosogruppen, Acylgruppen, Säureanhydridgruppen, Azidgruppen, Azogruppen, Cyanatogruppen, Urethangruppen, Harnstoffgruppen, Mischungen dieser und dergleichen sein können, und wobei zwei oder mehrere Substituenten miteinander verbunden sein können, um einen Ring zu bilden;

$R_3$  und  $R_3'$  jeweils unabhängig voneinander entweder:

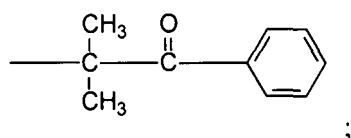
(a) fotoinitiierende Gruppen, wie Gruppen, abgeleitet von 1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, der Formel



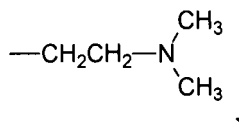
Gruppen, abgeleitet von 1-Hydroxycyclohexylphenylketon der Formel



Gruppen, abgeleitet von 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on der Formel



Gruppen, abgeleitet von N,N-Dimethylethanolamin oder N,N-Dimethylethyldiamin der Formel



oder dergleichen sind, oder:

(b) eine Gruppe, welche ist:

(i) eine Alkylgruppe (einschließlich linearer und verzweigter, gesättigter und ungesättigter, cyclischer und acyclischer und substituierter und unsubstituierter Alkylgruppen, und wobei Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor, Bor und dergleichen, in der Alkylgruppe vorhanden sein können oder nicht) mit von 2 Kohlenstoffatomen bis 100 Kohlenstoffatomen, wie von 3 Kohlenstoffatomen bis 60 Kohlenstoffatomen oder von 4 Kohlenstoffatomen bis 30 Kohlenstoffatomen,

(ii) eine Arylgruppe (einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylgruppen, und wobei Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor, Bor und dergleichen, in der Arylgruppe vorhanden sein können oder nicht) mit von 5 Kohlenstoffatomen bis 100 Kohlenstoffatomen, wie von 5 Kohlenstoffatomen bis 60 Kohlenstoffatomen oder von 6 Kohlenstoffatomen bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl oder dergleichen,

(iii) eine Arylalkylgruppe (einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylalkylgruppen, wobei der Alkylbereich der Arylalkylgruppe linear oder verzweigt sein kann, gesättigt oder ungesättigt und cyclisch oder acyclisch, und wobei Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor, Bor und dergleichen, in dem Aryl- oder Alkylteil der Arylalkylgruppe vorhanden sein kann oder nicht) mit von 5 Kohlenstoffatomen bis 100 Kohlenstoffatomen, wie von 5 Kohlenstoffatomen bis 60 Kohlenstoffatomen oder von 6 Kohlenstoffatomen bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Benzyl oder dergleichen, oder

(iv) eine Alkylarylgruppe (einschließlich substituierter oder unsubstituierter Alkylarylgruppen, wobei der Alkylteil der Alkylarylgruppe linear oder verzweigt sein kann, gesättigt oder ungesättigt und cyclisch oder acyclisch und wobei Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor, Bor und dergleichen, in dem Aryl- oder dem Alkylteil der Alkylarylgruppe vorhanden sein kann oder nicht) mit von 5 Kohlenstoffatomen bis 100 Kohlenstoffatomen, wie von 5 Kohlenstoffatomen bis 60 Kohlenstoffatomen oder von 6 Kohlenstoffatomen bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Toly oder dergleichen,

wobei die Substituenten an den substituierten Alkyl-, Arylalkyl- und Alkylarylgruppen Halogenatome, Ethergruppen, Aldehydgruppen, Ketongruppen, Estergruppen, Amidgruppen, Carbonylgruppen, Thiocarbonylgruppen, Sulfidgruppen, Phosphingruppen, Phosphoniumgruppen, Phosphatgruppen, Nitrilgruppen, Mercaptogruppen, Nitrogruppen, Nitrosogruppen, Acylgruppen, Säureanhydridgruppen, Azidgruppen, Azogruppen, Cyanatgruppen, Isocyanatgruppen, Thiocyanatgruppen, Isothiocyanatgruppen, carboxylierte Gruppen, Carboxylsäuregruppen, Urethangruppen, Harnstoffgruppen, Mischungen dieser

und dergleichen sein können, und wobei zwei oder mehrere Substituenten miteinander verbunden sein können, um einen Ring zu bilden;

und X und X' jeweils, unabhängig voneinander, ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel  $-NR_4$ - ist, wobei  $R_4$  ist:

(i) ein Wasserstoffatom;

(ii) eine Alkylgruppe, einschließlich linearer und verzweigter, gesättigter und ungesättigter, cyclischer und acyclischer und substituierter und unsubstituierter Alkylgruppen, und wobei Heteroatome in der Alkylgruppe entweder vorhanden sein können oder nicht vorhanden sind, mit von 5 Kohlenstoffatomen bis 100 Kohlenstoffatomen, wie von 5 Kohlenstoffatomen bis 60 Kohlenstoffatomen oder von 6 Kohlenstoffatomen bis 30 Kohlenstoffatomen,

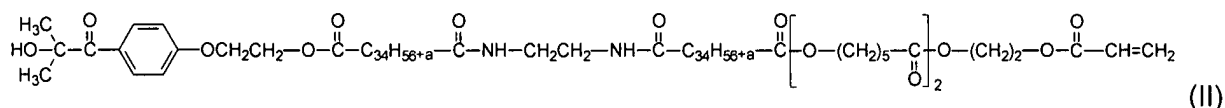
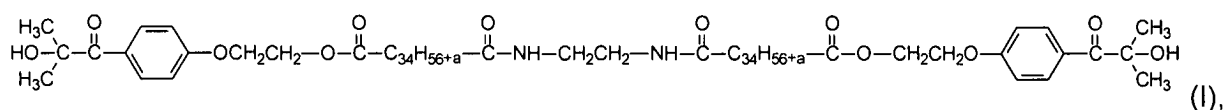
(iii) eine Arylgruppe, einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylgruppen, und wobei Heteroatome in der Arylgruppe entweder vorhanden sein können oder nicht vorhanden sind, mit von 5 Kohlenstoffatomen bis 100 Kohlenstoffatomen, wie von 5 Kohlenstoffatomen bis 60 Kohlenstoffatomen oder von 6 Kohlenstoffatomen bis 30 Kohlenstoffatomen,

(iv) eine Arylalkylgruppe, einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylalkylgruppen, wobei der Alkylteil der Arylalkylgruppe linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt und cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei Heteroatome in dem Aryl- oder Alkylteil der Arylalkylgruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, mit von 5 Kohlenstoffatomen bis 100 Kohlenstoffatomen, wie von 5 Kohlenstoffatomen bis 60 Kohlenstoffatomen oder von 6 Kohlenstoffatomen bis 30 Kohlenstoffatomen, oder

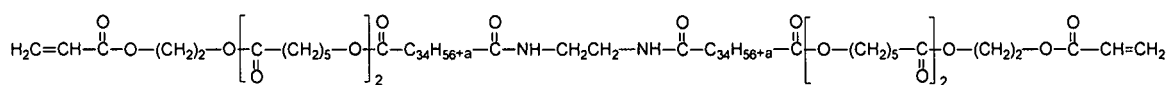
(v) eine Alkylarylgruppe, einschließlich substituierter und unsubstituierter Alkylarylgruppen, wobei der Alkylteil der Alkylarylgruppe linear oder verzweigt sein kann, gesättigt oder ungesättigt, und cyclisch oder acyclisch, und wobei Heteroatome in dem Aryl- oder dem Alkylteil der Alkylarylgruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, mit von 5 Kohlenstoffatomen bis 100 Kohlenstoffatomen, wie von 5 Kohlenstoffatomen bis 60 Kohlenstoffatomen oder von 6 Kohlenstoffatomen bis 30 Kohlenstoffatomen,

wobei die Substituenten an den substituierten Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- und Alkylarylgruppen Halogenatome, Ethergruppen, Aldehydgruppen, Ketongruppen, Estergruppen, Amidgruppen, Carbonylgruppen, Thiocarbonylgruppen, Sulfatgruppen, Sulfonatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfidgruppen, Sulfoxidgruppen, Phosphidgruppen, Phosphoniumgruppen, Phosphatgruppen, Nitrilgruppen, Mercaptogruppen, Nitrogruppen, Nitrosogruppen, Sulfongruppen, Acylgruppen, Säureanhydridgruppen, Azidgruppen, Azogruppen, Cyanatogruppen, Isocyanatogruppen, Thiocyanatogruppen, Isothiocyanatogruppen, carboxylierte Gruppen, Carbonsäuregruppen, Urethangruppen, Harnstoffgruppen, Mischungen dieser und dergleichen sein können, und wobei zwei oder mehrere Substituenten miteinander verbunden sein können, um einen Ring zu bilden.

**[0038]** In Ausführungsformen kann das Geliermittel eine Mischung enthalten, umfassend:



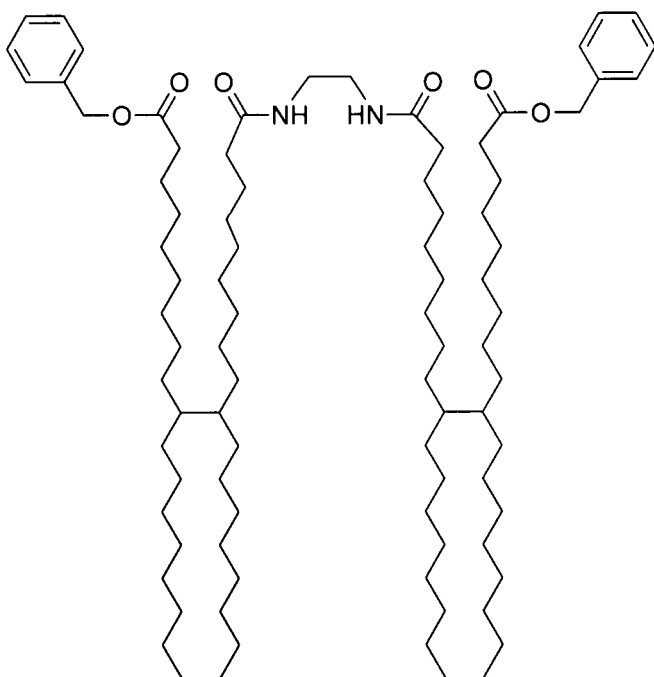
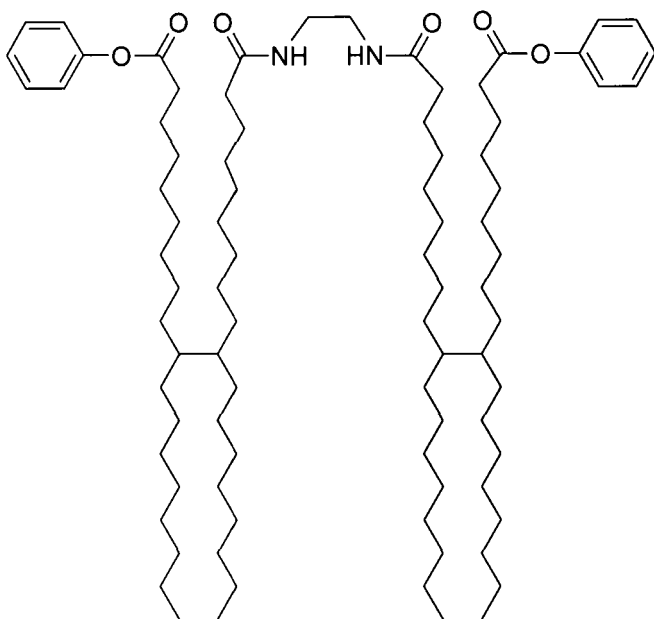
und

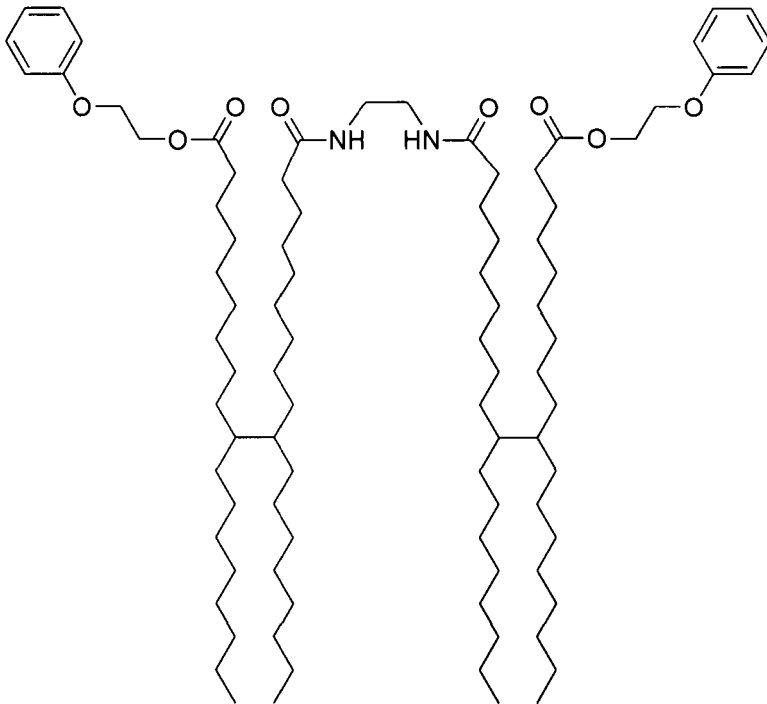
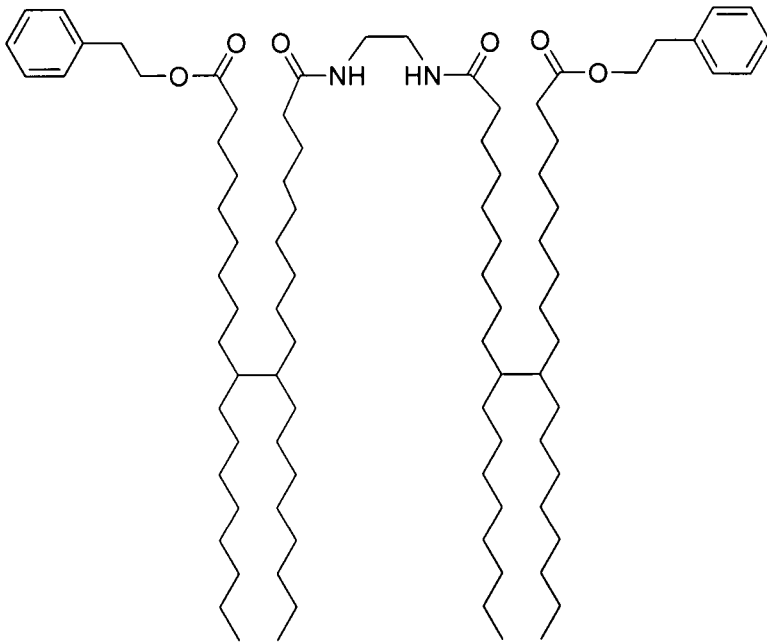


(III)

wobei  $-C_{34}H_{56+a}$  eine verzweigte Alkylengruppe darstellt, welche ungesättigte und cyclische Gruppen enthalten kann, wobei die Variable „a“ eine ganze Zahl von 0-12 ist.

**[0039]** In Ausführungsformen können die Geliermittel der Tinte Verbindungen mit den folgenden allgemeinen Strukturen sein





**[0040]** Wie oben erwähnt, kann die Tinte das Gelatinierungsmittel oder das Geliermittel in jeder geeigneten Menge enthalten, wie 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% der Tinte, z. B. in einer Menge von 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% der Tinte, wie 5 Gew.-% bis 12 Gew.-% der gesamten Tintenzusammensetzung, obwohl die Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können.

**[0041]** Wie oben erwähnt, kann die Tinte das Gelatinierungsmittel oder das Geliermittel in jeder geeigneten Menge enthalten, wie 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% der Tinte, z. B. in einer Menge von 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% der Tinte, wie 5 Gew.-% bis 12 Gew.-% der gesamten Tintenzusammensetzung, obwohl die Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können.

**[0042]** Wie oben ausgeführt, umfasst die Tintenzusammensetzung wenigstens ein härtbarees Wachs, umfassend ein härtbarees Acrylat. Die Aufnahme des Wachses kann eine Zunahme der Viskosität der Tintenzusammensetzung unterstützen, während die Zusammensetzung von der Aufbringungstemperatur abkühlt. Daher

kann das Wachs das Geliermittel dabei unterstützen, ein Ausbluten der Zusammensetzung durch das Substrat zu vermeiden.

**[0043]** Das härtbare Wachs kann jeder niedrigschmelzende Wachsbestandteil sein, welcher einen Schmelzpunkt zwischen 25 und 40 °C aufweist, welcher mit den anderen Bestandteilen mischbar ist und welcher mit dem härtbaren Monomer polymerisiert, um ein Polymer zu bilden. Der Ausdruck „Wachs“ umfasst z. B. jedes der verschiedenen natürlichen, modifizierten natürlichen und synthetischen Materialien, die üblicherweise als Wachse bezeichnet werden.

**[0044]** Das härtbare Wachs kann in der Zusammensetzung in einer Menge von z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% der Zusammensetzung, wie von 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% oder von 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-% der Zusammensetzung enthalten werden.

#### Farbstoffe

**[0045]** Die Tintenzusammensetzungen können optional ein Farbstoff enthalten. Jeder gewünschte oder wirksame Farbstoff kann in der Tintenzusammensetzung eingesetzt werden, einschließlich Farben, Pigmente, deren Mischungen und dergleichen, vorausgesetzt, dass der Farbstoff in dem Tintenträger aufgelöst oder dispergiert werden kann. Pigmente, welche typischerweise billiger und robuster als Färbemittel sind, können in bestimmten Ausführungsformen enthalten sein. Die Farbe der vielen Färbemittel können durch das Polymerisationsverfahren, welches während der Härtungsstufe auftritt, verändert werden, vermutlich durch den Angriff auf ihre Molekularstruktur durch freie Radikale. Die Zusammensetzung kann in Kombination mit herkömmlichen Tintenfarbstoffmaterialien verwendet werden, wie Color Index (C.I.)-Lösungsmittelfarbstoffe, Dispersionsmittelfarbstoffe, modifizierte Säure- und Direktfarbstoffe, Grundfarbstoffe, Schwefelfarbstoffe, Küpenfarbstoffe und dergleichen.

**[0046]** Pigmente sind auch geeignete Farbstoffe für die härtbaren Phasenwechseltinten.

**[0047]** Beispiele geeigneter Färbemittel umfassen Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Ciba); 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); Bernachrome Yellow GD Sub (Classic Dyestuffs); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Cibanon Yellow 2GN (Ciba); Orasol Black CN (Ciba); Savinyl Black RLSN (Clariant); Pyrazol Black BG (Clariant); Morfast Black 101 (Rohm & Haas); Diaazol Black RN (ICI); Orasol Blue GN (Ciba); Savinyl Blue GLS (Clariant); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam Products); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); 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 from BASF; Lampronol Black BR from ICI (C.I. Solvent Black 35); Morton Morplas Magenta 36 (C.I. Solvent Red 172); Metall-Phthalocyani-Farbstoffe und dergleichen. Polymere Färbemittel können auch verwendet werden, welche zum Beispiel kommerziell erhältlich sind von Milliken & Company als Milliken Ink Yellow 869, Milliken Ink Blue 92, Milliken Ink Red 357, Milliken Ink Yellow 1800, Milliken Ink Black 8915-67, uncut Reactant Orange X-38, uncut Reactant Blue X-17, Solvent Yellow 162, Acid Red 52, Solvent Blue 44, und uncut Reactant Violet X-80.

**[0048]** Pigments sind auch geeignete Farbstoff für die härtbaren Phasenwechseltinten. Beispiele geeigneter Pigmente umfassen PALIOGEN® Violet 5100 (kommerziell erhältlich von BASF); PALIOGEN® Violet 5890 (kommerziell erhältlich von BASF); HELIOGEN® Green L8730 (kommerziell erhältlich von BASF); LITHOL® Scarlet D3700 (kommerziell erhältlich von BASF); SUNFAST® Blue 15:4 (kommerziell erhältlich von Sun Chemical); Hostaperm® Blue B2G-D (kommerziell erhältlich von Clariant); Hostaperm® Blue B4G (kommerziell erhältlich von Clariant); Permanent Red P-F7RK; Hostaperm® Violet BL (kommerziell erhältlich von Clariant); LITHOL® Scarlet 4440 (kommerziell erhältlich von BASF); Bon Red C (kommerziell erhältlich von Dominion Color Company); ORACET® Pink RF (kommerziell erhältlich von Ciba); PALIOGEN® Red 3871 K (kommerziell erhältlich von BASF); SUNFAST® Blue 15:3 (kommerziell erhältlich von Sun Chemical); PALIOGEN® Red 3340 (kommerziell erhältlich von BASF); SUNFAST® Carbazole Violet 23 (kommerziell erhältlich von Sun Chemical); LITHOL® Fast Scarlet L4300 (kommerziell erhältlich von BASF); SUNBRITE® Yellow 17 (kommerziell erhältlich von Sun Chemical); HELIOGEN® Blue L6900, L7020 (kommerziell erhältlich von BASF); SUNBRITE® Yellow 74 (kommerziell erhältlich von Sun Chemical); SPECTRA® PAC C Orange 16 (kommerziell erhältlich von Sun Chemical); HELIOGEN® Blue K6902, K6910 (kommerziell erhältlich von BASF); SUNFAST® Magenta 122 (kommerziell erhältlich von Sun Chemical); HELIOGEN Blue D6840, D7080 (kommerziell erhältlich von BASF); Sudan Blue OS (kommerziell erhältlich von BASF); NEOPEN® Blue FF4012 (kommer-

ziell erhältlich von BASF); PV Fast Blue B2GO1 (kommerziell erhältlich von Clariant); IRGALITE® Blue BCA (kommerziell erhältlich von BASF); PALIOGEN® Blue 6470 (kommerziell erhältlich von BASF); Sudan Orange G (kommerziell erhältlich von Aldrich), Sudan Orange 220 (kommerziell erhältlich von BASF); PALIOGEN® Orange 3040 (BASF); PALIOGEN® Yellow 152, 1560 (kommerziell erhältlich von BASF); LITHOL® Fast Yellow 0991 K (kommerziell erhältlich von BASF); PALIOTOL® Yellow 1840 (kommerziell erhältlich von BASF); NOVOPERM® Yellow FGL (kommerziell erhältlich von Clariant); Ink Jet Yellow 4G VP2532 (kommerziell erhältlich von Clariant); Toner Yellow HG (kommerziell erhältlich von Clariant); Lumogen Yellow D0790 (kommerziell erhältlich von BASF); Suco-Yellow L1250 (kommerziell erhältlich von BASF); Suco-Yellow D1355 (kommerziell erhältlich von BASF); Suco Fast Yellow DI 355, DI 351 (kommerziell erhältlich von BASF); HOSTAPERM® Pink E 02 (kommerziell erhältlich von Clariant); Hansa Brilliant Yellow 5GX03 kommerziell erhältlich von Clariant); Permanent Yellow GRL 02 (kommerziell erhältlich von Clariant); Permanent Rubine L6B 05 (kommerziell erhältlich von Clariant); FANAL Pink D4830 (kommerziell erhältlich von BASF); CINQUASIA® Magenta (kommerziell erhältlich von DU PONT); PALIOG Black L0084 (kommerziell erhältlich von BASF); Pigment Black K801 (kommerziell erhältlich von BASF); und Ruße, wie REGAL 330™ (kommerziell erhältlich von Cabot), Nipex 150 (kommerziell erhältlich von Degussa) Carbon Black 5250 und Carbon Black 5750 (kommerziell erhältlich von Columbia Chemical), und dergleichen wie auch deren Mischungen .

**[0049]** Des Weiteren sind die Farbstoffe geeignet, welche in dem US-Patent Nr. 7,053,227, dem US-Patent Nr. 7,381,831 und dem US-Patent Nr. 7,427,323 offenbart sind, deren Offenbarung hier durch Bezugnahme in ihrer Vollständigkeit aufgenommen werden.

**[0050]** Die Tinte kann auch ein pigmentstabilisierendes oberflächenaktives Mittel enthalten oder Dispersionsmittel, mit Teilen oder Gruppen, die eine ausgezeichnete Adsorptionsaffinität für verschiedene Pigmente aufweisen, die in den gefärbten Tinten des Tintensatzes verwendet werden, und des Weiteren mit Teilen oder Gruppen, die die Dispersion innerhalb des Tintenträgers erlauben, sind erwünscht. Die Auswahl eines geeigneten Dispersionsmittels für alle gefärbten Tinten des Tintensatzes kann eine Versuch-und-Irrtum-Überprüfung erfordern, durchführbar von Fachleuten auf dem Gebiet aufgrund der unbestimmten Natur der Dispersionsmittel-/Pigmentkombinationen.

**[0051]** Als beispielhafte Dispersionsmittel können statistische und Blockcopolymere geeignet sind. Ein besonders erwünschter Blockcopolymer ist ein Aminoacrylatblockcopolymer, z. B. enthaltend ein Amino- oder Aminoacrylatblock A und ein Acrylatblock B, wobei die Acrylatteile verhindern, dass das Dispersionsmittel stabil und gut in den Tintenträger dispergiert ist, während die Aminoteile gut auf den Pigmentoberflächen adsorbiert werden. Kommerziell erhältliche Beispiele von Blockcopolymerdispersionsmitteln, welche hier als zur Verwendung geeignet ermittelt wurden, sind DISPERBYK®-2001 (BYK Chemie GmbH) und EFKA® 4340 (Ciba Specialty Chemicals).

**[0052]** Der Farbstoff kann in die Tintenzusammensetzung in einer Menge von z. B. 0,1 bis 15 Gew.-% der Tintenzusammensetzung enthalten sein, wie 2,0 bis 9 Gew.-% der Tintenzusammensetzung.

#### Initiatoren

**[0053]** Die härtbare Phasenwechseltintenzusammensetzung kann optional einen Initiator enthalten, wie z. B. einen Fotoinitiator. In Ausführungsformen ist solch ein Initiator wünschenswert, um das Härten der Tinte zu unterstützen.

**[0054]** In Ausführungsformen kann ein Fotoinitiator verwendet werden, welcher Strahlung absorbiert, z. B. UV-Lichtstrahlung, um das Härten der härtbaren Bestandteile der Tinte zu initiieren. Als der Fotoinitiator der Tintenzusammensetzungen der Ausführungsformen, welche durch radikalische Polymerisation gehärtet werden, z. B. Tintenzusammensetzungen enthaltend Acrylatgruppen oder Tinten bestehend aus Polyamiden, können Fotoinitiatoren genannt werden, wie Benzophenone, Benzoinether, Benzilketale,  $\alpha$ -Hydroxyalkylphenone,  $\alpha$ -Hydroxyketone,  $\alpha$ -Alkoxyketone,  $\alpha$ -Aminoketone,  $\alpha$ -Alkoxyalkylphenone,  $\alpha$ -Aminoalkylphenone und Acylphosphinofotoinitiatoren, verkauft unter den Warenbezeichnungen IRGACUR® und DAROCUR® von BASF. Spezifische Beispiele geeigneter Fotoinitiatoren umfassen 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (erhältlich als BASF LUCIRN® TPO); 2,4,6-Trimethylbenzoylthioxyphenylphosphinoxid (erhältlich als BASF LUCIRN® TPO-L); Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (erhältlich als BASF IRGACURE® 819) und andere Acylphosphine; 2-Methyl-1-(4-methylthio)phenyl-2-(4-morpholinyl)-1-propanon (erhältlich als BASF IRGACUR® 907) und 1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on (erhältlich als BASF IRGACURE® 2959); 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanon-1 (erhältlich als BASF IRGACURE® 369); 2-Hydroxy-1-(4-(4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)-benzyl)-phenyl)-2-methylpropan-

1-on (erhältlich als BASF IRGACURE® 127); 2-Dimethylamino-2-(4-methylbenzyl)-1-(4-morpholin-4-ylphenyl)-butanon (erhältlich als BASF IRGACUR® 379); Titanocene; Isopropylthioxanthone; 1-Hydroxy-cyclohexylphenylketon; Benzophenon; 2,4,6-Trimethylbenzophenon; 4-Methylbenzophenon; Diphenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid; 2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenylphosphinsäureethylester; Oligo(2-hydroxy-2-methyl-1-(4-(1-methylvinyl)phenyl)propan-on); 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon; Benzyl-dimethylketal; und deren Mischungen. Es können auch Aminsnergisten genannt werden, d. h. Co-Initiatoren, welche einem Fotoinitiator ein Wasserstoffatom geben und hierdurch eine Radikalspezies formen, die die Polymerisation initiiert (Aminsynergisten können auch Sauerstoff verbrauchen, welches in der Tinte aufgelöst ist - da Sauerstoff die radikalische Polymerisation hemmt, erhöht dessen Verbrauch die Geschwindigkeit der Polymerisation), z. B. wie Ethyl-4-dimethylaminobenzoat und 2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoat. Diese Liste ist nicht abschließend und jeder bekannte Fotoinitiator, welcher die Radikalreaktion durch Bestrahlung mit einer gewünschten Wellenlänge, wie UV-Licht, initiiert, kann ohne Beschränkung verwendet werden.

**[0055]** In Ausführungsformen kann der Fotoinitiator die Strahlung von 200 bis 420 nm Wellenlängen absorbieren, um die Härtung zu initiieren, obwohl die Verwendung von Initiatoren, die längere Wellenlängen absorbieren, wie Titanocenen, welche bis zu 560 nm absorbieren können, auch ohne Einschränkung verwendet werden können.

**[0056]** Die Gesamtmenge des Initiators, die in der Tintenzusammensetzung enthalten ist, kann z. B. von 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-% betragen, wie von 1 bis 10 Gew.-%, der Tintenzusammensetzung.

#### Optionale Zusatzstoffe

**[0057]** Der Tintenträger einer oder mehrerer Tinten des Tintensatzes kann zusätzliche optionale Zusatzstoffe enthalten. Optionale Zusatzstoffe können oberflächenaktive Mittel umfassen, Lichtstabilisatoren, welche die einfallende UV-Strahlung absorbieren und diese in Wärmeenergie umwandeln, die schließlich zerstreut wird, Antioxidationsmittel, optische Aufheller, welche das Erscheinungsbild des Bildes verbessern können und das Vergelben maskieren können, thixotrope Mittel, Entnetzungsmittel, Gleitmittel, Schäumungsmittel, Schäumungsverhüter, Fließmittel, andere nicht-härtbare Wachse, Öle, Weichmacher, Bindemittel, elektrisch leitende Mittel, Fungizide, Bakterizide, organische und/oder anorganische Füllstoffpartikel, Verlaufsmittel, bei welchen es sich um Mittel handelt, die unterschiedliche Glanzmaße erzeugen oder reduzieren, Trübungsmittel, Antistatikmittel, Dispersionsmittel und dergleichen.

**[0058]** Die Tinten können als einen Stabilisator einen Radikalfänger, wie IRGASTAB® UV 10 (BASF), enthalten. Die Tinten können auch einen Inhibitor enthalten, wie ein Hydrochinon oder Monomethyletherhydrochinon (MEHQ), um die Zusammensetzung zu stabilisieren, indem die Polymerisation der Oligomer- und Monomerbestandteile während der Lagerung verhindert oder wenigstens verzögert wird, wodurch sich die Haltbarkeit der Zusammensetzung erhöht.

**[0059]** Die Tinte kann optional Antioxidationsmittel enthalten, um die Bilder vor Oxidation zu schützen und um des Weiteren die Tintenbestandteile vor Oxidation zu schützen, während sie als eine erwärmte Schmelze in dem Tintenbehälter vorhanden sind. Die optionalen Antioxidationsmittel der Zusammensetzungen schützen die Bilder vor Oxidation und schützen auch die Tintenbestandteile vor Oxidation während des Heizschrittes des Tintenherstellungsverfahrens. Spezifische Beispiele geeigneter Antioxidationsmittel/Stabilisatoren umfassen: NAUGARD™ 524, NAUGARD™ 635, NAUGARD™ A, NAUGARD™ I-403 und NAUGARD™ 959, kommerziell erhältlich von Crompton Corporation, Middlebury, Conn.; IRGANOX™ 1010, und IRGASTA B® UV 10, kommerziell erhältlich von BASF; GENORAD® 16 und GENORAD® 40 kommerziell erhältlich von Rahn AG, Zurich, Schweiz, und dergleichen. Wenn vorhanden, ist das optionale Antioxidationsmittel in den Tintenzusammensetzungen der Ausführungsformen in jeder gewünschten oder wirksamen Menge vorhanden, wie wenigstens 0,01 Gew.-% der Tintenzusammensetzung, wenigstens 0,1 Gew.-% der Tintenzusammensetzung oder wenigstens 1 Gew.-% der Tintenzusammensetzung.

**[0060]** Die härtbaren Phasenwechseltinten sind fest oder feststoffähnlich bei Raumtemperatur. Es ist erwünscht, dass die härtbaren Phasenwechseltinten eine Viskosität von weniger als 30 mPa·s, wie weniger als 20 mPa·s, z. B. von 3 bis 20 mPa·s, von 5 bis 20 mPa·s oder von 8 bis 15 mPa·s, bei der Auftragstemperatur der Tinte aufweisen. Daher werden die Tinten in einem flüssigen Zustand ausgestoßen, welcher erzielt wird, indem Hitze angewendet wird, um die Tinte zu schmelzen, bevor diese ausgestoßen wird. Die Tinten werden vorzugsweise bei niedriger Temperatur ausgestoßen, insbesondere bei Temperaturen unter 120 °C, z. B. von 50 °C bis 110 °C oder von 60 °C bis 100 °C oder von 70 °C bis 90 °C. Die Tinten sind daher ideal geeignet, um in piezoelektronischen Tintenstrahleinrichtungen verwendet zu werden.

**[0061]** Die Temperatur, bei welcher die Tinte den Gelzustand bildet, ist jede Temperatur unter der Auftrags-temperatur der Tinte, z. B. jede Temperatur, welche 5 °C oder mehr unter der Auftragstemperatur der Tinte liegt. In Ausführungsformen kann der Gelzustand bei Temperaturen von 25 °C bis 100 °C gebildet werden, wie von 40 °C bis 80 °C oder von 40 °C bis 65 °C. Es gibt eine schnelle und beträchtliche Erhöhung der Tintenviskosität beim Abkühlen von der Auftragstemperatur, bei welcher sich die Tinte in einem flüssigen Zustand befindet, auf die Geltemperatur, bei welcher sich die Tinte in dem Gelzustand befindet. Die Viskositäts-erhöhung ist z. B. wenigstens eine  $10^{2,5}$ -fache Erhöhung der Viskosität.

**[0062]** Die Tintenzusammensetzungen können durch jedes gewünschte oder geeignete Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel kann jeder der Bestandteile des Tintenträgers miteinander vermischt werden, gefolgt von einem Erwärmen der Mischung wenigstens auf dessen Schmelzpunkt, z. B. von 60 °C bis 120 °C, 80 °C bis 110 °C, 85 °C bis 100 °C oder 85 °C bis 95 °C. Der Farbstoff kann hinzugefügt werden, bevor die Tintenbestandteile erwärmt wurden oder nachdem die Tintenbestandteile erwärmt wurden. Die erwärmte Mischung wird für 5 Sekunden bis 10 Minuten oder mehr gerührt, um eine im Wesentlichen homogene gleichförmige Schmelze zu erhalten, gefolgt von dem Abkühlen der Tinte auf Umgebungstemperaturen (typischerweise von 20 °C bis 25 °C). Die Tinten sind bei Umgebungstemperatur Gele. Die Tinten können in einer Vorrichtung für das direkte Tintenstrahldruckverfahren eingesetzt werden. Eine andere Ausführungsform, die hier offenbart ist, richtet sich auf ein Verfahren, umfassend das Einführen einer Tinte, wie hier offenbart, in eine Tintenstrahldruckvorrichtung, Schmelzen der Tinte und Bewirken, dass die Tröpfchen der geschmolzenen Tinte in einem bildartigen Muster auf ein Aufzeichnungssubstrat ausgestoßen werden. In einer spezifischen Ausführungsform setzt die Druckvorrichtung ein piezoelektrisches Druckverfahren ein, bei welchem Tröpfchen der Tinte in einem bildartigen Muster durch Oszillation piezoelektrischer Vibrationselemente ausgestoßen werden. Die hier offenbarten Tinten können auch in anderen Heißschmelzdruckverfahren eingesetzt werden, wie akustischem Heißschmelztintenstrahldrucken, kontinuierlichem Heißschmelzstrom- oder Ablenkungstintenstrahldrucken und dergleichen. Phasenänderungstinten, wie hier offenbart, können auch in anderen Druckverfahren als Heißschmelztintenstrahldruckverfahren verwendet werden.

**[0063]** Jedes geeignete Substrat oder Aufzeichnungsmedium kann eingesetzt werden, einschließlich Normalpapiere, wie XEROX 4200 Papier, XEROX Image Series Papier, Courtland 4024 DP Papier, linierte Heftpapiere, Feinpapiere, Silica beschichtete Papiere, wie Sharp Company Silica beschichtetes Papier, JuJo Papiere, HAMMERMILL LASERPRINT Papiere, und dergleichen, glänzend gestrichene Papier, wie XEROX Digital Color Gloss, Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS, spezielle Papiere, wie Xerox DURAPAPER, und dergleichen, Transparente Materialien, Gewebe, textile Produkte, kunststoffe, Polymerfilme bzw. -folien, Anorganische Aufzeichnungsmedien, wie Metalle und Holz und dergleichen,

#### Beispiel 1

#### Herstellung der härtbaren Phasenwechseltinte

**[0064]** UV-härtbare Phasenwechseltinten mit den in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen wurden in einem 250 g-Maßstab hergestellt, durch Homogenisierung bei 13000 U/min und bei 85 °C für 1 bis 1,5 Stunden. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen Tinten ist der härtbare Wachsbestandteil, im Fall der herkömmlichen Tinten war das härtbare Wachs UNILIN-350 Acrylat (Schmelzpunkt durch DSC = 82 °C) und im Fall der erfindungsgemäßen Ausführungsform wurde der herkömmliche Wachsbestandteil durch AGEFLEX FA1822 (erhältlich von Ciba, Inc., Basel, Schweiz) ersetzt, eine Mischung aus C18, C20 und C22 Acrylaten, welche einen Schmelzpunkt von ~38 °C aufweist (wie in **Fig. 1A** dargestellt). Zusätzlich zeigen die nachfolgenden DSC-Werte, dass der Schmelzübergang des AGEFLEX-Wachses (**Fig. 1A**) viel schärfer ist als der des auf UNILIN 350 basierenden Materials (**Fig. 1B**).

Tabelle 1

Bestandteil		Kontrolle (Gew.-%)	Beispiel 1 (Gew.-%)
Gellant	Amide gellant	7,5	7,5
Wax	UNILIN® 350 acrylate	5	-
Photoinitiator	IRGACURE® 127	3,5	3,5
Photoinitiator	IRGACURE® 819	2	2
Photoinitiator	IRGACURE® 379	3	3

Bestandteil		Kontrolle (Gew.-%)	Beispiel 1 (Gew.-%)
Photoinitiator	IRGASTAB® UV10	0,2	0,2
Pigment dispersion	Cyan pigment dispersion	20	20
Wax	AGEFLEX FA-1822	-	5
Reactive diluent	SR9003 (propoxylated neo-pentyl glycol diacrylate)	58,8	58,8
Total		100	100

#### Testergebnis

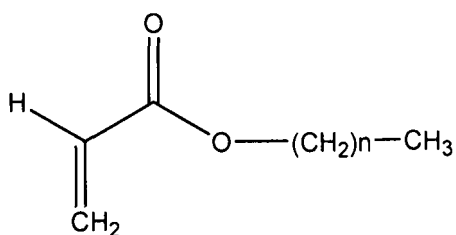
**[0065]** Die resultierenden Tinten zeigten eine bevorzugte Rheologie, mit Viskositäten unter 10 cps bei der Ausstoßtemperatur und Viskositäten von  $10^6$  cps bei Raumtemperatur. Die dynamischen Temperaturschrittwerte wurden unter Verwendung eines RFS3-Rheometers mit einstellbarer Scherrate von TA Instruments aufgezeichnet, ausgerüstet mit einer 50 mm parallelen Platte, dargestellt in **Fig. 2**.

**[0066]** Die Tinten aus Tabelle 1 wurden bei 85 °C direkt auf ein unbeschichtetes MYLAR-Substrat ausgestoßen, unter Verwendung eines modifizierten Xerox PHASER 8860-Druckers. Die gedruckten Bilder wurden nachfolgend unter UV-Illumination gehärtet (Fusions UV, Hg-Lampe, ausgestattet mit einer D-Birne) bei einer Beförderungsgeschwindigkeit von 100 fpm. Die resultierenden gehärteten Drucke wurden anschließend bezüglich des Glanzes analysiert, indem der 75°-Glanz mit einem BYK-Glanzmeter gemessen wurde. Wie aus der in **Fig. 3** dargestellten Kurve deutlich wird, ist die neue Tintenzusammensetzung wesentlich glänzender als die herkömmliche Standardzusammensetzung. Dieser Unterschied ist einfach mit dem Auge erfassbar.

**[0067]** Zusammenfassend stellen die vorliegenden Ausführungsformen eine Tintenzusammensetzung bereit, welche unterschiedliche härtbare Acrylate umfasst, mit sowohl einer niedrigeren Schmelztemperatur auch einem schärferen Schmelzübergang. Tinten, die eine solche Zusammensetzung aufweisen, wurden hergestellt und führten zu Drucken mit deutlich höherem und/oder variablen Glanz im Vergleich mit herkömmlichen UV härtbaren Phasenwechseltinten, die auf gleiche Weise gedruckt wurden.

#### Patentansprüche

1. Härtbare Phasenwechseltinte, umfassend:  
einen Tintenträger, umfassend ein härtbares Wachs, umfassend ein oder mehrere Acrylate mit einer Formel:



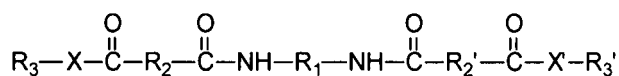
wobei n 18 bis 22 beträgt und einen Schmelzpunkt zwischen 25 und 40 °C aufweist; ein Geliermittel, und einen optionalen Farbstoff,  
wobei das härtbare Wachs eine Kombination aus 40 bis 55 Gew.-% C18 Acrylat, von 0 bis 15 Gew.-% C20 Acrylat und von 35 bis 45 Gew.-% C22 Acrylat umfasst;  
wobei das härtbare Wachs in einer Menge von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichtes der härtbaren Phasenwechseltinte vorhanden ist; und  
wobei das Geliermittel mindestens eines umfasst ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem härtbaren Amid, einem härtbaren Polyamidepoxidacrylatbestandteil und einem Polyamidbestandteil.

2. Härtbare Phasenwechseltinte nach Anspruch 1, wobei das härtbare Wachs in einer Menge von 10 Gew.-% bis 5 Gew.-% des Gesamtgewichtes der härtbaren Phasenwechseltinte vorhanden ist.

3. Härtbare Phasenwechseltinte nach Anspruch 1, wobei das härtbare Wachs einen Schmelzpunkt von 25 bis 35 °C aufweist.

4. Härtbare Phasenwechseltinte nach Anspruch 1, wobei der Tintenträger des Weiteren ein reaktives Verdünnungsmittel und einen Initiator umfasst.

5. Härtbare Phasenwechseltinte nach Anspruch 1, wobei das Geliermittel eine Verbindung der Formel ist:



wobei  $R_1$  (i) eine Alkylengruppe, einschließlich linearer und verzweigter, gesättigter und ungesättigter, cyclischer und acyclischer, und substituierter und unsubstituierter Alkylengruppen ist, und wobei Heteroatome in der Alkylengruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, (ii) eine Arylengruppe ist, einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylengruppen, und wobei Heteroatome in der Arylengruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, (iii) eine Arylalkylengruppe ist, einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylalkylengruppen, wobei der Alkylteil der Arylalkylengruppe gerade oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt und cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei Heteroatome entweder in dem Aryl- oder dem Alkylteil der Arylalkylengruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, oder (iv) eine Alkylarylengruppe ist, einschließlich substituierter und unsubstituierter Alkylarylengruppen, wobei der Alkylteil der Alkylarylengruppe linear oder verzweigt sein kann, gesättigt oder ungesättigt und cyclisch und acyclisch, und wobei Heteroatome entweder in dem Aryl- oder dem Alkylteil der Alkylarylengruppe entweder vorhanden sein können oder nicht,

$R_2$  und  $R_2'$  jeweils unabhängig voneinander sind: (i) Alkylengruppen, einschließlich linearer und verzweigter, gesättigter und ungesättigter, cyclischer und acyclischer und substituierter und unsubstituierter Alkylengruppen, und wobei Heteroatome in der Alkylengruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, (ii) Arylengruppen, einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylengruppen, und wobei Heteroatome in der Arylengruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, (iii) Arylalkylengruppen, einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylalkylengruppen, wobei der Alkylteil der Arylalkylengruppe linear oder verzweigt sein kann, gesättigt oder ungesättigt, und cyclisch oder acyclisch, und wobei Heteroatome in dem Aryl- oder dem Alkylteil der Arylalkylengruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, oder (iv) Alkylarylengruppen, einschließlich substituierter und unsubstituierter Alkylarylengruppen, wobei der Alkylteil der Alkylarylengruppe linear oder verzweigt sein kann, gesättigt oder ungesättigt und cyclisch oder acyclisch, und wobei Heteroatome entweder in dem Aryl- oder dem Alkylteil der Alkylarylengruppe entweder vorhanden sein können oder nicht,  $R_3$  und  $R_3'$  jeweils, unabhängig voneinander sind: entweder (a) Photoiniatorgruppen, oder (b) Gruppen, welche sind (i) Alkylgruppen, einschließlich linearer und verzweigter, gesättigter und ungesättigter, cyclischer und acyclischer, und substituierter und unsubstituierter Alkylgruppen, und wobei Heteroatome in der Alkylgruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, (ii) Arylgruppen, einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylgruppen, wobei Heteroatome in der Arylgruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, (iii) Arylalkylgruppen, einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylalkylgruppen, wobei der Alkylteil der Arylalkylgruppe linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt und cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei Heteroatome entweder in dem Aryl- oder dem Alkylteil der Arylalkylgruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, oder (iv) Alkylarylgruppen, einschließlich substituierter und unsubstituierter Alkylarylgruppen, wobei der Alkylteil der Alkylarylgruppe linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt und cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei Heteroatome entweder in dem Arylteil oder dem Alkylteil der Alkylarylgruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, und

$X$  und  $X'$  jeweils, unabhängig voneinander, Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel  $NR_4$  ist, wobei  $R_4$  ist (i) ein Wasserstoffatom, (ii) eine Alkylgruppe, einschließlich linearer und verzweigter, gesättigter und ungesättigter, cyclischer und acyclischer und substituierter und unsubstituierter Alkylgruppen, und wobei Heteroatome in der Alkylgruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, (iii) eine Arylgruppe, einschließlich substituierter und

unsubstituierter Arylgruppen, und wobei Heteroatome in der Arylgruppe entweder vorhanden sein können oder nicht, (iv) eine Arylalkylgruppe, einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylalkylgruppen, wobei der Alkylteil der Arylalkylgruppe linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei Heteroatome entweder in dem Arylteil oder dem Alkylteil der Arylalkylgruppe entweder vorhanden sein können oder Nicht, oder (v) eine Alkylarylgruppe, einschließlich substituierter und

unsubstituierter Alkylarylgruppen, wobei der Alkylteil der Alkylarylgruppe linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt und cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei Heteroatome entweder in dem Arylteil oder dem Alkylteil der Alkylarylgruppe vorhanden sein können oder nicht.

6. Härtbare Phasenwechseltinte nach Anspruch 4, wobei das reaktive Verdünnungsmittel ein härtbares Monomer oder Co-Monomer ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus propoxyliertem Neopentylglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Dipropylenglycoldiacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, alkoxyliertes Neopentylglycoldiacrylat, Isodecylacrylat, Tridecylacrylat, Isobornylacrylat, propoxyliertes Trimethylolpropantriacylat, ethoxyliertes Trimethylolpropantriacylat, Di-trimethylolpropanetraacylat, Dipentaerythritolpentaacylat, ethoxyliertes Pentaerythritoltetraacylat, propoxyliertes Glyceroltriacylat, Isobornylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Neopentylglycolpropoxylatmethylethermonoacylat, Isodecylmethacrylat, Caprolactonacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat, Tricyclodecandimethanoldiacrylat, Dioxanglycoldiacrylat, Butandioldiacrylat und Butylacrylat und deren Mischungen.

7. Härtbare Phasenwechseltinte nach Anspruch 4, wobei der Initiator gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzophenonen, Benzophenonderivaten, Benzylketonen,  $\alpha$ -Alkoxybenzylketonen, monomeren Hydroxylketonen, polymeren Hydroxylketonen,  $\alpha$ -Aminoketonen, Alkoxyketonen, Acylphosphinoxiden, Metallocenen, Benzoinethern, Benzilketalen,  $\alpha$ -Hydroxyalkylphenonen,  $\alpha$ -Aminoalkylphenonen, Acylphosphinofotoinitiatoren und deren Mischungen.

8. Verfahren zum Formen eines Bildes, wobei das Verfahren umfasst:  
Aufbringen der härtbaren Phasenwechseltinte gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 auf ein Substrat in einer bildartigen Weise; und  
Bestrahlen der härtbaren Phasenwechseltinte, um die Tinte zu härten.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

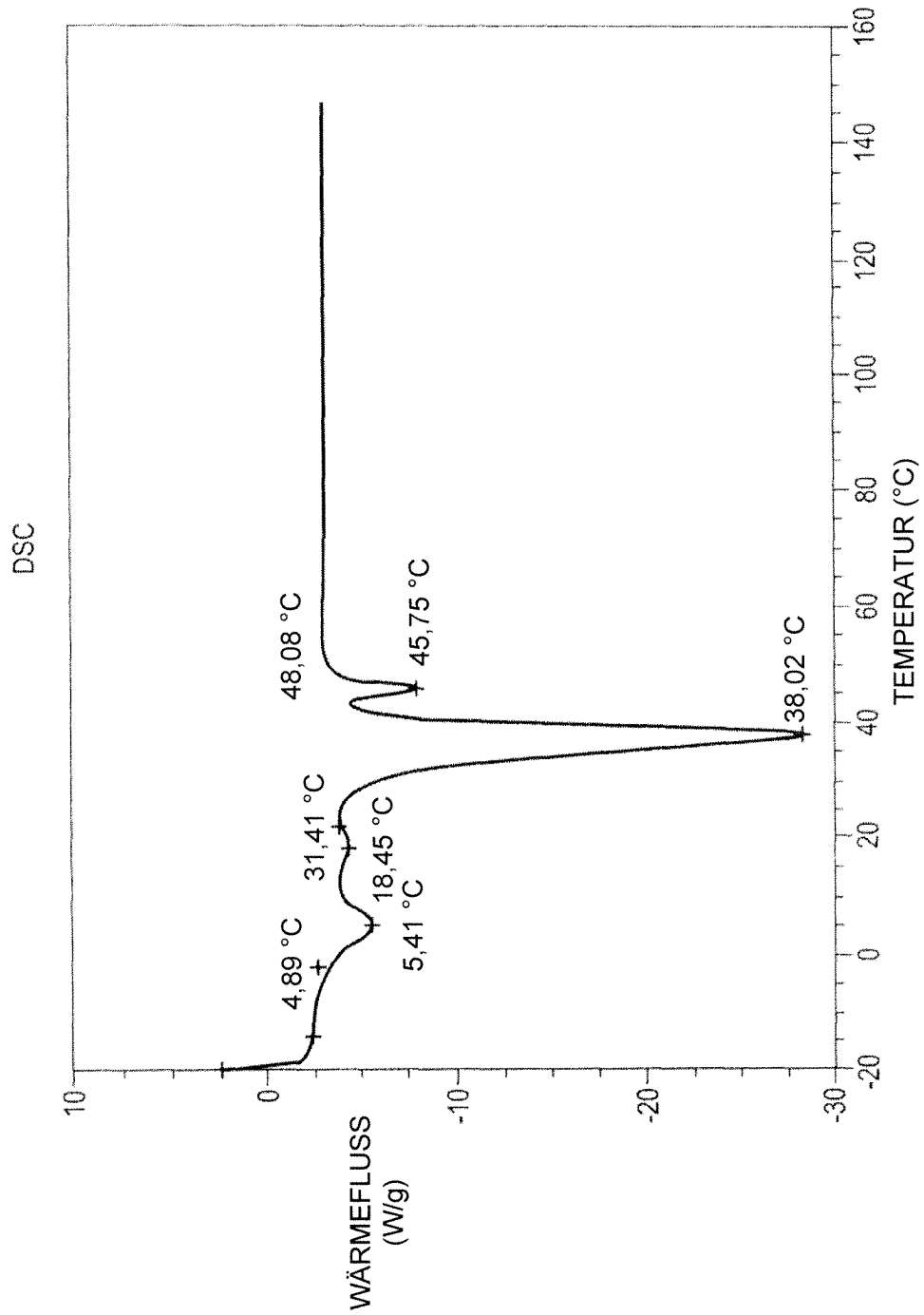


FIG. 1A

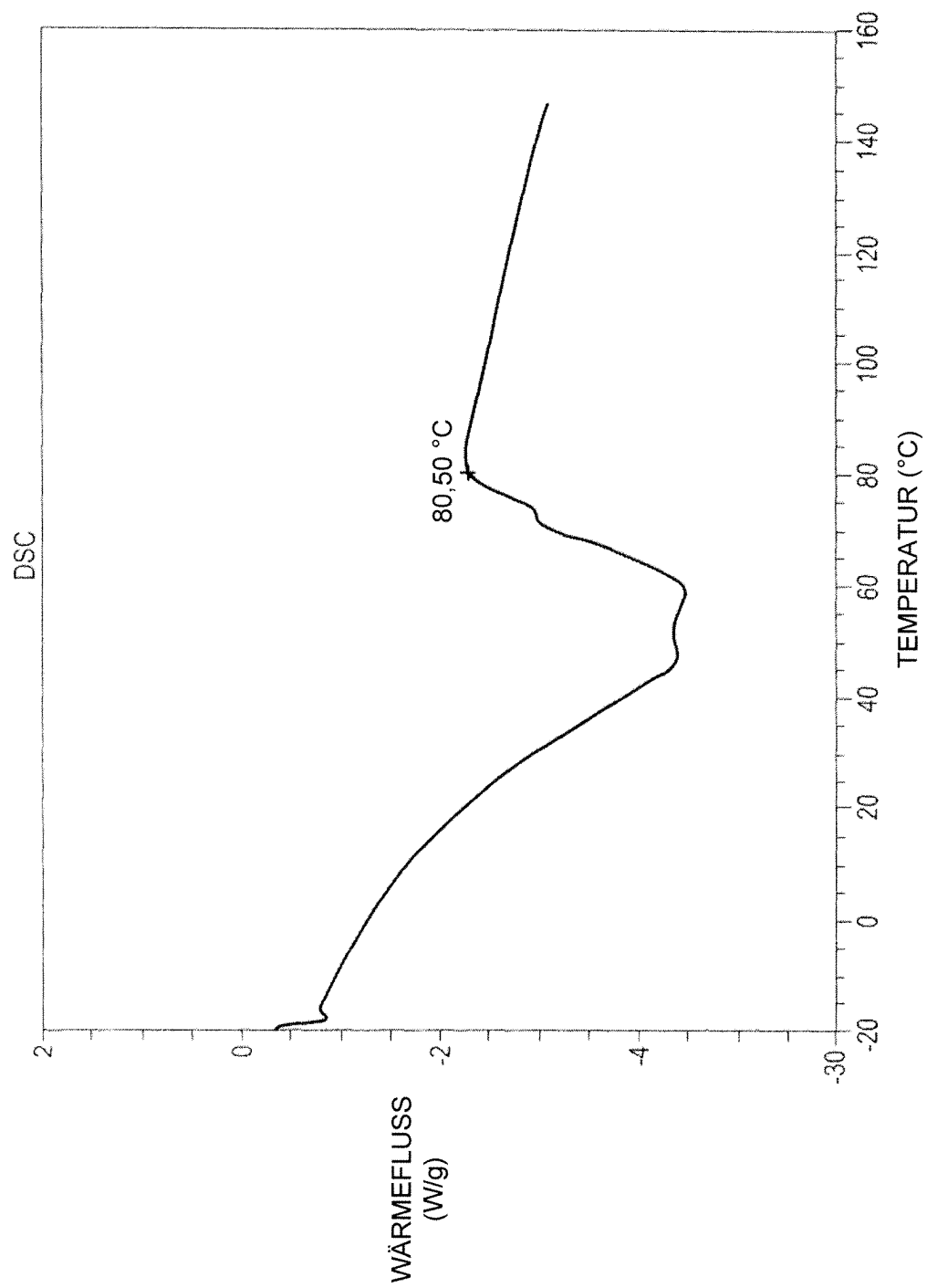


FIG. 1B

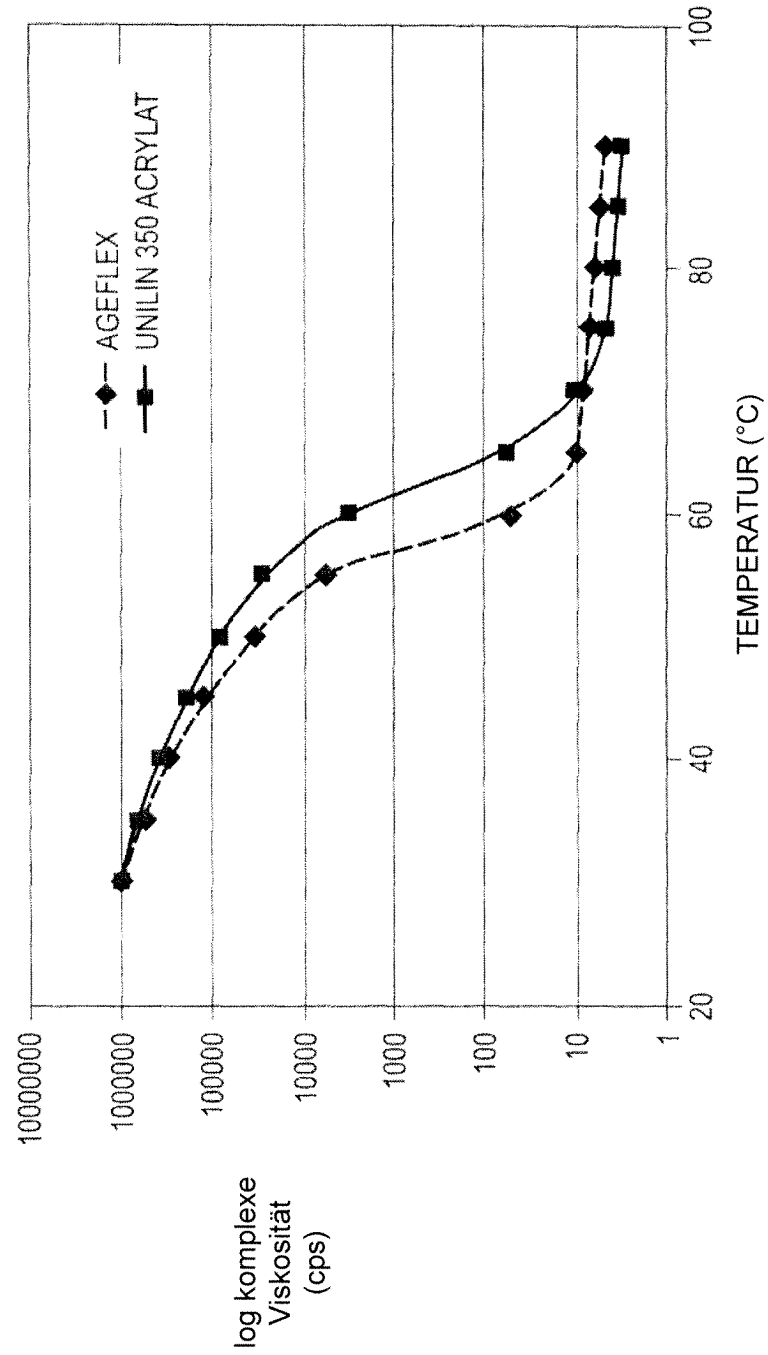


FIG. 2

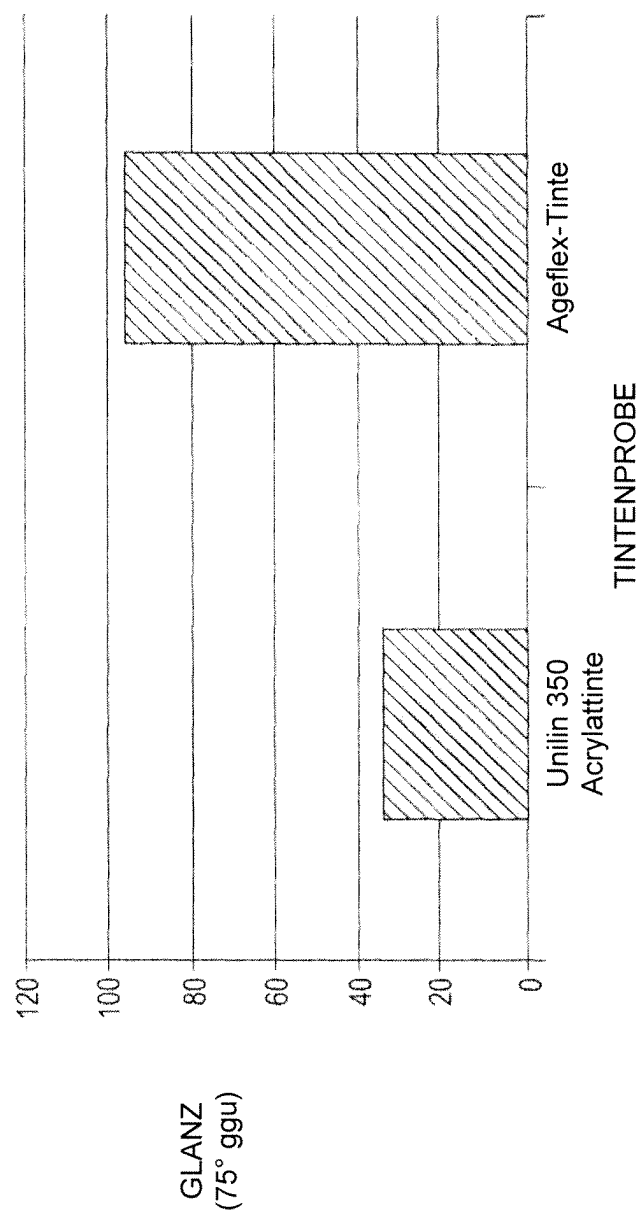


FIG. 3