



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102757686 B

(45)授权公告日 2016.08.10

(21)申请号 201210127056.4

(22)申请日 2012.04.26

(30)优先权数据

13/095555 2011.04.27 US

(73)专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72)发明人 N·肖帕 J·L·贝乐丽

森光谦太郎 S·V·德雷派尔

C·L·特雷西 P·G·奥戴尔

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51)Int.Cl.

C09D 11/30(2014.01)

C09K 5/06(2006.01)

(56)对比文件

JP 2007328062 A, 2007.12.20,

EP 1950259 A1, 2008.07.30,

US 6071986 A, 2000.06.06,

Usmani, A. M.

Salzer, I. O..New flexibilized diallyl phthalate resins for encapsulating electronic display devices.《Journal of Materials Science》.1981,第16卷915-926.

审查员 王华

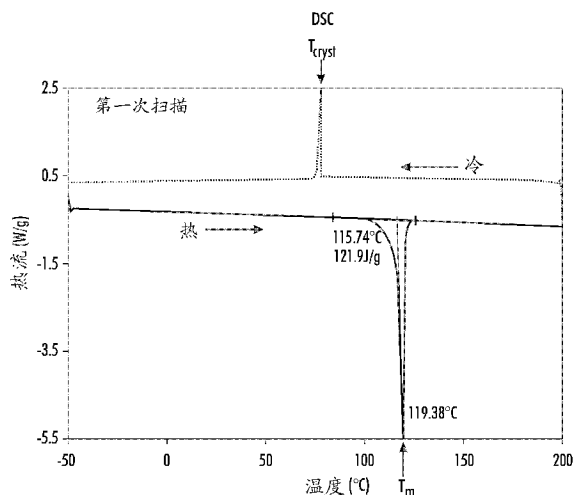
权利要求书2页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

相变油墨及其制备方法

(57)摘要

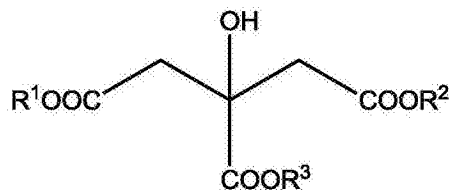
本发明涉及一种相变油墨及其制备方法。一种固体油墨组合物,包含一种无定形组分、一种晶体组分以及任选地一种着色剂,其适用于喷墨印刷,包括在涂布纸基底上印刷。在实施方案中,无定形和晶体组分均通过酯化反应合成。



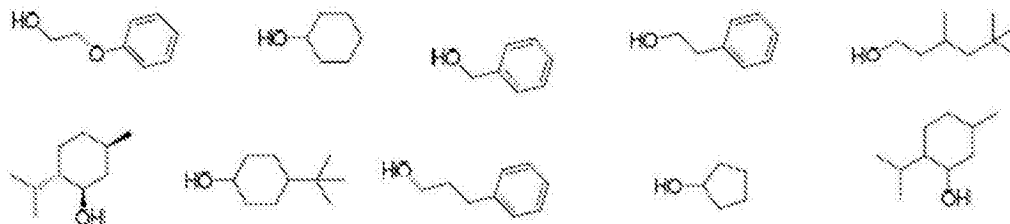
1. 一种相变油墨, 由以下组成:

一种无定形组分、一种晶体组分和一种着色剂,

其中该无定形组分是一种具有下式的柠檬酸的酯:

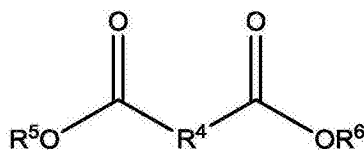


其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地选自一种烷基, 其中所述烷基部分为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有1至40个碳原子, 或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团, 及其混合物, 且其中柠檬酸的酯由柠檬酸与选自如下的醇反应合成:



及其混合物;

其中该晶体组分是一种具有以下结构的脂族线性二酸的酯:



其中 R^4 为取代或未取代的烷基链并且选自 $-(\text{CH}_2)_1-$ 至 $-(\text{CH}_2)_{12}-$, 并且其中 R^5 和 R^6 各自彼此独立地选自一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团, 及其混合物,

且其中脂族线性二酸的酯由脂族线性二酸与选自如下的醇反应合成: 苯酚、对甲酚、4-甲氧基苯酚、4-甲基苄基醇、4-甲氧基苄基醇及其混合物。

2. 权利要求1的相变油墨, 其中所述晶体和无定形组分以65:35至95:5的重量比混合。

3. 权利要求2的相变油墨, 其中所述晶体和无定形组分以70:30至90:10的重量比混合。

4. 权利要求1的相变油墨, 其中所述晶体组分以60重量%至95重量%的量存在, 基于相变油墨的总重量计。

5. 权利要求1的相变油墨, 其中所述无定形组分以5重量%至40重量%的量存在, 基于相变油墨的总重量计。

6. 权利要求1的相变油墨, 其中所述着色剂选自颜料、染料或其混合物。

7. 权利要求1的相变油墨, 其中所述晶体组分在140℃的温度下的粘度为0.5至10cps。

8. 权利要求7的相变油墨, 其中晶体组分在140℃的温度下的粘度为1至10cps。

9. 权利要求1的相变油墨, 其中所述晶体组分在室温下为结晶状态。

10. 权利要求1的相变油墨, 其中所述无定形组分在140℃的温度下的粘度为1至100cps。

11. 权利要求1的相变油墨, 其中所述无定形组分在室温下的粘度为至少 10^6 cps。

12. 权利要求1的相变油墨, 其在140℃的温度下的粘度小于15cps。

13. 权利要求1的相变油墨,其在20至27℃的温度下的粘度大于 10^6 cps。

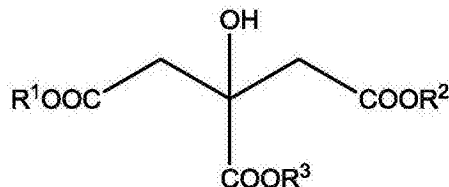
14. 权利要求1的相变油墨,其中所述无定形组分的分子量小于1000g/mol。

15. 权利要求14的相变油墨,其中所述无定形组分的分子量为300至1000g/mol。

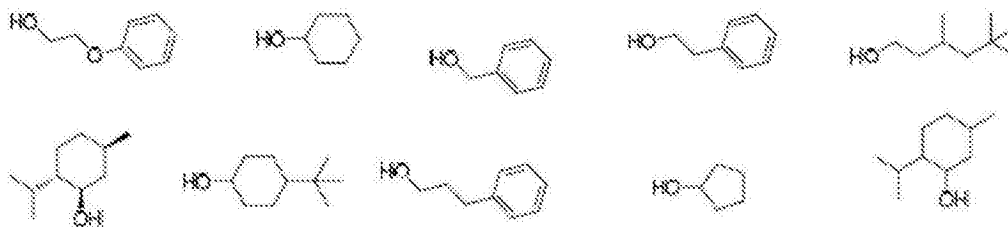
16. 权利要求1的相变油墨,其中所述无定形组分的 T_g 值为10至50℃。

17. 一种相变油墨,包含:

一种无定形组分、一种晶体组分以及一种任选的着色剂,其中该无定形组分是一种具有下式的由柠檬酸通过与至少一种醇进行酯化反应合成的酯:

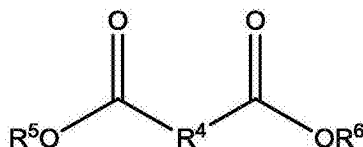


其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地选自一种烷基,其中所述烷基部分为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有1至40个碳原子,或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物,并且其中用于与柠檬酸反应的醇选自:



及其混合物;

其中该晶体组分是一种具有以下结构的由脂族线性二酸通过与至少一种醇进行酯化反应合成的酯:



其中 R^4 为取代或未取代的烷基链并且选自 $-(CH_2)_1-$ 至 $-(CH_2)_{12}-$,并且其中 R^5 和 R^6 各自彼此独立地选自一种取代或未取代的芳香族基团,及其混合物,并且其中用于与脂族线性二酸反应的醇选自苯酚、对甲酚、4-甲氧基苯酚、4-甲基苄基醇、4-甲氧基苄基醇及其混合物。

18. 权利要求17的相变油墨,其中所述晶体组分具有结晶峰 T_{crys} 和熔化峰 T_{melt} 并且所述峰之差($T_{melt}-T_{crys}$)小于55℃,并且另外其中所述无定形组分的 T_g 值为10至50℃。

相变油墨及其制备方法

[0001] 相关申请的互相参引

[0002] 参引共同拥有且共同未决的:与本申请的优先权申请同一天电子提交的Kentaro Morimitsu等人的美国专利申请序列号US 13/095784,名为“Solid Ink Compositions Comprising Amorphous Esters of Tartaric Acid”(代理人卷号:20101140-390605);与本申请的优先权申请同一天电子提交的Kentaro Morimitsu等人的美国专利申请序列号US13/095715,名为“Solid Ink Compositions Comprising Crystalline Esters of Tartaric Acid”(代理人卷号:20101141-390607);与本申请的优先权申请同一天电子提交的Kentaro Morimitsu等人的美国专利申请序列号US 13/095770,名为“Phase Change Inks and Methods of Making the Same”(代理人卷号:20101142-390608);与本申请的优先权申请同一天电子提交的Jennifer Belelie等人的美国专利申请序列号US13/095591,名为“Phase Change Ink Components and Methods of Making the Same”(代理人卷号:20101139-390680);与本申请的优先权申请同一天电子提交的Jennifer Belelie等人的美国专利申请序列号US13/095636,名为“Solid Ink Compositions Comprising Crystalline-Amorphous Mixtures”(代理人卷号:20101286-390681);与本申请的优先权申请同一天电子提交的Jennifer Belelie等人的美国专利申请序列号US 13/095681,名为“Solid Ink Compositions Comprising Crystalline-Amorphous Mixtures”(代理人卷号:20101266-390912);和与本申请的优先权申请同一天电子提交的Kentaro Morimitsu等人的美国专利申请序列号US 13/095795,名为“Solid Ink Compositions Comprising Amorphous Esters of Citric Acid”(代理人卷号:20100868-388982);与本申请的优先权申请同一天电子提交的Paul McConville等人的美国专利申请序列号US 13/095038,名为“Print Process for Phase Separation Ink”(代理人卷号:20101076-US-NP);与本申请的优先权申请同一天电子提交的Thomas Edward Enright等人的美国专利申请序列号US 13/095015,名为“Solventless Reaction Process”(代理人卷号:20101358-US-NP);与本申请的优先权申请同一天电子提交的Kentaro Morimitsu等人的美国专利申请序列号US13/095028,名为“Phase Change Ink”(代理人卷号:20101591-US-NP);与本申请的优先权申请同一天电子提交的Rina Carlini等人的美国专利申请序列号US 13/095174,名为“Next-Generation Solid Inks From Novel Oxazoline Components, Developed for Robust Direct-to-Paper Printing”(代理人卷号:20100007-US-NP);与本申请的优先权申请同一天电子提交的Rina Carlini等人的美国专利申请序列号US 13/095221,名为“Novel Components for a Next-Generation Robust Solid Ink”(代理人卷号:20100008-US-NP);和与本申请的优先权申请同一天电子提交的Peter G.Odell等人的美国专利申请序列号US 13/095043,名为“Phase Separation Ink”(代理人卷号:20100980-US-NP);以上所有文献的全部公开内容通过引证方式纳入本文中。

技术领域

[0003] 本发明实施方案涉及一种固体油墨组合物,其特征是其在室温下为固体而在将熔

化的油墨施用于基底上的高温下熔化。这些固体油墨组合物可用于喷墨印刷。本发明实施方案涉及一种新的包含一种无定形组分、一种晶体材料和任选地一种着色剂的固体油墨组合物,以及其制备方法。

背景技术

[0004] 喷墨印刷方法可使用在室温为固体而在高温下为液体的油墨。这种油墨可称为固体油墨、热熔油墨、相变油墨等等。例如,美国专利4,490,731(其全部公开内容通过引证方式纳入本文中)公开了一种用于在记录介质(如纸)上印刷的分配固体油墨的设备。在使用热熔油墨的热喷墨印刷方法中,固体油墨通过在印刷设备中的加热器熔化并作为一种液体以与常规热喷墨印刷相似的方式使用(喷射)。一经与印刷记录介质接触,熔化的油墨便快速固化,使得着色剂基本保留在记录介质的表面上而不会通过毛细管作用被带入记录介质(例如纸)中,从而使其印张的墨色密度(print density)比通常用液体油墨得到的更高。因此在喷墨印刷中相变油墨的优点是消除了油墨在处理过程中的潜在溢出、具有很宽范围的印张的墨色密度和印刷质量、最低限度的纸折皱或变形、以及在非印刷的不定期间能够避免喷嘴堵塞的危险,甚至无需封盖喷嘴。

[0005] 通常,相变油墨(有时称为“热熔油墨”)在环境温度下处于固相,但在喷墨印刷装置的高操作温度下以液相存在。在喷射操作温度下,液体油墨的液滴从印刷装置喷出;当油墨液滴——直接或者通过中间的加热转印带或鼓——接触到记录介质的表面时,它们快速固化形成一种固化油墨液滴的预定图案。

[0006] 用于彩色印刷的相变油墨通常包含一种与一种相变油墨相容性着色剂结合的相变油墨载体组合物。在一个具体实施方案中,通过油墨载体组合物与相容性减色法三原色着色剂(subtractive primary colorant)结合可形成一系列彩色相变油墨。该减色法三原色彩色相变油墨可包含四种组分染料或颜料,即,青色、品红色、黄色和黑色,但油墨不限于这四种颜色。这些减色法三原色彩色油墨可通过使用单一染料或颜料或者染料或颜料的混合物形成。

[0007] 因为相变油墨在运输、长期储存等过程中于室温下仍处于固相,所以相变油墨对于喷墨打印机是理想的。另外,极大地消除了与由于液体喷墨油墨的油墨蒸发而导致的喷嘴堵塞有关的问题,从而改进了喷墨印刷的可靠性。此外,在相变喷墨打印机中,油墨液滴直接施用至最终的记录介质(例如纸、透明材料等)上,液滴一与记录介质接触就立即固化,使得防止了油墨沿着印刷介质迁移并且改进了墨点质量。

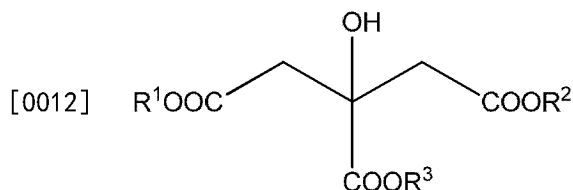
[0008] 虽然上述常规固体油墨技术通常成功地产生了逼真的图像并提供了喷射应用的经济性和在多孔纸上的基底宽容度,但是这种技术不能满足涂布纸。因此,虽然已知的组合物和方法适合于它们预定的目的,但是仍然存在对于在涂布纸基底上成像或印刷的其他方法的需求。因此,需要发现替代的组合物以向顾客提供在所有基底上均优良的图像牢固性(robustness)。

[0009] 上述每篇美国专利和专利公开文本均通过引证方式纳入本文。此外,本发明实施方案的公开内容可选择上述每篇美国专利和专利公开文本的合适的组分和方法方面。

发明内容

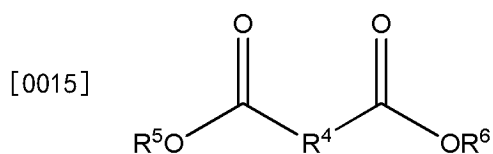
[0010] 根据本文中举例说明的实施方案,本发明提供了一种新的固体油墨组合物,其包含由柠檬酸合成的无定形材料,适于喷墨印刷(包括在涂布纸上印刷)。

[0011] 特别地,本发明实施方案提供了这样一种相变油墨,其包含:一种无定形组分和一种晶体组分,其中该无定形组分是一种具有下式的柠檬酸的酯:



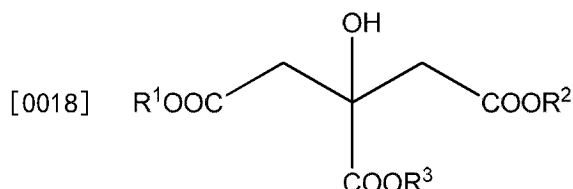
[0013] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地,或者是说它们可相同或不同地,选自一种烷基,其中所述烷基部分可为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有1至约40个碳原子;或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物;

[0014] 其中该晶体组分是一种具有以下结构的脂族线性二酸的酯:



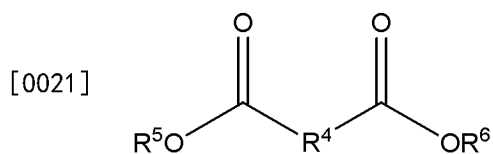
[0016] 其中 R^4 可为取代或未取代的烷基链并且选自 $-(\text{CH}_2)_1-$ 至 $-(\text{CH}_2)_{12}-$,并且其中 R^5 和 R^6 各自彼此独立地,或者是说它们可相同或不同地,选自一种烷基,其中所述烷基部分可为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有约1至约40个碳原子,或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物。

[0017] 在其他实施方案中,本发明提供了这样一种相变油墨,其包含:一种无定形组分和一种晶体组分,其中该无定形组分是一种具有下式的柠檬酸的酯:



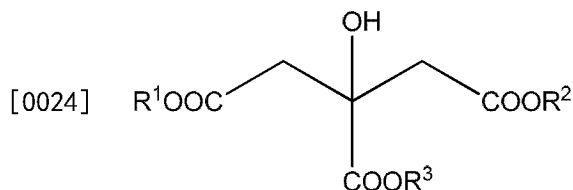
[0019] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地,或者是说它们可相同或不同地,选自一种烷基,其中所述烷基部分可为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有1至约40个碳原子,或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物;

[0020] 其中该晶体组分是一种具有以下结构的脂族线性二酸的酯:



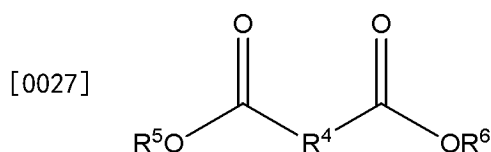
[0022] 其中 R^4 可为取代或未取代的烷基链并且选自 $-(\text{CH}_2)_1-$ 至 $-(\text{CH}_2)_{12}-$,并且其中 R^5 和 R^6 各自彼此独立地,或者是说它们可相同或不同地,选自一种烷基,其中所述烷基部分可为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有约1至约40个碳原子,或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物,并且另外其中该晶体组分具有结晶(T_{crys})和熔化(T_{melt})峰并且所述峰之差($T_{\text{melt}}-T_{\text{crys}}$)小于 55°C ,并且另外其中该无定形组分的 T_g 值为约 10 至约 50°C 。

[0023] 在另外的实施方案中,本发明提供了这样一种相变油墨,其包含:一种无定形组分和一种晶体组分,其中该无定形组分是一种具有下式的由柠檬酸通过与至少一种醇进行酯化反应合成的酯:



[0025] 其中R¹、R²和R³各自彼此独立地,或者是说它们可相同或不同地,选自一种烷基,其中所述烷基部分可为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有1至约40个碳原子,或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物;

[0026] 其中该晶体组分是一种具有以下结构的由脂族线性二酸通过与至少一种醇进行酯化反应合成的酯:



[0028] 其中R⁴可为取代或未取代的烷基链并且选自-(CH₂)₁-至-(CH₂)₁₂-,并且其中R⁵和R⁶各自彼此独立地,或者是说它们可相同或不同地,选自一种烷基,其中所述烷基部分可为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有约1至约40个碳原子,或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物。

附图说明

[0029] 为更好地理解本发明实施方案,可参考附图。

[0030] 图1是本发明实施方案的双(4-甲氧基苯基)辛二酸酯的差示扫描量热法(DSC)数据(DSC数据用一个Q1000差示扫描量热仪(TA Instruments)以10℃/分钟的速率从-50℃至200℃至-50℃得到);

[0031] 图2是举例说明本发明实施方案的双(4-甲氧基苯基)辛二酸酯的流变学数据的图;并且

[0032] 图3是举例说明本发明实施方案的油墨样品的流变学数据的图。

[0033] 所有流变学测量均在一个装有Peltier加热板并使用一个25mm平行板的RFS3控制应变流变仪(TA Instruments)上进行。所用方法为从高温到低温的温度、在各温度之间以5℃的温度降低、120秒的保温(平衡)时间并且以1Hz的恒定频率进行扫描。

具体实施方式

[0034] 在下述描述中,应理解在不脱离本文所公开的本发明实施方案的范围的情况下可使用其他实施方案并且可作出结构上的和操作上的改变。

[0035] 固体油墨技术拓宽了印刷生产能力和横跨许多市场的客户基础,并且通过有效整合印刷头技术、印刷方法和油墨材料而促进印刷应用的多样性。固体油墨组合物的特征是在室温(例如,20-27℃)下为固体而在将熔化油墨施用至基底的高温下熔化。如上文所述,虽然现有的油墨选择成功用于多孔纸基底,但这些选择对于涂布纸基底而言不总是令人满

意。

[0036] 已发现在固体油墨制剂中使用晶体和无定形组分的混合物可提供牢固(robust)的油墨,和特别是,在涂布纸上展示出牢固图像的固体油墨。晶体材料是指那些通过差示扫描量热法(DSC)展示出熔化和结晶峰的材料。与之相比,无定形材料显示出无熔化和结晶峰,仅显示出单个玻璃化转变温度(T_g)或多个玻璃化转变温度。对于晶体材料,小分子当固化时通常倾向于结晶并且低分子量有机固体通常为晶体。虽然晶体材料通常更硬并且更坚实(resistant),但是这种材料也更脆,使得由主要是晶体的油墨组合物制成的印刷稿件对损伤相当敏感。对于无定形材料,高分子量无定形材料(如聚合物)在高温下变成粘附性和粘稠的液体,但是在高温下未显示出足够低的粘度。结果,聚合物在所需的喷射温度($\leq 140^\circ\text{C}$)无法从印刷头喷嘴喷出。但是在本发明实施方案中,发现通过晶体和无定形组分的混合可得到一种牢固的固体油墨。

[0037] 本发明实施方案提供了一种新型固体油墨组合物,其包含一种(1)晶体和(2)无定形组分的混合物,通常分别以约60:40至约95:5的重量比。在更具体的实施方案中,晶体与无定形组分的重量比为约65:35至约95:5,或者为约70:30至约90:10。在一个实施方案中,该重量比为70:30。在另一个实施方案中,该重量比为80:20。在一般实施方案中,晶体组分占60重量%或更多,基于固体油墨的总重量计。在一般实施方案中,无定形组分占5重量%或更多,基于固体油墨的总重量计。

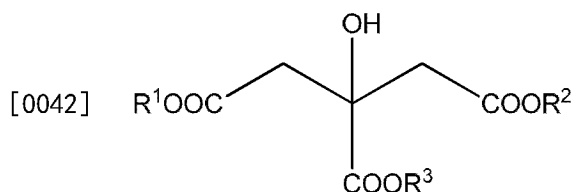
[0038] 晶体组分向油墨提供硬度,降低无定形树脂的粘附性并通过在冷却时快速结晶而引起油墨的相变。无定形树脂意在向油墨提供柔性(flexibility)和韧性,以及将油墨中的其他材料粘合在一起。本发明实施方案中所用无定形材料基于小的支链分子。

[0039] 油墨制剂中的晶体组分通过在冷却时快速结晶而引起相变。晶体组分也构成最终的油墨薄膜的结构并且通过降低无定形组分的粘附性而产生硬的油墨。这些材料显示出无结晶、在喷射范围(约95至约150 $^\circ\text{C}$,或约100至约140 $^\circ\text{C}$)熔化时具有较低的粘度($\leq 10^1$ 厘泊(cps),或约0.5至约10cps,或约1至约10cps,或约1.5至约9cps)以及在室温下具有高粘度($>10^6$ cps)。因为晶体组分决定了油墨的相变,所以需要快速结晶以使得可进行其他即时印刷处理(如果需要的话)(即,铺展、双面印刷等)并且防止在未涂布基底上过多的透印(showthrough)。通过差示扫描量热法(DSC)(10 $^\circ\text{C}$ /分钟,从-50 $^\circ\text{C}$ 至200 $^\circ\text{C}$ 至-50 $^\circ\text{C}$),理想的晶体组分显示出尖锐的结晶和熔化峰,并且 $\Delta T(T_{\text{melt}}-T_{\text{crys}})$ 小于55 $^\circ\text{C}$ 。晶体组分的相变温度通常处于70和130 $^\circ\text{C}$ 之间。熔点必须低于约150 $^\circ\text{C}$,这是喷射温度的上限,或优选低于约145 $^\circ\text{C}$,或低于约140 $^\circ\text{C}$ 。熔点优选高于65 $^\circ\text{C}$ 以防止在温度高达65 $^\circ\text{C}$ 时的堵塞和印刷转移(print transfer),或更优选地高于约66 $^\circ\text{C}$,或高于约67 $^\circ\text{C}$ 。

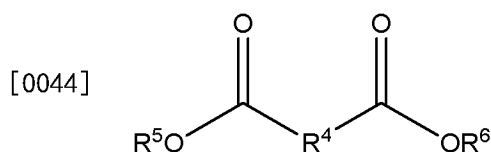
[0040] 无定形组分向印刷油墨提供粘附性并使其具有牢固性。在本发明实施方案中,理想的无定形材料在约140 $^\circ\text{C}$ 下具有较低的粘度($\leq 10^2$ cps,或约1至约100cps,或约5至95cps,或约10至约90cps),但在室温下具有很高的粘度(约 $>10^6$ cps)。通常,无定形组分的粘度在低于40 $^\circ\text{C}$ 的温度时高于 10^6 cps。在约140 $^\circ\text{C}$ 的低粘度提供了很宽的制剂宽容度而在室温下的高粘度赋予其牢固性。无定形材料具有 T_g 但未通过DSC(10 $^\circ\text{C}$ /分钟,从-50 $^\circ\text{C}$ 至200 $^\circ\text{C}$ 至-50 $^\circ\text{C}$)显示出结晶和熔化峰。 T_g 值通常为约10至约50 $^\circ\text{C}$,或约10至约45 $^\circ\text{C}$,或约10至约40 $^\circ\text{C}$,或约10至约35 $^\circ\text{C}$,以赋予油墨以所需的柔性和韧性。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。更高分子量的无定形材料(如聚合物)在高温下变成粘附性且粘稠的液体,但在所需温度下具有过高的粘度以致于难以用压电印刷头喷射。

[0041] 通常,无定形组分是一种具有下式的柠檬酸的酯:



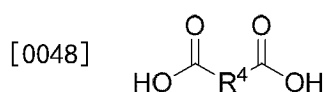
[0043] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自彼此独立地,或者是说它们可相同或不同地,选自一种烷基,其中所述烷基部分可为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有1至约40个碳原子,或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物。通常,晶体组分具有以下结构:



[0045] 其中 R^4 可为取代或未取代的烷基链并且选自 $-(CH_2)_1-$ 至 $-(CH_2)_{12}-$,并且其中 R^5 和 R^6 各自彼此独立地,或者是说它们可相同或不同地,选自一种烷基,其中所述烷基部分可为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有约1至约40个碳原子,或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物。

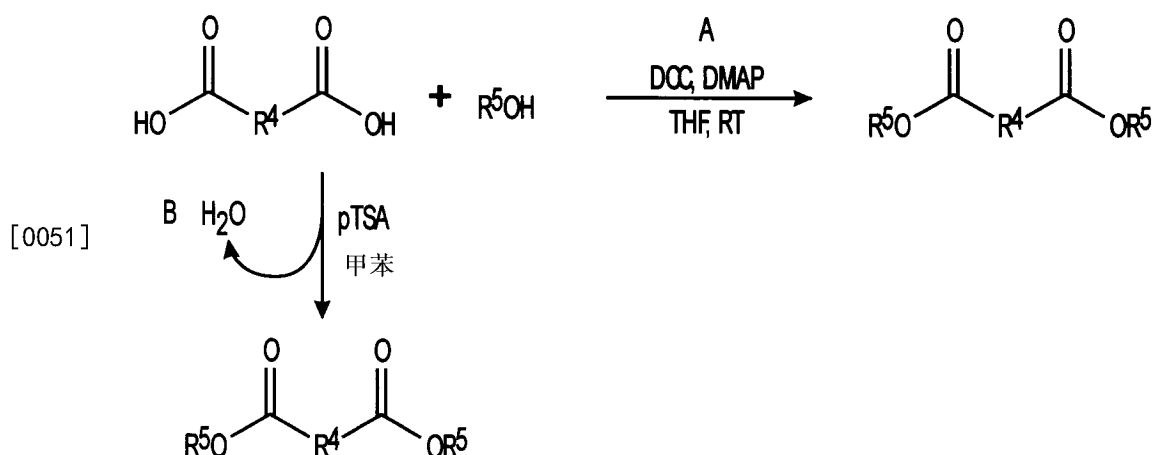
[0046] 晶体材料可通过脂族线性二酸或脂族线性酰氯的酯化反应而合成。该材料显示出急剧的结晶,在约140℃的喷射温度下具有较低的粘度($\leq 10^1$ cps,或约0.5至约10 cps,或约1至10 cps,或约2至约10 cps),但在室温下具有很高的粘度($> 10^6$ cps)。这些材料的熔点(T_{melt})低于150℃,或约65至约150℃,或约66至约145℃,或约67至约140℃;并且结晶温度(T_{crys})高于65℃,或更优选地高于约66或高于约67℃。在一个具体实施方案中,晶体材料具有的 T_{melt} 为116℃, T_{crys} 为80℃。

[0047] 线性二酸由于其结构的简单性、宽泛的可用性、潜在的生物衍生含量(即壬二酸)和高结晶特性而选作结晶组分的骨架材料。筛选用于本发明实施方案的线性二酸骨架材料具有以下结构:

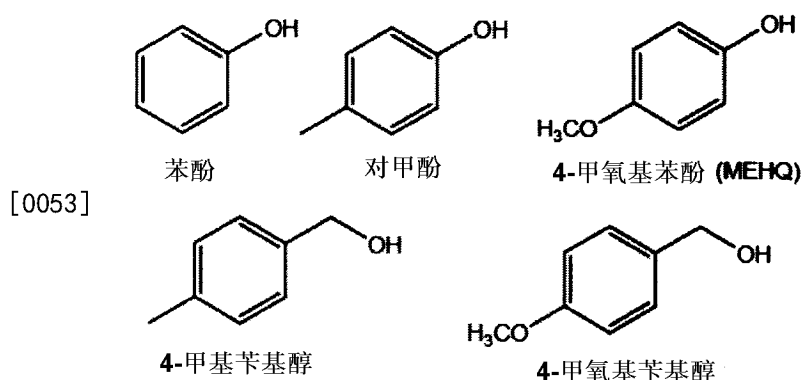


[0049] 其中 R^4 为具有1-12个碳原子的线性烷基链。但是,基于所得数据,潜在的线性二酸骨架材料不仅限于这些备选物。

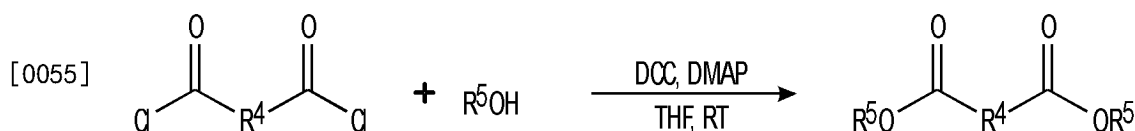
[0050] 在筛选过程中,多种醇反应制得二酯,如以下路线1所示:



[0052] 其中R⁴为具有1-12个碳原子的线性烷基链并且R⁵OH通常是一种具有多个R基团作为取代基的芳香族醇。例如,在实施方案中,R⁵OH可选自以下物质及其混合物:



[0054] 该反应通过或者(A)使用二环己基碳二亚胺(DCC)和4-二甲基氨基吡啶(DMAP)试剂在室温下的简单的一步Steglich酯化或者(B)以对甲苯磺酸为催化剂在甲苯中缩合醇和二酸而进行。路径B通常专供用于与4-甲基苄基醇的反应。如果所需产物无法通过使用路线1所述的条件得到(即,由于不完全反应或副反应),相应的二氯化物与醇在四氢呋喃(THF)中以DMAP作为一种碱和催化剂进行反应,如下所示:



[0056] 其中R⁴和R⁵OH如上文所定义。

[0057] 尽管是有利的,但这些油墨的晶体组分并不局限于衍生自二羧酸的酯并且可扩展至衍生自二醇的酯。

[0058] 无定形材料通过柠檬酸的一步酯化反应合成。这些材料显示出无结晶、在高温下具有较低的粘度($\leq 10^2$ cps,或约1至约100 cps,或约5至95 cps)以及在室温下具有很高的粘度($> 10^6$ cps)。

[0059] 上述组分在约140℃下的低粘度提供了很宽的制剂宽容度。在室温下的高粘度赋予了牢固性。这些特征使该材料成为用于本发明实施方案的固体油墨的晶体和无定形组分的良好备选物。

[0060] 在本发明实施方案中,固体油墨组合物通过使用由酯化反应合成的新的晶体和无定形材料得到。固体油墨也可包含与一种着色剂结合的晶体和无定形材料。本发明实施方

案包含平衡量(balance)的无定形和晶体材料以实现从液体到固体的急剧相变并且有助于得到坚固和牢固的印刷图像,同时保持所需水平的粘度。用这种油墨制得的印刷品证明具有优于市售可得油墨的优点,例如更好的抗划伤的牢固性。因此,所得包含晶体和无定形组分混合物的油墨组合物展现出良好的流变学特性以及改进的油墨性能。由该固体油墨组合物在涂布纸上通过K-proof产生的印刷样品展示出显著的牢固性。此外,这些酯基料的额外的优点是:成本低,以及来自潜在生物衍生来源。

[0061] K-proofer是打印店中的一种常用的测试设备。在此情况下,K-proofer被改进为加热印刷板以熔化固体油墨。所用K-proofer具有三个矩形凹版图案,各自大约为9.4x4.7cm。第一个矩形的单元密度(cell density)标称是100%,第二个80%,而第三个60%。在实际中此K-proofer板得到约5微米厚度(或高度)的薄膜(或像素)。将测试油墨铺展于加热的凹版板上并且通过将刮墨刀经过板表面、紧接着一个固定有一张测试纸的橡胶辊经过板表面而制得测试印刷品。随着纸辊的经过,油墨从凹版单元转印到纸上。

[0062] 在本发明实施方案中,固体油墨组合物也可包含与一种着色剂结合的晶体和无定形材料。本发明实施方案包含平衡量的无定形和晶体材料以实现从液体到固体的急剧相变并且有助于得到坚固和牢固的印刷图像,同时保持所需水平的粘度。用这种油墨制得的印刷品证明具有优于市售可得油墨的优点,例如更好的抗划伤的牢固性。因此,所得包含晶体和无定形组分混合物的油墨组合物显示出良好的流变学特性并且满足了喷墨印刷的多种要求。

[0063] 在具体实施方案中,油墨组合物包含一种着色剂,其可为一种颜料或染料,在油墨组合物中以至少约0.1重量%至约50重量%、或至少约0.2重量%至约20重量%、或约0.5重量%至约10重量%的量存在,基于油墨组合物的总重量计。在实施方案中,晶体材料以约60重量%至约95重量%、或约65重量%至约95重量%、或约70重量%至约90重量%的量存在,基于油墨组合物的总重量计。在实施方案中,无定形材料以约5重量%至约40重量%、或约5重量%至约35重量%、或约10重量%至约30重量%的量存在,基于油墨组合物的总重量计。

[0064] 在实施方案中,所得固体油墨在约140℃的温度下的粘度为约1至约14cps,或约2至约13cps,或约3至约12cps。在实施方案中,固体油墨在室温下的粘度为约 $>10^6$ cps。在实施方案中,固体油墨的 T_{melt} 为约65至约150℃,或约65至约135℃,约70至约130℃;并且 T_{cryst} 为约40至约140℃,或约45至约130℃,约50至约125℃,通过DSC以10℃/分钟的速率测得。

[0065] 晶体组分

[0066] 如上文所述,用于生成晶体组分的酯化反应通过一步反应进行。

[0067] 图1示出了双(4-甲氧基苯基)辛二酸酯的差示扫描量热法(DSC)数据。这种材料显示出一个116℃的尖锐的、明显的熔化温度(T_{m})和80℃的结晶温度(T_{cryst}),这说明该材料是一种结晶固体。 T_{m} 和 T_{cryst} 之间较窄的间隙说明为一个快速相变,使这种材料成为油墨的晶体组分的特别好的备选物。图2示出了双(4-甲氧基苯基)辛二酸酯的流变学数据。这种材料在高温下具有较低的粘度($<10^2$ cps),但在室温下具有很高的粘度($>10^6$ cps)。在喷射范围(100-140℃)内的低粘度提供了很高的制剂宽容度。在室温下的高粘度赋予其硬度。这些特征也使得这种材料成为晶体组分的良好备选物。

[0068] 无定形材料

[0069] 酯化通过一步反应进行。在进行反应的十种不同醇中,DL-薄荷醇被确定是形成稳

定的无定形三酯的最好材料。L-薄荷醇和叔丁基环己醇的三酯也以无定形形式固化,但也部分地结晶。苯乙醇和环己醇的三酯在一个电冰箱中结晶。其他合成的三酯在室温下是粘附性液体。可用于本发明实施方案的合适醇可选自烷基醇,其中该醇的烷基部分可为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有1至约40个碳原子,或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物。在实施方案中,三或更多摩尔当量的醇可用于制备柠檬酸的三酯的反应中。如果使用二摩尔当量的醇,结果产物主要是二酯;如果使用一摩尔当量的醇,结果产物主要是单酯。

[0070] 实施方案的油墨可另外包括常规添加剂以利用与这些常规添加剂有关的已知功能。这些添加剂包括,例如至少一种抗氧化剂、消泡剂、增滑剂和流平剂、澄清剂、粘度调节剂、胶粘剂、增塑剂等等。

[0071] 油墨可任选地含有抗氧化剂以保护图像不被氧化并且也可保护油墨组分当在油墨储存器中以加热熔体存在时不发生氧化。合适抗氧化剂的实例包括N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)(IRGANOX 1098,可购自BASF)、2,2-双(4-(2-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰氧基))乙氧基苯基)丙烷(TOPANOL-205,可购自Vertullus)、三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰尿酸酯(Aldrich)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯基)氟亚膦酸酯(ETHANOX-398,可购自Albermarle Corporation)、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯基二亚膦酸酯(Aldrich)、季戊四醇四硬脂酸酯(TCI America)、三丁基次磷酸铵(Aldrich)、2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚(Aldrich)、2,4-二叔丁基-6-(4-甲氧基苄基)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-(二乙基氨基甲基)-2,5-二甲基苯酚(Aldrich)、3-二甲基氨基苯酚(Aldrich)、2-氨基-4-叔戊基苯酚(Aldrich)、2,6-双(羟基甲基)-对甲酚(Aldrich)、2,2'-亚甲基二苯酚(Aldrich)、5-(二乙基氨基)-2-亚硝基苯酚(Aldrich)、2,6-二氯-4-氟苯酚(Aldrich)、2,6-二溴氟苯酚(Aldrich)、 α -三氟-邻甲酚(Aldrich)、2-溴-4-氟苯酚(Aldrich)、4-氟苯酚(Aldrich)、4-氯苯基-2-氯-1,1,2-三氟乙基砒(Aldrich)、3,4-二氟苯基乙酸(Aldrich)、3-氟苯基乙酸(Aldrich)、3,5-二氟苯基乙酸(Aldrich)、2-氟苯基乙酸(Aldrich)、2,5-双(三氟甲基)苯甲酸(Aldrich)、2-(4-(4-(三氟甲基)苯氧基)苯氧基)丙酸乙酯(Aldrich)、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯基二亚膦酸酯(Aldrich)、4-叔戊基苯酚(Aldrich)、3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯乙醇(Aldrich)、NAUGARD 76、NAUGARD 445、NAUGARD 512以及NAUGARD 524(由Chemtura Corporation制造)等等,及其混合物。抗氧化剂,当存在时,可在油墨中以任何所需的或有效的量存在,如约0.25重量%至约10重量%的油墨或约1重量%至约5重量%的油墨。

[0072] 在实施方案中,本文所述的相变油墨组合物还包含一种着色剂。因此本发明实施方案的油墨可含或不含着色剂。任何所需的或有效的着色剂可用于相变油墨组合物中,包括染料、颜料、其混合物等等,条件是着色剂可溶解或分散于油墨载体中。可选择任意染料或颜料,条件是它能够分散或溶解于油墨载体中并且与其他油墨组分相容。相变载体组合物可与常规相变油墨着色剂材料结合使用,所述常规相变油墨着色剂材料如比色指数(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、还原染料等等。合适染料的实例包括Neozapon Red 492(BASF);Orasol Red G(Pylam Products);直接亮桃红B(Oriental Giant Dyes);直接红3BL(Classic Dyestuffs);色派诺(Supranol)亮红3BW

(Bayer AG);柠檬黄6G(United Chemie);耐晒黄3G(Shaanxi);Aizen Sylon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical);Bemachrome Yellow GD Sub(Classic Dyestuffs);Cartasol Brilliant Yellow 4GF(Clariant);Cibanone Yellow 2G(Classic Dyestuffs);Orasol Black RLI(BASF);Orasol Black CN(Pylam Products);Savinyl Black RLSN(Clariant);吡唑黑BG(Clariant);Morfast Black 101(Rohm & Haas);重氮盐黑RN(ICI);热塑塑料蓝670(BASF);Orasol Blue GN(Pylam Products);Savinyl Blue GLS(Clariant);Luxol Fast Blue MBSN(Pylam Products);Sevron蓝5GMF(Classic Dyestuffs);Basacid Blue 750(BASF);Keyplast Blue(Keystone Aniline Corporation);Neozapon Black X51(BASF);经典溶剂黑7(Classic Dyestuffs);苏丹蓝670(C.I.61554)(BASF);苏丹黄146(C.I.12700)(BASF);苏丹红462(C.I.26050)(BASF);C.I.分散黄238;Neptune Red Base NB543(BASF,C.I.溶剂红49);Neopen Blue FF-4012(BASF);Lampronol Black BR(C.I.溶剂黑35)(ICI);Morton Morplas Magenta 36(C.I.溶剂红172);金属酞菁着色剂(如美国专利6,221,137中公开的那些,其全部公开内容通过引证方式纳入本文)等。也可使用聚合物染料(如公开于美国专利5,621,022和美国专利5,231,135的那些,各专利的全部公开内容通过引证方式纳入本文),并且其可从例如Milliken & Company作为Milliken Ink Yellow 869、Milliken Ink Blue 92、Milliken Ink Red 357、Milliken Ink Yellow 1800、Milliken Ink Black 8915-67、uncut Reactint Orange X-38、uncut Reactint Blue X-17、溶剂黄162、酸红52、溶剂蓝44和uncut Reactint Violet X-80购得。

[0073] 颜料也是用于相变油墨的合适着色剂。合适颜料的实例包括PALIOGEN Violet 5100(BASF);PALIOGEN Violet 5890(BASF);HELIOGEN Green L8730(BASF);立索猩红D3700(BASF);SUNFAST Blue 15:4(Sun Chemical);Hostaperm Blue B2G-D(Clariant);Hostaperm Blue B4G(Clariant);水久红P-F7RK;Hostaperm Violet BL(Clariant);立索猩红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吡唑紫23(Sun Chemical);立索坚牢猩红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);苏丹蓝OS(BASF);NEOPEN Blue FF4012(BASF);PV Fast Blue B2G01(Clariant);IRGALITE Blue GLO(BASF);PALIOGEN Blue 6470(BASF);苏丹橙G(Aldrich)、苏丹橙220(BASF);PALIOGEN Orange 3040(BASF);PALIOGEN Yellow 152、1560(BASF);立索坚牢黄0991K(BASF);PALIOTOL Yellow 1840(BASF);NOVOPERM Yellow FGL(Clariant);Ink Jet Yellow 4G VP2532(Clariant);色定黄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);汉撒亮黄5GX03(Clariant);永固黄GRL 02(Clariant);永固宝石红L6B 05(Clariant);法哪桃红D4830(BASF);CINQUASIA Magenta(DU PONT);PALIOGEN Black L0084(BASF);颜料黑K801(BASF);和炭黑如REGAL 330TM(Cabot)、Nipex 150(Evonik)炭黑5250和炭黑5750(Columbia Chemical)等等,及其混合物。

[0074] 油墨基料中的颜料分散体可通过增效剂(synergist)和分散剂稳定。通常,合适的

颜料可为有机材料或无机材料。磁性材料基颜料也是合适的,例如用于制备牢固的磁性油墨文字识读(MICR)油墨。磁性颜料包括磁性纳米颗粒,例如铁磁性纳米颗粒。

[0075] 同样合适的还有公开于美国专利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中的着色剂,各篇专利的全部公开内容通过引证方式纳入本文中。

[0076] 在实施方案中,使用了溶剂染料。适合于本文用途的溶剂染料的实例可包括醇溶性染料,因为它们与本文所公开的油墨载体相容。合适的醇溶性染料的实例包括Neozapon Red 492(BASF);Orasol Red G(Pylam Products);直接亮桃红B(Global Colors);Aizen Spilon Red C-BH(Hodogaya Chemical);Kayanol Red 3BL(Nippon Kayaku);醇溶坚牢黄3G;Aizen Spilon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical);Cartasol Brilliant Yellow 4GF(Clariant);Pergasol Yellow 5RA EX(Classic Dyestuffs);Orasol Black RLI(BASF);Orasol Blue GN(Pylam Products);Savinyl Black RLS(Clariant);Morfast Black 101(Rohm and Haas);热塑塑料蓝670(BASF);Savinyl Blue GLS(Sandoz);Luxol Fast Blue MBSN(Pylam);Sevron蓝5GMF(Classic Dyestuffs);Basacid Blue 750(BASF);Keyplast Blue(Keystone Aniline Corporation);Neozapon Black X51(C.I.溶剂黑,C.I.12195)(BASF);苏丹蓝670(C.I.61554)(BASF);苏丹黄146(C.I.12700)(BASF);苏丹红462(C.I.260501)(BASF),其混合物等等。

[0077] 该着色剂在相变油墨中可以任何所需的或有效的量存在以得到所需的颜色或色相,例如至少约0.1重量%的油墨至约50重量%的油墨,至少约0.2重量%的油墨至约20重量%的油墨,和至少约0.5重量%的油墨至约10重量%的油墨。

[0078] 在实施方案中,用于相变油墨的油墨载体可具有的熔点为约65℃至约150℃,例如约70℃至约140℃,约75℃至约135℃,约80℃至约130℃,或约85℃至约125℃,由例如差示扫描量热法以10℃/分钟的速率测得。此外,这些油墨在约140℃的温度的喷射粘度为约1cps至约13cps,如约2cps至约13cps,约4cps至约12cps。

[0079] 油墨组合物可通过任何所需的或合适的方法制备。例如,油墨载体的各组分可混合在一起,接着将该混合物加热至至少其熔点,例如约60℃至约150℃、80℃至约145℃和85℃至约140℃。着色剂可在油墨成分加热之前或之后加入。当颜料为所选的着色剂时,熔融混合物可在一个超微磨碎机或介质研磨设备或其他高能混合设备中进行研磨以实现颜料在油墨载体中的分散。然后将加热的混合物搅拌约5秒至约30分钟或更长,以得到一种基本均匀、均一的熔体,随后将该油墨冷却至环境温度(通常为约20℃至约25℃)。该油墨在环境温度下为固体。该油墨可用于直接印刷喷墨方法的设备中以及间接(胶印)印刷喷墨应用中。本文公开的另一个实施方案涉及这样一种方法,其包含:将一种本文公开的油墨装入一个喷墨印刷设备中,熔化该油墨并且使熔化油墨的液滴以成像的图案喷射到记录基底上。一种直接印刷方法也公开于,例如美国专利5,195,430中,其全部公开内容通过引证方式纳入本文中。本文公开的另一个实施方案涉及这样一种方法,其包含:将一种本文公开的油墨装入一个喷墨印刷设备中,熔化该油墨并且使熔化油墨的液滴以成像的图案喷射到一个中

间转印部件,以及将以成像的图案的油墨从中间转印部件转印到最终的记录基底上。在一个具体实施方案中,将中间转印部件加热到高于最终记录纸张且低于印刷设备中的熔化油墨的温度。在另一个具体实施方案中,将中间转印部件和最终记录纸张均加热;在此实施方案中,将中间转印部件和最终记录纸张均加热到低于印刷设备中的熔化油墨的温度;在此实施方案中,中间转印部件和最终记录纸张的相对温度可为(1)将中间转印部件加热到高于最终记录基底且低于印刷设备中的熔化油墨的温度;(2)将最终记录基底加热到高于中间转印部件且低于印刷设备中的熔化油墨的温度;或(3)将中间转印部件和最终记录纸张加热到大致相等的温度。一种胶印或间接印刷方法也公开于,例如美国专利5,389,958中,其全部公开内容通过引证方式纳入本文中。在一个具体实施方案中,印刷设备使用了这样一种压电印刷方法,其中通过压电振动元件的振荡使得油墨液滴以成像的图案喷射。本文公开的油墨也可用于其他热熔印刷方法中,如热熔声动(acoustic)喷墨印刷、热熔热喷墨印刷、热熔连续流或偏转喷墨印刷等等。本文公开的相变油墨也可用于除热熔喷墨印刷方法以外的印刷方法中。

[0080] 可使用任何合适的基底或记录纸张,包括普通纸,如XEROX 4200纸、XEROX图像系列纸、Courtland 4024DP纸;划线的笔记本纸、证券纸;二氧化硅涂布纸如Sharp Company二氧化硅涂布纸、JuJo纸、HAMMERMILL LASERPRINT纸等等;光面涂布纸如XEROXDigital Color Elite Gloss、Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS;特种纸,如Xerox DURAPAPER等;透明材料、织物、纺织品、塑料、聚合物膜、无机记录介质(如金属和木材)等等;透明材料、织物、纺织品、塑料、聚合物膜、无机记录介质(如金属和木材)等等。

[0081] 本文所述油墨在以下实施例中进一步阐述。所有份和百分比均为重量比,除非另有指明。

[0082] 应理解的是上文公开的各种和其他特征和功能、或其替代方案,可有利地结合为许多其他不同的体系或应用。而且,本领域技术人员随后可作出多种目前无法预知或无法预期的其替代、修改、变化或改进方案,并且其意欲为所附权利要求所涵盖。

[0083] 虽然以上描述涉及具体实施方案,但应理解的是可作出许多修改方案而不脱离其主旨。所附权利要求意在涵盖将落入本发明实施方案的真实范围和主旨内的这些修改方案。

[0084] 因此,目前所公开的实施方案的所有方面均被认为是示例性的而非限制性的,实施方案的范围由所附权利要求指明而不是前述描述指明。落入权利要求的等同的含义和范围内的所有变化都意欲包括于其中。

[0085] 实施例

[0086] 实施例阐述于下文中并且示例说明了可用于实施本发明实施方案的不同组合物和条件。所有比例均以重量比计,除非另有指明。但是,明显的是本发明实施方案可用许多种类的组合物实施并且根据上文公开内容以及下文所指出公开内容而可具有许多不同的用途。

[0087] 实施例1

[0088] 双(4-甲氢基苯基)辛二酸酯的制备

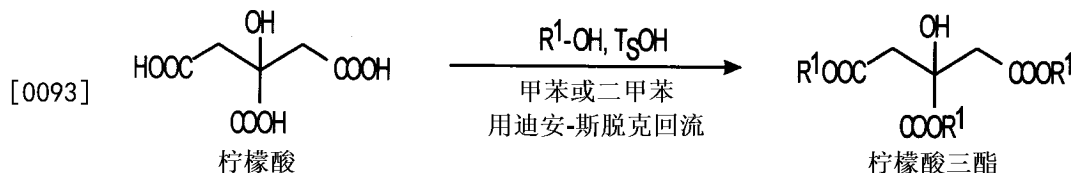
[0089] 在例如双(4-甲氧基苯基)辛二酸酯的典型合成中,将辛二酸(10g,57.4mmol)、DMAP(1.052g,8.61mmol)和无水四氢呋喃(体积:300ml)加入到一个装有搅拌棒的250ml单

颈圆底烧瓶中,并搅拌以得到轻微浑浊的溶液。接着,将DCC(26.1g,126mmol)溶解于约10ml无水THF中并加入到反应物中,搅拌15分钟。形成一种浑浊白色沉淀。最终,加入4-甲氧基苯酚(14.25g,115mmol),并搅拌过夜。通过过滤移除二环己基脲(DCHU)副产物,将滤液在真空中浓缩得到一种固体残余物。将该残余物溶解于THF中并使用己烷重结晶得到14.46g灰白色晶体产物(65%产率)。产物通过¹H NMR和酸值分析(2.86mgKOH/g)表征。

[0090] 实施例2

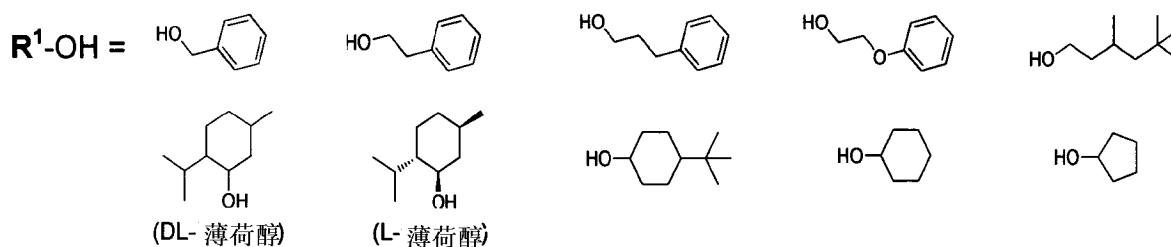
[0091] 柠檬酸三DL-薄荷酯的制备

[0092] 在例如柠檬酸三DL-薄荷酯(TMC)的典型合成中,将柠檬酸(20.0g,104mmol)、DL-薄荷醇(48.8g,312mmol)和二甲苯(250ml)加入到一个装有迪安-斯脱克分水器(Dean-Stark trap)的500ml烧瓶中,得到一种悬浮液。加入对甲苯磺酸一水合物(0.396g,2.08mmol)并且将混合物回流21小时通过共沸移除水。将反应混合物冷却至室温并用10wt% KOH水溶液(1x)和盐水(2x)洗涤,然后用MgSO₄干燥。在过滤和移除溶剂之后,将残余物在120℃下搅拌于真空下干燥,得到49.3g(产率:78%)无定形固体。样品通过¹H NMR和酸值分析(16.34mgKOH/g)表征。合成路线示例如下:



[0094] 其中

[0095]



[0096] 在实施方案中, R^1-OH 的 R^1 选自一种烷基,其中所述烷基部分可为直链、支链或环状的、饱和或不饱和的、取代或未取代的、具有1至约40个碳原子,或者一种取代或未取代的芳香族或杂芳族基团,及其混合物。

[0097] 固体油墨1的制备

[0098] 柠檬酸的三薄荷醇酯(TMC)用作无定形备选材料。将TMC、晶体材料和3重量百分比的青色染料(Ciba Orasol Blue GN)在熔融状态下于120℃下搅拌以产生一种均匀的液体混合物,然后冷却以得到油墨样品。晶体:无定形的比例为70:30。油墨1的配方列于表1中。

[0099] 表1

[0100]

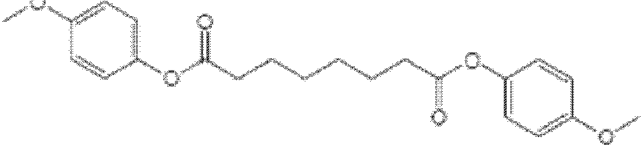
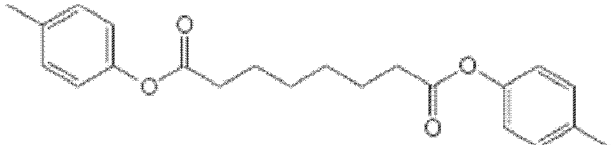
油墨 1 (30:70 无定形:晶体)		
组分	重量百分比	重量 (g)
柠檬酸三薄荷醇酯	29.1	1.15
双(4-甲氧基苯基)辛二酸酯	67.9	2.72
青色染料 (Orasol Blue GN)	3.0	0.12
总计	100.0	4

[0101] 油墨2的制备

[0102] 油墨2以与油墨1相同的方法制备,不同在于使用了一种不同的晶体组分。具体地,使用了二对甲苯基辛二酸酯代替双(4-甲氧基苯基)辛二酸酯。表2示出了用于油墨1和油墨2的晶体组分。

[0103] 表2

[0104]

油墨	晶体组分结构
油墨1	
油墨 2	

[0105] 图3示出了油墨1和油墨2的流变学数据。所有油墨在所需温度范围内($60^{\circ}\text{C} < T < 130^{\circ}\text{C}$)显示出相变至 $>10^6\text{cps}$ 并且相变温度可通过改变晶体/无定形比例来调节。此外,在 140°C 左右(喷射温度)的粘度为约 10cps 并且也可通过改变该比例调节。

[0106] 印刷性能

[0107] 用K-proofer(由RK Print Coat Instrument Ltd., Litlington, Royston, Heris, SG800Z, U.K. 制造)将该油墨印刷于Xerox Digital Color Elite Gloss, 120gsm(DCEG)上形成无法轻易从基底上移除的牢固图像。当一个与竖直方向成约 15° 角的带有弯曲尖端的刮擦/圆凿手指状物(施加528g的重量)以大约 13mm/s 的速率划过图像时,未见到油墨从图像上移除。刮擦/圆凿尖端类似于具有大约 12mm 的曲率半径的车床圆头切削钻头。

[0108] 总结

[0109] 总的来说,本发明实施方案提供了为喷墨印刷开发的固体油墨制剂,其含有至少

一种晶体材料和至少一种无定形材料。该油墨还可包括一种着色剂,如一种颜料或染料。该新的晶体和无定形材料由酯化反应合成。例如,晶体组分衍生自脂族线性二酸或脂族线性酰氯,而无定形组分衍生自柠檬酸。所得晶体和无定形材料具有提供牢固性油墨所需的物理特性。

[0110] 权利要求包括本文中所公开的教导和实施的变化方案、替代方案、修改方案、改进方案、等同方案和实质等同方案,包括那些目前无法预见或无法预期的方案,以及例如可由申请人/专利权人以及其它人所提出的方案。除非在权利要求中具体叙述,权利要求的步骤或组分的任何具体顺序、数目、位置、尺寸、形状、角度、颜色或材料都不应从说明书或任何其他权利要求中暗示或引出。

[0111] 本文所引用的所有专利和申请的全部内容在此均具体地通过引证方式纳入本说明书中。

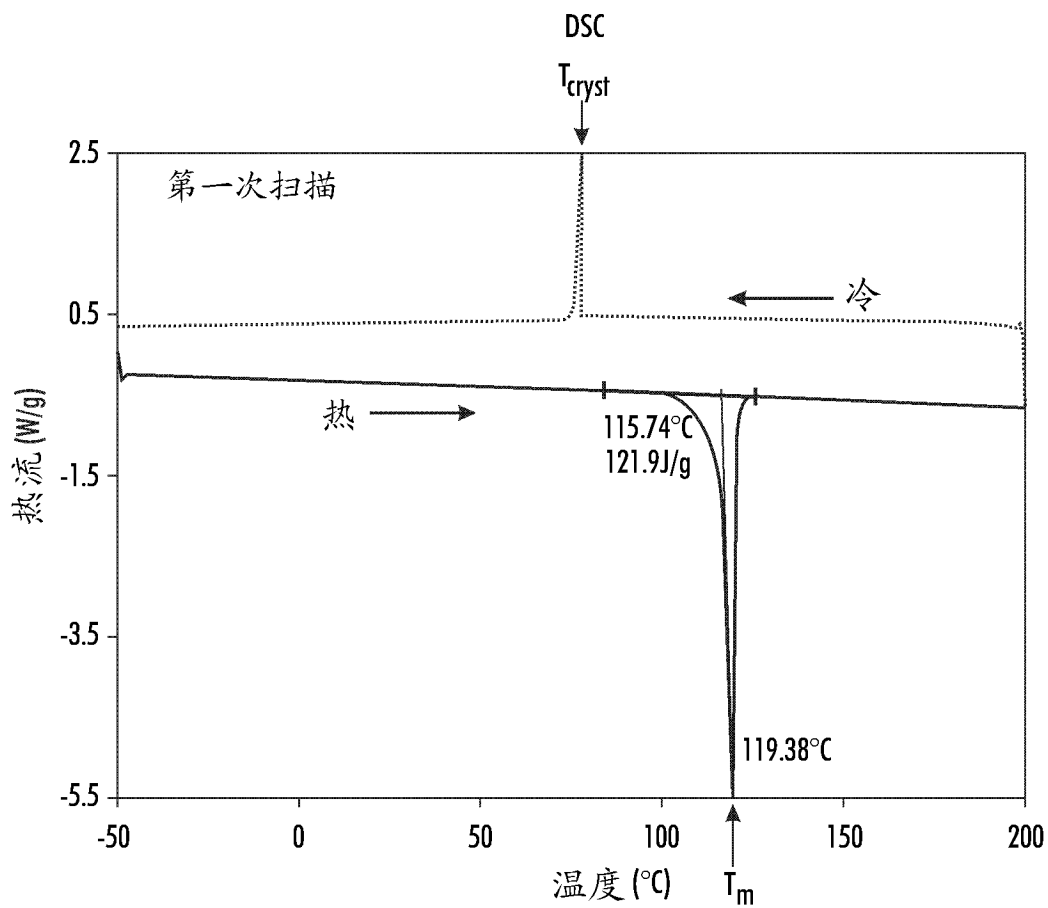


图1

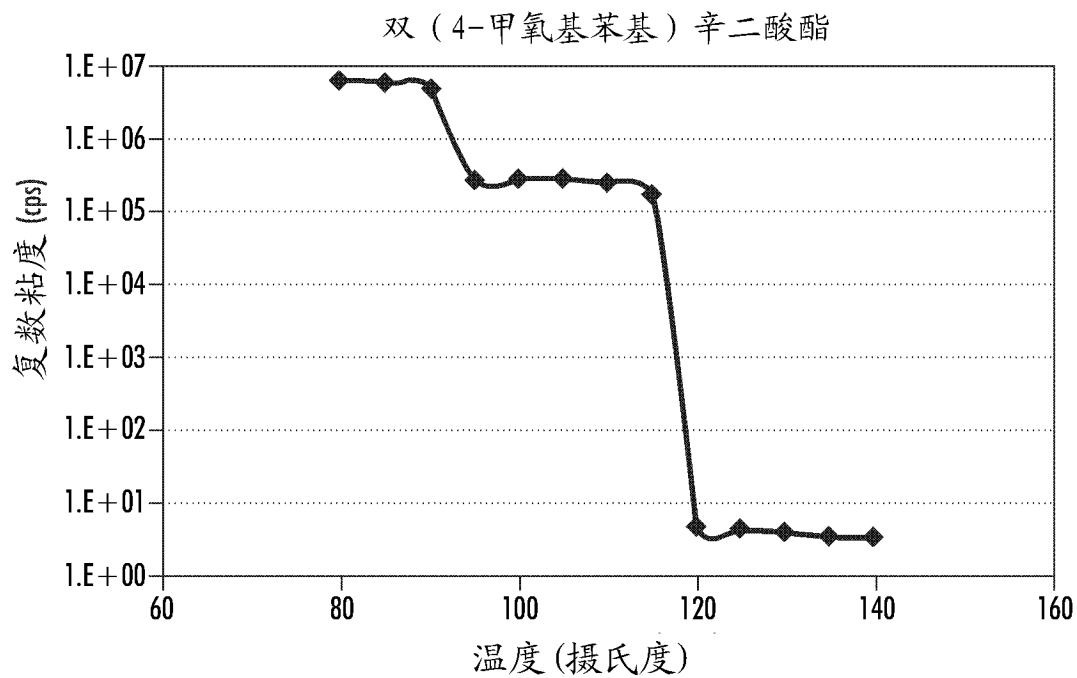


图2

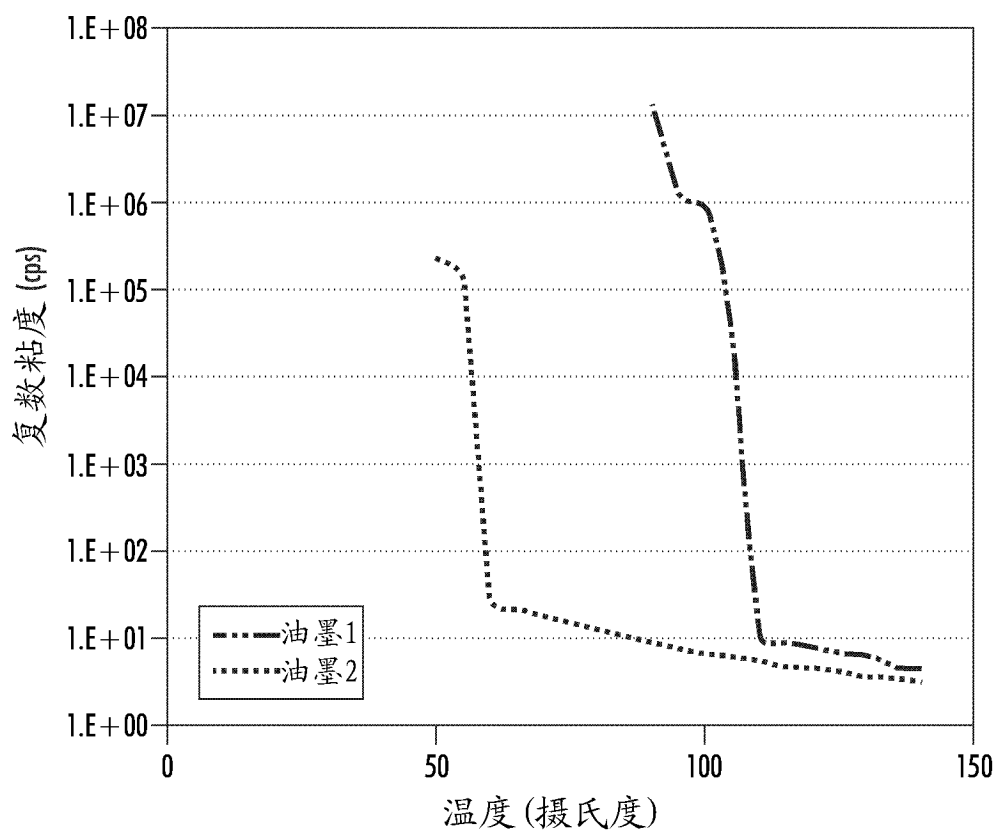


图3