



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102757684 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201210126508. 7

审查员 杨伟超

(22) 申请日 2012. 04. 26

(30) 优先权数据

13/095, 221 2011. 04. 27 US

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 R·卡利尼 G·G·萨克里朋特

S·V·德雷派尔 吴波

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

代理人 吴晓萍 钟守期

(51) Int. Cl.

C07D 263/14(2006. 01)

C09D 11/38(2014. 01)

(56) 对比文件

US 5827918 A, 1998. 10. 27,

US 6048925 A, 2000. 04. 11,

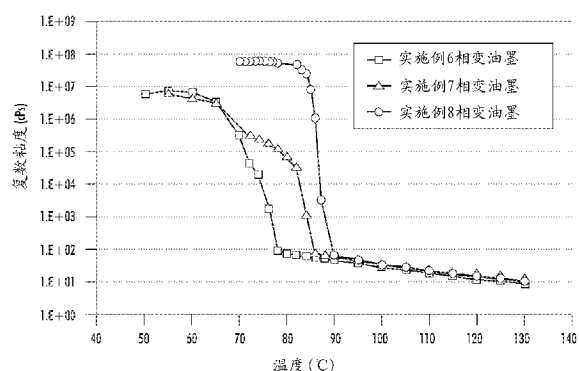
权利要求书16页 说明书46页 附图2页

(54) 发明名称

被取代的噁唑啉化合物或被取代的噁唑啉衍生物

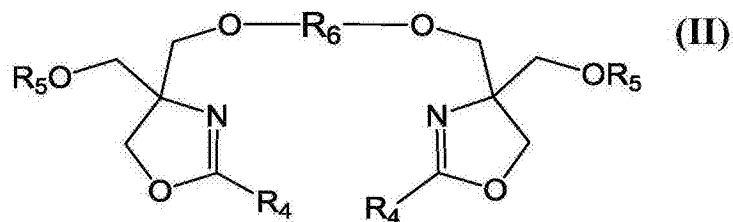
(57) 摘要

本发明提供了具有无定形、半晶态或晶态特性的被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物,以及用于制备这类化合物和衍生物的方法。所述被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物可用于多种应用。例如,所述被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物可用作油墨组合物的相变试剂、粘合剂树脂、流变改性剂或增塑剂。



1. 一种组合物,包括:

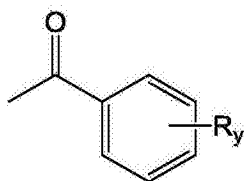
一种或多种由通式 II 表示的化合物



其中

R_4 为烷基、烷基芳基或芳族基团;

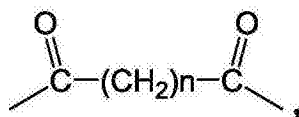
R_5 为烷基、烷基芳基、芳族基团、氢、 $-(C=O)-(CH_2)_sCH_3$, 其中 s 为 0 或为一个在 1 至 50 范围内的整数,



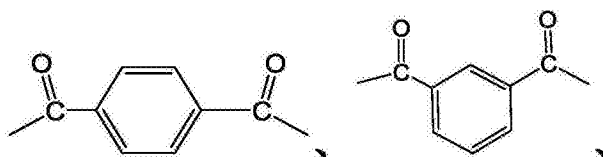
其中 R_y 为 H、OH、Cl、Br、F、I、 $NH(COCH_3)$ 、 CO_2CH_3 、 CO_2H 、含有 1 至 66 个碳的烷基,或含有 1 至 8 个碳的烷氧基,或

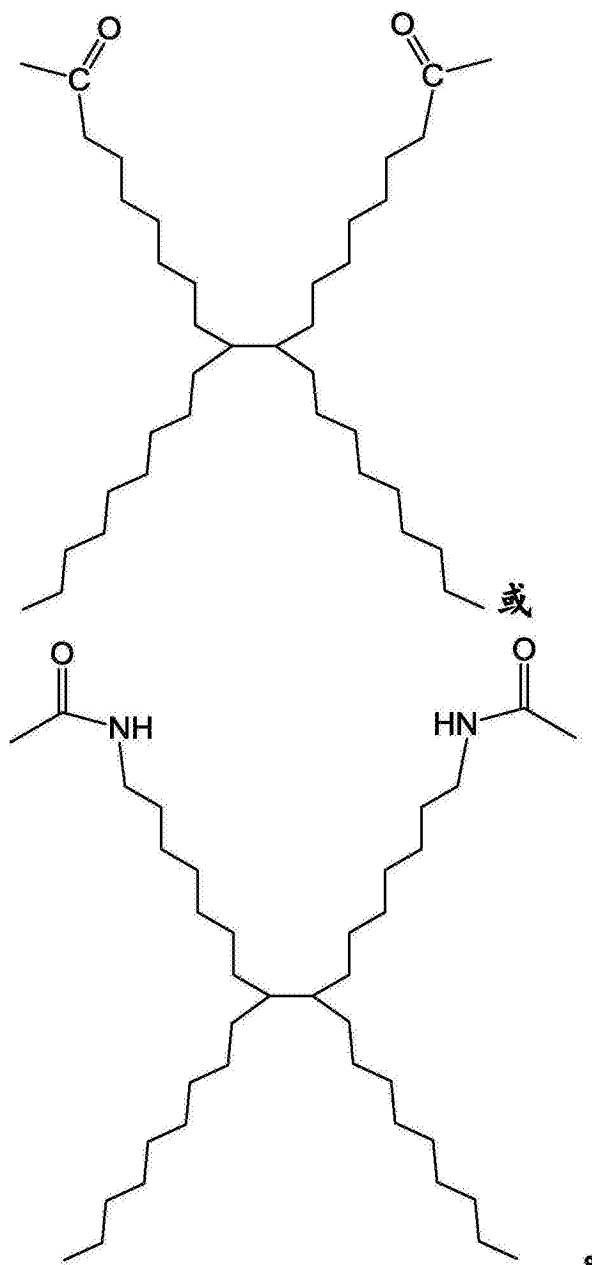
$-(C=O)-NH-R_z$, 其中 R_z 为式 $-(CH_2)_tCH_3$ 的直链烷基, 其中 t 为 0 或为一个 1 至 36 的整数;或其中 R_z 为包含 6 至 20 个碳原子的烷基芳基;

R_6 为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基, 其中亚烷基是指直链和支链、饱和和不饱和、环状和非环状以及被取代的和未被取代的二价脂族基团或烷基,



其中 n 为一个在 6 至 36 范围内的整数,

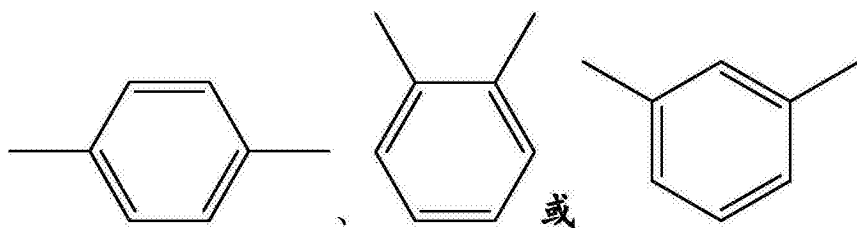




2. 权利要求 1 的组合物, 其中 R_y 为 OCH_3 、 CH_3 、 CH_2CH_3 、异丙基、叔丁基, R_6 为通式 $C_{36}H_{64+u}$ 的支链亚烷基, 其中 u 为一个在 0 至 10 范围内的整数。

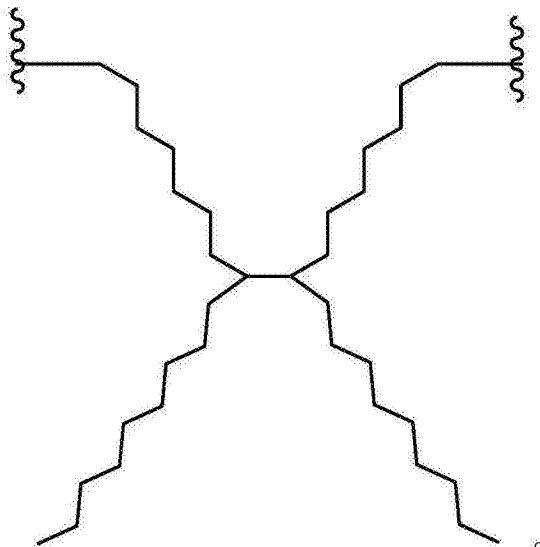
3. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物包括一种或多种由通式 II 表示的化合物, 其中 R_6 为含有 5 至 20 个碳原子的二价芳族基团。

4. 权利要求 3 的组合物, 其中所述二价芳族基团为

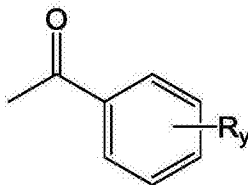


5. 权利要求 1 的组合物, 其中所述亚烷基为通式 $C_{34}H_{60+u}$ 的支链亚烷基, 其中 u 为一个在 0 至 14 范围内的整数。

6. 权利要求 5 的组合物, 其中所述亚烷基为



7. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物包括一种或多种由通式 II 表示的化合物, 其中 R_5 为

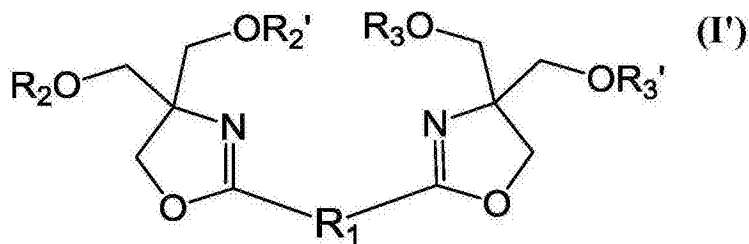


其中 R_y 为 H、OH、Cl、Br、F、I、 $\text{NH}(\text{COCH}_3)$ 、 CO_2CH_3 、 CO_2H 、含有 1 至 66 个碳的烷基, 或含有 1 至 8 个碳的烷氧基。

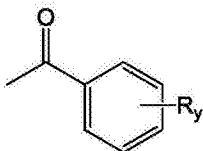
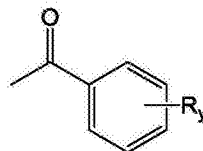
8. 权利要求 7 的组合物, 其中 R_y 为 OCH_3 、 CH_3 、 CH_2CH_3 、异丙基、叔丁基。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物还包括:

一种或多种由通式 I' 表示的化合物



其中 R_1 、 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 如下表所述进行定义:

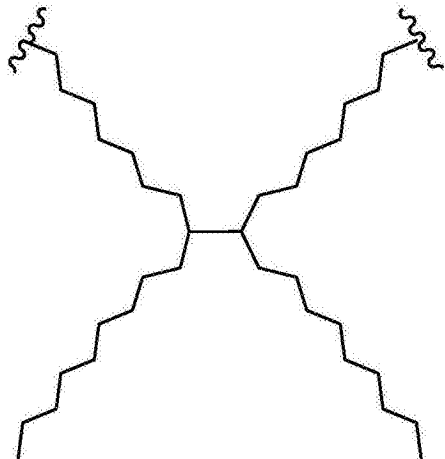
R_1	$R_2 (R_2')$	$R_3 (R_3')$
$-(CH_2)_w-$ 其中 w 为 2、4、8、10、12 或 16	H	H
$-(CH_2)_w-$ 其中 w 为 2、4、8、10、12 或 16	$-(C=O)-(CH_2)_sCH_3$ 其中 s 为 2、4、6、10、14 或一个在 30 至 50 范围内的整数	$-(C=O)-(CH_2)_sCH_3$ 其中 s 为 2、4、6、10、14 或一个在 30 至 50 范围内的整数
$-(CH_2)_w-$ 其中 w 为 2、4、8、10、12 或 16	 其中 R_y 为 H、OH、OCH₃、Cl、Br、F、I、NH(COCH₃)、CH₃、异丙基、叔丁基、CO₂CH₃、CO₂H、(CH₂)_{m'}CH₃，其中 m' 为一个在 1 至 17 范围内的整数，或 O(CH₂)_pCH₃，其中 p 为一个在 1 至 7 范围内的整数	 其中 R_y 为 H、OH、OCH₃、Cl、Br、F、I、NH(COCH₃)、CH₃、异丙基、叔丁基、CO₂CH₃、CO₂H、(CH₂)_{m'}CH₃，其中 m' 为一个在 1 至 17 范围内的整数，或 O(CH₂)_pCH₃，其中 p 为一个在 1 至 7 范围内的整数

R_1	$R_2 (R_2')$	$R_3 (R_3')$
-------	--------------	--------------

$C_{36}H_{64+u}$ 支链亚烷基, 其中 u 为一个在 0 至 10 范围内的整数, 包括结构异构体

H

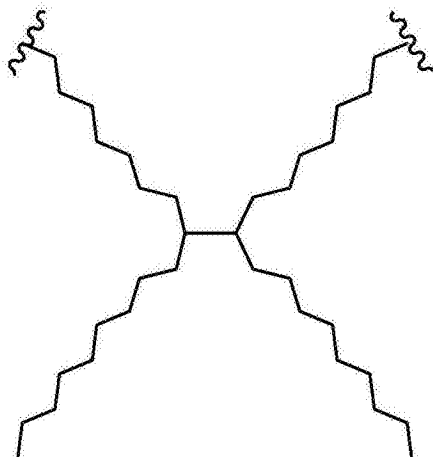
H

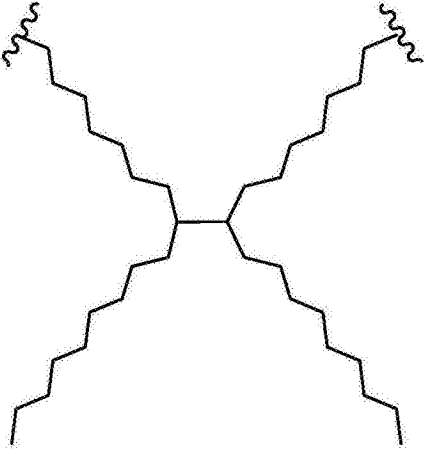
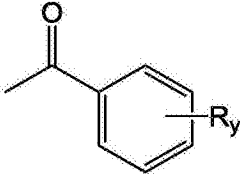
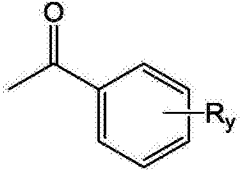


$C_{36}H_{64+u}$ 支链亚烷基, 其中 u 为一个在 0 至 10 范围内的整数, 包括结构异构体

$-(C=O)-(CH_2)_sCH_3$
其中 s 为 2、4、6、10、14 或一个在 30 至 50 范围内的整数

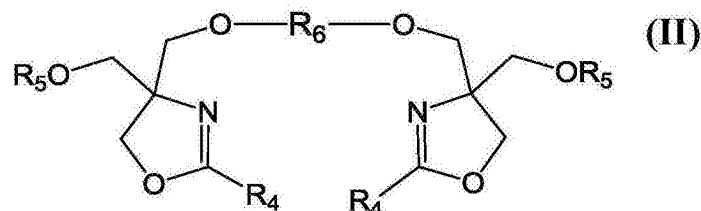
$-(C=O)-(CH_2)_sCH_3$
其中 s 为 2、4、6、10、14 或一个在 30 至 50 范围内的整数



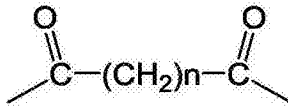
R_1	$R_2 (R_2')$	$R_3 (R_3')$
$C_{36}H_{64+u}$ 支链亚烷基, 其中 u 为一个在 0 至 10 范围内的整数, 包括结构异构体 	 其中 R_y 为 H、OH、OCH ₃ 、Cl、Br、F、I、NH(COCH ₃)、CH ₃ 、异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ 、CO ₂ H、(CH ₂) _{m'} CH ₃ , 其中 m' 为一个在 1 至 17 范围内的整数, 或 O(CH ₂) _p CH ₃ , 其中 p 为一个在 1 至 7 范围内的整数	 其中 R_y 为 H、OH、OCH ₃ 、Cl、Br、F、I、NH(COCH ₃)、CH ₃ 、异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ 、CO ₂ H、(CH ₂) _m CH ₃ , 其中 m 为一个在 1 至 17 范围内的整数, 或 O(CH ₂) _p CH ₃ , 其中 p 为一个在 1 至 7 范围内的整数

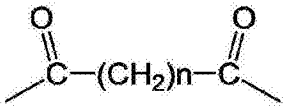
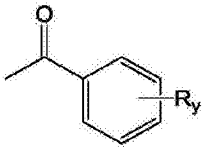
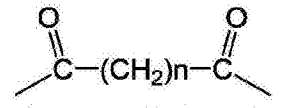
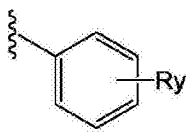
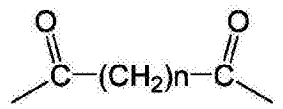
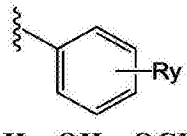
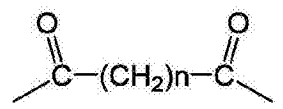
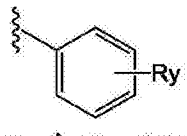
$-(CH_2)_w-$ 其中 w 为一个在 1 至 16 范围内的整数	$-(C=O)-NH(CH_2)_vCH_3$ 其中 v 为一个在 5 至 17 范围内的整数	$-(C=O)-NH(CH_2)_vCH_3$ 其中 v 为一个在 5 至 17 范围内的整数
---	--	--

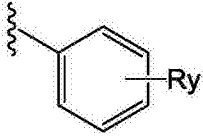
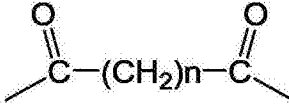
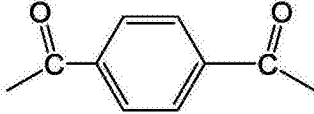
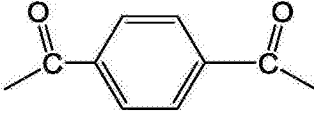
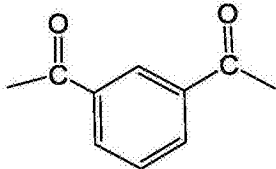
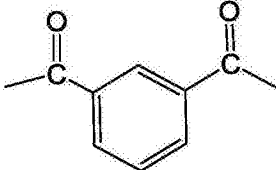
其中, 所述一种或多种由通式 II 表示的化合物

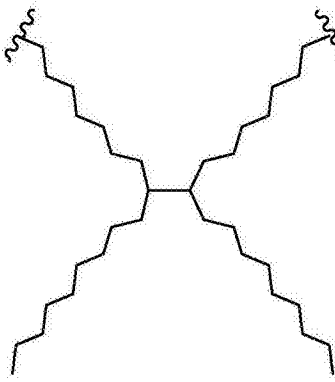
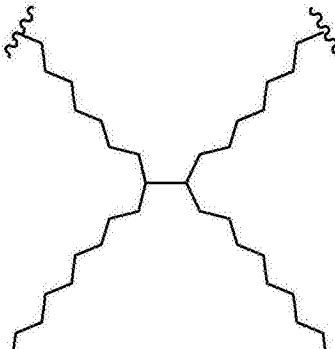


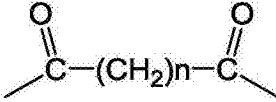
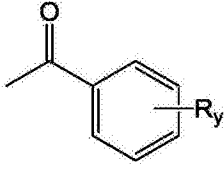
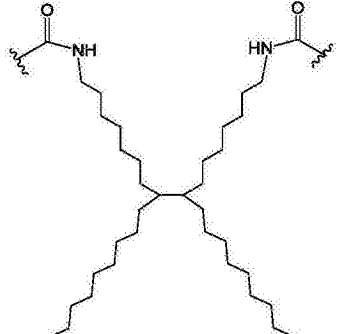
其中各 R_4 可相同或不同, 各 R_5 可相同或不同, 并且 R_4 、 R_5 和 R_6 如下表所述进行定义:

R_4	R_6	R_5
$-(CH_2)_tCH_3-$ 其中 t 为一个在 1 至 17 范围内的整数	 其中 n 为一个在 1 至 16 范围内的整数	H

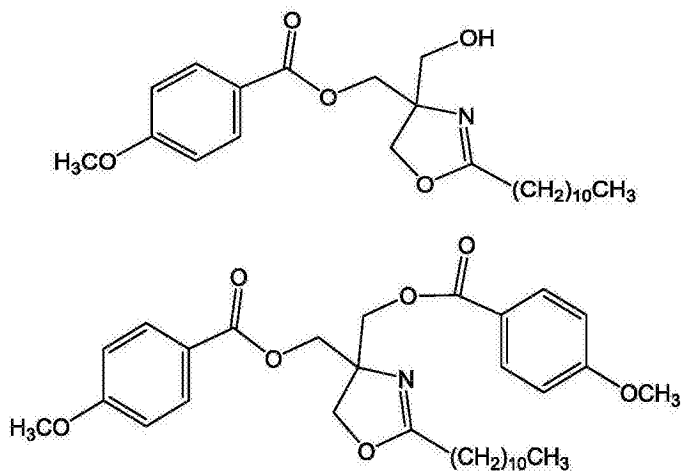
R_4	R_6	R_5
$-(CH_2)_nCH_3-$ 其中 n 为一个在 1 至 17 范围内的整数	 其中 n 为一个在 1 至 16 范围内的整数	 其中 R_y 为 H、OH、OCH ₃ 、Cl、Br、F、I、NH(COCH ₃)、CH ₃ 、异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ 、CO ₂ H、(CH ₂) _m CH ₃ ，其中 m' 为一个在 1 至 17 范围内的整数，或 O(CH ₂) _p CH ₃ ，其中 p 为一个在 1 至 7 范围内的整数
$-(CH_2)_nCH_3-$ 其中 n 为一个在 1 至 17 范围内的整数	 其中 n 为一个在 1 至 16 范围内的整数	$-(C=O)-(CH_2)_sCH_3$ 其中 s 为 2、4、6、10、14 或一个在 30 至 50 范围内的整数
 其中 R_y 为 H、OH、OCH ₃ 、Cl、Br、F、I、NH(COCH ₃)、CH ₃ 、异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ 、CO ₂ H 或 (CH ₂) ₂ CH ₃	 其中 n 为一个在 1 至 16 范围内的整数	H
 其中 R_y 为 H、OH、OCH ₃ 、Cl、Br、F、I、NH(COCH ₃)、CH ₃ 、异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ 、CO ₂ H 或 (CH ₂) ₂ CH ₃	 其中 n 为一个在 1 至 16 范围内的整数	 其中 R_y 为 H、OH、OCH ₃ 、Cl、Br、F、I、NH(COCH ₃)、CH ₃ 、异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ 、CO ₂ H 或 (CH ₂) ₂ CH ₃

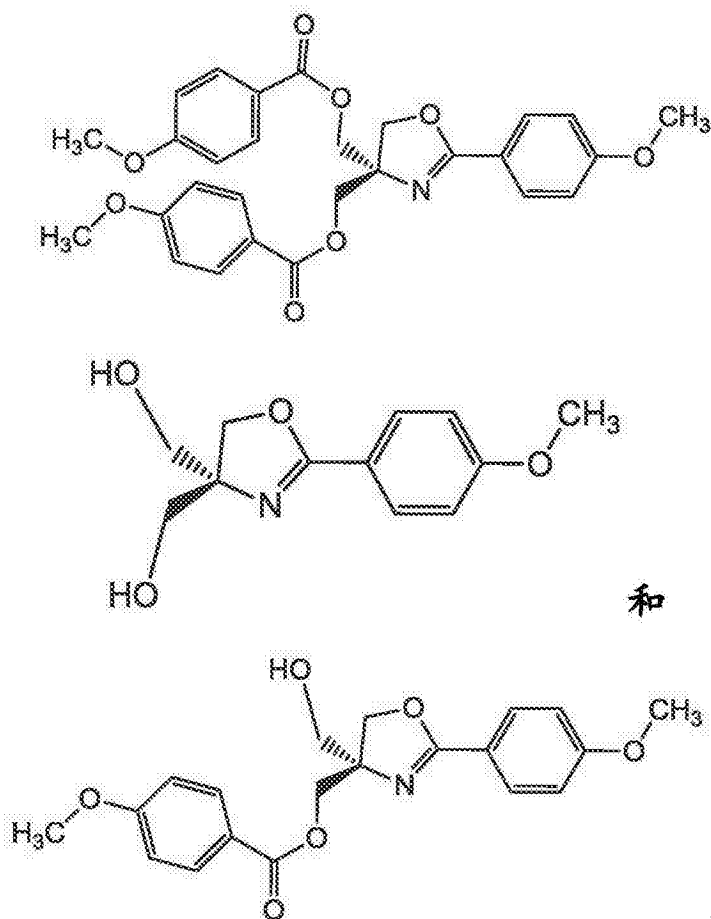
R ₄	R ₆	R ₅
 其中 R _y 为 H、OH、OCH ₃ 、Cl、Br、F、I、NH(COCH ₃)、CH ₃ 、异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ 、CO ₂ H 或 (CH ₂) ₂ CH ₃	 其中 n 为一个在 1 至 16 范围内的整数	$-(C=O)-(CH_2)_sCH_3$ 其中 s 为 2、4、6、10、14 或一个在 30 至 50 范围内的整数
$-(CH_2)_tCH_3-$ 其中 t 为一个在 1 至 17 范围内的整数		H
$-(CH_2)_tCH_3-$ 其中 t 为一个在 1 至 17 范围内的整数		$-(C=O)-(CH_2)_sCH_3$ 其中 s 为 2、4、6、10、14 或一个在 30 至 50 范围内的整数
$-(CH_2)_tCH_3-$ 其中 t 为一个在 1 至 17 范围内的整数		H
$-(CH_2)_tCH_3-$ 其中 t 为一个在 1 至 17 范围内的整数		$-(C=O)-(CH_2)_sCH_3$ 其中 s 为 2、4、6、10、14 或一个在 30 至 50 范围内的整数

R_4	R_6	R_5
$-(CH_2)_tCH_3-$ 其中 t 为一个在 1 至 17 范围内的整数	$C_{36}H_{64+u}$ 支链亚烷基, 其中 u 为一个在 0 至 10 范围内的整数, 包括结构异构体	H
		
$-(CH_2)_tCH_3-$ 其中 t 为一个在 1 至 17 范围内的整数	$C_{36}H_{64+u}$ 支链亚烷基, 其中 u 为一个在 0 至 10 范围内的整数, 包括结构异构体	$-(C=O)-(CH_2)_sCH_3$ 其中 s 为 2、4、6、10、14 或一个在 30 至 50 范围内的整数
		

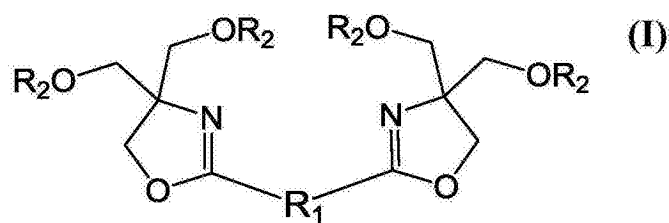
R ₄	R ₆	R ₅
$-(\text{CH}_2)_t\text{CH}_3-$ 其中 t 为一个在 1 至 17 范围内的整数	 其中 n 为一个在 1 至 16 范围内的整数	 其中 R _y 为 H、OH、OCH ₃ 、Cl、Br、F、I、NH(COCH ₃)、CH ₃ 、异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ 、CO ₂ H、(CH ₂) _{m'} CH ₃ ，其中 m' 为一个在 1 至 17 范围内的整数，或 O(CH ₂) _p CH ₃ ，其中 p 为一个在 1 至 7 范围内的整数
$-(\text{CH}_2)_t\text{CH}_3-$ 其中 t 为一个在 1 至 17 范围内的整数		H

10. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物还包括选自以下的一种或多种化合物:





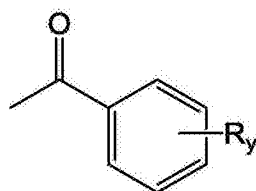
11. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物还包含:
一种或多种由通式 I 表示的化合物



其中

R_1 为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基; 且

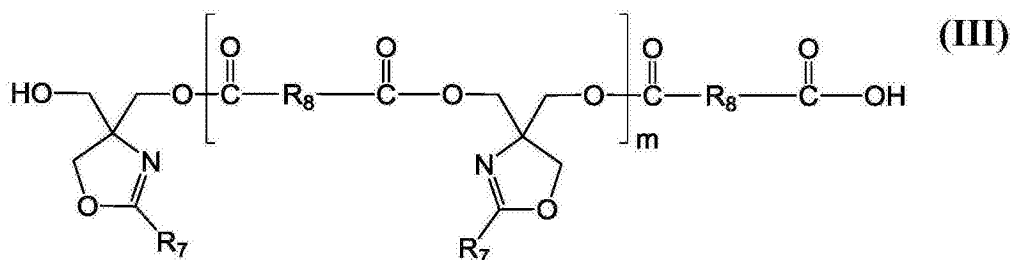
R_2 为烷基、烷基芳基、芳族基团、氢、 $-(C=O)-(CH_2)_sCH_3$, 其中 s 为 0 或为一个在 1 至 50 范围内的整数, 或



其中 R_y 为 H、OH、Cl、Br、F、I、 $NH(COCH_3)$ 、 CO_2CH_3 、 CO_2H 、含有 1 至 66 个碳的烷基, 或含有 1 至 8 个碳的烷氧基, 或

$-(C=O)-NH-R_t$, 其中 R_t 为式 $-(CH_2)_tCH_3$ 的直链烷基, 其中 t 为 0 或为一个 1 至 36 的整数; 或其中 R_t 为包含 6 至 20 个碳原子的烷基芳基;

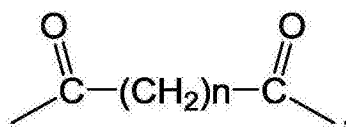
一种或多种由通式 III 表示的化合物



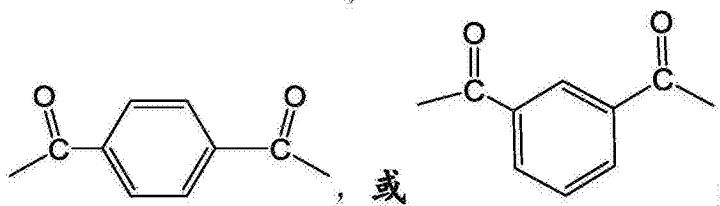
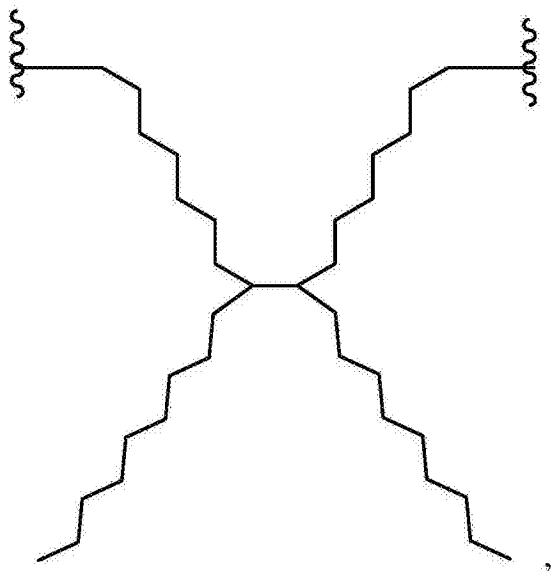
其中 m 为一个 1 至 100 的整数, 其中

R_7 为烷基、烷基芳基或芳族基团 ; 且

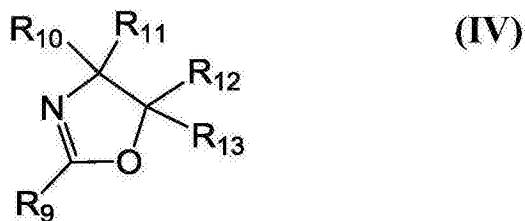
R_8 为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基、



其中 n 为一个 6 至 36 范围内的整数,



一种或多种由通式 IV 表示的化合物



其中

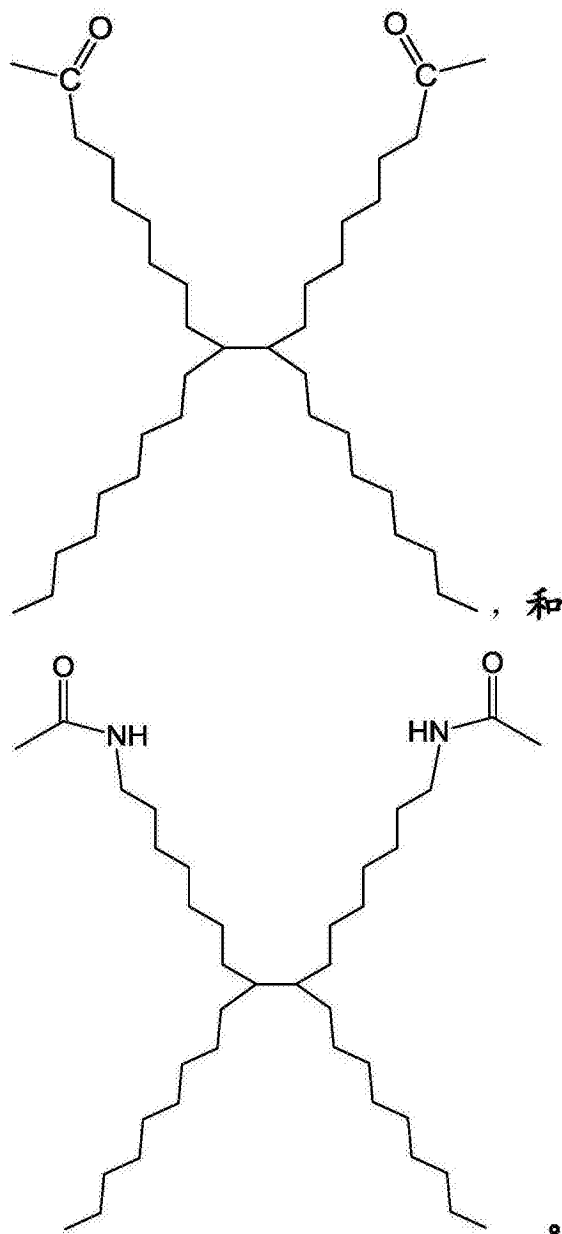
R_9 为烷基、烷基芳基或芳族基团 ;

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 相同或不同,为烷基、烷基芳基、烷氧基或芳族基团、含有 1 至 60 个碳的羟基烷基、含有 1 至 60 个碳的烷基酯,或芳基酯,其中 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 中的至少一个为芳族基团。

12. 权利要求 11 的组合物,其中 R_y 为 OCH_3 、 CH_3 、 CH_2CH_3 、异丙基、叔丁基, R_8 为通式 $C_{34}H_{60+u}$ 的支链亚烷基,其中 u 为一个在 0 至 14 范围内的整数。

13. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物包含一种或多种由通式 II 表示的化合物,其中 R_6 选自

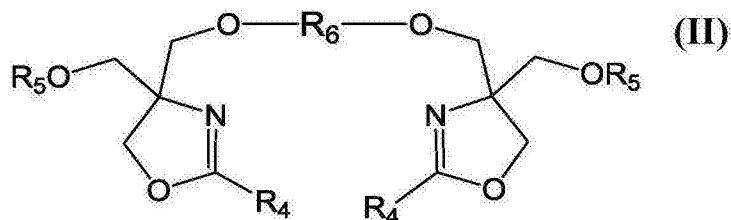
通式 $C_{36}H_{64+u}$ 的支链亚烷基,其中 u 为一个在 0 至 10 范围内的整数,



14. 权利要求 1 的组合物,其中权利要求 1 的组合物构成油墨组合物的一种或多种组分的全部或一部分,其中所述一种或多种组分选自晶态相变剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂、增稠剂和增塑剂。

15. 权利要求 1 的组合物,其中所述组合物的熔点为 60°C 至 130°C ,或结晶温度为 50°C 至 120°C 。

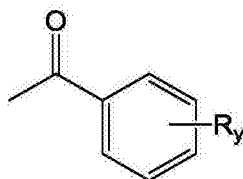
16. 一种制备通式 II 化合物的方法



其中

R_4 为烷基、烷基芳基或芳族基团；

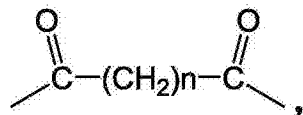
R_5 为烷基、烷基芳基、芳族基团、氢、 $-(C=O)-(CH_2)_sCH_3$ ，其中 s 为 0 或为一个在 1 至 50 范围内的整数，



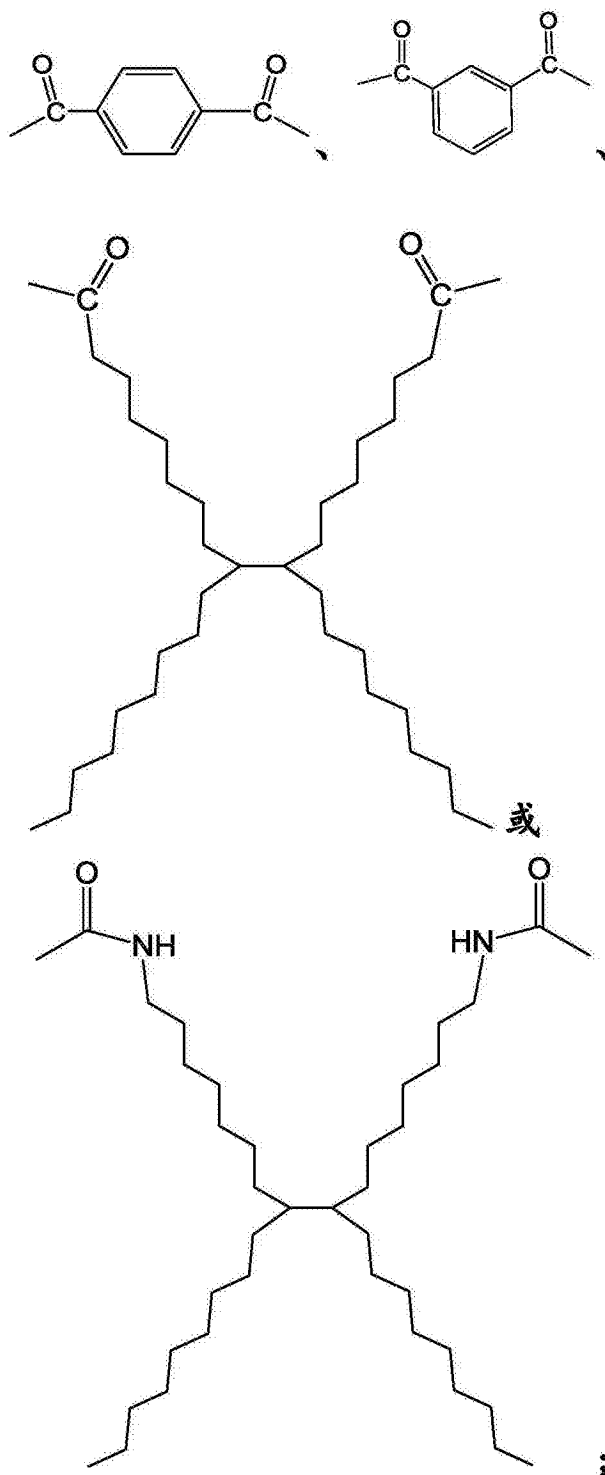
其中 R_y 为 H、OH、Cl、Br、F、I、 $NH(COCH_3)$ 、 CO_2CH_3 、 CO_2H 、含有 1 至 66 个碳的烷基，或含有 1 至 8 个碳的烷氧基，或

$-(C=O)-NH-R_z$ ，其中 R_z 为式 $-(CH_2)_tCH_3$ 的直链烷基，其中 t 为 0 或为一个 1 至 36 的整数；或其中 R_z 为包含 6 至 20 个碳原子的烷基芳基；

R_6 为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基，其中亚烷基是指直链和支链、饱和和不饱和、环状和非环状以及被取代的和未被取代的二价脂族基团或烷基，



其中 n 为一个在 6 至 36 范围内的整数，



所述方法包括：

在有机羧酸——其任选地为多官能的——和氨基醇——其任选地为多官能的——之间进行缩合反应，其中该缩合反应在 150℃ 至 220℃ 的温度范围内以及任选地在小于 100mmHg 的减压下进行，以制备一种或多种通式 II 化合物。

17. 权利要求 16 的方法，其中 R_y 为 OCH_3 、 CH_3 、 CH_2CH_3 、异丙基、叔丁基， R_6 为通式 $C_{36}H_{64+u}$ 的支链亚烷基，其中 u 为一个在 0 至 10 范围内的整数。

18. 权利要求 16 的方法，其中所述减压为小于 100mmHg，且所述缩合反应在小于 15 小时内完成。

19. 权利要求 16 的方法, 其中所述有机羧酸与所述氨基醇的化学计量比分别在 5.0:1.0 至 1.0:1.0 范围内。

20. 权利要求 16 的方法, 其中所制备的通式 II 化合物为二聚噁唑啉化合物, 其中 R_5 为氢。

21. 权利要求 20 的方法, 其还包括:

通过与有机异氰酸酯反应物或有机羧酸反应物的反应来制备二聚噁唑啉化合物的衍生物。

22. 权利要求 21 的方法, 其中所述二聚噁唑啉化合物的衍生物的制备为二聚噁唑啉化合物与有机羧酸的酯化, 其中所述有机羧酸反应物含有一个或多个羧酸基团。

23. 权利要求 21 的方法, 其中二聚噁唑啉化合物的衍生物的制备为与有机异氰酸酯反应物的缩合反应, 其中所述有机异氰酸酯反应物含有一个或多个异氰酸酯基团, 且反应温度在 0℃ 至 100℃ 的范围内。

24. 权利要求 23 的方法, 其中所述羧酸或有机异氰酸酯反应物与二聚噁唑啉化合物的化学计量比在 0.5:1 至 5:1 范围内。

被取代的噁唑啉化合物或被取代的噁唑啉衍生物

[0001] 相关申请的互相参引

[0002] 共同转让的 Rina Carlini 等人的第 13/095174 号美国专利申请（代理人案号 144875，题目为“*Ink Compositions Incorporating Substituted Oxazoline Compounds or Substituted Oxazoline Derivatives*”）；共同转让的 Kentaro Morimitsu 等人的第 13/095784 号美国专利申请（代理人案号 20101140-390605，题目为“*Solid Ink Compositions Comprising Amorphous Esters of Tartaric Acid*”）；共同转让的 Kentaro Morimitsu 等人的第 13/095715 号美国专利申请（代理人案号 20101141-390607，题目为“*Solid Ink Compositions Comprising Crystalline Esters of Tartaric Acid*”）；共同转让的 Kentaro Morimitsu 等人的第 13/095770 号美国专利申请（代理人案号 20101142-390608，题目为“*Phase Change Inks and Methods of Making the Same*”）；共同转让的 Jennifer Belelie 等人的第 13/095591 号美国专利申请（代理人案号 20101139-390680，题目为“*Phase Change Ink Components and Methods of Making the Same*”）；共同转让的 Naveen Chopra 等人的第 13/095555 号美国专利申请（代理人案号 20101094-390676，题目为“*Phase Change Inks and Methods of Making the Same*”）；共同转让的 Jennifer Belelie 等人的第 13/095681 号美国专利申请（代理人案号 20101266-390912，题目为“*Solid Ink Compositions Comprising Crystalline-Amorphous Mixtures*”）；共同转让的 Kentaro Morimitsu 等人的第 13/095795 号美国专利申请（代理人案号 20100868-388982，题目为“*Solid Ink Compositions Comprising Amorphous Esters of Citric Acid*”）；共同转让的 Jennifer Belelie 等人的第 13/095636 号美国专利申请（代理人案号 20101286-390681，题目为“*Solid Ink Compositions Comprising Crystalline-Amorphous Mixtures*”）；共同转让的 Paul McConville 等人的第 13/095038 号美国专利申请（代理人案号 20101076-US-NP，题目为“*Print Process For Phase Separation Ink*”）；共同转让的 ThomasEdward Enright 等人的第 13/095015 号美国专利申请（代理人案号 20101358-US-NP，题目为“*Solventless Reaction Process*”）；共同转让的 Kentaro Morimitsu 等人的第 13/095028 号美国专利申请（代理人案号 20101591-US-NP，题目为“*Phase Change Ink*”）；和共同转让的 Peter G. Odell 等人的第 13/095043 号美国专利申请（代理人案号 20100980-US-NP，题目为“*Phase Separation Ink*”），这些专利申请与本申请同时提交，其全部内容通过引证的方式纳入本说明书。

技术领域

[0003] 本公开内容总体涉及包含被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物的组合物。这类组合物可被加入多种其他物质中，例如油墨组合物。例如，所述被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物可用作相变油墨组合物的相变试剂、粘结剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂。

背景技术

[0004] 相变油墨（有时称为“固体油墨”和“热熔性油墨”）已用于多种液体沉积技术中。相变油墨通常包含一种“相变试剂”，其使得油墨在室温下以固相存在，以及在喷墨印刷设备的高操作温度下以液相存在。在打印头操作温度下，液体油墨的液滴从印刷设备中喷出，随着油墨直接地或通过中间加热转印带或鼓喷向或接触记录底材的表面，油墨在所述底材上固化形成具有预定图案的固化油墨印记。相变油墨还用于其他印刷技术中，例如凹版印刷法，例如第 5,496,879 号美国专利所公开，其全部公开内容通过引证的方式纳入本说明书。相变油墨还用于诸如邮政标记、工业标记、标贴的应用中，以及用于物体的快速三维原型建造。

[0005] 相变油墨对于喷墨打印机是理想的，因为它们在室温下保持固相，这一点在运输和油墨处理过程中较方便，使得可长期存储并且易于使用。此外，极大地减少了其他水性或基于溶剂的液体喷墨油墨中出现的由油墨蒸发导致的喷嘴堵塞问题，从而极大地改进了喷墨印刷的可靠性。此外，在油墨液滴直接施用于最终记录底材（例如纸、透明材料等）的相变喷墨打印机中，所述液滴一旦与底材接触就立刻固化，所以可防止油墨沿印刷介质的转移并改进图像质量。

[0006] 喷墨印刷系统总体分为两类：连续流和按需喷墨（drop-on-demand），如第 6,547,380 号美国专利所述。第 5,195,430 和 6,547,380 号美国专利的全部公开内容通过引证的方式纳入本说明书。

[0007] 存在至少三类按需喷墨的喷墨系统。一类按需喷墨系统是压电设备，其具有油墨填充的沟槽或通道作为其主要部件，所述沟槽或通道在一端具有喷嘴并且在另一端附近具有压电换能器以产生压力脉冲。另一类按需喷墨系统已知为声学油墨印刷。再一类按需喷墨系统已知为热喷墨或气泡喷墨，产生高速液滴。

[0008] 一般而言，相变油墨在例如环境温度或室温（例如约 20℃ 至约 25℃）下为固相，但在喷墨打印设备的高操作温度下以液相存在。在喷墨操作温度下，油墨熔化，液体油墨的液滴从印刷设备中喷出。

[0009] 在常规设计的使用相变油墨的压电喷墨设备中，不论所述油墨直接印刷于底材上还是印刷于中间转印部件上（例如第 5,372,852、7,063,410 和 7,448,719 号美国专利所述的那些，其全部公开内容通过引证的方式纳入本说明书），液体油墨的液滴在打印头操作温度下从印刷设备中喷出。当油墨液滴直接地或通过中间加热转印带或鼓接触记录底材的表面时，其迅速固化形成具有预定图案的固化油墨滴。

[0010] 许多通常在喷墨打印机中所使用的相变油墨含有（半）结晶蜡和聚合物蜡（其为油墨载体（或油墨原料）的一部分）。结晶蜡和其他功能蜡组分使得油墨迅速熔化并使由熔融液态至固态的相变转化变窄。所述蜡组分还降低印刷图像的摩擦系数，这有助于印刷文件穿过玻璃压板和打印机的其他分系统的自动传输。这类基于蜡的相变喷墨油墨可提供鲜艳的彩色图像。

[0011] 在常规系统中，这些结晶蜡油墨部分地在中间转印部件上冷却，随后压印至图像接收介质（例如纸）。转印作用使图像液滴展开，提供更丰富的色彩和更低的堆积高度（pile height）。固体油墨的低流动性还防止纸上的透印（show through）。

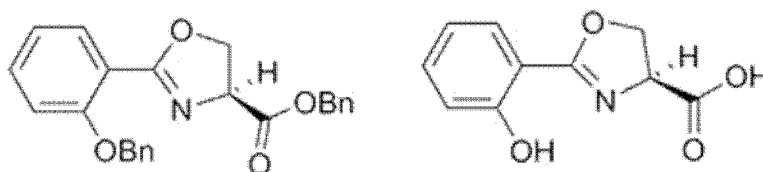
[0012] 然而，结晶蜡的使用可对印刷的图像造成某些限制。常规的结晶蜡是非极性烃类聚合物和脂族分子，其通过弱的、非共价的范德华力连接在一起。这类蜡通常对纸底材具

有差的粘合性,因为其具有与更高极性的纸具有较低的亲合性。油墨和底材之间的分子间力和极性的不匹配可使得基于蜡的相变印刷品易于受到机械损坏,例如磨耗和褶皱。因此需要具有比基于蜡的油墨更高的极性,并对多种纸底材具有良好的亲合性的新的相变油墨组合物。还需要具有更高极性并与市售着色剂及油墨添加剂具有良好相容性的新相变油墨组合物。此外还需要这类新的油墨组合物与基于蜡的相变油墨相比,具有改进的纸底材上的持久性。

[0013] 噁唑啉是一类有前景的杂环化合物,其之前被报道用于医学、药理学和兽医学应用中,还作为添加剂用在个人护理和消费品制剂(例如洗发露、洗涤剂)中以及含油组合物(例如机械润滑油)中,并作为油和污泥分散剂。噁唑啉可有效地在一步或更多步反应步骤中由简单的原料制备,所述原料通常为有机羧酸和伯氨基醇。噁唑啉和噁唑啉化合物的化学性质的详细综述是已知的,如由 R. H. Wiley 和 L. L. Bennett 在 *Chemical Reviews*, 第 44 卷,第 447 至 476 页 (1949) 中所说明,以及由 J. W. Cornforth 在 *Heterocyclic Compound*, 1957, 第 5 章,第 300-417 页中广泛所述,所述文献的全部公开内容通过引证的方式纳入本说明书。此外,还已知噁唑啉衍生物是有机酸和氨基醇反应的主要产物,例如由 A. I. Meyers 和 D. L. Temple 在 *Journal of the Chemical Society*, 第 92 卷,第 6644 页 (1970) 所公开,其全部公开内容通过引证的方式纳入本说明书。

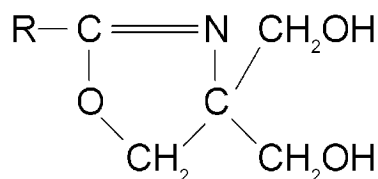
[0014] 在 *European Journal of Medicinal Chemistry* 45, (2010), 1703-1716 中, Garrett C. Moraski 等人描述了由邻羟基苯基噁唑啉和邻羟基苯基噁唑啉基酯得到的低毒性抗结核药剂(示于以下)。

[0015]



[0016] 在第 3, 235, 557 和 3, 308, 024 号美国专利中, L. S. Wiggins 及其同事(转让给 Aspro-Nicholas Ltd.) 描述了 5,5-双(羟甲基)取代的卤素-、三氟甲基-或邻羟基-苯基噁唑啉化合物及其盐,其可提供用于动物的镇静和抗惊厥药剂(示于以下)。

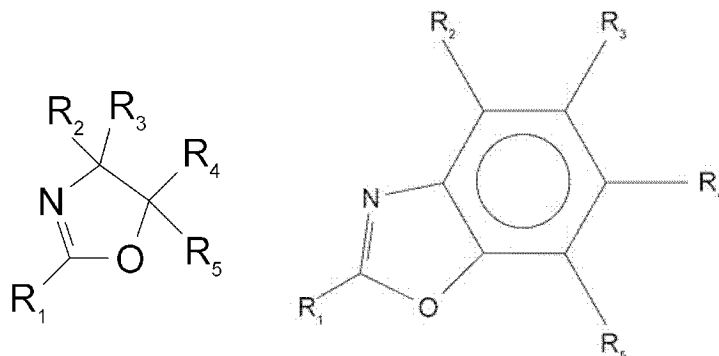
[0017]



[0018] 在第 4, 169, 836 号美国专利中, J. Ryer 等人 (Exxon Research and Engineering Co.) 公开了由在烯基中含有至少 8 个碳的烯基琥珀酸酐制备的式 (A) 的单噁唑啉和二噁唑啉化合物,所述烯基琥珀酸酐与 1 至最多 2 摩尔当量的 2,2-二取代-2-氨基-1-链烷醇反应,其中后者含有 2 至 3 个羟基并包含 4 至 8 个碳,由式 (B) 表示,其中 X 为羟基烷基,例如 n 为 1 至 3 的 $-(CH_2)_nOH$ 。据公开,噁唑啉化合物已用作含油组合物的添加剂(例如油污泥和润滑油剂的分散剂),以及汽油中的防腐剂。在一个相关的公开中, J. Ryer 等人 (Exxon Research and Engineering Co.) 的第 4, 153, 566 号美国专利描述了包含由 C4-C10 单不饱和和二羧酸衍生物得到的噁唑啉反应产物的润滑油组合物。

[0019] 单体噁唑啉已被开发作为 20 世纪 90 年代的声学油墨印刷 (AIP) 技术的相变油墨组分, 如第 5,817,169 和 5,698,017 号美国专利所述。第 5,817,169 和 5,698,017 号美国专利的全部公开内容通过引证的方式纳入本说明书。例如, Sacripante 等人的第 5,698,017 号美国专利公开了一种油墨组合物, 其由着色剂、载体组分和任选地酰胺或氨基酯组成, 所述载体基本上由有机酸和氨基醇的缩合产物组成, 所述产物基本上由噁唑啉或苯并噁唑啉组成, 其中所述噁唑啉或苯并噁唑啉由以下通式表示:

[0020]



[0021] 其中 R_1 为含有约 1 至约 55 个碳原子的烷基, R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 为烷基、烷基醇或烷基酯, 各烷基包含约 1 至约 55 个碳原子; Sacripante 等人的第 5,817,169 号美国专利公开了一种油墨组合物, 其包含着色剂和载体组分, 所述载体组分包含有机酸和氨基醇的缩合产物以及酰胺和氨基酯的混合物, 其中所述混合物包含约 1 至约 99 份的所述酰胺和约 99 至约 1 份的所述酯。

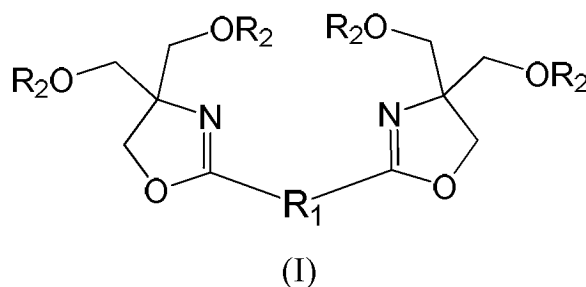
[0022] 虽然已知的组合物和方法可能适于其所需的目的, 但仍需要适于在多种条件 (例如直接喷至纸 (DTP) 上的印刷条件) 下喷墨印刷的相变油墨组合物。此外, 需要可与多种纸相容并以低成本在多种纸上生成高质量图像的相变油墨组合物。这些和其他的需求和优点可通过包含本公开内容的被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物的组合物而实现。

发明内容

[0023] 本公开内容提供了一种包含被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物的组合物, 所述组合物包含:

[0024] 一种或多种由通式 I 表示的化合物

[0025]



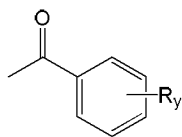
[0026] 其中

[0027] R_1 为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基; 且

[0028] R_2 为烷基、芳基、烷基芳基、芳族基团 (各自可被取代或未取代)、氢、 $-(C=$

O)-(CH₂)_nCH₃, 其中 n 为 0 或为一个 1 至约 50 范围内的整数, 或

[0029]

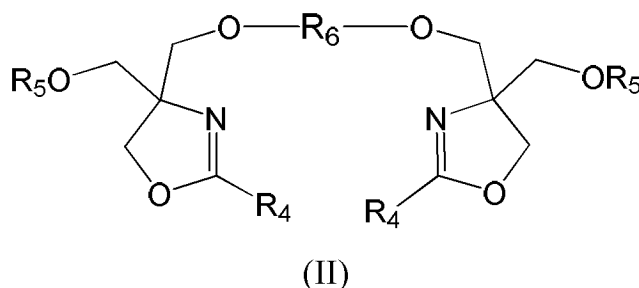


[0030] 其中 R_y 为 H、OH、OCH₃、Cl、Br、F、I、NH(COCH₃)、CH₃、CH₂CH₃、异丙基、叔丁基、CO₂CH₃、CO₂H、含有 1 至约 66 个碳或约 2 至约 18 个碳的烷基, 或含有 1 至约 8 个碳或约 2 至约 6 个碳的烷氧基, 或

[0031] -(C=O)-NH-R_z, 其中 R_z 为式 -(CH₂)_nCH₃ 的直链烷基, 其中 n 为 0 或为一个 1 至约 36 的整数, 例如一个 2 至约 24 的整数、或一个约 5 至约 20 的整数; 或其中 R_z 为烷基芳基, 其包含约 6 至约 20 个碳原子, 例如约 7 至约 18 个碳原子、或约 7 至约 14 个碳原子 (其中各 R_z 基团可相同或不同, 以得到对称或不对称的结构);

[0032] 一种或多种由通式 II 表示的化合物

[0033]

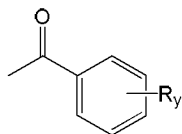


[0034] 其中

[0035] R₄ 为烷基、芳基、烷基芳基或芳族基团, 其各自可被取代或未取代 (其中各 R₄ 基团可相同或不同, 以基于各 R₅ 基团的一致性 (即, 各 R₅ 基团是相同还是不同) 而得到对称或不对称的结构);

[0036] R₅ 为烷基、芳基、烷基芳基、芳族基团 (各自可被取代或未取代)、氢、-(C=O)-(CH₂)_nCH₃, 其中 n 为 0 或为一个 1 至约 50 范围内的整数, 或

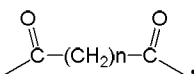
[0037]

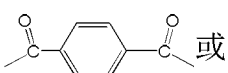


[0038] 其中 R_y 为 H、OH、OCH₃、Cl、Br、F、I、NH(COCH₃)、CH₃、CH₂CH₃、异丙基、叔丁基、CO₂CH₃、CO₂H、含有 1 至约 66 个碳或约 2 至约 18 个碳的烷基, 或含有 1 至约 8 个碳或约 2 至约 6 个碳的烷氧基, 芳基或烷基芳基, 或

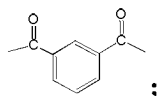
[0039] -(C=O)-NH-R_z, 其中 R_z 为式 -(CH₂)_nCH₃ 的直链烷基, 其中 n 为 0 或为一个 1 至约 36 的整数, 例如一个 2 至约 24 的整数、或一个约 5 至约 20 的整数; 或其中 R_z 为烷基芳基, 其包含约 6 至约 20 个碳原子, 例如约 7 至约 18 个碳原子、或约 7 至约 14 个碳原子 (其中各 R₅ 基团可相同或不同, 以基于各 R₄ 基团的一致性 (即, 各 R₄ 基团是相同还是不同) 而得到对称或不对称的结构);

[0040] R₆ 为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基、

[0041]  其中 n 为一个约 6 至约 36 范围内的整数,

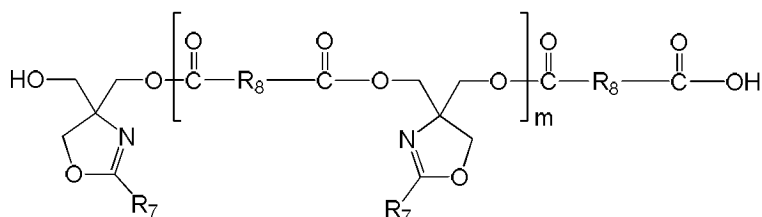
[0042]  或

[0043]



[0044] 一种或多种由通式 III 表示的化合物

[0045]

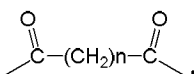


(III)

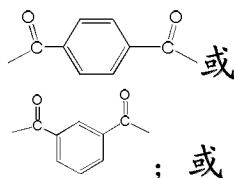
[0046] 其中 m 为一个 1 至约 100 的整数, 其中

[0047] R₇ 为烷基、芳基、烷基芳基、芳族基团 (各自可被取代或未取代) 或氢 ; 且

[0048] R₈ 为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基、

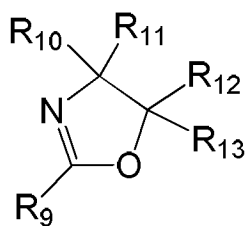
[0049]  其中 n 为一个约 6 至约 36 范围内的整数,

[0050]



[0051] 一种或多种由通式 IV 表示的化合物

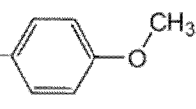
[0052]



(IV)

[0053] 其中

[0054] R₉ 为烷基、芳基、烷基芳基或芳族基团 (各自可被取代或未取代), 例如烷基、芳基、烷基芳基或芳族基团、直链、环状或支链饱和烷基、或这样的芳族基团,

[0055] 例如  ;

[0056] R₁₀、R₁₁、R₁₂ 和 R₁₃ 相同或不同, 为烷基、芳基、烷基芳基、烷氧基、羟基烷基或芳族基团 (各自可被取代或未取代), 例如直链、环状或支链烷基, 直链、环状或支链烷基醇, 直链、

环状或支链烷基酯,或芳基酯,其中至少 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 之一为芳族基团,其可为被取代的或未取代的芳族基团。

[0057] 本文公开内容还提供了一种用于制备由以上通式表示的被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物的方法。

附图说明

[0058] 图 1 为晶态单噁唑啉 (实施例 3) 的流变曲线示例说明。

[0059] 图 2 为无定形噁唑啉树脂 (实施例 2) 的流变曲线示例说明。

[0060] 图 3 为包含一种或多种噁唑啉化合物或衍生物的固体相变油墨组合物的流变曲线比较的示例说明。

具体实施方式

[0061] 本文描述了包含被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物的组合物。在一些实施方案中,这类组合物可例如作为油墨组合物或涂料的组分 (例如相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂) 而引入。噁唑啉化合物或衍生物还用于医学、药学和兽医学应用中,作为添加剂用在个人护理和消费品制剂中,以及用在含油组合物 (例如润滑油) 中,和作为油分散剂。在一些实施方案中,所述组合物可由一种或多种被取代的噁唑啉化合物或被取代的噁唑啉衍生物组成。

[0062] 本公开内容的被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物包括多种单噁唑啉、二聚噁唑啉 (或二噁唑啉) 和多噁唑啉,其与间隔基以以下两种方式之一连接 :a) 在噁唑啉环的 C2 处连接,或 b) 通过噁唑啉环 C5 处的官能团取代基 (例如酯、氨基甲酸酯、酰胺等) 连接 ;和聚噁唑啉。根据被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物的取代基团的个性,本公开内容的化合物能够呈现多种物理特性,例如晶态、半晶态或无定形特性。例如,某些噁唑啉化合物的结晶开始温度 (和熔化开始温度) 可通过改变噁唑啉环上的取代基团类型 (例如烷基链长) 而调整。被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物的流变特性也可相应地调整,例如通过将它们转化成酯。这种通过合适地选择噁唑啉环上的官能团 (例如酯基) 来调节某些本文公开的被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物的流变特征的能力,使得可设计出基于噁唑啉的具有晶态、无定形或甚至半晶态特性的材料,其对某些应用是有利的,例如对于相变油墨组合物的喷墨印刷。

[0063] 在本说明书和之后的权利要求书中,除非另有明确说明外,单数形式如“一个”、“一种”和“该”包括复数形式。此外,可提及多个定义如下的术语 :

[0064] 术语“主要组分”指的是例如一种包括多种成分或组分的混合物或组合物,并指出占该混合物或组合物的最大比例的具体成分或组分。

[0065] 术语“一种或多种”和“至少一种”指的是例如随后描述的情况之一发生的情形和随后描述的情况中的多于一种发生的情形。

[0066] 术语“饱和的”指的是例如只含有单键的化合物,在本说明书中还包括环状结构。术语“不饱和的”指的是例如包含一个或多个双键和 / 或一个或多个三键的化合物,其可包含碳原子和 / 或杂原子 (例如 O、N、S 和 P)。

[0067] 术语“烃”和“烷烃”指的是例如具有通式 C_nH_{2n+2} 的支链和非支链分子,其中 n 为

数值为 1 或更大的整数例如 1 至约 60。示例性的烷烃包括甲烷、乙烷、正丙烷、异丙烷、正丁烷、异丁烷、叔丁烷、辛烷、癸烷、十四烷、十六烷、二十烷、二十四烷、其异构形式等。烷烃可通过用一个或多个官能团替代氢原子而被取代。术语“脂族”指的是例如非环状直链或支链烷烃的烃分子。术语“长链”指的是例如直链烃链，其中 n 为一个约 8 至约 60 的数，例如约 18 至约 45 或约 24 至约 40。术语“短链”指的是例如直链烃链，其中 n 为一个 1 至约 7 的数，例如约 2 至约 5 或约 3 至约 4。术语“环状”或“环脂族”指的是例如包含一个或多个环的环状烃分子，其中所述环可为稠合的、支链的或多环的（例如二环）。

[0068] 术语“烷基”指的是例如饱和烃基，其为非环状或环状的、支链或直链的，由烷烃得到并具有通式 C_nH_{2n+1} 或 C_nH_{2n-1} ，其中 n 为数值为 1 或更大的整数。例如， n 可在 1 至约 60 的范围内。示例性的烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、环戊基、正己基、环己基、正辛基、异辛基、环辛基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基、其异构形式等。术语“低级烷基”指的是例如含有 1 至约 12 个碳原子的烷基。

[0069] 术语“烯烃”指的是例如支链和非支链不饱和分子，其由烷烃得到并包含一个或更多个碳原子间的双键。示例性的烯烃包括乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、辛烯、癸烯、十四烯、十六烯、二十烯、二十四烯等。烯烃可通过用一个或多个官能团替代氢原子而被取代。

[0070] 术语“烯基”指的是例如支链或非支链不饱和烃基，其包含一个或多个双键并由烯烃得到。示例性的烯基包括乙烯基、丙烯基、丁烯基、辛烯基、癸烯基、十四烯基、十六烯基、二十烯基、二十四烯基等。术语“低级烯基”指的是例如含有 1 至约 12 个碳原子的烯基。

[0071] 术语“炔烃”指的是例如支链和非支链不饱和分子，其由烷烃得到并包含一个或多个碳原子间的三键。示例性的炔烃包括乙炔、丙炔、丁炔、辛炔、癸炔、十四炔、十六炔、二十炔、二十四炔等。炔烃可通过用一个或多个官能团替代氢原子而被取代。

[0072] 术语“炔基”指的是例如支链或非支链不饱和烃基，其包含一个或多个三键并由炔烃得到。示例性的炔基包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、辛炔基、癸炔基、十四炔基、十六炔基、二十炔基、二十四炔基等。

[0073] 术语“芳族”指的是芳族化合物，其具有总共包含 $(4n+2)$ 个 π 电子（其中整数 n 为 1 至 6）的官能团，所述 π 电子在官能团内以共轭和连续离域的方式排布，并可包含诸如 O、N、S、B、Se 或 Fe 的杂原子，还可包含一个或多个环状体系或环体系，所述环状体系或环体系可包含一个或多个稠合芳族环或环脂族环。芳族化合物的实例包括例如苯 (C_6H_6)、萘 ($C_{10}H_8$)、蒽 ($C_{14}H_{10}$)、菲 ($C_{14}H_{10}$)、吡啶 (C_5H_5N)、吡咯 (C_4H_5N)、呋喃 (C_4H_4O)、噻吩 (C_4H_4S) 等。任选地，这些芳族化合物可被一个或多个独立选择的取代基取代，所述取代基包括烷基和环烷基、烯基、烷氧基、芳基、羟基、巯基、卤素（例如 F、Cl、Br、I）、（硫）酯、羧酸、酰基、（烷基）氨基、（芳基）氨基和硝基。

[0074] 术语“芳基”指的是例如一种有机基团，其由芳族化合物得到并与该芳族化合物具有相同的总体结构。芳族化合物的实例包括例如苯基 (C_6H_5)、苄基 (C_7H_7)、萘基 ($C_{10}H_7$)、蒽基 ($C_{14}H_9$)、呋喃基 (C_4H_3O)、吡啶基 (C_5H_4N)、噻吩基 (C_4H_3S) 等。任选地，这些芳族基团可被一个或多个独立选择的取代基取代，所述取代基包括烷基和环烷基、烯基、烷氧基、芳基、羟基、巯基、卤素（例如 F、Cl、Br、I）、（硫）酯、羧酸、酰基、（烷基）氨基、（芳基）氨基和硝基。

[0075] 术语“芳基胺”指的是例如包含芳基和胺基二者的部分。

[0076] 术语“烷氧基”指的是例如通过一个单个的端醚键而连接的烷基；即，“烷氧基”被定义为 $-OR$ ，其中 R 为如上文所限定的烷基。“低级烷氧基”指的是例如含有 1 至约 6 个碳原子的烷氧基。

[0077] “醇”指的是例如其中一个或多个氢原子被 $-OH$ 替代的烷基部分。术语“低级醇”指的是例如其中一个或多个氢原子被 $-OH$ 替代的含有约 1 至约 6 个碳原子的烷基。术语“伯醇”指的是例如其中 $-OH$ 连接于末端碳原子上的醇，例如甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-己醇等。术语“仲醇”指的是例如其中 $-OH$ 连接于与另外两个碳原子相连的碳原子上的醇，例如 2-丙醇（异丙醇）、2-丁醇、2-己醇等。术语“叔醇”指的是例如其中 $-OH$ 连接于与另外三个碳原子相连的碳原子上的醇，例如甲基丙醇（叔丁醇）等。

[0078] 术语“卤素”或“卤原子”指的是例如 7 族元素，例如氟 (F)、氯 (Cl)、溴 (Br) 和碘 (I)。术语“卤代”指的是例如在有机化合物中用卤原子替代氢原子。“卤代烷基”指的是例如其中一个或多个氢原子被卤原子替代的烷基部分。术语“全卤代”指的是例如其中所有氢原子被卤原子替代的化合物，而短语“部分卤代”指的是例如其中并非所有的氢原子均被卤原子替代的化合物。

[0079] 术语“烷基芳基”指的是例如包含烷基部分和芳基部分的基团，其中烷基芳基的烷基部分可为直链或支链、饱和或不饱和以及环状或非环状的，并且其中在烷基芳基的芳基部分或烷基部分中可存在或不存在杂原子，在烷基芳基链中含有例如约 6 至约 50 个碳原子，例如约 6 至约 40 个或约 7 至约 20 个碳原子，其中被取代的烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基上的取代基可为例如卤原子、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、亚氨基、羰基、硫代羰基、硫酸酯基、磺酸酯基、磺酸基、硫醚基、亚砷基、膦基、磷基、磷酸酯基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰氧基、异氰氧基、硫氰氧基、异硫氰氧基、羧酸酯基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基、其混合物等，其中两个或更多个取代基可结合在一起形成一个环。

[0080] 术语“亚烷基”指的是例如二价脂族基团或烷基，包括直链和支链、饱和和不饱和、环状和非环状以及被取代和未被取代的亚烷基，其中在亚烷基中可存在或不存在杂原子，例如氧、氮、硫、硅、磷、硼、Mg、Li、Al、Ge、Cu、Fe、Ni、Pd、Pt 等。例如，亚烷基可具有 $-(CH_2)_p-$ 结构，其中 p 为在 1 至约 60、例如约 5 至约 25 或约 7 至约 15 范围内的整数。

[0081] 术语“亚芳基”指的是例如二价的芳族基团或芳基，包括被取代和未被取代的亚芳基，其中在亚芳基中可存在或不存在杂原子，例如 O、N、S、P、Si、B、Al、Li、Mg、Cu、Fe 等。例如，一个亚芳基在该亚芳基链中可含有约 5 至约 20 个碳原子，例如约 6 至约 14 或约 6 至约 10 个碳原子。

[0082] 术语“芳基亚烷基”指的是例如二价芳基烷基，包括被取代和未被取代的芳基亚烷基，其中芳基亚烷基的烷基部分可为直链或支链、饱和或不饱和以及环状或非环状的，其中在芳基亚烷基的芳基或烷基部分中可存在或不存在杂原子，例如 O、N、S、P、Si、B、Al、Li、Mg、Cu、Fe 等。例如，一个芳基亚烷基可在该芳基亚烷基链中含有约 6 至约 32 个碳原子，例如约 7 至约 22 或约 7 至约 20 个碳原子。

[0083] 术语“烷基亚芳基”指的是例如二价烷基芳基，包括被取代和未被取代的烷基亚芳基，其中烷基亚芳基的烷基部分可为直链或支链、饱和或不饱和以及环状或非环状的，其中

在烷基亚芳基的芳基或烷基部分中可存在或不存在杂原子,例如 O、N、S、P、Si、Ge、B、Al、Li、Mg、Cu、Fe、Pd、Pt 等。例如,烷基亚芳基在该烷基亚芳基链中可含有约 6 至约 32 个碳原子,例如约 7 至约 22 或约 7 至约 20 个碳原子,其中被取代的亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基和烷基亚芳基上的取代基可为例如卤原子、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、亚氨基、羰基、硫代羰基、硫酸基、磺酸酯基、磺酸基、硫醚基、亚砷基、膦基、磷基、磷酸酯基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰氧基、异氰氧基、硫氰氧基、异硫氰氧基、氰基、吡啶基、吡啶鎓基、胍基、脒基、咪唑鎓基、羧酸酯基、羧酸基、氨基甲酸酯基、脲基、其混合物等,其中两个或更多个取代基可结合在一起形成一个环。

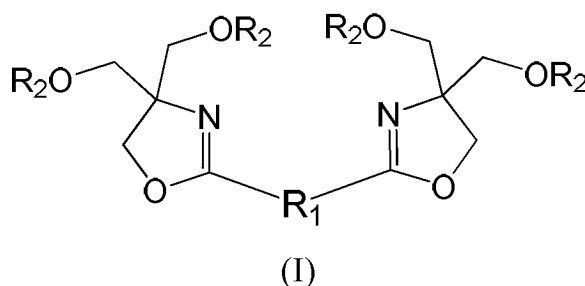
[0084] 术语“衍生物”指的是例如由另一个化合物得到并且与得到它们的化合物保持相同的总体结构的化合物。例如,饱和醇和饱和胺是烷烃的衍生物。

[0085] 本文所使用的术语“粘度”指的是复数粘度,其是由能够使样品经受稳定的剪切应变或小幅正弦变形的力学波谱计提供的常规度量。

[0086] 由“通式 I”的化合物表示的被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物

[0087] 在一些实施方案中,所述一个或多个被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物可由具有以下通用结构的通式 I 的化合物表示:

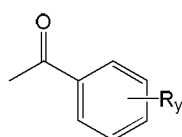
[0088]



[0089] 其中 R_1 为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基,例如包含 1 至约 60 个碳原子、或约 2 至约 40 个碳原子、或约 4 至约 36 个碳原子的亚烷基,或包含约 5 至约 20 个碳原子,例如约 6 至约 18 个碳原子,或约 7 至约 14 个碳原子的亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基;且 R_2 为烷基、芳基、烷基芳基、芳族基团(各自可被取代或未取代)或氢;例如, R_2 可为包含 1 至约 60 个碳原子,例如 1 至约 30 个碳原子,或 1 至约 18 个碳原子的烷基,或为包含约 5 至约 20 个碳原子,例如约 6 至约 18 个碳原子,或约 7 至约 14 个碳原子的芳族基团或芳基,或通式 $-(C=O)-(CH_2)_nCH_3$ 的酰基,其中 n 为 0 或为一个 1 至约 50 的整数,例如约 4 至约 30 的整数、或约 8 至约 16 的整数;或通式 $-(C=O)-NH-R_z$ 的氨基甲酸酯基,其中 R_z 为式 $-(CH_2)_nCH_3$ 的直链烷基,其中 n 为 0 或为一个 1 至约 36 的整数,例如一个 2 至约 24 的整数、或一个约 5 至约 20 的整数,或其中 R_z 为包含约 6 至约 20 个碳原子,例如约 7 至约 18 个碳原子、或约 7 至约 14 个碳原子的烷基芳基;

[0090] 或 R_2 基团可为烷基芳基,例如以下通式的烷基芳基

[0091]

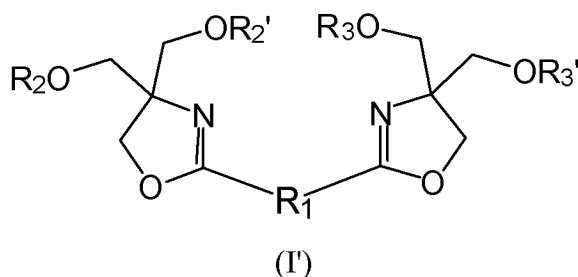


[0092] 其中 R_y 为 H、OH、 OCH_3 、Cl、Br、F、I、 $NH(COCH_3)$ 、 CH_3 、 CH_2CH_3 、异丙基、叔丁基、 CO_2CH_3 、

CO₂H、含有 1 至约 66 个碳或约 2 至约 18 个碳的烷基,或含有 1 至约 8 个碳或约 2 至约 6 个碳的烷氧基。

[0093] 在一些实施方案中,本公开内容的通式的 R 基团(例如上式的 R₂)彼此可相同或不同。除非另作说明,这一原则适用于本公开内容的所有式(例如以下的 R₄、R₅、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂和 R₁₃)。通式 I 可用于示例性说明这一原则。例如,对于通式 I,每个“R₂”基团彼此可相同或不同。在一些实施方案中,通式 I 中的一个或多个 R₂基团可相同。或者,在一些实施方案中,各 R₂基团可彼此不同,如以下通式 I' 所示。

[0094]



[0095] 在另一个实施方案中,R₂和 R₂' 彼此相同,并任选地可与 R₃或 R₃' 不同或相同。在另一个实施方案中,R₂和 R₂' 彼此不同,并任选地可与 R₃或 R₃' 不同或相同。在一个实施方案中,R₃和 R₃' 彼此相同。在另一个实施方案中,R₃和 R₃' 彼此不同。

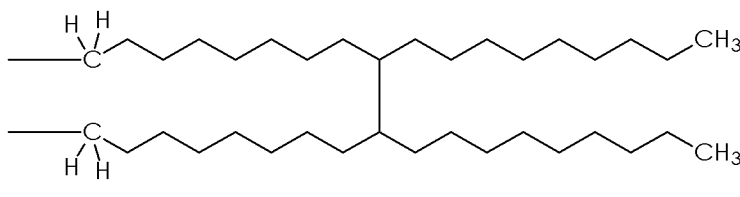
[0096] 在另一个实施方案中,R₃和 R₂' 彼此相同,并任选地可与 R₂或 R₃' 不同或相同。在另一个实施方案中,R₃和 R₂' 彼此不同,并任选地可与 R₂或 R₃' 不同或相同。

[0097] 在另一个实施方案中,R₂' 和 R₃' 彼此相同,并任选地可与 R₂或 R₃不同或相同。在另一个实施方案中,R₃' 和 R₂' 彼此不同,并任选地可与 R₂或 R₃不同或相同。

[0098] 在另一个实施方案中,R₂和 R₃彼此相同,并可任选地与 R₂' 和 R₃' 不同。在另一个实施方案中,R₂和 R₃彼此不同,并可任选地与 R₂' 和 R₃' 不同。

[0099] 在一些实施方案中,R₁可具有通式 C₃₆H_{64+n}并且为可包含不饱和基团和 / 或环状基团的支链亚烷基,其中 n 为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 的整数,包括例如以下通式的结构异构体。

[0100]

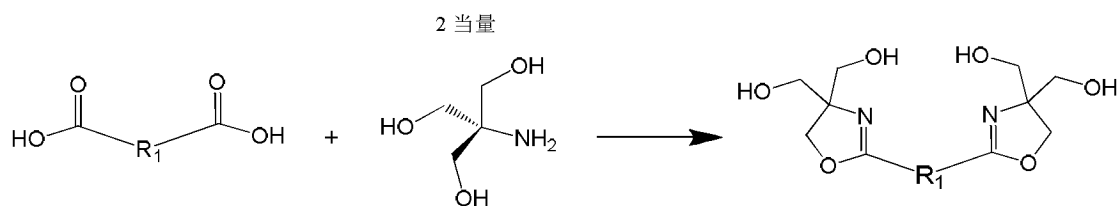


[0101] 通式 I 的化合物(其中 R₂为除了氢之外的取代基)可以两步制备。第一步包括合成二聚噁唑啉四醇,其中通式 I 中的 R₂为 H。在一些实施方案中,该二聚噁唑啉四醇可通过在合适温度下进行的缩合反应而制备,例如在高于约 120℃、或约 120℃至约 220℃的范围内、或约 150℃至约 210℃的范围内温度下,合适的含有如上定义的 R₁基团的二酸与至少 2 摩尔当量的三(羟甲基)氨基甲烷的高温缩合。在一些实施方案中,合适的二酸和三(羟甲基)氨基甲烷之间的缩合反应可在减压(例如低于约 100mmHg,或约 0.1mmHg 至约 50mmHg 的范围内)和合适的温度下进行以确保完全反应,例如在约 120℃至约 220℃、或约 130℃至约 210℃、或约 150℃至约 210℃的温度范围内。所述缩合反应可使用或不使用催化剂而

进行；然而催化剂可用于促进反应的完成。可使用的多种类型催化剂包括例如钛酸四烷基酯、二烷基氧化锡（例如二丁基氧化锡（二丁基氧代锡烷（dibutyl oxostannane））、四烷基氧化锡化合物（例如二丁基二月桂酸锡）、二烷基锡酸（dialkylstannoic acid）化合物（例如丁基锡酸）、烷醇铝、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡或其混合物；所述催化剂的用量选择为例如约 0.005 摩尔% 至约 5 摩尔%，基于起始二酸计。在一些实施方案中，所述缩合反应在少于约 15 小时（例如少于约 12 小时，或少于约 10 小时）内反应完成（即，至少 95% — 例如 99% — 的二酸已反应）。

[0102] 例如，二聚噁唑啉四醇（ R_1 等于 $-(CH_2)_n-$ ，其中 $n = 10$ ）可由 1,12- 十二烷二酸与 2 摩尔当量的三（羟甲基）氨基甲烷的高温缩合而制备，如通用路线 1（如下）所示，其中 R_1 可按上文针对通式 I 所述进行定义。

[0103]



[0104] 通用路线 1

[0105] 该反应的产物可通过在合适的有机溶剂中的重结晶而纯化，所述有机溶剂例如简单的醇溶剂（例如甲醇、乙醇或异丙醇）或极性有机溶剂与非极性有机溶剂的结合物，例如使用体积比各自为约 0.1 份至 5 份乙酸乙酯与约 1 份至约 20 份正己烷的乙酸乙酯与正己烷。一个优选的实施方案为，通用路线 I 的产物在进行第二个化学转变前被纯化，所述第二个化学转变可包括例如四醇的酯化、由四醇形成氨基甲酸酯、四醇的醚化或多种其他化学转变。

[0106] 四醇的酯化可由本领域已知的多种反应方法实现，包括通过与单羧酸的直接缩合。例如，式 I' 的四酯（其中所有基团 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 为相同的酰基）可通过与至少 4 摩尔当量的所需单羧酸的缩合而容易地制备，所述缩合在不含溶剂和合适高温下（例如高于约 150°C ，或在约 150°C 至约 250°C 的范围内）以及环境压力下进行，以确保反应完全。例如，当通过与 4 摩尔当量的月桂酸（十二烷酸）的直接缩合来进行四酯化时，所得到的产物为起始二聚噁唑啉四醇的十二烷酸四酯。

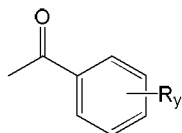
[0107] 在另一个实施方案中，当使用过量芳族单羧酸（例如 4- 甲氧基苯甲酸）来进行通式 I' 的二聚噁唑啉的酯化得到四酯时，可以可再现地得到一种或多种噁唑啉产物（由 HPLC-MS 分析证明）。产物的混合物包括产物二聚噁唑啉四-(4- 甲氧基苯甲酸酯) 酯，主要产物包括芳族单噁唑啉产物，例如 4- 甲氧基苯基噁唑啉化合物。包含这类一种或多种被取代的二聚噁唑啉和芳族噁唑啉化合物和 / 或衍生物的混合物的油墨组合物具有希望的用于固体相变喷墨油墨组合物的流变特性，提供牢固和耐久的印刷品。

[0108] 在其他实施方案中，被取代的芳族单噁唑啉化合物和 / 或衍生物的制备可通过芳族单羧酸和合适的氨基醇之间的直接缩合反应而实现，该反应的温度比使用烷基羧酸的等价缩合低的温度下进行。例如，芳族单噁唑啉二酯化合物可通过三摩尔当量的 4- 甲氧基苯甲酸和一当量的三（羟甲基）- 氨基甲烷之间的缩合反应而制备，所述缩合反应在降低的温度下进行，例如小于约 180°C 或在约 150°C 至约 180°C 的范围内进行。由于噁唑啉产物中苯

基与噁唑啉亚胺部分的共轭,该缩合反应所需的热活化能降低,因此芳族噁唑啉化合物可在更低的反应温度下制备。

[0109] 在一些实施方案中,示于式 I' 的二聚噁唑啉化合物的衍生物可为酯衍生物,其中一个或多个基团 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 为酰基,例如通式 $-(C=O)-(CH_2)_nCH_3$ 的基团,其中 n 为 0 或为一个 1 至约 50 的整数,例如约 4 至约 30 的整数、或约 8 至约 16 的整数;或为烷基芳基,例如一种以下通式的基团,

[0110]



[0111] 其中 R_y 为 H、OH、 OCH_3 、Cl、Br、F、I、NH($COCH_3$)、 CH_3 、 CH_2CH_3 、异丙基、叔丁基、 CO_2CH_3 、 CO_2H 、含有 1 至约 18 个碳或约 2 至约 66 个碳的烷基,或含有 1 至约 8 个碳或约 2 至约 6 个碳的烷氧基。

[0112] 由四醇形成氨基甲酸酯基可通过本领域已知的多种反应方法而实现。例如,通式 I' 的化合物(其中所有基团 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 具有通式 $-(C=O)-NH-R_z$ (其中 R_z 为式 $-(CH_2)_nCH_3$ 的直链烷基,其中 n 为零或为一个 1 至约 36 的整数,例如 2 至约 24 的整数、或约 5 至约 20 的整数;或其中 R_z 为包含约 6 至约 20 个碳原子、例如约 7 至约 18 个碳原子、或约 7 至约 14 个碳原子的烷基芳基)) 可通过使四醇与化学计算量的所需单官能或多官能异氰酸酯反应物在合适溶剂的存在下反应而容易地制备,所述溶剂可任选地为所述异氰酸酯反应物本身(即,不含共溶剂)。所述异氰酸酯反应物可为任意所需的包含至少一个 $-N=C=O$ 官能团的物质,所述 $-N=C=O$ 官能团连接于一个或多个基团,所述基团可为直链、环状或支链的烷基,芳基、烷基芳基、芳基烷基、亚烷基、亚烷基氧基或其结合物。常用的单官能、双官能或多官能异氰酸酯反应物的实例可包括具有通式 $R_{15}(NCO)_p$ 的那些,其中 R_{15} 为 (i) 烷基或亚烷基(包括直链和支链、饱和和不饱和、环状和非环状,以及被取代和未被取代的烷基和亚烷基,其中在所述烷基或亚烷基中可存在或不存在诸如氧、氮、硫、硅、磷等的杂原子),在一个实施方案中含有至少约 8 个碳原子,在另一个实施方案中含有至少约 10 个碳原子,在再一个实施方案中含有至少约 12 个碳原子,在一个实施方案中含有不多于约 60 个碳原子,在另一个实施方案中含有不多于约 50 个碳原子,在再一个实施方案中含有不多于约 40 个碳原子, (ii) 芳基或亚芳基(包括被取代和未被取代的芳基和亚芳基,其中在所述芳基或亚芳基中可存在或不存在诸如氧、氮、硫、硅、磷等的杂原子),在一个实施方案中含有至少约 5 个碳原子,在另一个实施方案中含有至少约 6 个碳原子,在一个实施方案中含有不多于约 50 个碳原子,在另一个实施方案中含有不多于约 25 个碳原子,在再一个实施方案中含有不多于约 12 个碳原子, (iii) 芳基烷基或芳基亚烷基(包括被取代和未被取代的芳基烷基和芳基亚烷基,其中所述芳基烷基或芳基亚烷基的烷基部分可为直链或支链、饱和或不饱和、环状或非环状,以及被取代或未被取代的,且其中在所述芳基烷基或芳基亚烷基的芳基或烷基部分中可存在或不存在诸如氧、氮、硫、硅、磷等的杂原子),在一个实施方案中含有至少约 6 个碳原子,在另一个实施方案中含有至少约 7 个碳原子,在一个实施方案中含有不多于约 60 个碳原子,在另一个实施方案中含有不多于约 40 个碳原子,在再一个实施方案中含有不多于约 30 个碳原子,或 (iv) 烷基芳基或烷基亚芳基(包括被取代和未被取代的

烷基芳基和烷基亚芳基,其中所述烷基芳基或烷基亚芳基的烷基部分可为直链或支链、饱和或不饱和、环状或非环状,以及被取代或未被取代的,且其中在所述烷基芳基或烷基亚芳基的芳基或烷基部分中可存在或不存在诸如氧、氮、硫、硅、磷等的杂原子),在一个实施方案中含有至少约 6 个碳原子,在另一个实施方案中含有至少约 7 个碳原子,在一个实施方案中含有不多于约 60 个碳原子,在另一个实施方案中含有不多于约 40 个碳原子,在再一个实施方案中含有不多于约 30 个碳原子,但是碳原子的数目可超出这些范围,其中被取代的烷基、亚烷基、芳基、亚芳基、芳基烷基、芳基亚烷基、烷基芳基和烷基亚芳基上的取代基可为卤原子、氰基、醚基、醛基、酮基、酯基、羰基、硫代羰基、巯基、硝基、亚硝基、砷基、酰基、其混合物等, p 为代表异氰酸酯基数目的整数,在单体异氰酸酯的情况下为例如 1、2、3 等,在多官能异氰酸酯反应物的情况下没有必需的上限。

[0113] 单异氰酸酯的实例可包括异氰酸十八烷基酯、异氰酸十六烷基酯、异氰酸辛酯、异氰酸正丁酯和异氰酸叔丁酯、异氰酸环己酯、异氰酸金刚烷基酯、异氰氧基乙酸乙酯、异氰酸乙氧基羰基酯、异氰酸苯酯、异氰酸 α -甲基苄基酯、异氰酸 2-苯基环丙基酯、异氰酸苄基酯、异氰酸 2-乙基苯酯、异氰酸苯甲酰基酯、异氰酸间甲苯酯和异氰酸对甲苯酯、异氰酸 2-硝基苯酯、异氰酸 3-硝基苯酯或异氰酸 4-硝基苯酯、异氰酸 2-乙氧基苯酯、异氰酸 3-甲氧基苯酯、异氰酸 4-甲氧基苯酯、4-异氰氧基苯甲酸乙酯、异氰酸 2,6-二甲基苯酯、异氰酸 1-萘酯、异氰酸(萘基)乙酯等及其混合物。二异氰酸酯的实例可包括异佛尔酮二异氰酸酯(PDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、氢化的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(H12MDI)、四甲基二甲苯二异氰酸酯(TMXDI)、六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(HDI)、萘-1,5-二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二甲基-4,4'-联苯基二异氰酸酯、苯二异氰酸酯、4,4'-联苯基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯和 2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二甲苯基二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二(2,6-二乙基苯基异氰酸酯)、1,12-二异氰氧基十二烷、1,5-二异氰氧基-2-甲基戊烷、1,4-二异氰氧基丁烷、C-36 二聚二异氰酸酯和亚环己基二异氰酸酯及其异构体(例如 1,3-双[异氰氧基甲基环己烷])、HDI 的脲二酮(uretidione)二聚物等,及其混合物。三异氰酸酯或其等价物的实例包括 TDI 的三羟甲基丙烷三聚物等;TDI、HDI、IPDI 等的异氰脲酸酯三聚物;和 TDI、HDI、IPDI 的缩二脲三聚物等;及其混合物。

[0114] 噁唑啉醇基和异氰酸酯反应物之间的反应可在合适的温度下进行以确保完全反应,例如在约 -50°C 至约 150°C 、或约 -20°C 至约 100°C 、或约 0°C 至约 80°C 的温度范围内。这些反应可使用或不使用催化剂而进行;然而催化剂优选地用于促进反应的完成。可使用的多种类型催化剂包括含有锡的路易斯酸催化剂,包括二烷基氧化锡(例如二丁基氧化锡(二丁基氧代锡烷))、四烷基氧化锡化合物(例如二丁基二月桂酸锡)和二烷基锡酸化合物(例如丁基锡酸和辛酸亚锡)、三新癸酸铋、苯甲酸钴、乙酸锂、三乙胺、氯化铁、三氯化铝、三氯化硼、三氟化硼、四氯化钛和钛酸四烷基酯(例如四异丙醇钛)等。噁唑啉醇基(假定为限制性反应物)和异氰酸酯反应物的反应所需的催化剂量可在约 0.0001 摩尔当量至约 0.10 摩尔当量、或约 0.001 摩尔当量至约 0.05 摩尔当量、或约 0.005 摩尔当量至约 0.05 摩尔当量的范围内,基于所述限制性反应物计,然而实际的催化剂用量也可超出这些范围。

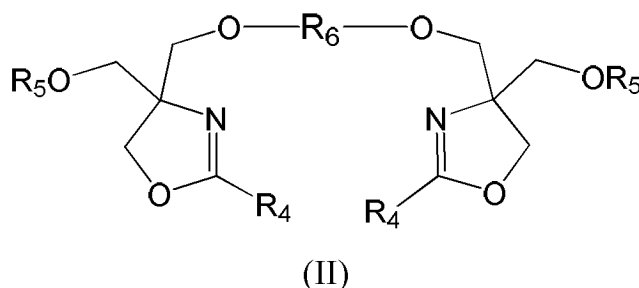
[0115] 在一些实施方案中,通式 I' 化合物的 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 基团可为氨基甲酸酯基。例如,通式 I' 中 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 的一个或多个可为通式 $-(C=O)-NH-R_z$ 的基团,其中 R_z 为

式 $-(CH_2)_nCH_3$ 的直链烷基, 其中 n 为 0 或为一个 1 至约 36 的整数, 例如一个 2 至约 24 的整数、或一个约 5 至约 20 的整数; 或其中 R_z 为包含约 6 至约 20 个碳原子 (例如约 7 至约 18 个碳原子、或约 7 至约 14 个碳原子) 的烷基芳基。

[0116] 由“通式 II”的化合物表示的被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物

[0117] 在一些实施方案中, 所述一个或多个被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物可由具有以下通用结构的通式 II 表示:

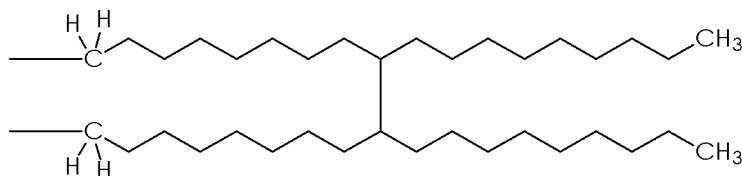
[0118]



[0119] 其中 R_4 为烷基、芳基、烷基芳基或芳族基团 (其各自可被取代或未取代), 例如含有约 1 至约 60 个碳原子 (例如约 5 至约 36 个碳原子、或约 5 至约 25 个碳原子) 的烷基, 或含有约 5 至约 20 个碳原子 (例如约 6 至约 18 个碳原子、或约 7 至约 14 个碳原子) 的芳基、烷基芳基、芳族基团;

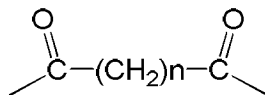
[0120] R_6 为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基, 或可限定为与在先描述的通式 I (上文) 的 R_1 相同的基团。在一些实施方案中, R_6 可为支链亚烷基, 例如具有通式 $C_{36}H_{64+n}$ 并且可包含不饱和基团和环状基团的基团, 其中 n 为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 的整数, 包括例如以下通式的结构异构体

[0121]



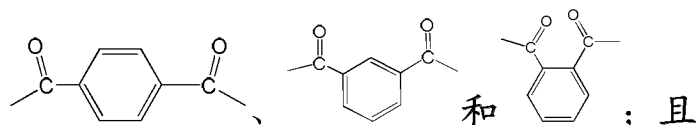
[0122] 或 R_6 可具有以下通式

[0123]



[0124] 或由其得到, 其中 n 为一个在约 1 至约 35、或约 2 至约 24 范围内的整数; 或 R_6 可为一个或多个具有下式的以下双取代的芳基二酰基:

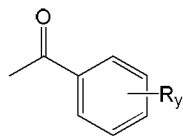
[0125]



[0126] R_5 为烷基、芳基、烷基芳基、芳族基团 (其各自可被取代或未取代) 或氢, 例如含有约 1 至约 60 个碳原子 (例如约 5 至约 36 个碳原子、或约 5 至约 25 个碳原子) 的烷基, 或含有约 5 至约 20 个碳原子 (例如约 6 至约 18 个碳原子、或约 7 至约 14 个碳原子) 的芳基、

烷基芳基、芳族基团,或例如含有 1 至约 12 个碳或约 2 至约 10 个碳的低级烷基;或为酰基,例如通式 $-(C=O)-(CH_2)_nCH_3$ 的基团,其中 n 为 0 或为一个 1 至约 50 的整数(例如约 4 至约 30 的整数、或约 8 至约 16 的整数);或为烷基芳基,例如以下通式的基团

[0127]

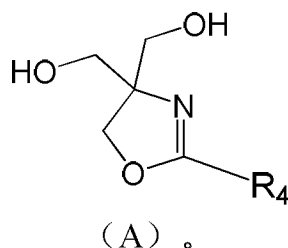


[0128] 其中 R_y 为 H、OH、 OCH_3 、Cl、Br、F、I、 $NH(COCH_3)$ 、 CH_3 、 CH_2CH_3 、异丙基、叔丁基、 CO_2CH_3 、 CO_2H 、含有 1 至约 18 个碳或约 2 至约 6 个碳的烷基,或含有 1 至约 8 个碳或约 2 至约 6 个碳的烷氧基,或 $-(C=O)-NH-R_z$, 其中 R_z 为式 $-(CH_2)_nCH_3$ 的直链烷基,其中 n 为 0 或为一个 1 至约 36 的整数,例如一个 2 至约 24 的整数、或一个约 5 至约 20 的整数;或其中 R_z 为包含约 6 至约 20 个碳原子(例如约 7 至约 18 个碳原子、或约 7 至约 14 个碳原子)的烷基芳基。

[0129] 在一些实施方案中, R_4 基团可彼此相同;在其他实施方案中, R_4 基团可彼此不同。在一些实施方案中,各 R_4 基团可相同或不同,以基于各 R_5 基团的一致性(即,各 R_5 基团是相同还是不同)而得到对称或不对称结构。在一些实施方案中, R_5 基团可彼此相同;在其他实施方案中, R_5 基团可彼此不同。在一些实施方案中,各 R_5 基团可相同或不同,以基于各 R_4 基团的一致性(即,各 R_4 基团是相同还是不同)而得到对称或不对称结构。

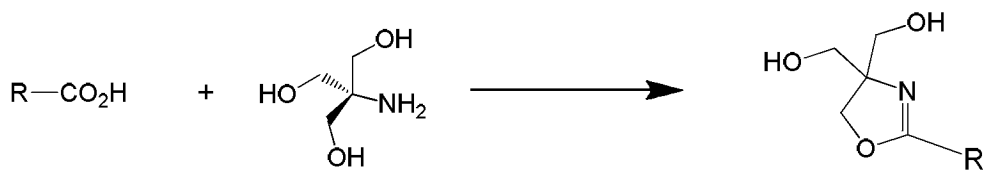
[0130] 通式 II 的化合物可通过具有以下通用结构的式 A 的单噁唑啉二醇和合适的二羧酸的缩合法而制备

[0131]



[0132] 通式 A 的化合物的通用合成方法示于通用路线 2(以下):

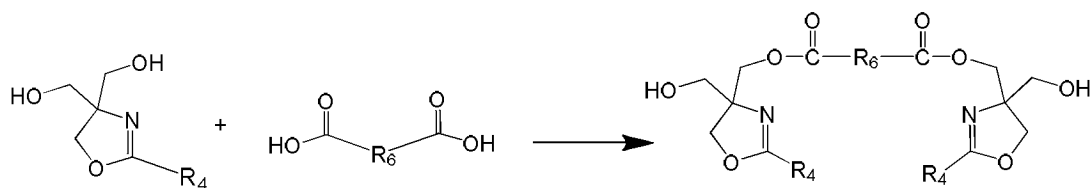
[0133]



[0134] 通用路线 2

[0135] 通式 II 的示例性化合物的通用合成方法示于通用路线 3(以下),其中 R_5 为 H, R_4 和 R_6 如上文针对通式 II 所述进行定义:

[0136]



[0137] 通用路线 3

[0138] 如果通用路线 3 的缩合使用至少两倍过量或更多的单噁唑啉二醇前体而进行,则可主要得到二聚噁唑啉。

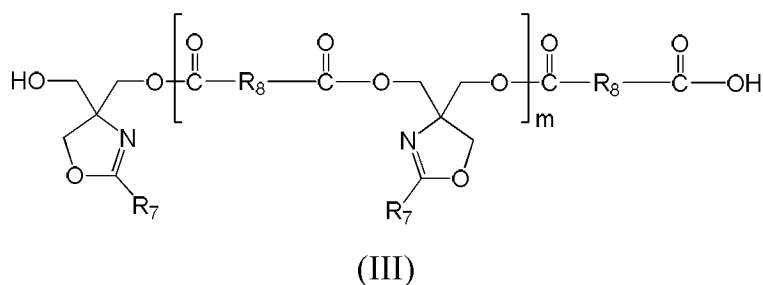
[0139] 在一些实施方案中,所述缩合包括两个酯化反应,并可在合适的温度下进行以确保完全反应,例如在约 120℃至约 220℃、或约 130℃至约 210℃、或约 150℃至约 200℃的温度范围内。所述缩合反应可使用或不使用催化剂而进行;然而催化剂可用于促进反应的完成。可使用的多种类型催化剂包括例如钛酸四烷基酯、二烷基氧化锡(例如二丁基氧化锡(二丁基氧代锡烷))、四烷基氧化锡化合物(例如二丁基二月桂酸锡)、二烷基锡酸化合物(例如丁基锡酸)、烷醇铝、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡或其混合物;所述催化剂的用量选择为例如约 0.005 摩尔%至约 5 摩尔%,基于起始二酸计。在一些实施方案中,所述缩合(酯化)反应在少于约 15 小时(例如少于约 12 小时,或少于约 10 小时)内反应完全(即,至少 95%(例如 99%)的二酸已反应)。

[0140] 如果单噁唑啉二醇和二羧酸的相对化学计量小于 2 : 1(例如在约 0.50-1.80 : 1 的单噁唑啉二醇比二羧酸、或约 0.75-1.50 : 1 的单噁唑啉二醇比二羧酸、或约 1 : 1 的单噁唑啉二醇比二羧酸的范围内),则可得到通式 III(以下)的低聚酯和聚酯,特别是在延长的反应时间、高温和/或降低的压力条件下实施时。

[0141] 由“通式 III”的化合物表示的被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物

[0142] 在一些实施方案中,所述一种或多种被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物可由通式 III 表示:

[0143]

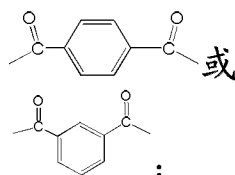


[0144] 其中 R_7 为烷基、芳基、烷基芳基、芳族基团(各自可被取代或未取代)或可限定为与通式 II 的 R_4 相同的基团;

[0145] R_8 为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基、

[0146] $\text{—C(=O)—(CH}_2\text{)}_n\text{—C(=O)—}$ 其中 n 为一个在约 6 至约 36 范围内的整数,

[0147]

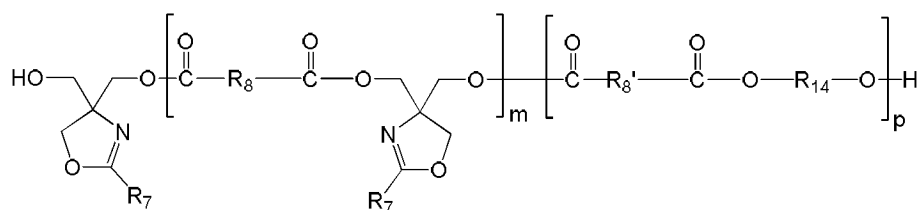


[0148] 或可限定为与通式 II 的 R_6 相同的基团; m 为一个 1 至约 100(例如约 1 至约 60、或约 2 至约 30)的整数。

[0149] 或者,在一些实施方案中,所述一个或多个被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物可由通式 III' 表示,其中存在至少两个不同的重复结构,如通式 III' 所

示：

[0150]



(III')

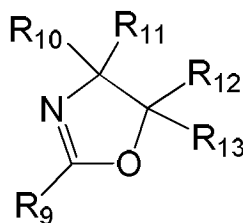
[0151] 其中 R_8 和 R_8' 如以上对通式 III 的 R_8 所述进行定义,并可相同或不同;基团 R_{14} 为烷基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、亚烷基,并可为直链、支链或环状的;其中整数 m 和 p 可为 1 至约 50、或 1 至约 30、或 1 至约 20。

[0152] 如上所述,如果单噁唑啉二醇和二羧酸的相对化学计量小于 2 : 1 (例如在约 0.50-1.80 : 1 的单噁唑啉二醇比二羧酸、或约 0.75-1.50 : 1 的单噁唑啉二醇比二羧酸、或约 1 : 1 的单噁唑啉二醇比二羧酸的范围内),则可得到通式 III 的低聚酯和聚酯,特别是在延长的反应时间、高温和 / 或降低的压力条件下实施时。在一些实施方案中,通式 III 的低聚酯和聚酯可通过缩合反应而得到,所述缩合反应在减压 (例如低于约 100mmHg,或在约 0.1mmHg 至约 50mmHg 的范围内) 和合适的高温下进行以确保完全反应,例如在约 120°C 至约 250°C、或约 130°C 至约 230°C、或约 150°C 至约 220°C 的温度范围内。所述缩合反应可使用或不使用催化剂而进行;然而催化剂可用于促进反应的完成。可使用的多种类型催化剂包括例如钛酸四烷基酯、二烷基氧化锡 (例如二丁基氧化锡 (二丁基氧代锡烷))、四烷基氧化锡化合物 (例如二丁基二月桂酸锡)、二烷基锡酸化合物 (例如丁基锡酸)、烷醇铝、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡或其混合物;所述催化剂的用量选择为例如约 0.005 摩尔%至约 5 摩尔%,基于起始二酸计。在一些实施方案中,通式 III 的低聚酯和聚酯可通过缩合反应而得到,其中反应时间大于 4 小时,例如在约 4 至约 24 小时、或约 5 至约 20 小时范围内的反应时间。

[0153] 由“通式 IV”的化合物表示的被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物

[0154] 在一些实施方案中,所述一种或多种被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物可由具有以下通用结构的通式 IV 表示:

[0155]



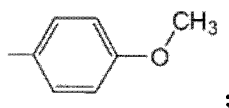
(IV)

[0156] 其中 R_9 为含有约 1 至约 60 个碳原子的烷基, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 相同或不同并且为含有约 1 至约 60 个碳、或约 2 至约 55 个碳的基团、含有约 1 至约 60 个碳、或约 2 至约 55 个碳的羟基烷基、或含有约 1 至约 60 个碳、或约 2 至约 55 个碳的烷基酯基;例如, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12}

和 R_{13} 可为羟基烷基 $-(CH_2)_n-OH$, 其中 n 为约 1 至约 60、或约 2 至约 55 的整数, 或 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 可为烷基酯基 $-(CH_2)_n-O_2C-(CH_2)_mCH_3$, 其中 n 为约 1 至约 7、或约 2 至约 5 的整数, m 为约 1 至约 60 的整数。

[0157] 在其他的实施方案中, 在通式 IV 中, R_9 可为烷基、芳基、烷基芳基或芳族基团 (其各自可被取代或未取代), 例如含有约 1 至约 60 个碳原子 (例如约 5 至约 36 个碳原子、或约 5 至约 25 个碳原子) 的烷基, 或含有约 5 至约 20 个碳原子 (例如约 6 至约 18 个碳原子、或约 7 至约 14 个碳原子) 的芳基、烷基芳基、芳族基团, 或这样的芳族基团, 例如

[0158]



[0159] R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 相同或不同, 为氢、卤素 (例如 F、Cl、Br、I)、如 R_9 限定的烷基、芳基、烷基芳基或芳基 (其各自可被取代或未取代), 包括例如直链或支链的含有约 1 至约 60 个碳的烷基、直链或支链的含有约 1 至约 60 个碳的羟基烷基、直链或支链的含有约 1 至约 60 个碳的烷基酯基、或芳基酯基、或含有约 3 至约 60 个碳的环烷基、含有约 3 至约 60 个碳的环烷基醇基、含有约 3 至约 60 个碳的环烷基酯基, 其中至少 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 之一为芳族基团, 其可为被取代的或未取代的芳族基团。

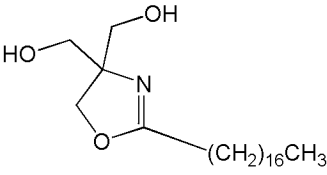
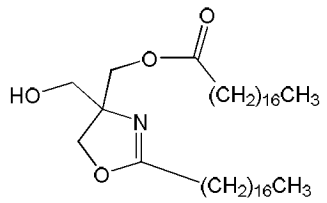
[0160] 通式 IV 的化合物可通过在合适的温度下进行的缩合反应而制备, 例如在高于约 120°C、或在约 120°C 至约 220°C 范围内、或在约 150°C 至约 210°C 范围内的温度下含有如上限定的 R_9 基团的酸与至少 1 摩尔当量的合适的氨基醇的高温缩合。在一些实施方案中, 所需的酸和合适的氨基醇之间的缩合反应可在减压 (例如低于约 100mmHg, 或约 0.1mmHg 至约 50mmHg 的范围内) 和合适的温度下进行以确保完全反应, 例如在约 120°C 至约 220°C、或约 130°C 至约 210°C、或约 150°C 至约 210°C 的温度范围内。所述缩合反应可使用或不使用催化剂而进行; 然而催化剂可用于促进反应的完成。可使用的多种类型催化剂包括例如钛酸四烷基酯、二烷基氧化锡 (例如二丁基氧化锡 (二丁基氧代锡烷))、四烷基氧化锡化合物 (例如二丁基二月桂酸锡)、二烷基锡酸化合物 (例如丁基锡酸)、烷醇铝、烷基锌、二烷基锌、氧化锌、氧化亚锡或其混合物; 所述催化剂的用量选择为例如约 0.005 摩尔% 至约 5 摩尔%, 基于起始二酸计。在一些实施方案中, 所述缩合反应在少于约 15 小时 (例如少于约 12 小时, 或少于约 10 小时) 内反应完全 (即, 至少 95% (例如 99%) 的二酸已反应)。

[0161] 通式 IV 的示例性化合物可通过第 5,817,169 号和 5,698,017 号美国专利中所述的方法而制备, 所述专利的全部内容通过引证的方式纳入本说明书。

[0162] 表 1 (以下) 示出了经选择的单噁唑啉化合物的实例, 以及对热学性质和物理状态的选择。表 1 的化合物 1-6 为羟基烷基取代的单噁唑啉和羟基烷基取代的单噁唑啉的脂族酯, 其全部为晶态的并显示出明确的熔点和明确的结晶温度。表 1 的化合物 7-11 为芳族噁唑啉酯, 通常不显示出晶态性能, 而是无定形化合物。单噁唑啉化合物的实例可适合作为油墨组合物的组分, 例如在用于喷墨印刷或胶版印刷油墨的相变油墨中所使用的相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂。表 2 (以下) 示出了经选择的二聚-和低聚-/聚-噁唑啉化合物的实例。

[0163] 表 1: 单噁唑啉化合物的代表性实例及其物理性质

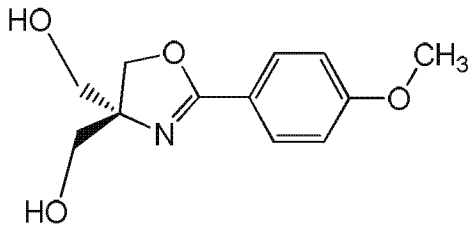
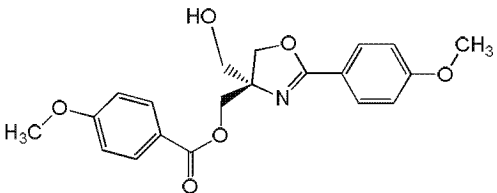
[0164]

编号	单噁唑啉化合物	T _{熔化} (°C) (DSC)	T _{结晶} (°C) (DSC)	物理状态 (室温)
1		98	72.4	晶态
2		60	45	晶态

[0165]

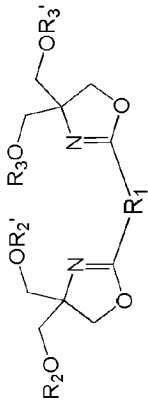
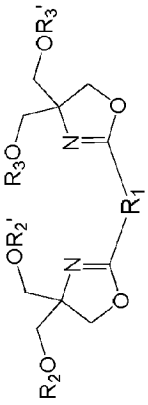
编号	单噁唑啉化合物	T _{熔化} (°C) (DSC)	T _{结晶} (°C) (DSC)	物理状态 (室温)
3		56	33	晶态
4		108.6	92	晶态
5		97	73	晶态
6		--		晶态
7				无定形
8				无定形
9		Tg (开始) 范围 5 至 15°C		无定形

[0166]

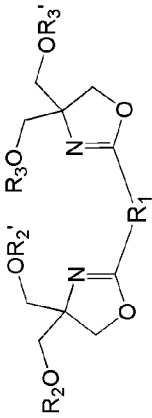
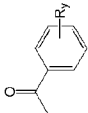
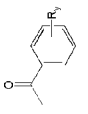
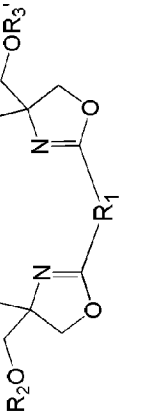
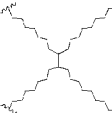
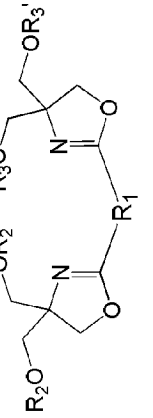
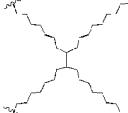
编号	单噁唑啉化合物	T _{熔化} (°C) (DSC)	T _{结晶} (°C) (DSC)	物理状态 (室温)
10				无定形
11				无定形

[0167]

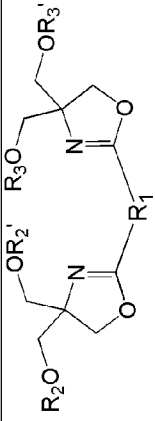
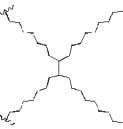
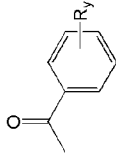
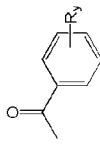
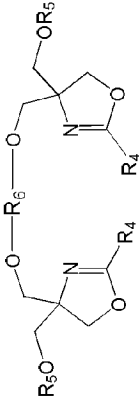
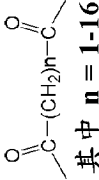
表 2: 二聚-和低聚-/聚-噁唑啉化合物的代表性实例

编号	噁唑啉化合物	R ₁	R ₂ (R ₂ ')	R ₃ (R ₃ ')
1		-(CH ₂) _n - 其中 n = 2、4、 8、10、12、 16	H	H
2		-(CH ₂) _n - 其中 n = 2、4、 8、10、12、 16	-(C=O)-(CH ₂) _n CH ₃ 其中 n = 2、4、6、10、14 并在 30 - 50 范围内	-(C=O)-(CH ₂) _n CH ₃ 其中 n = 2、4、6、10、14 并在 30 - 50 范围内

[0168]

编号	噁唑啉化合物	R ₁	R ₂ (R ₂ ')	R ₃ (R ₃ ')
3		$-(CH_2)_n-$ 其中 n = 2、4、8、10、12、16	 其中 R _y = H、OH、OCH ₃ 、Cl、Br、F、I、NH(COCH ₃)、CH ₃ 、异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ 、CO ₂ H、(CH ₂) _m CH ₃ (其中整数 m 为 1 至 17) 和 O(CH ₂) _p CH ₃ (其中整数 p 为 1 至 7)。	 其中 R _y = H、OH、OCH ₃ 、Cl、Br、F、I、NH(COCH ₃)、CH ₃ 、异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ 、CO ₂ H、(CH ₂) _m CH ₃ (其中整数 m 为 1 至 17) 和 O(CH ₂) _p CH ₃ (其中整数 p 为 1 至 7)。
4		C ₃₆ H _{64+n} 支链亚烷基, 包括结构异构体 (以下) 	H	H
5		C ₃₆ H _{64+n} 支链亚烷基, 包括结构异构体 (以下) 	$-(C=O)-(CH_2)_nCH_3$ 其中 n = 2、4、6、10、14 并在 30-50 范围内	$-(C=O)-(CH_2)_nCH_3$ 其中 n = 2、4、6、10、14 并在 30-50 范围内

[0169]

编号	噁唑啉化合物	R ₁	R ₂ (R ₂ ')	R ₃ (R ₃ ')
6		C₃₆H_{64+n} 支链亚烷基, 包括结构异构体 (以下) 	 其中 R_y = H、OH、OCH₃、Cl、Br、F、I、NH(COCH₃)、CH₃、异丙基、叔丁基、CO₂CH₃、CO₂H、(CH₂)_mCH₃ (其中整数 m 为 1 至 17) 和 O(CH₂)_pCH₃ (其中整数 p 为 1 至 7)。	 其中 R_y = H、OH、OCH₃、Cl、Br、F、I、NH(COCH₃)、CH₃、异丙基、叔丁基、CO₂CH₃、CO₂H、(CH₂)_mCH₃ (其中整数 m 为 1 至 17) 和 O(CH₂)_pCH₃ (其中整数 p 为 1 至 7)。
编号	噁唑啉化合物	R ₄	R ₆	R ₅
7		-(CH₂)_nCH₃- 其中 n = 1-17	 其中 n = 1-16	H

[0170]

8		$-(CH_2)_nCH_3-$ 其中 $n = 1-17$	 其中 $n = 1-16$	 其中 $R_y = H, OH, OCH_3, Cl, Br, F, I, NH(COCH_3), CH_3, \text{异丙基, 叔丁基, } CO_2CH_3, CO_2H, (CH_2)_mCH_3$ (其中整数 m 为 1 至 17) 和 $O(CH_2)_pCH_3$ (其中整数 p 为 1 至 7)。
9		$-(CH_2)_nCH_3-$ 其中 $n = 1-17$	 其中 $n = 1-16$	$-(C=O)-(CH_2)_nCH_3$ 其中 $n = 2, 4, 6, 10, 14$ 并在 30 - 50 范围内
10		 其中 $R_y = H, OH, OCH_3, Cl, Br, F, I, NH(COCH_3), CH_3, \text{异丙基, 叔丁基, } CO_2CH_3, CO_2H, (CH_2)_2CH_3$	 其中 $n = 1-16$	H

[0171]

11			其中 Ry = H, OH, OCH ₃ , Cl, Br, F, I, NH(COCH ₃), CH ₃ , 异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ , CO ₂ H, (CH ₂) ₂ CH ₃		其中 Ry = H, OH, OCH ₃ , Cl, Br, F, I, NH(COCH ₃), CH ₃ , 异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ , CO ₂ H, (CH ₂) ₂ CH ₃
12			其中 Ry = H, OH, OCH ₃ , Cl, Br, F, I, NH(COCH ₃), CH ₃ , 异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ , CO ₂ H, (CH ₂) ₂ CH ₃		其中 n = 2, 4, 6, 10, 14 并在 30 - 50 范围内
13			其中 Ry = H, OH, OCH ₃ , Cl, Br, F, I, NH(COCH ₃), CH ₃ , 异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ , CO ₂ H, (CH ₂) ₂ CH ₃		其中 n = 2, 4, 6, 10, 14 并在 30 - 50 范围内
14			其中 Ry = H, OH, OCH ₃ , Cl, Br, F, I, NH(COCH ₃), CH ₃ , 异丙基、叔丁基、CO ₂ CH ₃ , CO ₂ H, (CH ₂) ₂ CH ₃		其中 n = 2, 4, 6, 10, 14 并在 30 - 50 范围内

[0172]

15		$-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3-$ 其中 $n = 1-17$		H
16		$-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3-$ 其中 $n = 1-17$		$-(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 其中 $n = 2, 4, 6, 10, 14$ 并在 30 - 50 范围内
17		$-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3-$ 其中 $n = 1-17$	$\text{C}_{36}\text{H}_{64+n}$ 支链亚烷基, 包括结构异构体 (以下) 	H
18		$-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3-$ 其中 $n = 1-17$	$\text{C}_{36}\text{H}_{64+n}$ 支链亚烷基, 包括结构异构体 (以下) 	$-(\text{C}=\text{O})-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 其中 $n = 2, 4, 6, 10, 14$ 并在 30 - 50 范围内

[0173]

19		$-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3-$ 其中 $n = 1-17$				其中 $R_y = \text{H}, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{I}, \text{NH}(\text{COCH}_3), \text{CH}_3, \text{异丙基}, \text{叔丁基}, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{H}, (\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ (其中整数 m 为 1 至 17) 和 $\text{O}(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$ (其中整数 p 为 1 至 7)。
20		$-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3-$ 其中 $n = 1-17$				H
21		$-(\text{CH}_2)_n-$ 其中 $n = 1-16$				$-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 其中 $n = 5-17$

[0174] 包含被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物的组合物。

[0175] 根据取代基的性质,本公开内容的被取代的噁唑啉化合物和 / 或衍生物可显示出

晶态、半晶态或无定形特性。例如,具有通式 I ($R_1 = -(\text{CH}_2)_{10}-$ 且 $R_2 = \text{H}$) 的表 2 化合物 3 为具有非常高的约 170–175°C 熔点的高度结晶的化合物。在另一个实例中,表 1 编号 5 的通式 IV 的被取代的单噁唑啉化合物高度结晶,具有约 97°C 的熔点,通过示差扫描量热法 (DSC) 以 10°C / 分钟的扫描速率所测定。所述同一化合物的晶态通过两种测试方法之一而明确地观察到。根据 DSC 法,使用约 10°C / 分钟的扫描速率,测定表 1 中 #5 化合物的结晶为约 73°C。然而,当所述同一化合物的流变分析在应变控制流变仪上进行时,观测到结晶的开始温度为约 88°C,如图 1 所示。(流变分析通过使用应变控制的 Rheometrics RFS3 仪器、以 1 弧度 / 秒 (1Hz) 的振荡频率并使用约 5°C 温度增量的逐级温度扫描——从 140°C 开始并冷却至约室温——而进行。)

[0176] 一般而言,本公开内容的晶态噁唑啉化合物和 / 或衍生物在熔融状态下也可具有足够低的粘度,这可使得其适合用作喷墨印刷油墨的固体油墨组合物中的晶态相变试剂。在一些实施方案中,晶态噁唑啉化合物和 / 或衍生物(例如示于表 1 的化合物)在约 110°C 以上的温度下的复数粘度可在约 1 至约 20cPs (mPa·秒)、或约 2 至约 15cPs、或约 3 至约 13cPs 范围内。在室温下,本公开内容的晶态噁唑啉化合物和 / 或衍生物的复数粘度可为约 $\geq 1 \times 10^5$ cPs。

[0177] 在一些实施方案中,本公开内容的被取代的噁唑啉化合物和 / 或衍生物可显示出无定形特性,其可通过 DSC 法或通过流变分析法而测定。例如,表 1 中的被取代的单噁唑啉化合物 #9 是无定形的,因为在通过 DSC 以 10°C / 分钟的扫描速率分析时,其显示出开始温度在约 5°C 至约 15°C 范围内的玻璃化转变相 (T_g)。在另一个实例中,实施例 2 所述的组合物——其包括表 1 的化合物 #9 作为其最多量的组分,以及少量的(各自 < 5 重量%)表 1 的被取代的噁唑啉化合物 #10–11 和表 2 的化合物 #3——在应变控制流变仪上进行分析,显示出无定形化合物的典型复数粘度曲线图,如图 2 所示。(流变分析通过使用应变控制的 Rheometrics RFS3 仪器、以 1Hz 的振荡频率并使用约 5°C 温度增量的逐级温度扫描——从 130°C 开始并冷却至约室温——而进行。)

[0178] 一般而言,本公开内容的无定形噁唑啉化合物和 / 或衍生物具有合适范围的复数粘度,其可使得将这些化合物用于喷墨印刷油墨的相变油墨组合物中。例如,所述无定形噁唑啉化合物和 / 或衍生物可具有这样的粘度,使得其可用于作用于颜料的粘合试剂、流变改性剂、增容剂、增效剂或其他添加剂。在一些实施方案中,无定形噁唑啉化合物和 / 或衍生物在约 110°C 以上的温度下的复数粘度可在约 20 至约 500cPs (mPa·秒)、或约 40 至约 300cPs、或约 50 至约 250cPs 范围内。在室温下,本公开内容的无定形噁唑啉化合物和 / 或衍生物的复数粘度可为 $\geq 1 \times 10^5$ cPs。

[0179] 显然,本公开内容的被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物是灵活多变的,根据取代基的性质(例如分子结构、链长、支化度和取代基类型),可观察到晶态、半晶态或无定形特性。由于可通过选择官能团(例如酯基)来调节某些本公开内容的被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物的流变特性,使得可设计出具有晶态、无定形或甚至半晶态特性的固体油墨以用于涂料或印刷油墨应用中。

[0180] 关于这一点,本公开内容的被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物可用于多种应用中以及包含在多种组分(例如相变试剂、粘合剂树脂、流变改性剂、增容剂、增效剂或增塑剂)的组合物中。例如,本公开内容的基于噁唑啉的组分(例如相变试剂、

粘合剂树脂、流变改性剂、增容剂、增效剂或增塑剂) 可适合用于以相变固体油墨为特征的油墨中。

[0181] 在一些实施方案中, 所述相变油墨可为固体油墨, 其具有约 60℃ 至约 130℃ (例如约 65℃ 至约 120℃、约 70℃ 至约 115℃) 的熔点, 由例如示差扫描量热法所测定。在一些实施方案中, 所述相变油墨的结晶点为约 50℃ 至约 120℃、或约 60℃ 至约 115℃、或约 65℃ 至约 110℃。

[0182] 在其他实施方案中, 所述相变油墨在熔融状态下可具有复数粘度, 例如温度高于 130℃ 时所述复数粘度在约 1 至约 20cPs (厘泊或 mPa·s)、或约 2 至约 18cPs、或约 3 至约 15cPs 范围内。相变油墨的复数粘度可在一个频率范围内测定, 例如约 1Hz 至约 100Hz。在室温下, 所述相变油墨的复数粘度可为约 $\geq 1 \times 10^6$ cPs。在一些实施方案中, 实施例 6-8 的相变油墨显示出相变流变性且粘度在上文公开的范围, 如图 3 所示。

[0183] 在一些实施方案中, 本公开内容的被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物可加入彩色或非彩色 (或无色) 相变油墨组合物中, 所述相变油墨组合物包含约 0 至约 30 重量%、或约 1 至约 20 重量%、或约 2 至约 15 重量% 的染料或颜料。在一些实施方案中, 所述被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物的存在量可为相变油墨组合物的约 1 至约 100 重量%、或约 25 至约 98 重量%、或约 50 至约 97 重量%。

[0184] 在一些实施方案中, 本公开内容的油墨组合物可包括具有通式 I 的通用结构的二聚噁唑啉化合物或衍生物, 含量为油墨组合物的约 0.5 至约 60 重量% (例如约 1 至约 50 重量%、或约 5 至约 40 重量%)。

[0185] 在一些实施方案中, 所述油墨组合物可包括具有通式 I 的通用结构的二聚噁唑啉化合物 (其已转化为酯, 例如芳族酯、芳族二酯和 / 或脂族酯) 作为无定形粘合剂或树脂, 含量为油墨组合物的约 0.1 至约 50 重量%, 例如约 1 至约 40 重量%、或约 2 至约 30 重量%。

[0186] 在一些实施方案中, 存在于组合物或存在于油墨组合物的特定组分 (例如相变试剂、粘合剂树脂、流变改性剂或增塑剂) 中的一种或多种被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物可为化合物的混合物, 其中各噁唑啉化合物或噁唑啉衍生物可为通式 I 的化合物。在一些实施方案中, 油墨组合物的特定组分 (例如相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂) 可包括任意所需量的一种或多种具有通式 I 的通用结构的二聚噁唑啉化合物和 / 或衍生物, 例如存在于油墨组合物中的各组分 (例如相变试剂、粘合剂树脂、流变改性剂或增塑剂) 的约 0.5 重量% 至约 100 重量%、或约 10 重量% 至约 100 重量%、或约 30 重量% 至约 90 重量%。

[0187] 在一些实施方案中, 存在于组合物或存在于油墨组合物的特定组分 (例如相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂组分) 中的一种或多种被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物可为化合物的混合物, 其中各噁唑啉化合物或噁唑啉衍生物可为通式 II 的化合物。在一些实施方案中, 油墨组合物的特定组分 (例如相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂组分) 可包括任意所需量的一种或多种具有通式 II 的通用结构的二聚噁唑啉化合物和 / 或衍生物, 例如存在于油墨组合物中的各组分 (例如相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂组分) 的约 0.5 重量% 至约 100 重量%、或约 2 重量% 至约 95 重量%、或约 5 重量% 至约 90 重量%。

[0188] 在一些实施方案中,所述油墨组合物包括任意所需量的具有通式 II 的通用结构的被取代的二聚噁唑啉化合物或衍生物,例如油墨组合物的约 1 重量%至约 75 重量%(例如约 2 重量%至约 65 重量%、或约 3 重量%至约 50 重量%)。

[0189] 在一些实施方案中,所述油墨组合物包括任意所需量的具有通式 II 的通用结构的被取代的二聚噁唑啉化合物(其已转化为酯,例如芳族酯、芳族二酯和/或脂族酯)作为无定形粘合剂或树脂,例如油墨组合物的约 1 重量%至约 75 重量%(例如约 2 重量%至约 65 重量%、或约 3 重量%至约 50 重量%)。

[0190] 在一些实施方案中,存在于组合物或存在于油墨组合物的特定组分(例如相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂组分)中的一种或多种被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物可为化合物的混合物,其中各噁唑啉化合物或噁唑啉衍生物可为通式 III 的化合物。在一些实施方案中,油墨组合物的特定组分(例如相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂组分)可包括任意所需量的一种或多种具有通式 III 的通用结构的二聚噁唑啉化合物和/或衍生物,例如油墨组合物的约 1 重量%至约 75 重量%、(例如约 2 重量%至约 65 重量%、或约 3 重量%至约 50 重量%)。

[0191] 在一些实施方案中,所述油墨组合物包括任意所需量的具有通式 III 的通用结构的被取代的低聚噁唑啉化合物或衍生物,例如油墨组合物的约 1 重量%至约 75 重量%(例如约 2 重量%至约 65 重量%、或约 3 重量%至约 50 重量%)。

[0192] 在一些实施方案中,例如相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂组分的一种或多种被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物可为通式 I、II、III 和 IV 的一种或多种化合物的混合物。例如,通式 I 的一种或多种化合物可为相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂组分的主要组分;或通式 II 的一种或多种化合物可为相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂组分的主要组分;或通式 III 的一种或多种化合物可为相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂组分的主要组分;或通式 IV 的一种或多种化合物可为各相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂组分的主要组分。

[0193] 在一些实施方案中,油墨组合物可以包含任意所需量的至少两种不同的被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物,其可用作晶态相变试剂和无定形粘合剂,其中所述晶态相变试剂(作为被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物)与无定形粘合剂(作为被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物)的重量百分比可各自为约 90 : 10 至约 25 : 75(例如约 80 : 20 至约 40 : 60、或约 75 : 25 至约 50 : 50)。

[0194] 在一些实施方案中,所述无定形粘合剂或树脂的一种或多种被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物可为通式 I、II、III 和 IV 的一种或多种化合物的混合物,其包括至少一种所述通式 I、II、III 和 IV 的一种或多种化合物的酯(例如芳族酯、芳族二酯和/或脂族酯)。

[0195] 在一些实施方案中,所述相变试剂的一种或多种被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物可为通式 I、II、III 和 IV 的一种或多种化合物的混合物。例如所述油墨组合物中的一种或多种被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物可包含化合物的混合物,其中通式 IV 的一种或多种化合物为相变试剂的主要组分。

[0196] 在一些实施方案中,所述油墨组合物可包含一种着色剂、一种晶态相变试剂和一种无定形粘合试剂或树脂,其中所述油墨包括一种或多种被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物。

[0197] 在一些实施方案中,适合作为晶态相变试剂的被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物可以任意所需量存在于油墨中,通常为全部油墨组合物的约 20 至约 90 重量% (例如约 40 至约 80 重量%、或约 50 至约 75 重量%)。

[0198] 在一些实施方案中,无定形的被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物可以任意所需量存在于油墨中,通常为全部油墨组合物的约 1 至约 75 重量% (例如约 5 至约 70 重量%、约 10 至约 60 重量%)。

[0199] 在一些实施方案中,所述相变油墨可任选地为不基于蜡的固体油墨,该油墨不包含任意基于蜡的化合物作为主要组分,其中所述主要组分大于全部油墨组合物的 10 重量%。

[0200] 在一些实施方案中,油墨组合物的无定形粘合试剂或树脂包含二聚噁唑啉化合物或二聚噁唑啉衍生物。

[0201] 在一些实施方案中,油墨组合物包含任意所需量的一种或多种具有式 IV 的通用结构的单噁唑啉化合物,其可为芳族或脂族单噁唑啉并且可任选地为酯的形式 (例如芳族酯或二酯和/或脂族酯),例如油墨组合物的约 0.5 重量%至约 100 重量%、或约 2 重量%至约 95 重量%、或约 5 重量%至约 90 重量%。

[0202] 在一些实施方案中,所述油墨组合物在约室温至约 60°C 下可为固体。

[0203] 在一些实施方案中,一种或多种被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物可为化合物的混合物,其中各噁唑啉化合物或噁唑啉衍生物可为通式 IV 的化合物。在一些实施方案中,油墨组合物的特定组分 (例如相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂或增塑剂组分) 可包含任意所需量的具有通式 IV 的通用结构的被取代的噁唑啉化合物或衍生物,例如各组分 (例如相变试剂、粘合剂树脂、流变改性剂或增塑剂) 总重量的约 1 重量%至约 100 重量%、或约 2 重量%至约 95 重量%、或约 5 重量%至约 90 重量%。

[0204] 所述实施方案的组合物——其可被引入油墨或涂料中——还可包括常规添加剂以利用关于这些添加剂的已知功能。这类任选的添加剂可包括例如抗氧化剂、消泡剂、UV 吸收剂、润滑和流平剂、增效剂、辅助剂、澄清剂、增稠剂、粘合剂、增塑剂等。

[0205] 在一些实施方案中,所述油墨可任选地包含抗氧化剂以保护图像免受氧化以及可保护油墨组分在油墨槽中作为经加热的熔体存在时免受氧化。合适的抗氧化剂的实例包括 (1) N, N' - 六亚甲基二 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰胺) (IRGANOX 1098, 购自 Ciba Inc.)、(2) 2,2- 二 (4-(2-(3,5- 二叔丁基 -4- 羟基氢化肉桂酰氧基)) 乙氧基苯基) 丙烷 (TOPANOL-205, 购自 ICI America Coporation)、(3) 三 (4- 叔丁基 -3- 羟基 -2,6- 二甲基苯基) 异氰脲酸酯 (CYANOX 1790、41,322-4、LTDP、Aldrich D12,840-6)、(4) 2,2' - 亚乙基二 (4,6- 二 - 叔丁基苯基) 氟代亚膦酸酯 (ETHANOX-398, 购自 Ethyl Corporation)、(5) 四 (2,4- 二叔丁基苯基) -4,4' - 联苯基二亚膦酸酯 (ALDRICH 46,852-5, 硬度值为 90)、(6) 季戊四醇四硬脂酸酯 (TCI America#P0739)、(7) 三丁基次磷酸铵 (Aldrich 42,009-3)、(8) 2,6- 二叔丁基 -4- 甲氧基苯酚 (Aldrich 25,106-2)、(9) 2,4- 二叔丁基 -6-(4- 甲氧基苯基) 苯酚 (Aldrich 23,008-1)、(10) 4- 溴 -2,6- 二甲基苯酚 (Aldrich 34,951-8)、

(11)4-溴-3,5-二甲基苯酚 (Aldrich B6,420-2)、(12)4-溴-2-硝基苯酚 (Aldrich 30,987-7)、(13)4-(二乙氨基甲基)-2,5-二甲基苯酚 (Aldrich 14,668-4)、(14)3-二甲基氨基苯酚 (Aldrich D14,400-2)、(15)2-氨基-4-叔戊基苯酚 (Aldrich 41,258-9)、(16)2,6-二(羟基甲基)-对-甲酚 (Aldrich 22,752-8)、(17)2,2'-亚甲基二苯酚 (Aldrich B4,680-8)、(18)5-(二乙氨基)-2-亚硝基苯酚 (Aldrich 26,951-4)、(19)2,6-二氯-4-氟苯酚 (Aldrich 28,435-1)、(20)2,6-二溴氟苯酚 (Aldrich 26,003-7)、(21) α -三氟-邻甲酚-1 (Aldrich 21,979-7)、(22)2-溴-4-氟苯酚 (Aldrich 30,246-5)、(23)4-氟苯酚 (Aldrich F1,320-7)、(24)4-氯苯基-2-氯-1,1,2-三氟乙基砒 (Aldrich 13,823-1)、(25)3,4-二氟苯乙酸 (Aldrich 29,043-2)、(26)3-氟苯乙酸 (Aldrich 24,804-5)、(27)3,5-二氟苯乙酸 (Aldrich 29,044-0)、(28)2-氟苯乙酸 (Aldrich 20,894-9)、(29)2,5-二(三氟甲基)苯甲酸 (Aldrich 32,527-9)、(30)乙基-2-(4-(4-(三氟甲基)苯氧基)苯氧基)丙酸酯 (Aldrich 25,074-0)、(31)四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯基二亚膦酸酯 (Aldrich 46,852-5)、(32)4-叔戊基苯酚 (Aldrich 15,384-2)、(33)3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯乙基醇 (Aldrich 43,071-4)、NAUGARD 76、NAUGARD 445、NAUGARD 512 及 NAUGARD 524 (由 Chemtura Corporation 制造) 等,及其混合物。如果存在,所述抗氧化剂可以任意所需量或有效量存在于油墨中,例如油墨的约 0.25 重量%至约 10 重量%或油墨的约 1 重量%至约 5 重量%。

[0206] 所述油墨还可包括一种任选的增稠剂,例如市售的由松香或浮油松香得到的松香酸的衍生物。代表性实例包括但不限于氢化松香酸的丙三醇酯(例如 FORAL 85)(购自 Eastman)、或氢化松香酸的季戊四醇酯(例如 FORAL 105)(购自 Eastman)、或邻苯二甲酸的氢化松香醇酯 (CELLOLYN 21)(购自 Eastman)、或氢化松香酸的三酸甘油酯(例如 KE-311 和 KE-100 树脂)(购自 Arakawa Chemical Industries, Ltd.)、合成多萜烯树脂(例如 NEVTAC 2300、NEVIAC 100 及 NEVRAC 80)(购自 Neville Chemical Company)、改性合成多萜烯树脂 (WINGTACK 86)(购自 Sartomer) 等。增稠剂可以任意有效量存在于油墨中,例如油墨的约 0.01 重量%至油墨的约 30 重量%、油墨的约 0.1 重量%至油墨的约 25 重量%、油墨的约 1 重量%至油墨的约 20 重量%。

[0207] 增塑剂,例如 UNIPLEX 250(购自 Unitex);邻苯二甲酸酯增塑剂(购自 Ferro, 商品名为 SANCIZER),例如邻苯二甲酸二辛基酯、邻苯二甲酸双十一烷基酯、邻苯二甲酸烷基苄基酯 (SANCIZER 278);磷酸三苯基酯(购自 Ferro);KP-140 酸三丁氧基乙基酯(购自 GreatLakes Chemical Corporation);MORFLEX 150——邻苯二甲酸二环己基酯(购自 Morflex Chemical Company Inc.);偏苯三酸三辛基酯(购自 Sigma Aldrich Co.) 等。增塑剂的存在量可为油墨的约 0.01 重量%至约 30 重量%、约 0.1 重量%至约 25 重量%、约 1 重量%至约 20 重量%。

[0208] 在一些实施方案中,本文所述的油墨组合物还可包含至少一种着色剂。在所述油墨组合物中可使用任意所需或有效的着色剂,包括染料、颜料、其混合物等,条件是该着色剂可溶于或分散于油墨载体中。可选择任意染料或颜料,条件是其能够分散于或溶于油墨载体中并与其他油墨组分相容。所述油墨组合物可与常规油墨着色剂材料结合使用,例如比色指数 (C. I.) 溶剂染料、分散染料、改性酸及直接染料、碱性染料、硫化染料、还原染料等。合适的染料实例包括 Neozapon Red 492 (BASF);Orasol Red G (Ciba);直接

亮粉 B(Oriental Giant Dyes);直接红 3BL(Classic Dyestuffs);Supranol Brilliant Red 3BW(Bayer AG);柠檬黄 6G(United Chemie);耐晒黄 3G(Shaanxi);Aizen Sylon 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);吡唑黑 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);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. Solvent Red 49);购自 BASF 的 Neopen Blue FF-4012;购自 ICI 的 Lampronol Black BR(C. I. Solvent Black 35);Morton Morplas Magenta 36(C. I. Solvent Red 172);金属酞菁着色剂,例如在第 6, 221, 137 号美国专利(其全部内容通过引证的方式纳入本说明书)中所公开的那些等。其他合适的染料包括在第 2010/0086683 号美国专利申请公布和 第 7, 732, 581、7, 381, 831、6, 713, 614、6, 646, 111、6, 590, 082、6, 472, 523、6, 713, 614、6, 958, 406、6, 998, 493、7, 211, 131 和 7, 294, 730 号美国专利(其全部内容各自通过引证的方式纳入本说明书)中所公开的那些。还可使用聚合染料,例如在第 5, 621, 022 和 5, 231, 135 号美国专利(其全部内容各通过引证的方式纳入本说明书)中所公开的那些以及例如作为 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、溶剂黄 162、酸性红 52、溶剂蓝 44、和 uncut Reactant Violet X-80 可由 Milliken & Company 购得的那些。

[0209] 在一些实施方案中,使用了溶剂染料。合适的溶剂染料的实例包括 Neozapon Red 492(BASF);Orasol Red G(Ciba);直接亮粉 B(Global Colors);Aizen Sylon Red C-BH (Hodogaya Chemical);Kayanol Red 3BL(Nippon Kayaku);Spirit Fast Yellow 3G;Aizen Sylon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical);Cartasol Brilliant Yellow 4GF(Clariant);Pergasol Yellow CGP(Ciba);Orasol Black RLP(Ciba);Savinyl Black RLS(Clariant);Morfast Black Conc. A(Rohm and Haas);Orasol Blue GN(Ciba);Savinyl Blue GLS(Sandoz);Luxol Fast Blue MBSN(Pylam);Sevron Blue 5GMF(Classic Dyestuffs);Basacid Blue 750(BASF);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。

[0210] 颜料也是本文所述的油墨组合物的合适着色剂。合适的颜料实例包括 PALIOGEN Violet 5100(购自 BASF);PALIOGEN Violet 5890(购自 BASF);HELIOGEN Green L8730(购自 BASF);LITHOL Scarlet D3700(购自 BASF);SUNFAST Blue 15:4(购自 Sun Chemical);Hostaperm Blue B2G-D(购自 Clariant);Hostaperm Blue B4G(购自 Clariant);Permanent Red P-F7RK;Hostaperm Violet BL(购自 Clariant);LITHOL Scarlet 4440(购自 BASF);Bon Red C(购自 Dominion Color Company);ORACET Pink RF(购自 Ciba);PALIOGEN Red 3871K(购自 BASF);SUNFAST Blue 15:3(购自 Sun Chemical);PALIOGEN

Red 3340(购自 BASF);SUNFAST Carbazole Violet 23(购自 Sun Chemical);LITHOL Fast Scarlet L4300(购自 BASF);SUNBRITE Yellow 17(购自 Sun Chemical);HELIOGEN Blue L6900,L7020(购自 BASF);SUNBRITE Yellow 74(购自 Sun Chemical);SPECTRA PAC C Orange 16(购自 Sun Chemical);HELIOGEN Blue K6902, K6910(购自 BASF);SUNFAST Magenta 122(购自 Sun Chemical);HELIOGEN Blue D6840, D7080(购自 BASF);苏丹蓝 OS(购自 BASF);NEOPEN Blue FF4012(购自 BASF);PV Fast Blue B2G01(购自 Clariant);IRGALITE Blue BCA(购自 Ciba);PALIOGEN Blue 6470(购自 BASF);苏丹橙 G(购自 Aldrich),苏丹橙 220(购自 BASF);PALIOGEN Orange 3040(BASF);PALIOGEN Yellow 152, 1560(购自 BASF);LITHOL Fast Yellow 0991K(购自 BASF);PALIOTOL Yellow 1840(购自 BASF);NOVOPERM Yellow FGL(购自 Clariant);Ink Jet Yellow 4G VP2532(购自 Clariant);Toner Yellow HG(购自 Clariant);Lumogen Yellow D0790(购自 BASF);Suco-Yellow L1250(购自 BASF);Suco-Yellow D1355(购自 BASF);Suco Fast Yellow D1 355, D1 351(购自 BASF);HOSTAPERM Pink E 02(购自 Clariant);Hansa Brilliant Yellow 5GX03(购自 Clariant);Permanent Yellow GRL 02(购自 Clariant);Permanent Rubine L6B 05(购自 Clariant);FANAL Pink D4830(购自 BASF);CINQUASIA Magenta(购自 DU PONT);PALIOGEN Black L0084(购自 BASF);颜料黑 K801(购自 BASF);和炭黑,例如 REGAL 330™(购自 Cabot), Nipex 150(购自 Degusssa)、炭黑 5250 和炭黑 5750(购自 Columbia Chemical)等,及其混合物。其他合适的颜料包括在第 7, 905, 954、7, 503, 973、7, 465, 348 和 7, 427, 323 号美国专利中所公开的那些。

[0211] 所述油墨还可包含一种或多种分散剂和 / 或一种或多种表面活性剂以利用其已知的性能,例如用于控制油墨组合中颜料的润湿性能。可在实施方案中使用的合适添加剂的实例包括但不限于, BYK-UV3500、BYK-UV 3510(BYK-Chemie);Dow Corning 18、27、57、67 添加剂;ZONYL FSO 100(DuPont);MODAFLOW 2100(Solutia);Foam Blast 20F, 30, 550(Lubrizol);EFKA-1101、-4046、-4047、-2025、-2035、-2040、-2021、-3600、-3232;SOLSPERSE 13000、13240、17000、19200、20000、34750、36000、39000、41000、54000, 各分散剂或结合物可任选地与包括 SOLSPERSE 5000、12000、22000(Lubrizol)的增效剂一起使用;DISPERBYK-108、-163、-167、182(BYK-Chemie);K-SPERSE132、XD-A503、XD-A505(King Industries)。

[0212] 如果存在,所述任选的添加剂可各自或以结合物的形式以任意所需量或有效量存在于油墨中,例如油墨的约 0.1 至约 15 重量%或约 0.5 至约 12 重量%。

[0213] 本公开内容的相变油墨的着色剂量可为油墨组合物的约 0.5 重量%至约 20 重量%、或约 1 重量%至约 15 重量%、或约 2 重量%至约 10 重量%。

[0214] 所述油墨组合物可通过任意所需或合适的方法制备。例如,油墨载体的各组分可混合在一起,随后加热混合物至少达到其熔点,例如约 60 至约 150℃(例如约 80 至约 140℃、或约 85 至约 120℃)。着色剂可在加热油墨成分前或加热油墨成分后加入。熔融的混合物可任选地在磨碎机、球磨机或介质研磨机中进行研磨或进行高速剪切混合,以使着色剂分散于油墨载体中。随后搅拌经加热的混合物以得到均匀的熔融油墨,随后将油墨冷却至室温(通常为约 20℃至约 25℃)。所述油墨在室温下为固体。

[0215] 所述油墨可用于直接喷射至纸、或间接喷射至中间转印部件的喷墨印刷法的装置

中。适合印刷本文所述的相变油墨的装置的实例包括含有至少一个用于存储或容纳熔融相变油墨的热控制油墨储槽、一个用于印刷油墨的喷墨头和一个用于将相变油墨供应至喷墨头的油墨供应管线的装置。

[0216] 本文公开的另一个实施方案涉及一种方法,其包括将本文公开的油墨引入喷墨印刷装置、使油墨熔化以及使熔化的油墨液滴喷射至记录底材形成图案。已知的直接印刷法可适于将本公开内容的油墨组合物施用于底材上。

[0217] 本文公开的再一个实施方案涉及一种方法,其包括将本文公开的油墨引入喷墨印刷装置、使油墨熔化、使熔化的油墨液滴喷射至中间转印部件形成成像图案、以及将油墨由中间转印部件转印至最终记录底材形成成像图案。在一个具体的实施方案中,将所述中间转印部件加热至一个高于最终记录纸张温度并低于印刷装置中熔化油墨温度的温度。在另一个具体的实施方案中,中间转印部件和最终记录纸张二者都被加热;在该实施方案中,将中间转印部件和最终记录纸张二者加热至低于印刷装置中熔化油墨温度的温度;在该实施方案中,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至一个高于最终记录底材温度并低于印刷装置中熔化油墨温度的温度;(2)将最终记录底材加热至一个高于中间转印部件温度并低于印刷装置中熔化油墨温度的温度;或(3)将中间转印部件和最终记录底材加热至约同一温度。胶版或间接印刷法还公开于例如第 5,389,958 号美国专利,其全部内容通过引证的方式纳入本说明书。在一个具体的实施方案中,印刷装置使用压电印刷法,其中通过压电振动元件的振荡使油墨液滴喷射形成成像图案。本文公开的油墨还可用于其他热熔印刷法,例如热熔声学喷墨印刷法、热熔热喷墨印刷法、热熔连续流或偏移喷墨印刷法等。本文公开的相变油墨还可用于除了热熔喷墨印刷法之外的印刷法,例如热熔平版印刷法、苯胺印刷法和相关的胶版油墨印刷法。

[0218] 可使用任意合适的底材或记录纸张,例如普通纸、涂布纸料和厚纸料、透明材料、织物、纺织品、塑料、柔性聚合物膜、无机底材(例如金属或硅片)、木材等。

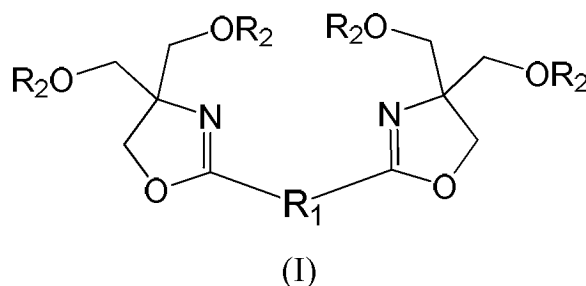
[0219] 在本发明的一个优选实施方案中,包括被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物的组合构成油墨组合物的一种或多种组分的全部或一部分,其中所述一种或多种组分选自晶态相变试剂、粘合剂树脂、增容剂、增效剂、流变改性剂、增稠剂和增塑剂。

[0220] 在本发明的一个优选实施方案中,包括被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物的组合物的熔点为约 60°C 至约 130°C,或结晶温度为约 50°C 至约 120°C。

[0221] 本发明还涉及一种制备具有以下通式的被取代的噁唑啉化合物和/或被取代的噁唑啉衍生物的方法:

[0222] 通式 I

[0223]

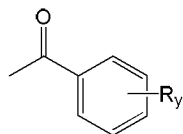


[0224] 其中

[0225] R_1 为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基；且

[0226] R_2 为烷基、芳基、烷基芳基、芳族基团、氢、 $-(C=O)-(CH_2)_nCH_3$ ，其中 n 为 0 或为一个在 1 至约 50 范围内的整数，

[0227]

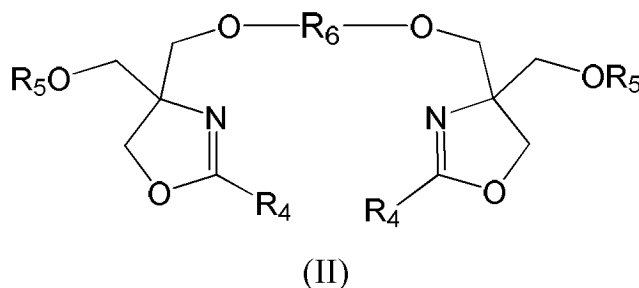


[0228] 其中 R_y 为 H、OH、 OCH_3 、Cl、Br、F、I、 $NH(COCH_3)$ 、 CH_3 、 CH_2CH_3 、异丙基、叔丁基、 CO_2CH_3 、 CO_2H 、含有 1 至约 66 个碳的烷基，或含有 1 至约 8 个碳的烷氧基，或

[0229] $-(C=O)-NH-R_z$ ，其中 R_z 为式 $-(CH_2)_nCH_3$ 的直链烷基，其中 n 为 0 或为一个 1 至约 36 的整数；或其中 R_z 为包含约 6 至约 20 个碳原子的烷基芳基；

[0230] 通式 II

[0231]



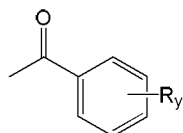
[0232] 其中

[0233] R_4 为烷基、芳基、烷基芳基或芳族基团；

[0234] R_5 为烷基、芳基、烷基芳基、芳族基团、氢、 $-(C=O)-(CH_2)_nCH_3$ ，

[0235] 其中 n 为 0 或为一个在 1 至约 50 范围内的整数，或

[0236]



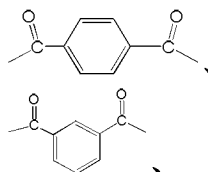
[0237] 其中 R_y 为 H、OH、 OCH_3 、Cl、Br、F、I、 $NH(COCH_3)$ 、 CH_3 、 CH_2CH_3 、异丙基、叔丁基、 CO_2CH_3 、 CO_2H 、含有 1 至约 66 个碳的烷基，或含有 1 至约 8 个碳的烷氧基，或

[0238] $-(C=O)-NH-R_z$ ，其中 R_z 为式 $-(CH_2)_nCH_3$ 的直链烷基，其中 n 为 0 或为一个 1 至约 36 的整数；或其中 R_z 为包含约 6 至约 20 个碳原子的烷基芳基；

[0239] R_6 为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基、

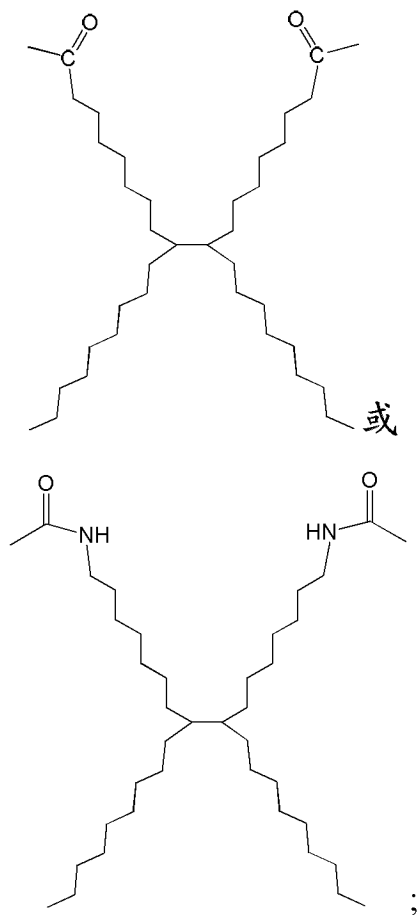
[0240] $\text{O}=\text{C}-(CH_2)_n-\text{C}=\text{O}$ ，其中 n 为一个在约 6 至约 36 范围内的整数，

[0241]



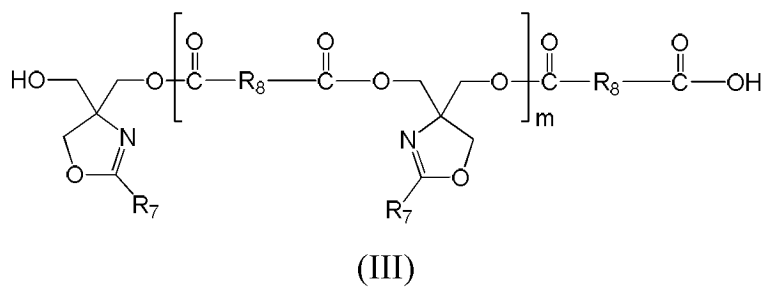
[0242] 通式 $C_{36}H_{64+n}$ 的支链亚烷基，其中 n 为一个在 0 至约 10 范围内的整数，

[0243]

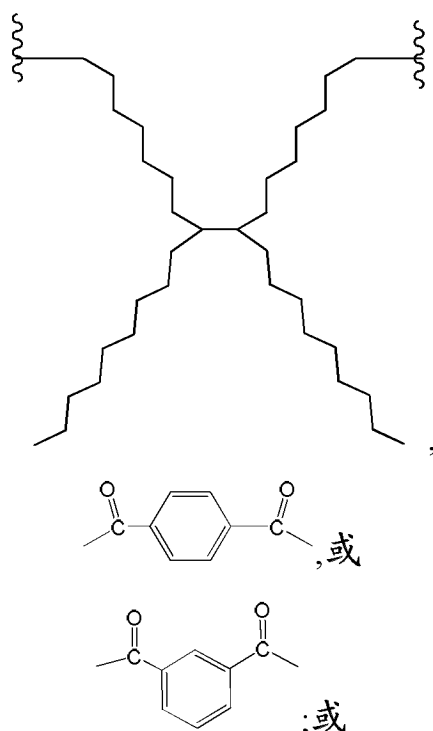


[0244] 通式 III

[0245]

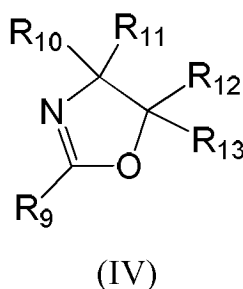
[0246] 其中 m 为一个 1 至约 100 的整数, 其中[0247] R_7 为烷基、芳基、烷基芳基或芳族基团 ; 且[0248] R_8 为亚烷基、亚芳基、芳基亚烷基、烷基亚芳基、[0249] $\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})-$, 其中 n 为一个约 6 至约 36 范围内的整数, 通式 $\text{C}_{34}\text{H}_{60+n}$ 的支链亚烷基, 其中 n 为一个在约 0 至约 14 范围内的整数,

[0250]



[0251] 通式 IV

[0252]



[0253] 其中

[0254] R₉为烷基、芳基、烷基芳基或芳族基团；

[0255] R₁₀、R₁₁、R₁₂和 R₁₃相同或不同，为烷基、芳基、烷基芳基、烷氧基或芳族基团、含有约 1 至约 60 个碳的羟基烷基、含有约 1 至约 60 个碳的烷基酯，或芳基酯，其中至少 R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂和 R₁₃之一为芳族基团；

[0256] 该方法包括：

[0257] 在有机羧酸 -- 其任选地为多官能的 -- 和氨基醇 -- 其任选地为多官能的 -- 之间进行缩合反应，其中该缩合反应在约 150℃ 至约 220℃ 的温度范围内以及任选地在小于约 100mmHg 的减压下进行。

[0258] 在上述方法的一个优选实施方案中，所述减压为小于约 100mmHg，且所述缩合反应在小于约 15 小时内完成。

[0259] 在上述方法的一个优选实施方案中，所述有机羧酸与所述氨基醇的化学计量比分别在约 5.0 : 1.0 至约 1.0 : 1.0 范围内。

[0260] 在上述方法的一个优选实施方案中，所述被取代的噁唑啉化合物和 / 或被取代的噁唑啉衍生物由通式 I 或 II 表示，且所述方法还包括合成二聚噁唑啉化合物。

[0261] 在上述方法的一个优选实施方案中，该方法还包括：

[0262] 通过与有机异氰酸酯反应物或有机羧酸反应物的反应来制备二聚噁唑啉化合物的衍生物。

[0263] 在上述方法的一个优选实施方案中,所述二聚噁唑啉化合物的衍生物的制备为二聚噁唑啉化合物与有机羧酸的酯化,其中所述有机羧酸反应物含有一个或多个羧基团。

[0264] 在上述方法的一个优选实施方案中,二聚噁唑啉化合物的衍生物的制备为与有机异氰酸酯反应物的缩合反应,其中所述有机异氰酸酯反应物含有一个或多个异氰酸酯基团,且反应温度在约 0℃ 至约 100℃ 范围内。

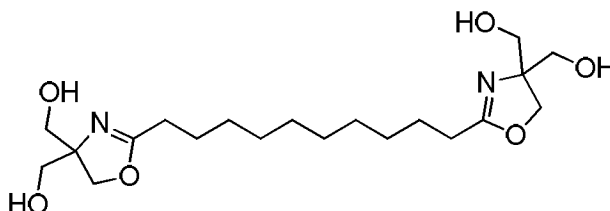
[0265] 在上述方法的一个优选实施方案中,所述羧酸或有机异氰酸酯反应物与二聚噁唑啉化合物的化学计量比在约 0.5 : 1 至约 5 : 1 范围内。

[0266] 本文所述的油墨将在以下实施例中进一步描述。除非另作说明,所有份数及百分比都以重量计。

[0267] 实施例

[0268] 实施例 1:表 2 的二聚噁唑啉化合物 1 ($n = 10, R_2 = R_3 = H$) 的制备

[0269]

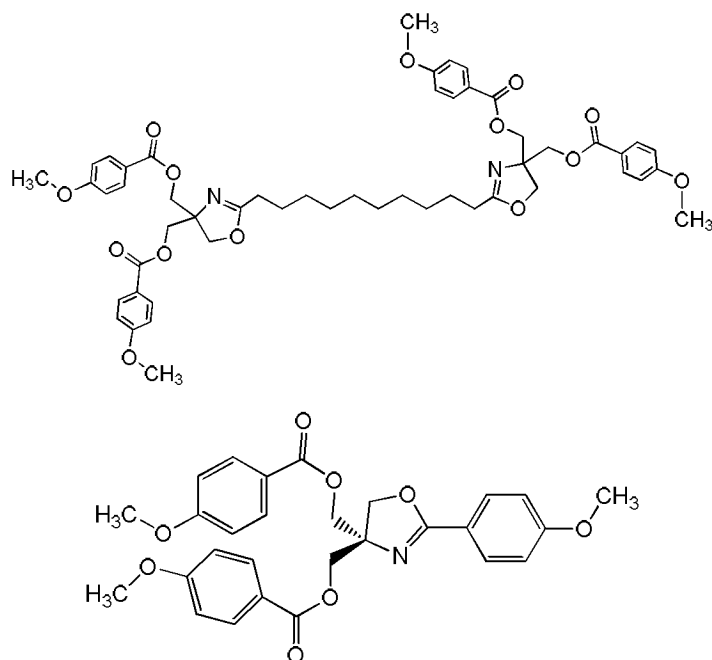


[0270] 向配有双叶轮搅拌器和蒸馏装置的1升Parr反应器中加入(按顺序):1,12-十二烷二酸(291g;SIGMA-ALDRICH Ltd.,Milwaukee,WI)、三(羟甲基)氨基甲烷(306.9g;EMD chemicals,New Jersey)和FASCAT4100催化剂(1.0g,Arkema Inc.)。将反应混合物加热至内部温度为165℃保持2小时,随后在另外2小时内升高温度至205℃,在该过程中用接收器收集水馏出液。随后使反应压力降至约1-2mmHg保持1小时,其后将内容物排出至已称重的容器中冷却。

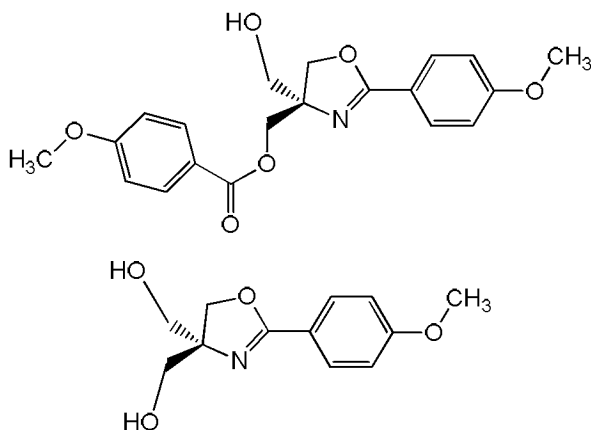
[0271] 所得到的粗产物为约 480g 的非常硬的琥珀色玻璃树脂（通过 $^1\text{H-NMR}$ 评估纯度为 80%）。将该产物以以下方式纯化：首先将粗制化合物溶解于煮沸的甲醇中，随后将其热过滤以去除不溶物，然后逐渐冷却至室温以得到经重结晶的产物。真空过滤并用冷甲醇漂洗后，得到为白色颗粒状粉末的纯产物，最高熔点 $> 170^\circ\text{C}$ （由 DSC 测定）。

[0272] 实施例 2: 噁唑啉衍生物的无定形树脂混合物 (包含表 1 的单噁唑啉化合物 9-11 和表 2 的二聚噁唑啉化合物 3 (其中 $n = 10$ 且 $R_v = OCH_3$) 的混合物) 的制备。

[0273]



[0274]



[0275] 向配有蒸馏冷凝器、4 叶轮搅拌机和热电偶的 1 升不锈钢夹套 Buchi 反应器中加入（按顺序）：实施例 1 的二聚噁唑啉（30.04g, 0.075mol）、4- 甲氧基苯甲酸（228.2g, 1.50mol；SIGMA-ALDRICH, Milwaukee, WI）、三（羟甲基）氨基甲烷（51.48g, 0.425mol；购自 EMD chemicals, New Jersey, 98%）和作为催化剂的 FASCAT 4100（0.26g, 1.2mmol；Arkema Inc.）。

[0276] 在不搅拌的情况下将混合物在 50kPa 的加压氮气气氛下加热至约 160℃ 的外部温度。一旦到达该温度，即开始搅拌，温度在 30 分钟内逐渐升至 180℃，随后保持约 2 小时。在该过程中收集缩合反应得到的水馏出液。随后将温度升至 190℃ 并保持 1 小时，得到了更多的水馏出液。再实施 10 托（约 10mmHg）的真空减压 1 小时，得到更多的水馏出液。其后通过冷却至约 130℃ 而使反应停止，然后将其放至已称重的容器中冷却至室温。

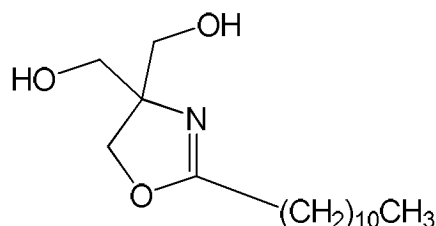
[0277] 得到粗制的浅琥珀色树脂（400g），未经进一步纯化而使用。该材料的流变分析通过使用 RFS3 Rheometrics 仪器（1Hz 的振荡频率，25mm 平行板结构，200% 的外加应变）在 130℃ 降至 40℃ 的温度范围内测量，明显显示出无定形特性（图 2）。130℃ 下该材料的熔体粘度为 75cPs，其在约 50℃ 下增至约 1.6×10^5 cPs。

[0278] 此外，该化合物显示出合适的用作固体油墨组合物的无定形粘合剂树脂的粘度特

性。

[0279] 实施例 3:表 1 的单噁唑啉化合物 5 的合成

[0280]

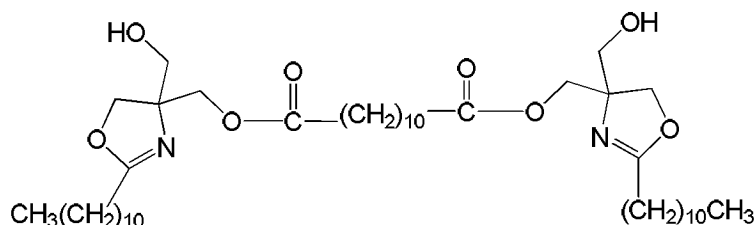


[0281] 向配有双叶轮搅拌器和蒸馏装置的 1 升 Parr 反应器中加入十二烷酸 (200g ; SIGMA-ALDRICH, Milwaukee, WI)、三(羟甲基)氨基甲烷 (92g ;EMD chemicals, New Jersey) 和作为催化剂的 FASCAT 4100 (0.45g ;Arkema Inc.)。将内容物加热至 165℃ 保持 2 小时, 随后在 2 小时内升高温度至 205℃, 在该过程中用蒸馏接收器收集水馏出液。随后使反应器压力降至约 1-2mmHg 保持 1 小时, 其后将内容物排出至已称重的容器中冷却至室温。将产物以以下方式纯化:通过温和加热使产物溶解于乙酸乙酯 (2.5 份) 和己烷 (10 份) 的混合物中, 然后冷却至室温以结晶得到为白色颗粒状粉末的纯产物。最高熔点 (DSC) 测定为 99℃。

[0282] 该材料的流变分析通过使用 RFS3Rheometrics 仪器 (1Hz 的振荡频率, 25mm 平行板结构, 200% 的外加应变) 在 130℃ 降至 40℃ 的温度范围内测量。图 2 示出的是复数粘度-温度的曲线图, 其显示 130℃ 下的熔体粘度为 8.2cPs, 该材料在 95℃ 下开始结晶, 最高粘度为 4.5×10^6 cPs (在 85℃ 的完全结晶温度下)。

[0283] 实施例 4:二聚噁唑啉酯 (表 2 的化合物 7, 其中基团 R_1 中 $n = 11$, 基团 R_2 中 $n = 10$) 的制备。

[0284]

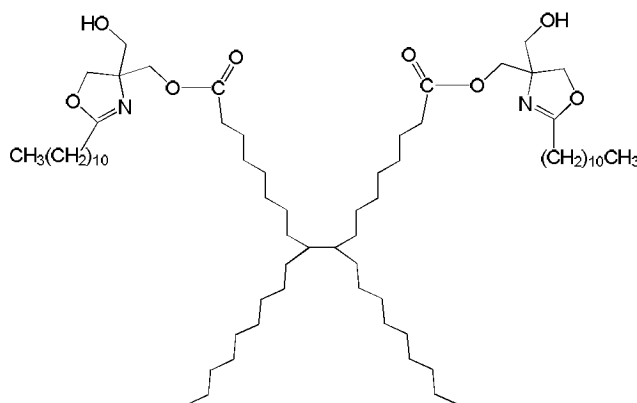


[0285] 向配有短路蒸馏装置和温度探头的 100mL 三颈圆底烧瓶中加入:实施例 3 的单噁唑啉二醇 (3.425g)、1,12-十二烷二酸 (1.38g ;SIGMA-ALDRICH, Milwaukee, WI) 和作为催化剂的 FASCAT 4100 (6.3mg ;Arkema Inc.)。将内容物以 400rpm 进行磁力搅拌的同时在 1 小时内逐渐加热至 165℃。一旦观察到有水蒸气生成, 即将混合物在 165℃ 下再加热 2 小时, 其后所有的单噁唑啉二醇被消耗掉 (由 $^1\text{H-NMR}$ 光谱监测)。然后将反应器压力降至约 10mmHg 保持约 2 分钟, 随后将内容物排出至已称重的容器中冷却至室温。产物未进一步纯化, 其分离得到不透明的浅黄色半固体 (3.60g)。以 10℃ / 分钟的加热速率测量的该材料的 DSC 热分析只显示出一个在 8.6℃ 下的晶态熔化转变和在约 41℃ 下的玻璃化转变 (T_g) 开始温度。

[0286] 该材料的流变分析通过使用 RFS3Rheometrics 仪器 (1Hz 的振荡频率, 25mm 平行板结构, 200% 的外加应变) 在 130℃ 降至 40℃ 的温度范围内测量, 明显显示出无定形特性。130℃ 下该材料的熔体粘度为 27.5cPs, 其在约 40℃ 下增至约 2×10^3 cPs。

[0287] 实施例 5:二聚噁唑啉酯 (表 2 的化合物 17, 其中基团 R_1 中 $n = 11$) 的制备。

[0288]



[0289] 向配有短路蒸馏装置和温度探头的 100mL 三颈圆底烧瓶中加入：实施例 3 的单噁唑啉二醇 (1.38g)、C-36“二聚酸”(5.10g；作为 Pripol 1006 购自 Uniqema Inc., Delaware, USA) 和作为催化剂的 FASCAT 4100 (2.5mg；Arkema Inc.)。将内容物以 400rpm 进行磁力搅拌的同时在 1 小时内逐渐加热至 165℃。一旦观察到有水蒸气生成，即将混合物在 165℃ 下再加热 2.5 小时，其后所有的单噁唑啉二醇被消耗掉（由 $^1\text{H-NMR}$ 光谱监测）。然后将反应器压力降至约 10mmHg 保持约 2 分钟，随后将内容物排出至已称重的容器中冷却至室温。产物未进一步纯化，其分离得到透明的浅黄色半固体 (5.35g)。以 10℃ / 分钟的加热速率测量的该材料的 DSC 热分析未显示出任何晶态热转变或任何明确的玻璃化转变 (T_g)。

[0290] 该材料的流变分析通过使用 RFS3Rheometrics 仪器 (1Hz 的振荡频率, 25mm 平行板结构, 200% 的外加应变) 在 130℃ 降至 40℃ 的温度范围内测量，明显显示出无定形特性。130℃ 下该材料的熔体粘度为 113cPs，其在约 40℃ 下增至约 1.3×10^4 cPs。

[0291] 实施例 6 至 8: 表 3 的相变油墨组合物的制备。

[0292] 如表 3 (以下) 所示，使用本文所述的噁唑啉化合物的混合物配制相变油墨组合物。

[0293] 制备固体油墨组合物 (50g 以上规模) 的一般过程如下：

[0294] 向 250mL 玻璃或不锈钢容器中加入 (以如下顺序)：

[0295] i) 无定形粘合剂树脂材料；

[0296] ii) 晶态相变材料；

[0297] iii) 添加剂 (粘度改性剂、抗氧化剂、增稠剂、澄清剂等)。

[0298] 首先将所述混合物在高温下 (例如 120℃ 以上) 熔化，然后置于控温加热罩中，其中使用配有不锈钢 4 叶 90° 间距的叶轮的机械式顶部搅拌器在约 175-250rpm 搅拌下在 130℃ 对其进行熔化混合。该油墨原料混合物搅拌至少 1 小时后，将其通过不锈钢 325x2300 目的金属丝滤布 (304SS 型, 购自 Gerard Daniel Worldwide, Hanover, USA) 进行热过滤。然后将经过滤的油墨原料转移回至 250mL 容器中，在 130℃ 下加热的同时进行机械搅拌。在继续加热的同时，在 0.5 小时内向该油墨原料中分小份加入所需的着色剂。一旦添加完着色剂，在 275rpm 和 130℃ 下再搅拌经着色的油墨组合物 3-4 小时，以确保油墨组合物的均一性。然后将经着色的油墨组合物再次通过不锈钢 325x2300 目的金属丝滤布进行熔化过滤后，将其分配至模盘中并在室温冷却的同时固化。通过 DSC 表征经着色的油墨组合物的热性能，使用 RFS3Rheometrics 应变控制流变仪表征其流变性能。

[0299] 表 3 示出了示例性油墨组合物的多种组分。所述油墨组合物的流变曲线示于图 3

中。

[0300] 表 3 :相变油墨组合物

[0301]

		实施例 6	实施例 7	实施例 8
	组分	Wt%	Wt%	Wt%
晶态相变试剂	实施例 3 材料(单噁唑啉二醇)	62.80	63.5	63.5
无定形粘合剂树脂	实施例 2 的噁唑啉材料	30.00	30.00	30.00
粘度改性剂	(KEMAMIDE S-180 (硬脂基硬脂酰胺, 购自 Witco Corp., USA)	4.00	3.50	3.50

[0302]

抗氧化剂	Naugard 445 (购自 Chemtura, USA)	0.20	0.00	0.00
着色剂	Orasol Blue GN 染料 (购自 Ciba-Geigy, USA)	3.00	3.00	3.00
油墨特性	*粘度@ 130°C (cPs)	11.15	11.20	11.20
	*粘度@ 60°C (cPs)	6.8 x 10 ⁶	4.5 x 10 ⁶	6 x 10 ⁷
	开始 T _{结晶} (°C) (由流变法测定)	78	86	90
	熔点(°C) (由 DSC 测定**)	81.5	87	89
	T _{结晶} (°C) (由 DSC 测定**)	62 (小) 54 (大)	63	66.5

[0303] *振荡频率 = 1Hz ;25mm 平行板结构 ;间隙 = 0.2mm ;

[0304] 应变 % = 200 % -400 % ,在 Rheometrics RFS3 仪器上测定的不依赖于应变的粘度。

[0305] **在 TA Instruments Q1000 机器上进行的 DSC 分析,在两个加热和冷却循环后使用 10°C / 分钟的

[0306] 扫描速率测定。

[0307] 应理解,各种上述所公开的和其他的特征和功能或其替代物可以按需要结合至多种其他不同的体系或应用中。此外,各种目前无法预见的或未预料到的替代方案、修改方

案、变化方案或改进方案可随后由本领域技术人员作出,这些也意欲包括在所附权利要求书中。

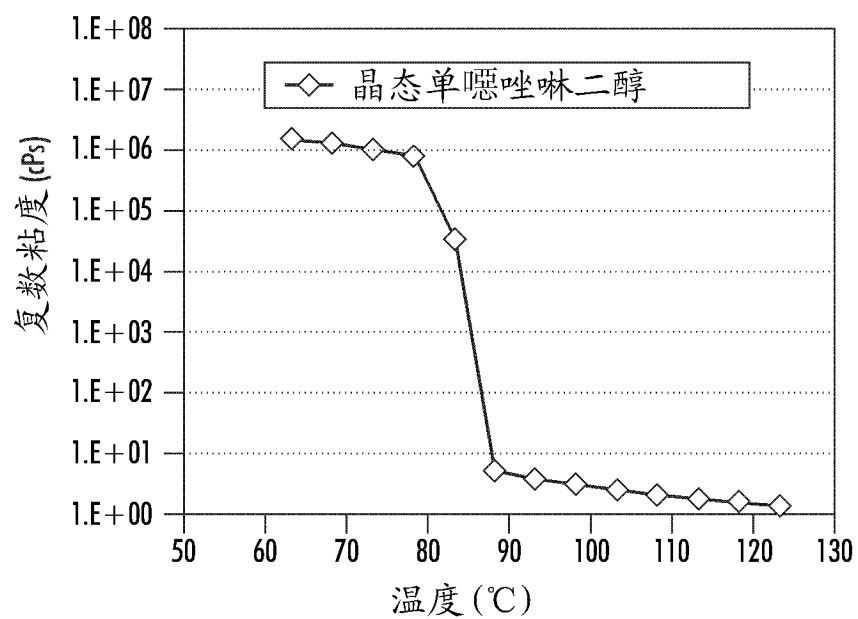


图 1

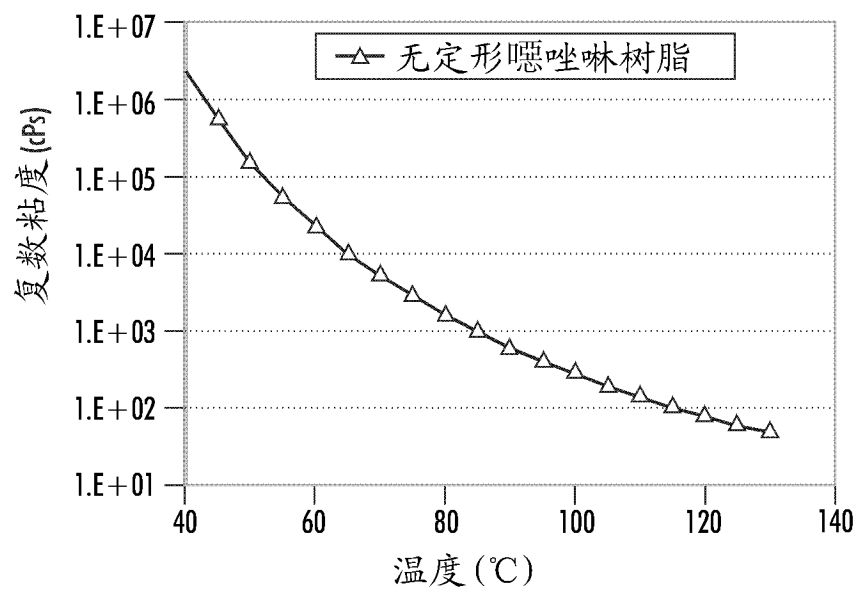


图 2

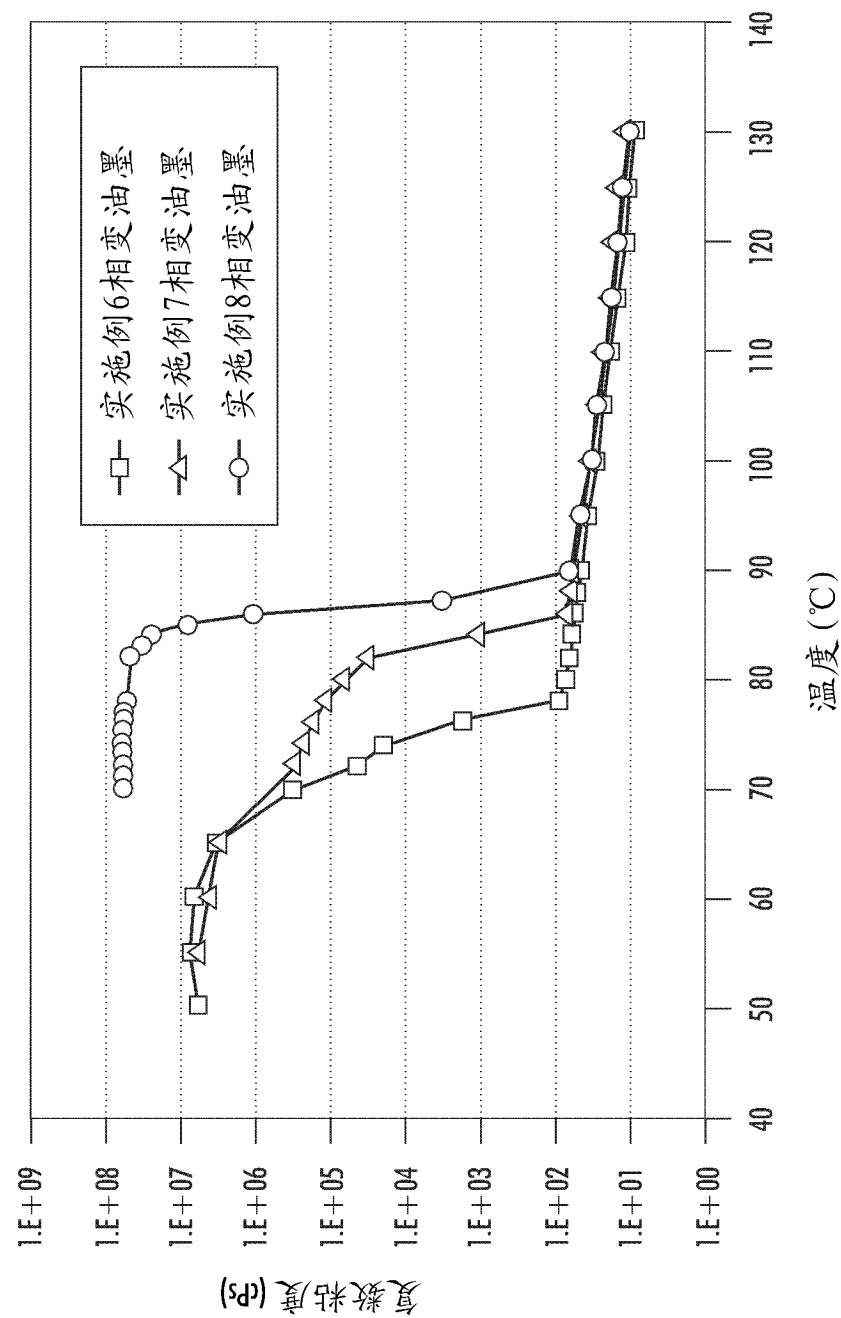


图 3