



(10) **DE 10 2012 205 871 B4** 2018.05.03

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 205 871.0**

(22) Anmeldetag: **11.04.2012**

(43) Offenlegungstag: **31.10.2012**

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **03.05.2018**

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

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

(30) Unionspriorität:  
**13/095,770 27.04.2011 US**

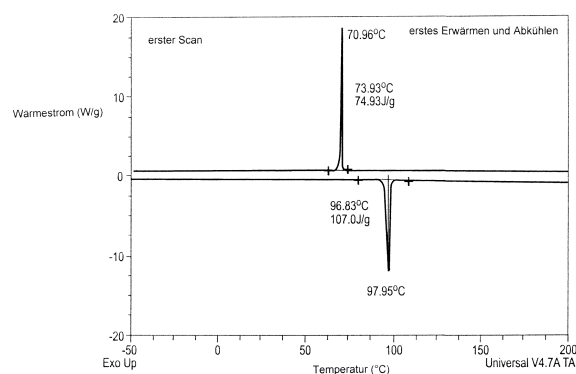
(73) Patentinhaber:  
**Xerox Corp., Norwalk, Conn., US**

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

(72) Erfinder:  
**Morimitsu, Kentaro, Mississauga, CA; Belelie,  
Jennifer L., Oakville, Ontario, CA; Chopra,  
Naveen, Oakville, Ontario L6J 3W2, CA; Drappel,  
Stephan V., Toronto, Ontario, M5N 1X4, CA;  
Tracy, Corey, Mississauga, CA; Odell, Peter G.,  
Mississauga, CA**

(54) Bezeichnung: **Heißschmelztinte**

(57) Hauptanspruch: Heißschmelztinte, umfassend:  
einen amorphen Bestandteil, wobei der amorphe Bestandteil  
tri-(DL-Menthol)-citrat ist, und  
einen kristallinen Bestandteil, wobei der kristalline Bestand-  
teil ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus N-  
Phenethylhydrozimtsäureamid, N-Phenethylbenzamid und  
N-Benzylbenzamid.



## Beschreibung

**[0001]** Diese Erfindung betrifft eine feste Tintenzusammensetzung (im Folgenden auch als „Heißschmelztinte“ bezeichnet), die bei Raumtemperatur fest ist und die bei einer erhöhten Temperatur geschmolzen ist und in geschmolzenem Zustand auf einem Substrat aufgebracht werden kann. Diese Heißschmelztinte kann beim Tintenstrahldrucken verwendet werden. Die Erfindung betrifft insbesondere eine feste Tintenzusammensetzung, die einen amorphen Bestandteil, ein kristallines Material und gegebenenfalls einen färbenden Bestandteil umfasst. Bekannte Heißschmelztinten für die Tintenstrahlaufzeichnung werden beispielsweise in den U.S. Patenten Nr. 6,958,406 B2, Nr. 7,053,227 B2, Nr. 7,381,831 B1 und Nr. 7,427,323 B1 beschrieben.

**[0002]** Beim Tintenstrahldrucken können Tinten verwendet werden, die bei Raumtemperatur fest sind und die bei einer erhöhten Temperatur flüssig sind. Solche Tinten werden gewöhnlich als „feste Tinten“, „Heißschmelztinten“ oder „Phasenumwandlungstinten“ bezeichnet. Eine Apparatur, mit der eine feste Drucktinte auf einem Aufzeichnungsmedium, wie beispielsweise Papier, aufgebracht werden kann, wird zum Beispiel im U.S. Patent Nr. 4,490,731 A beschrieben. Wenn eine Heißschmelztinte in einem Thermo-Inkjet-Drucker verwendet wird, wird die feste Tinte mit der Erwärmungsvorrichtung des Druckers geschmolzen und ähnlich wie beim gewöhnlichen thermischen Tintenstrahldrucken mit einer flüssigen Tinte in Form einer Flüssigkeit versprüht. Wenn die geschmolzene Tinte auf das Aufzeichnungsmedium trifft, erstarrt die Tinte sehr schnell, so dass der färbende Bestandteil im Wesentlichen an der Oberfläche des Aufzeichnungsmediums verbleibt und nicht aufgrund von Kapillarkräften in das Aufzeichnungsmedium (wie beispielsweise Papier) eindringt, wodurch eine Ausdruckdichte (Bildichte) erzielt wird, die höher als die Ausdruckdichte ist, die gewöhnlich bei der Verwendung flüssiger Tinten erhalten wird. Die Verwendung von Heißschmelztinten beim Tintenstrahldrucken hat die folgenden Vorteile: es besteht keine Gefahr, dass die Tinte während der Handhabung verschüttet wird; es können Ausdrücke mit verschiedensten Bilddichten und unterschiedlicher Qualität hergestellt werden; das Papier wird nur minimal gekräuselt oder verzerrt; und die Düsen des Tintenstrahldruckkopfes verstopfen nicht, selbst wenn über einen längeren Zeitraum hinweg nicht gedruckt wird und die Düsen dabei nicht abgedeckt werden.

**[0003]** Heißschmelztinten liegen bei Umgebungstemperatur gewöhnlich in fester Form vor, während sie bei der Betriebstemperatur eines Tintenstrahldruckers in flüssiger Form vorliegen. Beim Drucken werden feine Tröpfchen der flüssigen Tinte versprüht, und wenn die Tintentröpfchen auf die Oberfläche des Aufzeichnungsmediums treffen, entweder direkt oder über ein erwärmtes Zwischenübertragungselement, das ein Band oder eine Walze sein kann, erstarren sie sehr schnell, wobei das gewünschte Muster aus erstarrten Tintentröpfchen erhalten wird.

**[0004]** Heißschmelztinten, die zum Herstellen farbiger Ausdrücke verwendet werden, umfassen gewöhnlich einen Tintenträger und einen färbenden Bestandteil, der mit dem Tintenträger kompatibel ist. Es können mehrere farbige Heißschmelztinten hergestellt werden, die jeweils einen Tintenträger und einen kompatiblen Bestandteil mit einer Primärfarbe für die subtraktive Farbmischung enthalten. Die Heißschmelztinten für die subtraktive Farbmischung können jeweils einen Farbstoff oder ein Pigment der Farbe Cyan, Magenta, Gelb oder Schwarz umfassen; es können aber auch Tinten mit anderen Farben verwendet werden. Diese gefärbten Tinten mit einer Primärfarbe für die subtraktive Farbmischung können unter Verwendung eines einzelnen Farbstoffes, eines einzelnen Pigments oder eines Gemisches aus verschiedenen Farbstoffen oder Pigmenten hergestellt werden.

**[0005]** Heißschmelztinten sind insbesondere deshalb zur Verwendung in Tintenstrahldruckern geeignet, weil sie in fester Form verbleiben, wenn sie bei Raumtemperatur transportiert oder über einen längeren Zeitraum hinweg gelagert werden. Ein Verstopfen der Düsen des Tintenstrahldruckkopfes, was bei der Verwendung von flüssigen Tinten infolge des Verdampfens des Lösungsmittels vorkommen kann, tritt bei der Verwendung von Heißschmelztinten ebenfalls nicht auf, wodurch die Druckzuverlässigkeit beim Tintenstrahldrucken verbessert wird. In einem Tintenstrahldrucker, in dem eine Heißschmelztinte verwendet wird und in dem die Tintentröpfchen direkt auf einem Aufzeichnungsmedium (wie zum Beispiel einem Blatt Papier oder einer Transparentfolie) aufgebracht werden, erstarren die Tintentröpfchen sofort, wenn sie auf das Aufzeichnungsmedium treffen, so dass ein Eindringen der Tinte in das Aufzeichnungsmedium verhindert wird, wodurch die Qualität des Ausdruckes, der aus Tintenpunkten besteht, verbessert wird.

**[0006]** Mit der zuvor beschriebenen Tintenstrahldrucktechnologie, bei der herkömmliche feste Tinten verwendet werden, können gewöhnlich lebendige Ausdrücke kostengünstig auf einer Vielzahl von porösen Papieren hergestellt werden; mit dieser Technologie können jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse auf beschichteten Substraten erhalten werden. Es besteht deshalb ein Bedarf an einer Heißschmelztinte, mit der Bilder oder Ausdrücke auf beschichteten Papiersubstraten erzeugt werden können. Es besteht ebenfalls ein Bedarf an

alternativen Heißschmelztinten und Drucktechnologien für die Zukunft, mit denen qualitativ hochwertige Bilder auf allen Substraten erzeugt werden können.

**[0007]** Diese Erfindung betrifft feste Tintenzusammensetzungen, die eine spezifische kristalline Amidverbindung und ein spezifisches amorphes Material, das aus Zitronensäure hergestellt wurde, enthalten und die beim Tintenstrahldrucken, einschließlich beim Drucken auf beschichteten Papiersubstraten, verwendet werden können.

**[0008]** Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen:

(1) Eine Heißschmelztinte, umfassend:

einen amorphen Bestandteil, wobei der amorphe Bestandteil tri-(DL-Menthol)-citrat ist, und

einen kristallinen Bestandteil, wobei der kristalline Bestandteil ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus N-Phenethylhydrozimtsäureamid, N-Phenethylbenzamid und N-Benzylbenzamid.

(2) Eine Heißschmelztinte gemäß Punkt (1), wobei der amorphe Bestandteil in einer Menge von 5 Gewichtsprozent bis 40 Gewichtsprozent in der Tinte enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Heißschmelztinte, und wobei der kristalline Bestandteil in einer Menge von 60 Gewichtsprozent bis 95 Gewichtsprozent in der Tinte enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Heißschmelztinte.

(3) Eine Heißschmelztinte gemäß Punkt (1) oder (2), wobei der kristalline Bestandteil und der amorphe Bestandteil in einem Gewichtsverhältnis von 1,5 bis 20 miteinander vermischt sind.

(4) Eine Heißschmelztinte gemäß einem der Punkte (1) bis (3), weiterhin umfassend einen färbenden Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Pigment, einem Farbstoff und Gemischen von Pigmenten und/oder Farbstoffen.

(5) Eine Heißschmelztinte gemäß einem der Punkte (1) bis (4), wobei der kristalline Bestandteil eine Viskosität von 1 bis 10 mPa·s bei einer Temperatur von 140 °C hat.

(6) Eine Heißschmelztinte gemäß einem der Punkte (1) bis (5) mit einer Viskosität von 15 mPa·s oder weniger bei einer Temperatur von 140 °C.

(7) Eine Heißschmelztinte gemäß einem der Punkte (1) bis (6) mit einer Viskosität von mehr als  $10^6$  mPa·s bei Raumtemperatur.

(8) Eine Heißschmelztinte gemäß einem der Punkte (1) bis (7) mit einer Schmelztemperatur ( $T_{schm}$ ) von 65 bis 150 °C und einer Kristallisationstemperatur ( $T_{krist}$ ) von 65 bis 140 °C.

**[0009]** Die **Fig. 1** zeigt die DSC (Differential-Scanning-Kalorimetrie)-Daten von N-Phenethylhydrozimtsäureamid (die DSC-Daten wurden mit der Vorrichtung Q1000 Differential Scanning Calorimeter (TA Instruments) bei einer Geschwindigkeit von 10 °C/Min. im Bereich von -50 bis 200 bis -50 °C erhalten).

**[0010]** Die **Fig. 2** zeigt die DSC-Daten einer in den Beispielen hergestellten Tintenprobe, die das Gemisch N-Phenethylhydrozimtsäureamid/tri-(DL-Menthol)-citrat (TMC) (70/30 Gewichtsprozent) enthielt.

**[0011]** Die **Fig. 3** zeigt die rheologischen Daten der in den Beispielen hergestellten Tintenproben, die das Gemisch aromatisches Amid (kristalliner Bestandteil)/TMC (amorpher Bestandteil) (70/30 Gewichtsprozent) enthielten.

**[0012]** Alle rheologischen Messungen wurden mit der Vorrichtung RFS3 Controlled Strain Rheometer (TA Instruments), ausgestattet mit einer Peltier-Heizplatte, unter Verwendung einer 25 mm Parallelplatte durchgeführt. Das Messverfahren wurde im Temperature-Sweep-Modus in Temperaturschritten von 5 °C von einer hohen Temperatur zu einer niedrigen Temperatur, wobei die Haltezeit (Gleichgewichtseinstellungszeit) 120 Sekunden zwischen den jeweiligen Temperaturschritten betrug, und bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz durchgeführt.

**[0013]** Die Verwendung von festen Tinten ermöglicht neue Druckanwendungen in unterschiedlichsten Bereichen, und durch eine geeignete Auswahl der Druckkopftechnologie, des Druckprozesses und der Tintenmaterialien können viele Druckanwendungen optimiert werden. Diese Heißschmelztinten sind bei Raumtemperatur (RT; 20 bis 27 °C) fest und bei einer erhöhten Temperatur geschmolzen und können in geschmolzenem Zustand auf einem Substrat aufgebracht werden. Wie zuvor beschrieben wurde, können zufriedenstellende

Ergebnisse erhalten werden, wenn herkömmliche feste Tinten auf porösen Papiersubstraten aufgebracht werden; auf beschichteten Papiersubstraten werden jedoch nicht immer zufriedenstellende Ergebnisse erhalten.

**[0014]** Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben entdeckt, dass widerstandsfähige Bilder beziehungsweise Ausdrücke auf beschichteten Papieren erhalten werden können, wenn eine feste Tintenzusammensetzung verwendet wird, die ein Gemisch aus spezifischen kristallinen und amorphen Bestandteilen enthält. Diese Entdeckung ist im Hinblick auf die bekannten Eigenschaften von kristallinen und amorphen Materialien überraschend. Verbindungen mit einer kleinen Molekülgröße kristallisieren gewöhnlich aus, wenn sie vom geschmolzenen in den festen Zustand übergehen, und organische Feststoffe mit einem niedrigen Molekulargewicht liegen gewöhnlich in Form von Kristallen vor. Kristalline Materialien sind gewöhnlich relativ hart und widerstandsfähig; sie sind jedoch ebenfalls relativ spröde, und wenn eine Tintenzusammensetzung, die hauptsächlich kristalline Bestandteile enthält, zum Herstellen eines Ausdruckes verwendet wird, kann der erhaltene Ausdruck leicht beschädigt werden. Amorphe Materialien mit einem hohen Molekulargewicht, wie beispielsweise Polymere, liegen bei erhöhter Temperatur in Form von viskosen und klebrigen Flüssigkeiten vor; sie haben jedoch bei hohen Temperaturen keine ausreichend niedrige Viskosität. Deshalb können Polymere nicht über die Düsen eines Tintenstrahldruckkopfes (Betriebstemperatur:  $\leq 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) versprüht werden. Entsprechend der vorliegenden Erfindung werden spezifische kristalline und amorphe Bestandteile in Kombination miteinander verwendet, um eine widerstandsfähige Heißschmelztinte herzustellen.

**[0015]** Die vorliegende Erfindung stellt eine feste Tintenzusammensetzung für die Tintenstrahlaufzeichnung bereit, die ein Gemisch von spezifischen kristallinen und amorphen Bestandteilen umfasst, die gewöhnlich in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 60:40 bis 95:5 in der Tinte enthalten sind. Es ist bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von kristallinen zu amorphen Bestandteilen im Bereich von 65:35 bis 95:5 oder im Bereich von 70:30 bis 90:10 liegt. Entsprechend einer anderen Ausführungsform der Erfindung sind die kristallinen und amorphen Bestandteile in einem Gewichtsverhältnis von 1,5 bis 20 oder in einem Gewichtsverhältnis von 2, 0 bis 10 miteinander vermischt.

**[0016]** Der amorphe Bestandteil, der in der erfindungsgemäßen Heißschmelztinte verwendet wird, ist der Zitronensäuretriester von DL-Menthol.

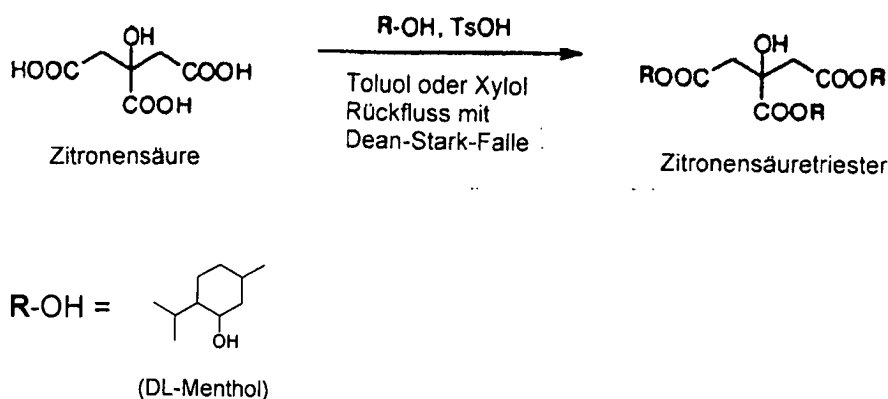
**[0017]** Der erfindungsgemäß verwendete kristalline Bestandteil ist eine Amidverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus N-Phenethylhydrozimtsäureamid, N-Phenethylbenzamid und N-Benzylbenzamid.

**[0018]** Heißschmelztinten, die eine Kombination dieser amorphen und kristallinen Bestandteile enthalten, sind hart und können zum Herstellen von widerstandsfähigen Ausdrücken beziehungsweise Bildern sowohl auf unbeschichteten Substraten als auch auf beschichteten Substraten verwendet werden. Der kristalline Bestandteil in der Tintenzusammensetzung begünstigt die Phasenumwandlung durch schnelles Auskristallisieren beim Abkühlen der Tinte. Der kristalline Bestandteil bestimmt ebenfalls die Struktur des erhaltenen Tintenfilms und verringert die Klebrigkeit des amorphen Bestandteils, so dass eine harte Tinte erhalten wird. Der amorphe Bestandteil verleiht der Tinte die erforderliche Klebrigkeit und dem Ausdruck die erforderliche Widerstandsfähigkeit.

**[0019]** Die erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Bestandteile sind aromatische Amidverbindungen, die mit dem amorphen Material mischbar sind. Diese aromatischen Amide werden in der Literatur beschrieben und sind handelsüblich erhältlich. Die Eigenschaften der aromatischen Amidverbindungen hängen von ihrer Struktur ab. Wenn die erfindungsgemäß verwendeten aromatischen Amide als kristalline Bestandteile verwendet werden, kann eine Heißschmelztinte mit den gewünschten Eigenschaften erhalten werden. Diese Materialien kristallisieren innerhalb eines engen Temperaturbereiches aus und haben eine relativ niedrige Viskosität ( $\leq 10^1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ , wie beispielsweise 0,5 bis 10  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , bevorzugt 1 bis 10  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) bei einer Temperatur von  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; sie haben bei Raumtemperatur jedoch eine sehr hohe Viskosität ( $> 10^6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ). Diese Materialien haben eine Schmelztemperatur ( $T_{\text{schm}}$ ) von  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder weniger, wie beispielsweise eine Schmelztemperatur im Bereich von 65 bis  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder 66 bis  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; und eine Kristallisationstemperatur ( $T_{\text{krist}}$ ) von  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder mehr, wie beispielsweise eine Kristallisationstemperatur im Bereich von 60 bis  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder 65 bis  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen  $T_{\text{schm}}$  und  $T_{\text{krist}}$  beträgt weniger als etwa  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Aufgrund dieser Eigenschaften sind diese aromatischen Amidverbindungen besonders gut als kristalline Bestandteile für die erfindungsgemäßen Heißschmelztinten geeignet.

**[0020]** Das erfindungsgemäß verwendete amorphe Material, das heißt tri-(DL-Menthol)-citrat, wird bei der Veresterung von Zitronensäure mit DL-Menthol erhalten. Dieses Material zeigt keine Kristallisation und hat bei ho-

hen Temperaturen eine relativ niedrige Viskosität; es hat bei Raumtemperatur jedoch eine sehr hohe Viskosität ( $> 10^6$  cP). Die hohe Viskosität bei Raumtemperatur verleiht der Tinte die erforderliche Widerstandsfähigkeit.



**[0021]** Das erfindungsgemäß verwendete amorphe Material hat eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), zeigt bei der DSC-Messung (bei einer Geschwindigkeit von  $10^\circ\text{C}/\text{Min.}$  im Bereich von  $-50$  bis  $200$  bis  $-50^\circ\text{C}$ ) jedoch keine Kristallisations- oder Schmelzpeaks. Das amorphe Material verleiht der Tinte die erforderliche Widerstandsfähigkeit und Flexibilität.

**[0022]** Die Heißschmelztinte entsprechend der vorliegenden Erfindung enthält die kristallinen und amorphen Bestandteile und gegebenenfalls einen färbenden Bestandteil. Die erfindungsgemäße Kombination aus amorphen und kristallinen Materialien ermöglicht die Herstellung einer Tinte mit einem genau definierten (scharfen) Phasenübergang von Flüssig nach Fest und einer geeigneten Viskosität, mit der harte und widerstandsfähige Bilder ausgedruckt werden können. Ausdrücke, die unter Verwendung dieser Tinte hergestellt wurden, haben bessere Eigenschaften als Ausdrücke, die unter Verwendung handelsüblich erhältlicher Tinten hergestellt wurden; sie werden beispielsweise nicht so leicht verkratzt beziehungsweise abgerieben. Die erfindungsgemäße Heißschmelztinte, die ein Gemisch aus kristallinen und amorphen Bestandteilen enthält, hat die gewünschten rheologischen Eigenschaften, die beim Tintenstrahldrucken erforderlich sind.

**[0023]** Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann weiterhin einen färbenden Bestandteil enthalten, der ein Pigment oder ein Farbstoff sein kann und der in der Tintenzusammensetzung gewöhnlich in einer Menge im Bereich von  $0,1$  Gewichtsprozent bis  $50$  Gewichtsprozent und bevorzugt in einer Menge im Bereich von  $0,2$  Gewichtsprozent bis  $20$  Gewichtsprozent oder in einer Menge im Bereich von  $0,5$  bis  $10$  Gewichtsprozent enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung. Die Heißschmelztinte enthält das kristalline Material gewöhnlich in einer Menge im Bereich von  $60$  Gewichtsprozent bis  $95$  Gewichtsprozent und bevorzugt in einer Menge im Bereich von  $65$  Gewichtsprozent bis  $95$  Gewichtsprozent oder in einer Menge im Bereich von  $70$  Gewichtsprozent bis  $90$  Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung. Die Tintenzusammensetzung enthält das amorphe Material gewöhnlich in einer Menge im Bereich von  $5$  Gewichtsprozent bis  $40$  Gewichtsprozent und bevorzugt in einer Menge im Bereich von  $5$  Gewichtsprozent bis  $35$  Gewichtsprozent oder in einer Menge im Bereich von  $10$  Gewichtsprozent bis  $30$  Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung.

**[0024]** Die erfindungsgemäße Heißschmelztinte kann eine Viskosität im Bereich von  $1$  bis  $14$  mPa·s, im Bereich von  $2$  bis  $13$  mPa·s oder im Bereich von  $3$  bis  $12$  mPa·s bei einer Temperatur von  $140^\circ\text{C}$  haben. Es ist bevorzugt, dass die Heißschmelztinte eine Viskosität von  $> 10^6$  mPa·s bei Raumtemperatur hat. Es ist bevorzugt, dass die Heißschmelztinte eine Schmelztemperatur ( $T_{\text{schm}}$ ) von  $65$  bis  $150^\circ\text{C}$ ,  $65$  bis  $135^\circ\text{C}$  oder  $70$  bis  $130^\circ\text{C}$ , und eine Kristallisationstemperatur ( $T_{\text{krist}}$ ) von  $40$  bis  $140^\circ\text{C}$ ,  $45$  bis  $130^\circ\text{C}$  oder  $50$  bis  $125^\circ\text{C}$  hat, bestimmt mittels DSC-Messung bei einer Geschwindigkeit von  $10^\circ\text{C}/\text{Min.}$

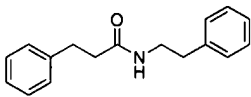
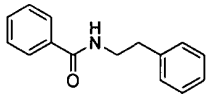
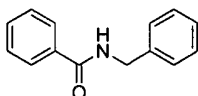
#### Kristalliner Bestandteil

**[0025]** In den Experimenten wurden drei spezifische aromatische Amidverbindungen verwendet: N-Phenethylhydrozimtsäureamid, N-Phenethylbenzamid und N-Benzylbenzamid. Die Herstellung von N-Phenethylhydrozimtsäureamid und N-Phenethylbenzamid wird in den folgenden Beispielen beschrieben. N-Benzylbenzamid kann von Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri) bezogen werden.

**[0026]** Die thermischen Eigenschaften der ausgewählten Amidverbindungen wurden mittels DSC (Differential-Scanning-Kalorimetrie)-Messung bei einer Geschwindigkeit von 10 °C/Min. im Bereich von -50 bis 200 bis -50 °C bestimmt. Die **Fig. 1** zeigt die DSC-Daten von N-Phenethylhydrozimtsäureamid.

**[0027]** Alle Materialien zeigten genau definierte (scharfe) Phasenübergänge innerhalb des gewünschten Temperaturbereiches; die thermischen Eigenschaften der Materialien sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben. Diese Daten zeigen, dass die Materialien die gewünschten Eigenschaften haben, so dass sie als Phasenumwandlungsmaterialien in der erfindungsgemäßen Heißschmelztinte verwendet werden können. Die relativ kleine Temperaturdifferenz zwischen  $T_{\text{schm}}$  und  $T_{\text{krist}}$  bedeutet, dass die Phasenumwandlung schnell erfolgt; deshalb sind diese Materialien sehr gut als kristalline Bestandteile in den erfindungsgemäßen Tinten verwendbar.

Tabelle 1

Verbindung Nr.	Formel	$T_{\text{schm}}$ (°C)*	$T_{\text{krist}}$ (°C)*	$T_{\text{schm}} - T_{\text{krist}}$ (°C)
1		98	71	27
2		117	100	17
3		106	69	37
* Die DSC-Daten wurden mit der Vorrichtung Q1000 Differential Scanning Calorimeter (TA Instruments) bei einer Geschwindigkeit von 10 °C/Min. im Bereich von -50 bis 200 bis -50 °C erhalten.				

## Amorpher Bestandteil

**[0028]** Die Heißschmelztinte entsprechend der vorliegenden Erfindung enthält einen amorphen Bestandteil, der tri-(DL-Menthol)-citrat ist. In den Experimenten wurde Zitronensäure mit unterschiedlichen Alkoholen umgesetzt, um Triester zu erhalten. Von zehn verschiedenen Alkoholen, die verwendet wurden, war DL-Menthol das beste Material, um einen stabilen amorphen Zitronensäuretriester herzustellen. Die Triester von L-Menthol und t-Butylcyclohexanol lagen in fester Form als amorphe Materialien vor; diese Materialien bildeten jedoch teilweise Kristalle. Die Triester von Phenethylalkohol und Cyclohexanol kristallisierten in einem Kühlschrank aus. Die restlichen hergestellten Triester waren bei Raumtemperatur viskose Flüssigkeiten. Deshalb wird erfindungsgemäß tri-(DL-Menthol)-citrat als amorpher Bestandteil verwendet. Es können drei oder mehr Moläquivalente DL-Menthol bei der Veresterung verwendet werden, um den Triester von Zitronensäure herzustellen.

**[0029]** Die erfindungsgemäße Heißschmelztinte kann weiterhin herkömmlich verwendete Additive enthalten, die der Tinte zusätzliche Eigenschaften verleihen. Beispiele für solche Additive, die in Kombination miteinander verwendet werden können, umfassen Antioxidationsmittel, Entschäumungsmittel, Gleitmittel, Einebner, Klärmittel, Mittel zum Modifizieren der Viskosität, Haft- beziehungsweise Klebstoffe, und Weichmacher.

**[0030]** Die erfindungsgemäße Tinte kann ein Antioxidationsmittel enthalten, das die Bilder beziehungsweise Ausdrücke oder die Tintenbestandteile selbst vor Oxidation schützt, während die Tinte in Form einer erwärmten Schmelze in dem Tintenvorratsbehälter vorliegt. Beispiele für geeignete Antioxidationsmittel umfassen N,N'-Hexamethylen-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamid) (IRGANOX 1098, erhältlich von BASF); 2,2-Bis(4-(2-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy))ethoxyphenyl)propan (TOPANOL-205,

erhältlich von Vertellus); Tris(4-t-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat (Aldrich); 2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-t-butylphenyl)fluorophosphonit (ETHANOX-398, erhältlich von Albermarle Corporation); Tetrakis(2,4-di-t-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit (Aldrich); Pentaerythritoltetrastearat (TCI America); Tributylammoniumhypophosphit (Aldrich); 2,6-Di-t-butyl-4-methoxyphenol (Aldrich); 2,4-Di-t-butyl-6-(4-methoxybenzyl)phenol (Aldrich); 4-Brom-2,6-dimethylphenol (Aldrich); 4-Brom-3,5-dimethylphenol (Aldrich); 4-Brom-2-nitrophenol (Aldrich); 4-(Diethylaminomethyl)-2,5-dimethylphenol (Aldrich); 3-Dimethylaminophenol (Aldrich); 2-Amino-4-t-amylphenol (Aldrich); 2,6-Bis(hydroxymethyl)-p-kresol (Aldrich); 2,2'-Methylen-diphenol (Aldrich); 5-(Diethylamino)-2-nitrosophenol (Aldrich); 2,6-Dichlor-4-fluorphenol (Aldrich); 2,6-Dibromfluorphenol (Aldrich);  $\alpha$ -Trifluor-o-kresol (Aldrich); 2-Brom-4-fluorphenol (Aldrich); 4-Fluorphenol (Aldrich); 4-Chlorphenyl-2-chlor-1,1,2-trifluor-ethylsulfon (Aldrich); 3,4-Difluorphenylelessigsäure (Aldrich); 3-Fluorophenylelessigsäure (Aldrich); 3,5-Difluorphenylelessigsäure (Aldrich); 2-Fluorophenylelessigsäure (Aldrich); 2,5-Bis(trifluormethyl)-benzoesäure (Aldrich); Ethyl-2-(4-(4-(trifluormethyl)phenoxy)phenoxy)propionat (Aldrich); Tetrakis(2,4-di-t-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit (Aldrich); 4-t-Amylphenol (Aldrich); 3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-hydroxyphenethylalkohol (Aldrich); NAUGARD 76, NAUGARD 445, NAUGARD 512 und NAUGARD 524 (hergestellt von Chemtura Corporation); und Gemische davon. Das Antioxidationsmittel kann in der Tintenzusammensetzung in einer geeigneten oder effektiven Menge enthalten sein, wie zum Beispiel in einer Menge im Bereich von 0,25 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent oder in einer Menge im Bereich von 1 Gewichtsprozent bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Tinte.

**[0031]** Die erfindungsgemäße Heißschmelztinte kann ebenfalls einen färbenden Bestandteil enthalten. Die Heißschmelztinte muss jedoch keinen färbenden Bestandteil enthalten. Der färbende Bestandteil kann ein beliebiger färbender Bestandteil sein, wie beispielsweise ein Farbstoff, ein Pigment oder ein Gemisch davon, vorausgesetzt, dass der färbende Bestandteil in dem Tintenträger gelöst oder dispergiert werden kann. Es kann jeder Farbstoff oder jedes Pigment verwendet werden, vorausgesetzt, dass der färbende Bestandteil in dem Tintenträger dispergiert oder gelöst werden kann und dass der färbende Bestandteil kompatibel mit den anderen Bestandteilen der Tinte ist. Der Tintenträger der erfindungsgemäßen Heißschmelztinte kann in Kombination mit herkömmlichen färbenden Bestandteilen für Heißschmelztinten verwendet werden, wie zum Beispiel in Kombination mit den Solvent Dyes, Disperse Dyes, modifizierten Acid und Direct Dyes, Basic Dyes, Sulphur Dyes und Vat Dyes, die im Color Index (C.I.) aufgeführt sind. Beispiele für geeignete Farbstoffe umfassen Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Pylam Products); Direct Brilliant Pink B (Oriental Giant Dyes); Direct Red 3BL (Classic Dyestuffs); Supranol Brilliant Red 3BW (Bayer AG); Lemon Yellow 6G (United Chemie); Light Fast Yellow 3G (Shaanxi); Aizen Sylon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical); Bemachrome Yellow GD Sub (Classic Dyestuffs); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Cibacron Yellow 2G (Classic Dyestuffs); Orasol Black RLI (BASF); Orasol Black CN (Pylam Products); Savinyl Black RLSN (Clariant); Pyrazol Black BG (Clariant); Morfast Black 101 (Rohm & Haas); Diaazol Black RN (ICI); Thermoplast Blue 670 (BASF); Orasol Blue GN (Pylam Products); Savinyl Blue GLS (Clariant); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam Products); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation); Neozapon Black X51 (BASF); Classic Solvent Black 7 (Classic Dyestuffs); Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF); Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF); Sudan Red 462 (C.I. 26050) (BASF); C.I. Disperse Yellow 238; Neptune Red Base NB543 (BASF, C.I. Solvent Red 49); Neopen Blue FF-4012 (BASF); Lampronol Black BR (C.I. Solvent Black 35) (ICI); Morton Morplas Magenta 36 (C.I. Solvent Red 172); und Metallphthalocyanin-farbstoffe. Polymere Farbstoffe können ebenfalls verwendet werden, wie zum Beispiel die Farbstoffe, die von Milliken & Company handelsüblich erhältlich sind, wie beispielsweise Milliken Ink Yellow 869, Milliken Ink Blue 92, Milliken Ink Red 357, Milliken Ink Yellow 1800, Milliken Ink Black 8915-67, nicht verschnittenes Reactint Orange X-38, nicht verschnittenes Reactint Blue X-17, Solvent Yellow 162, Acid Red 52, Solvent Blue 44, und nicht verschnittenes Reactint Violet X-80.

**[0032]** Die erfindungsgemäße Heißschmelztinte kann ebenfalls ein Pigment als färbenden Bestandteil enthalten. Beispiele für geeignete Pigmente umfassen PALIOGEN Violet 5100 (BASF); PALIOGEN Violet 5890 (BASF); HELIOGEN Green L8730 (BASF); LITHOL Scarlet D3700 (BASF); SUNFAST Blue 15:4 (Sun Chemical); Hostaperm Blue B2G-D (Clariant); Hostaperm Blue B4G (Clariant); Permanent Red P-F7RK; Hostaperm Violet BL (Clariant); LITHOL Scarlet 4440 (BASF); Bon Red C (Dominion Color Company); ORACET Pink RF (BASF); PALIOGEN Red 3871 K (BASF); SUNFAST Blue 15:3 (Sun Chemical); PALIOGEN Red 3340 (BASF); SUNFAST Carbazole Violet 23 (Sun Chemical); LITHOL Fast Scarlet L4300 (BASF); SUNBRITE Yellow 17 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue L6900, L7020 (BASF); SUNBRITE Yellow 74 (Sun Chemical); SPECTRA PAC C Orange 16 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue K6902, K6910 (BASF); SUNFAST Magenta 122 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue D6840, D7080 (BASF); Sudan Blue OS (BASF); NEOPEN Blue FF4012 (BASF); PV Fast Blue B2GO1 (Clariant); IRGALITE Blue GLO (BASF); PALIOGEN Blue 6470 (BASF); Sudan Orange G (Aldrich); Sudan Orange 220 (BASF); PALIOGEN Orange 3040 (BASF); PALIOGEN Yellow 152, 1560 (BASF); LITHOL Fast Yellow 0991 K (BASF); PALIOTOL Yellow 1840 (BASF); NOVOPERM Yellow FGL (Clariant)

; Ink Jet Yellow 4G VP2532 (Clariant); Toner Yellow HG (Clariant); Lumogen Yellow D0790 (BASF); Suco-Yellow L1250 (BASF); Suco-Yellow. D1355 (BASF); Suco Fast Yellow D1355, D1351 (BASF); HOSTAPERM Pink E 02 (Clariant); Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (Clariant); Permanent Yellow GRL 02 (Clariant); Permanent Rubine L6B 05 (Clariant); FANAL Pink D4830 (BASF); CINQUASIA Magenta (DU PONT); PALIOGEN Black L0084 (BASF); Pigment Black K801 (BASF); and Ruße, wie beispielsweise REGAL 330™ (Cabot), Nipex 150 (Evonik), Carbon Black 5250 und Carbon Black 5750 (Columbia Chemical); und Gemische davon.

**[0033]** Die Dispersion des Pigments in dem Tintenträger kann mit synergistischen Mitteln und mit Dispergiermitteln stabilisiert werden. Die Pigmente, die erfindungsgemäß verwendet werden können, können organische oder anorganische Materialien sein. Pigmente auf der Basis von magnetischen Materialien sind ebenfalls geeignet und können zum Beispiel für die Herstellung von widerstandsfähigen MICR (Magnetic Ink Character Recognition)-Tinten verwendet werden. Beispiele für magnetische Pigmente umfassen magnetische Nanoteilchen, wie zum Beispiel ferromagnetische Nanoteilchen.

**[0034]** Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung werden Solvent Dyes verwendet. Beispiele für Solvent Dyes, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen spritlösliche Farbstoffe, weil diese Farbstoffe mit den erfindungsgemäß verwendeten Tintenträgern kompatibel sind. Beispiele für geeignete spritlösliche Farbstoffe umfassen Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Pylam Products); Direct Brilliant Pink B (Global Colors); Aizen Spilon Red C-BH (Hodogaya Chemical); Kayanol Red 3BL (Nippon Kayaku); Spirit Fast Yellow 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 & Haas); Thermoplast Blue 670 (BASF); Savinyl Blue GLS (Sandoz); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation); Neozapon Black X51 (C.I. Solvent Black, C.I. 12195) (BASF); Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF); Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF); Sudan Red 462 (C.I. 260501) (BASF); und Gemische davon.

**[0035]** Die Heißschmelztinte kann den färbenden Bestandteil in einer geeigneten oder effektiven Menge enthalten, so dass die gewünschte Farbe oder der gewünschte Farbton erhalten wird, wie beispielsweise in einer Menge im Bereich von 0,1 Gewichtsprozent bis 50 Gewichtsprozent, in einer Menge im Bereich von 0,2 Gewichtsprozent bis 20 Gewichtsprozent oder in einer Menge im Bereich von 0,5 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Tinte.

**[0036]** Der Tintenträger der Heißschmelztinte kann einen Schmelzpunkt im Bereich von 65 bis 150 °C, im Bereich von 70 bis 140 °C, im Bereich von 75 bis 135 °C, im Bereich von 80 bis 130 °C oder im Bereich von 85 bis 125 °C haben; der Schmelzpunkt kann beispielsweise mittels DSC-Messung bei einer Geschwindigkeit von 10 °C/Min. bestimmt werden. Die Viskosität der Heißschmelztinte bei etwa 140 °C kann im Bereich von 1 mPa·s bis 13 mPa·s, im Bereich von 2 mPa·s bis 13 mPa·s oder im Bereich von 4 mPa·s bis 12 mPa·s liegen.

**[0037]** Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann unter Anwendung eines geeigneten Verfahrens hergestellt werden. Die Bestandteile des Tintenträgers können beispielsweise miteinander vermischt werden, und dann wird das Gemisch mindestens auf die Temperatur erwärmt, bei der das Gemisch schmilzt, wie zum Beispiel auf eine Temperatur im Bereich von 60 bis 150 °C, auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 145 °C oder auf eine Temperatur im Bereich von 85 bis 140 °C. Der färbende Bestandteil kann vor dem Erwärmen der Tintenbestandteile oder nach dem Erwärmen der Tintenbestandteile zugegeben werden. Wenn der färbende Bestandteil ein Pigment ist, kann das geschmolzene Gemisch in einem Attritor, in einer Kugelmühle oder in einer anderen Mischvorrichtung, in der hohe Mischkräfte auftreten, gemahlen werden, um das Pigment in dem Tintenträger zu dispergieren. Das erwärmte Gemisch wird danach 5 Sekunden bis 30 Minuten oder länger gerührt, um eine im Wesentlichen homogene, gleichmäßige Schmelze zu erhalten, und dann wird die Tinte auf Umgebungstemperatur (20 bis 25 °C) abgekühlt. Die Tinte ist bei Umgebungstemperatur fest. Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung wird die Tinte in geschmolzenem Zustand in eine Form gefüllt und dann abgekühlt, wobei ein fester Tintenstift erhalten wird. Beispiele für geeignete Verfahren zum Herstellen der Tinte werden im US Patent Nr. 7,186,762 beschrieben.

**[0038]** Die erfindungsgemäße Tinte kann in einer Apparatur zum direkten Tintenstrahldrucken oder beim indirekten Tintenstrahldrucken (Offset-Drucken) verwendet werden. Ein Beispiel für ein Tintenstrahldruckverfahren ist ein Verfahren, umfassend das Einbringen der erfindungsgemäßen Tinte in einen Tintenstrahldrucker, das Schmelzen der Tinte, das Versprühen von feinen Tröpfchen der geschmolzenen Tinte und das Aufbringen der Tröpfchen in Form eines bildförmigen Musters auf einem Aufzeichnungssubstrat, auf dem das Bild oder der Ausdruck letztendlich verbleibt. Ein anderes Beispiel für ein Tintenstrahldruckverfahren ist ein Verfahren,



umfassend das Einbringen der erfindungsgemäßen Tinte in einen Tintenstrahldrucker, das Schmelzen der Tinte, das Versprühen von feinen Tröpfchen der geschmolzenen Tinte, das Aufbringen der Tröpfchen in Form eines bildförmigen Musters auf einem Zwischenübertragungselement und das Übertragen der Tinte in Form eines bildförmigen Musters vom Zwischenübertragungselement auf ein Aufzeichnungssubstrat, auf dem das Bild oder der Ausdruck letztendlich verbleibt. Das Zwischenübertragungselement kann auf eine Temperatur erwärmt werden, die höher als die Temperatur des Aufzeichnungsblattes beziehungsweise Aufzeichnungssubstrats, auf dem das Bild oder der Ausdruck letztendlich verbleibt, und niedriger als die Temperatur der geschmolzenen Tinte in dem Drucker ist. Es ist bevorzugt, dass sowohl das Zwischenübertragungselement als auch das Aufzeichnungsblatt erwärmt werden; entsprechend dieser Ausführungsform werden sowohl das Zwischenübertragungselement als auch das Aufzeichnungsblatt auf eine Temperatur erwärmt, die niedriger als die Temperatur der geschmolzenen Tinte in dem Drucker ist, wobei (1) das Zwischenübertragungselement auf eine Temperatur erwärmt wird, die höher als die Temperatur des Aufzeichnungssubstrats und niedriger als die Temperatur der geschmolzenen Tinte in dem Drucker ist; (2) das Aufzeichnungssubstrat auf eine Temperatur erwärmt wird, die höher als die Temperatur des Zwischenübertragungselementes und niedriger als die Temperatur der geschmolzenen Tinte in dem Drucker ist; oder (3) das Zwischenübertragungselement und das Aufzeichnungsblatt auf annähernd die gleiche Temperatur erwärmt werden. Der Drucker kann eine piezoelektrische Vorrichtung umfassen; in diesem Fall werden die feinen Tröpfchen der Tinte aufgrund von Schwingungen piezoelektrischer Elemente in Form eines bildförmigen Musters versprüht. Die erfindungsgemäße Tinte kann aber auch in anderen Druckprozessen verwendet werden, in denen Heißschmelztinten verwendet werden, wie zum Beispiel beim akustischen Tintenstrahldrucken; beim thermischen Tintenstrahldrucken; bei einem Tintenstrahldruckverfahren, in dem ein kontinuierlicher Tintenstrahl erzeugt und abgelenkt wird; oder dergleichen. Die erfindungsgemäße Heißschmelztinte kann auch in einem Druckprozess verwendet werden, der kein Tintenstrahldruckverfahren ist, bei dem eine Heißschmelztinte verwendet wird.

**[0039]** Das Aufzeichnungssubstrat oder Aufzeichnungsblatt kann ein Normalpapier sein, wie zum Beispiel XEROX 4200 Papier, XEROX Image Series Papier, Courtland 4024 DP Papier, liniertes Notizpapier, ein Wertzeichenpapier, ein mit Siliziumoxid beschichtetes Papier, wie beispielsweise ein mit Siliziumoxid beschichtetes Papier von Sharp Company, JuJo Papier oder HAMMERMILL LASERPRINT Papier; ein beschichtetes Glanzpapier, wie zum Beispiel XEROX Digital Color Elite Gloss oder Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS; ein Spezialpapier, wie beispielsweise Xerox DURAPAPER; eine Transparentfolie; ein Gewebe; ein Textilprodukt; ein Kunststoff; ein Polymerfilm; ein anorganisches Aufzeichnungsmedium, wie beispielsweise ein Metall; oder Holz.

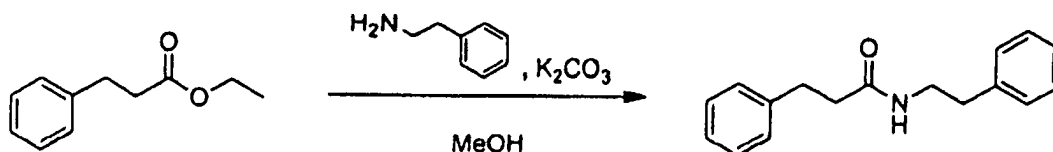
**[0040]** Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen genauer beschrieben. Alle Teil- und Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, wenn nicht anders angegeben.

#### Beispiele

##### Herstellung der verwendeten Materialien

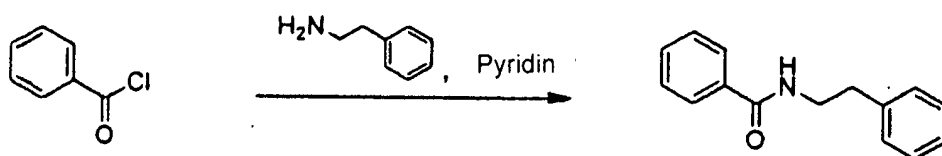
##### Herstellung von N-Phenethylhydrozimtsäureamid

**[0041]** Ethylhydrocinnamat (30,0 g; 168 mMol), 2-Phenethylamin (21,2 ml; 168 mMol), Kaliumcarbonat (2,3 g; 16,83 mMol) und MeOH (250 ml) wurden zusammen in einen 500 ml Kolben eingebracht, wobei eine Suspension erhalten wurde. Das Gemisch wurde 44 Stunden lang unter Rückfluss erwärmt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, und der erhaltene weiße Niederschlag wurde in Ether verdünnt, dann mit Wasser gewaschen (3x) und danach über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel entfernt, und das restliche gelbe Öl wurde über Nacht in einem Kühlschrank gelagert, wobei weiße Kristalle (3,4 g; Ausbeute: 8 Prozent) erhalten wurden. Das erhaltene Produkt wurde mittels  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie identifiziert.



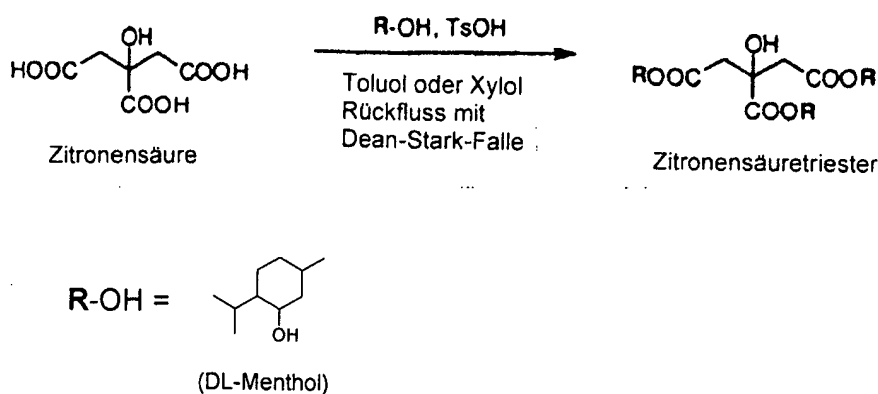
## Herstellung von N-Phenethylbenzamid

**[0042]** 2-Phenethylamin (12,15 g; 100 mMol) und Pyridin (8,11 ml; 100 mMol) wurden in einen 500 ml Kolben eingebracht, wobei eine farblose Lösung erhalten wurde. Der Kolben wurde mit einem Eisbad gekühlt, und Benzoylchlorid (12,80 ml; 110 mMol) wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten langsam unter Rühren zugegeben. Das erhaltene kristalline Gemisch wurde mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser (1x), einer 5-prozentigen wässrigen HCl-Lösung (1x), einer 5-prozentigen wässrigen NaOH-Lösung (1x) und Wasser (2x) gewaschen und dann über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel entfernt, und die erhaltenen Kristalle wurden unter Verwendung von MeOH/Wasser (95/5) umkristallisiert, wobei weiße Kristalle (15,8 g; Ausbeute: 70 Prozent) erhalten wurden. Das erhaltene Produkt wurde mittels  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie identifiziert.



## Herstellung von tri-(DL-Menthol)-citrat (TMC)

**[0043]** Zitronensäure (20,0 g; 104 mMol), DL-Menthol (48,8 g; 312 mMol) und Xylol (250 ml) wurden in einen 500 ml Kolben eingebracht, der mit einem Dean-Stark-Abscheider ausgestattet war, wobei eine Suspension erhalten wurde. Dann wurde p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (TsOH; 0,396 g; 2,08 mMol) zugegeben, und das Gemisch wurde 21 Stunden lang unter Rückfluss erwärmt, wobei das Wasser azeotrop entfernt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit einer 10-gewichtsprozentigen wässrigen KOH-Lösung gewaschen (1x), dann mit einer Kochsalzlösung gewaschen (2x) und danach über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 120 °C unter Rühren im Vakuum getrocknet, wobei 49,3 g (Ausbeute: 78 Prozent) eines amorphen Feststoffes erhalten wurden. Das erhaltene Produkt wurde mittels  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie identifiziert, und eine Analyse zeigte, dass die Säurezahl der Probe 16,34 mg KOH/g betrug. Das Syntheschema ist im Folgenden angegeben.



## Herstellung der Heißschmelztinte 1

**[0044]** Der amorphe Bestandteil, der in den Beispielen verwendet wurde, war tri-(DL-Menthol)-citrat (TMC); diese Verbindung hat eine niedrige Viskosität ( $\eta < 10^2$  cP) bei einer hohen Temperatur ( $> 100$  °C), aber eine hohe Viskosität ( $\eta > 10^6$  cP) bei Raumtemperatur. N-Phenethylhydrozimtsäureamid wurde in diesem Beispiel als kristalliner Bestandteil verwendet. TMC als amorpher Bestandteil und N-Phenethylhydrozimtsäureamid als kristalliner Bestandteil wurden bei 120 °C in geschmolzenem Zustand miteinander vermischt und danach abgekühlt, wobei eine klare, farblose Tintenprobe 1 erhalten wurde. Das Gewichtsverhältnis von kristallinem Bestandteil zu amorphem Bestandteil in dieser Tintenprobe betrug 70/30. Die kristallinen und amorphen Bestandteile waren bei diesem Mischungsverhältnis gut miteinander mischbar.

## Herstellung der Heißschmelztinte 2

**[0045]** Eine klare, farblose Tintenprobe 2 wurde auf die gleiche Weise wie die Tintenprobe 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass N-Phenethylbenzamid als kristalliner Bestandteil verwendet wurde.

## Herstellung der Heißschmelztinte 3

**[0046]** Eine klare, farblose Tintenprobe 3 wurde auf die gleiche Weise wie die Tintenprobe 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass N-Benzylbenzamid als kristalliner Bestandteil verwendet wurde.

**[0047]** Die **Fig. 2** zeigt die DSC-Daten der Tintenprobe, die das Gemisch N-Phenethylhydrozimtsäureamid/TMC enthielt. Sowohl  $T_{\text{schm}}$  als auch  $T_{\text{krist}}$  waren in Richtung niedrigerer Temperaturen verschoben. Die hergestellten Tintenproben zeigten einen genau definierten (scharfen) Phasenübergang, obwohl sie einen amorphen Bestandteil enthielten. Die **Fig. 3** zeigt die rheologischen Daten der hergestellten Tintenproben. Die Tinten zeigten eine Phasenumwandlung auf  $> 10^6$  cP zwischen 65 und 105 °C. Die Phasenübergangstemperatur kann durch die Verwendung anderer Materialien sowie durch Variieren des Verhältnisses kristallines Material/amorphes Material verändert werden. Die Viskosität der Tinten bei etwa 130 °C betrug weniger als 12 cP.

## Druckeigenschaften

**[0048]** Zu der Tinte 1 wurden weiterhin 3 Gewichtsprozent eines Cyanfarbstoffes (Ciba Orasol Blue GN) gegeben. Der Farbstoff löste sich gut in der Tintenzusammensetzung. Dann wurde die gefärbte Tinte 1 unter Verwendung der Vorrichtung K-Printing Proofer (hergestellt von RK Print Coat Instrument Ltd., Litlington, Royston, Heris, SG8 0OZ, U.K.) auf das Papier Xerox Digital Color Elite Gloss (DCEG) mit einem Flächengewicht von 120 g/m<sup>2</sup> gedruckt. Wenn ein Kratz/Mess-Finger mit einer gewölbten Spitze bei einem Winkel von etwa 15° zur Vertikalen mit einem Andruck von 528 g mit einer Geschwindigkeit von etwa 13 mm/s über das erhaltene Bild gezogen wurde, ergab die visuelle Überprüfung, dass sich keine Tinte vom Bild abgelöst hatte. Der Kratz/Mess-Finger war vergleichbar mit einer Schneidplatte mit runder Schneidkante mit einer Krümmung von etwa 12 mm.

**[0049]** Die Vorrichtung K-Printing Proofer ist eine Testapparatur, die häufig in Druckereien verwendet wird. In diesem Fall wurde die Apparatur so modifiziert, dass die Druckplatte erwärmt wurde, um die feste Tinte zu schmelzen. Der verwendete K-Printing Proofer hatte drei rechteckige Tiefdruckmuster mit jeweils einer Größe von etwa 9,4 x 4,7 cm. Die Zelldichte des ersten Rechteckes betrug nominell 100%, die des zweiten 80% und die des dritten 60%. Mit dieser K-Printing Proofer-Platte werden gewöhnlich Filme (oder Pixel) mit einer Dicke (oder Höhe) von etwa 5 µm hergestellt. Die Tinte, die getestet werden sollte, wurde auf der erwärmten Tiefdruckplatte aufgebracht; dann wurde ein Wischblatt über die Plattenoberfläche gezogen, um die Tinte zu verteilen; und unmittelbar danach wurde eine Gummiwalze, an deren Oberfläche ein Testpapier befestigt worden war, über die Plattenoberfläche gezogen. Beim Ziehen der Walze über die Plattenoberfläche wurde die Tinte von den Tiefdruckzellen auf das Papier übertragen, wobei ein Testausdruck erhalten wurde.

**[0050]** Die Erfindung stellt feste Tintenzusammensetzungen bereit, die insbesondere für das Tintenstrahldrucken verwendet werden können und die mindestens ein spezifisches kristallines Material und tri-(DL-Menthol)-citrat als amorphes Material enthalten. Die Tinten können ebenfalls einen färbenden Bestandteil enthalten, wie beispielsweise ein Pigment oder einen Farbstoff. Die kristallinen Materialien sind Amidverbindungen, welche die gewünschten physikalischen Eigenschaften haben und mit denen widerstandsfähige Heißschmelztinten hergestellt werden können.

## Patentansprüche

## 1. Heißschmelztinte, umfassend:

einen amorphen Bestandteil, wobei der amorphe Bestandteil tri-(DL-Menthol)-citrat ist, und einen kristallinen Bestandteil, wobei der kristalline Bestandteil ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus N-Phenethylhydrozimtsäureamid, N-Phenethylbenzamid und N-Benzylbenzamid.

2. Heißschmelztinte nach Anspruch 1, wobei der amorphe Bestandteil in einer Menge von 5 Gewichtsprozent bis 40 Gewichtsprozent in der Tinte enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Heißschmelztinte, und wobei der kristalline Bestandteil in einer Menge von 60 Gewichtsprozent bis 95 Gewichtsprozent in der Tinte enthalten ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Heißschmelztinte.

3. Heißschmelztinte nach Anspruch 1 oder 2, wobei der kristalline Bestandteil und der amorphe Bestandteil in einem Gewichtsverhältnis von 1,5 bis 20 miteinander vermischt sind.

4. Heißschmelztinte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiterhin umfassend einen färbenden Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Pigment, einem Farbstoff und Gemischen von Pigmenten und/oder Farbstoffen.

5. Heißschmelztinte nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der kristalline Bestandteil eine Viskosität von 1 bis 10 mPa·s bei einer Temperatur von 140 °C hat.

6. Heißschmelztinte nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit einer Viskosität von 15 mPa·s oder weniger bei einer Temperatur von 140 °C.

7. Heißschmelztinte nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einer Viskosität von mehr als  $10^6$  mPa·s bei Raumtemperatur.

8. Heißschmelztinte nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit einer Schmelztemperatur ( $T_{\text{schm}}$ ) von 65 bis 150 °C und einer Kristallisationstemperatur ( $T_{\text{krist}}$ ) von 65 bis 140 °C.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

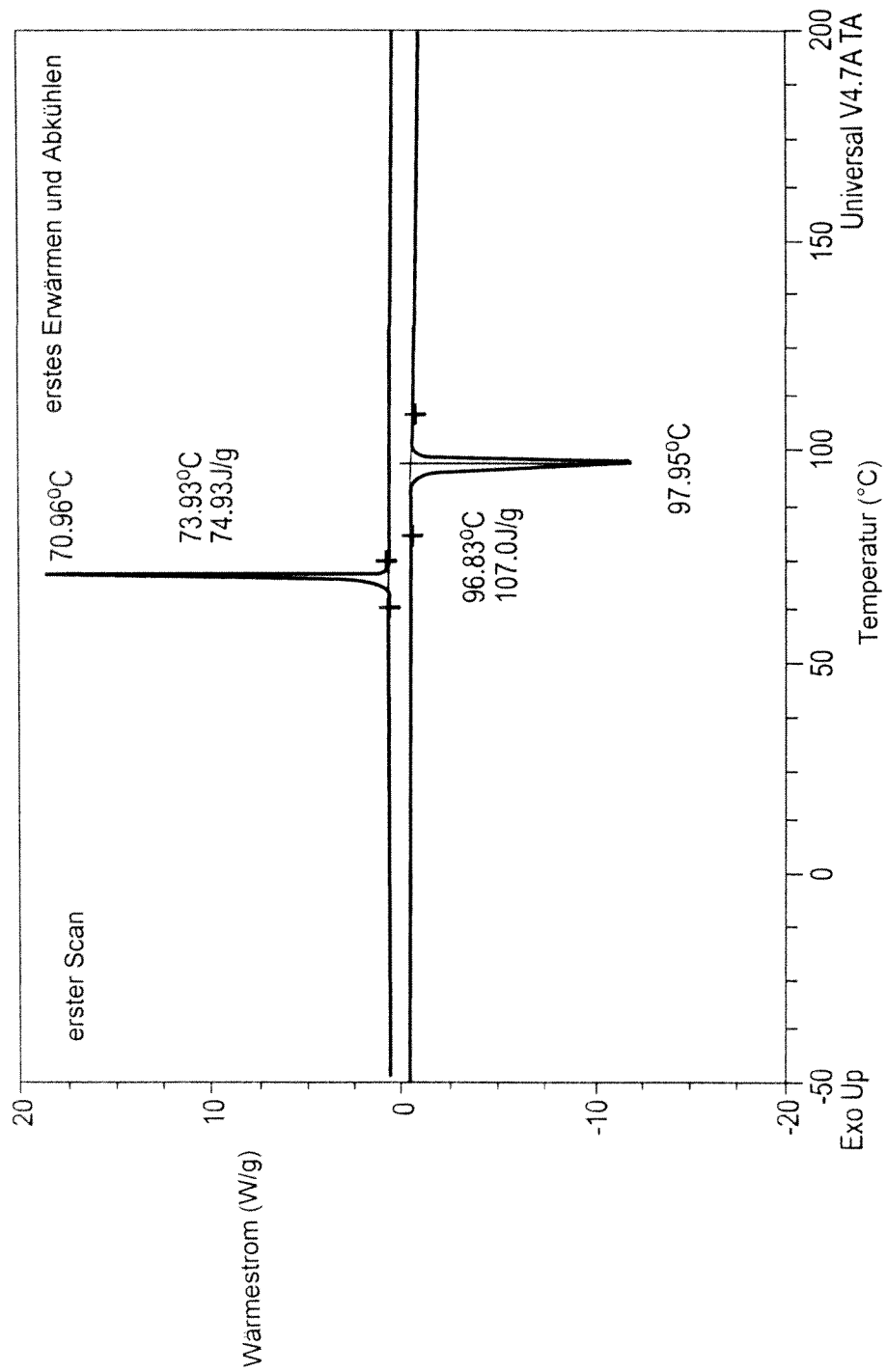


FIG. 1

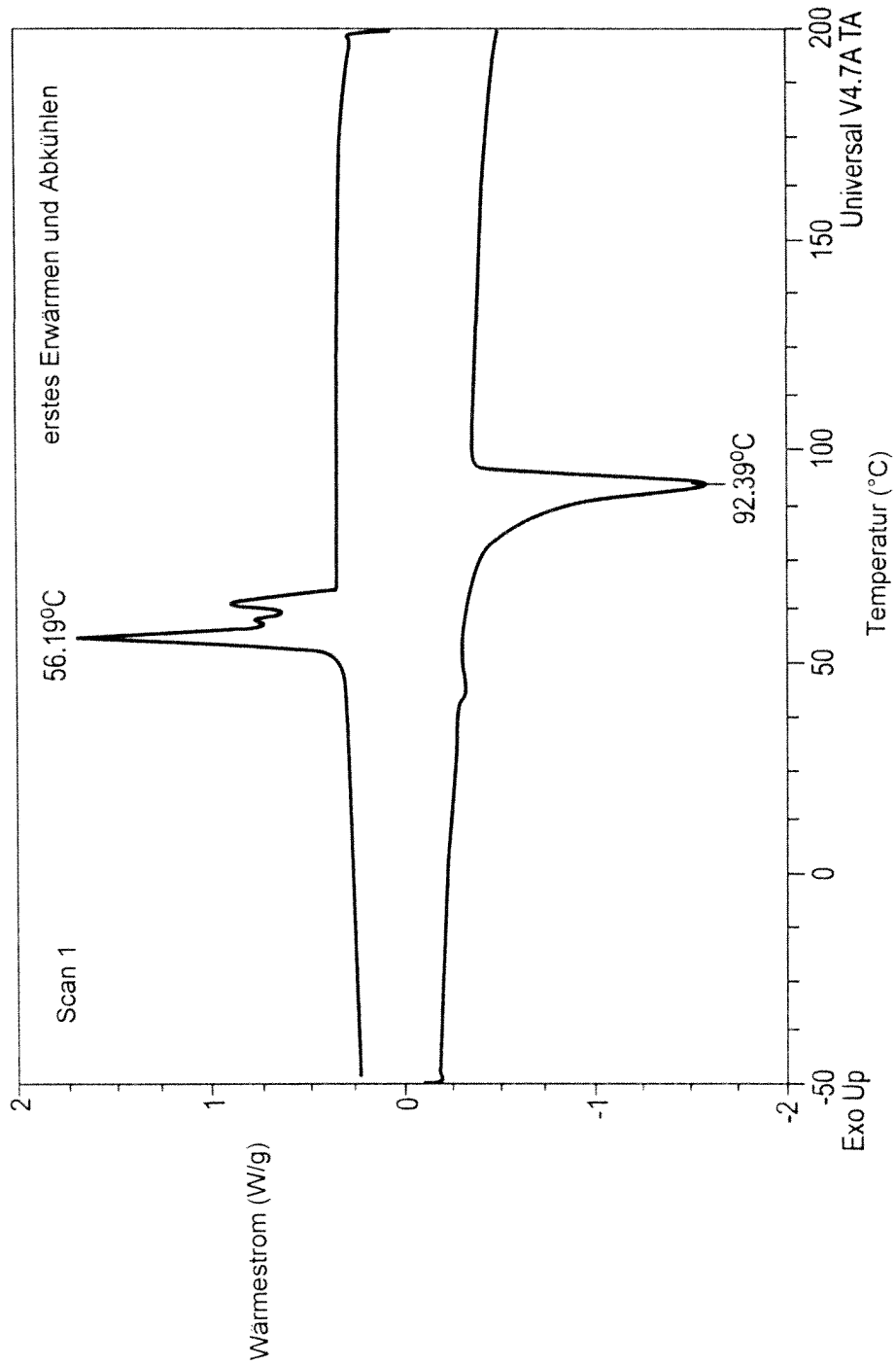


FIG. 2

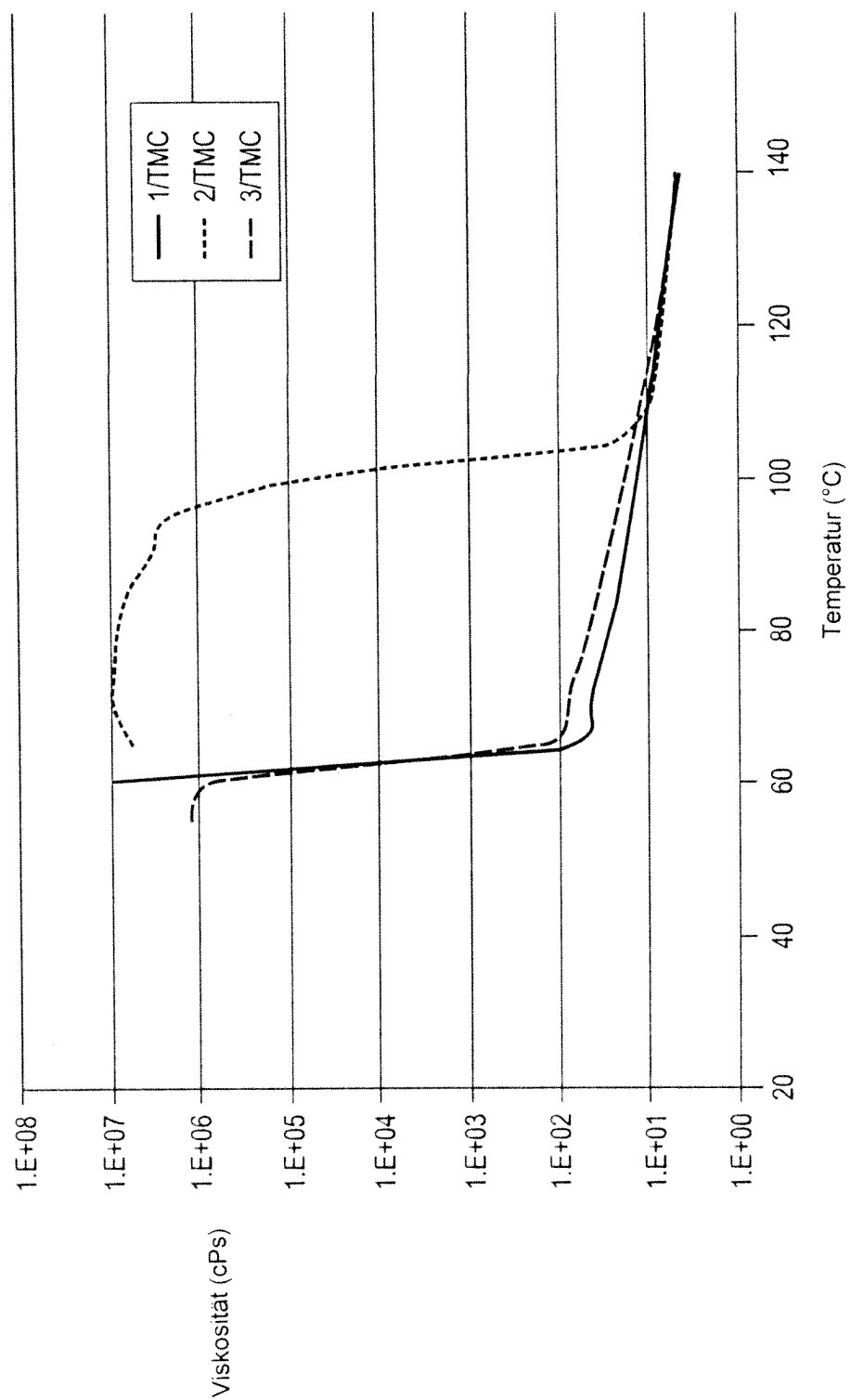


FIG. 3