

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03G 9/12 (2006.01)

G03G 9/13 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310125448.8

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1313889C

[22] 申请日 2003.10.31

[21] 申请号 200310125448.8

[30] 优先权

[32] 2002.10.31 [33] US [31] 60/422, 898

[73] 专利权人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 詹姆斯·A·贝克

A·克里斯廷·福达尔

苏珊·E·希尔

查尔斯·W·辛普森

[56] 参考文献

JP2002212484A 2002.7.31

US5126224A 1992.6.30

US6180692A 2001.1.30

EP1002840A1 2000.5.24

US5521268A 1996.5.28

审查员 杨加黎

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 贾静环 宋 莉

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

气味减少的液体电子照相墨水或调色剂

[57] 摘要

当至少一种 C₁₀、C₁₁ 和 C₁₂ 烃的拮抗性气味载体化合物存在于墨水组合物中时，电子照相墨水组合物显示出恶臭影响的减少。采用适量的 C₁₀、C₁₁ 和 C₁₂ 烃的拮抗性气味载体化合物不会对墨水的成像功能产生负面的影响。

1. 一种液体电子照相墨水, 包括液体载体, 其贝壳松脂-丁醇值小于30, 并包括至少一些C₁₀、C₁₁和C₁₂烃,

聚合粘合剂,

着色剂, 和

含C₁₀、C₁₁和C₁₂烃的拮抗性气味载体的流体材料;

其中拮抗性气味载体的量相对于墨水中所有其它组分总量的比例在10ppm至20000ppm之间; 并且

其中含有拮抗性气味载体的流体材料选自下列材料: 萘类化合物、紫罗酮类、戊烯酮类、环十五烷酮类、酮类、环己烷甲酸酯类、苯甲酰苯甲酸酯类、烷酰苯甲酸酯类、 α -酮基酯类、2-茛满甲醇及其衍生物、取代的环己醇类、(四烷基取代的苯基)烷类、二氢苯并咪喃酮类、烷基-取代吡啶、龙脑烯酸醛衍生物和大环内酯类。

2. 根据权利要求1的墨水, 其中拮抗性气味载体的蒸汽压范围在60°C以mm Hg计量时, 在C₁₀、C₁₁和C₁₂烃中至少一种的蒸汽压的40 - 160%范围内。

3. 根据权利要求1的墨水, 其中拮抗性气味载体可溶解在液体载体中。

4. 根据权利要求1的墨水, 其中拮抗性气味载体是油溶性的。

5. 根据权利要求1的墨水, 其中拮抗性气味载体的量相对于墨水中所有其它组分总量的比例在10ppm和200ppm之间。

6. 根据权利要求1的墨水, 其中流体材料是25°C时蒸汽压范围在液体载体蒸汽压的25%以内的液体。

7. 根据权利要求2的墨水, 其中流体材料是25°C时蒸汽压范围在液体载体蒸汽压的25%以内的液体。

8. 根据权利要求3的墨水, 其中流体材料是25°C时蒸汽压范围在液体载体蒸汽压的25%以内的液体。

9. 根据权利要求4的墨水, 其中流体材料是25°C时蒸汽压范围在液体载体蒸汽压的25%以内的液体。

10. 根据权利要求5的墨水, 其中流体材料是25°C时蒸汽压范围在液体载体蒸汽压的25%以内的液体。

11. 一种减少电子照相墨水释放出的气味的方法,包括将a)贝壳松脂-丁醇值小于30并包括至少一些C₁₀、C₁₁和C₁₂烃的液体载体, b)聚合粘合剂, c)着色剂, 和 d)含C₁₀、C₁₁和C₁₂烃的拮抗性气味载体的流体材料进行混合;

其中拮抗性气味载体的量相对于墨水中所有其它组分总量的比例在10ppm和20000ppm之间;

其中含拮抗性气味载体的流体材料选自: 萜类化合物、紫罗酮类、戊烯酮、环十五烷酮类、酮类、环己基甲酸酯类、苯甲酰苯甲酸酯类、烷酰苯甲酸酯类、 α -酮基酯类、2-茛满甲醇及其衍生物、取代的环己醇类、(四烷基取代的苯基)烷类、二氢苯并咪喃酮类、烷基取代的吡啶、龙脑烯酸醛衍生物和大环内酯类。

12. 根据权利要求11的方法, 其中流体材料是25°C时蒸汽压范围在液体载体蒸汽压的25%以内的液体。

气味减少的液体电子照相墨水或调色剂

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及应用液体调色剂的电子照相装置(electrophotographic apparatus), 特别涉及含有感官气味掩蔽剂(organoleptic odor maskant)或气味中和剂的液体墨水或调色剂。

2. 技术背景

用于电子照相印刷系统和装置的液体调色剂通常包括载体液、聚合物粘合剂、着色剂和任选的电荷控制剂。液体电子照相是将带电感光元素用射线特别是可见光照射, 促使曝光区放电形成静电潜象图案(pattern)的方法。将驻留在显影区的液体调色剂传送到放电区, 使静电潜象显影。然后显影的图象就可以被传送到最后的图像接受体(receptor)或传送至中间传送单元, 然后转移到最终的图像接受体。由于不希望液体载体留在最后的印刷底物, 因此在能够看见最后图象以前将液体清除是很有必要的。若不清除载体, 图象就不稳定而经不起磨损, 维持柔软或甚至液体的状态。

当载体液以液体形式的调色剂或墨水形式少量存在时可能基本上没有气味, 但是以其它情形存在时则可能产生令人不快的气味。例如, 当调色剂(包括载体液)循环流经显影区时, 或者在载体液的清除步骤(例如蒸发)中, 不管在什么地方, 大量存在的载体气味的强度和性质都可能令人不快。

在电子照相印刷装置中, 令人不快或令人厌恶的气味的最大来源也许是在载体液附着在表面上以后, 从图像中蒸发或干燥载体液的过程中产生的。在很多情况下, 这种蒸发步骤发生在熔融装置中, 该装置不但用于蒸发溶剂, 同时也对调色剂微粒进行加热, 使调色剂流入纸张中并与纸张和其本身结合。在熔融过程中, 包括载体液的墨水很快被加热至高温, 使所有或基本上所有(“基本上所有”的含义为除去这样的量的载体后, 图像能够满足稳定的要求)载体液很快地蒸发掉。根据用于蒸发载体的温度的不同, 可能会形成微小的气载气溶胶雾滴(空气负载的的载体溶剂)。这种通过蒸汽或气溶胶雾而突然涌入的气体载体可能因多种原因产生与之相关的气味。

或者是载体本身具有气味，或者是液滴从墨中吸取了可能具有气味的其它物质。

在某些应用中，希望墨水具有某种令人愉快的气味或香味。往往给例如小孩的钢笔或记号笔中注入与所选用的墨水颜色相协调的水果味和花香。气球和纸牌也采用带有香味的墨水进行印刷，使这些物品具有香味，而不必使这些物品本身具有香味。

美国专利号 4065304 公开了一种水果形状的圆珠笔，它能够释放与该形状的特征性气味。美国专利申请号 20020011180(2002年1月31日)公开了一种含香水笔，其香味甚至在墨水干燥后依然存在。

带香墨水的新型用途包括染色后能够释放香味的小孩用彩色书籍(美国专利号 5018974)、含香气球(美国专利号 5577947)、香纸(美国专利号 5975675 和 5970300)和含香贺卡(美国专利号 6261347)。

干燥的调色剂通常存在具有苯乙烯味或其它令人不快的气味的问题，已经公知各种减少或消除这些气味的方法(美国专利号 51262224; 5521268; 6157072 和美国专利申请号 20030022082)。墨水喷香添加剂也已公知(美国专利号 6180692; 6123757 和美国专利申请号 20030005853; 20030076393; 和 20030094117)。

由臭氧或其它产品成分所产生的气味可以用特定类型的去臭味剂进行缓解。优选用于本发明的含有植物提取物的去臭味剂由绿茶制备，将粉碎的绿茶原叶浸渍于乙醇中。将所得的含儿茶酚、维他命、糖类和酶的乙醇提取液过滤并浓缩制得本发明所涉及的含植物提取物的去臭味剂。

大多数现有技术中的物质都被设计为给打印或打字装置或这些装置所要打印的物品赋予主观确定的“令人愉快的”香味。而关于气味中和载体(odor neutralizing vectors)或者清除令人不快气味同时不保留或保留很少香味的技术却知道得很少。

发明概述

在用于家庭或办公室的打印装置中，气味的存在，不管是“令人愉快的”还是“令人不快的”，都被认为是一种缺点，部分原因在于个人喜好的不同或者暴露于密集人群或狭小空间时出现潜在或频繁的过敏现象。因此首选提供一种气味消除方法，以驱散或中和令人不快的载体液气味。不同于用另

一种气味掩盖特定令人不快的气味，系统本身不应该具有较强或很容易被觉察的气味。众所周知香味油(scented oils)是典型的气味掩蔽剂。气味掩蔽剂依靠蒸发、加热或者喷射掩蔽剂，使固态或液体香料变成气体进入房间或空间(area)而发挥作用。气味掩蔽剂依靠用不同的香味覆盖现存的气味而发挥作用，掩蔽剂的香味往往要求与令人不快的气味的浓度接近或比其更浓。还有能够中和或消除气味而不留下很多其本身气味的其它产品，例如某些水基衣服喷射液。这些气味中和剂试图抵消作为气味产生源的化合物或细菌。气味中和剂的主要目的在于使房间内遗留尽可能少的气味(积极的或消极的)。

简单地将任意量的已知掩蔽剂或中和剂加入调色剂还不足以减少或消除气味。液体调色剂是经过精心混合配制的，使其具备某种化学的、物理的和带电性质，任何添加物都有破坏这种精密平衡的潜在可能性。另一个重要的考虑因素是气味掩蔽剂或中和剂的挥发性。如果主要的气味来自载体液的挥发时，则气味剂(odorant)能够在大约与载体液相同的温度挥发并能够达到与载体液大约相同的液滴尺寸是很重要的。这样，气味掩蔽剂或中和剂将能影响所产生的气味。使用任何一种产品或方法将100%的气味都消除是不可能的，但是本发明的目标在于使用化学添加剂以基本减少对载体液气味的感觉。最后的考虑因素是化学添加剂本身的实际气味。简单地用一种较强的气味覆盖另一种气味是不能令人满意的。在嗅觉偏好上存在的实质性差别使得在优选的气味方面几乎不可能达成共识。

本发明的一个方面是一种基本减少挥发性载体液气味的方法，特别是用对C₁₀、C₁₁和C₁₂烃烃有效或有特异性的载体掩蔽剂。

发明详述

在一般的技术中有关特定气相物质对掩盖特定气味具有有益效果方面的知识是很有限的。这些知识仅限于常识或公开较多的简介中。例如，众所周知的是，香子兰调味品(vanilla flavoring)(通常置于向周围环境敞开的盘中)能够掩盖烹调鱼(其向空气中释放鱼油)所释放的令人不快的持久的气味。

申请人相信并发现气味，与其它感觉一样，具有与其相关的载体。也就是说，气味对人类嗅觉系统产生特定的能够再现的刺激，这就是每个人

对气味都很熟悉的原因。当与气味接触时，每一种气味每次都能对同一个人产生特定的刺激和载体。因此认为产生至少一种能够抵消或消除特定气体产生的特定刺激的反面刺激是有可能的。相信香子兰提取物的组分或至少一种组分是一种还未被认识的有味鱼油的拮抗载体。

拮抗性气味载体(antagonistic odor vector)在本发明的实践中被定义为化合物或化合物的组合，它在气相时，能够减少或抵消由特定物质引起的嗅觉。本发明中的拮抗载体必须能够减少或抵消由至少一种 C_{10} 、 C_{11} 和 C_{12} 链状烃，优选至少所有三种 C_{10} 、 C_{11} 和 C_{12} 链状烃引起的嗅觉。

找到一种针对特定有害气味的掩蔽剂，甚至是找到一种拮抗性气味载体也不一定就足够了，因为拮抗性气味载体所遗留的背景气味必须是可以被接受的，必须能够在与发现或产生原始有害气味的地方的环境相容的条件下发挥作用，它对人类应当是无毒性的，它在使用的条件下应当保持气态，并不会再沉积在局部表面。

本发明发现 C_{10} 、 C_{11} 和 C_{12} 烃的拮抗性气味载体在市场上有售，这些材料可以被直接加入到电子照相墨水或调色剂中以减少 C_{10} 、 C_{11} 和 C_{12} 烃所产生的有害气味的影 响，且不会损害墨水或调色剂的性能。这最后一个特征是极其重要的，以前没有有关这类载体消除或减少作用的研究工作。

在本发明的实践中，提供一种液体电子照相墨水，它包括贝壳松脂-丁醇值(Kauri-Butanol number)小于 30 的液体载体、聚合物粘合剂、着色剂(colorant)和 C_{10} 、 C_{11} 和 C_{12} 烃的非毒性拮抗性气味载体。拮抗性气味载体的优选的浓度范围为活性载体化合物的重量与 C_{10} 、 C_{11} 和 C_{12} 烃总量(重量)之比小于 100 份每百万份(ppm)。

另一种影响拮抗性气味载体选择的考虑因素为载体是否能够以维持所要的载体和 C_{10} 、 C_{11} 和 C_{12} 烃各自浓度平衡的速率从液体电子照相调色剂中挥发的能力，不管是在空气中还是在墨水或调色剂的供给源中。这些会受到例如以下因素的影响：在液体中含有贝壳松脂-丁醇值小于 30 的载体，和在 60°C 时以 mm Hg 计量的蒸汽压，在 60°C 时以 mm Hg 计算蒸汽压范围为在 C_{10} 、 C_{11} 和 C_{12} 烃中至少一种的蒸汽压的 40 - 160%，优选 60-140%的拮抗性气味载体。拮抗性气味载体还应当能溶于液体载体中。 C_{10} 、 C_{11} 和 C_{12} 烃拮抗性气味载体优选被携带于油中或者溶解于油中。液体电子照相墨水可以在墨水中含有载体特异性(C_{10} 、 C_{11} 和 C_{12} 烃)拮抗性气味载体，作为非

限定性的例子，其相对于墨水中所有其它组分总量的比例(ratio)介于10ppm和20000ppm之间，优选介于10ppm和250ppm之间，更优选介于10ppm和200ppm之间，还更优选介于10ppm和150ppm之间。

墨水可以包含所有其它已知的墨水和调色剂的传统成分，包括表面活性剂、着色剂(例如染料和色素(pigments))、增稠剂、电荷控制剂、反应成分(例如反应性结合剂或交联剂)，等等。

具有拮抗性气味载体性能的具体类型的化学物质有萜类化合物(terpenoids)、紫罗酮类(ionones)、戊烯酮类(pentenones)、环十五烷酮类(cyclopentadecanones)、一般的酮类和特殊的环酮类、不饱和酮类、双环酮类以及链状的酮类、环己烷甲酸酯类(cyclohexanecarboxylates)、苯甲酰基苯甲酸酯类(benzoyl benzoate)、烷酰基苯甲酸酯类(alkoyl benzoate)、 α -酮基酯类、2-茛满甲醇(2-indanmethanol)及其衍生物、取代环己醇类(cyclohexanols)、(四烷基取代的苯基)烷类、二氢苯并呋喃酮类、烷基取代的吡啶、龙脑烯酸醛衍生物(campholinic aldehyde derivatives)以及大环内酯类等。这些化合物或其它物质公开的例子参见美国专利5527769、5538944、5559272、5614486、5679634、5696075、5760277、5792740、5858958、5871721、5939368、5952292、6022531、6133228、6169212、6177400、6323173和6369026，以其作为对这类化合物制备的支持。

本发明还描述了一种减少从电子照相墨水中释放气味的方法，包括将a) 贝壳松脂-丁醇值小于30并包含至少一些 C_{10} 、 C_{11} 和 C_{12} 烃的液体载体，b) 聚合物粘合剂，c) 着色剂，和 d) 含 C_{10} 、 C_{11} 和 C_{12} 烃拮抗性气味载体的流体材料进行混合。同样，作为非限定性的例子，含有拮抗性气味载体的液体材料(优选液体，但是如果是气体，气体可以溶于载体，特别是当其溶解度较大并能将其从载体中的挥发减少到足够的程度)选自下列材料：萜类化合物、紫罗酮类、戊烯酮类、环十五烷酮类、酮类、环己烷甲酸酯类、苯甲酰基苯甲酸酯类、烷酰基苯甲酸酯类、 α -酮基酯类、2-茛满甲醇及其衍生物、取代的环己醇类、(四烷基取代的苯基)烷类、二氢苯并呋喃酮类、烷基取代的吡啶、龙脑烯酸醛衍生物以及大环内酯类等。该流体(溶解后)，特别是液体流体在25°C时蒸汽压应当在液体载体蒸汽压的25%以内。

“贝壳松脂-丁醇”指ASTM 测试方法 D1133-54T。贝壳松脂-丁醇值(KB)是贝壳松脂(kauri resin)溶于1-丁醇中标准溶液针对所加入的烃稀释物质的

容忍限度的度量值，是以在25℃向20g贝壳松脂-1-丁醇标准溶液中加入溶剂以产生一定程度浑浊度时所需溶剂的体积毫升数(mL)而进行度量的。标准值为甲苯(KB=105)和75%体积的庚烷与25%体积的甲苯(KB=40)的值。在希尔德布兰德(Hildebrand)溶解参数与烃的KB值之间存在近似的线性关系：希尔德布兰德溶解参数(MPa.sup.1/2) = 2.0455[6.3+0.03KB(mL)]。

本发明调色剂组合物可以通过将具有拮抗性气味载体性能的组分在混合过程的任意时刻混和到载体中而制得。例如，可以在加入各种需要加入调色剂系统中的成分的加入过程之初、最后或中间阶段，把具有拮抗性气味载体性能的组分混和到载体中。作为非限定性的例子，当将a) 载体液体，b) 具有拮抗性气味载体性能的材料，c) 色素/粘合剂/电荷导向微粒，和d) 表面活性剂(当然还可以有其它材料)混合时，混合的顺序可以为以下任何一种：

- a)+b)+c)+d);
- b)+d)+a)+c);
- c)+a)+b)+d);
- d)+a)+b)+c); 等

也可以在制备过程的任意时刻加入其它材料。可以把具有拮抗性气味载体性能的材料嵌入混悬液中、与载体混合形成溶液、注入或在搅拌下混合等。

实施例

引言

气味中和添加剂和油类从各个不同公司获得，包括：两种专用制剂添加剂样品，由Odorchem Manufacturing Corp., Surry, B.C. Canada生产；一种混合定制的专用香料/中和剂，由Alpha Aromatics, Fox Chapel, PA生产；以及几种专用气味中和剂混合物，由Firmenich, Plainsboro, N.J.生产。

将添加剂与Norpar 12TM(由Exxon Corp.生产)以各种比例混合并进行主观测试(闻味)，以确定每个混合物中多少香料是过量的，多少是不够的。开始没有表现出中和烃气味的配方被排除。

实施例1

用两种方法继续对用于进一步测试的添加剂进行测试。首先，在印刷之前将气味中和剂与液体调色剂混合。然后把纸张大小的方块印刷到纸上，维持冻凝状态(将印刷纸装在塑料袋中，置于冰箱中防止载体液挥发)。在印刷纸张的时候，让他们提供关于在房间内所感觉到的气味的主观意见(通过调查)。之所以这样做是因为如果中和剂含有当化合物挥发时即会消失的香味时，那么在调色剂仍为液体时，这种香味在打印的时候即可被检测出来。

已发现一些香味是难以忍耐的，因此采用更少ppm的中和剂进行重复测试。这时，大部分被调查的人发现他们能够感觉到香味，但是并没有产生不快的感觉，或者他们必须靠近打印装置才能感觉得到香味。

实施例2

随后将冷冻的样品袋从冰箱中取出，并在上色(toned)的图象熔融(固定)于纸上之前升至室温。在熔融步骤之前，当加热时载体液中的烃从图象上挥发，将载体液(和与其混合的气味中和剂)释放至空气中，形成蒸汽或烟雾。众所周知碳原子数少的在挥发时产生更强的气味。在每次测试中让更多的随机参与者进来，对房间中的气味进行主观鉴定。试验所用的房间是一间通风设施关闭的小办公室，以使所有的气味都尽可能长时间地保留在房间中。

测试结果为各具体专用的化合物/中和剂混合物都有一定的有效量范围。一些混合物在25或50ppm的低比例时即能够有效地减少或消除烃的气味。其它的混合物在1000ppm或更高时发挥最好的效果。已发现所感觉到的包含在气味中和剂中的气味强度将影响使用多少量。总体上，大部分人认为添加剂似乎确实能够带走令人厌恶的烃的气味。其它不想被中和的令人厌恶的气味，例如“热纸”、“湿纸”或热橡胶不会被烃气味中和剂所中和。

实施例3

另一种不同的测试涉及将一些液体形式的气味中和剂液滴置于烃的吸收剂层或放在用于过滤或捕捉从熔融装置的气流中挥发的烃的吸收剂的颗粒床中。熔融后，用扇子将烃引入过滤床，然后将该气体扇入房间。反复操作后，与中和剂相关的香味变得更明显，中和剂渐渐失去效果。很多观测者确实感觉到有所改善，但是没有人认为使用这种方法能使烃的气味完全消失。