[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09B 63/00 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810125601.X

[43] 公开日 2008 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 101319097A

[22] 申请日 2008.6.6
[21] 申请号 200810125601.X
[30] 优先权
[32] 2007. 6. 7 [33] US [31] 11/759913
[71] 申请人 施乐公司
地址 美国康涅狄格州
[72] 发明人 R·卡里尼 C·G·艾伦
S·J·加德纳 K·W·道森
P·G·奥德尔 P·F·史密斯
J·L·贝勒里伊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 曹 雯 韦欣华
权利要求书 2 页 说明书 38 页 附图 2 页

[54] 发明名称

纳米级单偶氮色淀颜料粒子

[57] 摘要

一种纳米级颜料粒子组合物，其包含含有至少一个官能部分的有机单偶氮色淀颜料和含有至少一个官能团的空间体积位阻稳定剂化合物，其中所述官能部分与所述官能团非共价缔合；缔合稳定剂的存在限制了粒子的生长和聚集程度，从而形成纳米级颜料粒子。

1. 纳米级颜料粒子组合物，其包含:

含有至少一个官能部分的有机单偶氮色淀颜料，

含有至少一个官能团的空间体积位阻稳定剂化合物，

其中所述官能部分与所述官能团非共价缔合；且缔合稳定剂的存在限制了粒子的生长和聚集程度，从而形成纳米级颜料粒子。

2. 权利要求 1 所述组合物，其中由透射电子显微镜成像所测得的所述纳米级颜料粒子的平均粒径为小于约 150nm。

3. 权利要求 1 所述组合物，其中所述有机单偶氮色淀颜料的至少一个官能部分选自：磺酸盐/磺酸、（硫代）羧酸盐/（硫代）羧酸、膦酸盐/膦酸、铵及取代铵盐、鏻及取代鏻盐、取代碳鎓盐、取代芳基鎓盐、烷基/芳基（硫代）羧酸酯、硫羟酸酯、伯酰胺或仲酰胺、伯胺或仲胺、羟基、酮、醛、肟、羟氨基、烯胺（或希夫碱）、卟啉类、（酞）菁类、尿烷或氨基甲酸酯、取代脲、胍及胍盐、吡啶及吡啶鎓盐、咪唑鎓及（苯并）咪唑鎓盐、（苯并）咪唑啉酮、吡咯并、嘧啶及嘧啶鎓盐、吡啶酮、哌啶及哌啶鎓盐、哌嗪及哌嗪鎓盐、三唑、四唑、噁唑、噁唑啉及噁唑啉鎓盐、吲哚和二氢茚酮。

4. 权利要求 1 所述组合物，其中所述有机单偶氮色淀颜料包含重氮组分，具有平衡离子，所述重氮组分通过偶氮或腙基与偶合组分相连。

5. 权利要求 1 所述组合物，其中所述空间体积位阻稳定剂的至少一个官能团选自：磺酸盐/磺酸、（硫代）羧酸盐/（硫代）羧酸、膦酸盐/膦酸、铵及取代铵盐、鏻及取代鏻盐、取代碳鎓盐、取代芳基鎓盐、烷基/芳基（硫代）羧酸酯、硫羟酸酯、伯酰胺或仲酰胺、伯胺或仲胺、羟基、酮、醛、肟、羟氨基、烯胺（或希夫碱）、卟啉类、酞菁类、尿烷或氨基甲酸酯、取代脲、胍及胍盐、吡啶及吡啶鎓盐、咪唑鎓及（苯并）咪唑鎓盐、（苯并）咪唑啉酮、吡咯并、嘧啶及嘧啶鎓盐、吡啶酮、哌啶及哌啶鎓盐、哌嗪及哌嗪鎓盐、三唑、四唑、噁唑、噁唑啉及噁唑啉鎓盐、吲哚和二氢茚酮。

6. 权利要求 1 所述组合物，其中所述空间体积位阻稳定剂包含至少一个脂族烃部分。

7、纳米级单偶氮色淀颜料粒子的制备方法，其包括：

制备第一反应混合物，它包含：（a）作为色淀颜料的第一前体的重氮盐，其含有至少一个官能部分，和（b）含有重氮化试剂的液体介质；以及

制备第二反应混合物，它包含：（a）作为色淀颜料的第二前体的偶合剂，其含有至少一个官能部分，和（b）具有一个或多个与偶合剂非共价缔合的官能团的空间体积位阻稳定剂化合物；以及（c）液体介质；

将第一反应混合物混合到第二反应混合物中，形成第三溶液；

实施直接偶合反应，形成具有纳米级粒度的单偶氮色淀颜料组合物，其中所述官能部分与所述官能团非共价缔合。

8、权利要求7所述的方法，其中所述第二反应混合物进一步包含一种或多种添加剂，其选自无机缓冲剂和有机缓冲剂、碱、酸和其它有机表面添加剂。

9、纳米级单偶氮色淀颜料粒子的制备方法，其包括：

向包含至少一个官能部分的单偶氮色淀颜料提供单偶氮前体染料；

在具有一个或多个官能团的空间体积位阻稳定剂化合物的存在下，使单偶氮前体染料与金属阳离子盐进行离子交换反应；以及

使单偶氮色淀颜料沉淀为纳米级粒子，其中所述颜料的官能部分与稳定剂的官能团非共价缔合，且颜料具有纳米级粒度。

10、油墨组合物，其包含：

载体，和

包含根据权利要求1所述的纳米级颜料组合物的着色剂。

纳米级单偶氮色淀颜料粒子

技术领域

本发明一般涉及纳米级（nanoscale）颜料粒子组合物、该纳米级颜料粒子组合物的制备方法，以及该组合物的用途，例如在油墨组合物中的用途。

背景技术

颜料是一类着色剂，其用于诸如油漆、塑料和油墨等多种应用。染料通常被选择作为喷墨印刷油墨用着色剂，因为它们是易溶解的着色剂，使油墨能够喷射。与常规颜料相比，染料还能为油墨提供优异、鲜艳的色质以及宽广的色域。然而，由于染料是以分子形式溶解在油墨载色体中，它们常常发生不需要的相互作用，导致油墨性能变差，例如在光照下发生光氧化（导致耐光性变差），染料从油墨中扩散到纸或其他基材中（导致图像质量变差和透印），染料能浸沥到与图像接触的其它溶剂中（导致耐水性/耐溶剂性变差）。在某些情况下，颜料是用作喷墨印刷油墨中的着色剂的更好选择，因为它们是不溶性的，无法以分子形式溶解在油墨基质中，因而不会产生着色剂扩散。颜料还比染料便宜得多，因此是用作所有印刷油墨中的有吸引力的着色剂。

将颜料用于喷墨油墨的关键问题是其粒度大，且粒度分布宽泛，二者结合起来会给油墨的可靠喷射带来严重问题（即容易堵塞油墨喷嘴）。颜料很少以单晶颗粒形式获得，而是呈大的晶体聚集体形式，且具有宽的聚集体尺寸分布。颜料聚集体的颜色特性会随着聚集体的尺寸和晶体形态的不同而发生显著变化。因此，需要较小的颜料粒子，以便最大程度减少或完全避免常规颜料颗粒所带来的问题，通过本发明的实施方式来满足这种需要。本发明的纳米级颜料粒子可应用于例如油漆、涂料和油墨（例如喷墨印刷油墨以及其他可使用颜料的组合物，如塑料、光电成像元件、照相元件和化妆品。

一般根据严格的性能要求来配制印刷油墨，所述性能要求取决于印刷油墨的目标市场应用和所需性质。无论是办公用印刷还是生产用印刷所配制的特定油墨，都希望其能够产生在应力条件下牢固而耐久的图像，所述应力条件例如接触摩擦性或尖锐的物品，或者受到能给图像带来折痕缺陷的作用（如折叠或刮擦印有图

像的纸）。例如，在压电喷墨装置的典型设计中，在基材（图像接受构件或中间转移构件）相对于喷墨头旋转 4~6 圈（增量运动）的过程中，也就是每转一圈，印刷头相对于基材有一个小幅度平移时，通过适当喷射着色油墨形成图像。这种方法简化了印刷头的设计上述小幅移动可确保墨滴精确对准位置。在喷射操作温度下，液体墨滴从印刷设备中射出，当其与记录基材表面接触时，不论是直接接触，还是经由中间热转移带或鼓接触，它们都快速固化，形成预定的固化墨滴图案。

典型用于喷墨印刷机的热熔油墨具有蜡基油墨载色体，例如结晶蜡。这种固体喷墨油墨可以提供栩栩如生的彩色图像。典型系统中，这些结晶蜡基油墨部分冷却于中间转移构件，然后被压印在图像接受介质（例如纸）上。转印过程使图像液滴产生一定的扩延，这提供了更丰富的色彩并降低了液滴的堆积高度。这种固态油墨的低流动性还能防止其透过纸张。但是，结晶蜡的应用在印刷中存在一定的限制，如这些材料具有脆性，可能会降低提供耐磨图像所需要的油墨牢固性。因此，需要增强机械牢度。

Hideki Maeta 等人的“New Synthetic Method of Organic Pigment Nano Particle by Micro Reactor System”（其摘要可通过英特网 http://aiche.confex.com/aiche/s06/ preliminaryprogram/ abstract_40072.htm 得到）中提供了一种通过微反应器生成有机颜料纳米粒子的新合成方法。在微通道中，溶解在碱水性有机溶剂中的有机颜料的流动溶液与沉淀介质混合。两种类型的微反应器均可在所构建成的过程中有效应用，而不会导致通道堵塞。其特点是：得到的澄清分散体非常稳定，且粒度分布窄，而这是用传统研磨方法（崩解过程）所难以实现的。这些结果证明了基于微反应系统的所述方法的有效性。

发明内容

为了满足上述及其它需要，本发明提供纳米级颜料粒子组合物以及该纳米级颜料粒子组合物的制备方法。

一种实施方式中，本发明提供了纳米级颜料粒子组合物，其包含：

含有至少一个官能部分（functional moiety）的有机单偶氮色淀颜料，

含有至少一个官能团的空间体积位阻（sterically bulky）稳定剂化合物，

其中所述官能部分与所述官能团非共价缔合；且缔合（associated）稳定剂的存在

限制了粒子的生长和聚集程度，从而形成纳米级颜料粒子。

另一种实施方式中，本发明提供了纳米级单偶氮色淀颜料粒子的制备方法，其包括：

制备第一反应混合物，它包含：（a）作为色淀颜料的第一前体的重氮盐，其含有至少一个官能部分，和（b）含有重氮化试剂的液体介质；以及

制备第二反应混合物，它包含：（a）作为色淀颜料的第二前体的偶合剂，其含有至少一个官能部分，和（b）具有一个或多个与偶合剂非共价缔合的官能团的空间体积位阻稳定剂化合物；以及（c）液体介质；

将第一反应混合物混合到第二反应混合物中，形成第三溶液；

实施直接偶合反应，形成具有纳米级粒度的单偶氮色淀颜料组合物，其中所述官能部分与所述官能团非共价缔合。

再一种实施方式中，本发明提供了纳米级单偶氮色淀颜料粒子的制备方法，其包括：

向包含至少一个官能部分的单偶氮色淀颜料提供单偶氮前体染料；

在具有一个或多个官能团的空间体积位阻稳定剂化合物的存在下，使单偶氮前体染料与金属阳离子盐进行离子交换反应；以及

使单偶氮色淀颜料沉淀为纳米级粒子，其中所述颜料的官能部分与稳定剂的官能团非共价缔合，且颜料具有纳米级粒度。

又一种实施方式中，本发明提供了油墨组合物，如水性或非水性油墨组合物、喷墨油墨组合物、固体相变油墨组合物、可辐射固化油墨组合物，或等等，其通常包含至少一种载体以及上述纳米级颜料粒子组合物。

附图说明

图 1 显示了根据实施方式的着色涂层的两维 b*a*色域。

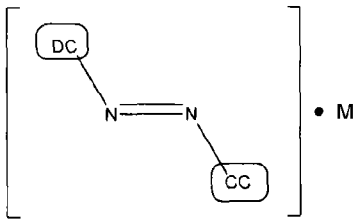
图 2 显示了根据实施方式制备的着色涂层的色调角与归一化光散射指数（normalized light scatter index）（NLSI）之间的关系。

具体实施方式

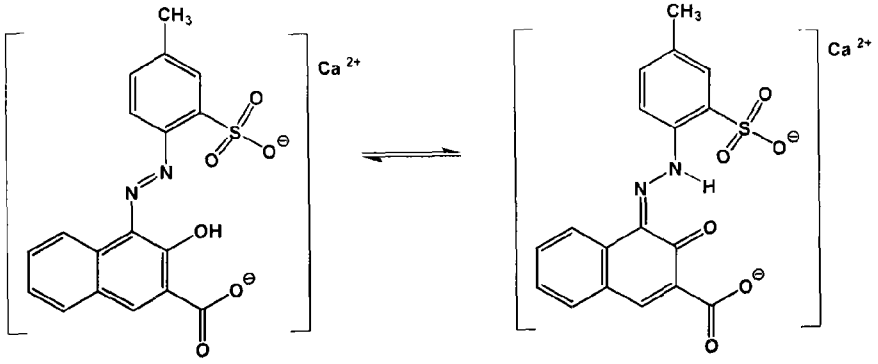
本发明的实施方式提供了纳米级颜料粒子组合物，以及此类纳米级颜料粒子组合物的制备方法。纳米级颜料粒子组合物通常包含有机单偶氮色淀颜料，所述颜料包含至少一个与空间体积位阻稳定剂化合物的官能团非共价缔合的官能部

分。缔合稳定剂的存在限制了粒子的生长及聚集程度，从而形成了纳米级粒子。

有机单偶氮“色淀”颜料是单偶氮着色剂中不溶性的金属盐着色剂。单偶氮着色剂包括单偶氮染料或颜料，在某些特定的地理区域中，这些颜料称为“色粉(toner)”或“色淀”。与金属盐形成离子复合体的过程，或“色淀”过程，降低了非色淀、非离子型单偶氮颜料的溶解性，增强了单偶氮颜料的耐迁移性和热稳定性，从而使该类颜料能够应用于极端环境下，如户外使用的彩色塑料和热稳定涂料中。如下图所示，单偶氮色淀颜料在结构上包含重氮组分（DC）和偶合组分(CC)，两者通过单个偶氮（N=N）官能团连接，其中 DC 和 CC 之一或两者均可含有一个或多个的离子官能部分，例如磺酸盐或羧酸盐阴离子等，并且离子颜料的结构也包含平衡离子（counteraction），其典型为金属平衡离子（M^{n+}）。



例如，有机颜料 PR 57:1 (“PR”指颜料红)有两个不同类型的官能部分，磺酸盐阴离子基团（$SO_3^-M^{n+}$）和羧酸盐阴离子基团（$CO_2^-M^{n+}$），其中 M^{n+}表示平衡离子，典型地选自第二族碱土金属如 Ca^{2+}，但是存在着其他单偶氮色淀颜料组合物，其可含有选自第二族、第三族、第一族，d 区过渡金属阳离子等的金属平衡离子。另外，化合物中的偶氮基团通常为两种不同的互变异构体，例如具有(N=N)键的“偶氮”形式，和具有(C=N-NH-)键的“腙”形式，后者通过分子内部的氢键而稳定。腙互变异构体已知是 PR 57:1 的优选结构形式。



烯醇－偶氮互变异构体　　酮－腙互变异构体

由于单偶氮色淀颜料的结构性质为离子盐，这使得有可能存在与颜料非共价键缔合的化合物，例如可通过离子键合或配位键合与金属阳离子缔合的有机或无

机离子化合物。这种离子化合物被包括在本文称为“稳定剂”的化合物之中，所述稳定剂能降低颜料粒子的表面张力，并中和了两个或更多个颜料粒子或结构间的吸引力，从而使颜料的化学和物理结构稳定。

“平均”粒度通常表示为 d_{50}，其定义是位于粒度分布中第 50 百分位的中位粒度值，其中粒度分布中 50％的粒子大于 d_{50} 粒度值，而另外 50％的粒子小于 d_{50} 值。可通过利用光散射技术来推知粒度的方法（如动态光散射法）来测定平均粒度。本文所用术语“粒径”是指颜料粒子的长径，其测自透射电子显微镜(TEM)产生的粒子图像。术语“纳米的”、“纳米级”或“纳米颜料粒子”是指例如平均粒度（d_{50}）或平均粒径小于约 150nm，例如为约 1nm~约 100nm，或者约 10nm~约 80nm。

如在“稳定剂的互补官能部分中”所用的术语“互补”表示所述互补官能部分能够与有机颜料的官能部分和/或颜料前体的官能部分发生非共价化学键合（noncovalent chemical bonding）。

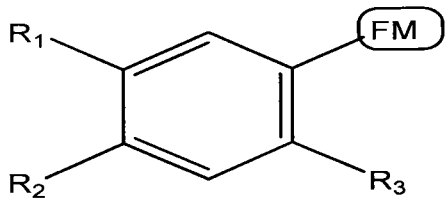
“有机颜料的前体”中所用术语“前体”可以是作为化合物（例如有机颜料）全合成中的预先合成的中间体的任何化学物质。在实施方式中，有机颜料和有机颜料的前体可以具有或不具有相同的官能部分。在实施方式中，有机颜料的前体可以是也可以不是有色化合物。在另外的实施方式中，前体和有机颜料可以具有不同的官能部分。在实施方式中，当有机颜料和前体具有共同的结构特征或特性时，为了方便起见，使用短语“有机颜料/颜料前体”，而不是分别针对有机颜料和颜料前体重复相同的讨论。

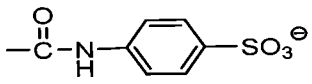
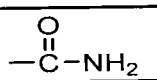
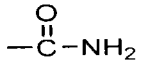
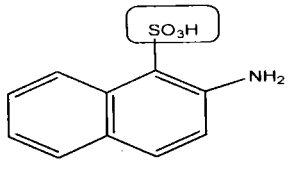
有机颜料/前体的官能部分可以是能与稳定剂的互补官能部分非共价键合的任何合适部分。示例性有机颜料/前体的官能部分包括但不限于：磺酸盐/磺酸、（硫代）羧酸盐/（硫代）羧酸、膦酸盐/膦酸、铵及取代铵盐、鏻及取代鏻盐、取代碳鎓盐、取代芳基鎓(aryliun)盐、烷基/芳基（硫代）羧酸酯、硫羟酸酯、伯酰胺或仲酰胺、伯胺或仲胺、羟基、酮、醛、肟、羟氨基、烯胺（或希夫碱）、卟啉类、（酞）菁类、尿烷或氨基甲酸酯、取代脲、胍及胍盐、吡啶及吡啶鎓盐、咪唑鎓及（苯并）咪唑鎓盐、（苯并）咪唑啉酮、吡咯并、嘧啶及嘧啶鎓盐、吡啶酮、哌啶及哌啶鎓盐、哌嗪及哌嗪鎓盐、三唑、四唑、噁唑、噁唑啉及噁唑啉鎓盐、吲哚、二氢茚酮等。

用于制备单偶氮色淀纳米颜料的颜料前体由苯胺（其形成重氮组分（DC））、

亲核碱性偶合组分（CC）以及金属阳离子盐（M）前体构成。色淀单偶氮颜料的苯胺前体（DC）的代表性例子包括但不限于下表1中的结构（适用时具有被圈起来的“FM”官能部分）。所述色淀单偶氮颜料具有能与稳定剂上的互补官能团非共价键合的官能部分。

表1 用于制备单偶氮色淀颜料的苯胺前体（重氮组分，DC）类型举例

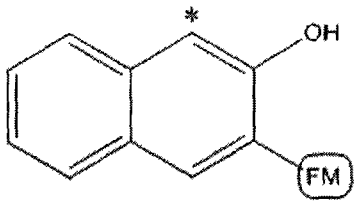


DC编号	FM	R_1	R_2	R_3
DC1	SO_3H	CH_3	H	NH_2
DC2	SO_3H	CH_3	Cl	NH_2
DC3	SO_3H	Cl	CH_3	NH_2
DC4	SO_3H	Cl	CO_2H	NH_2
DC5	SO_3H	Cl	CH_2CH_3	NH_2
DC6	SO_3H	Cl	Cl	NH_2
DC7	SO_3H	H	NH_2	H
DC8	SO_3H	H	NH_2	CH_3
DC9	SO_3H	NH_2	H	Cl
DC10	SO_3H	H	H	NH_2
DC11	SO_3H	H	NH_2	H
DC12	SO_3H	NO_2	NH_2	H
DC13		NH_2	CH_3	H
DC14	CO_2H	H	H	NH_2
DC15	Cl	H	H	NH_2
DC16	NH_2	CH_3	H	H
DC17	NH_2	H	CH_3	H
DC18		NH_2	CH_3	H
DC19		H	NH_2	H
DC20	NH_2	H	H	H
DC21	 “托拜厄斯酸”			

色淀单偶氮颜料的亲核偶合组分前体（CC）的代表性例子包括但不限于下表2~6中的结构（适用时具有被圈起来的“FM”官能部分）。所述色淀单偶氮颜料具有能与稳定剂上的互补官能团非共价键合的官能部分。

表2用于制备单偶氮色淀颜料的基于β－萘酚及其衍生物的偶合组分前体（CC）类型举例

* =与重氮组分的偶合点



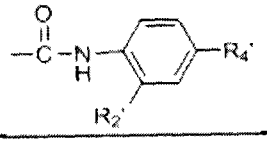
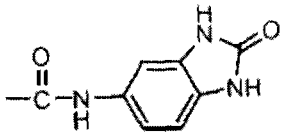
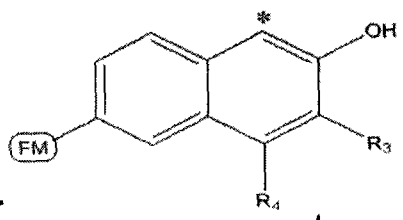
CC的编号	偶合组分（CC）的种类	FM
CC1	β－萘酚	H
CC2	β-萘酚酸（"BDNA"）	CO_2H
CC3	萘酚AS衍生物	
CC6	苯并咪唑酮	

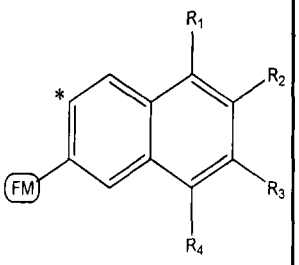
表3用于制备单偶氮色淀颜料的基于萘磺酸衍生物的偶合组分前体(CC)类型举例

* =与重氮组分的偶合点



CC的编号	偶合组分(CC)的种类	FM	R_3	R_4
CC4a	萘磺酸衍生物	SO_3H	H	H
CC4b	萘磺酸衍生物	SO_3H	SO_3H	H

表 4 用于制备单偶氮色淀颜料的基于萘磺酸衍生物的偶合组分前体(CC)类型举例



* = 与重氮组分的偶合点

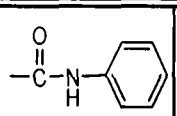
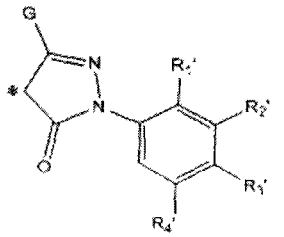
CC 编号	耦合组分（CC）的种类	FM	R_1	R_2	R_3	R_4
CC5	萘磺酸衍生物	SO_3H		H	H	SO_3H

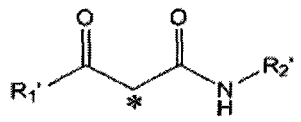
表 5 用于制备单偶氮色淀颜料的基于吡唑啉酮衍生物的偶合组分前体(CC)类型举例



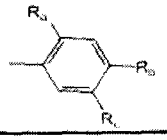
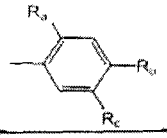
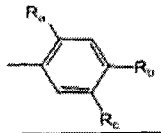
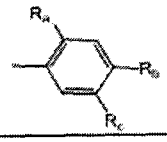
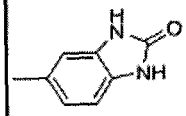
* = 与重氮组分的偶合点

CC'的编号	偶合组分(CC')的种类	G	$R_{1'}$	$R_{2'}$	$R_{3'}$	$R_{4'}$
CC7	吡唑啉酮衍生物	CO_2H	H	H	SO_3H	H
CC8	吡唑啉酮衍生物	CH_3	H	H	SO_3H	H
CC9	吡唑啉酮衍生物	CH_3	H	SO_3H	H	H
CC10	吡唑啉酮衍生物	CH_3	Cl	H	SO_3H	Cl

表 6 用于制备单偶氮色淀颜料的基于乙酰乙酸芳基化物衍生物的偶合组分前体(CC)类型举例



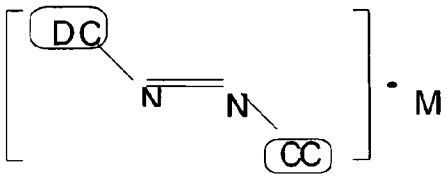
* = 与重氮组分的偶合点

CC的编号	偶合组分(CC)的种类	R_1'	R_2'	R_a	R_b	R_c
CC11	乙酰乙酸芳基化合物	CH_3		H	H	H
CC12	乙酰乙酸芳基化合物	CH_3		CH_3	H	H
CC13	乙酰乙酸芳基化合物	CH_3		Cl	H	H
CC14	乙酰乙酸芳基化合物	CH_3		H	OCH_3	H
CC15	乙酰乙酸苯并咪唑酮	CH_3		--	--	--

有机颜料及一些实施方式中的有机颜料前体通常包含平衡离子作为整体结构的一部分。这些平衡离子可以包括例如本领域熟知的任何合适的平衡离子。这些平衡离子的例子可以是金属或非金属（包括 N、P、S 等）的阳离子或阴离子，或者碳基阳离子或阴离子。合适的阳离子的例子包括 Ba、Ca、Cu、Mg、Sr、Li、Na、K、Cs、Mn、Cu、Cr、Fe、Ti、Ni、Co、Zn、V、B、Al、Ga 等的离子。

包含所选重氮组分（DC）、偶合组分（CC）及金属阳离子盐（M）的单偶氮色淀颜料的代表性例子如表 7 所示。表 7 中没有列出由 DC、CC 及金属阳离子盐（M）的其他组合所构成的其他色淀颜料结构。

表 7 单偶氮色淀颜料的例子

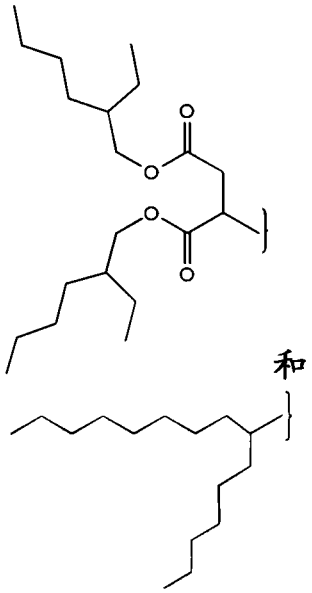


染料索引号（C.I.）	染料索引（C.I.）名称	色淀颜料种类	DC 前体	CC 前体	金属盐 M
15500:1	红 50:1	β 萘酚色淀	DC14	CC1	1/2Ba
15510:1	橙 17	β 萘酚色淀	DC7	CC1	Ba
15510:2	橙 17:1	β 萘酚色淀	DC7	CC1	2/3Al
15525	红 68	β 萘酚色淀	DC4	CC1	1/2Ca
15580	红 51	β 萘酚色淀	DC8	CC1	Ba
15585	红 53	β 萘酚色淀	DC3	CC1	2Na
15585:1	红 53:1	β 萘酚色淀	DC3	CC1	Ba
15585:3	红 53:3	β 萘酚色淀	DC3	CC1	Sr
15602	橙 46	β 萘酚色淀	DC5	CC1	Ba
15630	红 49	β 萘酚色淀	DC21	CC1	2Na
15630:1	红 49:1	β 萘酚色淀	DC21	CC1	Ba
15630:2	红 49:2	β 萘酚色淀	DC21	CC1	Ca
15630:3	红 49:3	β 萘酚色淀	DC21	CC1	Sr
15800	红 64	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC20	CC2	1/2Ba
15800:1	红 64:1	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC20	CC2	1/2Ca
15800:2	棕 5	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC20	CC2	1/2Cu
15825:2	红 58:2	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC9	CC2	Ca
15825:4	红 58:4	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC9	CC2	Mn
15850:1	红 57:1	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC1	CC2	Ca
15860:1	红 52:1	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC3	CC2	Ca
15860:2	红 52:2	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC3	CC2	Mn
15865:1	红 48:1	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC2	CC2	Ba
15865:2	红 48:2	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC2	CC2	Ca
15865:3	红 48:3	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC2	CC2	Sr
15865:4	红 48:4	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC2	CC2	Mn
15865:5	红 48:5	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC2	CC2	Mg
15867	红 200	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC5	CC2	Ca
15880:1	红 63:1	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC21	CC2	Ca
15880:2	红 63:2	β 萘酚酸（BONA）色淀	DC21	CC2	Mn
15892	红 151	萘酚 AS 色淀	DC10	CC3 (R_2'=H R_4'=SO_3H)	Ba
15910	红 243	萘酚 AS 色淀	DC2	CC3 (R_2'=OCH_3 R_4'=H)	1/2Ba
15915	红 247	萘酚 AS 色淀	DC13	CC3 (R_2'=H R_4'=OCH_3)	Ca
15985:1	黄 104	萘磺酸色淀	DC7	CC4a	2/3Al
15990	橙 19	萘磺酸色淀	DC15	CC4a	1/2Ba
16105	红 60	萘磺酸色淀	DC14	CC4b	3/2Ba
18000:1	红 66	萘磺酸色淀	DC16	CC5	1/2Ba,Na

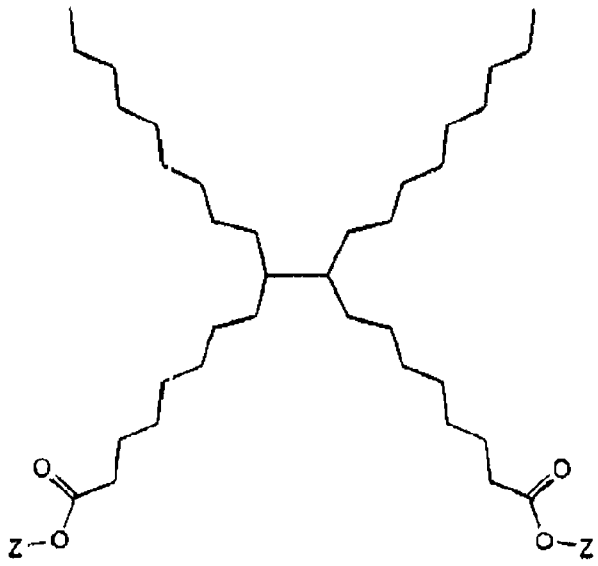
稳定剂的互补官能团可以是一个或更多个能与稳定剂的官能部分非共价键合的任何合适部分。稳定剂的互补官能团举例如下：磺酸盐/磺酸、（硫代）羧酸盐/（硫代）羧酸、膦酸盐/膦酸、铵及取代铵盐、鏻及取代鏻盐、取代碳鎓盐、取代芳基鎓(aryliun)盐、烷基/芳基（硫代）羧酸酯、硫羟酸酯、伯酰胺或仲酰胺、伯胺或仲胺、羟基、酮、醛、肟、羟氨基、烯胺（或希夫碱）、卟啉类、酞菁类、尿烷或氨基甲酸酯、取代脲、胍及胍盐、吡啶及吡啶鎓盐、咪唑鎓及（苯并）咪唑鎓盐、（苯并）咪唑啉酮、吡咯并、嘧啶及嘧啶鎓盐、吡啶酮、哌啶及哌啶鎓盐、哌嗪及哌嗪盐、三唑、四唑、噁唑、噁唑啉及噁唑啉鎓盐、吲哚、二氢茚酮等。

稳定剂可以是对颜料粒子的自组装程度起限制作用从而形成纳米级颜料粒子的任何化合物。稳定剂化合物应该具有提供足够空间体积位阻的烃部分，以使稳定剂能够调节颜料粒度。在实施方式中所述烃部分主要是脂族烃（但在其他的实施方式中也可以并有芳香基团），且通常包含至少6个碳原子，例如至少12个碳原子或至少16个碳原子，而且不多于100个碳原子，但是碳原子的实际数目也可以在这些范围之外。烃部分可以是直链的、环状的或支链的，实时方式中优选支链的，可以包含或不包含环状部分，如环烷基环或芳香环。脂族支链烃在每个支链具有至少2个碳原子（例如每个支链包括至少6个碳原子），但不多于100个碳原子。

应当理解，术语“空间体积位阻（steric bulk）”是一个相对术语，其基于同与之非共价缔合的颜料或颜料前体的尺寸之间的比较。实施方式中，短语“空间体积位阻”是指这样的情形：与颜料/前体表面配位的稳定剂化合物的烃部分具有的三维空间体积能够有效防止其他化学体（如着色剂分子，初级颜料粒子或小的颜料聚集体）接近或缔合到颜料/前体表面。因此稳定剂的烃部分应该足够大，从而当数个稳定剂分子与与化学体（颜料或前体）非共价缔合时，稳定剂分子起到初级颜料粒子的表面隔离剂作用，并将它们有效地包封起来，从而限制颜料粒子的生长，只能形成颜料的纳米粒子。例如，对颜料前体立索尔玉红和有机颜料红 57:1 而言，以下举例说明的稳定剂上的基团被认为是具有足够的“空间体积位阻”，从而使稳定剂能限制颜料的自组装或聚集程度，并主要产生纳米级的颜料粒子：

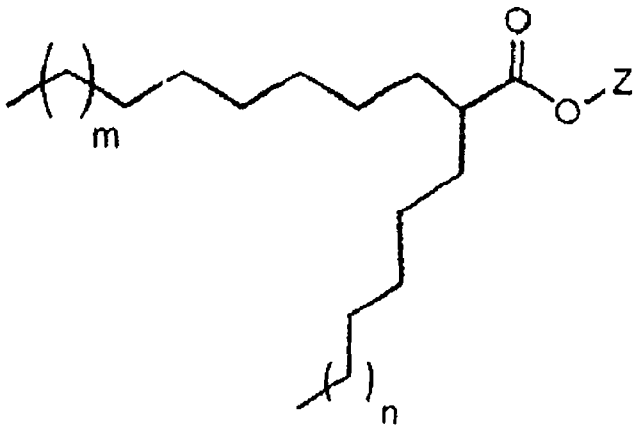


具有与颜料非共价缔合的官能团以及空间体积位阻烃部分的稳定剂化合物的例子包括如下化合物:

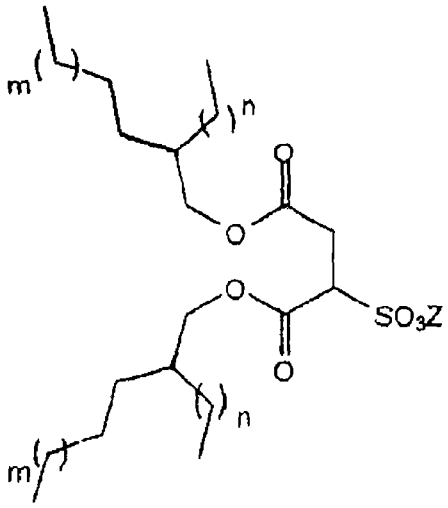


C36 二聚二酸

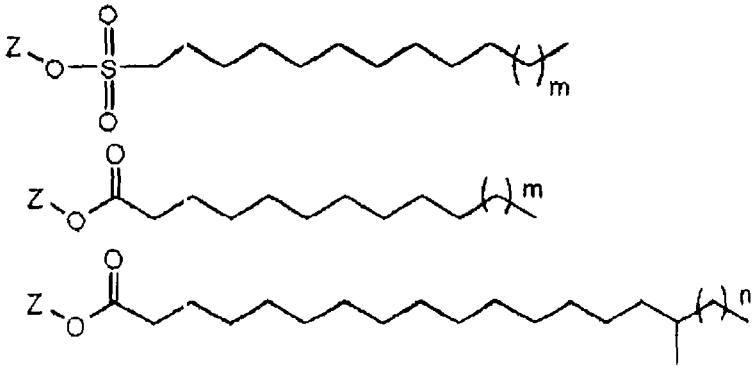
Z = H; 金属阳离子如 Na、K、Li、Ca、Ba、Sr、Mg、Mn、Al、Cu、B 等;
有机阳离子如 NH_4^+、NR_4^+、PR_4^+等



Z = H；金属阳离子如 Na、K、Li、Ca、Ba、Sr、Mg、Mn、Al、Cu、B 等；
有机阳离子如 NH_4^+、NR_4^+、PR_4^+等
且亚甲基单元（m + n）> 1



Z = H；金属阳离子如 Na、K、Li、Ca、Ba、Sr、Mg、Mn、Al、Cu、B 等；
有机阳离子如 NH_4^+、NR_4^+、PR_4^+等
且每一分支的亚甲基单元（m + n）> 1



Z = H；金属阳离子如 Na、K、Li、Ca、Ba、Sr、Mg、Mn、Al、Cu、B 等；
有机阳离子如 NH_4^+、NR_4^+、PR_4^+等
亚甲基单元 m ≥ 1

对于异硬脂酸，n ≤ 1

在另外的实施方式中，除了空间体积位阻稳定剂化合物外，可使用前文所述的具有不同结构的其他稳定剂化合物，起表面活性试剂（或表面活性剂）的作用，阻止或限制颜料粒子的聚集程度。这样的表面活性剂的例子包括天然松香产品的衍生物；丙烯酸类聚合物；苯乙烯系共聚物；α-烯烃共聚物，所述α-烯烃例如为1－十六碳烯、1－十八碳烯、1－二十烯、1－三十烯等；乙烯基吡啶、乙烯基咪唑及乙烯基吡咯烷酮的共聚物；聚酯共聚物；聚酰胺共聚物；缩醛与乙酸酯的共聚物。例如乙烯醇缩丁醛-乙烯基醇-乙酸乙烯酯共聚物。

前体/颜料的官能部分与稳定剂的互补官能部分之间可存在的非共价化学键合为范德华力、离子或配位键合、氢键键合和/或芳香π堆积键合（aromatic pi－stacking bonding）。在实施方式中，稳定剂化合物的官能部分和前体/颜料的官能部分之间的非共价键合以离子键合为主，但可以包括氢键键合和芳香π堆积键合作为附加或替换类型的非共价键合。

单偶氮色淀颜料（例如列于表7中的那些）的纳米级粒子的制备方法包括至少一个或多个反应步骤。重氮化反应是合成单偶氮色淀颜料的关键步骤，首先将合适的苯胺前体（或重氮组分DC，例如表1所列的那些）直接或间接地转化为重氮盐，所述标准工序例如包括用重氮化试剂进行处理的工序，所述重氮化试剂例如为亚硝酸HNO_2（例如，通过混合亚硝酸钠和稀盐酸溶液原地生成）或亚硝基硫酸（NSA，可商业购得或通过混合亚硝酸钠和浓硫酸制备）。得到的重氮盐的酸性混合物可以是溶液或悬浮液，实施方式中优选冷藏保存，向其中加入金属盐（M^{n+}）的水溶液，其将定义所需单偶氮色淀颜料产品的特定组成（如表7所列）。然后将重氮盐溶液或悬浮液转移到合适的偶合组分（CC，如表2-6所列）的溶液或悬浮液中，以生成悬浮的固体着色剂物质，呈水性浆液，所述偶合组分的溶液或悬浮液在pH上可以是酸性或碱性，并包含另外的缓冲剂和表面活性剂，包括如前文所述的空间体积位阻稳定剂化合物。

固体着色材料可以是所需的单偶氮色淀颜料产品，或者可以是制备单偶氮色淀颜料产品的预先合成的中间体。在后一情况下，需要两个步骤来制备纳米级单偶氮色淀颜料，其中第二步涉及通过用强酸或强碱处理，使以上第一步得到的预先合成的中间体（即颜料前体）成为均匀溶液，用前文所述的一种或多种表面活性剂以及空间体积位阻稳定剂化合物处理所述溶液，最后用所需的金属盐溶液处理得到所需的固体沉淀状的色淀颜料组合物，所述的金属盐溶液有效地起着颜料

沉淀剂的作用。几种化学及物理工艺因素会影响单偶氮色淀颜料的最终粒度和分布，包括DC和CC反应剂、金属盐、表面活性剂及稳定剂化合物的化学计量，液体介质中化学物质的浓度，液体介质的pH，温度，加料速率，加料顺序，搅拌速率，反应后处理（例如加热、粒子的分离和洗涤）以及干燥条件。

在实施方式中，公开了一种制备纳米级单偶氮色淀颜料的两步法，以颜料红57:1为例，首先合成预先的颜料前体立索尔玉红，为钾盐，并且是水溶性橙色染料。第一步包括通过以下方式使2-氨基－5-甲基－苯磺酸（表1中的DC1）重氮化：首先使DC溶解在稀的氢氧化钾水溶液（0.5 mol/L）中，冷却至约 -5℃~约10℃的温度，然后用亚硝酸钠水溶液（20wt％）处理上述溶液，然后缓慢地加入浓盐酸，加入速度以保持内部反应温度在-5℃~+5℃为宜。在冷却温下将所得悬浮液再搅拌一段时间，以确保重氮化反应完成，接着在剧烈搅拌下将悬浮液小心地转移到含有溶于稀碱溶液（0.5 mol/L 氢氧化钾）中的3-羟基-2-萘甲酸的第二溶液中，从而制成着色剂产品的水性浆液。室温下继续搅拌至少1小时后，通过过滤分离着色剂产品（立索尔玉红-钾盐），为橙色染料，用去离子水洗涤除去过量的酸和盐副产品。

该方法的第二步包括将橙色的立索尔玉红－钾盐染料重分散于去离子水中，其浓度为约0.5wt％到约20wt％，例如约1.5wt％到约10wt％，或约3.5wt％到约8wt％，但是浓度也可以在这些范围之外。然后通过用碱的水溶液（例如氢氧化钠或氢氧化钾或氢氧化铵水溶液）处理直到pH值达到高值（例如高于pH8.0或高于pH9.0或高于pH10.0），使浆液中的着色剂固体完全溶解于溶液中。可向这种溶有立索尔玉红着色剂的碱溶液中任选地加入前述的表面活性剂（水溶液形式，在具体的实施方式中，例如为松香皂表面活性剂），以着色剂固体为基准计，表面活性剂的用量为约0.1wt％至20wt％，例如约0.5wt％至约10wt％，或为约1.0wt％至约8wt％，但是其用量也可以超出这些范围之。

在实施方式中，只有通过额外使用稳定剂化合物才能制备单偶氮色淀颜料红57:1的超细及纳米级粒子，所述稳定剂化合物具有可以与颜料互补官能部分以及支链脂族官能团进行非共价结合的官能部分，从而可为颜料粒子表面空间体积位阻。实施方式中，尤其适合的空间体积位阻稳定剂化合物是含羧盐和磺酸盐官能团的支链烃，如二[2-乙基己基]-3-硫代琥珀酸钠或2-己基癸酸钠等。以溶液或悬浮液形式将稳定剂化合物引入液体中，该液体主要成分是水，但也可以任选地包含

极性的可与水混溶的共溶剂如THF、异丙醇、NMP、Dowanol等，以帮助溶解稳定剂化合物。相对于着色剂的摩尔数计，稳定剂化合物的用量为约5摩尔百分数至约100摩尔百分数，例如约20摩尔百分数至约80摩尔百分数，或约30摩尔百分数至约70摩尔百分数，但是所用的浓度也可以在这些范围之外，可以远远过量于着色剂的摩尔数。

最后，加入金属阳离子盐，使得颜料前体（实施方式中的立索尔玉红-钾盐）转化为所需的单偶氮色淀颜料（实施方式中的颜料红 57:1），为沉淀颜料。缓慢滴加金属盐(实施方式中的氯化钙)水溶液，该溶液的浓度为0.1 mol/L~约2 mol/L，其用量为接近于化学计算量，例如相对于着色剂的摩尔数，为约1.0～约2.0摩尔当量，或1.1~约1.5摩尔当量，或1.2~约1.4摩尔当量，但其加入量也可以在这些范围之外，并可以大大过量。

单偶氮色淀颜料的纳米颜料粒子的形成程度受到金属盐的类型的影响，特别是配位于原料中的金属阳离子的配位体的类型以其被竞争性配位体替代的相对容易性的影响，所述竞争性配位体来自颜料中的官能部分或稳定剂化合物中的互补官能部分或二者。实施方式中，对于单偶氮色淀颜料红57:1，使用带有配位体的二价钙盐来形成纳米粒子，所述配位体可以是氯根、硫酸根、醋酸根及氢氧根，但是就达到最快的反应性而言，特别优选的金属盐是氯化钙。

金属盐溶液的加入速度也可以改变。例如，加入速度越慢，则越容易控制颜料晶体的形成速度和粒子的聚集速度，从而使颜料粒子变得越小。

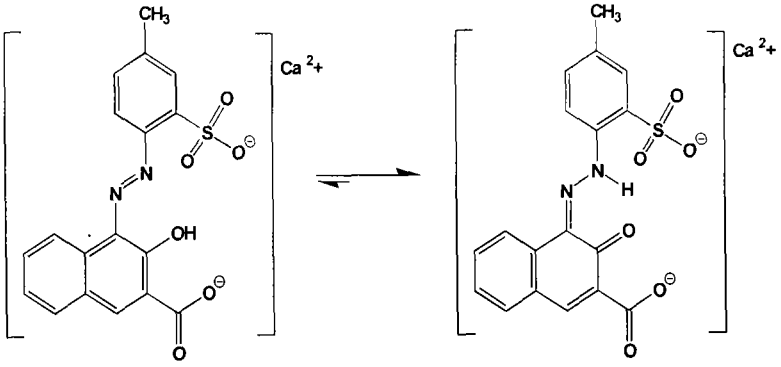
颜料形成/沉淀步骤中的搅拌速度和混合方式也是重要的。搅拌速度越快，混合方式越动态或越复杂（如用折流板防止形成混合死角），则平均粒径越小，且粒度分布越狭窄，如通过透射电镜(TEM)成像所能观测到的。

在使用金属盐溶液的颜料沉淀步骤中，温度也很重要。实施方式中，优选比较低的温度，如约 10℃~约 50℃，或约 15℃~约 35℃，但是温度也可以在这些范围之外。

实施方式中，不对颜料纳米粒子的浆液作任何进一步处理，例如不进行额外加热，而是通过平均孔径为 0.45 微米到 0.8 微米的膜过滤布真空过滤进行分离。颜料固体可以用去离子水充分洗涤以除去过量的盐或没有象稳定剂化合物那样与颜料粒子非共价结合的添加剂。随后在高真空下对颜料固体进行冷冻干燥，得到高质量的、不聚集的颜料粒子，用 TEM 成像时，显示初级颜料粒子及其小的聚

集体的直径为约 30nm 至约 150nm，绝大部分为约 50nm 至大 125nm。（这里，需要指出的是由动态光散射测定平均粒度 d_{50} 和粒度分布。动态光散射是一种光学测量技术，通过测量运动粒子的随机光散射的强度，估算在液体分散体中通过布朗运动而旋转和运动的非球形的颜料粒子的流体力学半径。由 DLS 技术得到的 d_{50} 粒度总是大于由 TEM 成像观测到的实际粒径）。

用 NMR 波谱和元素分析对经洗涤和干燥的纳米颜料粒子的化学组成进行表征。实施方式中，对单偶氮色淀颜料颜料红 57:1 的组成显示：使用二[2-乙基己基]-3-硫代琥珀酸钠作为空间体积位阻稳定剂条件下，通过上述方法制备的纳米颜料粒子，即使经过去离子水的充分洗涤以除去过量的盐后，仍旧保留了至少 80％的被载入到制备纳米粒子的过程中的空间体积位阻稳定剂。固态 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 波谱分析表明空间位组稳定剂化合物以钙盐形式通过非共价键结合在颜料上，颜料的化学结构表现为腙互变异构体形式，如下图所示。



烯醇－偶氮互变异构体　　酮－腙互变异构体

也可以根据所采用的浓度及工艺条件只使用表面活性剂，通过上述两步法制备粒度较小的单偶氮色淀颜料（如 PR 57:1）粒子，但颜料产品主要不是纳米级粒子，且粒子也不显示规则的形态。比较起见，在不使用空间体积位阻稳定剂化合物的情况下，上述两步法得到的颜料产品典型表现为棒状粒子的聚集体，平均粒径为 200－700nm，并有宽的粒子分布，这样的粒子很难分散到聚合物涂料基质中，色彩特性很差。实施方式中，组合使用合适的空间体积位阻稳定剂化合物（如分支状链烷磺酸盐或链烷羧酸盐）及少量合适的表面活性剂（如松香类天然产品的衍生物），通过两步法获得了纳米级直径的最小超细颜料粒子，粒度分布更窄，并减小了粒子的长宽比。除了工艺参数（如反应物的化学计量、浓度、加入速度、温度、搅拌速度、反应时间、反应后产物回收过程）的变化外，这些化

合物的各种组合，能形成平均粒度（d_{50}）可调的颜料粒子，其平均粒度从纳米级（约 1 到约 100nm）到中等尺寸（约 100 到约 500nm）或更大。颜料粒子在聚合物基料薄涂层中的分散能力和颜色性质（L*、a*、b*、色度、色调角、光散射指数）与颜料粒子的平均粒度直接相关，而该平均粒度在合成过程中受到空间体积位阻稳定剂化合物的结构类型及数量的影响。

该方法的优点包括能够针对单偶氮色淀颜料的目标最终应调整颜料粒度和组成，所述最终应用例如为色粉、油墨及涂料，包括相变油墨、凝胶基油墨和可辐射固化的油墨、固体和非极性液体油墨、溶剂基油墨、水性油墨和油墨分散体等。对压电喷墨印刷的最终应用而言，纳米级颜料粒子具有优势，其不仅可以保证可靠地进行喷墨印刷，并防止由于颜料粒子结块导致的喷头堵塞问题。另外，纳米级颜料粒子还具有增强印刷图像色彩性能的优点，由于在实施方式中，纳米级单偶氮色淀颜料红 57:1 的粒度可调，平均粒度降低到纳米级，色调角在色域空间通过约从 5° 到 35° 的变化，使淡黄色－红色色调偏移至蓝－红色色调。

制备纳米级单偶氮色淀颜料粒子的方法也可以是一步法，其中利用标准工序首先将合适的苯胺前体（或重氮组分 DC，例如表 1 所列的那些）直接或间接地转化为重氮盐，所述标准工序例如包括用重氮化试剂进行处理的工序，所述重氮化试剂例如为亚硝酸 HNO_2（例如，通过混合亚硝酸钠和稀盐酸溶液原地生成）或亚硝基硫酸（NSA，可商业购得或通过混合亚硝酸钠和浓硫酸制备）。得到的重氮盐的酸性混合物可以是溶液或悬浮液，优选冷藏保存，向其中加入金属盐（M^{n+}）的水溶液，其将定义所需单偶氮色淀颜料产品的特定组成（如表 7 所列）。然后将重氮盐溶液或悬浮液转移到合适的偶合组分（CC，如表 2-6 所列）的溶液或悬浮液中，以生成悬浮的固体着色剂物质，呈水性浆液，所述偶合组分的溶液或悬浮液在 pH 上可以是酸性或碱性，并包含另外的缓冲剂和表面活性剂，包括如前文所述的空间体积位阻稳定剂化合物。所获得的固体着色剂物质是混悬在水性浆液中的所需的单偶氮色淀颜料产品，通过真空过滤将其分离、用大量的去离子水洗涤以除去过量的盐副产物，优选在真空下进行冷冻干燥，即可得到超细(fine)的和纳米级的颜料粒子。

实施方式中，如利用动态光散射方法或从 TEM 图像所测量的，得到的单偶氮色淀颜料的纳米颜料粒子的平均粒度 d_{50} 或平均粒径为约 10nm 到约 250nm，例如为约 25nm~约 175nm，或约 50nm~约 150nm。实施方式中，用动态光散射法

测得的粒度分布变化的几何标准偏差为约 1.1~约 1.9，或者约 1.2~约 1.7。纳米颜料粒子的形状可以是一种或多种形态，包括棒状，小板状，针状，棱柱状或接近球体状，纳米颜料粒子的长宽比为约 1:1~约 10:1，例如长宽比为 1:1~5:1。但是实际值也可以超出这些范围。

纳米级颜料粒子的颜色与较大颜料粒子具有同样的总体色调。但是在实施方式中，公开了分散于聚合物基料（如乙烯醇缩丁醛-乙烯基醇-乙酸乙烯酯共聚物）中的红色单偶氮色淀颜料的纳米颜料粒子的薄涂层色彩性质，其显示出向更低色调角发生明显偏移，降低了 b*值，显示出更偏蓝的品红色调，而 a*值没有变化或增加很小。实施方式中，在二维 b* a*色域空间上测得的分散有纳米级单偶氮色淀颜料（如颜料红 57:1）粒子的薄涂层的色调角为约 345° 到约 5°，相比之下，类似制备的分散有较大的颜料红 57:1 粒子的聚合物涂层的色调角为约 0° 到约 20°。实施方式中公开了纳米级颜料粒子（特别是红色单偶氮色淀颜料）的颜色性质（色调角、L*、a*、b*和作为镜面反射率度量的 NLSI）与其平均颜料粒度以及含有非共价缔合的稳定剂的颜料组成直接相关，且可利用它们进行调节，其中用动态光散射技术或电子显微镜成像技术测量所述平均颜料粒度，所述稳定剂能在颜料合成过程中控制粒度，在应用于涂料或其他用途时，还能增强颜料在特定聚合物基料中的分散度。

另外，与较大颜料粒子制成的涂层相比，纳米级红色单偶氮色淀颜料粒子涂层的镜面反射率显著增加，这是非常小的粒子在涂料中良好分散的一种标志。镜面反射率可以定量化表示颜料涂层光散射的程度，这一特性取决于颜料粒子的粒度及形状分布，以及它们在涂料基料中的相对分散性。通过测量涂层在某一区域的光谱吸收来定量归一化光散射指数（NLSI）。该区域中单偶氮色淀颜料的发色团不产生光谱吸收，而只有由于分散在涂料基料中大聚集体和/或结块的颜料粒子的光散射而产生的光谱吸收。为了直接比较数种颜料涂层的光散射指数，然后将光散射吸收数据被归一化 lambda-max 光密度 1.5 处，得到 NLSI 值。NLSI 值越低，分散于涂了基质中的颜料粒度越小。在实施方式中，纳米级单偶氮色淀红色颜料的 NLSI 值为约 0.1-约 3.0，例如约 0.1-约 1.0，相比之下，以同样方式制备的含有粒度较大的红色单偶氮色淀颜料粒子的涂层所观察到的 NLSI 值为约 3.0－约 75（分散非常差的涂层）。

所形成的纳米级颜料粒子组合物例如可用作各种组合物中的着色剂，所述组

合物例如为液体（水性或非水性）油墨载色体（包括用于常规钢笔、记号笔等中的油墨）、液体喷墨油墨组合物、固体或相变油墨组合物等。例如，彩色纳米粒子可配制成各种油墨载色体，包括熔融温度约为60℃至约130℃的“低能量”固体油墨，溶剂基液体油墨或可辐射固化油墨（如含烷氧基化单体的UV固化液体油墨），甚至是水性油墨。现对各种组合物进行更详细的描述。

实施方式中，这些纳米级颜料可分散于多种多样的介质中，在此提供高镜面反射率。对纳米级颜料的分散和涂布能力有帮助聚合物基料包括但不限于天然松香产品的衍生物；丙烯酸类聚合物；苯乙烯系共聚物；α-烯烃共聚物，所述α-烯烃例如为1－十六碳烯、1－十八碳烯、1－二十烯、1－三十烯等；乙烯基吡啶、乙烯基咪唑及乙烯基吡咯烷酮的共聚物；聚酯共聚物；聚酰胺共聚物；缩醛共聚物。更具体的聚合物基料例子包括但不限于乙烯醇缩丁醛-乙烯基醇-乙酸乙烯酯共聚物、聚（乙酸乙烯酯）、聚（丙烯酸）、聚（甲基丙烯酸）、聚（乙烯醇）、聚（甲基丙烯酸甲酯）、聚酯、Lexan®、聚碳酸酯、聚（苯乙烯－b－4－乙烯基吡啶）等。至少两种聚合物的适合混合物也能在液体介质中使用，以产生纳米级颜料分散体。用于分散纳米级颜料和各种聚合物的合适的载体溶剂（在溶剂中保证聚合物的溶解性）包括但不限于乙酸正丁酯、四氢呋喃、正丁醇、甲乙酮、异丙醇、甲苯、氯苯、二氯甲烷、水等。可优选至少两种溶剂与一种聚合物基料的适当混合物，以使纳米级颜料有效分散。也可优选至少两种溶剂与至少两种聚合物基料的适当混合物，以使纳米级颜料有效分散。

纳米级颜料可以在配入多种不同的涂料组合物中，所述涂料组合物在不同的介质上具有不同粘着性和色彩性能，所述介质包括纸质材料、卡片材料、柔性基材，如Melinex®、Mylar®、Cronar®等。

考虑到增强耐久性图像的稳定性，可以使用可辐射固化油墨。用于可辐射固化分散体及由其制备的油墨的单体选择基于许多标准，包括丙烯酸酯的官能度和反应性、粘度、热稳定性、表面张力、相关的毒性水平、蒸汽压以及其他考虑因素（例如商品的相对充足度和价格）。希望具有的UV单体至少一种是二丙烯酸酯，其粘度在室温下低于约15cP，85℃下低于3.5cP，其表面张力在室温下大于30达因/厘米，85℃下大于25达因/厘米，但是这些值可以在这些范围之外。例如，丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯（SR-9003，Sartomer公司提供）满足了用于制备可辐射固化喷墨油墨的可辐射固化分散体所需的粘度和表面张力。

实施方式中，染料作为着色剂在包含光引发剂的可辐射固化油墨和分散体中的使用是受到限制的，且一般不希望使用，因为这些染料通常在固化过程中不具有光稳定性，会被严重漂白和被洗去，从而导致图像质量差和图像光对比度低。在可辐射固化分散体和油墨中更优选使用颜料，因为在固化过程中颜料的光稳定性比染料好得多。

其他实施方式中，优选在可辐射固化油墨和分散体中使用纳米级颜料，相比于大尺寸的常规颜料，纳米级颜料具有粒子更小的优点，这使得纳米级颜料在可固化油墨或分散体中的用量比常规颜料少，就能使最终固化图像达到同样的光密度。

在一些实施方式中，可辐射固化油墨组合物可以包含用作相变剂的辐射固化胶凝剂，当其在高温下从打印头喷射至温度降低了的基材（如纸）上时，可以使UV固化单体凝胶化。

实施方式中，可辐射固化油墨组合物可以包含可辐射固化蜡（例如丙烯酸酯蜡），作为可辐射固化载色体中的相变剂。

在其他实施方式中，可辐射固化油墨组合物可以包含至少一种可辐射固化胶凝剂和至少一种可辐射固化蜡。

本发明的喷墨油墨组合物一般包含载体、着色剂和一种或多种其他添加剂。此类添加剂的例子包括溶剂、蜡、抗氧化剂、增粘剂、助滑剂、可固化组分（例如可固化单体和/或聚合物）、胶凝剂、引发剂、敏化剂、湿润剂、杀生物剂、防腐剂等。各组分的具体类型和用量当然取决于油墨组合物的具体类型，如液体、可固化、固体、热熔、相变、凝胶等。所形成的纳米级颜料粒子组合物例如可以作为着色剂在这些油墨中使用。

一般地，油墨组合物包含一种或多种着色剂。油墨组合物中可采用任何所需或有效的着色剂，包括颜料、染料、颜料与染料的混合物、颜料混合物、染料混合物等。实施方式中，油墨组合物中使用的着色剂完全由所形成的纳米级颜料组合物组成。但是，在其他实施方式中，纳米级颜料组合物可与一种或多种常规或其它着色材料组合使用，其中纳米级颜料组合物基本上可构成着色材料的绝大部分（如约90重量％或约95重量％或更多），它们可构成着色材料的主要部分（如至少50重量％或更多），或者它们可构成着色材料中的次要部分（如少于约50重量％）。对于在压电喷墨印刷的最终应用而言，纳米级颜料粒子具有优势，其

不仅可以保证可靠地进行喷墨印刷，并防止由于颜料粒子结块导致的喷头堵塞问题。另外，纳米级颜料粒子还具有增强印刷图像色彩性能的优点，由于在实施方式中，纳米级单偶氮色淀颜料红 57:1 的粒度可调，平均粒度(d_{50})降低到纳米级，色调角在色域空间通过约从 5° 到 35° 的变化，使淡黄色－红色色调偏移至蓝－红色色调。在其他实施方式中，纳米级颜料组合物可以任何其他变化量用于油墨组合物中，为油墨组合物提供着色剂和/或其他性质。

实施方式中，为了获得所需的颜色或色调，油墨组合物中可存在着色剂（如纳米级颜料组合物），其含量为任何需要量或有效量。例如，以油墨的重量计，典型的着色剂用量为至少约 0.1%，例如至少约 0.2%，或至少约 0.5%，但一般不超过约 50%，例如不超过约 20%，或不超过约 10%，但是着色剂用量也可以在这些范围之外。

油墨组合物还可任选包含抗氧化剂。油墨组合物中的任选抗氧化剂有助于保护图像免遭氧化，还有助于在油墨制备过程中的加热阶段保护油墨组分免遭氧化。合适的抗氧化剂的具体例子包括 NAUGUARD®系列抗氧化剂，如 NAUGUARD® 445、NAUGUARD® 524、NAUGUARD® 76 和 NAUGUARD® 512（可商购自 Uniroyal Chemical Company, Oxford, Conn.）；IRGANOX®系列抗氧化剂，如 IRGANOX® 1010（可商购自 Ciba Geigy）等等。当所述任选抗氧化剂存在于油墨中时，其含量可以是任意所需量或有效量，例如占油墨的至少约 0.01 重量%至约 20 重量%，如占油墨的约 0.1 重量%至约 5 重量%，或占油墨的约 1 重量%至约 3 重量%，但其含量可超出这些范围之外。

油墨组合物还可任选包含粘度调节剂。合适的粘度调节剂的例子包括脂族酮，如硬脂酮等。当所述任选粘度调节剂存在于油墨中时，其含量可以是任意所需量或有效量，如占油墨的约 0.1 重量%至约 99 重量%，如占油墨的约 1 重量%至约 30 重量%，或占油墨的约 10 重量%至约 15 重量%，但其含量可超出这些范围之外。

油墨中其它任选的添加剂包括澄清剂，如UNION CAMP® X37-523-235（可商购自Union Camp）；增粘剂，如FORAL® 85（一种氢化松香酸的甘油酯，可商购自Hercules）、FORAL® 105（一种氢化松香酸的季戊四醇酯，可商购自Hercules）、CELLOLYN® 21（一种邻苯二甲酸的氢化松香醇酯，可商购自Hercules）、ARAKAWA KE-311树脂（一种氢化松香酸的三甘油酯，可商购自

Arakawa Chemical Industries, Ltd.）、合成的聚萜树脂（如NEVTAC® 2300、NEVTAC® 100和NEVTAC® 80，可商购自Neville Chemical Company）、WINGTACK® 86（一种改性的合成聚萜树脂，可商购自Goodyear）等；胶粘剂，如VERSAMID® 757、759或744（可商购自Henkel）；增塑剂，如UNIPLEX® 250（可商购自Uniplex）；商购自Monsanto，商品名为SANTICIZER®的邻苯二甲酸酯增塑剂，如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二(十一烷基)酯、邻苯二甲酸烷基苄酯（SANTICIZER® 278）；磷酸三苯酯（可商购Monsanto）；KP-140®（一种磷酸三丁氧基乙酯（可商购自FMC公司））；MORFLEX® 150（邻苯二甲酸二环己酯，可商购自Morflex Chemical Company Inc.）；偏苯三酸三辛酯（可商购自Eastman Kodak Co.）等；等。这样的添加剂可按照用于其常见用途的常规用量加入。

油墨组合物还可包含一种载体物质料，或者两种或多种载体物质的混合物。举例而言，载体物质可根据油墨组合物的具体类型而变化。例如，水性喷墨油墨组合物可使用水，或者水与一种或多种其它溶剂的混合物作为合适的载体物质。其它喷墨油墨组合物可采用一种或多种有机溶剂作为载体物质，可含有或不含水。

对于固体（或相变）喷墨油墨组合物，载体可包括一种或多种有机化合物。用于此类固体油墨组合物的载体在室温（约20℃至约25℃）下通常为固体，但在将油墨喷射到印刷表面上的印刷机操作温度下变成液体。因此，适用于固体油墨组合物的载体物质的例子可包括酰胺，包括二酰胺、三酰胺、四酰胺等。合适的三酰胺的例子包括公开号为2004-0261656的美国专利中所公开的那些。例如美国专利第4,889,560、4,889,761、5,194,638、 4,830,671、6,174,937、5,372,852、5,597,856和6,174,937号，以及英国专利第GB 2 238 792号中公开了其它合适的酰胺如脂肪酰胺，包括单酰胺、四酰胺及其混合物。在将酰胺用作载体物质的实施方式中，三酰胺特别有用，因为与诸如二酰胺和四酰胺的其它酰胺相比，相信三酰胺具有更加三维的结构。

适用于固体油墨组合物的其它载体物质的例子包括异氰酸酯衍生的树脂和蜡，如氨基甲酸酯异氰酸酯衍生物质、脲异氰酸酯衍生物质（urea isocyanate-derived materials）、氨基甲酸酯/脲异氰酸酯衍生物质，以及它们的混合物等。

其他合适的固体油墨载体物质包括石蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡、酯蜡、酰胺蜡、脂肪酸、脂肪醇、脂肪酰胺和其他蜡性物质；磺酰胺物质；由不同天然来源（如妥尔油松香和松香酯）制成的树脂材料；以及许多合成树脂、低聚物、聚合物和共聚物（如乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯/丙烯酸共聚物、丙烯酸与聚酰胺的共聚物等）、离聚物等；以及它们的混合物。这些材料中的一种或多种也可以与脂肪酰胺物质和/或异氰酸酯衍生物质的混合物形式使用。

固态油墨组合物中的油墨载体可以任合所需量或有效量存在于油墨中。例如，以油墨的重量为基准计，载体含量为约0.1重量%至约99重量%，如约50重量至约98重量%，或约90重量%至约95重量%，但其含量也可在这些范围之外。

对于可辐射固化（如可紫外光固化）的油墨组合物，该油墨组合物包含的载体物质通常是可固化单体、可固化低聚物或可固化聚合物或者它们的混合物。可固化物质在25℃通常为液体。除了上述着色剂和其他添加剂外，可固化油墨组合物还可包含其他可固化物质，如可固化蜡等。

术语“可固化”指例如可聚合的组分或组合（combination），即，可通过聚合而固化的物质，所述聚合包括例如通过自由基路径发生和/或利用对辐射敏感的光引发剂引发。因此，举例而言，术语“可辐射固化”意在涵盖暴露在辐射源（包括光和热源）下而发生的所有固化形式，包括在存在或不存在引发剂的情况。辐射固化路径的实例包括但不限于利用紫外（UV）光（例如波长为200-400纳米的光）进行固化，或者在更少的情况下用可见光进行固化，如在光引发剂和/或敏化剂存在下进行；利用电子束辐射进行固化，如在不存在光引发剂的情况下进行；在存在或不存在高温热引发剂（它们在喷射温度下大部分通常是不活泼的）的情况下利用热固化法进行的固化；以及它们的合适组合。

合适的可辐射（如UV）固化单体和低聚物包括但不限于丙烯酸化（acrylated）酯、丙烯酸化聚酯、丙烯酸化醚、丙烯酸化聚醚、丙烯酸化环氧树脂、聚氨酯丙烯酸酯和四丙烯酸季戊四醇酯。合适的丙烯酸化低聚物的具体例子包括但不限于丙烯酸化聚酯低聚物，如CN2262（Sartomer Co.）、EB 812（Cytec Surface Specialties）、EB 810（Cytec Surface Specialties)、CN2200（Sartomer Co.）、CN2300（Sartomer Co.)等；丙烯酸化聚氨酯低聚物，如EB270 (UCB Chemicals)、EB 5129 （Cytec Surface Specialties)、CN2920 （Sartomer Co.）、 CN3211

（Sartomer Co.）等；丙烯酸化环氧树脂低聚物，如EB 600（Cytec Surface Specialties)、EB 3411 （Cytec Surface Specialties)、CN2204（Sartomer Co.）、CN110 （Sartomer Co.）等；以及四丙烯酸季戊四醇酯低聚物，如SR399LV（Sartomer Co.）等。合适的丙烯酸化单体的具体例子包括但不限于多丙烯酸酯，如三甲羟基丙烷三丙烯酸酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、五丙烯酸二季戊四醇酯、甘油丙氧基三丙烯酸酯、三（2-羟基乙基）异氰酸酯三丙烯酸酯、五丙烯酸酯等；环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、胺丙烯酸酯、丙烯酸丙烯酸酯等。可采用两种或多种物质的混合物作为反应性单体。合适的反应性单体例如可购自Sartomer Co. Inc.、Henkel Corp.、Radcure Specialties等。

在实施方式中，所述至少一种可辐射固化低聚物和/或单体可以是可阳离子固化的、可自由基固化的等。

可辐射固化单体或低聚物起各种各样的作用，例如，作为降粘剂、基料（当组合物固化时）、作为增粘剂和作为交联剂。合适的单体可具有低分子量、低粘度和低表面张力，包含在诸如紫外光的辐射作用下发生聚合的官能团。

在实施方式中，所述单体带有一个或多个可固化部分，包括但不限于丙烯酸酯；甲基丙烯酸酯；烯烃；烯丙基醚；乙烯基醚；环氧化物（如环脂族环氧化物、脂族环氧化物和缩水甘油环氧化物）；氧杂环丁烷；等等。合适的单体的例子包括单丙烯酸酯、二丙烯酸酯以及包含一个或多个二丙烯酸酯或三丙烯酸酯的多官能烷氧基化或多烷氧基化丙烯酸单体。举例而言，合适的单丙烯酸酯的例子为丙烯酸环己酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸二十二酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸苯甲酯、丙烯酸己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异冰片酯、丁二醇单丙烯酸酯、乙氧基化苯酚单丙烯酸酯、乙氧基化苯酚丙烯酸酯、单甲氧基己二醇丙烯酸酯、丙烯酸ß羧乙酯、二环戊基丙烯酸酯、羧基丙烯酸酯、丙烯酸辛癸酯、乙氧基化壬基苯酚丙烯酸酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯等。合适的多官能烷氧基化或多烷氧基化丙烯酸酯的例子为以下化合物的烷氧基化变体（如乙氧基化或丙氧基化变体）：新戊二醇二丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、三

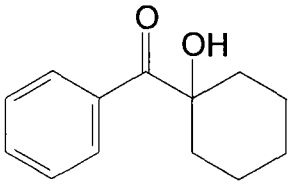
甘醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚丁二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、聚丁二烯二丙烯酸酯等。

在其中油墨组合物是可辐射固化油墨组合物的实施方式中，该油墨组合物包含至少一种反应性单体和/或低聚物。但是，其它实施方式可仅包含一种或多种反应性低聚物，仅包含一种或多种反应性单体，或者包含一种或多种反应性低聚物与一种或多种反应性单体的组合。但是，在实施方式中，该组合物包含至少一种反应性（可固化）单体，以及任选一种或多种其它反应性（可固化）单体和/或一种或多种反应性（可固化）低聚物。

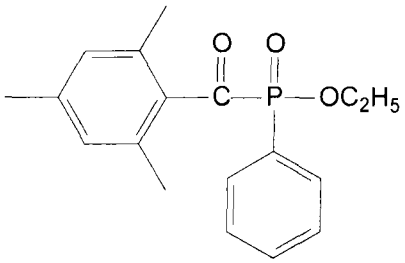
实施方式中，可固化单体或低聚物在油墨中的含量可例如为油墨重量的约20％至约90％，例如为油墨重量的约30％至约85％，或为油墨重量的约40％至约80％。在实施方式中，可固化单体或低聚物在25℃下的粘度为约1至约50厘泊，如约1至约40厘泊，或约10至约30厘泊。在一种实施方式中，可固化单体或低聚物在25℃下的粘度为约20厘泊。另外，在一些实施方式中，希望可固化单体或低聚物不对皮肤产生刺激性，从而使用该油墨组合物的印刷图像就不会对使用者产生刺激。

另外，在其中油墨为可辐射固化油墨的实施方式中，组合物还包含引发剂（例如光引发剂），其引发油墨中可固化组分，包括可固化单体和可固化蜡发生聚合。引发剂应当可溶于该组合物中。在实施方式中，引发剂是UV活化的光引发剂。

实施方式中，引发剂可以是自由基引发剂。合适的自由基光引发剂的例子包括酮，如羟基环己基苯基酮、苄基酮、单体羟基酮、聚合羟基酮、α-氨基酮和4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮；苯偶姻；苯偶姻烷基醚；酰基膦氧化物、茂金属、二苯甲酮，如2,4,6-三甲基二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮；三甲基苯甲酰基苯基膦氧化物，如2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-膦氧化物；偶氮化合物；蒽醌和取代蒽醌，如烷基取代或卤素取代的蒽醌；其它取代或未取代的多核(polynuclear）奎宁；苯乙酮、噻吨酮；缩酮； 酰基膦；噻吨酮，如2-异丙基-9H-噻吨-9-酮；它们的混合物；等等。一种合适的酮是1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮。在一种实施方式中，油墨含有α-氨基酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮和2-异丙基-9H-噻吨-9-酮。在另一实施方式中，光引发剂是以下化合物中之一或其混合物：羟基环己基苯基酮，例如 1-羟基环己基苯基酮，如Irgacure® 184 (Ciba-Geigy Corp., Tarrytown, NY)，其具有如下结构：



；三甲基苯甲酰基苯基膦氧化物，例如2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯，如Lucirin® TPO-L (BASF Corp.)，其具有如下结构：



10 ；2,4,6-三甲基二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮的混合物，例如SARCURE™ SR1137 (Sartomer)；2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-膦氧化物和2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮的混合物，例如DAROCUR® 4265 (Ciba Specialty Chemicals)；α-氨基酮，如IRGACURE® 379(Ciba Specialty Chemicals)；4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮，例如IRGACURE® 2959(Ciba Specialty Chemicals)；2-异丙基-9H-噻吨-9-酮，例如DAROCUR® ITX(Ciba Specialty Chemicals)；以及它们的混合物。

在其他实施方式中，引发剂可以是阳离子引发剂。合适的阳离子光引发剂的例子包括芳基重氮鎓盐、二芳基碘鎓盐、三芳基锍盐、三芳基硒鎓盐、二烷基苯甲酰甲基锍盐、三芳基氧化锍盐和芳氧基二芳基锍盐。

以油墨的重量计，油墨中引发剂的总含量例如为约0.5％至约15％，如约1％至约10％

油墨（例如可辐射固化油墨），还可任选含有至少一种胶凝剂。胶凝剂可以例如控制油墨组合物在喷射之前和／或之后的粘度。例如合适的胶凝剂包括可固化胶凝剂，其包含可固化聚酰胺－环氧丙烯酸酯组分和聚酰胺组分；可固化复合胶凝剂，其包含可固化环氧树脂和聚酰胺树脂等。

合适的可固化复合胶凝剂包括美国专利第6,492,458和6,399,713号，美国专利公开第US 2003/0065084、US 2007/0120921和US 2007/0120924号中所描述的那些。油墨组合物可包含任意合适量的胶凝剂，如占油墨重量的约1％至约50％。实施方式中，以油墨重量计，胶凝剂的含量可为约2％至约20％，如约5％至约15％，但该数值也可在此范围之外。

在未固化状态下，可辐射固化油墨组合物在实施方式中为低粘度液体，容易喷射。例如，在实施方式中，油墨在60℃~100℃的温度下的粘度为8毫帕·秒至15毫帕·秒，如10毫帕·秒至12毫帕·秒。在实施方式中，在50℃或以下的温度，特别在0℃至50℃的温度下，油墨的粘度为10^5至10^7毫帕·秒。当暴露于合适的固化能量源（例如紫外光、电子束能等）下时，光引发剂吸收能量，促使将液体组合物转化为固化物质的反应发生。该组合物中的单体和/或低聚物含有这样的官能团，其受到固化能源作用时发生聚合，很容易交联形成聚合物网络。此聚合物网络使印刷图像具有例如耐久性、热稳定性、光稳定性、抗刮擦性和抗污损性。因此，对于印在可能受热或受日光晒的基材上的油墨基图像，所述组合物是特别合适的，因为该组合物提供防裂和防褪色的印刷图像，并使图像得以长久保存。

与可固化油墨组合物相反，固体或相变油墨组合物的熔点通常不低于约50℃，如约50℃至约160℃或更高。在实施方式中，所述油墨组合物的熔点为约70℃至约140℃，如约80℃至约100℃，但熔点可处于这些范围之外。所述油墨组合物在喷射温度（如通常为约75℃至约180℃，或约100℃至约150℃，或约120℃至约130℃，但喷射温度可处于这些范围之外）下的熔融粘度通常为约2至约30厘泊，如约5至约20厘泊或约7至约15厘泊，但熔融粘度可处于这些范围之外。因为图像硬度倾向于随粘度降低而下降，所以在实施方式中希望使粘度尽可能低，同时仍然保持所需的图像硬度。

实施方式中，可辐射固化油墨组合物可以包含水溶性的或可分散的可辐射固化材料，例如聚乙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化三甲羟基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、UCECOAT水性UV固化树脂（购自Cytec Surface Specialties）。水分散性光引发剂可包括Esacure DP250（购自Lamberti SpA）。任选的分散剂包括EFKA 7431和7441（购自Ciba Specialty Chemicals）。

本发明的油墨组合物还可任选包含其它物质，其取决于使用油墨的印刷机的类型。例如，载体组合物通常设计用于直接印刷模式，或者用于间接或胶印转印系统。

在实施方式中，本发明可包括油墨组合物，其包含水性液体载色体和本文公开的纳米颜料组合物。液体载色体可仅由水组成，或者可包含水与水溶性有机组分或可与水混溶的有机组分的混合物。例如乙二醇、丙二醇、二甘醇、甘油、一缩二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、酰胺、醚、脲、取代脲、醚、羧酸及其盐、

酯、醇、有机硫化物、有机亚砜、砜（如环丁砜）、醇衍生物、卡必醇、丁基卡必醇、溶纤剂、二缩三丙二醇单甲醚、醚衍生物、氨基醇、酮、N-甲基吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、环己基吡咯烷酮、羟基醚、酰胺、亚砜、内酯、聚电解质、甲基磺酰基乙醇、咪唑、甜菜碱和其他水溶性或易与水混溶的物质，以及它们的混合物。

在涉及非水性油墨的其他实施方式中，纳米颜料组合物可作为着色剂用于溶剂基油墨，如石油基油墨，其可包含脂族烃、芳香烃及其混合物；对环境友好的大豆及蔬菜油基油墨、亚麻子油基油墨和其他基于天然来源的载色体的油墨。用于纳米颜料粒子的油墨载色体的其他例子包括间苯二甲酸醇酸、高级醇等。在其他实施方式中，本发明的纳米颜料粒子可应用于在凸版印刷、凹版印刷、模版印刷和平版印刷所用的油墨。

本发明的油墨组合物可通过任何所需或合适的方法制备。例如，对于固体或相变油墨，或者甚至可固化油墨，可将各油墨组分混合在一起，然后加热，通常加热到约100℃至约140℃的温度（但温度也可在此范围之外），并进行搅拌，直到获得均匀的油墨组合物，随后将油墨冷却至室温（一般为约20℃至约25℃）。对于液态油墨组合物，可通过搅拌将各油墨组分简单混合在一起，以提供均匀的组合物，但希望或需要时，也可以进行加热，以帮助形成组合物。

除油墨组合物外，纳米级颜料组合物可用于其中需要为组合物提供特定颜色的许多其他应用中。例如，纳米级颜料组合物也可以与常规颜料相同的方式使用，如根据其应用，用作油漆、树脂、透镜、过滤器、印刷油墨等的着色剂。仅作为示例，实施方式中的纳米级颜料组合物可用于色粉组合物，该组合物包含聚合物粒子和纳米级颜料粒子，以及其他任选添加剂，将它们形成色粉粒子，并任选用内部或外部添加剂处理，如助流剂、电荷控制剂、电荷增强剂（charge-enhancing agents）、填料粒子、可辐射固化剂或粒子、表面释放剂等。本发明的色粉组合物可通过许多已知方法制备，包括对色粉树脂粒子、纳米级颜料粒子和其它着色剂及其它任选添加剂进行挤出熔融共混，然后进行机械粉碎和分级。其他方法包括本领域熟知的那些方法，如喷雾干燥、熔融分散、挤出加工、分散聚合和悬浮聚合。此外，所述色粉组合物可通过乳化/聚集/凝聚/凝聚工艺制备，如公开于以下参考文献中：美国专利第5290654号，美国专利第5278020号、美国专利第5308734号、美国专利第5370963号、美国专利第5344738号、美国专利第5403693号、美国专利第5418108号、美国专利第5364729号和美国专利第5346797号。色粉粒子可反

过来与载体粒子混合，形成显影剂组合物。该色粉和显影剂组合物可广泛用于电子照相印刷系统。

以下对实施例进行阐述，实施例是对在实施本发明中可使用的不同组合物及条件的举例说明。除非另有说明，所有比例均以重量计。但是显然，根据上下文指出的内容，可用许多类组合物来实施本发明，并且本发明可具有许多不同的用途。

实施例

比较例：颜料红 57:1 的两步合成法

立索尔玉红-钾盐染料（制备颜料红 57:1 的前体）的合成

重氮化步骤:在配置有机械搅拌器、温度计和加料漏斗的 500 mL 圆底烧瓶中，使 2-氨基-5-甲基苯磺酸（8.82 g）溶解在 0.5M KOH 水溶液（97.0 mL)中。使所得的棕色溶液冷却到 0°C。保持温度低于 3°C 的条件下，在该第一溶液中缓慢加入 20wt％亚硝酸钠水溶液（3.28 g $NaNO_2$ 溶于 25 mL 水中）。向该红棕色均匀混合物中经 1 小时滴加浓 HCl（10M，14.15mL)，并保持内温低于 2°C。混合物形成淡棕色悬浮液，在浓 HCl 加完后，另外搅拌悬浮液 30min。

偶合步骤：在一个独立的 2 L 树脂釜中，将 3-羟基-2-萘甲酸（8.86 g）溶解于 KOH (8.72 g) 的水（100 mL）溶液中。另外加入 250 mL 水，剧烈搅拌下，使该淡棕色溶液冷却至 15°C。然后在剧烈搅拌下，将冷的重氮盐悬浮液缓慢加入到偶合溶液中，溶液颜色立即变化为暗红色，最后得到黄－红（橙）色沉淀染料浆液。搅拌混合物 2 小时，同时升温至室温，然后过滤，用 500 mL 去离子水稀释，得到橙色的立索尔玉红-钾盐染料的水性浆液，其中固体含量约 1.6 wt％。

使立索尔玉红-钾盐染料产生色淀以制备颜料红 57:1

在配置有机械搅拌器和冷凝器的 500 mL 圆底烧瓶中，加入 126g 上述比较例得到的立索尔玉红-钾盐染料的水性浆液（其中固体含量约 1.6 wt％），加入 0.5M KOH 溶液将浆液的 pH 值调节到至少为 9.0 或更高，然后使染料完全成为暗黑红色的均匀溶液。在剧烈搅拌下，向浆液中滴加二水合氯化钙水溶液（0.5M 溶液，13mL）。立即形成红色沉淀，加样完毕后，继续搅拌浆液 1 小时。然后将红色浆液加热到约 75 °C，保持 20min，之后冷却至室温。在高真空下，用 1.2 μm 尼龙膜布过滤浆液，然后用去离子水（每次 200 mL）重新打浆（reslurried）两次。

每次过滤后均测量作记录滤液的 pH 值和电导率，使最后的洗涤滤液的 pH 为 6.2，接近中性，电导率为约 13.5 μS/cm，表明残余盐量低。所得的红色颜料滤饼用约 200 mL 去离子水重新打浆，冷冻干燥 48 小时，得到红色粉末（1.95 g）。

实施例 1：立索尔玉红-钾盐染料（制备颜料红 57:1 的前体）的合成

重氮化步骤：在配置有机械搅拌器、温度计和加料漏斗的 500 mL 圆底烧瓶中，使 2-氨基-5-甲基苯磺酸（8.82 g）溶解在 0.5M KOH 水溶液（97.0 mL)中。使所得的棕色溶液冷却到 0°C。保持温度低于 3°C 的条件下，在该第一溶液中缓慢加入 20wt％亚硝酸钠水溶液（3.28 g $NaNO_2$ 溶于 25 mL 水中）。向该红棕色均匀混合物中经 1 小时滴加浓 HCl（10M，14.15mL)，并保持内温低于 2°C。混合物形成淡棕色悬浮液，在浓 HCl 加完后，另外搅拌悬浮液 30min。

偶合步骤：在一个独立的 2 L 树脂釜中，将 3-羟基-2-萘甲酸（8.86 g）溶解于 KOH (8.72 g) 的水（100 mL）溶液中。另外加入 250 mL 水，剧烈搅拌下，使该淡棕色溶液冷却至 15°C。然后在剧烈搅拌下，将冷的重氮盐悬浮液缓慢加到偶合溶液中，溶液颜色立即变化为暗红色，最后得到黄－红（橙）色沉淀染料浆液。搅拌混合物 2 小时，同时升温至室温，然后过滤，用 500 mL 去离子水重新打浆，得到橙色的立索尔玉红-钾盐染料的水性浆液，其固体含量为约 1.6 wt％。

实施例 2：立索尔玉红-钾盐染料（制备颜料红 57:1 的前体）的合成

重氮化步骤：在配置有机械搅拌器、温度计和加料漏斗的 500 mL 圆底烧瓶中，使 2-氨基-5-甲基苯磺酸（12.15 g）溶解在 0.5M KOH 水溶液（135 mL)中。使所得的棕色溶液冷却到 0°C。保持温度低于- 2 °C 的条件下，在该第一溶液中缓慢加入 20wt％亚硝酸钠水溶液（4.52 g $NaNO_2$ 溶于 30 mL 水中）。然后经 1 小时缓慢滴加浓 HCl（10M，19.5mL)，同时保持内温低于 0 C。混合物形成淡棕色悬浮液，在浓 HCl 加完后，另外搅拌悬浮液 30min。

偶合步骤：在一个独立的 2 L 树脂釜中，将 3-羟基-2-萘甲酸（12.2 g）溶解于 KOH (12.0 g) 的水（130 mL）溶液中。另外加入 370 mL 水，搅拌下，使该淡棕色溶液冷却至 15°C。然后在剧烈混合下，将冷的重氮盐悬浮液缓慢加到偶合溶液中，溶液颜色立即变化为暗红色，最后得到黄－红（橙）色沉淀染料浆液。继续搅拌混合物至少 2 小时并升温至室温，然后过滤，用约 600 mL 去离子水重新打浆，得到立索尔玉红-钾盐染料的橙色浆液，其固体含量为约 3 .6 wt％。

实施例 3：纳米级颜料红 57:1 粒子的制备

在配置有机械搅拌器和冷凝器的 500 mL 圆底烧瓶中，加入 126g 上述实施例 1 得到的立索尔玉红-钾盐染料的水性浆液（其固体含量约 1.6 wt%）。加入 0.5M KOH 溶液将浆液的 pH 值调节到至少为 9.0 或更高，然后使染料完全成为暗黑红色的均匀溶液。加入 4.0 mL 的 5wt% Dresinate X 水溶液，随后加入溶有 0.96g 二辛基硫代琥珀酸钠的 100 mL 90:10 去离子水/THF 混合物所构成的溶液。肉眼没有观察到变化。在剧烈搅拌下，向浆液中滴加二水合氯化钙水溶液（0.5M 溶液，13mL）。立即形成红色沉淀，氯化钙溶液加完后，继续搅拌浆液 1 小时。然后将红色浆液加热到约 75°C，保持 20min，之后冷却至室温。在高真空下，用 0.45 μm 尼龙膜布过滤浆液，然后用去离子水（每次 75 mL）重新打浆两次。最后的洗涤滤液的 pH 和电导率分别为 7.4 和约 110 μS/cm，表明已除去残留酸和盐副产物。所得的红色颜料滤饼用约 250 mL 去离子水重新打浆，冷冻干燥 48 小时，得到暗红色粉末（2.65 g）。粉末的透射电镜图像显示为小板状粒子，粒径为 30－150 nm。颜料的 ^{1}H-NMR 光谱分析（300 MHz, DMSO-d_6）显示其为腙互变异构体形式，且硫代琥珀酸二辛酯稳定剂化合物的含量接近 40 mol%，与钙阳离子缔合（由 ICP 光谱测得）。

实施例 4：纳米级颜料红 57:1 粒子的制备

重复进行实施例 3 的操作。在配置有机械搅拌器和冷凝器的 500 mL 圆底烧瓶中，加入 126g 上述实施例 1 中得到的立索尔玉红-钾盐染料的水性浆液（其固体含量约 1.6 wt%）。加入 0.5M KOH 溶液将浆液的 pH 值调节到至少为 9.0 或更高，然后使染料完全成为暗黑红色的均匀溶液。加入 4.0 mL 的 5wt% Dresinate X 水溶液，随后加入溶有 0.96g 二辛基硫代琥珀酸钠的 100 mL 90:10 去离子水/THF 混合物所构成的溶液。肉眼没有观察到变化。在剧烈搅拌下，向浆液中滴加二水合氯化钙水溶液（0.5M 溶液，13mL）。立即形成红色沉淀，氯化钙溶液加完后，继续搅拌浆液 1 小时。然后将红色浆液加热到约 75°C，保持 20min，之后冷却至室温。在高真空下，用 0.45 μm 尼龙膜布过滤浆液，然后用去离子水（每次 75 mL）重新打浆两次。最后的洗涤滤液的 pH 和电导率分别为 7.15 和约 155μS/cm，所得的红色颜料滤饼用约 250 mL 去离子水重新打浆，冷冻干燥 48 小时，得到暗红色粉末（2.62g）。粉末的透射电镜图像显示为小板状粒子，粒径为

50－175 nm。

实施例 5: 纳米级颜料红 57:1 粒子的制备

在配置有机械搅拌器和冷凝器的 1 L 树脂釜中，加入 265g 上述实施例 2 制备立索尔玉红-钾盐染料的水性浆液（其固体含量约 3.75 wt%）。加入 0.5M KOH 溶液将浆液的 pH 值调节到至少为 9.0 或更高，然后使染料完全成为暗黑红色的均匀溶液。搅拌下加入 20.0 mL 的 5wt% Dresinate X 水溶液，随后搅拌下缓慢加入溶有 4.8g 二辛基硫代琥珀酸钠的 220 mL 90:10 去离子水/THF 混合物所构成的溶液。在剧烈搅拌下，向浆液中滴加二水合氯化钙水溶液（0.5M 溶液，65mL）。立即形成红色沉淀，氯化钙溶液加完后，继续搅拌浆液 1 小时。然后将红色浆液加热到约 60°C，保持 30min，然后在冷水浴中立即冷却。在高真空下，用 0.8 μm Versapor 膜布（购自 PALL 公司）过滤浆液，然后用去离子水（每次 750mL）重新打浆两次。再过滤一次。最后的洗涤滤液的 pH 和电导率分别为 7.5 和 208 μS/cm。所得的红色颜料沉淀用 600 mL 去离子水重新打浆，冷冻干燥 48 小时，得到暗红色粉末（12.75 g）。粉末的透射电镜图像显示主要为小板状粒子，粒径为 50－150 nm。

实施例 6：纳米级颜料红 57:1 粒子的制备

在配置有机械搅拌器和冷凝器的 250 mL 圆底烧瓶中，加入 10g 如上述实施例 2 制备的立索尔玉红-钾盐染料的水性浆液（但水性浆液中的固体含量为约 10.0 wt%）。加入 0.5M KOH 溶液将浆液的 pH 值调节到至少为 9.0 或更高，然后使染料完全成为暗黑红色的均匀溶液。加入 1.0 mL 的 5wt% Dresinate X 水溶液，接着加入 0.05 mol/L 溶液（34.5 mL），该溶液含有溶于 90:10 去离子水/THF 中的二辛基硫代琥珀酸钠。肉眼没有观察到变化。在剧烈搅拌下，向浆液中用注射器滴加二水合氯化钙水溶液（1.0M 溶液，2.15 mL）。立即形成红色沉淀，然后继续在室温下搅拌浆液 30 min。在高真空下，用 0.8 μm Versapor 膜布（购自 PALL 公司）过滤红色浆液，然后用去离子水（每次 50mL）重新打浆两次，并且每次重新打浆后进行过滤。最后的洗涤滤液的 pH 和电导率分别为 7.5 和约 135 μS/cm。表明已除去残留酸和盐副产物。所得的红色颜料滤饼用 30 mL 去离子水重新打浆，冷冻干燥 48 小时，得到暗红色粉末（1.32g）。粉末的透射电镜图像显示为非常小的小板状粒子，粒径为 50－175 nm，材料的 ^{1}H-NMR 光谱分析（300 MHz,

DMSO-d_6）显示所述颜料为腙互变异构体形式，且硫代琥珀酸二辛酯稳定剂化合物的含量接近 50－75 mol％。

实施例 7: 超细且纳米级颜料 Pigment Red 57:1 粒子的制备

在配置有机械搅拌器和冷凝器的 500 mL 圆底烧瓶中，加入 126g 上述实施例 1 得到的立索尔玉红-钾盐染料的水性浆液（其固体含量约 1.6 wt％）。加入 0.5M KOH 溶液将浆液的 pH 值调节到至少为 9.0 或更高，然后使染料完全成为暗黑红色的均匀溶液。加入 4.0 mL 的 5wt％Dresinate X 水溶液，随后加入溶有 1.92g 二辛基硫代琥珀酸钠的 100 mL 90:10 去离子水/THF 混合物所构成的溶液。肉眼没有观察到变化。在剧烈搅拌下，向浆液中滴加二水合氯化钙水溶液（0.5M 溶液，13mL）。立即形成红色沉淀，氯化钙溶液加完后，继续搅拌浆液 1 小时。然后将红色浆液加热到约 75°C，保持 20min，之后冷却至室温。在高真空下，用 0.45 μm 尼龙膜布过滤浆液，然后用去离子水（每次 75 mL）重新打浆两次。最后的洗涤滤液的 pH 和电导率分别为 7.75 和 500 μS/cm。所得的红颜料滤饼用 250 mL 去离子水重新打浆，冷冻干燥 48 小时，得到暗红色粉末（2.73g）。粉末的透射电镜图像显示宽的粒度分布，为 50－400 nm，粒子形态主要为小板状。

实施例 8: 超细且纳米级颜料 Pigment Red 57:1 粒子的制备

使用的空间体积位阻稳定剂化合物为 2-己基癸酸的钾盐，通过以下方法制备：用溶于 THF 的氢氧化钾处理 2-己基癸酸，然后除去 THF 溶剂。在配置有机械搅拌器和冷凝器的 500 mL 圆底烧瓶中，加入 126g 上述实施例 1 得到的立索尔玉红-钾盐的水性浆液（其固体含量约 1.6wt％）。加入 0.5M KOH 溶液将浆液的 pH 值调节到至少为 9.0 或更高，然后使染料完全成为暗黑红色的均匀溶液。加入 4.0 mL 的 5wt％Dresinate X 水溶液，接着边剧烈搅拌边缓慢滴加溶有 1.28g 2-己基癸酸钾的 100 mL 80:20 去离子水/THF 混合物所构成的溶液。在剧烈搅拌下，向浆液中加入二水合氯化钙水溶液（0.5M 溶液，13mL），形成蓝红色颜料沉淀。继续搅拌浆液 1 小时。加热到约 75°C，保持 20min，之后冷却至室温。在高真空下，用 0.8μm 尼龙膜布过滤浆液，然后用 150mL 去离子水重新打浆一次并再次过滤。最后的洗涤滤液的 pH 和电导率为：pH 为 8.38，电导率为 63 μS/cm。所得的红色颜料 57:1 滤饼用 150 mL 去离子水重新打浆，冷冻干燥 48 小时，得到红色粉末(2.95 g)。粉末的透射 TEM 显微照片的图像显示宽的粒度分布，为 50－400 nm，

粒子形态包括小板状和棒状。

颜料分散体及性质的实施例

实施例 9: 液体颜料分散体及聚合物涂层的制备

使用聚合物分散剂和以下颜料粒子制备一系列液体非水性分散体: 实施例 3、4、5、6、7 和 8 中得到的纳米级 PR57:1 颜料; 比较例中制得的大尺寸颜料粒子; 以及两种商业来源的 PR 57:1(得自 Clariant （lot #L7B01）及 Aakash)。由这些液体分散体在清洁的 Mylar 薄膜上制成涂层，用下述方式进行评价: 在 30 mL 琥珀瓶中加入 0.22 g 颜料、0.094 g 聚乙烯醇缩丁醛（B30HH，得自 Hoescht）、7.13 g 乙酸正丁酯（玻璃蒸馏级，得自 Caledon Laboratories）以及 70.0 g ⅛" 不锈钢小球（25 440C 级，得自 Hoover Precision Products）。将瓶子转移到缸式球磨机中，在 100 RPM 转速下轻缓研磨 4 天。对每种分散体，采用 8－通道间隙（8-path gap）在清洁 Mylar®薄膜上制作两个刮涂式(draw-down)涂层，使得包含 PR 57:1 颜料样品的各涂层的湿态厚度为 0.5 和 1mil。然后在水平强制通风式烘箱（horizontal forced-air oven）中，使 Mylar®薄膜上的经空气干燥的涂层在 100℃下干燥 20 min。

实施例 10: 由液体颜料分散体制备的涂层的评价

对于上述实施例 9 中制备的清洁 Mylar®薄膜上的涂层，通过下述方式评价其色彩特性和光散射特性: 使用 Shimadzu UV160 分光光度计得到每种涂层的 UV/VIS/NIR 透射光谱，结果显示，与由商品 PR 57:1 颜料(购自 Clariant 和 Aakash)制备的涂层的光谱相比，本文所述的纳米级 PR 57:1 颜料样品显著地降低了光散射，具有明显的镜面反射率。涂层的光散射程度不仅依赖于颜料粒子的尺寸和形态分布，还取决于其在涂料基质中的相对分散性，NLSI 可被开发用作含颜料涂层的这一性质的度量。首先通过测量涂层在某一区域的光谱吸收来定量 NLSI，该区域中单偶氮色淀颜料的发色团不产生光谱吸收（对于 PR 57:1, 适合的区域是 700-900 nm），而只有由于分散在涂料基料中大聚集体和/或结块的颜料粒子的光散射而产生的光谱吸收。然后通过将每个样品的光散射指数（从 700-900nm）归一化到 lambda-max 光密度 1.5 处，得到 NLSI 值。以这一方法，每种颜料涂层的光散射程度可以相互间直接进行比较。NLSI 值越低，分散于涂层中的颜料的推断粒度越小。我们发现，对于表 8 中所列的实施例颜料制备的涂层而言，平均粒度

的减小与 NLSI 值的降低之间存在相关性。特别是实施例 3 的纳米级单偶氮色淀颜料 PR 57:1 具有非常低的光散射程度，其 NLSI 值为 0.3。使用 X-RITE 938 光密度计来测定 Mylar®涂层的色彩特性。获得每个样品的 L* a* b*和光密度(O.D.)值，且将 L* a* b*归一化至光密度为 1.5，用于计算色调角及色度（c*），结果列于表 8。

表 8 实施例 PR 57:1 颜料的 NLSI 及色彩特性（归一化至 O.D.=1.5）

度量	Clariant L7B 01	Aakash PR57:1	比较例	实施例 7	实施例 3	实施例 8	实施例 4	实施例 5	实施例 6
L*	47.9	48.0	44.8	49.9	50.8	49.6	50.6	51.7	53.0
a*	71.1	71.2	71.5	76.7	76.5	73.6	77.2	79.4	78.8
b*	8.7	17.5	34.8	-18.9	-16.4	1.4	-17.4	-18.8	-15.0
色调角(°)	6.6	13.8	28.1	346.1	347.9	0.9	347.1	346.6	349.2
C*	72.6	73.4	78.1	78.9	78.6	73.9	77.5	81.3	80.5
归一化光散射指数	5.5	9.9	74.1	0.9	0.3	4.8	1.3	1.0	0.7

实施例 11：由液体颜料分散体制备的涂层的 b*a*色彩特性

附图 1-2 中的图形直观说明了，除了纳米颜料样品的 c*色度得到扩展以外，由实施例 3-7 的纳米级 PR 57:1 颜料制得的涂层，其 b* a*色域发生了惊人的偏移。此外，图 1 显示了色调的明显蓝移，这与实施例 PR57:1 颜料的粒度/粒径的降低直接相关，从表 8 的 NLSI 值也可推断这一关系（b*纵轴显示“负”色调角，其表示角度<360 度）。累积的光散射和色彩数据证明：由可调粒度的表面增强颜料粒子制作的颜料涂层具有调色性和镜面反射性的能力，采用方便的自下而上的化学过程制备单偶氮色淀颜料，特别对颜料红 57:1 颜料，通过使用空间体积位阻稳定剂来限制粒子的积聚，从而限制粒度并增强其分散性质。此外，这种单偶氮色淀颜料具有容易调节色彩特性的能力，从而提供了控制色彩质量的手段，因而可使用廉价的偶氮色淀颜料（如 PR 57:1）来获得品红色，品红色通常由高价红色颜料（如喹吖啶酮颜料红 122 和颜料红 202）显现。

实施例 12：含有纳米颜料的可 UV 固化的液体颜料分散体组合物

使用实施例 5 所述的 PR 57:1 实施例颜料制备数种分散体。在 30 mL 琥珀色瓶中，在 8.14 g SR-9003（丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯，得自 Sartomer 公司）中加入 0.129 g Solsperse 34750（含 50%活性分散剂组分的乙酸乙酯，得自 Noveon），进行混合，使分散剂溶解。向瓶中加入 70.0 g ⅛” 440C 级 25 不锈钢小球（得自 Hoover Precision Products），然后加入 0.252 g 实施例 5 中制备的纳

米级 PR 57:1 颜料。除了使用 0.336 g Solsperse 34750 之外，以相同方式制备另一份分散体。将瓶子转移到缸式球磨机中，在约 120 RPM 转速下球磨 4 天。在球磨循环的末尾，来自所得分散体的等分样品显示，在 85℃下具有优异的流动特性和热稳定性，观察到至少三周没有出现粒子沉降。

实施例 13: 含有纳米颜料的可 UV 固化的液体颜料分散体组合物(通过磨碎技术制备)

在有夹套的 Szegvari 01 立式球磨机中加入 1800.0 g ⅛" 440C 级 25 不锈钢小球（得自 Hoover Precision Products），然后加入由 5.52 g Solsperse 34750 分散剂溶于 165.83 g SR-9003 单体中所制成的溶液。然后将 5.13 g 实施例 5 所述的纳米级 PR 57:1 颜料缓慢加到立式球磨机中。调节立式球磨机的马达速度，以使叶轮外缘速度为~6.5 cm/s。磨碎分散体 19 小时。采用循环浴立式球磨机在 20°C 保持冷却。为了回收立式球磨机中的分散体，在叶轮转速为 200 RPM 条件下，向立式球磨机中缓慢地滴加 Solsperse 34750（0.76 g）的 SR-9003（27.71 g）溶液。在此混合间歇期间中，在立式球磨机中缓慢加入 290.4 g ⅛" 440C 级 25 不锈钢小球，使不锈钢小球体积保持与液体载色体相同。稀释的分散体继续磨碎 3 小时。一旦与不锈钢小球分离，可以从立式球磨机回收到 178.9 g 分散体。

实施例 14: 磨碎的可 UV 固化的液体颜料分散体的过滤

为了定量评价分散度和分散稳定性，对实施例 13 中得到的磨碎的分散体进行过滤。85°C 下，使 150 g 回收的经磨碎的分散体通过 70 mm Mott 过滤仪中（得自 Mott Corporation，施加 2 psig 氮气压力）的 2 μm 纯(absolute)玻璃纤维过滤器（得自 Pall Corporation）进行过滤。然后使分散体在 85°C 下通过 47 mm KST 过滤仪中（得自 Advantec Corporation，施加 40KPa 氮气压力）的 1 μm 纯玻璃纤维过滤器（得自 Pall Corporation）进行过滤。每隔 1 秒用计算机记录随时间的渗透量的过滤数据。使渗透通过 1 μm 过滤器的分散体在室温下静置 12 天，此时使其在 85°C 下再次通过 1 μm 纯玻璃纤维过滤器进行过滤。原始制备的分散体以及 12 天老化的分散体的过滤时间分别为 16 和 14 秒。

实施例 15: 磨碎的可 UV 固化的液体颜料分散体的热稳定性

将实施例 13 中制得的颜料分散体的 1 g 等分试样放置在 85°C 的烘箱中，观察到其在 3-4 周保持稳定，颜料粒子没有发生沉降，粘度也没有发生明显变化。

将实施例 13 中制得的相同颜料分散体的 1 g 等分试样静置于室温下，观察到其稳定性超过 18 个月，没有出现沉降或粘度变化。

实施例 16: 含有纳米级颜料的可 UV 固化的油墨组合物

Ⅰ、通过磨碎制备可 UV 固化的液体颜料分散体

将 1800.0 g ⅛" 440C 级 25 不锈钢小球（得自 Hoover Precision Products）加入到有夹套的 Szegvari 01 立式球磨机中，然后加入由 13.40 g Solsperse 34750 预溶于 165.83 g SR-9003（丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯，得自 Sartomer 公司）所形成的溶液。在立式球磨机中缓慢加入 20.10 g 纳米级 PR 57:1 颜料样品，所述颜料样品得自实施例 4 中制备的两个重复批次。调节立式球磨机的马达速度使叶轮转速为 150 RPM。采用循环浴使立式球磨机在 20℃保持冷却，并以 150 RPM 转速搅拌过夜。为回收立式球磨机中的分散体，在叶轮转速为 200 RPM 条件下，向立式球磨机中缓慢地滴加 Solsperse 34750（1.47 g）的 SR-9003（35.23 g）溶液，在这一混合间歇期间，将 308.1 g ⅛" 440C Grade 25 不锈钢小球缓慢加到立式球磨机中，使不锈钢小球体积保持与液体载色体相同。稀释的分散体继续磨碎 3 小时。从立式球磨机回收分散体，并与不锈钢小球分离。

II、用纳米级颜料制备可 UV 固化的油墨组合物

为了制备工作 UV 油墨，在 85℃下制备包由 20.00 g SR-9003、10.00 g 施乐专利的酰胺胶凝剂（U.S.专利 No. 2007/123722，全部内容引入本文作为参考）、2.45 g Darocur ITX、3.71 g Irgacure 127、1.21 g Irgacure 819、3.71 g Irgacure 379 和 0.24 g Irgastab UV10（以上均得自 Ciba Geigy）组成的均匀溶液。将 110.0 g 本实施例上文所述的分散体置于 600 mL 玻璃烧杯中（在 85°C 烘箱中），用本实施例制备的 41.32 g 可 UV 固化的均匀溶液稀释，混合 2 小时。通过使用 RFS-3 流变仪（购自 Rheometrics Scientific）的剪切速率扫描测定，所得的含有纳米级 PR 57:1 颜料的可 UV 固化的凝胶油墨组合物显示近似的牛顿特性，这表明 UV 油墨中的纳米粒子得到了适当的分散。

应当理解，上述及其他各种特征和功能或其替代形式均可适当地组合成许多其他不同的体系或应用。还有许多目前未能预见或无法意料的替代、修改、变化或改进，它们同样涵盖在所附权利要求中。

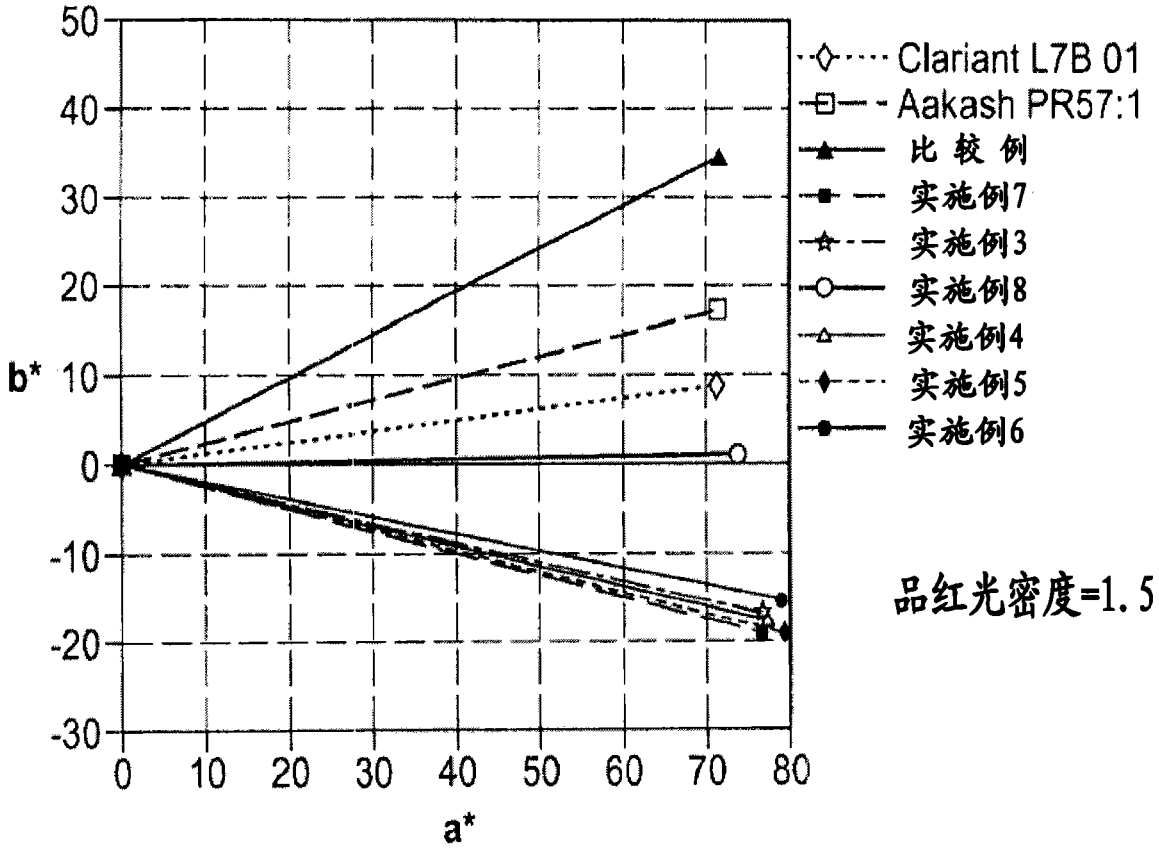

50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
b*
0
10
20
30
40
50
60
70
80
a*
Clariant L7B 01
Aakash PR57:1
比 较 例
实施例7
实施例3
实施例8
实施例4
实施例5
实施例6
品红光密度=1.5

图 1

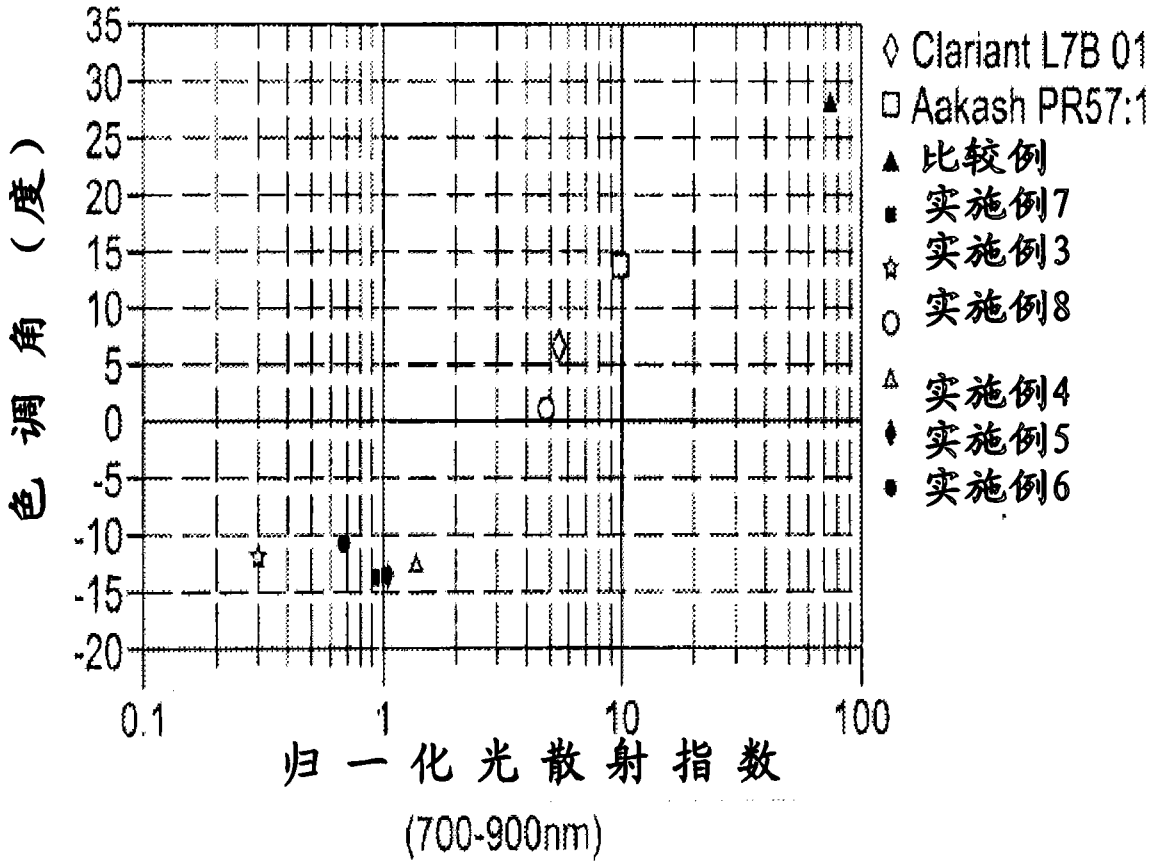

35
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
0.1
1
10
100
色调角（度）
归一化光散射指数
(700-900nm)
◊ Clariant L7B 01
□ Aakash PR57:1
▲ 比较例
实施例7
实施例3
实施例8
实施例4
实施例5
实施例6

图 2