

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 2 月 7 日(07.02.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/018680 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 33/12 (2006.01) *C09B 67/46* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *C09B 67/48* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) *C09D 11/00* (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01) *C09D 17/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/069113
- (22) 国際出願日: 2012 年 7 月 27 日(27.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-167824 2011 年 7 月 29 日(29.07.2011) JP
特願 2011-167825 2011 年 7 月 29 日(29.07.2011) JP
特願 2011-167826 2011 年 7 月 29 日(29.07.2011) JP
特願 2011-167827 2011 年 7 月 29 日(29.07.2011) JP
特願 2011-167828 2011 年 7 月 29 日(29.07.2011) JP
特願 2011-167829 2011 年 7 月 29 日(29.07.2011) JP
特願 2011-167830 2011 年 7 月 29 日(29.07.2011) JP
特願 2012-033393 2012 年 2 月 17 日(17.02.2012) JP

(74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.);
〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 13 号
虎ノ門イーストビルディング 9 階 航栄特許事
務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士
フィルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP];
〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0
号 Tokyo (JP).

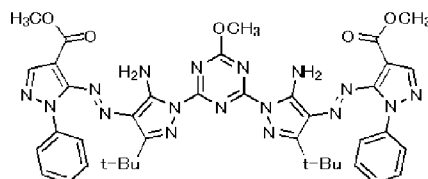
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 立石 桂一
(TATEISHI Keiichi). 林 慎也(HAYASHI Shinya). 山
田 洋(YAMADA Hiroshi). 永田 美彰(NAGATA
Yoshiaki).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: AZO PIGMENT, METHOD FOR PRODUCING AZO PIGMENT, DISPERSION CONTAINING AZO PIGMENT, TINTING COMPOSITION AND INKJET RECORDING INK

(54) 発明の名称: アゾ顔料、アゾ顔料の製造方法、アゾ顔料を含む分散物、着色組成物及びインクジェット
記録用インク



(1)

(57) Abstract: Provided is an azo pigment or a tautomer thereof represented by formula (1), and having distinct X-ray diffraction peaks at Bragg angles ($2\theta \pm 0.2^\circ$) of 6.5° , 7.1° and 21.8° in $\text{CuK}\alpha$ characteristic X-ray diffraction. Formula (1)

(57) 要約: $\text{CuK}\alpha$ 特性 X 線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.5° , 7.1° 及び 21.8° に特徴的 X 線回折ピークを有する下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

WO 2013/018680 A1

明 細 書

発明の名称：

アゾ顔料、アゾ顔料の製造方法、アゾ顔料を含む分散物、着色組成物及び
インクジェット記録用インク

技術分野

[0001] 本発明は、アゾ顔料、アゾ顔料の製造方法、アゾ顔料を含む分散物、着色組成物及びインクジェット記録用インクに関する。

背景技術

[0002] 近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インキ、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではＣＣＤなどの撮像素子において、ディスプレイではＬＣＤやＰＤＰにおいてカラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を表示あるいは記録する為に、いわゆる加法混色法や減法混色法の３原色の色素（染料や顔料）が使用されているが、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、かつさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実情であり、改善が強く望まれている。

[0003] 上記の各用途で使用する染料や顔料には、共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性が良好であること、等が挙げられる。加えて、色素が顔料の場合には更に、水や有機溶剤に実質的に不溶であり耐薬品堅牢性が良好であること、及び、粒子として使用しても分子分散状態における好ましい吸収特性を損なわないこと、等の性質をも具備している必要がある。上記要求特性は分子間相互作用の強弱でコントロールすることができるが、両者

はトレードオフの関係となるため両立させるのが困難である。

また、顔料を使用するにあたっては、他にも、所望の透明性を発現させるために必要な粒子径及び粒子形を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、耐水性、その他有機溶剤や亜硫酸ガスなどへの耐薬品堅牢性が良好であること、使用される媒体中において微小粒子まで分散し、かつ、その分散状態が安定であること、等の性質も必要となる。

[0004] すなわち、顔料に対する要求性能は色素分子としての性能を要求される染料に比べて、多岐にわたり、色素分子としての性能だけでなく、色素分子の集合体としての固体（微粒子分散物）としての上記要求性能を全て満足する必要がある。結果として、顔料として使用できる化合物群は染料に比べて極めて限定されたものとなっており、高性能な染料を顔料に誘導したとしても微粒子分散物としての要求性能を満足できるものは数少なく、容易に開発できるものではない。これは、カラーインデックスに登録されている顔料の数が染料の数の $1/10$ にも満たないことから確認される。

[0005] 顔料の中では、特にアゾ顔料が、明度が高く、耐光性、耐熱性にも優れているため、印刷インキ、インクジェット用インク、電子写真材料、カラーフィルター用顔料として広く使用されている。そして用途の拡大に伴い、顔料も印刷インキ、グラビアインキ、着色剤で通常使用されているレベルの安定性より、使用媒体にかかわらず経時における更に優れた安定性が求められるようになっていく。例えば、特許文献1には、色相等の色彩的特性に優れ、耐光性に優れたピラゾール環を有する特定構造のアゾ顔料が開示されている。

同時に、カラーフィルターやインクジェット用インク等の用途において、鮮明性や透明性などをより向上させることが求められている。鮮明性や透明性を向上させるためには顔料を微細に分散させることが効果的であり、微細分散物を形成し得る効率的な顔料微粒子の製造方法についても求められるようになっていく。

[0006] 有機顔料微粒子の製造方法としては、例えばアゾ顔料のように、合成時に適切な反応条件を選択することにより、微細で整粒された粒子を得ることができるものがある。その他、銅フタロシアニングリーン顔料のように、合成時に生成する極めて微細で凝集した粒子を、後工程で粒子成長、整粒させることにより顔料化するもの、銅フタロシアニブルール顔料のように、合成時に生成する粗大で不揃いな粒子を後工程で微細化し、整粒させることにより顔料化を行うものもある。例えば、ジケトピロロピロール顔料は、一般的には、琥珀酸ジエステルと芳香族ニトリルとを有機溶媒中で反応させることにより粗製顔料として合成される（例えば、特許文献2参照）。そして、粗製ジケトピロロピロール顔料は、水又は有機溶剤中で熱処理し、次に湿式摩砕のごとき粉末化を行うことにより、使用に適する形態にされる（例えば、特許文献3参照）。また、特許文献4には、高効率かつ低コストで製造することのできるピラゾール環を有する特定構造のアゾ顔料の製造方法が開示されている。

[0007] 更に、有機顔料には多形性を示すものがあり、このような顔料は、同一の化学組成を有するにもかかわらず2つ以上の結晶形態をとりうることが知られている。例えば、C. I. ピグメントレッド254には、 α 型と β 型の結晶形態が知られている（例えば、特許文献5参照）。また、アゾ顔料であるC. I. ピグメントイエロー181は、数種の結晶形態が知られている（例えば、特許文献6参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特開2010-31224号公報

特許文献2：日本国特開昭58-210084号公報

特許文献3：日本国特開平5-222314号公報

特許文献4：日本国特開2011-74375号公報

特許文献5：日本国特開平8-48908号公報

特許文献6：米国特許出願公開2008/0058531号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献5、6に記載されているアゾ顔料は上記のような結晶形態に関する知見の記述はない。また、顔料に求められる性能である耐水性についての記載もなく、更なる検討の余地があった。

本発明の第1の態様は色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に耐水性に優れた、ピラゾール環を有する特定構造を持った新規な結晶形であるアゾ顔料を提供することを目的とするものである。

[0010] また、顔料に求められる性能である濡れ性についての記載もなく、更なる検討の余地があった。顔料における濡れ性とは固体表面とそれに接する流体の間の界面の親和性を表す。例えば、顔料分散物を作成する際の、液体媒体に対する顔料粒子のなじみ易さを示すものである。液体媒体と顔料の濡れ性が悪いと、分散剤等がうまくなじまず、分散できずにダマ状の塊が生じ、残渣が残存してしまったりする。

濡れ性は、顔料粒子の液体に対する接触角を測定することでも評価できる。すなわち、固体表面に液体媒体を滴下した際の接触角が大きい時には、濡れ性が悪く、接触角が低い時には、濡れ性が良いと言える。ただし、顔料粒子が静電気を帯びやすい場合は、静電気によって実際よりも接触角が大きくなる場合があるため、接触角によって濡れ性を一概には判断できない。

[0011] 本発明の第2の態様は色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に濡れ性に優れた、ピラゾール環を有する特定構造を持った新規な結晶形であるアゾ顔料を提供することを目的とするものである。

[0012] また、顔料に求められる性能である品質安定性についての記載もなく、更なる検討の余地があった。

本発明の第3の態様は色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に品質安定性に優れた、ピラゾール環を有する特定構造を持った新規な結晶形であるアゾ顔料を提供することを目的とするものである。

[0013] また、顔料に求められる性能である単分散性には更なる検討の余地があっ

た。顔料における単分散性は例えば、遊星のボールミルを用いて、目標の粒子径に到達した際に、 M_v/M_n の値が1に近いかな否かを判定することで評価することが可能である。通常顔料は用途に応じて媒体に分散させて使用できるが、均一な分散物を得るには多数の添加剤及び工程が必要となる。単分散性に優れた顔料は、分散後に粒度分布が狭く、均一な粒子を含有した顔料分散物が得られる。均一な粒子を含有した顔料分散物を用いた印画物は、粒子径の違いにより生じる色のばらつきやザラつきなどが少ないという利点がある。

本発明の第4の態様は色相等の色彩的特性のみならず、特に単分散性に優れた、ピラゾール環を有する特定構造を持った新規な結晶形であるアゾ顔料を提供することを目的とするものである。

[0014] また、顔料に求められる性能である純度についての記載もなく、更なる検討の余地があった。顔料において純度が高いと、不純物が含有されることによる、例えば、色相、耐光性、耐溶剤性等の諸性能の劣化を防止できるという利点がある。

本発明の第5の態様は色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に高い純度の、ピラゾール環を有する特定構造を持った新規な結晶形であるアゾ顔料を提供することを目的とするものである。

[0015] また、最近では印画物の品質向上の要求が高まるなか、耐光性に加えて耐熱性に優れる顔料が求められてきているが、耐光性と耐熱性を十分なレベルで兼ね備える顔料はなく、更なる検討の余地があった。

本発明の第6の態様は、耐熱性、色相等の色彩的特性、耐光性に優れた、ピラゾール環を有する特定構造を持った新規な結晶形であるアゾ顔料を提供することを目的とするものである。

[0016] また、顔料に求められる性能であるろ過性についての記載もなく、更なる検討の余地があった。

本発明の第7の態様は色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特にろ過性と分散性とを両立した、ピラゾール環を有する特定構造を持った新規な結

晶形であるアゾ顔料を提供することを目的とするものである。

[0017] そして本発明は、特定の結晶形に制御しながら再現性よく高効率に製造することのできる新規な結晶形である該アゾ顔料の製造方法を提供することを目的とするものである。

更に、該アゾ顔料の分散物、アゾ顔料の分散物を含む着色組成物及びインクジェット記録用インクを提供することを目的とするものである。

本発明者等は上記した実情に鑑みて鋭意検討した結果、下記を見出した。

[0018] 特定の位置に特徴的X線回折ピークを有する、特定の置換基を有するピラゾール環をアゾ基及びトリアジン環を介して連結したアゾ顔料が色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に耐水性に優れていることを見出し、顔料が分散された着色組成物をインクジェット記録用インクとして用いた場合、耐水性の優れた印画物が得られることを見出した。

[0019] Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体が、色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に濡れ性に優れていることを見出した。更に、濡れ性の優れた顔料が分散された着色組成物を、インクジェット記録用インクとして用いた場合、分散時に残渣が残存しにくいため、濃度の安定した印画物が得られることを見出した。

[0020] Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 5.9° 及び 7.0° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体が、色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に品質安定性に優れていることを見出した。更に、品質安定性の優れた顔料が分散された着色組成物をインクジェット記録用インクとして用いた場合、ロット違いによる品質のブレが小さい再現性に優れた印画物が得られることを見出した。

[0021] Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8° 、 7.2° 及び 9.7° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式(1)で

表されるアゾ顔料、又はその互変異性体が、色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に単分散性に優れていることを見出した。

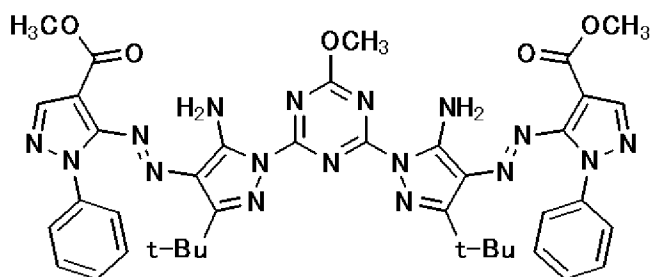
[0022] Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.9° 、 8.8° 及び 13.1° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体が、色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に高純度であることを見出した。更に、純度の高い顔料が分散された着色組成物をインクジェット記録用インクとして用いた場合、性能の劣化を引き起こす不純物の含量が少ないので、ロットによる性能のばらつきの少ない優れた印画物が得られることを見出した。

[0023] 特定の位置に特徴的X線回折ピークを有する、特定の置換基を有するピラゾール環をアゾ基及びトリアジン環を介して連結したアゾ顔料が、耐熱性に優れ、更に色相等の色彩的特性、耐光性に優れることを見出し、顔料が分散された着色組成物をインクジェット記録用インクとして用いた場合、耐水性の優れた印画物が得られることを見出した。

[0024] Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8° 、 9.2° 及び 13.0° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体が、色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に製造時のろ過性と分散性とを両立することを見出した。

また、特定の結晶形に制御しながら再現性よく高効率にアゾ顔料を製造することのできるアゾ顔料の製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

[0025] [化1]



課題を解決するための手段

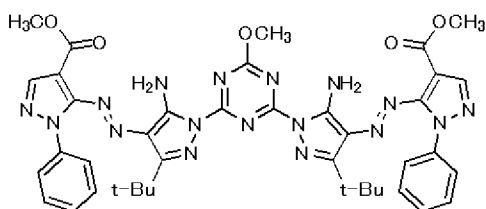
[0026] 即ち、本発明は以下のとおりである。

〔1〕

Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 6.5° 、 7.1° 及び 21.8° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式（1）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式（1）

〔化2〕



〔2〕

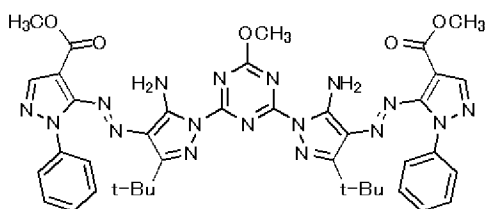
前記アゾ顔料が、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 6.5° 、 7.1° 、 14.4° 、 21.8° 及び 23.6° に特徴的X線回折ピークを有する、〔1〕に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

〔3〕

Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式（1）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式（1）

〔化3〕



〔4〕

前記アゾ顔料が、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 6.3° 、 6.4° 、 12.6° 、 13.0° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する、〔3〕に記載のアゾ顔料、又はその互変異性

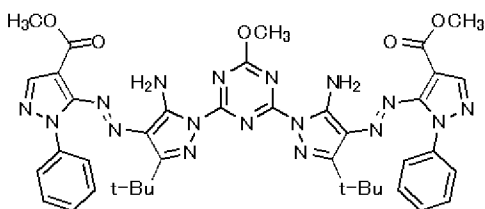
体。

〔5〕

CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 5.9° 及び 7.0° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式（1）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式（1）

〔化4〕



〔6〕

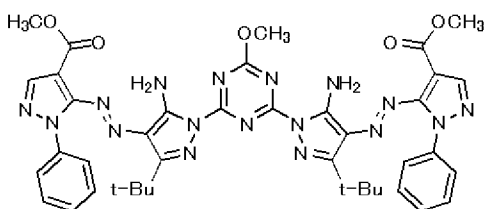
前記アゾ顔料が、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 5.9° 、 7.0° 、 10.4° 及び 23.5° に特徴的X線回折ピークを有する、〔5〕に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

〔7〕

CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 4.8° 、 7.2° 及び 9.7° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式（1）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式（1）

〔化5〕



〔8〕

前記アゾ顔料が、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 4.8° 、 7.2° 、 9.7° 、 20.1° 、及び 26.8° に特徴的X線回折ピークを有する、〔7〕に記載のアゾ顔料、又はその互変異性

体。

[9]

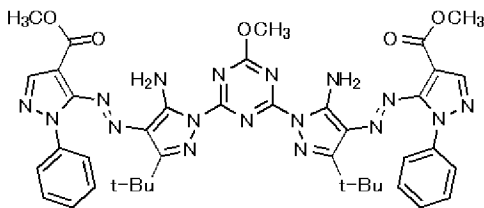
窒素吸着法による B E T 比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、[7] 又は [8] に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[1 0]

C u K α 特性 X 線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.9° 、 8.8° 及び 13.1° に特徴的 X 線回折ピークを有する、下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式 (1)

[化6]



[1 1]

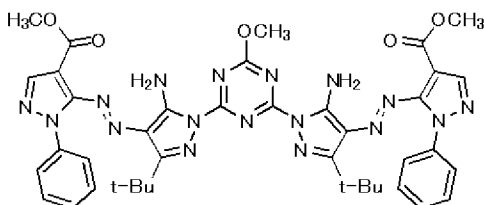
前記アゾ顔料が、C u K α 特性 X 線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 4.9° 、 8.8° 、 13.1° 、 19.7° 及び 25.2° に特徴的 X 線回折ピークを有する、[1 1] に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[1 2]

C u K α 特性 X 線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.6° 、 9.2° 及び 21.5° に特徴的 X 線回折ピークを有する、下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式 (1)

[化7]



[1 3]

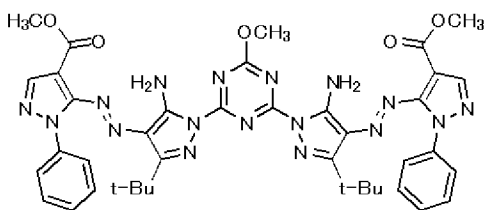
前記アゾ顔料が、C u K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及び 25.6° に特徴的X線回折ピークを有する、[1 2] に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[1 4]

C u K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 4.8° 、 9.2° 及び 13.0° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式（1）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式（1）

[化8]



[1 5]

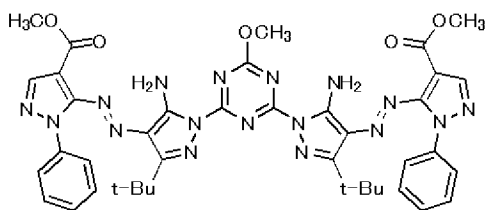
前記アゾ顔料が、C u K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 4.8° 、 6.5° 、 9.2° 、 9.7° 、 13.0° 及び 24.4° に特徴的X線回折ピークを有する、[1 4] に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[1 6]

C u K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する下記式（1）で表されるアゾ化合物又はその互変異性体の溶媒和物を脱溶媒和させることを特徴とする、C u K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 6.5° 、 7.1° 及び 21.8° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式（1）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

式（1）

[化9]



[1 7]

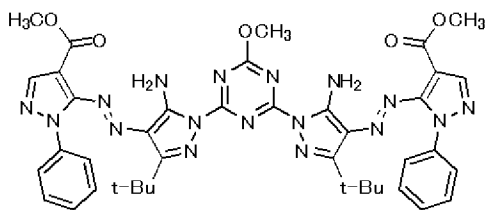
60℃以上で加熱することにより脱溶媒和を行う、[1 6]に記載の製造方法。

[1 8]

CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の (i) 6.6°、9.2° 及び 21.5° (ii) 4.8°、7.2° 及び 9.7° (iii) 5.9°、7.0° 及び 8.9° のいずれかに特徴的X線回折ピークを有する下記式 (1) で表されるアゾ化合物又はその互変異性体を溶媒加熱処理することを特徴とする、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 6.3°、6.4° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

式 (1)

[化10]



[1 9]

前記溶媒加熱処理がCuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の (i) 6.6°、9.2° 及び 21.5° (ii) 4.8°、7.2° 及び 9.7° (iii) 5.9°、7.0° 及び 8.9° のいずれかに特徴的X線回折ピークを有する前記式 (1) で表されるアゾ化合物又はその互変異性体を、有機溶剤中、20℃以上で加熱攪拌することにより行われ

ることを特徴とする、〔１８〕に記載の製造方法。

〔２０〕

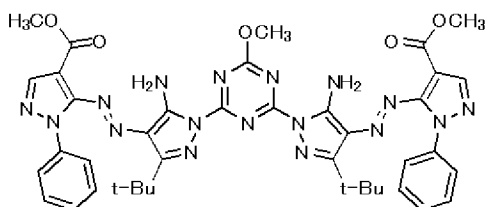
前記有機溶剤がケトン系有機溶剤、又は非プロトン性有機溶媒である〔１９〕に記載の製造方法。

〔２１〕

下記式（１）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体を有機溶剤中、 60°C 以上で加熱攪拌することを特徴とする、 $\text{CuK}\alpha$ 特性Ｘ線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^{\circ}$ ）の 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 、及び 26.8° に特徴的Ｘ線回折ピークを有する下記式（１）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

式（１）

[化11]



〔２２〕

前記有機溶剤がアルコール系有機溶剤又はグリコール系有機溶剤である、

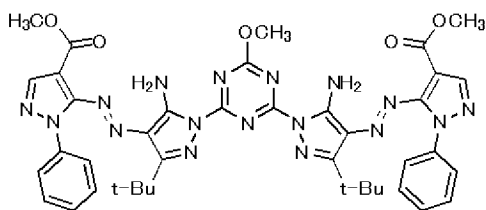
〔２１〕に記載の製造方法。

〔２３〕

下記式（１）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶剤とを含む混合物を混練する工程を含む、 $\text{CuK}\alpha$ 特性Ｘ線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^{\circ}$ ）が 4.8° 、 7.2° 及び 9.7° に特徴的Ｘ線回折ピークを有し、窒素吸着法によるＢＥＴ比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、下記式（１）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

式（１）

[化12]



〔 2 4 〕

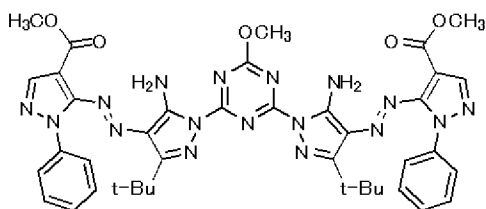
前記混合物に含まれる前記式（１）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体が、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 4.8° 、 7.2° 、及び 9.7° に特徴的なX線回折ピークを有することを特徴とする〔23〕に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

〔 2 5 〕

Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 4.8° 、 9.2° 、 13.0° 及び 24.4° に特徴的X線回折ピークを有する下記式（１）で表されるアゾ化合物又はその互変異性体の溶媒和物を脱溶媒和させることを特徴とする、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 4.9° 、 8.8° 及び 13.1° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式（１）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

式（１）

[化13]



〔 2 6 〕

60°C 以上で加熱することにより脱溶媒和を行う、〔25〕に記載の製造方法。

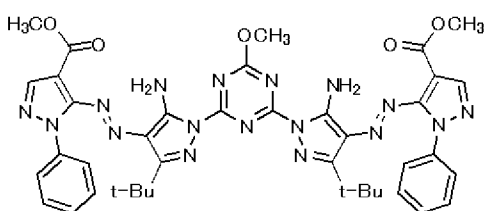
〔 2 7 〕

Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の（i）6

、 6° 、 9.2° 及び 21.5° (i i) 4.8° 、 7.2° 及び 9.7°
 (i i i) 5.9° 、 7.0° 及び 8.9° のいずれかに特徴的 X 線回折ピークを有する下記式 (1) で表されるアゾ化合物又はその互変異性体を、溶媒加熱処理することを特徴とする、Cu K α 特性 X 線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^{\circ}$) の 4.8° 、 9.2° 及び 13.0° に特徴的 X 線回折ピークを有する、下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

式 (1)

[化14]



[28]

〔16〕又は〔17〕に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[29]

〔18〕～〔20〕のいずれか1項に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする〔3〕又は〔4〕に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[30]

〔21〕又は〔22〕に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする〔7〕又は〔8〕に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[31]

〔23〕又は〔24〕に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする〔9〕に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[32]

〔25〕又は〔26〕に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする〔10〕又は〔11〕に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[33]

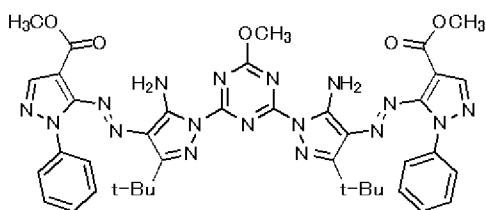
〔27〕に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする〔14〕又は〔15〕に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

〔34〕

CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する下記式（1）で表されるアゾ化合物又はその互変異性体の溶媒和物。

式（1）

〔化15〕

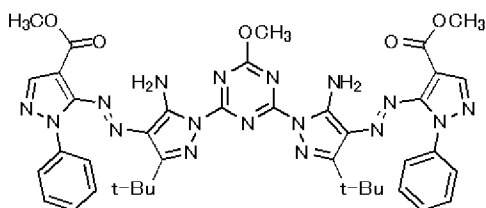


〔35〕

CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 4.8° 、 9.2° 、 13.0° 及び 24.4° に特徴的X線回折ピークを有する下記式（1）で表されるアゾ化合物又はその互変異性体の溶媒和物。

式（1）

〔化16〕

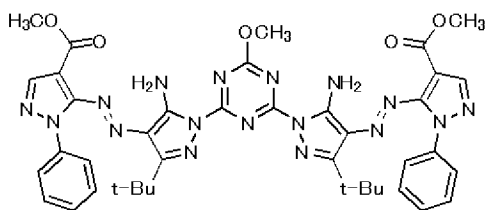


〔36〕

CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 6.6° 、 9.2° 及び 21.5° に特徴的X線回折ピークを有する下記式（1）で表されるアゾ化合物又はその互変異性体のアセトン溶媒和物。

式（1）

[化17]



[3 7]

着色剤として〔1〕～〔6〕、及び〔10〕～〔15〕のいずれか1項に記載のアゾ顔料を、少なくとも一種以上含有することを特徴とする顔料分散物。

[3 8]

顔料分散物中の顔料粒子の体積平均粒子径が0.01 μm ～0.2 μm であることを特徴とする〔37〕に記載の顔料分散物。

[3 9]

〔7〕～〔9〕、〔30〕及び〔31〕のいずれか一項に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体を含有することを特徴とする顔料分散物。

〔40〕 顔料分散物中の顔料粒子の体積平均粒子径が0.01 μm ～0.2 μm であることを特徴とする〔39〕に記載の顔料分散物。

〔41〕 水溶性高分子を分散剤として含有することを特徴とする〔39〕又は〔40〕に記載の水系顔料分散物。

[4 2]

前記水溶性高分子分散剤が少なくとも1つのカルボキシ基を有し、少なくとも50 mg KOH/g以上の酸価を有することを特徴とする〔41〕に記載の水系顔料分散物。

[4 3]

前記水系顔料分散物が、架橋剤により架橋されていることを特徴とする〔41〕又は〔42〕に記載の水系顔料分散物。

[4 4]

〔1〕～〔15〕、〔28〕～〔33〕のいずれか一項に記載のアゾ顔料、若しくはその互変異性体、又は〔37〕～〔40〕のいずれか一項に記載

の顔料分散物、又は〔４１〕～〔４３〕のいずれか一項に記載の水系顔料分散物を含有することを特徴とする着色組成物。

〔４５〕

〔１〕～〔１５〕、〔２８〕～〔３３〕のいずれか一項に記載のアゾ顔料、若しくはその互変異性体、又は〔３７〕～〔４０〕のいずれか一項に記載の顔料分散物、又は〔４１〕～〔４３〕のいずれか一項に記載の水系顔料分散物、又は〔４４〕に記載の着色組成物を含有することを特徴とするインク。

〔４６〕

〔１〕～〔１５〕、〔２８〕～〔３３〕のいずれか一項に記載のアゾ顔料、若しくはその互変異性体、又は〔３７〕～〔４０〕のいずれか一項に記載の顔料分散物、又は〔４１〕～〔４３〕のいずれか一項に記載の水系顔料分散物、又は〔４４〕に記載の着色組成物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

発明の効果

[0027] 本発明の第１の態様によれば、色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に耐水性に優れた、特定の置換基を有するピラゾール環をアゾ基及びトリアジン環を介して連結した新規な結晶形であるアゾ顔料、該アゾ顔料分散物、着色組成物が提供される。また、該アゾ顔料をインクジェット記録用インクとして用いることにより、耐水性の優れた印画物が提供される。

[0028] 本発明の第２の態様によれば、色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に濡れ性に優れた、特定の置換基を有するピラゾール環をアゾ基及びトリアジン環を介して連結した新規な結晶形であるアゾ顔料、該アゾ顔料分散物、着色組成物が提供される。また、該アゾ顔料をインクジェット記録用インクとして用いることにより、濡れ性の優れた印画物が提供される。

[0029] 本発明の第３の態様によれば、色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に品質安定性に優れた、特定の置換基を有するピラゾール環をアゾ基及びトリアジン環を介して連結した新規な結晶形であるアゾ顔料、該アゾ顔料分

散物、着色組成物及びインクジェット記録用インクが提供される。

[0030] 本発明の第4の態様によれば、色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に単分散性に優れた、特定の置換基を有するピラゾール環をアゾ基及びトリアジン環を介して連結した新規な結晶形であるアゾ顔料、該アゾ顔料分散物、着色組成物が提供される。

[0031] 本発明の第5の態様によれば、色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特に純度の高い、特定の置換基を有するピラゾール環をアゾ基及びトリアジン環を介して連結した新規な結晶形であるアゾ顔料、該アゾ顔料分散物、着色組成物が提供される。また、該アゾ顔料をインクジェット記録用インクとして用いることにより、ロット間差による性能のばらつきの少ない優れた印画物が提供される。

[0032] 本発明の第6の態様によれば、耐熱性に優れ、色相等の色彩的特性、耐光性に優れる、特定の置換基を有するピラゾール環をアゾ基及びトリアジン環を介して連結した新規な結晶形であるアゾ顔料、該アゾ顔料分散物、着色組成物が提供される。また、該アゾ顔料をインクジェット記録用インクとして用いることにより、高品質な印画物が提供される。

[0033] 本発明の第7の態様によれば、色相等の色彩的特性、耐光性のみならず、特にろ過性と分散性とを両立した、特定の置換基を有するピラゾール環をアゾ基及びトリアジン環を介して連結した新規な結晶形であるアゾ顔料、該アゾ顔料分散物、着色組成物が提供される。

更に、特定の結晶形に制御しながら再現性よく高効率にアゾ顔料を製造することのできる該アゾ顔料の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]合成例 $\alpha-1$ で合成された ζ 型結晶形態アゾ顔料 $\zeta-(1)-101$ のX線回折の図である。

[図2]合成例 $\alpha-1$ で合成された α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha-(1)-1$ のX線回折の図である。

[図3]合成例 $\alpha-2$ で合成された β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-2$ のX線

回折の図である。

[図4]合成例 $\alpha-2$ で合成された α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha-(1)-2$ のX線回折の図である。

[図5]合成例 $\alpha-3$ で合成された β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-103$ のX線回折の図である。

[図6]合成例 $\alpha-3$ で合成された α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha-(1)-3$ のX線回折の図である。

[図7]比較合成例 $\alpha-1$ で合成された非晶質なアゾ化合物 $1-(1)-4$ のX線回折の図である。

[図8]合成例 $\beta-1$ で合成した β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-1$ のX線回折の図である。

[図9]合成例 $\beta-2$ で合成した γ 型結晶形態アゾ顔料 $\gamma-(1)-102$ のX線回折の図である。

[図10]合成例 $\beta-3$ で合成した β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-3$ のX線回折の図である。

[図11]合成例 $\gamma-1$ に従って合成された γ 型結晶形態アゾ顔料 $\gamma-(1)-1$ のX線回折の図である。

[図12]合成例 $\gamma-2$ に従って合成された γ 型結晶形態アゾ顔料 $\gamma-(1)-2$ のX線回折の図である。

[図13]合成例 $\gamma-3$ に従って合成された γ 型結晶形態アゾ顔料 $\gamma-(1)-3$ のX線回折の図である。

[図14]合成例 $\delta-1$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta-(1)-1$ のX線回折の図である。

[図15]合成例 $\delta-2$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta-(1)-2$ のX線回折の図である。

[図16]合成例 $\delta-3$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta-(1)-3$ のX線回折の図である。

[図17]合成例 $\delta-4$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta-(1)-4$ のX線

回折の図である。

[図18]合成例 $\delta - 5$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 5$ の X 線回折の図である。

[図19]実施例 $\delta - 6$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 3 - A$ の X 線回折の図である。

[図20]実施例 $\delta - 7$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 7 - A$ の X 線回折の図である。

[図21]実施例 $\delta - 8$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 1 - A$ の X 線回折の図である。

[図22]実施例 $\delta - 9$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 5 - A$ の X 線回折の図である。

[図23]比較例 $\delta - 3$ で合成した ζ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 101 - A$ の X 線回折の図である。

[図24]合成例 $\varepsilon - 1$ で合成した ε 型結晶形態アゾ顔料 $\varepsilon - (1) - 1$ の X 線回折の図である。

[図25]合成例 $\varepsilon - 2$ で合成した η 型結晶形態アゾ顔料 $\eta - (1) - 2$ の X 線回折の図である。

[図26]合成例 $\varepsilon - 2$ で合成した ε 型結晶形態アゾ顔料 $\varepsilon - (1) - 2$ の X 線回折の図である。

[図27]合成例 $\varepsilon - 3$ で合成した ε 型結晶形態アゾ顔料 $\varepsilon - (1) - 3$ の X 線回折の図である。

[図28]比較合成例 $\varepsilon - 1$ で合成した非晶質なアゾ化合物 $5 - (1) - 4$ の X 線回折の図である。

[図29]比較合成例 $\varepsilon - 2$ で合成した非晶質なアゾ化合物 $5 - (1) - 5$ の X 線回折の図である。

[図30]合成例 $\zeta - 1$ に従って合成された ζ 型結晶形態顔料 $\zeta - (1) - 1$ の X 線回折の図である。

[図31]合成例 $\zeta - 2$ に従って合成された ζ 型結晶形態顔料 $\zeta - (1) - 2$ の

X線回折の図である。

[図32]合成例ζ-3に従って合成されたζ型結晶形態顔料ζ-(1)-3のX線回折の図である。

[図33]合成例ζ-4に従って合成されたζ型結晶形態顔料ζ-(1)-4のX線回折の図である。

[図34]合成例η-1で合成したη型結晶形態アゾ顔料η-(1)-1のX線回折の図である。

[図35]合成例η-3で合成したη型結晶形態アゾ顔料η-(1)-3のX線回折の図である。

発明を実施するための形態

[0035] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のアゾ顔料、又はその互変異性体は、それらの水和物、あるいは溶媒和物、あるいは塩であっても良い。

[0036] 本発明の第1の態様におけるアゾ顔料はCuKα特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 6.5° 、 7.1° 及び 21.8° に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体である。

[0037] 本発明の第2の態様におけるアゾ顔料はCuKα特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体である。

[0038] 本発明の第3の態様におけるアゾ顔料はCuKα特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 5.9° 及び 7.0° に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体である。

[0039] 本発明の第4の態様におけるアゾ顔料はCuKα特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 4.8° 、 7.2° 及び 9.7° に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体である。

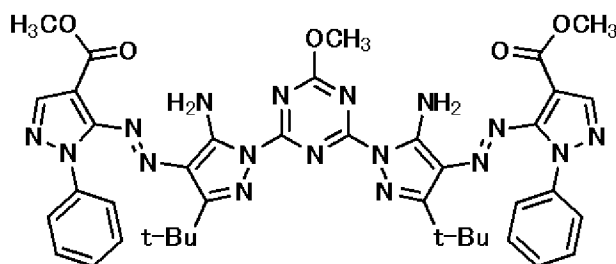
[0040] 本発明の第5の態様におけるアゾ顔料はCuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.9° 、 8.8° 及び 13.1° に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体である。

[0041] 本発明の第6の態様におけるアゾ顔料はCuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.6° 、 9.2° 及び 21.5° に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体である。

[0042] 本発明の第7の態様におけるアゾ顔料はCuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8° 、 9.2° 及び 13.0° に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体である。

式(1)

[0043] [化18]



[0044] 本明細書においては以下、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.5° 、 7.1° 及び 21.8° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料を α 型結晶形態アゾ顔料と称する。

また、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料を β 型結晶形態アゾ顔料、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 5.9° 及び 7.0° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料を γ 型結晶形態アゾ顔料と称する。

CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8°

、 7.2° 及び 9.7° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料を δ 型結晶形態アゾ顔料、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 4.9° 、 8.8° 及び 13.1° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料を ε 型結晶形態アゾ顔料と称する。

CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が、 6.6° 、 9.2° 及び 21.5° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料を ζ 型結晶形態アゾ顔料と称する。

CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 4.8° 、 9.2° 及び 13.0° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料を η 型結晶形態アゾ顔料と称する。

[0045] 本発明において、下記式(1)で表される α 型結晶形態アゾ顔料、 β 型結晶形態アゾ顔料、 γ 型結晶形態アゾ顔料、 ε 型結晶形態アゾ顔料、 ζ 型結晶形態アゾ顔料、及び η 型結晶形態アゾ顔料のX線回折の測定は、日本工業規格JIS K 0131 (X線回折分析通則)に準じて、例えば、粉末X線回折測定装置RINT 2500 (株式会社リガク製)にて行うことができる。

[0046] 図1-2にX線回折図を示して、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 6.5° 、 7.1° 及び 21.8° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表される α 型結晶形態アゾ顔料について更に詳細に説明する。

[0047] 単一の結晶形態である場合、分子間が密になり、分子間相互作用が強くなる。その結果、耐水性、耐溶剤性、熱安定性、耐光性、耐ガス性、印画濃度が上がり、更には色再現域が広がる。中でも、耐水性に優れた結晶形態としては、式(1)で表されるアゾ顔料及びその互変異性体は、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 6.5° 、 7.1° 及び 21.8° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態が好ましい。

6.5° 、 7.1° 及び 21.8° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態は、更に、 6.5° 、 7.1° 、 14.4° 、 21.8° 及び $23.$

6° に顕著なX線回折線を有するX線回折パターンを示す結晶形態がより好ましい。その中でも、6. 5°、7. 1°、14. 4°、15. 8°、21. 8°、23. 6° 及び28. 5° に顕著なX線回折線を有するX線回折パターンを示す結晶形態が最も好ましい。

[0048] 式(1)で表される α 型結晶形態アゾ顔料の最も簡便な取得方法は、式(1)で表される化合物の有機溶媒との溶媒和物を脱溶媒して得る方法である。式(1)で表される α 型結晶形態アゾ顔料は、親油的な特定の結晶構造を形成しているためと推測しており、顔料は疎水的になり、耐水性に優れていると考えている。

[0049] 1次粒子を透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは0. 01 μm 以上30 μm 以下であることが好ましい。該長さが0. 01 μm 以上である場合には、光やオゾンに対する堅牢性に優れ、凝集を抑制し分散性が向上する。一方、30 μm 以下である場合には、分散して所望の体積平均粒子径にした際に過分散状態になりにくく、凝集を抑制しやすくなるために顔料分散物の保存安定性に優れる。

[0050] 1次粒子の長軸方向の長さが、上記の範囲内ならば、光やオゾンに対して高い堅牢性を示し、その顔料分散物は保存安定性に優れ、好ましい。

[0051] そのため、下記式(1)で表される α 型結晶形態アゾ顔料の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、0. 01 μm 以上30 μm 以下であることが好ましく、0. 02 μm 以上20 μm 以下であることが更に好ましく、0. 03 μm 以上10 μm 以下であることが最も好ましい。

[0052] 更に本発明は、後述する6. 5°、7. 1° 及び21. 8° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料の製造方法において、その中間体となる6. 3°、6. 4° 及び22. 3° に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の溶媒和物にも関する。

[0053] 図2-2にX線回折図を示して、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0. 2^\circ$)が6. 3°、6. 4° 及び22. 3° に特徴的X線回

折ピークを有する式（１）で表される β 形結晶形態アゾ顔料について更に詳細に説明する。

[0054] 単一の結晶形態である場合、分子間が密になり、分子間相互作用が強くなる。その結果、濡れ性、耐溶剤性、熱安定性、耐光性、耐ガス性、印画濃度があがり、更には色再現域が広がる。中でも、濡れ性に優れた結晶形態としては、式（１）で表されるアゾ顔料及びその互変異性体は、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態が好ましい。

6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態は、更に、 6.3° 、 6.4° 、 12.6° 、 13.0° 及び 22.3° に顕著なX線回折線を有するX線回折パターンを示す結晶形態がより好ましい。その中でも、 6.3° 、 6.4° 、 7.5° 、 12.6° 、 13.0° 、 22.3° 及び 26.9° に顕著なX線回折線を有するX線回折パターンを示す結晶形態が最も好ましい

[0055] 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する式（１）で表されるアゾ顔料が濡れ性に優れる理由としては、 β 型結晶形態アゾ顔料（１）が溶媒和物（特に好ましくはアセトン溶媒和物）であるため、結晶中の溶媒が液体媒体との親和性を高め、濡れ性が良いと考えている。

[0056] 式（１）で表される β 型結晶形態アゾ顔料において、結晶中に水分子を含む水和物、あるいは、溶媒（例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤や、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、トルエン等の非プロトン性有機溶媒など、好ましくはアセトン及びN-メチル-2-ピロリドン、より好ましくはアセトン）を含む溶媒和物であっても良い。

[0057] 1次粒子を透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。該長さが $0.01\mu\text{m}$ 以上である場合には、光やオゾンに対する堅牢性に優れ、凝集を抑制し分散性が向上する。一方、 $30\mu\text{m}$ 以下である場合には、分散して所望の体積平均粒子径にし

た際に過分散状態になりにくく、凝集を抑制しやすくなるために顔料分散物の保存安定性に優れる。

[0058] 1次粒子の長軸方向の長さが、上記の範囲内ならば、光やオゾンに対して高い堅牢性を示し、その顔料分散物は保存安定性に優れ、好ましい。

[0059] そのため、下記式(1)で表される β 型結晶形態アゾ顔料の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。

[0060] 更に本発明は、後述する 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料の製造方法において、その中間体となる 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及び 25.6° (ζ 型)、 5.9° 、 7.0° 及び 8.9° (γ 型)又は、 4.8° 、 7.2° 、及び 9.7° (δ 型)に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の溶媒和物にも関する。

[0061] 図3-1にX線回折図を示して、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 5.9° 及び 7.0° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表される γ 型結晶形態アゾ顔料について更に詳細に説明する。

[0062] 単一の結晶形態である場合、分子間が密になり、分子間相互作用が強くなる。その結果、品質安定性、耐溶剤性、熱安定性、耐光性、耐ガス性、印画濃度が上がり、更には色再現域が広がる。中でも、品質安定性に優れた結晶形態としては、式(1)で表されるアゾ顔料及びその互変異性体は、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 5.9° 及び 7.0° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態が好ましい。

5.9° 及び 7.0° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態は、更に、 5.9° 、 7.0° 、 8.9° 及び 10.4° に顕著なX線回折線を有するX線回折パターンを示す結晶形態がより好ましい。その中でも、 5.9° 、 7.0° 、 8.9° 、 10.4° 、 15.5° 及び 23.5° に顕著な

X線回折線を有するX線回折パターンを示す結晶形態が最も好ましい。

[0063] 5. 9° 及び 7. 0° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料が品質安定性に優れる理由としては、製造時に含水条件下で効率的に得られるため、一度析出した後は反応液に溶解しにくく、結晶成長が進行しにくい。更に、結晶変換を要しないため、品質の安定した粒子が得られると考えている。

[0064] 1次粒子を透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは0. $01\mu\text{m}$ 以上1 $0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。該長さが0. $01\mu\text{m}$ 以上である場合には、光やオゾンに対する堅牢性に優れ、凝集を抑制し分散性が向上する。一方、1 $0\mu\text{m}$ 以下である場合には、分散して所望の体積平均粒子径にした際に過分散状態になりにくく、凝集を抑制しやすくなるために顔料分散物の保存安定性に優れる。

[0065] 1次粒子の長軸方向の長さが、上記の範囲内ならば、光やオゾンに対して高い堅牢性を示し、その顔料分散物は保存安定性に優れ、好ましい。

[0066] そのため、下記式(1)で表される γ 型結晶形態アゾ顔料の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、0. $01\mu\text{m}$ 以上1 $0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0. $02\mu\text{m}$ 以上5 μm 以下であることが更に好ましく、0. $03\mu\text{m}$ 以上3 μm 以下であることが最も好ましい。

[0067] 図4-2にX線回折図を示して、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が4. 8° 、7. 2° 及び9. 7° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表される δ 型結晶形態アゾ顔料について更に詳細に説明する。

[0068] 顔料が結晶形態を有する場合、分子が規則的に配列することにより、分子間相互作用が強くなると考えられる。その結果、単分散性、耐溶剤性、熱安定性、耐光性、耐ガス性、印画濃度が上がり、更には色再現域が広がることを期待できる。中でも、単分散性に優れた結晶形態としては、式(1)で表されるアゾ顔料及びその互変異性体は、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が4. 8° 、7. 2° 及び9. 7° に特徴的なX

線回折ピークを有する結晶形態が好ましい。

4. 8°、7. 2° 及び 9. 7° に特徴的な X 線回折ピークを有する結晶形態は、更に、4. 8°、7. 2°、9. 7°、20. 1°、及び 26. 8° に顕著な X 線回折線を有する X 線回折パターンを示す結晶形態がより好ましい。その中でも、4. 8°、7. 2°、9. 5°、9. 7°、10. 7°、17. 4°、19. 0°、20. 1°、及び 26. 8° に顕著な X 線回折線を有する X 線回折パターンを示す結晶形態が最も好ましい。

[0069] 4. 8°、7. 2° 及び 9. 7° に特徴的 X 線回折ピークを有する式 (1) で表されるアゾ顔料が単分散性に優れる理由としては、 δ 型結晶形態は再安定な結晶形と考えており、小さな結晶単位でも安定して存在可能と推定される。そのため、結晶の最小単位である結晶子の大きさが他の結晶に比べて小さく、一様であると予想され、故に分散して粒子を微細化する際に、結晶子まで砕く必要がなく、比較的粒子径が一様になり、単分散性が優れると考えている。

[0070] 1 次粒子を透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは 0. 01 μm 以上 50 μm 以下であることが好ましい。該長さが 0. 01 μm 以上である場合には、光やオゾンに対する堅牢性に優れ、凝集を抑制し単分散性が向上する。一方、50 μm 以下である場合には、分散して所望の体積平均粒子径にした際に過分散状態になりにくく、凝集を抑制しやすくなるために顔料分散物の保存安定性に優れる。

[0071] 1 次粒子の長軸方向の長さが、上記の範囲内ならば、光やオゾンに対して高い堅牢性を示し、その顔料分散物は保存安定性に優れ、好ましい。

[0072] そのため、下記式 (1) で表される δ 型結晶形態アゾ顔料の 1 次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、0. 01 μm 以上 50 μm 以下であることが好ましく、0. 02 μm 以上 30 μm 以下であることが更に好ましく、0. 03 μm 以上 10 μm 以下であることが最も好ましい。

[0073] 顔料の分散性を更に好ましくし、着色力を更に向上させる観点から、下記式 (1) で表される δ 型結晶形態アゾ顔料の窒素吸着法による BET 比表面

積は $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。

ここで、窒素吸着法による BET 比表面積とは、窒素ガスを粉体粒子に吸着させ、吸着平衡状態における吸着平衡圧を求め、BET の関係式により単分子層吸着量を算出し求められた比表面積をいう。窒素吸着法による BET 比表面積は、例えば、日本工業規格 JIS Z 8830 の付属書 2 に規定される「1 点法による気体吸着量の測定方法」に従って測定することができる。具体的には、比表面積測定装置「MONOSORB MS-17」（ユアサイオニクス（株）製）等を用いることにより測定することができる。

窒素吸着法による BET 比表面積を上記の範囲とすることにより顔料の一次粒子が十分微細化されるが、微細化された状態においても、式（1）で表される δ 型結晶形態アゾ顔料は耐光性を落とすことなく分散性及び着色力が更に向上する。

窒素吸着法による BET 比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である下記式（1）で表される δ 型結晶形態アゾ顔料は、好ましくは、後述するソルベントソルトミリングを含む工程により製造することができる。

[0074] 図 5-2 に X 線回折図を示して、Cu K α 特性 X 線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 4.9° 、 8.8° 及び 13.1° に特徴的 X 線回折ピークを有する式（1）で表される ε 型結晶形態アゾ顔料について更に詳細に説明する。

[0075] 単一の結晶形態である場合、分子間が密になり、分子間相互作用が強くなる。その結果、純度の高い、耐溶剤性、熱安定性、耐光性、及び耐ガス性に優れ、印画濃度が上がり、更には色再現域が広がる。中でも、純度が高い結晶形態としては、式（1）で表されるアゾ顔料及びその互変異性体は、Cu K α 特性 X 線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 4.9° 、 8.8° 及び 13.1° に特徴的な X 線回折ピークを有する結晶形態が好ましい。

4.9° 、 8.8° 及び 13.1° に特徴的な X 線回折ピークを有する結

晶形態は、更に、 4.9° 、 6.5° 、 8.8° 、 9.7° 及び 13.1° に顕著なX線回折線を有するX線回折パターンを示す結晶形態がより好ましい。その中でも、 4.9° 、 6.5° 、 8.8° 、 9.7° 、 13.1° 、 19.7° 及び 25.2° に顕著なX線回折線を有するX線回折パターンを示す結晶形態が最も好ましい。

[0076] 4.9° 、 8.8° 及び 13.1° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料が純度が高い理由としては、前駆体となる溶媒和物(特に好ましくはアセトン溶媒和物)を合成する際に、溶媒を除いた不純物の残存が少ないことが考えられる。そのため、脱溶媒した本発明のアゾ顔料(1)の純度が高くなっていると考えている。

[0077] 1次粒子を透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。該長さが $0.01\mu\text{m}$ 以上である場合には、光やオゾンに対する堅牢性に優れ、凝集を抑制し分散性が向上する。一方、 $30\mu\text{m}$ 以下である場合には、分散して所望の体積平均粒子径にした際に過分散状態になりにくく、凝集を抑制しやすくなるために顔料分散物の保存安定性に優れる。

[0078] 1次粒子の長軸方向の長さが、上記の範囲内ならば、光やオゾンに対して高い堅牢性を示し、その顔料分散物は保存安定性に優れ、好ましい。

[0079] そのため、下記式(1)で表される ε 型結晶形態アゾ顔料の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。

[0080] 更に本発明は、後述する 4.9° 、 8.8° 及び 13.1° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料の製造方法において、その中間体となる 4.8° 、 9.2° 、 13.0° 及び 24.4° (η 型)、に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の溶媒和物にも関する。

[0081] 図6-2にX線回折図を示して、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ

角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.6° 、 9.2° 及び 21.5° に特徴的 X 線回折ピークを有する式 (1) で表される γ 型結晶形態アゾ顔料について更に詳細に説明する。

[0082] 単一の結晶形態である場合、分子間が密になり、分子間相互作用が強くなる。その結果、耐溶剤性、熱安定性、耐光性、耐ガス性、印画濃度が上がり、更には色再現域が広がる。結晶形態としては、式 (1) で表されるアゾ顔料及びその互変異性体は、CuK α 特性 X 線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.6° 、 9.2° 及び 21.5° に特徴的な X 線回折ピークを有する結晶形態が好ましい。

6.6° 、 9.2° 及び 21.5° に特徴的な X 線回折ピークを有する結晶形態は、更に、 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及び 25.6° に顕著な X 線回折線を有する X 線回折パターンを示す結晶形態がより好ましい。その中でも、 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 17.1° 、 18.1° 、 21.5° 及び 25.6° に顕著な X 線回折線を有する X 線回折パターンを示す結晶形態が最も好ましい。

[0083] 6.6° 、 9.2° 及び 21.5° に特徴的 X 線回折ピークを有する式 (1) で表されるアゾ顔料を用いた場合に、耐熱性に優れる理由としては、本発明の結晶型が安定な結晶型であることが考えられる。すなわち、本発明の結晶型は製造時に有機溶剤、あるいは溶解性のある溶媒を用いる際に効率的に得られることから、反応溶媒中で安定な結晶形として析出していると推測される。安定な結晶型なので、熱に対して安定な分子の配列が結晶中で得られていると考えられる。

[0084] 上記 γ 型結晶形態アゾ顔料を分散させた顔料分散液中の顔料の 1 次粒子は、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さが $0.01\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。該長さが $0.01\mu\text{m}$ 以上である場合には、光やオゾンに対する堅牢性に優れ、凝集を抑制し分散性が向上する。一方、 $30\mu\text{m}$ 以下である場合には、分散して所望の体積平均粒子径にした際に過分散状態になりにくく、凝集を抑制しやすくなるために顔料分散物の保存安定

性に優れる。

[0085] 1次粒子の長軸方向の長さが、上記の範囲内ならば、光やオゾンに対して高い堅牢性を示し、その顔料分散物は保存安定性に優れ、好ましい。

[0086] そのため、式(1)で表される ζ 型結晶形態アゾ顔料の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。

[0087] 図7-2にX線回折図を示して、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 4.8° 、 9.2° 及び 13.0° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表される η 型結晶形態アゾ顔料について更に詳細に説明する。

[0088] 単一の結晶形態である場合、分子間が密になり、分子間相互作用が強くなる。その結果、ろ過性、分散性、耐溶剤性、熱安定性、耐光性、耐ガス性、印画濃度が上がり、更には色再現域が広がる。中でも、ろ過性と分散性とを両立した結晶形態としては、式(1)で表されるアゾ顔料及びその互変異性体は、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 4.8° 、 9.2° 及び 13.0° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態が好ましい。

4.8° 、 9.2° 及び 13.0° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態は、更に、 4.8° 、 6.5° 、 9.2° 、 9.7° 、 13.0° 及び 24.4° に顕著なX線回折線を有するX線回折パターンを示す結晶形態がより好ましい。その中でも、 4.8° 、 6.5° 、 9.2° 、 9.7° 、 13.0° 、 22.0° 及び 24.4° に顕著なX線回折線を有するX線回折パターンを示す結晶形態が最も好ましい。

[0089] 4.8° 、 9.2° 及び 13.0° に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料がろ過性と分散性とを両立する理由としては、当該結晶形において結晶成長の度合いが制御されることにより、ろ過性が良好となる粒子径でろ過することが可能となっているためと考えている。結晶生長

が進行しすぎると、粒子径が大きくなりすぎ、分散時の負荷が大きくなる。本発明の特定の結晶形を有するアゾ顔料は、粒子径が大きくなりすぎることがなく、ろ過性と分散性を併せ持っている。このような粒子径が得られる原因としては、特定の分子配列を取ることで結晶型特有の溶解性を有するようになり、粒子径が小さいときには表面積が大きいので、溶解が進み、核となる結晶が成長していく。ある程度の粒子径まで成長すると成長と溶解の速度がつり合い、結晶生長しにくくなる。そのつり合いにより、粒子径がろ過性と分散性を併せ持つのに適していると考えている。

[0090] 式(1)で表される η 型結晶形態アゾ顔料において、結晶中に水分子を含む水和物、あるいは、溶媒（例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類や、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、トルエン等の非プロトン性溶媒など、好ましくはアセトン及びN-メチル-2-ピロリドン、より好ましくはアセトン）を含む溶媒和物であっても良い。

[0091] 1次粒子を透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは0.01 μm 以上30 μm 以下であることが好ましい。該長さが0.01 μm 以上である場合には、光やオゾンに対する堅牢性に優れ、凝集を抑制し分散性が向上する。一方、30 μm 以下である場合には、分散して所望の体積平均粒子径にした際に過分散状態になりにくく、凝集を抑制しやすくなるために顔料分散物の保存安定性に優れる。

[0092] 1次粒子の長軸方向の長さが、上記の範囲内ならば、光やオゾンに対して高い堅牢性を示し、その顔料分散物は保存安定性に優れ、好ましい。

[0093] そのため、下記式(1)で表される η 型結晶形態アゾ顔料の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、0.01 μm 以上30 μm 以下であることが好ましく、0.02 μm 以上20 μm 以下であることが更に好ましく、0.03 μm 以上10 μm 以下であることが最も好ましい。

[0094] 更に本発明は、後述する4.8°、9.2°及び13.0°に特徴的X線回折ピークを有する式(1)で表されるアゾ顔料の製造方法において、その

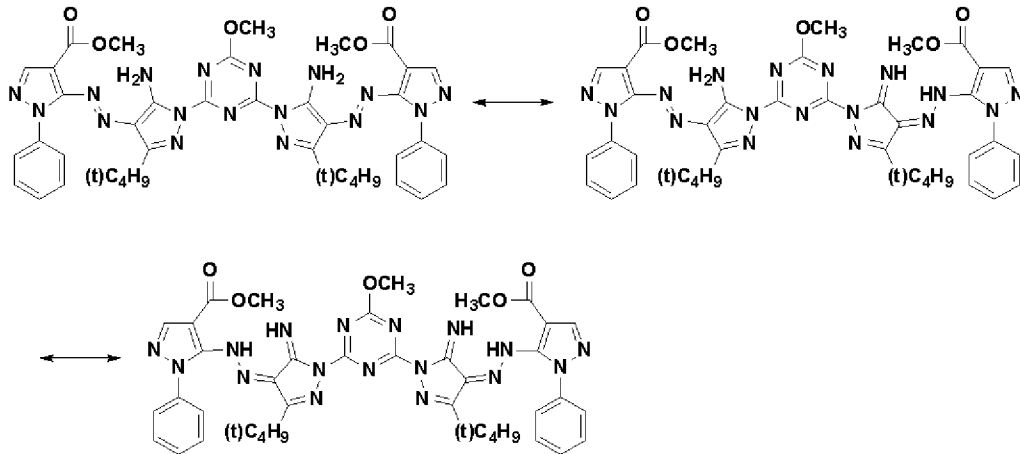
中間体となる 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及び 25.6° (ζ)、又は 5.9° 、 7.0° 及び 8.9° (γ) 又は、 4.8° 、 7.2° 、及び 9.7° (δ) に特徴的 X 線回折ピークを有する下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の溶媒和物にも関する。

[0095] また、式 (1) で示される α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ε 型、 ζ 型、及び η 型結晶形態アゾ顔料に関しては、スキーム (1) のような互変異性体（例えば、アゾーヒドラゾンの互変異性体）やスキーム (2) で表されるような幾何異性体）も、本発明においては、これらの一般式に含まれるものとする。
式 (4) :

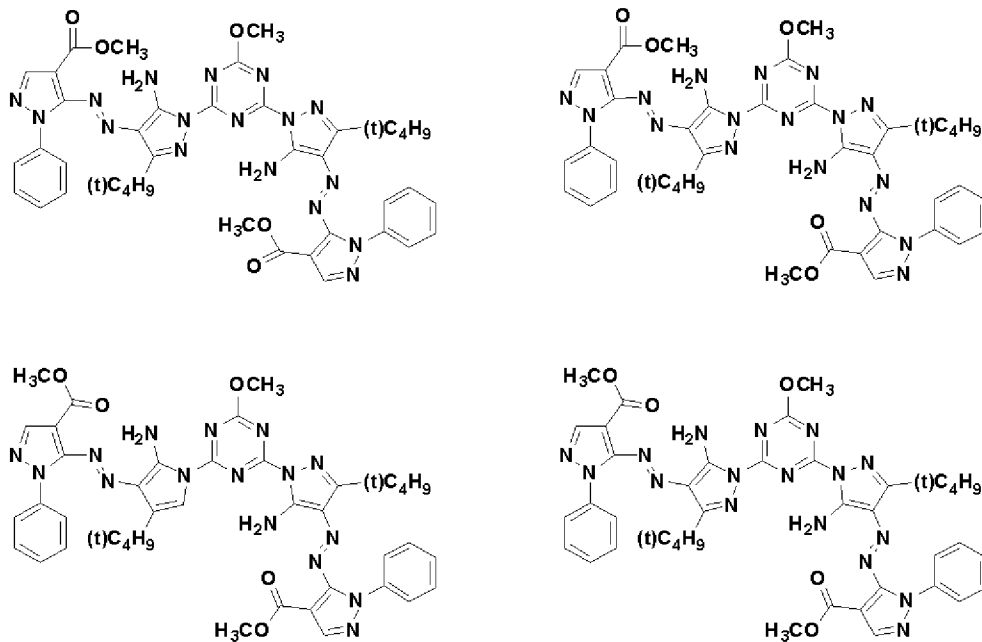
[0096]

[化19]

スキーム (1)



スキーム (2)



[0097] [α型結晶形態アゾ顔料の合成]

以下に、式(1)で表されるα型結晶形態アゾ顔料の合成に関して詳細に説明する。

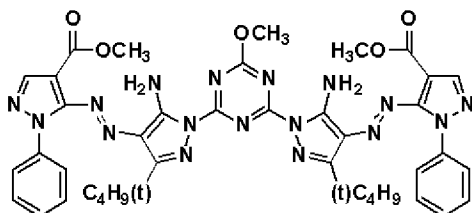
[0098] 式(1)で表されるα型結晶形態アゾ顔料（以下、単に「アゾ顔料」又は「顔料」と称する場合がある）は、下記の製造方法により合成することができる。

本発明の製造方法は下記式(2)で表されるヘテロ環アミンから誘導したジアゾニウム塩と、下記式(3)で表される化合物とをアゾカップリング反

応させる工程を含むことが好ましい。

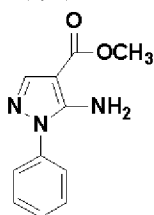
[0099] [化20]

式(1)



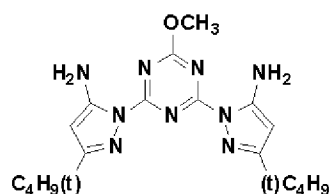
[0100] [化21]

式(2)



[0101] [化22]

式(3)



[0102] 本発明の α 型結晶形態アゾ顔料の製造方法は、粗アゾ顔料を得る工程と粗アゾ顔料を溶媒処理し α 型結晶形態アゾ顔料に変換する工程とを含むことが好ましい。

上記粗アゾ顔料の製造方法は、(a)ジアゾ化剤と式(2)で表されるヘテロ環アミンを混合させる工程、(b)工程(a)で得た反応生成物と式(3)で表される化合物とを混合することにより反応を行い、好ましくは該反応により生成した式(1)で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程、を含むことが好ましく、更に、(c)工程(b)で得た溶液と、式(1)で表されるアゾ化合物に対する貧溶媒とを混合して、式(1)で表される顔料を晶析させる工程、を含むことがより好ましい。

工程(b)において、アゾ化合物が溶解している割合が高いと、収率が高

くなるため好ましい。

[0103] 本発明に係わる工程（a）について詳細を説明する。

工程（a）では、ジアゾ化剤と式（2）で表されるヘテロ環アミンとを混合させることで、式（2）で表されるヘテロ環アミンとジアゾ化剤との反応によりジアゾニウム化合物が誘導される。この反応は酸を含む媒質中で行うことが好ましい。本明細書では、このジアゾニウム化合物を含む液を「ジアゾニウム化合物調製液」と呼ぶ。式（2）で表されるヘテロ環アミンと酸とジアゾ化剤の混合の方法に特に限定はないが、式（2）で表されるヘテロ環アミンと酸の溶液中にジアゾ化剤を添加することが好ましい。工程（a）におけるジアゾ化剤とは、式（2）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化合物に誘導するために使用されるものであり、そのような作用を持つものであれば限定はされない。ジアゾ化剤として代表的なものには、亜硝酸エステル類（例えば亜硝酸イソペンチルが挙げられる）、亜硝酸塩（例えば亜硝酸ナトリウムや亜硝酸カリウムが挙げられる）、亜硝酸イソアミル、ニトロシル硫酸が挙げられ、更に好ましくは亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、ニトロシル硫酸であり、その中でも、ジアゾニウム化合物を安定かつ効率的に調製できる観点から、ニトロシル硫酸が特に好ましい。

[0104] 工程（a）で使用する酸とは、式（2）で表されるヘテロ環アミンを完溶させないまでも、わずかでも溶解できる酸を意味し、好ましくはアミノ化合物を完溶させる酸である。酸には無機酸及び有機酸が使用でき、無機酸としては例えば塩酸、リン酸、硫酸が挙げられ、好ましくはリン酸、硫酸であり、更に好ましくは硫酸である。有機酸には蟻酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が挙げられ、好ましくは酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸であり、更に好ましくは酢酸、プロピオン酸である。また、これらの酸は単独で用いても良いし、混合して用いても良い。混合酸としては、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、メタンスルホン酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸が挙げられ、好ましくは、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、硫酸／酢酸／プロピオン酸、酢酸／プロピオン酸であり、その中でも、硫酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸

が特に好ましい。これら混合酸の質量比は $1 / (0.1 \sim 20)$ が好ましく、 $1 / (0.5 \sim 10)$ がより好ましく、更に好ましくは $1 / (1 \sim 10)$ である。

[0105] 工程 (a) における、式 (2) で表されるヘテロ環アミンに対する酸の添加量は質量比で $1 \sim 100$ 倍であり、より好ましくは $2 \sim 50$ 倍であり、 $3 \sim 25$ 倍が更に好ましい。質量比が 1 倍以上であると、攪拌性が良化し、より確実にジアゾニウム化合物を誘導できる。一方、質量比が 100 倍以下になると生産性が向上して経済的となる。

また、工程 (a) における、式 (2) で表されるヘテロ環アミンに対するジアゾ化剤の添加量は、モル比で $1.0 \sim 20$ 倍であり、より好ましくは $1.0 \sim 10$ 倍であり、 $1.0 \sim 5$ 倍が更に好ましい。ジアゾ化剤がアミノ化合物に対してモル比で 1 倍以上であることにより、ジアゾニウム化合物をより確実に誘導でき、 20 倍以下であることにより、副反応によりジアゾニウム化合物が分解することを抑制できる。

[0106] 工程 (a) のジアゾ化剤と式 (2) で表されるヘテロ環アミンの混合では、 50°C 以下で実施されることが好ましく、 40°C 以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは 30°C 以下で実施することが望ましい。 50°C より高い温度におけるジアゾ液の調製ではジアゾ化剤の分解が懸念される。ジアゾニウム化合物へ誘導する攪拌時間は $0.3 \sim 10$ 時間が好ましく、 $0.5 \sim 5$ 時間がより好ましく、更に好ましくは $1 \sim 3$ 時間である。上記攪拌時間が 0.3 時間以上であることにより、ジアゾニウム化合物に完全に誘導しやすく、 10 時間以下であることにより、ジアゾニウム化合物の分解が生じにくい。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、 $30 \sim 300 \text{ rpm}$ が好ましく、 $40 \sim 200 \text{ rpm}$ がより好ましく、更に好ましくは $50 \sim 200 \text{ rpm}$ である。攪拌速度が回転数で 30 rpm 以上であることにより、ジアゾニウム化合物調製液の攪拌効率が良好となるため、所望の反応の進行を確実に実施できる。

[0107] 工程（a）で混合することのできる溶媒は、誘導されるジアゾニウム化合物が分解を受けなければ特に限定はない。混合可能な溶媒として例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、水が挙げられる。

[0108] 工程（a）におけるジアゾニウム化合物調製液の好ましいpHは、7以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。工程（a）におけるジアゾニウム化合物調製液のpHが7より高くなると、誘導されるジアゾニウム化合物の分解が懸念される。

[0109] 次に、本発明に係わる工程（b）について詳細を説明する。

工程（b）は、前記工程（a）で得た反応生成物と式（3）で表される化合物とを混合することにより反応を行い、該反応により生成した式（1）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程である。

本明細書では、このアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を「アゾ化合物溶解液」と呼ぶ。

[0110] アゾ化合物溶解液の調製方法としては、（I）工程（a）で得た反応生成物と式（3）で表される化合物とを混合することによりカップリング反応を行い、反応の結果、析出した式（1）で表されるアゾ顔料を、溶剤に溶解させて得る方法、及び、（II）上記カップリング反応によって得られる式（1）で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するように、該カップリング反応を実施し、その反応液を、そのまま、アゾ化合物溶解液とする方法、又は、このようにして得られたアゾ化合物溶解液を下記に詳述する工程（c）に適用することにより得られた（晶析された）アゾ顔料を、更に溶剤に溶解させて得る方法、が挙げられる。

[0111] 上記形態（I）及び（II）のいずれにおいても、工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液とカップリング成分との混合の方法に特に制限はない

が、該カップリング成分を溶媒に一部又は全部溶解させて添加すること、あるいは溶媒を用いずに固体で添加することが好ましく、工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液の中に、カップリング成分の溶液を添加すること、あるいは工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液の中に、カップリング成分を固体で添加することが更に好ましい。

[0112] また、工程（b）における式（3）で表される化合物に対する前記工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液中のジアゾニウム化合物の量は、式（3）で表される化合物のカップリング位に対し0.8～3当量が好ましく、より好ましくはカップリング位に対し0.9～2当量であり、更に好ましくはカップリング位に対し0.95～1.5当量である。0.8当量以上であることにより、未反応のカップリング位をもつカップリング成分の残存を抑制でき、また、3当量以下であることにより、未反応のジアゾニウム化合物の残存を抑制できるため、より経済的である。

[0113] なお、上記形態（I I）においては、工程（b）において式（1）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解しているため、カップリング反応がよりスムーズに進行してより高純度のアゾ化合物を製造することができる。この理由は以下のように推測される。前記式（3）はカップリング位が2個あるため、例えば1個のカップリング位のみが反応した反応中間体を経由する。この反応中間体が反応系で析出してしまうと、2個目のカップリング反応の反応速度が遅くなる。一方、ジアゾニウム化合物は不安定であるため、長時間経過すると分解が起こる懸念がある。したがって、カップリング反応は早く進行させてやることが重要であり、工程（b）において析出物を生成させない上記形態（I I）の製造方法は、結果として、高純度の顔料を製造するのに、より好適である。

[0114] 工程（b）においては溶媒を使用せずにカップリング成分を添加しても良く、溶媒と混合して添加しても良いが、溶媒を使用せずに添加することが好ましい。工程（b）においてカップリング成分に溶媒を使用する場合、特に限定はされないが、上記形態（I I）となるように、すなわち、反応後に生

成した前記一般式（１）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液が得られるような溶媒であることが好ましい。

[0115] 上記形態（１）の場合、すなわち、顔料を析出させる場合、溶媒の例としては、水、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は２種類以上の混合液であってもよい。

[0116] 好ましくは、極性パラメータ（*E* *T*）の値が４０以上の有機溶媒である。なかでも溶媒分子中に水酸基を２個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が３個以下のアルコール系溶媒、総炭素数５以下のケトン系溶媒、好ましくは炭素原子数が２以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール、エチレングリコール）、総炭素数４以下のケトン系溶媒（例えばアセトン、メチルエチルケトン）が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。

[0117] また、上記形態（１１）の場合、すなわち、式（１）で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するようにカップリング反応を行う場合、溶媒の例としては、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、*N*-メチル-２-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド

、スルホラン、アセトニトリル、が挙げられる。中でも、好ましくは、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒であり、更に好ましくは、有機酸又は無機酸の酸性溶媒であり、最も好ましくは、酢酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。

特に上記形態（ⅠⅠ）の場合、工程（b）においては、カップリング成分を酸性溶媒に溶解又は懸濁させた酸性溶液と、工程（a）で得た反応生成物とを混合する、あるいはカップリング成分を、溶媒を使用せずに、工程（a）で得た反応生成物に添加するのが好ましい。とりわけ、酸性溶媒は、酢酸及び硫酸の少なくとも一方を含む溶媒であることが好ましい。

[0118] 上記形態（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）のいずれにおいても、カップリング成分に対する好ましい溶媒の添加量は、質量比で0.5～200倍が好ましく、1～100倍がより好ましく、1～50倍が更に好ましい。カップリング成分に対する好ましい溶媒量の添加量として、質量比で0.5倍未満ではカップリング成分と溶媒の製造機における攪拌が困難になり、所望の反応が進行しない。また、200倍より大きいと不経済となる。

[0119] アゾ化合物溶解液の調製方法が、上記形態（Ⅰ）である場合、あるいは、上記形態（ⅠⅠ）であって、かつ、式（1）で表される化合物の少なくとも一部が溶解されたカップリング反応液を工程（c）に適用して得られるアゾ顔料を、更に溶剤に溶解させてアゾ化合物溶解液を調製する場合において、得られたアゾ顔料を溶解するための溶剤としては、アゾ顔料の少なくとも一部を溶解できれば特に限定されないが、上記形態（ⅠⅠ）において好ましいとして前掲した溶媒の例を同様に挙げることができる。

[0120] 上記形態（Ⅰ）、（ⅠⅠ）のいずれの工程をとるにせよ、工程（b）において最終的に得られるアゾ化合物溶解液としては、酸性溶液であることが好ましく、とりわけ、酢酸及び硫酸の少なくとも一方を含む溶液であることが好ましい。

[0121] 工程（b）において得られるアゾ化合物溶解液としては、工程（b）によって生成したアゾ化合物の全量（アゾ化合物溶解液に溶解している式（1）で表されるアゾ化合物と、アゾ化合物溶解液から析出した式（1）で表されるアゾ顔料との総和）に対する、アゾ化合物溶解液に溶解している式（1）で表されるアゾ化合物の割合が50質量%以上であることが好ましく、75質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが好ましく、100質量%（工程（b）によって生成したアゾ化合物が反応液に完全に溶解している状態）であることが最も好ましく、これにより、顔料の粒子径をより低下できる傾向となる。また、アゾ化合物が溶解している割合が高いと、収率が高くなるため好ましい。

[0122] 工程（b）における工程（a）のジアゾニウム化合物調製液とカップリング成分の混合温度は50℃以下で実施されることが好ましく、30℃以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは25℃以下で実施することが望ましい。50℃以上では工程（a）で誘導されたジアゾニウム化合物、並びに生成した式（1）で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、30～400rpmが好ましく、40～300rpmがより好ましく、更に好ましくは50～200rpmである。攪拌速度が回転数で30rpm以下となると混合液の攪拌効率が悪くなり所望の反応の進行が懸念される。工程（b）における攪拌時間は0.1～10時間が好ましく、0.3～5時間がより好ましく、更に好ましくは0.3～3時間である。0.1時間未満では完全に顔料へ誘導することが難しく、10時間より長いと式（1）で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。

[0123] 次に本発明に係わる工程（c）について詳細を説明する。

工程（c）は、前記工程（b）で得たアゾ化合物溶解液を、該アゾ化合物の溶解性が低い貧溶媒と混合して、顔料を晶析させる工程である。工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合の方法に特に制限はないが、工程（b）で得たアゾ化合物溶解液を貧溶媒の中に添加することが好ましく、

その際に貧溶媒が攪拌された状態であることが好ましい。

攪拌速度は100～10000 rpmとすることが好ましく、150～8000 rpmとすることがより好ましく、200～6000 rpmとすることが特に好ましい。添加にはポンプ等を用いることもできる。このとき、液中添加でも液外添加でもよいが、液中添加がより好ましい。更に供給管を介してポンプで液中に連続供給することが好ましい。

[0124] 貧溶媒は特に限定されないが、式(1)で表されるアゾ化合物の溶解度が1 g/L以下であることが好ましく、0.1 g/L以下であることがより好ましい。この溶解度は酸又はアルカリの存在下で溶解された場合の溶解度であってもよい。工程(b)で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒の相溶性若しくは均一混合性は、該アゾ化合物の良溶媒の貧溶媒に対する溶解量が30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。本明細書において、溶解度は25℃における溶解度を指す。

[0125] 貧溶媒としては、例えば、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶媒、酢酸エチル、乳酸エチル、2-(1-メトキシ)プロピルアセテート等のエステル系溶媒等が挙げられ、好ましくは、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒であり、更に好ましくは、水、アンモニア水等の水性溶媒、炭素数1～3のア

ルコール溶媒、炭素数 1～6 のグリコール系溶媒、である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。最も好ましくは、水及び炭素数 1～3 のアルコール、炭素数 1～6 のグリコールからなる群から選択される 1 種以上の溶媒である。

[0126] 本発明の実施態様としては、前記工程（b）で得たアゾ化合物溶解液が、アゾ化合物が反応液に完全に溶解している状態であり、このアゾ化合物溶解液に、炭素数 1～3 のアルコール、好ましくはメタノールを貧溶媒として混合することが好ましい。このような実施態様にて粗アゾ顔料を製造することにより、最終的に、純度の高い、所望の α 型結晶形態アゾ顔料を効率よく得ることができる。

[0127] 工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合比は体積比で $1/50 \sim 2/3$ が好ましく、 $1/40 \sim 1/2$ がより好ましく、 $1/20 \sim 1/2$ が特に好ましい。体積比で $2/3$ 以下であると、顔料の晶析が充分に起こって反応収率が上がり、体積比が $1/50$ 以上であると、生産性が向上して経済的となる。

[0128] 工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合温度には特に制限はないが、 $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ で実施されることが好ましく、 $-5 \sim 30^\circ\text{C}$ で実施されることがより好ましく、 $10 \sim 25^\circ\text{C}$ で実施されることが最も好ましい。

[0129] 工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合にあたり、レイノルズ数を調節することにより、析出生成させる有機ナノ粒子の粒子径を制御することができる。ここでレイノルズ数は流体の流れの状態を表す無次元数であり次式で表される。

[0130] 数式（1）： $Re = \rho U L / \mu$

[0131] （数式（1）中、 Re はレイノルズ数を表し、 ρ は工程（b）で得たアゾ化合物溶解液の密度 [kg/m^3] を表し、 U はアゾ化合物溶解液と貧溶媒とが出会うときの相対速度 [m/s] を表し、 L はアゾ化合物溶解液と貧溶媒が出会う部分の流路若しくは供給口の等価直径 [m] を表し、 μ はアゾ化合物

溶解液の粘性係数 $[Pa \cdot s]$ を表す。)

[0132] 等価直径 L とは、任意断面形状の配管の開口径や流路に対し等価な円管を想定するとき、その等価円管の直径をいう。等価直径 L は、配管の断面積を A 、配管のぬれぶち長さ（周長）又は流路の外周を p とすると下記数式（2）で表される。

[0133] 数式（2）： $L = 4 A / p$

[0134] アゾ化合物溶解液と貧溶媒とが会合するときの相対速度 U は、両者が会合部分の面に対して垂直方向の相対速度で定義される。すなわち、例えば静止している貧溶媒中にアゾ化合物溶解液を注入して混合する場合は、供給口から注入する速度が相対速度 U に等しくなる。相対速度 U の値は特に制限されないが、例えば、 $0.5 \sim 100 m/s$ とすることが好ましく、 $1.0 \sim 50 m/s$ とすることがより好ましい。

[0135] アゾ化合物溶解液の密度 ρ は、選択される材料の種類により定められる値であるが、例えば、 $0.8 \sim 2.0 kg/m^3$ であることが实际的である。また、アゾ化合物溶解液の粘性係数 μ についても用いられる材料や環境温度等により定められる値であるが、例えば、 $0.5 \sim 100 mPa \cdot s$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 50.0 mPa \cdot s$ であることがより好ましい。

[0136] レイノルズ数の値は、小さいほど層流を形成しやすく、大きいほど乱流を形成しやすい。例えば、レイノルズ数を60以上で調節して顔料ナノ粒子の粒子径を制御して得ることができ、100以上とすることが好ましく、150以上とすることがより好ましい。レイノルズ数に特に上限はないが、例えば、100000以下の範囲で調節して制御することで所望の平均粒子径を持つ顔料粒子を制御して得ることができる。このとき、上記の範囲内においては、通常レイノルズ数を高めることで、より粒径の小さな顔料粒子を制御して得ることができる。

[0137] 本発明の製造方法により得られる粗アゾ顔料粒子の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、 $1 nm \sim 10 \mu m$ であることが好ましく、 $5 nm \sim 5 \mu m$ であることがより好ましく、 $10 nm \sim 2 \mu m$ である

ことが更に好ましく、 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0138] なお、顔料粒子の粒子径に関しては、計測法により数値化して集団の平均の大きさを表現する方法があるが、よく使用されるものとして、分布の最大値を示すモード径、積分分布曲線の中央値に相当するメジアン径、各種の平均径（数平均、長さ平均、面積平均、質量平均、体積平均等）などがあり、本発明においては、特に断りのない限り、平均粒子径とは数平均粒子径をいう。

顔料粒子の粒径の測定方法としては、顕微鏡法、質量法、光散乱法、光遮断法、電気抵抗法、音響法、動的光散乱法が挙げられ、顕微鏡法、動的光散乱法が特に好ましい。顕微鏡法に用いられる顕微鏡としては、例えば、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などが挙げられる。動的光散乱法による粒子測定装置として、例えば、日機装社製ナノトラックUPA-EX150、大塚電子社製ダイナミック光散乱光度計DLS-7000シリーズなどが挙げられる。

[0139] 上記の顔料粒子の好ましい平均粒子径は、（１）工程（c）における温度、（２）貧溶媒に対するアゾ化合物の溶解度、及び、（３）攪拌速度（あるいは、レイノルズ数）を、適宜、調整することによって、達成される。

[0140] 粗アゾ顔料微粒子を析出させ分散液を調製するにあたり、アゾ化合物溶解液及び貧溶媒の少なくとも一方に分散剤を含有させてもよい。このとき、アゾ化合物溶解液に分散剤を含有させることが好ましい。分散剤は（１）析出した顔料表面に素早く吸着して、微細なナノ粒子を形成し、かつ（２）これらの粒子が再び凝集することを防ぐ作用を有するものである。

分散剤としては、例えば、アニオン性、カチオン性、両イオン性、ノニオン性の低分子又は高分子分散剤を使用することができる。

[0141] 高分子分散剤としては、その質量平均分子量が $1000 \sim 500000$ であることが好ましく、 $10000 \sim 500000$ であることがより好ましく、 $10000 \sim 100000$ であることが特に好ましい。

具体的には、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニル

メチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド、ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール-ブツホルマール化物、ポリビニルアルコール-部分ブチラール化物、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキシド／プロピレンオキシドブロック共重合体、ポリアクリル酸塩、ポリビニル硫酸塩、ポリ（４-ビニルピリジン）塩、ポリアミド、ポリアリルアミン塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩、セルロース誘導体、澱粉誘導体などが挙げられる。その他、アルギン酸塩、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、アラビアゴム、トンガントゴム、リグニンスルホン酸塩などの天然高分子類も使用できる。なかでも、ポリビニルピロリドンが好ましい。これら高分子化合物は、１種単独であるいは２種以上を組み合わせる用いることができ、また、低分子量の分散剤を組み合わせる用いてもよい。顔料の分散に用いる分散剤に関しては、「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」（化学情報協会、２００１年１２月発行）の２９～４６頁に詳しく記載されている。

[0142] アニオン性分散剤（アニオン性界面活性剤）としては、N-アシル-N-アルキルタウリン塩、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができる。なかでも、N-アシル-N-アルキルタウリン塩が好ましい。N-アシル-N-アルキルタウリン塩としては、特開平３-２７３０６７号明細書に記載されているものが好ましい。これらアニオン性分散剤は、単独であるいは２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0143] カチオン性分散剤（カチオン性界面活性剤）には、四級アンモニウム塩、アルコキシ化ポリアミン、脂肪族アミンポリグリコールエーテル、脂肪族アミン、脂肪族アミンと脂肪族アルコールから誘導されるジアミン及びポリアミン、脂肪酸から誘導されるイミダゾリン及びこれらのカチオン性物質の塩が含まれる。これらカチオン性分散剤は、単独であるいは２種以上を組み

合わせて用いることができる。

- [0144] 両イオン性分散剤は、前記アニオン性分散剤が分子内に有するアニオン基部分とカチオン性分散剤が分子内に有するカチオン基部分をともに分子内に有する分散剤である。

ノニオン性分散剤（ノニオン性界面活性剤）としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチエレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステルなどを挙げることができる。なかでも、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルが好ましい。これらノニオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

- [0145] 分散剤の含有量は、顔料100質量部に対して0.1～1000質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～500質量部の範囲であり、更に好ましくは5～200質量部の範囲である。また、分散剤は、単独で用いても、複数のものを組み合わせ用いてもよい。

- [0146] 上記の製造方法によって、上記式（1）で表される化合物は粗アゾ顔料（クルード）として得られる。結晶形態のアゾ顔料を得る方法としては、後処理を行うことが望ましい。この後処理の方法としては、例えば、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理、脱溶媒和などによる顔料粒子制御工程が挙げられる。

- [0147] 例えば、前記工程（b）で得たアゾ化合物溶解液に貧溶媒としてメタノールを混合することにより ζ 型結晶形態のアゾ顔料を析出させ、 ζ 型結晶形態のアゾ顔料を結晶変換することにより β 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

以下結晶変換について説明する。

- [0148] 本発明における結晶変換とは、結晶形態を変換することを表し、変換前は、非晶質であっても、変換後の結晶形態とは異なる結晶形態を有していても

良い。結晶変換の方法としては、上記の後処理を挙げることができ、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理、脱溶媒和が好ましく、より好ましくは、ソルトミリング、ソルベントミリング、溶媒加熱処理、脱溶媒和であり、特に好ましくは溶媒加熱処理、脱溶媒和である。

結晶変換によれば、化合物を、非晶質な状態から結晶形態に変換するだけでなく、ある結晶形態から、異なる結晶形態に変換することもできる。

[0149] 例えば、前記工程（b）で得たアゾ化合物溶解液を30%水を含有したメタノールに添加することにより γ 型結晶形態のアゾ顔料を析出させることができる。 γ 型結晶形態のアゾ顔料を溶媒加熱処理して β 型結晶形態のアゾ顔料を得て、該 β 型結晶形態のアゾ顔料の溶媒和物（好ましくはアセトン溶媒和物）を脱溶媒和することにより α 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

また、前記工程（b）で得たアゾ化合物溶解液をメタノールに添加することにより ζ 型結晶形態のアゾ顔料を析出させ、 ζ 型結晶形態のアゾ顔料を結晶変換することにより β 型結晶形態のアゾ顔料を得て、該 β 型結晶形態のアゾ顔料を脱溶媒和することにより α 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

[0150] （溶媒加熱処理）

本発明において溶媒加熱処理とは、具体的には、非晶質な式（1）で表されるアゾ化合物、又は結晶形態のアゾ顔料、その塩、水和物又は溶媒和物を溶媒中で加熱攪拌することをいう。

溶媒加熱処理によって、効率よく結晶変換をすることができる。

[0151] ζ 型結晶形態のアゾ顔料、又は γ 型結晶形態のアゾ顔料を加熱攪拌することで β 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

溶媒加熱処理に使用される溶媒としては、結晶成長を抑制させる点から、結晶変換した後の式（1）で表される α 型結晶形態アゾ顔料の溶解性が低い溶媒が好ましい。

[0152] ζ 型結晶形態のアゾ顔料、及び γ 型結晶形態のアゾ顔料を β 型結晶形態のアゾ顔料に結晶変換する際の溶媒としては、例えば、ケトン系化合物、芳香族系化合物、アセトニトリルが好ましく、その中でもアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、アセトニトリル、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の極性非プロトン性有機溶媒又はこれらの混合物等が挙げられ、その中でもアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリドンが好ましく、N-メチル-2-ピロリドン又はアセトンがより好ましく、アセトンが更に好ましい。上記で挙げた溶媒に、更に無機又は有機の酸又は塩基を加えても良い。

[0153] 溶媒加熱処理に使用する溶媒の量は、非晶質な式(1)で表されるアゾ化合物に対して1～100倍であることが好ましく、5～50倍であることが更に好ましく、8～30倍であることがより好ましい。1倍よりも少ないと、攪拌性を確保できないため好ましくない。また、100倍よりも多いと、生産性が悪くなるため、経済的ではないため、好ましくない。

[0154] 溶媒加熱処理における加熱攪拌の温度は、所望する顔料の一次粒子径の大きさによって異なるが、15～150℃が好ましく、20～120℃であることがより好ましく、20～100℃が更に好ましい。15℃よりも低温では、結晶変換が起こるために長時間を要してしまい、効率的ではない。一方、150℃よりも高温では、アゾ顔料(1)の一部が分解してしまうため好ましくない。

[0155] 結晶変換のための攪拌時間は結晶変換が起こっていれば何分でも良いが、5～1500分が好ましく、10～600分が更に好ましく、30～300分がより好ましい。5分より短いと、部分的に非晶質な箇所が残存してしまう可能性があり好ましくない。一方、1500分より長いと、非効率的で好ましくない。

[0156] (脱溶媒和)

β 型結晶形態のアゾ顔料を脱溶媒和することで α 型結晶形態のアゾ顔料を

得ることができる。

脱溶媒和させる方法としては、例えば、式（１）で表される α 型結晶形態アゾ顔料と溶媒和しない溶媒での処理、乾燥が挙げられ、好ましくは乾燥であり、加熱及び／又は減圧下での乾燥が最も好ましい。熱を加えて乾燥させる場合、溶媒が除去される温度であれば何度でも構わないが、 40°C 以上が好ましく、 60°C 以上が更に好ましく、 $60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0157] （ソルベントソルトミリング）

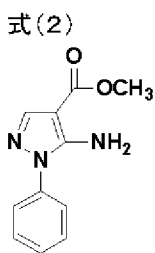
ソルベントソルトミリングとしては、例えば、粗アゾ顔料と、無機塩と、それを溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練磨砕を行うことが挙げられる。上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、平均粒子径 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ の無機塩を用いることがより好ましい。当該無機塩の使用量は、粗アゾ顔料に対して $3\sim 20$ 質量倍とするのが好ましく、 $5\sim 15$ 質量倍とするのがより好ましい。有機溶剤としては、水溶性有機溶剤が好適に使用でき、混練時の温度上昇により溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から高沸点溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えばジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ポリエチレングリコール、液体ポリプロピレングリコール、 $2-(\text{メトキシメトキシ})$ タノール、 2 -ブトキシエタノール、 $2-(\text{イソペンチルオキシ})$ エタノール、 $2-(\text{ヘキシルオキシ})$ エタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、 1 -メトキシ- 2 -プロパノール、 1 -エトキシ- 2 -プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール又はこれらの混合物が挙げられる。当該水溶性有機溶剤の使用量は、粗アゾ顔料に対して $0.1\sim 5$ 質量倍が好ましい。混練温度は、 $20\sim 130^{\circ}\text{C}$ が好ましく

、40～110℃が特に好ましい。混練機としては、例えばニーダーやミックスマラー等が使用できる。

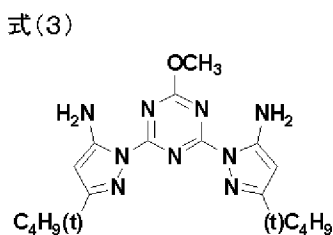
[0158] 本発明の式(1)で表される α 型結晶形態アゾ顔料は、更に後処理を行うことができ、例えば、樹脂、界面活性剤及び分散剤等による表面処理をすることができる。

[0159] 上記式(1)で表されるアゾ顔料は以下の方法によっても製造できる。すなわち、下記式(2)で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化し、続いて、下記式(3)で表される化合物とカップリング反応を行うことで、上記式(1)で表されるアゾ顔料を製造することができる。

[0160] [化23]



[0161] [化24]



[0162] 本発明のアゾ顔料は、例えば、上記式(2)のジアゾ成分を既知の方法により調製したジアゾニウム塩を上記式(3)のカップリング成分とアゾカップリング反応させることにより合成できる。

[0163] ジアゾニウム塩調製及びカップリング反応は、慣用法によって実施できる。

[0164] 式(2)のジアゾニウム塩調製は、例えば酸（例えば、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等）含有反応媒質中で、ニトロソニウムイオン源、例えば亜硝酸、亜硝酸塩又はニトロシル硫酸を用いる慣用のジアゾニウム塩調整方法が適用できる。

。

- [0165] より好ましい酸の例としては、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸を単独又は併用して用いる場合が挙げられ、その中でリン酸、又は酢酸と硫酸の併用系が特に好ましい。
- [0166] 反応媒質（溶媒）の好ましい例としては、有機酸、無機酸を用いることが好ましく、特にリン酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が好ましく、その中でも酢酸及び又はプロピオン酸が好ましい。
- [0167] 好ましいニトロソニウムイオン源の例としては、上記の好ましい酸含有反応媒質中でニトロシル硫酸を用いることが安定にかつ効率的にジアゾニウム塩を調製できる。
- [0168] 式（２）のジアゾ成分に対する溶媒の使用量は、０．５～５０質量倍が好ましく、より好ましくは１～２０質量倍であり、特に３～１０質量倍が好ましい。
- [0169] 本発明において、式（２）のジアゾ成分は溶媒に分散している状態であっても、ジアゾ成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。
- [0170] ニトロソニウムイオン源の使用量はジアゾ成分に対して０．９５～５．０当量が好ましく、より好ましくは１．００～３．００当量であり、特に１．００～１．１０当量であることが好ましい。
- [0171] 反応温度は、－１５℃～３０℃が好ましく、より好ましくは－１０℃～１０℃であり、更に好ましくは－５℃～５℃である。－１０℃未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また３０℃を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。
- [0172] 反応時間は、３０分から３００分が好ましく、より好ましくは３０分から２００分であり、更に好ましくは３０分から１５０分である。
- [0173] カップリング反応は、酸性反応媒質中～塩基性反応媒質中で実施することができるが、本発明のアゾ顔料は酸性～中性反応媒質中で実施することが好

ましく、特に酸性反応媒質中で実施することがジアゾニウム塩の分解を抑制し効率良くアゾ顔料に誘導することができる。

[0174] 反応媒質（溶媒）の好ましい例としては、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であってもよい。

[0175] 好ましくは、極性パラメータ（ E_T ）の値が40以上の有機溶媒である。なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール、エチレングリコール）が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。

[0176] 溶媒の使用量は上記式（3）で表されるカップリング成分の1～100質量倍が好ましく、より好ましくは1～50質量倍であり、更に好ましくは2～10質量倍である。

[0177] 本発明において、式（1）を形成するカップリング成分は溶媒に分散している状態であっても、カップリング成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。

[0178] カップリング成分の使用量は、アゾカップリング部位あたり、ジアゾ成分が0.95～5.0当量が好ましく、より好ましくは1.00～3.00当量であり、特に1.00～1.50当量であることが好ましい。

- [0179] 反応温度は、 -30°C ～ 30°C が好ましく、より好ましくは -15°C ～ 10°C であり、更に好ましくは -10°C ～ 5°C である。 -30°C 未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また 30°C を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。
- [0180] 反応時間は、30分から300分が好ましく、より好ましくは30分から200分であり、更に好ましくは30分から150分である。
- [0181] 本発明のアゾ顔料の合成方法においては、これらの反応によって得られる生成物（粗アゾ顔料）は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。
- [0182] すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、造塩等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、供することができる。
- [0183] また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、又は氷にあげ、中和してあるいは中和せずに、遊離したものをあるいは有機溶媒／水溶液にて抽出したものを、精製せずにあるいは再結晶、晶析、造塩等にて精製する操作を単独に又は組み合わせて行なった後、供することもできる。
- [0184] 更に詳細に本発明のアゾ顔料の合成方法について説明する。
- [0185] 本発明にかかるアゾ顔料の製造方法は、上記式（2）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、上記式（3）で表される化合物とのカップリング反応において、該式（3）の化合物をカップリング反応を行うことが好ましい。
- [0186] 上記式（2）で表されるヘテロ環アミンのジアゾニウム化反応は例えば、硫酸、リン酸、酢酸などの酸性溶媒中、亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸等の試薬と 15°C 以下の温度で10分～6時間程度反応させることで行うことができる。カップリング反応は、上述の方法で得られたジアゾニウム塩と上記式（3）で表される化合物とを 40°C 以下、好ましくは 15°C 以下で10分～12時間程度反応させることで行うことが好ましい。

[0187] 上述した互変異性及び／又は結晶多形の制御は、カップリング反応の際の製造条件で制御することができる。例えば、上記式（３）で表される化合物を有機溶媒に一度溶解させた後カップリング反応を行う方法を用いても、溶解させずにカップリング反応を行っても良い。このとき使用できる有機溶媒としては、例えば、アルコール溶媒が挙げられる。アルコール溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等が好ましく、その中でもメタノールが特に好ましい。

[0188] 別のアゾ顔料の製造方法は、前記式（２）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、前記式（３）で表される化合物とのカップリング反応において、極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行うことを特徴とする。

[0189] 極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行う方法によっても、式（１）のアゾ顔料を効率よく製造することができる。極性非プロトン性溶媒の例としては、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。これらの溶媒を用いる場合、上記式（３）の化合物は溶媒に完溶していても完溶していなくてもよい。

[0190] 上記の製造方法によって、上記式（１）で表される化合物は ζ 型結晶形態のアゾ顔料として得られる。 α 型結晶形態のアゾ顔料を得る方法としては、前述した後処理を行うことが好ましい。例えば、 ζ 型結晶形態のアゾ顔料を溶媒加熱処理して β 型結晶形態のアゾ顔料を得て、該 β 型結晶形態のアゾ顔料を脱溶媒和させる方法が挙げられる。溶媒加熱処理及び脱溶媒和は前述した方法で行うことができる。

[0191] 〔 β 型結晶形態アゾ顔料の合成〕

以下に、アゾ顔料の製造方法に関して詳細に説明する。

アゾ顔料の製造方法は、粗アゾ顔料を得る工程と粗アゾ顔料を溶媒処理し β 型結晶形態アゾ顔料に変換する工程とを含むことが好ましい。

上記粗アゾ顔料の製造方法は、（a）ジアゾ化剤と式（2）で表されるヘテロ環アミンを混合させる工程、（b）工程（a）で得た反応生成物と式（3）で表される化合物とを混合することにより反応を行い、該反応により生成した式（1）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程、を含むことが好ましく、更に、（c）工程（b）で得た溶液と、式（1）で表されるアゾ化合物に対する貧溶媒とを混合して、式（1）で表される顔料を晶析させる工程、を含むことがより好ましい。

工程（b）において、アゾ化合物が溶解している割合が高いと、収率が高くなるため好ましい。

[0192] 本発明に係わる工程（a）について詳細を説明する。

工程（a）では、ジアゾ化剤と式（2）で表されるヘテロ環アミンとを混合させることで、式（2）で表されるヘテロ環アミンとジアゾ化剤との反応によりジアゾニウム化合物が誘導される。この反応は酸を含む媒質中で行うことが好ましい。本明細書では、このジアゾニウム化合物を含む液を「ジアゾニウム化合物調製液」と呼ぶ。式（2）で表されるヘテロ環アミンと酸とジアゾ化剤の混合の方法に特に限定はないが、式（2）で表されるヘテロ環アミンと酸の溶液中にジアゾ化剤を添加することが好ましい。工程（a）におけるジアゾ化剤とは、式（2）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化合物に誘導するために使用されるものであり、そのような作用を持つものであれば限定はされない。ジアゾ化剤として代表的なものには、亜硝酸エステル類（例えば亜硝酸イソペンチルが挙げられる）、亜硝酸塩（例えば亜硝酸ナトリウムや亜硝酸カリウムが挙げられる）、亜硝酸イソアミル、ニトロシル硫酸が挙げられ、更に好ましくは亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、ニトロシル硫酸であり、その中でも、ジアゾニウム化合物を安定かつ効率的に調製できる観点から、ニトロシル硫酸が特に好ましい。

[0193] 工程（a）で使用する酸とは、式（2）で表されるヘテロ環アミンを完溶させないまでも、わずかでも溶解できる酸を意味し、好ましくはアミノ化合物を完溶させる酸である。酸には無機酸及び有機酸が使用でき、無機酸とし

ては例えば塩酸、リン酸、硫酸が挙げられ、好ましくはリン酸、硫酸であり、更に好ましくは硫酸である。有機酸には蟻酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が挙げられ、好ましくは酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸であり、更に好ましくは酢酸、プロピオン酸である。また、これらの酸は単独で用いても良いし、混合して用いても良い。混合酸としては、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、メタンスルホン酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸が挙げられ、好ましくは、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、硫酸／酢酸／プロピオン酸、酢酸／プロピオン酸であり、その中でも、硫酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸が特に好ましい。これら混合酸の質量比は $1 / (0.1 \sim 20)$ が好ましく、 $1 / (0.5 \sim 10)$ がより好ましく、更に好ましくは $1 / (1 \sim 10)$ である。

[0194] 工程 (a) における、式 (2) で表されるヘテロ環アミンに対する酸の添加量は質量比で $1 \sim 100$ 倍であり、より好ましくは $2 \sim 50$ 倍であり、 $3 \sim 25$ 倍が更に好ましい。質量比が 1 倍以上であると、攪拌性が良化し、より確実にジアゾニウム化合物を誘導できる。一方、質量比が 100 倍以下になると生産性が向上して経済的となる。

また、工程 (a) における、式 (2) で表されるヘテロ環アミンに対するジアゾ化剤の添加量は、モル比で $1.0 \sim 20$ 倍であり、より好ましくは $1.0 \sim 10$ 倍であり、 $1.0 \sim 5$ 倍が更に好ましい。ジアゾ化剤がアミノ化合物に対してモル比で 1 倍以上であることにより、ジアゾニウム化合物をより確実に誘導でき、 20 倍以下であることにより、副反応によりジアゾニウム化合物が分解することを抑制できる。

[0195] 工程 (a) のジアゾ化剤と式 (2) で表されるヘテロ環アミンの混合では、 50°C 以下で実施されることが好ましく、 40°C 以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは 30°C 以下で実施することが望ましい。 50°C より高い温度におけるジアゾ液の調製ではジアゾ化剤の分解が懸念される。ジアゾニウム化合物へ誘導する攪拌時間は $0.3 \sim 10$ 時間が好ましく、 $0.5 \sim 5$ 時間がより好ましく、更に好ましくは $1 \sim 3$ 時間である。上記攪

拌時間が0.3時間以上であることにより、ジアゾニウム化合物に完全に誘導しやすく、10時間以下であることにより、ジアゾニウム化合物の分解が生じにくい。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、30～300 rpmが好ましく、40～200 rpmがより好ましく、更に好ましくは50～200 rpmである。攪拌速度が回転数で30 rpm以上であることにより、ジアゾニウム化合物調製液の攪拌効率が良好となるため、所望の反応の進行を確実に実施できる。

[0196] 工程(a)で混合することのできる溶媒は、誘導されるジアゾニウム化合物が分解を受けなければ特に限定はない。混合可能な溶媒として例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチルー2-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、水が挙げられる。

[0197] 工程(a)におけるジアゾニウム化合物調製液の好ましいpHは、7以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。工程(a)におけるジアゾニウム化合物調製液のpHが7より高くなると、誘導されるジアゾニウム化合物の分解が懸念される。

[0198] 次に、本発明に係わる工程(b)について詳細を説明する。

工程(b)は、前記工程(a)で得た反応生成物と式(3)で表される化合物とを混合することにより反応を行い、該反応により生成した式(1)で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程である。

本明細書では、このアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を「アゾ化合物溶解液」と呼ぶ。

[0199] アゾ化合物溶解液の調製方法としては、(1)工程(a)で得た反応生成物と式(3)で表される化合物とを混合することによりカップリング反応を行い、反応の結果、析出した式(1)で表されるアゾ顔料を、溶剤に溶解さ

せて得る方法、及び、(11) 上記カップリング反応によって得られる式(1)で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するように、該カップリング反応を実施し、その反応液を、そのまま、アゾ化合物溶解液とする方法、又は、このようにして得られたアゾ化合物溶解液を下記に詳述する工程(c)に適用することにより得られた(晶析された)アゾ顔料を、更に溶剤に溶解させて得る方法、が挙げられる。

[0200] 上記形態(1)及び(11)のいずれにおいても、工程(a)で得たジアゾニウム化合物調製液と式(3)で表される化合物との混合の方法に特に制限はないが、式(3)で表される化合物を溶媒に一部又は全部溶解させて添加すること、あるいは溶媒を用いずに固体で添加することが好ましく、工程(a)で得たジアゾニウム化合物調製液の中に、式(3)で表される化合物の溶液を添加すること、あるいは工程(a)で得たジアゾニウム化合物調製液の中に、カップリング成分を固体で添加することが更に好ましい。

[0201] また、工程(b)における式(3)で表される化合物に対する前記工程(a)で得たジアゾニウム化合物調製液中のジアゾニウム化合物の量は、式(3)で表される化合物のカップリング位に対し0.8~3当量が好ましく、より好ましくはカップリング位に対し0.9~2当量であり、更に好ましくはカップリング位に対し0.95~1.5当量である。0.8当量以上であることにより、未反応のカップリング位をもつカップリング成分の残存を抑制でき、また、3当量以下であることにより、未反応のジアゾニウム化合物の残存を抑制できるため、より経済的である。

[0202] なお、上記形態(11)においては、工程(b)において式(1)で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解しているため、カップリング反応がよりスムーズに進行してより高純度のアゾ化合物を製造することができる。この理由は以下のように推測される。カップリング位が2個あるため、例えば1個のカップリング位のみが反応した反応中間体を経由する。この反応中間体が反応系で析出してしまうと、2個目のカップリング反応の反応速度が遅くなる。一方、ジアゾニウム化合物は不安定であるため、長時間経過する

と分解が起こる懸念がある。したがって、カップリング反応は早く進行させてやることが重要であり、工程（b）において析出物を生成させない上記形態（I I）の製造方法は、結果として、高純度の顔料を製造するのに、より好適である。

[0203] 工程（b）においては溶媒を使用せずにカップリング成分を添加しても良いが、溶媒と混合して添加することが好ましい。工程（b）においてカップリング成分に溶媒を使用する場合、特に限定はされないが、上記形態（I I）となるように、すなわち、反応後に生成した前記一般式（1）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液が得られるような溶媒であることが好ましい。

[0204] 上記形態（I）の場合、すなわち、顔料を析出させる場合、溶媒の例としては、水、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であってもよい。

[0205] 好ましくは、極性パラメータ（E T）の値が40以上の有機溶媒である。なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、総炭素数5以下のケトン系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール、エチレングリコール）、総炭素数4以下のケトン系溶媒（例えばアセトン

、メチルエチルケトン）が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。

[0206] また、上記形態（ⅠⅠ）の場合、すなわち、式（１）で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するようにカップリング反応を行う場合、溶媒の例としては、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、が挙げられる。中でも、好ましくは、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒であり、更に好ましくは、有機酸又は無機酸の酸性溶媒であり、最も好ましくは、酢酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。

特に上記形態（ⅠⅠ）の場合、工程（b）においては、カップリング成分を酸性溶媒に溶解又は懸濁させた酸性溶液と、工程（a）で得た反応生成物とを混合するのが好ましい。とりわけ、酸性溶媒は、酢酸及び硫酸の少なくとも一方を含む溶媒であることが好ましい。

[0207] 上記形態（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）のいずれにおいても、カップリング成分に対する好ましい溶媒の添加量は、質量比で0.5～200倍が好ましく、1～100倍がより好ましく、1～50倍が更に好ましい。カップリング成分に対する好ましい溶媒量の添加量として、質量比で0.5倍未満ではカップリング成分と溶媒の製造機における攪拌が困難になり、所望の反応が進行しない。また、200倍より大きいと不経済となる。

[0208] アゾ化合物溶解液の調製方法が、上記形態（Ⅰ）である場合、あるいは、上記形態（ⅠⅠ）であって、かつ、式（１）で表される化合物の少なくとも一部が溶解されたカップリング反応液を工程（c）に適用して得られるアゾ顔料を、更に溶剤に溶解させてアゾ化合物溶解液を調製する場合において、

得られたアゾ顔料を溶解するための溶剤としては、アゾ顔料の少なくとも一部を溶解できれば特に限定されないが、上記形態（１１）において好ましいとして前掲した溶媒の例を同様に挙げることができる。

[0209] 工程（ｂ）において得られるアゾ化合物溶解液としては、工程（ｂ）によって生成したアゾ化合物の全量（アゾ化合物溶解液に溶解している式（１）で表されるアゾ化合物と、アゾ化合物溶解液から析出した式（１）で表されるアゾ顔料との総和）に対する、アゾ化合物溶解液に溶解している式（１）で表されるアゾ化合物の割合が５０質量％以上であることが好ましく、７５質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることが好ましく、１００質量％（工程（ｂ）によって生成したアゾ化合物が反応液に完全に溶解している状態）であることが最も好ましく、これにより、顔料の粒子径をより低下できる傾向となる。

[0210] 工程（ｂ）における工程（ａ）のジアゾニウム化合物調製液とカップリング成分の混合温度は５０℃以下で実施されることが好ましく、３０℃以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは２５℃以下で実施することが望ましい。５０℃以上では工程（ａ）で誘導されたジアゾニウム化合物、並びに生成した式（１）で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、３０～４００ｒｐｍが好ましく、４０～３００ｒｐｍがより好ましく、更に好ましくは５０～２００ｒｐｍである。攪拌速度が回転数で３０ｒｐｍ以下となると混合液の攪拌効率が悪くなり所望の反応の進行が懸念される。工程（ｂ）における攪拌時間は０．１～１０時間が好ましく、０．３～５時間がより好ましく、更に好ましくは０．３～３時間である。０．１時間未満では完全に顔料へ誘導することが難しく、１０時間より長いと式（１）で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。

[0211] 次に本発明に係わる工程（ｃ）について詳細を説明する。

工程（ｃ）は、前記工程（ｂ）で得たアゾ化合物溶解液を、該アゾ化合物の溶解性が低い貧溶媒と混合して、顔料を晶析させる工程である。工程（ｂ

）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合の方法に特に制限はないが、工程（b）で得たアゾ化合物溶解液を貧溶媒の中に添加することが好ましく、その際に貧溶媒が攪拌された状態であることが好ましい。

攪拌速度は100～10000rpmとすることが好ましく、150～8000rpmとすることがより好ましく、200～6000rpmとすることが特に好ましい。添加にはポンプ等を用いることもできる。このとき、液中添加でも液外添加でもよいが、液中添加がより好ましい。更に供給管を介してポンプで液中に連続供給することが好ましい。

[0212] 貧溶媒は特に限定されないが、式（1）で表されるアゾ化合物の溶解度が1g/L以下であることが好ましく、0.1g/L以下であることがより好ましい。この溶解度は酸又はアルカリの存在下で溶解された場合の溶解度であってもよい。工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒の相溶性若しくは均一混合性は、該アゾ化合物の良溶媒の貧溶媒に対する溶解量が30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。本明細書において、溶解度は25℃における溶解度を指す。

[0213] 貧溶媒としては、例えば、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶媒、酢酸エチル、乳酸エチル、2-（1-メトキシ）プロピルアセテート等のエステル系溶媒等が挙げられ、好ましくは、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒であり、更に好ましくは、水、アンモニア水等の水性溶媒、炭素

数 1 ～ 3 のアルコール溶媒である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。最も好ましくは、水及び炭素数 1 ～ 3 のアルコールからなる群から選択される 1 種以上の溶媒である。

[0214] 工程 (b) で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合比は体積比で $1/50 \sim 2/3$ が好ましく、 $1/40 \sim 1/2$ がより好ましく、 $1/20 \sim 1/2$ が特に好ましい。体積比で $2/3$ 以下であると、顔料の晶析が充分に起こって反応収率が上がり、体積比が $1/50$ 以上であると、生産性が向上して経済的となる。

[0215] 工程 (b) で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合温度には特に制限はないが、 $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ で実施されることが好ましく、 $-5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ で実施されることがより好ましく、 $-5 \sim 25^{\circ}\text{C}$ で実施されることが最も好ましい。

[0216] 工程 (b) で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合にあたり、レイノルズ数を調節することにより、析出生成させる有機ナノ粒子の粒子径を制御することができる。ここでレイノルズ数は流体の流れの状態を表す無次元数であり次式で表される。

[0217] 数式 (1) : $Re = \rho U L / \mu$

[0218] (数式 (1) 中、 Re はレイノルズ数を表し、 ρ は工程 (b) で得たアゾ化合物溶解液の密度 [kg/m^3] を表し、 U はアゾ化合物溶解液と貧溶媒とが出会うときの相対速度 [m/s] を表し、 L はアゾ化合物溶解液と貧溶媒が出会う部分の流路若しくは供給口の等価直径 [m] を表し、 μ はアゾ化合物溶解液の粘性係数 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$] を表す。)

[0219] 等価直径 L とは、任意断面形状の配管の開口径や流路に対し等価な円管を想定するとき、その等価円管の直径をいう。等価直径 L は、配管の断面積を A 、配管のぬれぶち長さ (周長) 又は流路の外周を p とすると下記数式 (2) で表される。

[0220] 数式 (2) : $L = 4 A / p$

[0221] アゾ化合物溶解液と貧溶媒とが出会うときの相対速度 U は、両者が出会う

部分の面に対して垂直方向の相対速度で定義される。すなわち、例えば静止している貧溶媒中にアゾ化合物溶解液を注入して混合する場合は、供給口から注入する速度が相対速度 U に等しくなる。相対速度 U の値は特に制限されないが、例えば、 $0.5 \sim 100 \text{ m/s}$ とすることが好ましく、 $1.0 \sim 50 \text{ m/s}$ とすることがより好ましい。

[0222] アゾ化合物溶解液の密度 ρ は、選択される材料の種類により定められる値であるが、例えば、 $0.8 \sim 2.0 \text{ kg/m}^3$ であることが实际的である。また、アゾ化合物溶解液の粘性係数 μ についても用いられる材料や環境温度等により定められる値であるが、例えば、 $0.5 \sim 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 50.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましい。

[0223] レイノルズ数の値は、小さいほど層流を形成しやすく、大きいほど乱流を形成しやすい。例えば、レイノルズ数を60以上で調節して顔料ナノ粒子の粒子径を制御して得ることができ、100以上とすることが好ましく、150以上とすることがより好ましい。レイノルズ数に特に上限はないが、例えば、100000以下の範囲で調節して制御することで所望の平均粒子径を持つ顔料粒子を制御して得ることができる。このとき、上記の範囲内においては、通常レイノルズ数を高めることで、より粒径の小さな顔料粒子を制御して得ることができる。

[0224] 本発明の製造方法により得られる粗アゾ顔料粒子の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、 $1 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0225] なお、顔料粒子の粒子径に関しては、計測法により数値化して集団の平均の大きさを表現する方法があるが、よく使用されるものとして、分布の最大値を示すモード径、積分分布曲線の中央値に相当するメジアン径、各種の平均径（数平均、長さ平均、面積平均、質量平均、体積平均等）などがあり、本発明においては、特に断りのない限り、平均粒子径とは数平均粒子径をいう。

顔料粒子の粒径の測定方法としては、顕微鏡法、質量法、光散乱法、光遮断法、電気抵抗法、音響法、動的光散乱法が挙げられ、顕微鏡法、動的光散乱法が特に好ましい。顕微鏡法に用いられる顕微鏡としては、例えば、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などが挙げられる。動的光散乱法による粒子測定装置として、例えば、日機装社製ナノトラックUPA-EX150、大塚電子社製ダイナミック光散乱光度計DLS-7000シリーズなどが挙げられる。

[0226] 上記の顔料粒子の好ましい平均粒子径は、(1) 工程(c)における温度、(2) 貧溶媒に対するアゾ化合物の溶解度、及び、(3) 攪拌速度(あるいは、レイノルズ数)を、適宜、調整することによって、達成される。

[0227] 粗アゾ顔料微粒子を析出させ分散液を調製するにあたり、アゾ化合物溶解液及び貧溶媒の少なくとも一方に分散剤を含有させてもよい。このとき、アゾ化合物溶解液に分散剤を含有させることが好ましい。分散剤は(1)析出した顔料表面に素早く吸着して、微細なナノ粒子を形成し、かつ(2)これらの粒子が再び凝集することを防ぐ作用を有するものである。

分散剤としては、例えば、アニオン性、カチオン性、両イオン性、ノニオン性の低分子又は高分子分散剤を使用することができる。

[0228] 高分子分散剤としては、その質量平均分子量が1000~500000であることが好ましく、10000~500000であることがより好ましく、10000~100000であることが特に好ましい。

具体的には、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド、ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール-部分ホルマール化物、ポリビニルアルコール-部分ブチラール化物、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキシド/プロピレンオキシドブロック共重合体、ポリアクリル酸塩、ポリビニル硫酸塩、ポリ(4-ビニルピリジン)塩、ポリアミド、ポリアリルアミン塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩、セルロース誘導体、澱粉誘導体などが挙げられる。

その他、アルギン酸塩、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、アラビアゴム、トンガントゴム、リグニンスルホン酸塩などの天然高分子類も使用できる。なかでも、ポリビニルピロリドンが好ましい。これら高分子化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、また、低分子量の分散剤を組み合わせる用いてもよい。顔料の分散に用いる分散剤に関しては、「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」（化学情報協会、2001年12月発行）の29～46頁に詳しく記載されている。

[0229] アニオン性分散剤（アニオン性界面活性剤）としては、N-アシル-N-アルキルタウリン塩、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができる。なかでも、N-アシル-N-アルキルタウリン塩が好ましい。N-アシル-N-アルキルタウリン塩としては、特開平3-273067号明細書に記載されているものが好ましい。これらアニオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0230] カチオン性分散剤（カチオン性界面活性剤）には、四級アンモニウム塩、アルコキシ化ポリアミン、脂肪族アミンポリグリコールエーテル、脂肪族アミン、脂肪族アミンと脂肪族アルコールから誘導されるジアミン及びポリアミン、脂肪酸から誘導されるイミダゾリン及びこれらのカチオン性物質の塩が含まれる。これらカチオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0231] 両イオン性分散剤は、前記アニオン性分散剤が分子内に有するアニオン基部分とカチオン性分散剤が分子内に有するカチオン基部分をともに分子内に有する分散剤である。

ノニオン性分散剤（ノニオン性界面活性剤）としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシ

エチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステルなどを挙げることができる。なかでも、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルが好ましい。これらノニオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0232] 分散剤の含有量は、顔料100質量部に対して0.1～1000質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～500質量部の範囲であり、更に好ましくは5～200質量部の範囲である。また、分散剤は、単独で用いても、複数のものを組み合わせる用いてもよい。

[0233] 本発明の実施態様としては、前記工程（b）で得たアゾ化合物溶解液が、アゾ化合物が反応液に完全に溶解している状態であり、このアゾ化合物溶解液に、炭素数1～3のアルコール、好ましくはメタノールを貧溶媒として混合することが好ましい。このような実施態様にて粗アゾ顔料を製造することにより、最終的に、粒子径の小さい、所望の β 型結晶形態アゾ顔料を効率よく得ることができる。

[0234] 上記の製造方法によって、上記式（1）で表される化合物は粗アゾ顔料（クルード）として得られる。結晶形態のアゾ顔料を得る方法としては、後処理を行うことが望ましい。この後処理の方法としては、例えば、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理などによる顔料粒子制御工程が挙げられる。

[0235] 例えば、前記工程（b）で得たアゾ化合物溶解液に貧溶媒としてメタノールを混合することにより ζ 型結晶形態のアゾ顔料を析出させ、 ζ 型結晶形態のアゾ顔料を結晶変換することにより β 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

以下結晶変換について説明する。

[0236] 本発明における結晶変換とは、結晶形態を変換することを表し、変換前は、非晶質であっても、変換後の結晶形態とは異なる結晶形態を有していても良い。結晶変換の方法としては、上記の後処理を挙げることができ、ソルベ

ントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理が好ましく、より好ましくは、ソルトミリング、ソルベントミリング、溶媒加熱処理であり、特に好ましくは溶媒加熱処理である。

結晶変換によれば、化合物を、非晶質な状態から結晶形態に変換するだけでなく、ある結晶形態から、異なる結晶形態に変換することもできる。

[0237] 本発明の、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法は、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の

(i) 6.6° 、 9.2° 及び 21.5° (ζ 型結晶形態のアゾ顔料)

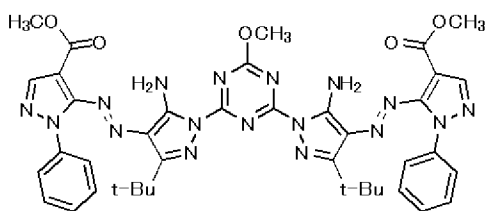
(ii) 4.8° 、 7.2° 及び 9.7° (δ 型結晶形態のアゾ顔料)

(iii) 5.9° 、 7.0° 及び 8.9° (γ 型結晶形態のアゾ顔料)

のいずれかに特徴的X線回折ピークを有する下記式 (1) で表されるアゾ化合物又はその互変異性体を溶媒加熱処理することを特徴とする。

式 (1)

[0238] [化25]



[0239] (溶媒加熱処理)

本発明において溶媒加熱処理とは、具体的には、非晶質な式 (1) で表されるアゾ化合物、又は結晶形態のアゾ顔料、その塩、水和物又は溶媒和物を溶媒中で加熱撹拌することをいう。

溶媒加熱処理によって、効率よく結晶変換をすることができる。

[0240] ζ 型結晶形態のアゾ顔料、 δ 型結晶形態のアゾ顔料及び γ 型結晶形態のアゾ顔料のいずれかを溶媒加熱処理して β 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

例えば、 ζ 型結晶形態のアゾ顔料及び δ 型結晶形態のアゾ顔料は、前述の製造方法によって得ることができる。また、 γ 型結晶形態のアゾ顔料は後述の製造方法によって得ることができる。

溶媒加熱処理に使用される溶媒としては、結晶成長を抑制させる点から、結晶変換した後の式（１）で表されるアゾ顔料の溶解性が低い溶媒が好ましい。

[0241] ζ 型結晶形態のアゾ顔料、 δ 型結晶形態のアゾ顔料及び γ 型結晶形態のアゾ顔料を β 型結晶形態のアゾ顔料に結晶変換する際の溶媒としては、例えば、ケトン系化合物、芳香族系化合物、アセトニトリルが好ましく、その中でもアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、アセトニトリル、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の極性非プロトン性有機溶媒又はこれらの混合物等が挙げられ、その中でもアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリドンが好ましく、N-メチル-2-ピロリドン又はアセトンがより好ましく、アセトンが更に好ましい。上記で挙げた溶媒に、更に無機又は有機の酸又は塩基を加えても良く、他の種類の溶媒（例えばメタノール，エタノール，2-プロパノール，*t*-ブチルアルコール等のアルコール系有機溶剤）との混合溶媒であっても良い。

[0242] 溶媒加熱処理に使用する溶媒の量は、非晶質な式（１）で表されるアゾ化合物に対して1～100倍であることが好ましく、5～50倍であることが更に好ましく、8～30倍であることがより好ましい。1倍よりも少ないと、攪拌性を確保できないため好ましくない。また、100倍よりも多いと、生産性が悪くなるため、経済的ではないため、好ましくない。

[0243] 溶媒加熱処理における加熱攪拌の温度は、所望する顔料の一次粒子径の大きさによって異なるが、15～150℃が好ましく、20～120℃であることがより好ましく、20～100℃が更に好ましい。15℃よりも低温では、結晶変換が起こるために長時間を要してしまい、効率的ではない。一方、150℃よりも高温では、アゾ顔料（１）の一部が分解してしまうため好

ましくない。溶媒加熱処理は還流下で行うことが最も好ましい。

[0244] 結晶変換のための攪拌時間は結晶変換が起こっていれば何分でも良いが、5～1500分が好ましく、10～600分が更に好ましく、30～300分がより好ましい。5分より短いと、部分的に非晶質な箇所が残存してしまう可能性があり好ましくない。一方、1500分より長いと、非効率的で好ましくない。

[0245] (ソルベントソルトミリング)

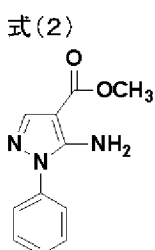
ソルベントソルトミリングとしては、例えば、粗アゾ顔料と、無機塩と、それを溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練磨砕を行うことが挙げられる。上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、平均粒子径0.5～50 μ mの無機塩を用いることがより好ましい。当該無機塩の使用量は、粗アゾ顔料に対して3～20質量倍とするのが好ましく、5～15質量倍とするのがより好ましい。有機溶剤としては、水溶性有機溶剤が好適に使用でき、混練時の温度上昇により溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から高沸点溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えばジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ポリエチレングリコール、液体ポリプロピレングリコール、2-(メトキシメトキシ)タノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール又はこれらの混合物が挙げられる。当該水溶性有機溶剤の使用量は、粗アゾ顔料に対して0.1～5質量倍が好ましい。混練温度は、20～130℃が好ましく

、40～110℃が特に好ましい。混練機としては、例えばニーダーやミックスマラー等が使用できる。

[0246] 本発明の式(1)で表される α 型結晶形態アゾ顔料は、更に後処理を行うことができ、例えば、樹脂、界面活性剤及び分散剤等による表面処理をすることができる。

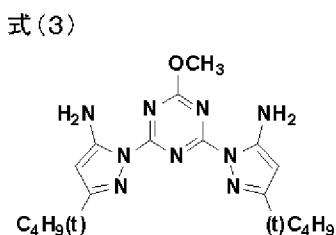
[0247] 上記式(1)で表されるアゾ顔料は以下の方法によっても製造できる。すなわち、下記式(2)で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化し、

[0248] [化26]



[0249] 続いて、下記式(3)で表される化合物とカップリング反応を行うことで、上記式(1)で表されるアゾ顔料を製造することができる。

[0250] [化27]



[0251] 本発明のアゾ顔料は、例えば、上記式(2)のジアゾ成分を既知の方法により調製したジアゾニウム塩を上記式(3)のカップリング成分とアゾカップリング反応させることにより合成できる。

[0252] ジアゾニウム塩調製及びカップリング反応は、慣用法によって実施できる。

[0253] 式(2)のジアゾニウム塩調製は、例えば酸(例えば、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等)含有反応媒質中で、ニトロソニウムイオン源、例えば亜硝酸、亜硝酸塩又はニトロシル硫酸を用いる慣用のジアゾニウム塩調整方法が適用できる。

。

- [0254] より好ましい酸の例としては、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸を単独又は併用して用いる場合が挙げられ、その中でリン酸、又は酢酸と硫酸の併用系が特に好ましい。
- [0255] 反応媒質（溶媒）の好ましい例としては、有機酸、無機酸を用いることが好ましく、特にリン酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が好ましく、その中でも酢酸及び又はプロピオン酸が好ましい。
- [0256] 好ましいニトロソニウムイオン源の例としては、上記の好ましい酸含有反応媒質中でニトロシル硫酸を用いることが安定にかつ効率的にジアゾニウム塩を調製できる。
- [0257] 式（２）のジアゾ成分に対する溶媒の使用量は、０．５～５０質量倍が好ましく、より好ましくは１～２０質量倍であり、特に３～１０質量倍が好ましい。
- [0258] 本発明において、式（２）のジアゾ成分は溶媒に分散している状態であっても、ジアゾ成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。
- [0259] ニトロソニウムイオン源の使用量はジアゾ成分に対して０．９５～５．０当量が好ましく、より好ましくは１．００～３．００当量であり、特に１．００～１．１０当量であることが好ましい。
- [0260] 反応温度は、－１５℃～３０℃が好ましく、より好ましくは－１０℃～１０℃であり、更に好ましくは－５℃～５℃である。－１０℃未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また３０℃を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。
- [0261] 反応時間は、３０分から３００分が好ましく、より好ましくは３０分から２００分であり、更に好ましくは３０分から１５０分である。
- [0262] カップリング反応は、酸性反応媒質中～塩基性反応媒質中で実施することができるが、本発明のアゾ顔料は酸性～中性反応媒質中で実施することが好

ましく、特に酸性反応媒質中で実施することがジアゾニウム塩の分解を抑制し効率良くアゾ顔料に誘導することができる。

[0263] 反応媒質（溶媒）の好ましい例としては、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であってもよい。

[0264] 好ましくは、極性パラメータ（ E_T ）の値が40以上の有機溶媒である。なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール、エチレングリコール）が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。

[0265] 溶媒の使用量は上記式（3）で表されるカップリング成分の1～100質量倍が好ましく、より好ましくは1～50質量倍であり、更に好ましくは2～10質量倍である。

[0266] 本発明において、式（1）を形成するカップリング成分は溶媒に分散している状態であっても、カップリング成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。

[0267] カップリング成分の使用量は、アゾカップリング部位あたり、ジアゾ成分が0.95～5.0当量が好ましく、より好ましくは1.00～3.00当量であり、特に1.00～1.50当量であることが好ましい。

- [0268] 反応温度は、 -30°C ～ 30°C が好ましく、より好ましくは -15°C ～ 10°C であり、更に好ましくは -10°C ～ 5°C である。 -30°C 未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また 30°C を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。
- [0269] 反応時間は、30分から300分が好ましく、より好ましくは30分から200分であり、更に好ましくは30分から150分である。
- [0270] 本発明のアゾ顔料の合成方法においては、これらの反応によって得られる生成物（粗アゾ顔料）は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。
- [0271] すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、造塩等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、供することができる。
- [0272] また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、又は氷にあけ、中和してあるいは中和せずに、遊離したものをあるいは有機溶媒／水溶液にて抽出したものを、精製せずにあるいは再結晶、晶析、造塩等にて精製する操作を単独に又は組み合わせて行なった後、供することもできる。
- [0273] 更に詳細に本発明のアゾ顔料の合成方法について説明する。
- [0274] 本発明のアゾ顔料の製造方法は、上記式（2）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、上記式（3）で表される化合物とのカップリング反応において、該式（3）の化合物を有機溶媒に溶解させた後カップリング反応を行うことを特徴とする。
- [0275] 上記式（2）で表されるヘテロ環アミンのジアゾニウム化反応は例えば、硫酸、リン酸、酢酸などの酸性溶媒中、亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸等の試薬と 15°C 以下の温度で10分～6時間程度反応させることで行うことができる。カップリング反応は、上述の方法で得られたジアゾニウム塩と上記式（3）で表される化合物とを 40°C 以下、好ましくは 15°C 以下で10分～12時間程度反応させることで行うことが好ましい。

[0276] 上述した互変異性及び／又は結晶多形の制御は、カップリング反応の際の製造条件で制御することができる。 β 型の結晶を製造する方法としては、例えば、上記式（３）で表される化合物を有機溶媒に一度溶解させた後カップリング反応を行う本発明の方法を用いるのが好ましい。このとき使用できる有機溶媒としては、例えば、アルコール溶媒が挙げられる。アルコール溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等が好ましく、その中でもメタノールが特に好ましい。

[0277] 別のアゾ顔料の製造方法は、前記式（２）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、前記式（３）で表される化合物とのカップリング反応において、極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行うことを特徴とする。

[0278] 極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行う方法によっても、 β 型の結晶を効率よく製造することができる。極性非プロトン性溶媒の例としては、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。これらの溶媒を用いる場合、上記式（３）の化合物は溶媒に完溶していても完溶していなくてもよい。

[0279] 上記の製造方法によって、上記式（１）で表される化合物は粗アゾ顔料（クルード）として得られるが、本発明の顔料として用いる場合、後処理を行うことが望ましい。この後処理の方法としては、例えば、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理などによる顔料粒子制御工程、樹脂、界面活性剤及び分散剤等による表面処理工程が挙げられる。

[0280] 本発明の式（１）で表される化合物は後処理として溶媒加熱処理及び／又はソルベントソルトミリングを行うことが好ましい。

溶媒加熱処理及びソルベントソルトミリングの方法及び条件は上述したものと同様である。

[0281] [γ型結晶形態アゾ顔料の合成]

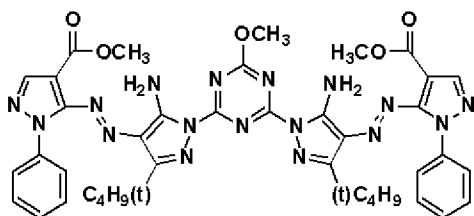
以下に、式（１）で表されるγ型結晶形態アゾ顔料の合成に関して詳細に説明する。

[0282] 式（１）で表されるγ型結晶形態アゾ顔料（以下、単に「アゾ顔料」又は「顔料」と称する場合がある）は、下記の製造方法により合成することができる。

本発明の製造方法は下記式（２）で表されるヘテロ環アミンから誘導したジアゾニウム塩と、下記式（３）で表される化合物とをアゾカップリング反応させる工程を含むことが好ましい。

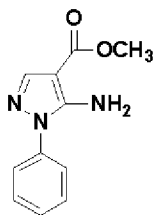
[0283] [化28]

式（１）



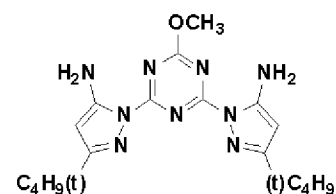
[0284] [化29]

式（２）



[0285] [化30]

式（３）



[0286] 以下に、本発明の製造方法に関して詳細に説明する。

本発明のアゾ顔料の製造方法は、粗アゾ顔料を得る工程と粗アゾ顔料を溶

媒処理し、 γ 型結晶形態アゾ顔料に変換する工程とを含むことが好ましい。

上記粗アゾ顔料の製造方法は、(a) ジアゾ化剤と式(2)で表されるヘテロ環アミンを混合させる工程、(b) 工程(a)で得た反応生成物と式(3)で表される化合物とを混合することにより反応を行い、該反応により生成した式(1)で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程、を含むことが好ましく、更に、(c) 工程(b)で得た溶液と、式(1)で表されるアゾ化合物に対する貧溶媒とを混合して、式(1)で表される顔料を晶析させる工程、を含むことがより好ましい。

工程(b)において、アゾ化合物が溶解している割合が高いと、収率が高くなるため好ましい。

[0287] 本発明に係わる工程(a)について詳細を説明する。

工程(a)では、ジアゾ化剤と式(2)で表されるヘテロ環アミンとを混合させることで、式(2)で表されるヘテロ環アミンとジアゾ化剤との反応によりジアゾニウム化合物が誘導される。この反応は酸を含む媒質中で行うことが好ましい。本明細書では、このジアゾニウム化合物を含む液を「ジアゾニウム化合物調製液」と呼ぶ。式(2)で表されるヘテロ環アミンと酸とジアゾ化剤の混合の方法に特に限定はないが、式(2)で表されるヘテロ環アミンと酸の溶液中にジアゾ化剤を添加することが好ましい。工程(a)におけるジアゾ化剤とは、式(2)で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化合物に誘導するために使用されるものであり、そのような作用を持つものであれば限定はされない。ジアゾ化剤として代表的なものには、亜硝酸エステル類(例えば亜硝酸イソペンチルが挙げられる)、亜硝酸塩(例えば亜硝酸ナトリウムや亜硝酸カリウムが挙げられる)、亜硝酸イソアミル、ニトロシル硫酸が挙げられ、更に好ましくは亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、ニトロシル硫酸であり、その中でも、ジアゾニウム化合物を安定かつ効率的に調製できる観点から、ニトロシル硫酸が特に好ましい。

[0288] 工程(a)で使用する酸とは、式(2)で表されるヘテロ環アミンを完溶させないまでも、わずかでも溶解できる酸を意味し、好ましくはアミノ化合

物を完溶させる酸である。酸には無機酸及び有機酸が使用でき、無機酸としては例えば塩酸、リン酸、硫酸が挙げられ、好ましくはリン酸、硫酸であり、更に好ましくは硫酸である。有機酸には蟻酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が挙げられ、好ましくは酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸であり、更に好ましくは酢酸、プロピオン酸である。また、これらの酸は単独で用いても良いし、混合して用いても良い。混合酸としては、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、メタンスルホン酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸が挙げられ、好ましくは、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、硫酸／酢酸／プロピオン酸、酢酸／プロピオン酸であり、その中でも、硫酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸が特に好ましい。これら混合酸の質量比は $1 / (0.1 \sim 20)$ が好ましく、 $1 / (0.5 \sim 10)$ がより好ましく、更に好ましくは $1 / (1 \sim 10)$ である。

[0289] 工程 (a) における、式 (2) で表されるヘテロ環アミンに対する酸の添加量は質量比で $1 \sim 100$ 倍であり、より好ましくは $2 \sim 50$ 倍であり、 $3 \sim 25$ 倍が更に好ましい。質量比が 1 倍以上であると、攪拌性が良化し、より確実にジアゾニウム化合物を誘導できる。一方、質量比が 100 倍以下になると生産性が向上して経済的となる。

また、工程 (a) における、式 (2) で表されるヘテロ環アミンに対するジアゾ化剤の添加量は、モル比で $1.0 \sim 20$ 倍であり、より好ましくは $1.0 \sim 10$ 倍であり、 $1.0 \sim 5$ 倍が更に好ましい。ジアゾ化剤がアミノ化合物に対してモル比で 1 倍以上であることにより、ジアゾニウム化合物をより確実に誘導でき、 20 倍以下であることにより、副反応によりジアゾニウム化合物が分解することを抑制できる。

[0290] 工程 (a) のジアゾ化剤と式 (2) で表されるヘテロ環アミンの混合では、 50°C 以下で実施されることが好ましく、 40°C 以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは 30°C 以下で実施することが望ましい。 50°C より高い温度におけるジアゾ液の調製ではジアゾ化剤の分解が懸念される。ジアゾニウム化合物へ誘導する攪拌時間は $0.3 \sim 10$ 時間が好ましく、

0.5～5時間がより好ましく、更に好ましくは1～3時間である。上記攪拌時間が0.3時間以上であることにより、ジアゾニウム化合物に完全に誘導しやすく、10時間以下であることにより、ジアゾニウム化合物の分解が生じにくい。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、30～300 rpmが好ましく、40～200 rpmがより好ましく、更に好ましくは50～200 rpmである。攪拌速度が回転数で30 rpm以上であることにより、ジアゾニウム化合物調製液の攪拌効率が良好となるため、所望の反応の進行を確実に実施できる。

[0291] 工程(a)で混合することのできる溶媒は、誘導されるジアゾニウム化合物が分解を受けなければ特に限定はない。混合可能な溶媒として例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、水が挙げられる。

[0292] 工程(a)におけるジアゾニウム化合物調製液の好ましいpHは、7以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。工程(a)におけるジアゾニウム化合物調製液のpHが7より高くなると、誘導されるジアゾニウム化合物の分解が懸念される。

[0293] 次に、本発明に係わる工程(b)について詳細を説明する。

工程(b)は、前記工程(a)で得た反応生成物と式(3)で表される化合物とを混合することにより反応を行い、該反応により生成した式(1)で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程である。

本明細書では、このアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を「アゾ化合物溶解液」と呼ぶ。

[0294] アゾ化合物溶解液の調製方法としては、(1)工程(a)で得た反応生成物と式(3)で表される化合物とを混合することによりカップリング反応を

行い、反応の結果、析出した式（１）で表されるアゾ顔料を、溶剤に溶解させて得る方法、及び、（１１）上記カップリング反応によって得られる式（１）で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するように、該カップリング反応を実施し、その反応液を、そのまま、アゾ化合物溶解液とする方法、又は、このようにして得られたアゾ化合物溶解液を下記に詳述する工程（ｃ）に適用することにより得られた（晶析された）アゾ顔料を、更に溶剤に溶解させて得る方法、が挙げられる。

[0295] 上記形態（１）及び（１１）のいずれにおいても、工程（ａ）で得たジアゾニウム化合物調製液と式（３）で表される化合物との混合の方法に特に制限はないが、式（３）で表される化合物を溶媒に一部又は全部溶解させて添加すること、あるいは溶媒を用いずに固体で添加することが好ましく、工程（ａ）で得たジアゾニウム化合物調製液の中に、式（３）で表される化合物の溶液を添加すること、あるいは工程（ａ）で得たジアゾニウム化合物調製液の中に、カップリング成分を固体で添加することが更に好ましい。

[0296] また、工程（ｂ）における式（３）で表される化合物に対する前記工程（ａ）で得たジアゾニウム化合物調製液中のジアゾニウム化合物の量は、式（３）で表される化合物のカップリング位に対し０．８～３当量が好ましく、より好ましくはカップリング位に対し０．９～２当量であり、更に好ましくはカップリング位に対し０．９５～１．５当量である。０．８当量以上であることにより、未反応のカップリング位をもつカップリング成分の残存を抑制でき、また、３当量以下であることにより、未反応のジアゾニウム化合物の残存を抑制できるため、より経済的である。

[0297] なお、上記形態（１１）においては、工程（ｂ）において式（１）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解しているため、カップリング反応がよりスムーズに進行してより高純度のアゾ化合物を製造することができる。この理由は以下のように推測される。カップリング位が２個あるため、例えば１個のカップリング位のみが反応した反応中間体を經由する。この反応中間体が反応系で析出してしまうと、２個目のカップリング反応の反応速度が

遅くなる。一方、ジアゾニウム化合物は不安定であるため、長時間経過すると分解が起こる懸念がある。したがって、カップリング反応は早く進行させてやることが重要であり、工程（b）において析出物を生成させない上記形態（I I）の製造方法は、結果として、高純度の顔料を製造するのに、より好適である。

[0298] 工程（b）においては溶媒を使用せずにカップリング成分を添加しても良いが、溶媒と混合して添加することが好ましい。工程（b）においてカップリング成分に溶媒を使用する場合、特に限定はされないが、上記形態（I I）となるように、すなわち、反応後に生成した前記一般式（1）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液が得られるような溶媒であることが好ましい。

[0299] 上記形態（I）の場合、すなわち、顔料を析出させる場合、溶媒の例としては、水、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であってもよい。

[0300] 好ましくは、極性パラメータ（E T）の値が40以上の有機溶媒である。なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、総炭素数5以下のケトン系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール

、エチレングリコール)、総炭素数4以下のケトン系溶媒(例えばアセトン、メチルエチルケトン)が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。

[0301] また、上記形態(11)の場合、すなわち、式(1)で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するようにカップリング反応を行う場合、溶媒の例としては、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、が挙げられる。中でも、好ましくは、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒であり、更に好ましくは、有機酸又は無機酸の酸性溶媒であり、最も好ましくは、酢酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。

特に上記形態(11)の場合、工程(b)においては、カップリング成分を酸性溶媒に溶解又は懸濁させた酸性溶液と、工程(a)で得た反応生成物とを混合するのが好ましい。とりわけ、酸性溶媒は、酢酸及び硫酸の少なくとも一方を含む溶媒であることが好ましい。

[0302] 上記形態(1)及び(11)のいずれにおいても、カップリング成分に対する好ましい溶媒の添加量は、質量比で0.5~200倍が好ましく、1~100倍がより好ましく、1~50倍が更に好ましい。カップリング成分に対する好ましい溶媒量の添加量として、質量比で0.5倍未満ではカップリング成分と溶媒の製造機における攪拌が困難になり、所望の反応が進行しない。また、200倍より大きいと不経済となる。

[0303] アゾ化合物溶解液の調製方法が、上記形態(1)である場合、あるいは、上記形態(11)であって、かつ、式(1)で表される化合物の少なくとも一部が溶解されたカップリング反応液を工程(c)に適用して得られるアゾ

顔料を、更に溶剤に溶解させてアゾ化合物溶解液を調製する場合において、得られたアゾ顔料を溶解するための溶剤としては、アゾ顔料の少なくとも一部を溶解できれば特に限定されないが、上記形態（１１）において好ましいとして前掲した溶媒の例を同様に挙げる事ができる。

[0304] 工程（ｂ）において得られるアゾ化合物溶解液としては、工程（ｂ）によって生成したアゾ化合物の全量（アゾ化合物溶解液に溶解している式（１）で表されるアゾ化合物と、アゾ化合物溶解液から析出した式（１）で表されるアゾ顔料との総和）に対する、アゾ化合物溶解液に溶解している式（１）で表されるアゾ化合物の割合が５０質量％以上であることが好ましく、７５質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることが好ましく、１００質量％（工程（ｂ）によって生成したアゾ化合物が反応液に完全に溶解している状態）であることが最も好ましく、これにより、顔料の粒子径をより低下できる傾向となる。

[0305] 工程（ｂ）における工程（ａ）のジアゾニウム化合物調製液とカップリング成分の混合温度は５０℃以下で実施されることが好ましく、３０℃以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは２５℃以下で実施することが望ましい。５０℃以上では工程（ａ）で誘導されたジアゾニウム化合物、並びに生成した式（１）で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、３０～４００ｒｐｍが好ましく、４０～３００ｒｐｍがより好ましく、更に好ましくは５０～２００ｒｐｍである。攪拌速度が回転数で３０ｒｐｍ以下となると混合液の攪拌効率が悪くなり所望の反応の進行が懸念される。工程（ｂ）における攪拌時間は０．１～１０時間が好ましく、０．３～５時間がより好ましく、更に好ましくは０．３～３時間である。０．１時間未満では完全に顔料へ誘導することが難しく、１０時間より長いと式（１）で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。

[0306] 次に本発明に係わる工程（ｃ）について詳細を説明する。

工程（ｃ）は、前記工程（ｂ）で得たアゾ化合物溶解液を、該アゾ化合物

の溶解性が低い貧溶媒と混合して、顔料を晶析させる工程である。工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合の方法に特に制限はないが、工程（b）で得たアゾ化合物溶解液を貧溶媒の中に添加することが好ましく、その際に貧溶媒が攪拌された状態であることが好ましい。

攪拌速度は100～10000 rpmとすることが好ましく、150～8000 rpmとすることがより好ましく、200～6000 rpmとすることが特に好ましい。添加にはポンプ等を用いることもできる。このとき、液中添加でも液外添加でもよいが、液中添加がより好ましい。更に供給管を介してポンプで液中に連続供給することが好ましい。

[0307] 貧溶媒は特に限定されないが、式（1）で表されるアゾ化合物の溶解度が1 g/L以下であることが好ましく、0.1 g/L以下であることがより好ましい。この溶解度は酸又はアルカリの存在下で溶解された場合の溶解度であってもよい。工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒の相溶性若しくは均一混合性は、該アゾ化合物の良溶媒の貧溶媒に対する溶解量が30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。本明細書において、溶解度は25℃における溶解度を指す。

[0308] 貧溶媒としては、例えば、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶媒、酢酸エチル、乳酸エチル、2-（1-メトキシ）プロピルアセテート等のエステル系溶媒等が挙げられ、好ましくは、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、エチレングリコール

、ジエチレングリコール等のグリコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒であり、更に好ましくは、水、アンモニア水等の水性溶媒、炭素数1～3のアルコール溶媒、炭素数1～6のグリコール系溶媒、である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。最も好ましくは、水及び炭素数1～3のアルコール、炭素数1～6のグリコールからなる群から選択される1種以上の溶媒である。

[0309] 工程(b)で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合比は体積比で1/50～2/3が好ましく、1/40～1/2がより好ましく、1/20～1/2が特に好ましい。体積比で2/3以下であると、顔料の晶析が充分に起こって反応収率が上がり、体積比が1/50以上であると、生産性が向上して経済的となる。

[0310] 工程(b)で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合温度には特に制限はないが、-10～50℃で実施されることが好ましく、-5～30℃で実施されることがより好ましく、-5～25℃で実施されることが最も好ましい。

[0311] 工程(b)で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合にあたり、レイノルズ数を調節することにより、析出生成させる有機ナノ粒子の粒子径を制御することができる。ここでレイノルズ数は流体の流れの状態を表す無次元数であり次式で表される。

[0312] 数式(1)： $Re = \rho U L / \mu$

[0313] (数式(1)中、 Re はレイノルズ数を表し、 ρ は工程(b)で得たアゾ化合物溶解液の密度[kg/m³]を表し、 U はアゾ化合物溶解液と貧溶媒とが出会うときの相対速度[m/s]を表し、 L はアゾ化合物溶解液と貧溶媒が出会う部分の流路若しくは供給口の等価直径[m]を表し、 μ はアゾ化合物溶解液の粘性係数[Pa・s]を表す。)

[0314] 等価直径 L とは、任意断面形状の配管の開口径や流路に対し等価な円管を想定するとき、その等価円管の直径をいう。等価直径 L は、配管の断面積を

A、配管のぬれぶち長さ（周長）又は流路の外周を p とすると下記数式（2）で表される。

[0315] 数式（2）： $L = 4 A / p$

[0316] アゾ化合物溶解液と貧溶媒とが出会うときの相対速度 U は、両者が出会う部分の面に対して垂直方向の相対速度で定義される。すなわち、例えば静止している貧溶媒中にアゾ化合物溶解液を注入して混合する場合は、供給口から注入する速度が相対速度 U に等しくなる。相対速度 U の値は特に制限されないが、例えば、 $0.5 \sim 100 \text{ m/s}$ とすることが好ましく、 $1.0 \sim 50 \text{ m/s}$ とすることがより好ましい。

[0317] アゾ化合物溶解液の密度 ρ は、選択される材料の種類により定められる値であるが、例えば、 $0.8 \sim 2.0 \text{ kg/m}^3$ であることが实际的である。また、アゾ化合物溶解液の粘性係数 μ についても用いられる材料や環境温度等により定められる値であるが、例えば、 $0.5 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 50.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましい。

[0318] レイノルズ数の値は、小さいほど層流を形成しやすく、大きいほど乱流を形成しやすい。例えば、レイノルズ数を60以上で調節して顔料ナノ粒子の粒子径を制御して得ることができ、100以上とすることが好ましく、150以上とすることがより好ましい。レイノルズ数に特に上限はないが、例えば、100000以下の範囲で調節して制御することで所望の平均粒子径を持つ顔料粒子を制御して得ることができる。このとき、上記の範囲内においては、通常レイノルズ数を高めることで、より粒径の小さな顔料粒子を制御して得ることができる。

[0319] 本発明の製造方法により得られる粗アゾ顔料粒子の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、 $1 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0320] なお、顔料粒子の粒子径に関しては、計測法により数値化して集団の平均の大きさを表現する方法があるが、よく使用されるものとして、分布の最大

値を示すモード径、積分分布曲線の中央値に相当するメジアン径、各種の平均径（数平均、長さ平均、面積平均、質量平均、体積平均等）などがあり、本発明においては、特に断りのない限り、平均粒子径とは数平均粒子径をいう。

顔料粒子の粒径の測定方法としては、顕微鏡法、質量法、光散乱法、光遮断法、電気抵抗法、音響法、動的光散乱法が挙げられ、顕微鏡法、動的光散乱法が特に好ましい。顕微鏡法に用いられる顕微鏡としては、例えば、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などが挙げられる。動的光散乱法による粒子測定装置として、例えば、日機装社製ナノトラックUPA-EX150、大塚電子社製ダイナミック光散乱光度計DLS-7000シリーズなどが挙げられる。

[0321] 上記の顔料粒子の好ましい平均粒子径は、（１）工程（c）における温度、（２）貧溶媒に対するアゾ化合物の溶解度、及び、（３）攪拌速度（あるいは、レイノルズ数）を、適宜、調整することによって、達成される。

[0322] 粗アゾ顔料微粒子を析出させ分散液を調製するにあたり、アゾ化合物溶解液及び貧溶媒の少なくとも一方に分散剤を含有させてもよい。このとき、アゾ化合物溶解液に分散剤を含有させることが好ましい。分散剤は（１）析出した顔料表面に素早く吸着して、微細なナノ粒子を形成し、かつ（２）これらの粒子が再び凝集することを防ぐ作用を有するものである。

分散剤としては、例えば、アニオン性、カチオン性、両イオン性、ノニオン性の低分子又は高分子分散剤を使用することができる。

[0323] 高分子分散剤としては、その質量平均分子量が1000～500000であることが好ましく、10000～500000であることがより好ましく、10000～100000であることが特に好ましい。

具体的には、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド、ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール-部分ホルマール化物、ポリビニルアルコール-部分ブチラール化

物、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキシド／プロピレンオキシドブロック共重合体、ポリアクリル酸塩、ポリビニル硫酸塩、ポリ（４-ビニルピリジン）塩、ポリアミド、ポリアリルアミン塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩、セルロース誘導体、澱粉誘導体などが挙げられる。その他、アルギン酸塩、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、アラビアゴム、トンガントゴム、リグニンスルホン酸塩などの天然高分子類も使用できる。なかでも、ポリビニルピロリドンが好ましい。これら高分子化合物は、１種単独であるいは２種以上を組み合わせる用いることができ、また、低分子量の分散剤を組み合わせる用いてもよい。顔料の分散に用いる分散剤に関しては、「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」（化学情報協会、２００１年１２月発行）の２９～４６頁に詳しく記載されている。

[0324] アニオン性分散剤（アニオン性界面活性剤）としては、N-アシル-N-アルキルタウリン塩、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができる。なかでも、N-アシル-N-アルキルタウリン塩が好ましい。N-アシル-N-アルキルタウリン塩としては、特開平３-２７３０６７号明細書に記載されているものが好ましい。これらアニオン性分散剤は、単独であるいは２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0325] カチオン性分散剤（カチオン性界面活性剤）には、四級アンモニウム塩、アルコキシ化ポリアミン、脂肪族アミンポリグリコールエーテル、脂肪族アミン、脂肪族アミンと脂肪族アルコールから誘導されるジアミン及びポリアミン、脂肪酸から誘導されるイミダゾリン及びこれらのカチオン性物質の塩が含まれる。これらカチオン性分散剤は、単独であるいは２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0326] 両イオン性分散剤は、前記アニオン性分散剤が分子内に有するアニオン基部分とカチオン性分散剤が分子内に有するカチオン基部分をともに分子内に

有する分散剤である。

ノニオン性分散剤（ノニオン性界面活性剤）としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチエレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステルなどを挙げることができる。なかでも、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルが好ましい。これらノニオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0327] 分散剤の含有量は、顔料100質量部に対して0.1～1000質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～500質量部の範囲であり、更に好ましくは5～200質量部の範囲である。また、分散剤は、単独で用いても、複数のものを組み合わせる用いてもよい。

[0328] 本発明の実施態様としては、前記工程（b）で得たアゾ化合物溶解液が、アゾ化合物が反応液に完全に溶解している状態であり、このアゾ化合物溶解液に、炭素数1～3のアルコール、好ましくはメタノールを貧溶媒として混合することが好ましい。このような実施態様にて粗アゾ顔料を製造することにより、最終的に、粒子径の小さい、所望の γ 型結晶形態アゾ顔料を効率よく得ることができる。

[0329] 上記の製造方法によって、上記式（1）で表される化合物は粗アゾ顔料（クルード）として得られる。結晶形態のアゾ顔料を得る方法としては、後処理を行うことが望ましい。この後処理の方法としては、例えば、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理などによる顔料粒子制御工程が挙げられる。

[0330] 本発明における結晶変換とは、結晶形態を変換することを表し、変換前は、非晶質であっても、変換後の結晶形態とは異なる結晶形態を有していても良い。結晶変換の方法としては、上記の後処理を挙げることができ、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリン

グ、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理が好ましく、より好ましくは、ソルトミリング、ソルベントミリング、溶媒加熱処理であり、特に好ましくは溶媒加熱処理である。

結晶変換によれば、化合物を、非晶質な状態から結晶形態に変換するだけでなく、ある結晶形態から、異なる結晶形態に変換することもできる。

[0331] (溶媒加熱処理)

本発明において溶媒加熱処理とは、具体的には、非晶質な式(1)で表されるアゾ化合物、又は結晶形態のアゾ顔料、その塩、水和物又は溶媒和物を溶媒中で加熱攪拌することをいう。

溶媒加熱処理によって、効率よく結晶変換をすることができる。

[0332] 溶媒加熱処理に使用される溶媒としては、結晶成長を抑制させる点から、結晶変換した後の式(1)で表されるアゾ顔料の溶解性が低い溶媒が好ましい。

[0333] 結晶変換する際の溶媒としては、例えば、ケトン系化合物、芳香族系化合物、アセトニトリルが好ましく、その中でもアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の極性非プロトン性有機溶媒又はこれらの混合物等が挙げられ、その中でもアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、アセトニトリル、N-メチル-2-ピロリドンが好ましく、N-メチル-2-ピロリドン又はアセトンがより好ましく、アセトンが更に好ましい。上記で挙げた溶媒に、更に無機又は有機の酸又は塩基を加えても良い。

[0334] 溶媒加熱処理に使用する溶媒の量は、非晶質な式(1)で表されるアゾ化合物に対して1~100倍であることが好ましく、5~50倍であることが更に好ましく、8~30倍であることがより好ましい。1倍よりも少ないと、攪拌性を確保できないため好ましくない。また、100倍よりも多いと、生産性が悪くなるため、経済的ではないため、好ましくない。

[0335] 溶媒加熱処理における加熱攪拌の温度は、所望する顔料の一次粒子径の大

きさによって異なるが、 $15 \sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。 15°C よりも低温では、結晶変換が起こるために長時間を要してしまい、効率的ではない。一方、 150°C よりも高温では、アゾ顔料(1)の一部が分解してしまうため好ましくない。溶媒加熱処理は還流下行うことが最も好ましい。

[0336] 結晶変換のための攪拌時間は結晶変換が起こっていれば何分でも良いが、 $5 \sim 1500$ 分が好ましく、 $10 \sim 600$ 分が更に好ましく、 $30 \sim 300$ 分がより好ましい。5分より短いと、部分的に非晶質な箇所が残存してしまう可能性があり好ましくない。一方、 1500 分より長いと、非効率的で好ましくない。

[0337] (ソルベントソルトミリング)

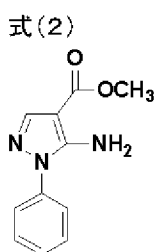
ソルベントソルトミリングとしては、例えば、粗アゾ顔料と、無機塩と、それを溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練磨砕を行うことが挙げられる。上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、平均粒子径 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の無機塩を用いることがより好ましい。当該無機塩の使用量は、粗アゾ顔料に対して $3 \sim 20$ 質量倍とするのが好ましく、 $5 \sim 15$ 質量倍とするのがより好ましい。有機溶剤としては、水溶性有機溶剤が好適に使用でき、混練時の温度上昇により溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から高沸点溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えばジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ポリエチレングリコール、液体ポリプロピレングリコール、2-(メトキシメトキシ)タノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジ

プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール又はこれらの混合物が挙げられる。当該水溶性有機溶剤の使用量は、粗アゾ顔料に対して0.1～5質量倍が好ましい。混練温度は、20～130℃が好ましく、40～110℃が特に好ましい。混練機としては、例えばニーダーやミックスマラー等が使用できる。

[0338] 本発明の式(1)で表される α 型結晶形態アゾ顔料は、更に後処理を行うことができ、例えば、樹脂、界面活性剤及び分散剤等による表面処理をすることができる。

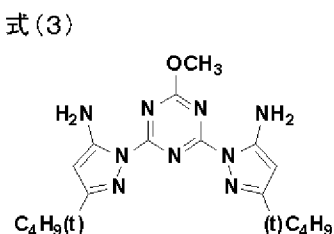
[0339] 上記式(1)で表されるアゾ顔料は以下の方法によっても製造できる。すなわち、下記式(2)で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化し、

[0340] [化31]



[0341] 続いて、下記式(3)で表される化合物とカップリング反応を行うことで、上記式(1)で表されるアゾ顔料を製造することができる。

[0342] [化32]



[0343] 本発明のアゾ顔料は、例えば、上記式(2)のジアゾ成分を既知の方法により調製したジアゾニウム塩を上記式(3)のカップリング成分とアゾカップリング反応させることにより合成できる。

[0344] ジアゾニウム塩調製及びカップリング反応は、慣用法によって実施できる。

- [0345] 式(2)のジアゾニウム塩調製は、例えば酸（例えば、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等）含有反応媒質中で、ニトロソニウムイオン源、例えば亜硝酸、亜硝酸塩又はニトロシル硫酸を用いる慣用のジアゾニウム塩調整方法が適用できる。
- [0346] より好ましい酸の例としては、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸を単独又は併用して用いる場合が挙げられ、その中でリン酸、又は酢酸と硫酸の併用系が特に好ましい。
- [0347] 反応媒質（溶媒）の好ましい例としては、有機酸、無機酸を用いることが好ましく、特にリン酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が好ましく、その中でも酢酸及び又はプロピオン酸が好ましい。
- [0348] 好ましいニトロソニウムイオン源の例としては、上記の好ましい酸含有反応媒質中でニトロシル硫酸を用いることが安定にかつ効率的にジアゾニウム塩を調製できる。
- [0349] 式(2)のジアゾ成分に対する溶媒の使用量は、0.5～50質量倍が好ましく、より好ましくは1～20質量倍であり、特に3～10質量倍が好ましい。
- [0350] 本発明において、式(2)のジアゾ成分は溶媒に分散している状態であっても、ジアゾ成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。
- [0351] ニトロソニウムイオン源の使用量はジアゾ成分に対して0.95～5.0当量が好ましく、より好ましくは1.00～3.00当量であり、特に1.00～1.10当量であることが好ましい。
- [0352] 反応温度は、-15℃～30℃が好ましく、より好ましくは-10℃～10℃であり、更に好ましくは-5℃～5℃である。-10℃未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また30℃を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。

- [0353] 反応時間は、30分から300分が好ましく、より好ましくは30分から200分であり、更に好ましくは30分から150分である。
- [0354] カップリング反応は、酸性反応媒質中～塩基性反応媒質中で実施することができるが、本発明のアゾ顔料は酸性～中性反応媒質中で実施することが好ましく、特に酸性反応媒質中で実施することがジアゾニウム塩の分解を抑制し効率良くアゾ顔料に誘導することができる。
- [0355] 反応媒質（溶媒）の好ましい例としては、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であってもよい。
- [0356] 好ましくは、極性パラメータ（*E*T）の値が40以上の有機溶媒である。なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール、エチレングリコール）が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。
- [0357] 溶媒の使用量は上記式（3）で表されるカップリング成分の1～100質量倍が好ましく、より好ましくは1～50質量倍であり、更に好ましくは2～10質量倍である。
- [0358] 本発明において、式（1）を形成するカップリング成分は溶媒に分散している状態であっても、カップリング成分の種類によっては溶解液の状態にな

っていてもどちらでも良い。

- [0359] カップリング成分の使用量は、アゾカップリング部位あたり、ジアゾ成分が0.95～5.0当量が好ましく、より好ましくは1.00～3.00当量であり、特に1.00～1.50当量であることが好ましい。
- [0360] 反応温度は、 -30°C ～ 30°C が好ましく、より好ましくは -15°C ～ 10°C であり、更に好ましくは -10°C ～ 5°C である。 -30°C 未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また 30°C を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。
- [0361] 反応時間は、30分から300分が好ましく、より好ましくは30分から200分であり、更に好ましくは30分から150分である。
- [0362] 本発明のアゾ顔料の合成方法においては、これらの反応によって得られる生成物（粗アゾ顔料）は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。
- [0363] すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、造塩等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、供することができる。
- [0364] また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、又は氷にあげ、中和してあるいは中和せずに、遊離したものをあるいは有機溶媒／水溶液にて抽出したものを、精製せずにあるいは再結晶、晶析、造塩等にて精製する操作を単独に又は組み合わせて行なった後、供することもできる。
- [0365] 更に詳細に本発明のアゾ顔料の合成方法について説明する。
- [0366] 本発明のアゾ顔料の製造方法は、上記式（2）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、上記式（3）で表される化合物とのカップリング反応において、該式（3）の化合物を有機溶媒に溶解させた後カップリング反応を行うことを特徴とする。
- [0367] 上記式（2）で表されるヘテロ環アミンのジアゾニウム化反応は例えば、硫酸、リン酸、酢酸などの酸性溶媒中、亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸

等の試薬と15℃以下の温度で10分～6時間程度反応させることで行うことができる。カップリング反応は、上述の方法で得られたジアゾニウム塩と上記式(3)で表される化合物とを40℃以下、好ましくは15℃以下で10分～12時間程度反応させることで行うことが好ましい。

[0368] 上述した互変異性及び／又は結晶多形の制御は、カップリング反応の際の製造条件で制御することができる。γ型の結晶を製造する方法としては、例えば、上記式(3)で表される化合物を有機溶媒に一度溶解させた後カップリング反応を行う本発明の方法を用いるのが好ましい。このとき使用できる有機溶媒としては、例えば、アルコール溶媒が挙げられる。アルコール溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等が好ましく、その中でもメタノールが特に好ましい。

[0369] 別のアゾ顔料の製造方法は、前記式(2)で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、前記式(3)で表される化合物とのカップリング反応において、極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行うことを特徴とする。

[0370] 極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行う方法によっても、γ型の結晶を効率よく製造することができる。極性非プロトン性溶媒の例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。これらの溶媒を用いる場合、上記式(3)の化合物は溶媒に完溶していても完溶していなくてもよい。

[0371] 上記の製造方法によって、上記式(1)で表される化合物は粗アゾ顔料(クルード)として得られるが、本発明の顔料として用いる場合、後処理を行うことが望ましい。この後処理の方法としては、例えば、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理などによる顔料粒子制御工程、樹脂、界面活性剤及び分散剤等による表面処理工程が挙げられる。

[0372] 本発明の式（１）で表される化合物は後処理として溶媒加熱処理及び／又はソルベントソルトミリングを行うことが好ましい。

溶媒加熱処理及びソルベントソルトミリングの方法及び条件は上述したものと同様である。

[0373] 〔 δ 型結晶形態のアゾ顔料の製造〕

以下に、本発明の製造方法に関して詳細に説明する。

本発明のアゾ顔料の製造方法は、粗アゾ顔料を得る工程と粗アゾ顔料を溶媒処理し δ 型結晶形態アゾ顔料に変換する工程とを含むことが好ましい。

上記粗アゾ顔料の製造方法は、（a）ジアゾ化剤と式（２）で表されるヘテロ環アミンを混合させる工程、（b）工程（a）で得た反応生成物と式（３）で表される化合物とを混合することにより反応を行い、該反応により生成した式（１）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程、を含むことが好ましく、更に、（c）工程（b）で得た溶液と、式（１）で表されるアゾ化合物に対する貧溶媒とを混合して、式（１）で表される顔料を晶析させる工程、を含むことがより好ましい。

工程（b）において、アゾ化合物が溶解している割合が高いと、収率が高くなるため好ましい。

[0374] 本発明に係わる工程（a）について詳細を説明する。

工程（a）では、ジアゾ化剤と式（２）で表されるヘテロ環アミンとを混合させることで、式（２）で表されるヘテロ環アミンとジアゾ化剤との反応によりジアゾニウム化合物が誘導される。この反応は酸を含む媒質中で行うことが好ましい。本明細書では、このジアゾニウム化合物を含む液を「ジアゾニウム化合物調製液」と呼ぶ。式（２）で表されるヘテロ環アミンと酸とジアゾ化剤の混合の方法に特に限定はないが、式（２）で表されるヘテロ環アミンと酸の溶液中にジアゾ化剤を添加することが好ましい。工程（a）におけるジアゾ化剤とは、式（２）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化合物に誘導するために使用されるものであり、そのような作用を持つものであれば限定はされない。ジアゾ化剤として代表的なものには、亜硝酸エス

テル類（例えば亜硝酸イソペンチルが挙げられる）、亜硝酸塩（例えば亜硝酸ナトリウムや亜硝酸カリウムが挙げられる）、亜硝酸イソアミル、ニトロシル硫酸が挙げられ、更に好ましくは亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、ニトロシル硫酸であり、その中でも、ジアゾニウム化合物を安定かつ効率的に調製できる観点から、ニトロシル硫酸が特に好ましい。

[0375] 工程（a）で使用する酸とは、式（2）で表されるヘテロ環アミンを完溶させないまでも、わずかでも溶解できる酸を意味し、好ましくはアミノ化合物を完溶させる酸である。酸には無機酸及び有機酸が使用でき、無機酸としては塩酸、リン酸、硫酸が挙げられ、好ましくはリン酸、硫酸であり、更に好ましくは硫酸である。有機酸には蟻酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が挙げられ、好ましくは酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸であり、更に好ましくは酢酸、プロピオン酸である。また、これらの酸は単独で用いても良いし、混合して用いても良い。混合酸としては、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、メタンスルホン酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸が挙げられ、好ましくは、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、硫酸／酢酸／プロピオン酸、酢酸／プロピオン酸であり、その中でも、硫酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸が特に好ましい。これら混合酸の質量比は $1 / (0.1 \sim 20)$ が好ましく、 $1 / (0.5 \sim 10)$ がより好ましく、更に好ましくは $1 / (1 \sim 10)$ である。

[0376] 工程（a）における、式（2）で表されるヘテロ環アミンに対する酸の添加量は質量比で $1 \sim 100$ 倍であり、より好ましくは $2 \sim 50$ 倍であり、 $3 \sim 25$ 倍が更に好ましい。質量比が1倍以上であると、攪拌性が良化し、より確実にジアゾニウム化合物を誘導できる。一方、質量比が 100 倍以下になると生産性が向上して経済的となる。

また、工程（a）における、式（2）で表されるヘテロ環アミンに対するジアゾ化剤の添加量は、モル比で $1.0 \sim 20$ 倍であり、より好ましくは $1.0 \sim 10$ 倍であり、 $1.0 \sim 5$ 倍が更に好ましい。ジアゾ化剤がアミノ化合物に対してモル比で1倍以上であることにより、ジアゾニウム化合物をよ

り確実に誘導でき、20倍以下であることにより、副反応によりジアゾニウム化合物が分解することを抑制できる。

[0377] 工程(a)のジアゾ化剤と式(2)で表されるヘテロ環アミンの混合では、50℃以下で実施されることが好ましく、40℃以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは30℃以下で実施することが望ましい。50℃以上におけるジアゾ液の調製ではジアゾ化剤の分解が懸念される。ジアゾニウム化合物へ誘導する攪拌時間は0.3～10時間が好ましく、0.5～5時間がより好ましく、更に好ましくは1～3時間である。上記攪拌時間が0.3時間以上であることにより、ジアゾニウム化合物に完全に誘導しやすく、10時間以下であることにより、ジアゾニウム化合物の分解が生じにくい。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、30～300rpmが好ましく、40～200rpmがより好ましく、更に好ましくは50～200rpmである。攪拌速度が回転数で30rpm以上であることにより、ジアゾニウム化合物調製液の攪拌効率が良好となるため、所望の反応の進行を確実に実施できる。

[0378] 工程(a)で混合することのできる溶媒は、誘導されるジアゾニウム化合物が分解を受けなければ特に限定はない。混合可能な溶媒として例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、水が挙げられる。

[0379] 工程(a)におけるジアゾニウム化合物調製液の好ましいpHは、7以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。工程(a)におけるジアゾニウム化合物調製液のpHが7超過になると、誘導されるジアゾニウム化合物の分解が懸念される。

[0380] 次に、本発明に係わる工程(b)について詳細を説明する。

工程（b）は、前記工程（a）で得た反応生成物と式（3）で表される化合物とを混合することにより反応を行い、該反応により生成した式（1）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程である。

本明細書では、このアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を「アゾ化合物溶解液」と呼ぶ。

[0381] アゾ化合物溶解液の調製方法としては、（1）工程（a）で得た反応生成物と式（3）で表される化合物とを混合することによりカップリング反応を行い、反応の結果、析出した式（1）で表されるアゾ顔料を、溶剤に溶解させて得る方法、及び、（11）上記カップリング反応によって得られる式（1）で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するように、該カップリング反応を実施し、その反応液を、そのまま、アゾ化合物溶解液とする方法、又は、このようにして得られたアゾ化合物溶解液を下記に詳述する工程（c）に適用することにより得られた（晶析された）アゾ顔料を、更に溶剤に溶解させて得る方法、が挙げられる。

[0382] 上記形態（1）及び（11）のいずれにおいても、工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液と式（3）で表される化合物との混合の方法に特に制限はないが、式（3）で表される化合物を溶媒に溶解させて添加することが好ましく、工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液の中に、式（3）で表される化合物の溶液を添加することが更に好ましい。

[0383] また、工程（b）における式（3）で表される化合物に対する前記工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液中のジアゾニウム化合物の量は、式（3）で表される化合物のカップリング位に対し0.8～3当量が好ましく、より好ましくはカップリング位に対し0.9～2当量であり、更に好ましくはカップリング位に対し0.95～1.5当量である。0.8当量以上であることにより、未反応のカップリング位をもつカップリング成分の残存を抑制でき、また、3当量以下であることにより、未反応のジアゾニウム化合物の残存を抑制できるため、より経済的である。

[0384] なお、上記形態（11）においては、工程（b）において式（1）で表さ

れるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解しているため、カップリング反応がよりスムーズに進行してより高純度のアゾ化合物を製造することができる。この理由は以下のように推測される。カップリング位が2個あるため、例えば1個のカップリング位のみが反応した反応中間体を經由する。この反応中間体が反応系で析出してしまうと、2個目のカップリング反応の反応速度が遅くなる。一方、ジアゾニウム化合物は不安定であるため、長時間経過すると分解が起こる懸念がある。したがって、カップリング反応は早く進行させてやることが重要であり、工程（b）において析出物を生成させない上記形態（I I）の製造方法は、結果として、高純度の顔料を製造するのに、より好適である。

[0385] 工程（b）においては溶媒を使用せずにカップリング成分を添加しても良いが、溶媒と混合して添加しても良いが、溶媒を使用せずに添加することが好ましい。工程（b）においてカップリング成分に溶媒を使用する場合、特に限定はされないが、上記形態（I I）となるように、すなわち、反応後に生成した前記一般式（1）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液が得られるような溶媒であることが好ましい。

[0386] 上記形態（I）の場合、すなわち、顔料を析出させる場合、溶媒の例としては、水、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、水、酢酸、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であつ

てもよい。

[0387] 好ましくは、極性パラメータ（ E_T ）の値が40以上の有機溶媒である。なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、総炭素数5以下のケトン系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール、エチレングリコール）、総炭素数4以下のケトン系溶媒（例えばアセトン、メチルエチルケトン）が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。

[0388] また、上記形態（I I）の場合、すなわち、式（1）で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するようにカップリング反応を行う場合、溶媒の例としては、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、 N -メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、が挙げられる。中でも、好ましくは、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒であり、更に好ましくは、有機酸又は無機酸の酸性溶媒であり、最も好ましくは、酢酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。

特に上記形態（I I）の場合、工程（b）においては、カップリング成分を酸性溶媒に溶解又は懸濁させた酸性溶液と、工程（a）で得た反応生成物とを混合する、あるいはカップリング成分を、溶媒を使用せずに、工程（a）で得た反応生成物に添加するのが好ましい。とりわけ、酸性溶媒は、酢酸及び硫酸の少なくとも一方を含む溶媒であることが好ましい。

[0389] 上記形態（I）及び（I I）のいずれにおいても、カップリング成分に対する好ましい溶媒の添加量は、質量比で0.5～200倍が好ましく、1～100倍がより好ましく、1～50倍が更に好ましい。カップリング成分に

対する好ましい溶媒量の添加量として、質量比で0.5倍以下ではカップリング成分と溶媒の製造機における攪拌が困難になり、所望の反応が進行しない。また、200倍超過では不経済となる。

[0390] アゾ化合物溶解液の調製方法が、上記形態(1)である場合、あるいは、上記形態(11)であって、かつ、式(1)で表される化合物の少なくとも一部が溶解されたカップリング反応液を工程(c)に適用して得られるアゾ顔料を、更に溶剤に溶解させてアゾ化合物溶解液を調製する場合において、得られたアゾ顔料を溶解するための溶剤としては、アゾ顔料の少なくとも一部を溶解できれば特に限定されないが、上記形態(11)において好ましいとして前掲した溶媒の例を同様に挙げるができる。

[0391] 工程(b)において得られるアゾ化合物溶解液としては、工程(b)によって生成したアゾ化合物の全量(アゾ化合物溶解液に溶解している式(1)で表されるアゾ化合物と、アゾ化合物溶解液から析出した式(1)で表されるアゾ顔料との総和)に対する、アゾ化合物溶解液に溶解している式(1)で表されるアゾ化合物の割合が50質量%以上であることが好ましく、75質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが好ましく、100質量%(工程(b)によって生成したアゾ化合物が反応液に完全に溶解している状態)であることが最も好ましく、これにより、顔料の粒子径をより低下できる傾向となる。

[0392] 工程(b)における工程(a)のジアゾニウム化合物調製液とカップリング成分の混合温度は50℃以下で実施されることが好ましく、30℃以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは25℃以下で実施することが望ましい。50℃超過では工程(a)で誘導されたジアゾニウム化合物、並びに生成した式(1)で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、30~300rpmが好ましく、40~200rpmがより好ましく、更に好ましくは50~200rpmである。攪拌速度が回転数で30rpm未満となると混合液の攪拌効率が悪くな

り所望の反応の進行が懸念される。工程（b）における攪拌時間は0.1～10時間が好ましく、0.3～5時間がより好ましく、更に好ましくは0.3～3時間である。0.1時間未満では完全に顔料へ誘導することが難しく、10時間超過では式（1）で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。

[0393] 次に本発明に係わる工程（c）について詳細を説明する。

工程（c）は、前記工程（b）で得たアゾ化合物溶解液を、該アゾ化合物の溶解性が低い貧溶媒と混合して、顔料を晶析させる工程である。工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合の方法に特に制限はないが、工程（b）で得たアゾ化合物溶解液を貧溶媒の中に添加することが好ましく、その際に貧溶媒が攪拌された状態であることが好ましい。

攪拌速度は100～10000rpmとすることが好ましく、150～8000rpmとすることがより好ましく、200～6000rpmとすることが特に好ましい。添加にはポンプ等を用いることもできる。このとき、液中添加でも液外添加でもよいが、液中添加がより好ましい。更に供給管を介してポンプで液中に連続供給することが好ましい。

[0394] 貧溶媒は特に限定されないが、式（1）で表されるアゾ化合物の溶解度が1g/L以下であることが好ましく、0.1g/L以下であることがより好ましい。この溶解度は酸又はアルカリの存在下で溶解された場合の溶解度であってもよい。工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒の相溶性若しくは均一混合性は、該アゾ化合物の良溶媒の貧溶媒に対する溶解量が30重量%以上であることが好ましく、50重量%以上であることがより好ましい。本明細書において、溶解度は25℃における溶解度を指す。

[0395] 貧溶媒としては、例えば、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、アセトニトリル等のニトリル

系溶媒、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶媒、酢酸エチル、乳酸エチル、2-(1-メトキシ)プロピルアセテート等のエステル系溶媒等が挙げられ、好ましくは、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒であり、更に好ましくは、水、アンモニア水等の水性溶媒、炭素数1~3のアルコール溶媒である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。最も好ましくは、水及び炭素数1~3のアルコールからなる群から選択される1種以上の溶媒である。

[0396] 本発明の実施態様としては、前記工程(b)で得たアゾ化合物溶解液が、アゾ化合物が反応液に完全に溶解している状態であり、このアゾ化合物溶解液に、水、若しくは炭素数1~3のアルコール、好ましくは水、メタノール、あるいはこれらの混合溶媒を貧溶媒として混合することが好ましい。このような実施態様にて粗アゾ顔料を製造することにより、最終的に、粒子径の小さい、所望の δ 型結晶形態アゾ顔料を効率よく得ることができる。

[0397] 工程(b)で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合比は体積比で1/50~2/3が好ましく、1/40~1/2がより好ましく、1/20~1/2が特に好ましい。体積比で2/3以下であると、顔料の晶析が十分に起こって反応収率が上がり、体積比が1/50以上であると、生産性が向上して経済的となる。

[0398] 工程(b)で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合温度には特に制限はないが、-10~50℃で実施されることが好ましく、-5~30℃で実施されることがより好ましく、-5~15℃で実施されることが最も好ましい。

[0399] 工程(b)で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合にあたり、レイノルズ数を調節することにより、析出生成させる有機ナノ粒子の粒子径を制御することができる。ここでレイノルズ数は流体の流れの状態を表す無次元数で

あり次式で表される。

[0400] 数式 (1) : $Re = \rho U L / \mu$

[0401] (数式 (1) 中、 Re はレイノルズ数を表し、 ρ は工程 (b) で得たアゾ化合物溶解液の密度 [kg / m^3] を表し、 U はアゾ化合物溶解液と貧溶媒とが出会うときの相対速度 [m / s] を表し、 L はアゾ化合物溶解液と貧溶媒が出会う部分の流路若しくは供給口の等価直径 [m] を表し、 μ はアゾ化合物溶解液の粘性係数 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$] を表す。)

[0402] 等価直径 L とは、任意断面形状の配管の開口径や流路に対し等価な円管を想定するとき、その等価円管の直径をいう。等価直径 L は、配管の断面積を A 、配管のぬれぶち長さ (周長) 又は流路の外周を p とすると下記数式 (2) で表される。

[0403] 数式 (2) : $L = 4 A / p$

[0404] アゾ化合物溶解液と貧溶媒とが出会うときの相対速度 U は、両者が出会う部分の面に対して垂直方向の相対速度で定義される。すなわち、例えば静止している貧溶媒中にアゾ化合物溶解液を注入して混合する場合は、供給口から注入する速度が相対速度 U に等しくなる。相対速度 U の値は特に制限されないが、例えば、 $0.5 \sim 100 \text{ m} / \text{s}$ とすることが好ましく、 $1.0 \sim 50 \text{ m} / \text{s}$ とすることがより好ましい。

[0405] アゾ化合物溶解液の密度 ρ は、選択される材料の種類により定められる値であるが、例えば、 $0.8 \sim 2.0 \text{ kg} / \text{m}^3$ であることが实际的である。また、アゾ化合物溶解液の粘性係数 μ についても用いられる材料や環境温度等により定められる値であるが、例えば、 $0.5 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 50.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましい。

[0406] レイノルズ数の値は、小さいほど層流を形成しやすく、大きいほど乱流を形成しやすい。例えば、レイノルズ数を 60 以上で調節して顔料ナノ粒子の粒子径を制御して得ることができ、100 以上とすることが好ましく、150 以上とすることがより好ましい。レイノルズ数に特に上限はないが、例えば、100000 以下の範囲で調節して制御することで所望の平均粒子径を

持つ顔料粒子を制御して得ることができる。このとき、上記の範囲内においては、通常レイノルズ数を高めることで、より粒径の小さな顔料粒子を制御して得ることができる。

[0407] 本発明の製造方法により得られる粗アゾ顔料粒子の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、 $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、 $5\text{ nm} \sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ であることがより好ましく、 $10 \sim 500\text{ nm}$ であることが更に好ましく、 $10 \sim 300\text{ nm}$ であることが特に好ましい。

[0408] なお、顔料粒子の粒子径に関しては、計測法により数値化して集団の平均の大きさを表現する方法があるが、よく使用されるものとして、分布の最大値を示すモード径、積分分布曲線の中央値に相当するメジアン径、各種の平均径（数平均、長さ平均、面積平均、質量平均、体積平均等）などがあり、本発明においては、特に断りのない限り、平均粒子径とは数平均粒子径をいう。

顔料粒子の粒径の測定方法としては、顕微鏡法、質量法、光散乱法、光遮断法、電気抵抗法、音響法、動的光散乱法が挙げられ、顕微鏡法、動的光散乱法が特に好ましい。顕微鏡法に用いられる顕微鏡としては、例えば、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などが挙げられる。動的光散乱法による粒子測定装置として、例えば、日機装社製ナノトラックUPA-EX150、大塚電子社製ダイナミック光散乱光度計DLS-7000シリーズなどが挙げられる。

[0409] 上記の顔料粒子の好ましい平均粒子径は、（1）工程（c）における温度、（2）貧溶媒に対するアゾ化合物の溶解度、及び、（3）攪拌速度（あるいは、レイノルズ数）を、適宜、調整することによって、達成される。

[0410] 粗アゾ顔料微粒子を析出させ分散液を調製するにあたり、アゾ化合物溶解液及び貧溶媒の少なくとも一方に分散剤を含有させてもよい。このとき、アゾ化合物溶解液に分散剤を含有させることが好ましい。分散剤は（1）析出した顔料表面に素早く吸着して、微細なナノ粒子を形成し、かつ（2）これらの粒子が再び凝集することを防ぐ作用を有するものである。

分散剤としては、例えば、アニオン性、カチオン性、両イオン性、ノニオン性の低分子又は高分子分散剤を使用することができる。

[0411] 高分子分散剤としては、その質量平均分子量が1000～500000であることが好ましく、10000～500000であることがより好ましく、10000～100000であることが特に好ましい。

具体的には、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド、ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール-部分ホルマール化物、ポリビニルアルコール-部分ブチラール化物、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキシド/プロピレンオキシドブロック共重合体、ポリアクリル酸塩、ポリビニル硫酸塩、ポリ(4-ビニルピリジン)塩、ポリアミド、ポリアリルアミン塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩、セルロース誘導体、澱粉誘導体などが挙げられる。その他、アルギン酸塩、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、アラビアゴム、トンガントゴム、リグニンスルホン酸塩などの天然高分子類も使用できる。なかでも、ポリビニルピロリドンが好ましい。これら高分子化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、また、低分子量の分散剤を組み合わせる用いてもよい。顔料の分散に用いる分散剤に関しては、「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」（化学情報協会、2001年12月発行）の29～46頁に詳しく記載されている。

[0412] アニオン性分散剤（アニオン性界面活性剤）としては、N-アシル-N-アルキルタウリン塩、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができる。なかでも、N-アシル-N-アルキルタウリン塩が好ましい。N-アシル-N-アルキルタウリン塩としては、特開平3-273067号明細書に記載されているものが好ましい。これらアニオン性分散剤は、単独であるいは2

種以上を組み合わせて用いることができる。

[0413] カチオン性分散剤（カチオン性界面活性剤）には、四級アンモニウム塩、アルコキシ化ポリアミン、脂肪族アミンポリグリコールエーテル、脂肪族アミン、脂肪族アミンと脂肪族アルコールから誘導されるジアミン及びポリアミン、脂肪酸から誘導されるイミダゾリン及びこれらのカチオン性物質の塩が含まれる。これらカチオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0414] 両イオン性分散剤は、前記アニオン性分散剤が分子内に有するアニオン基部分とカチオン性分散剤が分子内に有するカチオン基部分をともに分子内に有する分散剤である。

ノニオン性分散剤（ノニオン性界面活性剤）としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチエレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステルなどを挙げることができる。なかでも、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルが好ましい。これらノニオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0415] 分散剤の含有量は、顔料100質量部に対して0.1～1000質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～500質量部の範囲であり、更に好ましくは5～200質量部の範囲である。また、分散剤は、単独で用いても、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

[0416] （溶媒加熱処理）

本発明において溶媒加熱処理とは、具体的には、式（1）で表されるアゾ顔料、その塩、水和物又は溶媒和物を溶媒中で加熱攪拌することをいう。

溶媒加熱処理によって、効率よく結晶変換をすることができる。例えば、非晶質なアゾ顔料の溶媒和物を加熱攪拌することで δ 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

[0417] 本発明において、式（1）で表されるアゾ顔料をCuK α 特性X線回折に

おけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8° 、 7.2° 及び 9.7° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態に結晶変換することが好ましい。

上記のような特徴的X線回折ピークを有する δ 型結晶形態アゾ顔料とすることにより単分散性が向上する、すなわち、短時間で目標の粒子径まで分散できるようになる。

CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8° 、 7.2° 及び 9.7° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態は、更に、 4.8° 、 7.2° 、 9.7° 、 20.1° 、及び 26.8° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態がより好ましい。その中でも特に、 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 、及び 26.8° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態が最も好ましい。

[0418] 本発明の結晶変換に用いることのできる溶媒としては、結晶変換をする際に結晶成長を抑制させる点から、結晶変換した後の式(1)で表されるアゾ顔料の溶解性が低い溶媒が好ましい。水、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、水及び有機溶媒が好ましい。より好ましい溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、酢酸、プロピオン酸、硫酸、又はそれらの混合溶媒が挙げられ、エチレングリコール、水、酢酸、硫酸、あるいはそれらの混合溶媒である場合が更に好ましく、エチレングリコールであることが最も好ましい。

[0419] 溶媒加熱処理に使用する溶媒の量は、式(1)で表されるアゾ顔料に対して1～100倍であることが好ましく、5～50倍であることが更に好ましく、8～30倍であることがより好ましい。1倍以上であれば、攪拌性を確保できるため好ましい。また、100倍以下であれば、生産性が高くなり、経済的なため好ましい。

[0420] 溶媒加熱処理における加熱攪拌の温度は、所望する顔料の一次粒子径の大

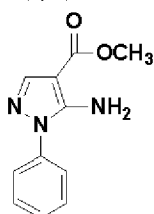
きさによって異なるが、 $15 \sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。 15°C 以上であれば、結晶変換が起こるために長時間を要することなく、効率的である。一方、 150°C 以下であれば、アゾ顔料(1)の一部が分解するのを抑制できるため好ましい。

[0421] 結晶変換のための攪拌時間は結晶変換が起こっていれば何分でも良いが、 $5 \sim 1500$ 分が好ましく、 $10 \sim 600$ 分が更に好ましく、 $30 \sim 300$ 分がより好ましい。 5 分以上であれば、部分的に非晶質な箇所が残存するのを抑制できるため好ましい。一方、 1500 分以下であれば、効率的であり好ましい。

[0422] 上記式(1)で表されるアゾ顔料は以下の方法によっても製造できる。すなわち、下記式(2)で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化し、

[0423] [化33]

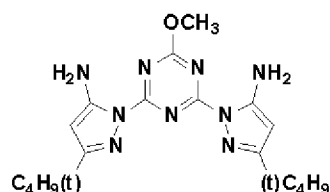
式(2)



[0424] 続いて、下記式(3)で表される化合物とカップリング反応を行うことで、上記式(1)で表されるアゾ顔料を製造することができる。

[0425] [化34]

式(3)



[0426] 本発明のアゾ顔料は、例えば、上記式(2)のジアゾ成分を既知の方法により調製したジアゾニウム塩を上記式(3)のカップリング成分とアゾカップリング反応させることにより合成できる。

[0427] ジアゾニウム塩調製及びカップリング反応は、慣用法によって実施できる

。

[0428] 式(2)のジアゾニウム塩調製は、例えば酸（例えば、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等）含有反応媒質中で、ニトロソニウムイオン源、例えば亜硝酸、亜硝酸塩又はニトロシル硫酸を用いる慣用のジアゾニウム塩調整方法が適用できる。

。

[0429] より好ましい酸の例としては、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸を単独又は併用して用いる場合が挙げられ、その中でリン酸、又は酢酸と硫酸の併用系が特に好ましい。

[0430] 反応媒質（溶媒）の好ましい例としては、有機酸、無機酸を用いることが好ましく、特にリン酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が好ましく、その中でも酢酸及び又はプロピオン酸が好ましい。

[0431] 好ましいニトロソニウムイオン源の例としては、上記の好ましい酸含有反応媒質中でニトロシル硫酸を用いることが安定にかつ効率的にジアゾニウム塩を調製できる。

[0432] 式(2)のジアゾ成分に対する溶媒の使用量は、0.5～50質量倍が好ましく、より好ましくは1～20質量倍であり、特に3～10質量倍が好ましい。

[0433] 本発明において、式(2)のジアゾ成分は溶媒に分散している状態であっても、ジアゾ成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。

[0434] ニトロソニウムイオン源の使用量はジアゾ成分に対して0.95～5.0当量が好ましく、より好ましくは1.00～3.00当量であり、特に1.00～1.10当量であることが好ましい。

[0435] 反応温度は、-15℃～30℃が好ましく、より好ましくは-10℃～10℃であり、更に好ましくは-5℃～5℃である。-15℃未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また30℃を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加する

ため好ましくない。

[0436] 反応時間は、30分から300分が好ましく、より好ましくは30分から200分であり、更に好ましくは30分から150分である。

[0437] カップリング反応は、酸性反応媒質中～塩基性反応媒質中で実施することができるが、本発明のアゾ顔料は酸性～中性反応媒質中で実施することが好ましく、特に酸性反応媒質中で実施することがジアゾニウム塩の分解を抑制し効率良くアゾ顔料に誘導することができる。

[0438] 反応媒質（溶媒）の好ましい例としては、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であってもよい。

[0439] 好ましくは、極性パラメータ（*E*T）の値が40以上の有機溶媒である。なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール、エチレングリコール）が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。

[0440] 溶媒の使用量は上記式（3）で表されるカップリング成分の1～100質量倍が好ましく、より好ましくは1～50質量倍であり、更に好ましくは2～10質量倍である。

[0441] 本発明において、式（1）を形成するカップリング成分は溶媒に分散して

いる状態であっても、カップリング成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。

[0442] カップリング成分の使用量は、アゾカップリング部位あたり、ジアゾ成分が0.95～5.0当量が好ましく、より好ましくは1.00～3.00当量であり、特に1.00～1.50当量であることが好ましい。

[0443] 反応温度は、-30℃～30℃が好ましく、より好ましくは-15℃～10℃であり、更に好ましくは-10℃～5℃である。-30℃未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また30℃を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。

[0444] 反応時間は、30分から300分が好ましく、より好ましくは30分から200分であり、更に好ましくは30分から150分である。

[0445] 本発明のアゾ顔料の合成方法においては、これらの反応によって得られる生成物（粗アゾ顔料）は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。

[0446] すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、造塩等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、供することができる。

[0447] また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、又は氷にあげ、中和してあるいは中和せずに、遊離したものをあるいは有機溶媒／水溶液にて抽出したものを、精製せずにあるいは再結晶、晶析、造塩等にて精製する操作を単独に又は組み合わせて行なった後、供することもできる。

[0448] 更に詳細に本発明のアゾ顔料の合成方法について説明する。

[0449] 本発明のアゾ顔料の製造方法は、上記式（2）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、上記式（3）で表される化合物とのカップリング反応において、該式（3）の化合物を有機溶媒に溶解させた後カップリング反応を行うことを特徴とする。

[0450] 上記式（2）で表されるヘテロ環アミンのジアゾニウム化反応は例えば、

硫酸、リン酸、酢酸などの酸性溶媒中、亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸等の試薬と15℃以下の温度で10分～6時間程度反応させることで行うことができる。カップリング反応は、上述の方法で得られたジアゾニウム塩と上記式(3)で表される化合物とを40℃以下、好ましくは15℃以下で10分～12時間程度反応させることで行うことが好ましい。

[0451] 上述した互変異性及び／又は結晶多形の制御は、カップリング反応の際の製造条件で制御することができる。より好ましい形態である δ 型の結晶を製造する方法としては、例えば、上記式(3)で表される化合物を有機溶媒に一度溶解させた後カップリング反応を行う本発明の方法を用いるのが好ましい。このとき使用できる有機溶媒としては、例えば、アルコール溶媒が挙げられる。アルコール溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等が好ましく、その中でもメタノールが特に好ましい。

[0452] 本発明の別のアゾ顔料の製造方法は、前記式(2)で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、前記式(3)で表される化合物とのカップリング反応において、極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行うことを特徴とする。

[0453] 極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行う方法によっても、 δ 型の結晶を効率よく製造することができる。極性非プロトン性溶媒の例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。これらの溶媒を用いる場合、上記式(3)の化合物は溶媒に完溶していても完溶していなくてもよい。

[0454] 上記の製造方法によって、上記式(1)で表される化合物は粗アゾ顔料(クルード)として得られるが、本発明の顔料として用いる場合、後処理を行うことが望ましい。この後処理の方法としては、例えば、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理などによる顔料粒子制御工程

、樹脂、界面活性剤及び分散剤等による表面処理工程が挙げられる。

[0455] 本発明の製造方法は、式（１）で表されるアゾ顔料を有機溶剤中 60℃以上で加熱攪拌する（溶媒加熱処理）、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 4.8° 、 7.2° 及び 9.7° に特徴的X線回折ピークを有する上記式（１）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法である。好ましくは、式（１）で表されるアゾ顔料を有機溶剤中 60℃以上で加熱攪拌する（溶媒加熱処理）、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 4.8° 、 7.2° 、 9.7° 、 20.1° 、及び 26.8° に特徴的X線回折ピークを有する上記式（１）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法である。

本発明の式（１）で表される化合物は後処理として溶媒加熱処理及び／又はソルベントソルトミリングを行うことが好ましい。

[0456] （溶媒加熱処理）

本発明において溶媒加熱処理とは、具体的には、非晶質な式（１）で表されるアゾ化合物、その塩、水和物又は溶媒和物を溶媒中で加熱攪拌することをいう。

溶媒加熱処理に使用される溶媒としては、結晶成長を抑制させる点から、結晶変換した後の式（１）で表されるアゾ顔料の溶解性が低い溶媒が好ましい。水、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、水及び有機溶媒が好ましい。より好ましい溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール等のアルコール系有機溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール等のグリコール系有機溶剤、酢酸、プロピオン酸、酢酸ブチル、又はこれらの混合物等が挙げられ、好ましくは、エチレングリコール、イソブタノール、酢酸ブチルであり、より好ましくは、エチレングリコールである。上記で挙げた溶媒に、更に無機又は有機の酸又は塩基を加えても良い。

溶媒加熱処理における溶媒の使用量は、式（１）で表されるアゾ化合物に

対して1～1000倍量が好ましく、5～50倍量がより好ましい。

溶媒加熱処理における加熱攪拌の温度は、所望する顔料の一次粒子径の大きさによって異なるが、40～150℃が好ましく、60℃以上であることがより好ましく、60～100℃が更に好ましい。また、処理時間は、30分～24時間が好ましい。

[0457] (ソルベントソルトミリング)

ソルベントソルトミリングとしては、例えば、アゾ顔料（以下、混練磨砕する前のアゾ顔料を「粗アゾ顔料」ということがある。）と、無機塩と、それを溶解しない有機溶剤とを含む混合物を混練機に仕込み、その中で混練磨砕を行うことが挙げられる。上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、前記水溶性無機塩の粒子径としては特に制限はないが、アゾ顔料の2次凝集体の粒子径制御の観点から、水溶性無機塩の粒子径が体積基準のメディアン径で0.5～50 μm であることが好ましく、1～20 μm であることがより好ましく、1～10 μm であることが更に好ましい。当該無機塩の使用量は、粗アゾ顔料に対して、1～30質量倍とすることができ、生産性の観点から、3～20質量倍とするのが好ましく、5～15質量倍とするのがより好ましい。有機溶剤としては、水溶性有機溶剤が好適に使用でき、混練時の温度上昇により溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から高沸点溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えばジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ポリエチレングリコール、液体ポリプロピレングリコール、2-（メトキシメトキシ）エタノール、2-ブトキシエタノール、2-（イソペンチルオキシ）エタノール、2-（ヘキシルオキシ）エタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジブ

ロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール又はこれらの混合物が挙げられる。また、その他の水溶性有機溶剤として、プロピルアルコール、2-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどの1価アルコール系溶剤も好適に使用することができる。当該水溶性有機溶剤の使用量は、粗アゾ顔料に対して0.1～5質量倍が好ましく、更に好ましくは2～3質量倍である。混練温度は、20～130℃が好ましく、40～110℃が特に好ましい。混練機としては、例えばニーダーやミックスマラー等を使用することができ、具体的には、ニーダー等のバッチ式混練機、スーパーミキサー（（株）カワタ製）やトリミックス（（株）井上製作所製）等のバッチ式混練機、連続式1軸混練機KCKミル（浅田鉄工（株）製）等の連続式混練機を用いることができる。

[0458] 前記連続式混練機としては、例えば、その磨砕部分が混練分散に必要な要素である圧縮・せん断・混合（置換）の三つの作用を粗顔料に与えることができる固定ブレードと回転ブレードとを有していることが好ましい。また前記固定ブレードと回転ブレードとの山と山は隙間（ギャップ）を形成し、せん断作用はこのギャップにおいて発生し、また、前記回転ブレードと固定ブレードとの谷間の材料がお互いにキャビティースライスを受けていることが好ましい。

[0459] 前記固定ブレードと回転ブレードの形状には特に制限はないが、それぞれ、菊型、扇型及び臼状型の3種類から選ばれることが好ましい。固定ブレードと回転ブレードとを交互に多段に重なっていることが好ましく、これにより各々のブレードの両面にキャビティを放射状に形成することができる。また、回転ブレードと中間スクリーが回転軸上に交互に組み込まれ、固定ブレードはせん断室シリンダーと交互にタイロッドによってフィードシリンダーに固定されていることが好ましい、これにより固定ブレードと回転ブレードとスクリーの組合せにより混練物を押し出すことができる。

[0460] 更に連続式混練機は、混合物の投入部、磨砕部及び押出部に少なくとも6

箇所の温度調節部を有していることが好ましい。これにより、粗アゾ顔料の磨砕工程における温度範囲を幅広く設定できる。

前記磨砕工程における処理温度としては、特に制限はなく、例えば5～200℃とすることができるが、アゾ顔料粒子の変色、粒度分布の観点から、5～50℃であることが好ましく、10～35℃であることがより好ましい。

[0461] また、前記連続混練機は、粗アゾ顔料、水溶性無機塩及び水溶性有機溶剤の混合割合、又は軸回転数により、吐出量を変えることが可能であることが好ましい。吐出量を変えることで、アゾ顔料の磨砕粒径を所望の粒径に容易に制御することができる。

[0462] 本発明のアゾ顔料磨砕物の製造方法は、前記磨砕工程に加え、必要に応じてその他の工程を備えることができる。その他の工程としては、例えば、磨砕工程後の前記混合物を、水等に投入して攪拌した後、アゾ顔料磨砕物をろ過等で分離することで水溶性無機塩及び水溶性有機溶剤を除去する洗浄工程、前記洗浄工程で得られたアゾ顔料磨砕物を乾燥する乾燥工程等を挙げることができる。

これら洗浄工程及び乾燥工程は、いわゆるソルベントソルトミリング法で通常用いられる方法を本発明においても特に制限なく適用することができる。

[0463] 本発明におけるアゾ顔料磨砕物の1次粒子の粒径としては、80nm以下であることが好ましく、30～50nmであることがより好ましい。また1次粒子が凝集した2次粒子の粒径としては、120nm以下であることが好ましく、60～100nmであることがより好ましい。

前記アゾ顔料磨砕物の1次粒子及び2次粒子の粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて測定される。

[0464] 本発明は、前記式（1）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶剤とを含む混合物を混練する工程を含む、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 4.8° 、 $7.$

2° 及び 9.7° に特徴的 X 線回折ピークを有し、窒素吸着法による BET 比表面積が 50 m²/g 以上である、前記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法にも関する。

上記水溶性無機塩及び水溶性有機溶剤としては上述のものと同様のものを使用することができ、好ましい範囲もまた同様である。混練に使用する混練機も、上述のものと同様のものを使用することができる。

顔料の分散性を更に好ましくし、着色力を更に向上させる観点から、前記混合物に含まれる前記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体は、Cu K α 特性 X 線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8°、7.2°、及び 9.7° に特徴的な X 線回折ピークを有することが好ましい。

また、本発明は、上記製造方法により製造されたアゾ顔料、又はその互変異性体にも関する。

[0465] [ε 型結晶形態アゾ顔料の合成]

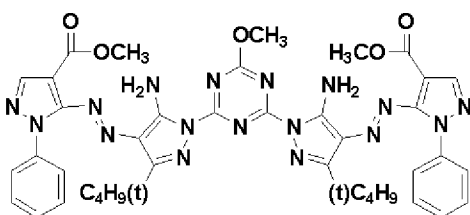
以下に、式 (1) で表される ε 型結晶形態アゾ顔料の合成に関して詳細に説明する。

[0466] 式 (1) で表される ε 型結晶形態アゾ顔料（以下、単に「アゾ顔料」又は「顔料」と称する場合がある）は、下記の製造方法により合成することができる。

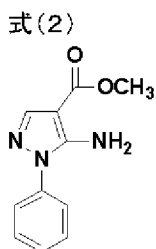
本発明の製造方法は下記式 (2) で表されるヘテロ環アミンから誘導したジアゾニウム塩と、下記式 (3) で表される化合物とをアゾカップリング反応させる工程を含むことが好ましい。

[0467] [化35]

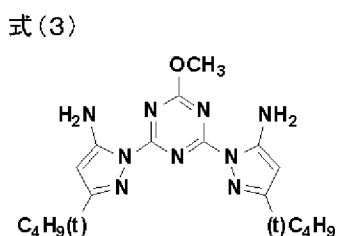
式(1)



[0468] [化36]



[0469] [化37]



[0470] 以下に、本発明の製造方法に関して詳細に説明する。

本発明のアゾ顔料の製造方法は、粗アゾ顔料を得る工程と粗アゾ顔料を溶媒処理し η 型結晶形態アゾ顔料に変換する工程とを含むことが好ましい。

上記粗アゾ顔料の製造方法は、(a) ジアゾ化剤と式(2)で表されるヘテロ環アミンを混合させる工程、(b) 工程(a)で得た反応生成物と式(3)で表される化合物とを混合することにより反応を行い、該反応により生成した式(1)で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程、を含むことが好ましく、更に、(c) 工程(b)で得た溶液と、式(1)で表されるアゾ化合物に対する貧溶媒とを混合して、式(1)で表される顔料を晶析させる工程、を含むことがより好ましい。

工程(b)において、アゾ化合物が溶解している割合が高いと、収率が高くなるため好ましい。

[0471] 本発明に係わる工程(a)について詳細を説明する。

工程(a)では、ジアゾ化剤と式(2)で表されるヘテロ環アミンとを混合させることで、式(2)で表されるヘテロ環アミンとジアゾ化剤との反応によりジアゾニウム化合物が誘導される。この反応は酸を含む媒質中で行うことが好ましい。本明細書では、このジアゾニウム化合物を含む液を「ジアゾニウム化合物調製液」と呼ぶ。式(2)で表されるヘテロ環アミンと酸と

ジアゾ化剤の混合の方法に特に限定はないが、式（２）で表されるヘテロ環アミンと酸の溶液中にジアゾ化剤を添加することが好ましい。工程（a）におけるジアゾ化剤とは、式（２）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化合物に誘導するために使用されるものであり、そのような作用を持つものであれば限定はされない。ジアゾ化剤として代表的なものには、亜硝酸エステル類（例えば亜硝酸イソペンチルが挙げられる）、亜硝酸塩（例えば亜硝酸ナトリウムや亜硝酸カリウムが挙げられる）、亜硝酸イソアミル、ニトロシル硫酸が挙げられ、更に好ましくは亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、ニトロシル硫酸であり、その中でも、ジアゾニウム化合物を安定かつ効率的に調製できる観点から、ニトロシル硫酸が特に好ましい。

[0472] 工程（a）で使用する酸とは、式（２）で表されるヘテロ環アミンを完溶させないまでも、わずかでも溶解できる酸を意味し、好ましくはアミノ化合物を完溶させる酸である。酸には無機酸及び有機酸が使用でき、無機酸としては例えば塩酸、リン酸、硫酸が挙げられ、好ましくはリン酸、硫酸であり、更に好ましくは硫酸である。有機酸には蟻酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が挙げられ、好ましくは酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸であり、更に好ましくは酢酸、プロピオン酸である。また、これらの酸は単独で用いても良いし、混合して用いても良い。混合酸としては、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、メタンスルホン酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸が挙げられ、好ましくは、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、硫酸／酢酸／プロピオン酸、酢酸／プロピオン酸であり、その中でも、硫酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸が特に好ましい。これら混合酸の質量比は $1 / (0.1 \sim 20)$ が好ましく、 $1 / (0.5 \sim 10)$ がより好ましく、更に好ましくは $1 / (1 \sim 10)$ である。

[0473] 工程（a）における、式（２）で表されるヘテロ環アミンに対する酸の添加量は質量比で $1 \sim 100$ 倍であり、より好ましくは $2 \sim 50$ 倍であり、 $3 \sim 25$ 倍が更に好ましい。質量比が 1 倍以上であると、攪拌性が良化し、より確実にジアゾニウム化合物を誘導できる。一方、質量比が 100 倍以下に

なると生産性が向上して経済的となる。

また、工程（a）における、式（2）で表されるヘテロ環アミンに対するジアゾ化剤の添加量は、モル比で1.0～20倍であり、より好ましくは1.0～10倍であり、1.0～5倍が更に好ましい。ジアゾ化剤がアミノ化合物に対してモル比で1倍以上であることにより、ジアゾニウム化合物をより確実に誘導でき、20倍以下であることにより、副反応によりジアゾニウム化合物が分解することを抑制できる。

[0474] 工程（a）のジアゾ化剤と式（2）で表されるヘテロ環アミンの混合では、50℃以下で実施されることが好ましく、40℃以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは30℃以下で実施することが望ましい。50℃より高い温度におけるジアゾ液の調製ではジアゾ化剤の分解が懸念される。ジアゾニウム化合物へ誘導する攪拌時間は0.3～10時間が好ましく、0.5～5時間がより好ましく、更に好ましくは1～3時間である。上記攪拌時間が0.3時間以上であることにより、ジアゾニウム化合物に完全に誘導しやすく、10時間以下であることにより、ジアゾニウム化合物の分解が生じにくい。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、30～300rpmが好ましく、40～200rpmがより好ましく、更に好ましくは50～200rpmである。攪拌速度が回転数で30rpm以上であることにより、ジアゾニウム化合物調製液の攪拌効率が良好となるため、所望の反応の進行を確実に実施できる。

[0475] 工程（a）で混合することのできる溶媒は、誘導されるジアゾニウム化合物が分解を受けなければ特に限定はない。混合可能な溶媒として例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、水が挙げられる。

[0476] 工程（a）におけるジアゾニウム化合物調製液の好ましいpHは、7以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。工程（a）におけるジアゾニウム化合物調製液のpHが7より高くなると、誘導されるジアゾニウム化合物の分解が懸念される。

[0477] 次に、本発明に係わる工程（b）について詳細を説明する。

工程（b）は、前記工程（a）で得た反応生成物と式（3）で表される化合物とを混合することにより反応を行い、該反応により生成した式（1）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程である。

本明細書では、このアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を「アゾ化合物溶解液」と呼ぶ。

[0478] アゾ化合物溶解液の調製方法としては、（I）工程（a）で得た反応生成物と式（3）で表される化合物とを混合することによりカップリング反応を行い、反応の結果、析出した式（1）で表されるアゾ顔料を、溶剤に溶解させて得る方法、及び、（II）上記カップリング反応によって得られる式（1）で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するように、該カップリング反応を実施し、その反応液を、そのまま、アゾ化合物溶解液とする方法、又は、このようにして得られたアゾ化合物溶解液を下記に詳述する工程（c）に適用することにより得られた（晶析された）アゾ顔料を、更に溶剤に溶解させて得る方法、が挙げられる。

[0479] 上記形態（I）及び（II）のいずれにおいても、工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液とカップリング成分との混合の方法に特に制限はないが、該カップリング成分を溶媒に一部又は全部溶解させて添加すること、あるいは溶媒を用いずに固体で添加することが好ましく、工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液の中に、カップリング成分の溶液を添加すること、あるいは工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液の中に、カップリング成分を固体で添加することが更に好ましい。

[0480] また、工程（b）における式（3）で表される化合物に対する前記工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液中のジアゾニウム化合物の量は、式（

3) で表される化合物のカップリング位に対し0.8~3当量が好ましく、より好ましくはカップリング位に対し0.9~2当量であり、更に好ましくはカップリング位に対し0.95~1.5当量である。0.8当量以上であることにより、未反応のカップリング位をもつカップリング成分の残存を抑制でき、また、3当量以下であることにより、未反応のジアゾニウム化合物の残存を抑制できるため、より経済的である。

[0481] なお、上記形態(11)においては、工程(b)において式(1)で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解しているため、カップリング反応がよりスムーズに進行してより高純度のアゾ化合物を製造することができる。この理由は以下のように推測される。カップリング位が2個あるため、例えば1個のカップリング位のみが反応した反応中間体を經由する。この反応中間体が反応系で析出してしまうと、2個目のカップリング反応の反応速度が遅くなる。一方、ジアゾニウム化合物は不安定であるため、長時間経過すると分解が起こる懸念がある。したがって、カップリング反応は早く進行させてやることが重要であり、工程(b)において析出物を生成させない上記形態(11)の製造方法は、結果として、高純度の顔料を製造するのに、より好適である。

[0482] 工程(b)においては溶媒を使用せずにカップリング成分を添加しても良いが、溶媒と混合して添加することが好ましい。工程(b)においてカップリング成分に溶媒を使用する場合、特に限定はされないが、上記形態(11)となるように、すなわち、反応後に生成した前記一般式(1)で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液が得られるような溶媒であることが好ましい。

[0483] 上記形態(1)の場合、すなわち、顔料を析出させる場合、溶媒の例としては、水、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、t-ブチルアルコール、アミルアルコール

等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であってもよい。

[0484] 好ましくは、極性パラメータ（E T）の値が40以上の有機溶媒である。なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、総炭素数5以下のケトン系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール、エチレングリコール）、総炭素数4以下のケトン系溶媒（例えばアセトン、メチルエチルケトン）が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。

[0485] また、上記形態（I I）の場合、すなわち、式（1）で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するようにカップリング反応を行う場合、溶媒の例としては、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、が挙げられる。中でも、好ましくは、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒であり、更に好ましくは、有機酸又は無機酸の酸性溶媒であり、最も好ましくは、酢酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。

特に上記形態（I I）の場合、工程（b）においては、カップリング成分

を酸性溶媒に溶解又は懸濁させた酸性溶液と、工程（a）で得た反応生成物とを混合する、あるいはカップリング成分を、溶媒を使用せずに、工程（a）で得た反応生成物に添加するのが好ましい。とりわけ、酸性溶媒は、酢酸及び硫酸の少なくとも一方を含む溶媒であることが好ましい。

[0486] 上記形態（I）及び（II）のいずれにおいても、カップリング成分に対する好ましい溶媒の添加量は、質量比で0.5～200倍が好ましく、1～100倍がより好ましく、1～50倍が更に好ましい。カップリング成分に対する好ましい溶媒量の添加量として、質量比で0.5倍未満ではカップリング成分と溶媒の製造機における攪拌が困難になり、所望の反応が進行しない。また、200倍より大きいと不経済となる。

[0487] アゾ化合物溶解液の調製方法が、上記形態（I）である場合、あるいは、上記形態（II）であって、かつ、式（1）で表される化合物の少なくとも一部が溶解されたカップリング反応液を工程（c）に適用して得られるアゾ顔料を、更に溶剤に溶解させてアゾ化合物溶解液を調製する場合において、得られたアゾ顔料を溶解するための溶剤としては、アゾ顔料の少なくとも一部を溶解できれば特に限定されないが、上記形態（II）において好ましいとして前掲した溶媒の例を同様に挙げるができる。

[0488] 上記形態（I）、（II）のいずれの工程をとるにせよ、工程（b）において最終的に得られるアゾ化合物溶解液としては、酸性溶液であることが好ましく、とりわけ、酢酸及び硫酸の少なくとも一方を含む溶液であることが好ましい。

[0489] 工程（b）において得られるアゾ化合物溶解液としては、工程（b）によって生成したアゾ化合物の全量（アゾ化合物溶解液に溶解している式（1）で表されるアゾ化合物と、アゾ化合物溶解液から析出した式（1）で表されるアゾ顔料との総和）に対する、アゾ化合物溶解液に溶解している式（1）で表されるアゾ化合物の割合が50質量%以上であることが好ましく、75質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが好ましく、100質量%（工程（b）によって生成したアゾ化合物が反応液に完全に溶

解している状態)であることが最も好ましく、これにより、顔料の粒子径をより低下できる傾向となる。また、アゾ化合物が溶解している割合が高いと、収率が高くなるため好ましい。

[0490] 工程(b)における工程(a)のジアゾニウム化合物調製液とカップリング成分の混合温度は50℃以下で実施されることが好ましく、30℃以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは25℃以下で実施することが望ましい。50℃以上では工程(a)で誘導されたジアゾニウム化合物、並びに生成した式(1)で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、30~400rpmが好ましく、40~300rpmがより好ましく、更に好ましくは50~200rpmである。攪拌速度が回転数で30rpm以下となると混合液の攪拌効率が悪くなり所望の反応の進行が懸念される。工程(b)における攪拌時間は0.1~10時間が好ましく、0.3~5時間がより好ましく、更に好ましくは0.3~3時間である。0.1時間未満では完全に顔料へ誘導することが難しく、10時間より長いと式(1)で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。

[0491] 次に本発明に係わる工程(c)について詳細を説明する。

工程(c)は、前記工程(b)で得たアゾ化合物溶解液を、該アゾ化合物の溶解性が低い貧溶媒と混合して、顔料を晶析させる工程である。工程(b)で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合の方法に特に制限はないが、工程(b)で得たアゾ化合物溶解液を貧溶媒の中に添加することが好ましく、その際に貧溶媒が攪拌された状態であることが好ましい。

攪拌速度は100~10000rpmとすることが好ましく、150~8000rpmとすることがより好ましく、200~6000rpmとすることが特に好ましい。添加にはポンプ等を用いることもできる。このとき、液中添加でも液外添加でもよいが、液中添加がより好ましい。更に供給管を介してポンプで液中に連続供給することが好ましい。

[0492] 貧溶媒は特に限定されないが、式(1)で表されるアゾ化合物の溶解度が

1 g/L 以下であることが好ましく、0.1 g/L 以下であることがより好ましい。この溶解度は酸又はアルカリの存在下で溶解された場合の溶解度であってもよい。工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒の相溶性若しくは均一混合性は、該アゾ化合物の良溶媒の貧溶媒に対する溶解量が30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。本明細書において、溶解度は25℃における溶解度を指す。

[0493] 貧溶媒としては、例えば、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶媒、酢酸エチル、乳酸エチル、2-(1-メトキシ)プロピルアセテート等のエステル系溶媒等が挙げられ、好ましくは、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒であり、更に好ましくは、水、アンモニア水等の水性溶媒、炭素数1～3のアルコール溶媒、炭素数1～6のグリコール系溶媒、である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。最も好ましくは、水及び炭素数1～3のアルコール、炭素数1～6のグリコールからなる群から選択される1種以上の溶媒である。

[0494] 工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合比は体積比で1/50～2/3が好ましく、1/40～1/2がより好ましく、1/20～1/2が特に好ましい。体積比で2/3以下であると、顔料の晶析が十分に起こ

って反応収率が上がり、体積比が1／50以上であると、生産性が向上して経済的となる。

[0495] 工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合温度には特に制限はないが、 $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ で実施されることが好ましく、 $-5\sim 30^{\circ}\text{C}$ で実施されることがより好ましく、 $-5\sim 25^{\circ}\text{C}$ で実施されることが最も好ましい。

[0496] 工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合にあたり、レイノルズ数を調節することにより、析出生成させる有機ナノ粒子の粒子径を制御することができる。ここでレイノルズ数は流体の流れの状態を表す無次元数であり次式で表される。

[0497] 数式（1）： $Re = \rho U L / \mu$

[0498] （数式（1）中、 Re はレイノルズ数を表し、 ρ は工程（b）で得たアゾ化合物溶解液の密度 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ を表し、 U はアゾ化合物溶解液と貧溶媒とが出会うときの相対速度 $[\text{m}/\text{s}]$ を表し、 L はアゾ化合物溶解液と貧溶媒が出会う部分の流路若しくは供給口の等価直径 $[\text{m}]$ を表し、 μ はアゾ化合物溶解液の粘性係数 $[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ を表す。）

[0499] 等価直径 L とは、任意断面形状の配管の開口径や流路に対し等価な円管を想定するとき、その等価円管の直径をいう。等価直径 L は、配管の断面積を A 、配管のぬれぶち長さ（周長）又は流路の外周を p とすると下記数式（2）で表される。

[0500] 数式（2）： $L = 4 A / p$

[0501] アゾ化合物溶解液と貧溶媒とが出会うときの相対速度 U は、両者が出会う部分の面に対して垂直方向の相対速度で定義される。すなわち、例えば静止している貧溶媒中にアゾ化合物溶解液を注入して混合する場合は、供給口から注入する速度が相対速度 U に等しくなる。相対速度 U の値は特に制限されないが、例えば、 $0.5\sim 100\text{m}/\text{s}$ とすることが好ましく、 $1.0\sim 50\text{m}/\text{s}$ とすることがより好ましい。

[0502] アゾ化合物溶解液の密度 ρ は、選択される材料の種類により定められる値

であるが、例えば、 $0.8 \sim 2.0 \text{ kg/m}^3$ であることが实际的である。また、アゾ化合物溶解液の粘性係数 μ についても用いられる材料や環境温度等により定められる値であるが、例えば、 $0.5 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 50.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましい。

[0503] レイノルズ数の値は、小さいほど層流を形成しやすく、大きいほど乱流を形成しやすい。例えば、レイノルズ数を60以上で調節して顔料ナノ粒子の粒子径を制御して得ることができ、100以上とすることが好ましく、150以上とすることがより好ましい。レイノルズ数に特に上限はないが、例えば、100000以下の範囲で調節して制御することで所望の平均粒子径を持つ顔料粒子を制御して得ることができる。このとき、上記の範囲内においては、通常レイノルズ数を高めることで、より粒径の小さな顔料粒子を制御して得ることができる。

[0504] 本発明の製造方法により得られる粗アゾ顔料粒子の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、 $1 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0505] なお、顔料粒子の粒子径に関しては、計測法により数値化して集団の平均の大きさを表現する方法があるが、よく使用されるものとして、分布の最大値を示すモード径、積分分布曲線の中央値に相当するメジアン径、各種の平均径（数平均、長さ平均、面積平均、質量平均、体積平均等）などがあり、本発明においては、特に断りのない限り、平均粒子径とは数平均粒子径をいう。

顔料粒子の粒径の測定方法としては、顕微鏡法、質量法、光散乱法、光遮断法、電気抵抗法、音響法、動的光散乱法が挙げられ、顕微鏡法、動的光散乱法が特に好ましい。顕微鏡法に用いられる顕微鏡としては、例えば、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などが挙げられる。動的光散乱法による粒子測定装置として、例えば、日機装社製ナノトラックUPA-EX150、大塚電子社製ダイナミック光散乱光度計DLS-7000シリーズなどが挙

げられる。

[0506] 上記の顔料粒子の好ましい平均粒子径は、(1) 工程(c)における温度、(2) 貧溶媒に対するアゾ化合物の溶解度、及び、(3) 攪拌速度(あるいは、レイノルズ数)を、適宜、調整することによって、達成される。

[0507] 粗アゾ顔料微粒子を析出させ分散液を調製するにあたり、アゾ化合物溶解液及び貧溶媒の少なくとも一方に分散剤を含有させてもよい。このとき、アゾ化合物溶解液に分散剤を含有させることが好ましい。分散剤は(1)析出した顔料表面に素早く吸着して、微細なナノ粒子を形成し、かつ(2)これらの粒子が再び凝集することを防ぐ作用を有するものである。

分散剤としては、例えば、アニオン性、カチオン性、両イオン性、ノニオン性の低分子又は高分子分散剤を使用することができる。

[0508] 高分子分散剤としては、その質量平均分子量が1000~500000であることが好ましく、10000~500000であることがより好ましく、10000~100000であることが特に好ましい。

具体的には、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド、ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール-部分ホルマール化物、ポリビニルアルコール-部分ブチラール化物、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキシド/プロピレンオキシドブロック共重合体、ポリアクリル酸塩、ポリビニル硫酸塩、ポリ(4-ビニルピリジン)塩、ポリアミド、ポリアリルアミン塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩、セルロース誘導体、澱粉誘導体などが挙げられる。その他、アルギン酸塩、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、アラビアゴム、トンガントゴム、リグニンスルホン酸塩などの天然高分子類も使用できる。なかでも、ポリビニルピロリドンが好ましい。これら高分子化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、また、低分子量の分散剤を組み合わせる用いてもよい。顔料の分散に用いる分散剤に関しては、「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」(化学情報協会、2001年

12月発行)の29～46頁に詳しく記載されている。

[0509] アニオン性分散剤(アニオン性界面活性剤)としては、N-アシル-N-アルキルタウリン塩、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができる。なかでも、N-アシル-N-アルキルタウリン塩が好ましい。N-アシル-N-アルキルタウリン塩としては、特開平3-273067号明細書に記載されているものが好ましい。これらアニオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0510] カチオン性分散剤(カチオン性界面活性剤)には、四級アンモニウム塩、アルコキシ化ポリアミン、脂肪族アミンポリグリコールエーテル、脂肪族アミン、脂肪族アミンと脂肪族アルコールから誘導されるジアミン及びポリアミン、脂肪酸から誘導されるイミダゾリン及びこれらのカチオン性物質の塩が含まれる。これらカチオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0511] 両イオン性分散剤は、前記アニオン性分散剤が分子内に有するアニオン基部分とカチオン性分散剤が分子内に有するカチオン基部分をともに分子内に有する分散剤である。

ノニオン性分散剤(ノニオン性界面活性剤)としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステルなどを挙げることができる。なかでも、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルが好ましい。これらノニオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0512] 分散剤の含有量は、顔料100質量部に対して0.1～1000質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～500質量部の範囲であり

、更に好ましくは5～200質量部の範囲である。また、分散剤は、単独で用いても、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

[0513] 上記の製造方法によって、上記式(1)で表される化合物は粗アゾ顔料(クルード)として得られる。結晶形態のアゾ顔料を得る方法としては、後処理を行うことが望ましい。この後処理の方法としては、例えば、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理、脱溶媒和などによる顔料粒子制御工程が挙げられる。

[0514] 例えば、前記工程(b)で得たアゾ化合物溶解液に貧溶媒としてメタノールを混合することにより ζ 型結晶形態のアゾ顔料を析出させ、 ζ 型結晶形態のアゾ顔料を結晶変換することにより η 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

[0515] 以下結晶変換について説明する。

本発明における結晶変換とは、結晶形態を変換することを表し、変換前は、非晶質であっても、変換後の結晶形態とは異なる結晶形態を有していても良い。結晶変換の方法としては、上記の後処理を挙げることができ、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理、脱溶媒和が好ましく、より好ましくは、ソルトミリング、ソルベントミリング、溶媒加熱処理、脱溶媒和であり、特に好ましくは溶媒加熱処理、脱溶媒和である。

結晶変換によれば、化合物を、非晶質な状態から結晶形態に変換するだけでなく、ある結晶形態から、異なる結晶形態に変換することもできる。

[0516] 例えば、前記工程(b)で得たアゾ化合物溶解液を30%水を含有したメタノールに添加することにより γ 型結晶形態のアゾ顔料を析出させることができる。 γ 型結晶形態のアゾ顔料を結晶変換することにより η 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

また、前記工程(b)で得たアゾ化合物溶解液をメタノールに添加することにより ζ 型結晶形態のアゾ顔料を析出させ、 ζ 型結晶形態のアゾ顔料を結

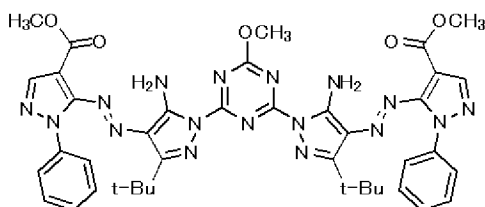
晶変換することにより η 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

η 型結晶形態のアゾ顔料の溶媒和物（好ましくはアセトン溶媒和物）を、例えば、脱溶媒和させることにより、 ε 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

[0517] 本発明の、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 4.9° 、 8.8° 及び 13.1° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式（1）で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法は、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 4.8° 、 9.2° 、 13.0° 及び 24.4° に特徴的X線回折ピークを有する下記式（1）で表されるアゾ化合物又はその互変異性体の溶媒和物を脱溶媒和させることを特徴とする。

式（1）

[化38]



[0518] （溶媒加熱処理）

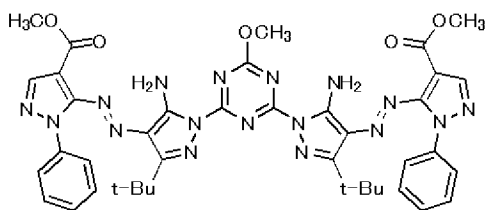
本発明において溶媒加熱処理とは、具体的には、非晶質な式（1）で表されるアゾ化合物、又は結晶形態のアゾ顔料、その塩、水和物又は溶媒和物を溶媒中で加熱撹拌することをいう。

[0519] 本発明は、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の 4.8° 、 9.2° 、 13.0° 及び 24.4° に特徴的X線回折ピークを有する下記式（1）で表されるアゾ化合物又はその互変異性体の溶媒和物にも関する。

式（1）

[0520]

[化39]



[0521] 溶媒加熱処理によって、効率よく結晶変換をすることができる。

[0522] γ 型及び ζ 型結晶形態のアゾ顔料は、前述の製造方法によって得ることができる。

溶媒加熱処理に使用される溶媒としては、結晶成長を抑制させる点から、結晶変換した後の式（１）で表されるアゾ顔料の溶解性が低い溶媒が好ましい。

[0523] γ 型及び ζ 型結晶形態のアゾ顔料を η 型結晶形態のアゾ顔料に結晶変換する際の溶媒としては、例えば、ケトン系化合物、芳香族系化合物、アセトニトリルが好ましく、その中でもアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、アセトニトリル、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－２－ピロリドン等の極性非プロトン性有機溶媒又はこれらの混合物等が挙げられ、その中でもアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、アセトニトリル、N－メチル－２－ピロリドンが好ましく、N－メチル－２－ピロリドン又はアセトンがより好ましく、アセトンが更に好ましい。上記で挙げた溶媒に、更に無機又は有機の酸又は塩基を加えても良い。

[0524] 溶媒加熱処理に使用する溶媒の量は、非晶質な式（１）で表されるアゾ化合物に対して１～１００倍であることが好ましく、５～５０倍であることが更に好ましく、８～３０倍であることがより好ましい。１倍よりも少ないと、攪拌性を確保できないため好ましくない。また、１００倍よりも多いと、生産性が悪くなるため、経済的ではないため、好ましくない。

[0525] 溶媒加熱処理における加熱攪拌の温度は、所望する顔料の一次粒子径の大きさによって異なるが、１５～１５０℃が好ましく、２０～１２０℃であることがより好ましく、２０～１００℃が更に好ましい。１５℃よりも低温では、結晶変換が起こるために長時間を要してしまい、効率的ではない。一方

、150℃よりも高温では、アゾ顔料（1）の一部が分解してしまうため好ましくない。溶媒加熱処理は還流下行うことが好ましい。

[0526] 結晶変換のための攪拌時間は結晶変換が起こっていれば何分でも良いが、5～1500分が好ましく、10～600分が更に好ましく、30～300分がより好ましい。5分より短いと、部分的に非晶質な箇所が残存してしまう可能性があり好ましくない。一方、1500分より長いと、非効率的で好ましくない。

[0527] （脱溶媒和）

η 型結晶形態のアゾ顔料を脱溶媒和することで ε 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

脱溶媒和させる方法としては、例えば、式（1）で表される ε 型結晶形態アゾ顔料と溶媒和しない溶媒での処理、乾燥が挙げられ、好ましくは乾燥であり、熱及び／又は減圧下での乾燥が最も好ましい。熱を加えて乾燥させる場合、溶媒が除去される温度であれば何度でも構わないが、40℃以上が好ましく、60℃以上が更に好ましく、60℃～100℃がより好ましい。

[0528] （ソルベントソルトミリング）

ソルベントソルトミリングとしては、例えば、粗アゾ顔料と、無機塩と、それを溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練磨砕を行うことが挙げられる。上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、平均粒子径0.5～50 μ mの無機塩を用いることがより好ましい。当該無機塩の使用量は、粗アゾ顔料に対して3～20質量倍とするのが好ましく、5～15質量倍とするのがより好ましい。有機溶剤としては、水溶性有機溶剤が好適に使用でき、混練時の温度上昇により溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から高沸点溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えばジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ポリエチレングリコール、液体ポリプロピレングリコール、2-（メトキシメトキシ）タノール、2-ブト

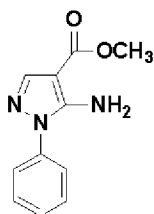
キシエタノール、2-（イソペンチルオキシ）エタノール、2-（ヘキシルオキシ）エタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール又はこれらの混合物が挙げられる。当該水溶性有機溶剤の使用量は、粗アゾ顔料に対して0.1～5質量倍が好ましい。混練温度は、20～130℃が好ましく、40～110℃が特に好ましい。混練機としては、例えばニーダーやミックスマラー等が使用できる。

[0529] 本発明の式（1）で表されるε型結晶形態アゾ顔料は、更に後処理を行うことができ、例えば、樹脂、界面活性剤及び分散剤等による表面処理をすることができる。

[0530] 上記式（1）で表されるアゾ顔料は以下の方法によっても製造できる。すなわち、下記式（2）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化し、続いて、下記式（3）で表される化合物とカップリング反応を行うことで、上記式（1）で表されるアゾ顔料を製造することができる。

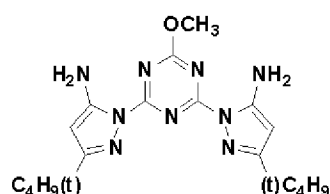
[0531] [化40]

式(2)



[0532] [化41]

式(3)



- [0533] 本発明のアゾ顔料は、例えば、上記式（２）のジアゾ成分を既知の方法により調製したジアゾニウム塩を上記式（３）のカップリング成分とアゾカップリング反応させることにより合成できる。
- [0534] ジアゾニウム塩調製及びカップリング反応は、慣用法によって実施できる。
- [0535] 式（２）のジアゾニウム塩調製は、例えば酸（例えば、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等）含有反応媒質中で、ニトロソニウムイオン源、例えば亜硝酸、亜硝酸塩又はニトロシル硫酸を用いる慣用のジアゾニウム塩調整方法が適用できる。
- [0536] より好ましい酸の例としては、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸を単独又は併用して用いる場合が挙げられ、その中でリン酸、又は酢酸と硫酸の併用系が特に好ましい。
- [0537] 反応媒質（溶媒）の好ましい例としては、有機酸、無機酸を用いることが好ましく、特にリン酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が好ましく、その中でも酢酸及び又はプロピオン酸が好ましい。
- [0538] 好ましいニトロソニウムイオン源の例としては、上記の好ましい酸含有反応媒質中でニトロシル硫酸を用いることが安定にかつ効率的にジアゾニウム塩を調製できる。
- [0539] 式（２）のジアゾ成分に対する溶媒の使用量は、０．５～５０質量倍が好ましく、より好ましくは１～２０質量倍であり、特に３～１０質量倍が好ましい。
- [0540] 本発明において、式（２）のジアゾ成分は溶媒に分散している状態であっても、ジアゾ成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。
- [0541] ニトロソニウムイオン源の使用量はジアゾ成分に対して０．９５～５．０当量が好ましく、より好ましくは１．００～３．００当量であり、特に１．００～１．１０当量であることが好ましい。

- [0542] 反応温度は、 -15°C ～ 30°C が好ましく、より好ましくは -10°C ～ 10°C であり、更に好ましくは -5°C ～ 5°C である。 -10°C 未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また 30°C を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。
- [0543] 反応時間は、30分から300分が好ましく、より好ましくは30分から200分であり、更に好ましくは30分から150分である。
- [0544] カップリング反応は、酸性反応媒質中～塩基性反応媒質中で実施することができるが、本発明のアゾ顔料は酸性～中性反応媒質中で実施することが好ましく、特に酸性反応媒質中で実施することがジアゾニウム塩の分解を抑制し効率良くアゾ顔料に誘導することができる。
- [0545] 反応媒質（溶媒）の好ましい例としては、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であってもよい。
- [0546] 好ましくは、極性パラメータ（ E_T ）の値が40以上の有機溶媒である。なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール、エチレングリコール）が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。

- [0547] 溶媒の使用量は上記式（３）で表されるカップリング成分の１～１００質量倍が好ましく、より好ましくは１～５０質量倍であり、更に好ましくは２～１０質量倍である。
- [0548] 本発明において、式（１）を形成するカップリング成分は溶媒に分散している状態であっても、カップリング成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。
- [0549] カップリング成分の使用量は、アゾカップリング部位あたり、ジアゾ成分が０．９５～５．０当量が好ましく、より好ましくは１．００～３．００当量であり、特に１．００～１．５０当量であることが好ましい。
- [0550] 反応温度は、－３０℃～３０℃が好ましく、より好ましくは－１５℃～１０℃であり、更に好ましくは－１０℃～５℃である。－３０℃未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また３０℃を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。
- [0551] 反応時間は、３０分から３００分が好ましく、より好ましくは３０分から２００分であり、更に好ましくは３０分から１５０分である。
- [0552] 本発明のアゾ顔料の合成方法においては、これらの反応によって得られる生成物（粗アゾ顔料）は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。
- [0553] すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、造塩等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、供することができる。
- [0554] また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、又は氷にあげ、中和してあるいは中和せずに、遊離したものをあるいは有機溶媒／水溶液にて抽出したものを、精製せずにあるいは再結晶、晶析、造塩等にて精製する操作を単独に又は組み合わせて行なった後、供することもできる。
- [0555] 更に詳細に本発明のアゾ顔料の合成方法について説明する。
- [0556] 本発明にかかるアゾ顔料の製造方法は、上記式（２）で表されるヘテロ環

アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、上記式（３）で表される化合物とのカップリング反応において、該式（３）の化合物を有機溶媒に溶解させた後カップリング反応を行うことが好ましい。

[0557] 上記式（２）で表されるヘテロ環アミンのジアゾニウム化反応は例えば、硫酸、リン酸、酢酸などの酸性溶媒中、亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸等の試薬と１５℃以下の温度で１０分～６時間程度反応させることで行うことができる。カップリング反応は、上述の方法で得られたジアゾニウム塩と上記式（３）で表される化合物とを４０℃以下、好ましくは１５℃以下で１０分～１２時間程度反応させることで行うことが好ましい。

[0558] 上述した互変異性及び／又は結晶多形の制御は、カップリング反応の際の製造条件で制御することができる。ε型の結晶を製造する方法としては、例えば、上記式（３）で表される化合物を有機溶媒に一度溶解させた後カップリング反応を行う本発明の方法を用いるのが好ましい。このとき使用できる有機溶媒としては、例えば、アルコール溶媒が挙げられる。アルコール溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等が好ましく、その中でもメタノールが特に好ましい。

[0559] 別のアゾ顔料の製造方法は、前記式（２）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、前記式（３）で表される化合物とのカップリング反応において、極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行うことを特徴とする。

[0560] 極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行う方法によっても、ε型の結晶を効率よく製造することができる。極性非プロトン性溶媒の例としては、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。これらの溶媒を用いる場合、上記式（３）の化合物は溶媒に完溶していても完溶していなくてもよい。

[0561] 上記の製造方法によって、上記式（１）で表される化合物はγ型結晶形態

のアゾ顔料として得られる。 ε 型結晶形態のアゾ顔料を得る方法としては、前述した後処理を行うことが好ましい。例えば、 ζ 型結晶形態のアゾ顔料又は γ 型結晶形態のアゾ顔料を溶媒加熱処理して η 型結晶形態のアゾ顔料を得て、該 η 型結晶形態のアゾ顔料を脱溶媒和させる方法が挙げられる。溶媒加熱処理及び脱溶媒和は前述した方法で行うことができる。

[0562] [ζ 型結晶形態アゾ顔料の合成]

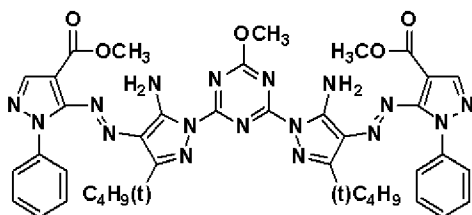
以下に、式(1)で表される ζ 型結晶形態アゾ顔料の合成に関して詳細に説明する。

[0563] 式(1)で表される ζ 型結晶形態アゾ顔料(以下、単に「アゾ顔料」又は「顔料」と称する場合がある)は、本発明の製造方法により合成することができる。

本発明の製造方法は下記式(2)で表されるヘテロ環アミンから誘導したジアゾニウム塩と、下記式(3)で表される化合物とをアゾカップリング反応させる工程を含む。

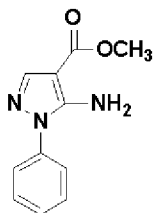
[0564] [化42]

式(1)



[0565] [化43]

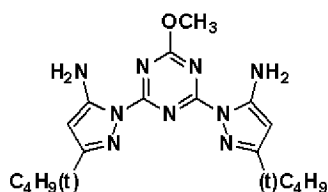
式(2)



[0566]

[化44]

式(3)



[0567] 本発明のアゾ顔料の製造方法は、(a) ジアゾ化剤と式(2)で表されるヘテロ環アミンを混合させる工程、(b) 工程(a)で得た反応生成物と式(3)で表される化合物とを混合することにより反応を行い、該反応により生成した式(1)で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程、(c) 工程(b)で得た溶液と、式(1)で表されるアゾ化合物に対する貧溶媒とを混合して、式(1)で表される顔料を晶析させる工程、を含むことを特徴とする。

[0568] 本発明に係わる工程(a)について詳細を説明する。

工程(a)では、ジアゾ化剤と式(2)で表されるヘテロ環アミンとを混合させることで、式(2)で表されるヘテロ環アミンとジアゾ化剤との反応によりジアゾニウム化合物が誘導される。この反応は酸を含む媒質中で行うことが好ましい。本明細書では、このジアゾニウム化合物を含む液を「ジアゾニウム化合物調製液」と呼ぶ。式(2)で表されるヘテロ環アミンと酸とジアゾ化剤の混合の方法に特に限定はないが、式(2)で表されるヘテロ環アミンと酸の溶液中にジアゾ化剤を添加することが好ましい。工程(a)におけるジアゾ化剤とは、式(2)で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化合物に誘導するために使用されるものであり、そのような作用を持つものであれば限定はされない。ジアゾ化剤として代表的なものには、亜硝酸エステル類(例えば亜硝酸イソペンチルが挙げられる)、亜硝酸塩(例えば亜硝酸ナトリウムや亜硝酸カリウムが挙げられる)、亜硝酸イソアミル、ニトロシル硫酸が挙げられ、更に好ましくは亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、ニトロシル硫酸であり、その中でも、ジアゾニウム化合物を安定かつ効率的に調製できる観点から、ニトロシル硫酸が特に好ましい。

[0569] 工程（a）で使用する酸とは、式（2）で表されるヘテロ環アミンを完溶させないまでも、わずかでも溶解できる酸を意味し、好ましくはアミノ化合物を完溶させる酸である。酸には無機酸及び有機酸が使用でき、無機酸としては塩酸、リン酸、硫酸が挙げられ、好ましくはリン酸、硫酸であり、更に好ましくは硫酸である。有機酸には蟻酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が挙げられ、好ましくは酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸であり、更に好ましくは酢酸、プロピオン酸である。また、これらの酸は単独で用いても良いし、混合して用いても良い。混合酸としては、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、メタンスルホン酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸が挙げられ、好ましくは、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、硫酸／酢酸／プロピオン酸、酢酸／プロピオン酸であり、その中でも、硫酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸が特に好ましい。これら混合酸の質量比は1／（0.1～20）が好ましく、1／（0.5～10）がより好ましく、更に好ましくは1／（1～10）である。

[0570] 工程（a）における、式（2）で表されるヘテロ環アミンに対する酸の添加量は質量比で1～100倍であり、より好ましくは2～50倍であり、3～25倍が更に好ましい。質量比が1倍以上であると、攪拌性が良化し、より確実にジアゾニウム化合物を誘導できる。一方、質量比が100倍以下になると生産性が向上して経済的となる。

また、工程（a）における、式（2）で表されるヘテロ環アミンに対するジアゾ化剤の添加量は、モル比で1.0～20倍であり、より好ましくは1.0～10倍であり、1.0～5倍が更に好ましい。ジアゾ化剤がアミノ化合物に対してモル比で1倍以上であることにより、ジアゾニウム化合物をより確実に誘導でき、20倍以下であることにより、副反応によりジアゾニウム化合物が分解することを抑制できる。

[0571] 工程（a）のジアゾ化剤と式（2）で表されるヘテロ環アミンの混合では、50℃以下で実施されることが好ましく、40℃以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは30℃以下で実施することが望ましい。50

℃以上におけるジアゾ液の調製ではジアゾ化剤の分解が懸念される。ジアゾニウム化合物へ誘導する攪拌時間は0.3～10時間が好ましく、0.5～5時間がより好ましく、更に好ましくは1～3時間である。上記攪拌時間が0.3時間以上であることにより、ジアゾニウム化合物に完全に誘導しやすく、10時間以下であることにより、ジアゾニウム化合物の分解が生じにくい。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、30～300rpmが好ましく、40～200rpmがより好ましく、更に好ましくは50～200rpmである。攪拌速度が回転数で30rpm以上であることにより、ジアゾニウム化合物調製液の攪拌効率が良好となるため、所望の反応の進行を確実に実施できる。

[0572] 工程(a)で混合することのできる溶媒は、誘導されるジアゾニウム化合物が分解を受けなければ特に限定はない。混合可能な溶媒として例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチルー2-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、水が挙げられる。

[0573] 工程(a)におけるジアゾニウム化合物調製液の好ましいpHは、7以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。工程(a)におけるジアゾニウム化合物調製液のpHが7以上になると、誘導されるジアゾニウム化合物の分解が懸念される。

[0574] 次に、本発明に係わる工程(b)について詳細を説明する。

工程(b)は、前記工程(a)で得た反応生成物と式(3)で表される化合物とを混合することにより反応を行い、該反応により生成した式(1)で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程である。

本明細書では、このアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を「アゾ化合物溶解液」と呼ぶ。

[0575] アゾ化合物溶解液の調製方法としては、(I) 工程 (a) で得た反応生成物と式 (3) で表される化合物とを混合することによりカップリング反応を行い、反応の結果、析出した式 (1) で表されるアゾ顔料を、溶剤に溶解させて得る方法、及び、(II) 上記カップリング反応によって得られる式 (1) で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するように、該カップリング反応を実施し、その反応液を、そのまま、アゾ化合物溶解液とする方法、又は、このようにして得られたアゾ化合物溶解液を下記に詳述する工程 (c) に適用することにより得られた（晶析された）アゾ顔料を、更に溶剤に溶解させて得る方法、が挙げられる。

[0576] 上記形態 (I) 及び (II) のいずれにおいても、工程 (a) で得たジアゾニウム化合物調製液と式 (3) で表される化合物との混合の方法に特に制限はないが、式 (3) で表される化合物を溶媒に溶解させて添加することが好ましく、工程 (a) で得たジアゾニウム化合物調製液の中に、式 (3) で表される化合物の溶液を添加することが更に好ましい。

[0577] また、工程 (b) における式 (3) で表される化合物に対する前記工程 (a) で得たジアゾニウム化合物調製液中のジアゾニウム化合物の量は、式 (3) で表される化合物のカップリング位に対し 0.8～3 当量が好ましく、より好ましくはカップリング位に対し 0.9～2 当量であり、更に好ましくはカップリング位に対し 0.95～1.5 当量である。0.8 当量以上であることにより、未反応のカップリング位をもつカップリング成分の残存を抑制でき、また、3 当量以下であることにより、未反応のジアゾニウム化合物の残存を抑制できるため、より経済的である。

[0578] なお、上記形態 (II) においては、工程 (b) において式 (1) で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解しているため、カップリング反応がよりスムーズに進行してより高純度のアゾ化合物を製造することができる。この理由は以下のように推測される。カップリング位が 2 個あるため、例えば 1 個のカップリング位のみが反応した反応中間体を經由する。この反応中間体が反応系で析出してしまうと、2 個目のカップリング反応の反応速度が

遅くなる。一方、ジアゾニウム化合物は不安定であるため、長時間経過すると分解が起こる懸念がある。したがって、カップリング反応は早く進行させてやることが重要であり、工程（b）において析出物を生成させない上記形態（I I）の製造方法は、結果として、高純度の顔料を製造するのに、より好適である。

[0579] 工程（b）においては溶媒を使用せずにカップリング成分を添加しても良いが、溶媒と混合して添加することが好ましい。工程（b）においてカップリング成分に溶媒を使用する場合、特に限定はされないが、上記形態（I I）となるように、すなわち、反応後に生成した前記一般式（1）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液が得られるような溶媒であることが好ましい。

[0580] 上記形態（I）の場合、すなわち、顔料を析出させる場合、溶媒の例としては、水、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であってもよい。

[0581] 好ましくは、極性パラメータ（E T）の値が40以上の有機溶媒である。なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、総炭素数5以下のケトン系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール

、エチレングリコール)、総炭素数4以下のケトン系溶媒(例えばアセトン、メチルエチルケトン)が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。

[0582] また、上記形態(11)の場合、すなわち、式(1)で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するようにカップリング反応を行う場合、溶媒の例としては、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、が挙げられる。中でも、好ましくは、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒であり、更に好ましくは、有機酸又は無機酸の酸性溶媒であり、最も好ましくは、酢酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。

特に上記形態(11)の場合、工程(b)においては、カップリング成分を酸性溶媒に溶解又は懸濁させた酸性溶液と、工程(a)で得た反応生成物とを混合するのが好ましい。とりわけ、酸性溶媒は、酢酸及び硫酸の少なくとも一方を含む溶媒であることが好ましい。

[0583] 上記形態(1)及び(11)のいずれにおいても、カップリング成分に対する好ましい溶媒の添加量は、質量比で0.5~200倍が好ましく、1~100倍がより好ましく、1~50倍が更に好ましい。カップリング成分に対する好ましい溶媒量の添加量として、質量比で0.5倍以下ではカップリング成分と溶媒の製造機における攪拌が困難になり、所望の反応が進行しない。また、200倍以上では不経済となる。

[0584] アゾ化合物溶解液の調製方法が、上記形態(1)である場合、あるいは、上記形態(11)であって、かつ、式(1)で表される化合物の少なくとも一部が溶解されたカップリング反応液を工程(c)に適用して得られるアゾ

顔料を、更に溶剤に溶解させてアゾ化合物溶解液を調製する場合において、得られたアゾ顔料を溶解するための溶剤としては、アゾ顔料の少なくとも一部を溶解できれば特に限定されないが、上記形態（１１）において好ましいとして前掲した溶媒の例を同様に挙げるができる。

[0585] 工程（ｂ）において得られるアゾ化合物溶解液としては、工程（ｂ）によって生成したアゾ化合物の全量（アゾ化合物溶解液に溶解している式（１）で表されるアゾ化合物と、アゾ化合物溶解液から析出した式（１）で表されるアゾ顔料との総和）に対する、アゾ化合物溶解液に溶解している式（１）で表されるアゾ化合物の割合が５０質量％以上であることが好ましく、７５質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることが好ましく、１００質量％（工程（ｂ）によって生成したアゾ化合物が反応液に完全に溶解している状態）であることが最も好ましく、これにより、顔料の粒子径をより低下できる傾向となる。

[0586] 工程（ｂ）における工程（ａ）のジアゾニウム化合物調製液とカップリング成分の混合温度は５０℃以下で実施されることが好ましく、３０℃以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは２５℃以下で実施することが望ましい。５０℃以上では工程（ａ）で誘導されたジアゾニウム化合物、並びに生成した式（１）で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、３０～３００ｒｐｍが好ましく、４０～２００ｒｐｍがより好ましく、更に好ましくは５０～２００ｒｐｍである。攪拌速度が回転数で３０ｒｐｍ以下となると混合液の攪拌効率が悪くなり所望の反応の進行が懸念される。工程（ｂ）における攪拌時間は０．１～１０時間が好ましく、０．３～５時間がより好ましく、更に好ましくは０．３～３時間である。０．１時間以下では完全に顔料へ誘導することが難しく、１０時間以上では式（１）で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。

[0587] 次に本発明に係わる工程（ｃ）について詳細を説明する。

工程（ｃ）は、前記工程（ｂ）で得たアゾ化合物溶解液を、該アゾ化合物

の溶解性が低い貧溶媒と混合して、顔料を晶析させる工程である。工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合の方法に特に制限はないが、工程（b）で得たアゾ化合物溶解液を貧溶媒の中に添加することが好ましく、その際に貧溶媒が攪拌された状態であることが好ましい。

攪拌速度は100～10000 rpmとすることが好ましく、150～8000 rpmとすることがより好ましく、200～6000 rpmとすることが特に好ましい。添加にはポンプ等を用いることもできる。このとき、液中添加でも液外添加でもよいが、液中添加がより好ましい。更に供給管を介してポンプで液中に連続供給することが好ましい。

[0588] 貧溶媒は特に限定されないが、式（1）で表されるアゾ化合物の溶解度が1 g/L以下であることが好ましく、0.1 g/L以下であることがより好ましい。この溶解度は酸又はアルカリの存在下で溶解された場合の溶解度であってもよい。工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒の相溶性若しくは均一混合性は、該アゾ化合物の良溶媒の貧溶媒に対する溶解量が30重量%以上であることが好ましく、50重量%以上であることがより好ましい。本明細書において、溶解度は25℃における溶解度を指す。

[0589] 貧溶媒としては、例えば、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶媒、酢酸エチル、乳酸エチル、2-（1-メトキシ）プロピルアセテート等のエステル系溶媒等が挙げられ、好ましくは、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、エチレングリコール

、ジエチレングリコール等のグリコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒であり、更に好ましくは、水、アンモニア水等の水性溶媒、炭素数1～3のアルコール溶媒、炭素数1～6のグリコール系溶媒、である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。最も好ましくは、水及び炭素数1～3のアルコール、炭素数1～6のグリコールからなる群から選択される1種以上の溶媒である。

[0590] 本発明の実施態様としては、前記工程（b）で得たアゾ化合物溶解液が、アゾ化合物が反応液に完全に溶解している状態であり、このアゾ化合物溶解液に、炭素数1～3のアルコール、好ましくはメタノールを貧溶媒として混合することが好ましい。このような実施態様にて粗アゾ顔料を製造することにより、最終的に、粒子径の小さい、所望の型結晶形態アゾ顔料を効率よく得ることができる。

[0591] 工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合比は体積比で1／50～2／3が好ましく、1／40～1／2がより好ましく、1／20～1／2が特に好ましい。体積比で2／3以下であると、顔料の晶析が十分に起こって反応収率が上がり、体積比が1／50以上であると、生産性が向上して経済的となる。

[0592] 工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合温度には特に制限はないが、－10～50℃で実施されることが好ましく、－5～30℃で実施されることがより好ましく、－5～15℃で実施されることが最も好ましい。

[0593] 工程（b）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合にあたり、レイノルズ数を調節することにより、析出生成させる有機ナノ粒子の粒子径を制御することができる。ここでレイノルズ数は流体の流れの状態を表す無次元数であり次式で表される。

[0594] 数式（1）： $Re = \rho U L / \mu$

[0595] （数式（1）中、 Re はレイノルズ数を表し、 ρ は工程（b）で得たアゾ化

合物溶解液の密度 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ を表し、 U はアゾ化合物溶解液と貧溶媒とが出会うときの相対速度 $[\text{m}/\text{s}]$ を表し、 L はアゾ化合物溶解液と貧溶媒が出会う部分の流路若しくは供給口の等価直径 $[\text{m}]$ を表し、 μ はアゾ化合物溶解液の粘性係数 $[\text{Pa} \cdot \text{s}]$ を表す。）

[0596] 等価直径 L とは、任意断面形状の配管の開口径や流路に対し等価な円管を想定するとき、その等価円管の直径をいう。等価直径 L は、配管の断面積を A 、配管のぬれぶち長さ（周長）又は流路の外周を p とすると下記数式（２）で表される。

[0597] 数式（２）： $L = 4 A / p$

[0598] アゾ化合物溶解液と貧溶媒とが出会うときの相対速度 U は、両者が出会う部分の面に対して垂直方向の相対速度で定義される。すなわち、例えば静止している貧溶媒中にアゾ化合物溶解液を注入して混合する場合は、供給口から注入する速度が相対速度 U に等しくなる。相対速度 U の値は特に制限されないが、例えば、 $0.5 \sim 100 \text{ m}/\text{s}$ とすることが好ましく、 $1.0 \sim 50 \text{ m}/\text{s}$ とすることがより好ましい。

[0599] アゾ化合物溶解液の密度 ρ は、選択される材料の種類により定められる値であるが、例えば、 $0.8 \sim 2.0 \text{ kg}/\text{m}^3$ であることが实际的である。また、アゾ化合物溶解液の粘性係数 μ についても用いられる材料や環境温度等により定められる値であるが、例えば、 $0.5 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 50.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましい。

[0600] レイノルズ数の値は、小さいほど層流を形成しやすく、大きいほど乱流を形成しやすい。例えば、レイノルズ数を 60 以上で調節して顔料ナノ粒子の粒子径を制御して得ることができ、 100 以上とすることが好ましく、 150 以上とすることがより好ましい。レイノルズ数に特に上限はないが、例えば、 100000 以下の範囲で調節して制御することで所望の平均粒子径を持つ顔料粒子を制御して得ることができる。このとき、上記の範囲内においては、通常レイノルズ数を高めることで、より粒径の小さな顔料粒子を制御して得ることができる。

[0601] 本発明の製造方法により得られる粗アゾ顔料粒子の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、1 nm～1 μmであることが好ましく、5～700 nmであることがより好ましく、10～500 nmであることが更に好ましく、10～300 nmであることが特に好ましい。

[0602] なお、顔料粒子の粒子径に関しては、計測法により数値化して集団の平均の大きさを表現する方法があるが、よく使用されるものとして、分布の最大値を示すモード径、積分分布曲線の中央値に相当するメジアン径、各種の平均径（数平均、長さ平均、面積平均、質量平均、体積平均等）などがあり、本発明においては、特に断りのない限り、平均粒子径とは数平均粒子径をいう。

顔料粒子の粒径の測定方法としては、顕微鏡法、質量法、光散乱法、光遮断法、電気抵抗法、音響法、動的光散乱法が挙げられ、顕微鏡法、動的光散乱法が特に好ましい。顕微鏡法に用いられる顕微鏡としては、例えば、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などが挙げられる。動的光散乱法による粒子測定装置として、例えば、日機装社製ナノトラックUPA-EX150、大塚電子社製ダイナミック光散乱光度計DLS-7000シリーズなどが挙げられる。

[0603] 上記の顔料粒子の好ましい平均粒子径は、（1）工程（c）における温度、（2）貧溶媒に対するアゾ化合物の溶解度、及び、（3）攪拌速度（あるいは、レイノルズ数）を、適宜、調整することによって、達成される。

[0604] 粗アゾ顔料微粒子を析出させ分散液を調製するにあたり、アゾ化合物溶解液及び貧溶媒の少なくとも一方に分散剤を含有させてもよい。このとき、アゾ化合物溶解液に分散剤を含有させることが好ましい。分散剤は（1）析出した顔料表面に素早く吸着して、微細なナノ粒子を形成し、かつ（2）これらの粒子が再び凝集することを防ぐ作用を有するものである。

分散剤としては、例えば、アニオン性、カチオン性、両イオン性、ノニオン性の低分子又は高分子分散剤を使用することができる。

[0605] 高分子分散剤としては、その質量平均分子量が1000～500000で

あることが好ましく、10000～500000であることがより好ましく、10000～100000であることが特に好ましい。

具体的には、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド、ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール-部分ホルマール化物、ポリビニルアルコール-部分ブチラール化物、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキシド/プロピレンオキシドブロック共重合体、ポリアクリル酸塩、ポリビニル硫酸塩、ポリ(4-ビニルピリジン)塩、ポリアミド、ポリアリルアミン塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩、セルロース誘導体、澱粉誘導体などが挙げられる。その他、アルギン酸塩、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、アラビアゴム、トンガントゴム、リグニンスルホン酸塩などの天然高分子類も使用できる。なかでも、ポリビニルピロリドンが好ましい。これら高分子化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、また、低分子量の分散剤を組み合わせる用いてもよい。顔料の分散に用いる分散剤に関しては、「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」（化学情報協会、2001年12月発行）の29～46頁に詳しく記載されている。

[0606] アニオン性分散剤（アニオン性界面活性剤）としては、N-アシル-N-アルキルタウリン塩、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができる。なかでも、N-アシル-N-アルキルタウリン塩が好ましい。N-アシル-N-アルキルタウリン塩としては、特開平3-273067号明細書に記載されているものが好ましい。これらアニオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0607] カチオン性分散剤（カチオン性界面活性剤）には、四級アンモニウム塩、アルコキシ化ポリアミン、脂肪族アミンポリグリコールエーテル、脂肪族

アミン、脂肪族アミンと脂肪族アルコールから誘導されるジアミン及びポリアミン、脂肪酸から誘導されるイミダゾリン及びこれらのカチオン性物質の塩が含まれる。これらカチオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

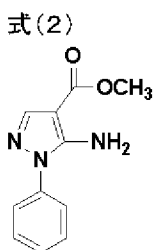
[0608] 両イオン性分散剤は、前記アニオン性分散剤が分子内に有するアニオン基部分とカチオン性分散剤が分子内に有するカチオン基部分をともに分子内に有する分散剤である。

ノニオン性分散剤（ノニオン性界面活性剤）としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチエレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステルなどを挙げることができる。なかでも、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルが好ましい。これらノニオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0609] 分散剤の含有量は、顔料100質量部に対して0.1～1000質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～500質量部の範囲であり、更に好ましくは5～200質量部の範囲である。また、分散剤は、単独で用いても、複数のものを組み合わせる用いてもよい。

[0610] 上記式（1）で表されるアゾ顔料は以下の方法によっても製造できる。すなわち、下記式（2）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化し、式（2）：

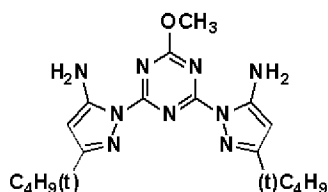
[0611] [化45]



[0612] 続いて、下記式（3）で表される化合物とカップリング反応を行うことで、上記式（1）で表されるアゾ顔料を製造することができる。

[0613] [化46]

式(3)



[0614] 本発明のアゾ顔料は、例えば、上記式(2)のジアゾ成分を既知の方法により調製したジアゾニウム塩を上記式(3)のカップリング成分とアゾカップリング反応させることにより合成できる。

[0615] ジアゾニウム塩調製及びカップリング反応は、慣用法によって実施できる。

[0616] 式(2)のジアゾニウム塩調製は、例えば酸(例えば、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等)含有反応媒質中で、ニトロソニウムイオン源、例えば亜硝酸、亜硝酸塩又はニトロシル硫酸を用いる慣用のジアゾニウム塩調整方法が適用できる。

[0617] より好ましい酸の例としては、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸を単独又は併用して用いる場合が挙げられ、その中でリン酸、又は酢酸と硫酸の併用系が特に好ましい。

[0618] 反応媒質(溶媒)の好ましい例としては、有機酸、無機酸を用いることが好ましく、特にリン酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が好ましく、その中でも酢酸及び又はプロピオン酸が好ましい。

[0619] 好ましいニトロソニウムイオン源の例としては、上記の好ましい酸含有反応媒質中でニトロシル硫酸を用いることが安定にかつ効率的にジアゾニウム塩を調製できる。

[0620] 式(2)のジアゾ成分に対する溶媒の使用量は、0.5～50質量倍が好ましく、より好ましくは1～20質量倍であり、特に3～10質量倍が好ましい。

[0621] 本発明において、式(2)のジアゾ成分は溶媒に分散している状態であっ

ても、ジアゾ成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。

[0622] ニトロソニウムイオン源の使用量はジアゾ成分に対して0.95～5.0当量が好ましく、より好ましくは1.00～3.00当量であり、特に1.00～1.10当量であることが好ましい。

[0623] 反応温度は、-15℃～30℃が好ましく、より好ましくは-10℃～10℃であり、更に好ましくは-5℃～5℃である。-10℃未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また30℃を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。

[0624] 反応時間は、30分から300分が好ましく、より好ましくは30分から200分であり、更に好ましくは30分から150分である。

[0625] カップリング反応は、酸性反応媒質中～塩基性反応媒質中で実施することができるが、本発明のアゾ顔料は酸性～中性反応媒質中で実施することが好ましく、特に酸性反応媒質中で実施することがジアゾニウム塩の分解を抑制し効率良くアゾ顔料に誘導することができる。

[0626] 反応媒質（溶媒）の好ましい例としては、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であってもよい。

- [0627] 好ましくは、極性パラメータ（E T）の値が40以上の有機溶媒である。
なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール、エチレングリコール）が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。
- [0628] 溶媒の使用量は上記式（3）で表されるカップリング成分の1～100質量倍が好ましく、より好ましくは1～50質量倍であり、更に好ましくは2～10質量倍である。
- [0629] 本発明において、式（1）を形成するカップリング成分は溶媒に分散している状態であっても、カップリング成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。
- [0630] カップリング成分の使用量は、アゾカップリング部位あたり、ジアゾ成分が0.95～5.0当量が好ましく、より好ましくは1.00～3.00当量であり、特に1.00～1.50当量であることが好ましい。
- [0631] 反応温度は、-30℃～30℃が好ましく、より好ましくは-15℃～10℃であり、更に好ましくは-10℃～5℃である。-30℃未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また30℃を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。
- [0632] 反応時間は、30分から300分が好ましく、より好ましくは30分から200分であり、更に好ましくは30分から150分である。
- [0633] 本発明のアゾ顔料の合成方法においては、これらの反応によって得られる生成物（粗アゾ顔料）は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。
- [0634] すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、造塩等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、供することができる。
- [0635] また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、又は氷

にあげ、中和してあるいは中和せずに、遊離したものをあるいは有機溶媒／水溶液にて抽出したものを、精製せずにあるいは再結晶、晶析、造塩等にて精製する操作を単独に又は組み合わせて行なった後、供することもできる。

[0636] 更に詳細に本発明のアゾ顔料の合成方法について説明する。

[0637] 本発明のアゾ顔料の製造方法は、上記式（２）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、上記式（３）で表される化合物とのカップリング反応において、該式（３）の化合物を有機溶媒に溶解させた後カップリング反応を行うことを特徴とする。

[0638] 上記式（２）で表されるヘテロ環アミンのジアゾニウム化反応は例えば、硫酸、リン酸、酢酸などの酸性溶媒中、亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸等の試薬と１５℃以下の温度で１０分～６時間程度反応させることで行うことができる。カップリング反応は、上述の方法で得られたジアゾニウム塩と上記式（３）で表される化合物とを４０℃以下、好ましくは１５℃以下で１０分～１２時間程度反応させることで行うことが好ましい。

[0639] 上述した互変異性及び／又は結晶多形の制御は、カップリング反応の際の製造条件で制御することができる。より好ましい形態である γ 型の結晶を製造する方法としては、例えば、上記式（３）で表される化合物を有機溶媒に一度溶解させた後カップリング反応を行う本発明の方法を用いるのが好ましい。このとき使用できる有機溶媒としては、例えば、アルコール溶媒が挙げられる。アルコール溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等が好ましく、その中でもメタノールが特に好ましい。

[0640] 本発明の別のアゾ顔料の製造方法は、前記式（２）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、前記式（３）で表される化合物とのカップリング反応において、極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行うことを特徴とする。

[0641] 極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行う方法によっても、 γ 型の結晶を効率よく製造することができる。極性非プロトン性溶媒の例と

しては、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルー2－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。これらの溶媒を用いる場合、上記式（3）の化合物は溶媒に完溶していても完溶していなくてもよい。

[0642] 上記の製造方法によって、上記式（1）で表される化合物は粗アゾ顔料（クルード）として得られるが、本発明の顔料として用いる場合、後処理を行うことが望ましい。この後処理の方法としては、例えば、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理などによる顔料粒子制御工程、樹脂、界面活性剤及び分散剤等による表面処理工程が挙げられる。

[0643] （ソルベントソルトミリング）

本発明の式（1）で表される化合物はソルベントソルトミリングを行うことが好ましい。

ソルベントソルトミリングとしては、例えば、粗アゾ顔料と、無機塩と、それを溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練磨砕を行うことが挙げられる。上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、平均粒子径0.5～50 μm の無機塩を用いることがより好ましい。当該無機塩の使用量は、粗アゾ顔料に対して3～20質量倍とするのが好ましく、5～15質量倍とするのがより好ましい。有機溶剤としては、水溶性有機溶剤が好適に使用でき、混練時の温度上昇により溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から高沸点溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えばジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ポリエチレングリコール、液体ポリプロピレングリコール、2－（メトキシメトキシ）タノール、2－ブトキシエタノール、2－（イソペンチルオキシ）エタノール、2－（ヘキシルオキシ）エタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテ

ル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、１－メトキシ－２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール又はこれらの混合物が挙げられる。当該水溶性有機溶剤の使用量は、粗アゾ顔料に対して０．１～５質量倍が好ましい。混練温度は、２０～１３０℃が好ましく、４０～１１０℃が特に好ましい。混練機としては、例えばニーダーやミックスマラー等が使用できる。

[0644] [η型結晶形態アゾ顔料の合成]

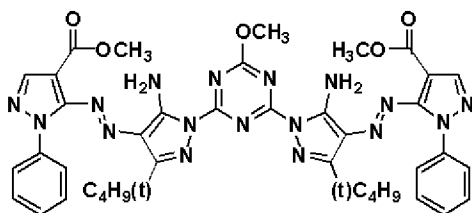
以下に、式（１）で表されるη型結晶形態アゾ顔料の合成に関して詳細に説明する。

[0645] 式（１）で表されるη型結晶形態アゾ顔料（以下、単に「アゾ顔料」又は「顔料」と称する場合がある）は、下記の製造方法により合成することができる。

本発明の製造方法は下記式（２）で表されるヘテロ環アミンから誘導したジアゾニウム塩と、下記式（３）で表される化合物とをアゾカップリング反応させる工程を含むことが好ましい。

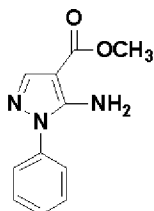
[0646] [化47]

式(1)



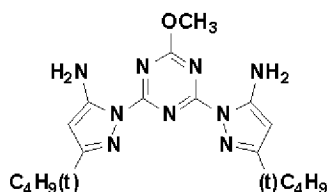
[0647] [化48]

式(2)



[0648] [化49]

式(3)



[0649] 以下に、本発明の製造方法に関して詳細に説明する。

本発明のアゾ顔料の製造方法は、粗アゾ顔料を得る工程と粗アゾ顔料を溶媒処理し η 型結晶形態アゾ顔料に変換する工程とを含むことが好ましい。

上記粗アゾ顔料の製造方法は、(a) ジアゾ化剤と式(2)で表されるヘテロ環アミンを混合させる工程、(b) 工程(a)で得た反応生成物と式(3)で表される化合物とを混合することにより反応を行い、該反応により生成した式(1)で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程、を含むことが好ましく、更に、(c) 工程(b)で得た溶液と、式(1)で表されるアゾ化合物に対する貧溶媒とを混合して、式(1)で表される顔料を晶析させる工程、を含むことがより好ましい。

工程(b)において、アゾ化合物が溶解している割合が高いと、収率が高くなるため好ましい。

[0650] 本発明に係わる工程(a)について詳細を説明する。

工程(a)では、ジアゾ化剤と式(2)で表されるヘテロ環アミンとを混合させることで、式(2)で表されるヘテロ環アミンとジアゾ化剤との反応によりジアゾニウム化合物が誘導される。この反応は酸を含む媒質中で行うことが好ましい。本明細書では、このジアゾニウム化合物を含む液を「ジアゾニウム化合物調製液」と呼ぶ。式(2)で表されるヘテロ環アミンと酸とジアゾ化剤の混合の方法に特に限定はないが、式(2)で表されるヘテロ環アミンと酸の溶液中にジアゾ化剤を添加することが好ましい。工程(a)におけるジアゾ化剤とは、式(2)で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化合物に誘導するために使用されるものであり、そのような作用を持つものであれば限定はされない。ジアゾ化剤として代表的なものには、亜硝酸エス

テル類（例えば亜硝酸イソペンチルが挙げられる）、亜硝酸塩（例えば亜硝酸ナトリウムや亜硝酸カリウムが挙げられる）、亜硝酸イソアミル、ニトロシル硫酸が挙げられ、更に好ましくは亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、ニトロシル硫酸であり、その中でも、ジアゾニウム化合物を安定かつ効率的に調製できる観点から、ニトロシル硫酸が特に好ましい。

[0651] 工程（a）で使用する酸とは、式（2）で表されるヘテロ環アミンを完溶させないまでも、わずかでも溶解できる酸を意味し、好ましくはアミノ化合物を完溶させる酸である。酸には無機酸及び有機酸が使用でき、無機酸としては、例えば、塩酸、リン酸、硫酸が挙げられ、好ましくはリン酸、硫酸であり、更に好ましくは硫酸である。有機酸には蟻酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が挙げられ、好ましくは酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸であり、更に好ましくは酢酸、プロピオン酸である。また、これらの酸は単独で用いても良いし、混合して用いても良い。混合酸としては、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、メタンスルホン酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸が挙げられ、好ましくは、リン酸／酢酸、硫酸／酢酸、硫酸／酢酸／プロピオン酸、酢酸／プロピオン酸であり、その中でも、硫酸／酢酸、酢酸／プロピオン酸が特に好ましい。これら混合酸の質量比は1／（0.1～20）が好ましく、1／（0.5～10）がより好ましく、更に好ましくは1／（1～10）である。

[0652] 工程（a）における、式（2）で表されるヘテロ環アミンに対する酸の添加量は質量比で1～100倍であり、より好ましくは2～50倍であり、3～25倍が更に好ましい。質量比が1倍以上であると、攪拌性が良化し、より確実にジアゾニウム化合物を誘導できる。一方、質量比が100倍以下になると生産性が向上して経済的となる。

また、工程（a）における、式（2）で表されるヘテロ環アミンに対するジアゾ化剤の添加量は、モル比で1.0～20倍であり、より好ましくは1.0～10倍であり、1.0～5倍が更に好ましい。ジアゾ化剤がアミノ化合物に対してモル比で1倍以上であることにより、ジアゾニウム化合物をよ

り確実に誘導でき、20倍以下であることにより、副反応によりジアゾニウム化合物が分解することを抑制できる。

[0653] 工程(a)のジアゾ化剤と式(2)で表されるヘテロ環アミンの混合では、50℃以下で実施されることが好ましく、40℃以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは30℃以下で実施することが望ましい。50℃より高い温度におけるジアゾ液の調製ではジアゾ化剤の分解が懸念される。ジアゾニウム化合物へ誘導する攪拌時間は0.3～10時間が好ましく、0.5～5時間がより好ましく、更に好ましくは1～3時間である。上記攪拌時間が0.3時間以上であることにより、ジアゾニウム化合物に完全に誘導しやすく、10時間以下であることにより、ジアゾニウム化合物の分解が生じにくい。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、30～300rpmが好ましく、40～200rpmがより好ましく、更に好ましくは50～200rpmである。攪拌速度が回転数で30rpm以上であることにより、ジアゾニウム化合物調製液の攪拌効率が良好となるため、所望の反応の進行を確実に実施できる。

[0654] 工程(a)で混合することのできる溶媒は、誘導されるジアゾニウム化合物が分解を受けなければ特に限定はない。混合可能な溶媒として例えば、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、水が挙げられる。

[0655] 工程(a)におけるジアゾニウム化合物調製液の好ましいpHは、7以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。工程(a)におけるジアゾニウム化合物調製液のpHが7より高くなると、誘導されるジアゾニウム化合物の分解が懸念される。

[0656] 次に、本発明に係わる工程(b)について詳細を説明する。

工程（b）は、前記工程（a）で得た反応生成物と式（3）で表される化合物とを混合することにより反応を行い、該反応により生成した式（1）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を得る工程である。

本明細書では、このアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液を「アゾ化合物溶解液」と呼ぶ。

[0657] アゾ化合物溶解液の調製方法としては、（I）工程（a）で得た反応生成物と式（3）で表される化合物とを混合することによりカップリング反応を行い、反応の結果、析出した式（1）で表されるアゾ顔料を、溶剤に溶解させて得る方法、及び、（II）上記カップリング反応によって得られる式（1）で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するように、該カップリング反応を実施し、その反応液を、そのまま、アゾ化合物溶解液とする方法、又は、このようにして得られたアゾ化合物溶解液を下記に詳述する工程（c）に適用することにより得られた（晶析された）アゾ顔料を、更に溶剤に溶解させて得る方法、が挙げられる。

[0658] 上記形態（I）及び（II）のいずれにおいても、工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液とカップリング成分との混合の方法に特に制限はないが、該カップリング成分を溶媒に一部又は全部溶解させて添加すること、あるいは工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液の中に、カップリング成分を固体で添加することが更に好ましい。

[0659] また、工程（b）における式（3）で表される化合物に対する前記工程（a）で得たジアゾニウム化合物調製液中のジアゾニウム化合物の量は、式（3）で表される化合物のカップリング位に対し0.8～3当量が好ましく、より好ましくはカップリング位に対し0.9～2当量であり、更に好ましくはカップリング位に対し0.95～1.5当量である。0.8当量以上であることにより、未反応のカップリング位をもつカップリング成分の残存を抑制でき、また、3当量以下であることにより、未反応のジアゾニウム化合物の残存を抑制できるため、より経済的である。

[0660] なお、上記形態（II）においては、工程（b）において式（1）で表さ

れるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解しているため、カップリング反応がよりスムーズに進行してより高純度のアゾ化合物を製造することができる。この理由は以下のように推測される。カップリング位が2個あるため、例えば1個のカップリング位のみが反応した反応中間体を經由する。この反応中間体が反応系で析出してしまうと、2個目のカップリング反応の反応速度が遅くなる。一方、ジアゾニウム化合物は不安定であるため、長時間経過すると分解が起こる懸念がある。したがって、カップリング反応は早く進行させてやることが重要であり、工程（b）において析出物を生成させない上記形態（I I）の製造方法は、結果として、高純度の顔料を製造するのに、より好適である。

[0661] 工程（b）においては溶媒を使用せずにカップリング成分を添加しても良いが、溶媒と混合して添加することが好ましい。工程（b）においてカップリング成分に溶媒を使用する場合、特に限定はされないが、上記形態（I I）となるように、すなわち、反応後に生成した前記一般式（1）で表されるアゾ化合物の少なくとも一部が溶解した溶液が得られるような溶媒であることが好ましい。

[0662] 上記形態（I）の場合、すなわち、顔料を析出させる場合、溶媒の例としては、水、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であってもよ

い。

[0663] 好ましくは、極性パラメータ（E T）の値が40以上の有機溶媒である。
なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、総炭素数5以下のケトン系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール、エチレングリコール）、総炭素数4以下のケトン系溶媒（例えばアセトン、メチルエチルケトン）が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。

[0664] また、上記形態（I I）の場合、すなわち、式（1）で表される化合物の少なくとも一部が反応液に溶解するようにカップリング反応を行う場合、溶媒の例としては、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、他ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル、が挙げられる。中でも、好ましくは、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸溶媒、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸溶媒であり、更に好ましくは、有機酸又は無機酸の酸性溶媒であり、最も好ましくは、酢酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。

特に上記形態（I I）の場合、工程（b）においては、カップリング成分を酸性溶媒に溶解又は懸濁させた酸性溶液と、工程（a）で得た反応生成物とを混合する、あるいはカップリング成分を、溶媒を使用せずに、工程（a）で得た反応生成物に添加するのが好ましい。とりわけ、酸性溶媒は、酢酸及び硫酸の少なくとも一方を含む溶媒であることが好ましい。

[0665] 上記形態（I）及び（I I）のいずれにおいても、カップリング成分に対する好ましい溶媒の添加量は、質量比で0.5～200倍が好ましく、1～100倍がより好ましく、1～50倍が更に好ましい。カップリング成分に

対する好ましい溶媒量の添加量として、質量比で0.5倍未満ではカップリング成分と溶媒の製造機における攪拌が困難になり、所望の反応が進行しない。また、200倍より大きいと不経済となる。

[0666] アゾ化合物溶解液の調製方法が、上記形態(Ⅰ)である場合、あるいは、上記形態(ⅠⅠ)であって、かつ、式(1)で表される化合物の少なくとも一部が溶解されたカップリング反応液を工程(c)に適用して得られるアゾ顔料を、更に溶剤に溶解させてアゾ化合物溶解液を調製する場合において、得られたアゾ顔料を溶解するための溶剤としては、アゾ顔料の少なくとも一部を溶解できれば特に限定されないが、上記形態(ⅠⅠ)において好ましいとして前掲した溶媒の例を同様に挙げるができる。

[0667] 上記形態(Ⅰ)、(ⅠⅠ)のいずれの工程をとるにせよ、工程(b)において最終的に得られるアゾ化合物溶解液としては、酸性溶液であることが好ましく、とりわけ、酢酸及び硫酸の少なくとも一方を含む溶液であることが好ましい。

[0668] 工程(b)において得られるアゾ化合物溶解液としては、工程(b)によって生成したアゾ化合物の全量(アゾ化合物溶解液に溶解している式(1)で表されるアゾ化合物と、アゾ化合物溶解液から析出した式(1)で表されるアゾ顔料との総和)に対する、アゾ化合物溶解液に溶解している式(1)で表されるアゾ化合物の割合が50質量%以上であることが好ましく、75質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが好ましく、100質量%(工程(b)によって生成したアゾ化合物が反応液に完全に溶解している状態)であることが最も好ましく、これにより、顔料の粒子径をより低下できる傾向となる。また、アゾ化合物が溶解している割合が高いと、収率が高くなるため好ましい。

[0669] 工程(b)における工程(a)のジアゾニウム化合物調製液とカップリング成分の混合温度は50℃以下で実施されることが好ましく、30℃以下で実施されることがより好ましく、更に好ましくは25℃以下で実施することが望ましい。50℃以上では工程(a)で誘導されたジアゾニウム化合物、

並びに生成した式（１）で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。また、混合には通常の攪拌機が用いられ、特に限定はない。製造設備に依存することはあるが、好ましい攪拌の回転数は、 $30 \sim 400 \text{ rpm}$ が好ましく、 $40 \sim 300 \text{ rpm}$ がより好ましく、更に好ましくは $50 \sim 200 \text{ rpm}$ である。攪拌速度が回転数で 30 rpm 以下となると混合液の攪拌効率が悪くなり所望の反応の進行が懸念される。工程（ｂ）における攪拌時間は $0.1 \sim 10$ 時間が好ましく、 $0.3 \sim 5$ 時間がより好ましく、更に好ましくは $0.3 \sim 3$ 時間である。 0.1 時間未満では完全に顔料へ誘導することが難しく、 10 時間より長いと式（１）で表されるアゾ化合物の分解が懸念される。

[0670] 次に本発明に係わる工程（ｃ）について詳細を説明する。

工程（ｃ）は、前記工程（ｂ）で得たアゾ化合物溶解液を、該アゾ化合物の溶解性が低い貧溶媒と混合して、顔料を晶析させる工程である。工程（ｂ）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合の方法に特に制限はないが、工程（ｂ）で得たアゾ化合物溶解液を貧溶媒の中に添加することが好ましく、その際に貧溶媒が攪拌された状態であることが好ましい。

攪拌速度は $100 \sim 10000 \text{ rpm}$ とすることが好ましく、 $150 \sim 8000 \text{ rpm}$ とすることがより好ましく、 $200 \sim 6000 \text{ rpm}$ とすることが特に好ましい。添加にはポンプ等を用いることもできる。このとき、液中添加でも液外添加でもよいが、液中添加がより好ましい。更に供給管を介してポンプで液中に連続供給することが好ましい。

[0671] 貧溶媒は特に限定されないが、式（１）で表されるアゾ化合物の溶解度が 1 g/L 以下であることが好ましく、 0.1 g/L 以下であることがより好ましい。この溶解度は酸又はアルカリの存在下で溶解された場合の溶解度であってもよい。工程（ｂ）で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒の相溶性若しくは均一混合性は、該アゾ化合物の良溶媒の貧溶媒に対する溶解量が 30 質量％以上であることが好ましく、 50 質量％以上であることがより好ましい。本明細書において、溶解度は 25°C における溶解度を指す。

[0672] 貧溶媒としては、例えば、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水

溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶媒、酢酸エチル、乳酸エチル、2-(1-メトキシ)プロピルアセテート等のエステル系溶媒等が挙げられ、好ましくは、水、塩酸、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等の水性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物溶媒であり、更に好ましくは、水、アンモニア水等の水性溶媒、炭素数1~3のアルコール溶媒、炭素数1~6のグリコール系溶媒、である。また、上記で示した溶媒の混合溶媒も好適である。最も好ましくは、水及び炭素数1~3のアルコール、炭素数1~6のグリコールからなる群から選択される1種以上の溶媒である。

[0673] 工程(b)で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合比は体積比で1/50~2/3が好ましく、1/40~1/2がより好ましく、1/20~1/2が特に好ましい。体積比で2/3以下であると、顔料の晶析が充分に起こって反応収率が上がり、体積比が1/50以上であると、生産性が向上して経済的となる。

[0674] 工程(b)で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合温度には特に制限はないが、-10~50℃で実施されることが好ましく、-5~30℃で実施されることがより好ましく、-5~25℃で実施されることが最も好ましい。

[0675] 工程(b)で得たアゾ化合物溶解液と貧溶媒との混合にあたり、レイノル

ズ数を調節することにより、析出生成させる有機ナノ粒子の粒子径を制御することができる。ここでレイノルズ数は流体の流れの状態を表す無次元数であり次式で表される。

[0676] 数式(1) : $Re = \rho U L / \mu$

[0677] (数式(1)中、 Re はレイノルズ数を表し、 ρ は工程(b)で得たアゾ化合物溶解液の密度 [kg/m^3]を表し、 U はアゾ化合物溶解液と貧溶媒とが出会うときの相対速度 [m/s]を表し、 L はアゾ化合物溶解液と貧溶媒が出会う部分の流路若しくは供給口の等価直径 [m]を表し、 μ はアゾ化合物溶解液の粘性係数 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]を表す。)

[0678] 等価直径 L とは、任意断面形状の配管の開口径や流路に対し等価な円管を想定するとき、その等価円管の直径をいう。等価直径 L は、配管の断面積を A 、配管のぬれぶち長さ(周長)又は流路の外周を p とすると下記数式(2)で表される。

[0679] 数式(2) : $L = 4 A / p$

[0680] アゾ化合物溶解液と貧溶媒とが出会うときの相対速度 U は、両者が出会う部分の面に対して垂直方向の相対速度で定義される。すなわち、例えば静止している貧溶媒中にアゾ化合物溶解液を注入して混合する場合は、供給口から注入する速度が相対速度 U に等しくなる。相対速度 U の値は特に制限されないが、例えば、 $0.5 \sim 100 \text{ m}/\text{s}$ とすることが好ましく、 $1.0 \sim 50 \text{ m}/\text{s}$ とすることがより好ましい。

[0681] アゾ化合物溶解液の密度 ρ は、選択される材料の種類により定められる値であるが、例えば、 $0.8 \sim 2.0 \text{ kg}/\text{m}^3$ であることが实际的である。また、アゾ化合物溶解液の粘性係数 μ についても用いられる材料や環境温度等により定められる値であるが、例えば、 $0.5 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 50.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましい。

[0682] レイノルズ数の値は、小さいほど層流を形成しやすく、大きいほど乱流を形成しやすい。例えば、レイノルズ数を60以上で調節して顔料ナノ粒子の粒子径を制御して得ることができ、100以上とすることが好ましく、15

0以上とすることがより好ましい。レイノルズ数に特に上限はないが、例えば、100000以下の範囲で調節して制御することで所望の平均粒子径を持つ顔料粒子を制御して得ることができる。このとき、上記の範囲内においては、通常レイノルズ数を高めることで、より粒径の小さな顔料粒子を制御して得ることができる。

[0683] 本発明の製造方法により得られる粗アゾ顔料粒子の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、1 nm～10 μ mであることが好ましく、5 nm～5 μ mであることがより好ましく、10 nm～2 μ mであることが更に好ましく、10 nm～1 μ mであることが特に好ましい。

[0684] なお、顔料粒子の粒子径に関しては、計測法により数値化して集団の平均の大きさを表現する方法があるが、よく使用されるものとして、分布の最大値を示すモード径、積分分布曲線の中央値に相当するメジアン径、各種の平均径（数平均、長さ平均、面積平均、質量平均、体積平均等）などがあり、本発明においては、特に断りのない限り、平均粒子径とは数平均粒子径をいう。

顔料粒子の粒径の測定方法としては、顕微鏡法、質量法、光散乱法、光遮断法、電気抵抗法、音響法、動的光散乱法が挙げられ、顕微鏡法、動的光散乱法が特に好ましい。顕微鏡法に用いられる顕微鏡としては、例えば、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などが挙げられる。動的光散乱法による粒子測定装置として、例えば、日機装社製ナノトラックUPA-EX150、大塚電子社製ダイナミック光散乱光度計DLS-7000シリーズなどが挙げられる。

[0685] 上記の顔料粒子の好ましい平均粒子径は、（1）工程（c）における温度、（2）貧溶媒に対するアゾ化合物の溶解度、及び、（3）攪拌速度（あるいは、レイノルズ数）を、適宜、調整することによって、達成される。

[0686] 粗アゾ顔料微粒子を析出させ分散液を調製するにあたり、アゾ化合物溶解液及び貧溶媒の少なくとも一方に分散剤を含有させてもよい。このとき、アゾ化合物溶解液に分散剤を含有させることが好ましい。分散剤は（1）析出

した顔料表面に素早く吸着して、微細なナノ粒子を形成し、かつ（２）これらの粒子が再び凝集することを防ぐ作用を有するものである。

分散剤としては、例えば、アニオン性、カチオン性、両イオン性、ノニオン性の低分子又は高分子分散剤を使用することができる。

[0687] 高分子分散剤としては、その質量平均分子量が１０００～５０００００であることが好ましく、１００００～５０００００であることがより好ましく、１００００～１０００００であることが特に好ましい。

具体的には、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド、ビニルアルコール－酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール－部分ホルマール化物、ポリビニルアルコール－部分ブチラール化物、ビニルピロリドン－酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキシド／プロピレンオキシドブロック共重合体、ポリアクリル酸塩、ポリビニル硫酸塩、ポリ（４－ビニルピリジン）塩、ポリアミド、ポリアリルアミン塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩、セルロース誘導体、澱粉誘導体などが挙げられる。その他、アルギン酸塩、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、アラビアゴム、トンガントゴム、リグニンスルホン酸塩などの天然高分子類も使用できる。なかでも、ポリビニルピロリドンが好ましい。これら高分子化合物は、１種単独であるいは２種以上を組み合わせる用いることができ、また、低分子量の分散剤を組み合わせる用いてもよい。顔料の分散に用いる分散剤に関しては、「顔料分散安定化と表面処理技術・評価」（化学情報協会、２００１年１２月発行）の２９～４６頁に詳しく記載されている。

[0688] アニオン性分散剤（アニオン性界面活性剤）としては、Ｎ－アシル－Ｎ－アルキルタウリン塩、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができる。なかでも、Ｎ－アシル－Ｎ－アルキルタウリン塩が好ましい。Ｎ－アシル－

N-アルキルタウリン塩としては、特開平3-273067号明細書に記載されているものが好ましい。これらアニオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0689] カチオン性分散剤（カチオン性界面活性剤）には、四級アンモニウム塩、アルコキシル化ポリアミン、脂肪族アミンポリグリコールエーテル、脂肪族アミン、脂肪族アミンと脂肪族アルコールから誘導されるジアミン及びポリアミン、脂肪酸から誘導されるイミダゾリン及びこれらのカチオン性物質の塩が含まれる。これらカチオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0690] 両イオン性分散剤は、前記アニオン性分散剤が分子内に有するアニオン基部分とカチオン性分散剤が分子内に有するカチオン基部分をともに分子内に有する分散剤である。

ノニオン性分散剤（ノニオン性界面活性剤）としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチエレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステルなどを挙げることができる。なかでも、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルが好ましい。これらノニオン性分散剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0691] 分散剤の含有量は、顔料100質量部に対して0.1～1000質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～500質量部の範囲であり、更に好ましくは5～200質量部の範囲である。また、分散剤は、単独で用いても、複数のものを組み合わせる用いてもよい。

[0692] 本発明の実施態様としては、前記工程（b）で得たアゾ化合物溶解液が、アゾ化合物が反応液に完全に溶解している状態であり、このアゾ化合物溶解液に、炭素数1～3のアルコール、好ましくはメタノールを貧溶媒として混合することが好ましい。このような実施態様にて粗アゾ顔料を製造することにより、最終的に、粒子径の小さい、所望の η 型結晶形態アゾ顔料を効率よ

く得ることができる。

[0693] 上記の製造方法によって、上記式(1)で表される化合物は粗アゾ顔料(クルード)として得られる。結晶形態のアゾ顔料を得る方法としては、後処理を行うことが望ましい。この後処理の方法としては、例えば、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理などによる顔料粒子制御工程が挙げられる。

[0694] 例えば、前記工程(b)で得たアゾ化合物溶解液に貧溶媒として水を混合することにより非結晶形態のアゾ顔料を析出させ、該非結晶形態のアゾ顔料を結晶変換により η 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

前記工程(b)で得たアゾ化合物溶解液に貧溶媒としてメタノールを混合することにより ζ 型結晶形態のアゾ顔料を析出させ、 ζ 型結晶形態のアゾ顔料を結晶変換により結晶形態のアゾ顔料を得ることもできる。

以下結晶変換について説明する。

[0695] 本発明における結晶変換とは、結晶形態を変換することを表し、変換前は、非晶質であっても、変換後の結晶形態とは異なる結晶形態を有していても良い。結晶変換の方法としては、上記の後処理を挙げることができ、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理が好ましく、より好ましくは、ソルトミリング、ソルベントミリング、溶媒加熱処理であり、特に好ましくは溶媒加熱処理である。

結晶変換によれば、化合物を、非晶質な状態から結晶形態に変換するだけでなく、ある結晶形態から、異なる結晶形態に変換することもできる。

[0696] 本発明の、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 4.8° 、 9.2° 及び 13.0° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法は、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の

(i) 6.6° 、 9.2° 及び 21.5° (ζ 型結晶形態のアゾ顔料)

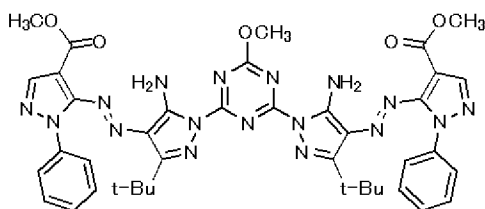
(i i) 4. 8°、7. 2° 及び 9. 7° (δ 型結晶形態のアゾ顔料)

(i i i) 5. 9°、7. 0° 及び 8. 9° (γ 型結晶形態のアゾ顔料)

のいずれかに特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ化合物又はその互変異性体を、溶媒加熱処理した後に加熱により溶媒和することを特徴とする。

式(1)

[0697] [化50]



[0698] (溶媒加熱処理)

本発明において溶媒加熱処理とは、具体的には、非晶質な式(1)で表されるアゾ化合物、又は結晶形態のアゾ顔料、その塩、水和物又は溶媒和物を溶媒中で加熱攪拌することをいう。

溶媒加熱処理によって、効率よく結晶変換をすることができる。例えば、非結晶形態のアゾ顔料の溶媒和物を加熱攪拌することで δ 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

[0699] ζ 型結晶形態のアゾ顔料、 δ 型結晶形態のアゾ顔料及び γ 型結晶形態のアゾ顔料のいずれかを溶媒加熱処理して η 型結晶形態のアゾ顔料を得ることができる。

例えば、 ζ 型結晶形態のアゾ顔料は、前述の製造方法によって得ることができる。また、 γ 型結晶形態のアゾ顔料は後述の製造方法によって得ることができる。

溶媒加熱処理に使用される溶媒としては、結晶成長を抑制させる点から、結晶変換した後の式(1)で表されるアゾ顔料の溶解性が低い溶媒が好ましい。

[0700] ζ 型結晶形態のアゾ顔料、及び γ 型結晶形態のアゾ顔料を η 型結晶形態のアゾ顔料に結晶変換する際の溶媒としては、例えば、ケトン系化合物、芳香

族系化合物、アセトニトリルが好ましく、その中でもアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、アセトニトリル、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン等の極性非プロトン性有機溶媒又はこれらの混合物等が挙げられ、その中でもアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、アセトニトリル、N－メチル－2－ピロリドンが好ましく、N－メチル－2－ピロリドン又はアセトンがより好ましく、アセトンが更に好ましい。上記で挙げた溶媒に、更に無機又は有機の酸又は塩基を加えても良く、他の種類の溶媒（例えばメタノール，エタノール，2－プロパノール，*t*－ブチルアルコール等のアルコール系有機溶剤）との混合溶媒であっても良い。

[0701] 溶媒加熱処理に使用する溶媒の量は、非晶質な式（１）で表されるアゾ化合物に対して１～１００倍であることが好ましく、５～５０倍であることが更に好ましく、８～３０倍であることがより好ましい。１倍よりも少ないと、攪拌性を確保できないため好ましくない。また、１００倍よりも多いと、生産性が悪くなるため、経済的ではないため、好ましくない。

[0702] 溶媒加熱処理における加熱攪拌の温度は、所望する顔料の一次粒子径の大きさによって異なるが、１５～１５０℃が好ましく、２０～１２０℃であることがより好ましく、２０～１００℃が更に好ましい。１５℃よりも低温では、結晶変換が起こるために長時間を要してしまい、効率的ではない。一方、１５０℃よりも高温では、アゾ顔料（１）の一部が分解してしまうため好ましくない。溶媒加熱処理は還流下で行うことが好ましい。

[0703] 結晶変換のための攪拌時間は結晶変換が起こっていれば何分でも良いが、５～１５００分が好ましく、１０～６００分が更に好ましく、３０～３００分がより好ましい。５分より短いと、部分的に非晶質な箇所が残存してしまう可能性があり好ましくない。一方、１５００分より長いと、非効率的で好ましくない。

[0704] （ソルベントソルトミリング）

ソルベントソルトミリングとしては、例えば、粗アゾ顔料と、無機塩と、

それを溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練磨砕を行うことが挙げられる。上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、平均粒子径 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の無機塩を用いることがより好ましい。当該無機塩の使用量は、粗アゾ顔料に対して $3 \sim 20$ 質量倍とするのが好ましく、 $5 \sim 15$ 質量倍とするのがより好ましい。有機溶剤としては、水溶性有機溶剤が好適に使用でき、混練時の温度上昇により溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から高沸点溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えばジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ポリエチレングリコール、液体ポリプロピレングリコール、2-(メトキシメトキシ)タノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール又はこれらの混合物が挙げられる。当該水溶性有機溶剤の使用量は、粗アゾ顔料に対して $0.1 \sim 5$ 質量倍が好ましい。混練温度は、 $20 \sim 130^\circ\text{C}$ が好ましく、 $40 \sim 110^\circ\text{C}$ が特に好ましい。混練機としては、例えばニーダーやミックスマラー等が使用できる。

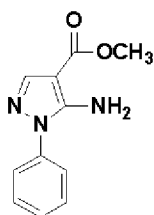
[0705] 本発明の式(1)で表される η 型結晶形態アゾ顔料は、更に後処理を行うことができ、例えば、樹脂、界面活性剤及び分散剤等による表面処理をすることができる。

[0706] 上記式(1)で表されるアゾ顔料は以下の方法によっても製造できる。すなわち、下記式(2)で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化し、続いて、下記式(3)で表される化合物とカップリング反応を行うことで、上記

式（１）で表されるアゾ顔料を製造することができる。

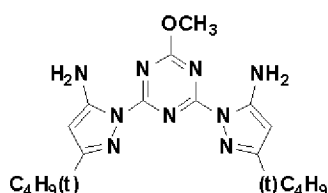
[0707] [化51]

式（２）



[0708] [化52]

式（３）



[0709] 本発明のアゾ顔料は、例えば、上記式（２）のジアゾ成分を既知の方法により調製したジアゾニウム塩を上記式（３）のカップリング成分とアゾカップリング反応させることにより合成できる。

[0710] ジアゾニウム塩調製及びカップリング反応は、慣用法によって実施できる。

[0711] 式（２）のジアゾニウム塩調製は、例えば酸（例えば、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等）含有反応媒質中で、ニトロソニウムイオン源、例えば亜硝酸、亜硝酸塩又はニトロシル硫酸を用いる慣用のジアゾニウム塩調整方法が適用できる。

[0712] より好ましい酸の例としては、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸を単独又は併用して用いる場合が挙げられ、その中でリン酸、又は酢酸と硫酸の併用系が特に好ましい。

[0713] 反応媒質（溶媒）の好ましい例としては、有機酸、無機酸を用いることが好ましく、特にリン酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が好ましく、その中でも酢酸及び又はプロピオン酸が好ましい。

[0714] 好ましいニトロソニウムイオン源の例としては、上記の好ましい酸含有反

応媒質中でニトロシル硫酸を用いることが安定にかつ効率的にジアゾニウム塩を調製できる。

[0715] 式(2)のジアゾ成分に対する溶媒の使用量は、0.5～50質量倍が好ましく、より好ましくは1～20質量倍であり、特に3～10質量倍が好ましい。

[0716] 本発明において、式(2)のジアゾ成分は溶媒に分散している状態であっても、ジアゾ成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。

[0717] ニトロソニウムイオン源の使用量はジアゾ成分に対して0.95～5.0当量が好ましく、より好ましくは1.00～3.00当量であり、特に1.00～1.10当量であることが好ましい。

[0718] 反応温度は、-15℃～30℃が好ましく、より好ましくは-10℃～10℃であり、更に好ましくは-5℃～5℃である。-10℃未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また30℃を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。

[0719] 反応時間は、30分から300分が好ましく、より好ましくは30分から200分であり、更に好ましくは30分から150分である。

[0720] カップリング反応は、酸性反応媒質中～塩基性反応媒質中で実施することができるが、本発明のアゾ顔料は酸性～中性反応媒質中で実施することが好ましく、特に酸性反応媒質中で実施することがジアゾニウム塩の分解を抑制し効率良くアゾ顔料に誘導することができる。

[0721] 反応媒質(溶媒)の好ましい例としては、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることができるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリ

コール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であってもよい。

- [0722] 好ましくは、極性パラメータ（E T）の値が40以上の有機溶媒である。
なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒（例えば、メタノール、エチレングリコール）が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。
- [0723] 溶媒の使用量は上記式（3）で表されるカップリング成分の1～100質量倍が好ましく、より好ましくは1～50質量倍であり、更に好ましくは2～10質量倍である。
- [0724] 本発明において、式（1）を形成するカップリング成分は溶媒に分散している状態であっても、カップリング成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。
- [0725] カップリング成分の使用量は、アゾカップリング部位あたり、ジアゾ成分が0.95～5.0当量が好ましく、より好ましくは1.00～3.00当量であり、特に1.00～1.50当量であることが好ましい。
- [0726] 反応温度は、-30℃～30℃が好ましく、より好ましくは-15℃～10℃であり、更に好ましくは-10℃～5℃である。-30℃未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また30℃を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。
- [0727] 反応時間は、30分から300分が好ましく、より好ましくは30分から200分であり、更に好ましくは30分から150分である。
- [0728] 本発明のアゾ顔料の合成方法においては、これらの反応によって得られる

生成物（粗アゾ顔料）は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。

[0729] すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、造塩等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、供することができる。

[0730] また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、又は氷にあげ、中和してあるいは中和せずに、遊離したものをあるいは有機溶媒／水溶液にて抽出したものを、精製せずにあるいは再結晶、晶析、造塩等にて精製する操作を単独に又は組み合わせて行なった後、供することもできる。

[0731] 更に詳細に本発明のアゾ顔料の合成方法について説明する。

[0732] 本発明にかかるアゾ顔料の製造方法は、上記式（２）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、上記式（３）で表される化合物とのカップリング反応において、該式（３）の化合物を有機溶媒に溶解させた後カップリング反応を行うことが好ましい。

[0733] 上記式（２）で表されるヘテロ環アミンのジアゾニウム化反応は例えば、硫酸、リン酸、酢酸などの酸性溶媒中、亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸等の試薬と１５℃以下の温度で１０分～６時間程度反応させることで行うことができる。カップリング反応は、上述の方法で得られたジアゾニウム塩と上記式（３）で表される化合物とを４０℃以下、好ましくは１５℃以下で１０分～１２時間程度反応させることで行うことが好ましい。

[0734] 上述した互変異性及び／又は結晶多形の制御は、カップリング反応の際の製造条件で制御することができる。η型の結晶を製造する方法としては、例えば、上記式（３）で表される化合物を有機溶媒に一度溶解させた後カップリング反応を行う本発明の方法を用いるのが好ましい。このとき使用できる有機溶媒としては、例えば、アルコール溶媒が挙げられる。アルコール溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等が好ましく、その中でもメタノールが特に好ましい。

[0735] 別のアゾ顔料の製造方法は、前記式（２）で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、前記式（３）で表される化合物とのカップリング反応において、極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行うことを特徴とする。

[0736] 極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行う方法によっても、 η 型の結晶を効率よく製造することができる。極性非プロトン性溶媒の例としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。これらの溶媒を用いる場合、上記式（３）の化合物は溶媒に完溶していても完溶していなくてもよい。

[0737] 上記の製造方法によって、上記式（１）で表される化合物は粗アゾ顔料（クルード）として得られるが、本発明の顔料として用いる場合、後処理を行うことが望ましい。この後処理の方法としては、例えば、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理などによる顔料粒子制御工程、樹脂、界面活性剤及び分散剤等による表面処理工程が挙げられる。

[0738] 本発明の式（１）で表される化合物は後処理として溶媒加熱処理及び／又はソルベントソルトミリングを行うことが好ましい。

溶媒加熱処理、ソルベントソルトミリングの方法及び条件は上述したものと同様である。

[0739] 〔顔料分散物〕

本発明の顔料分散物は、本発明のアゾ顔料又は互変異性体を少なくとも１種を含むことを特徴とする。これにより、色彩的特性、耐久性及び分散安定性に優れた顔料分散物とすることができる。

[0740] 本発明の顔料分散物は、水系であっても非水系であってもよいが、水系の顔料分散物であることが好ましい。本発明の水系顔料分散物において顔料を分散する水性の液体は、水を主成分とし、所望により親水性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記親水性有機溶剤としては、例えば、

メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートトリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコール誘導体、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン等のアミン、ホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

[0741] 更に、本発明の水系顔料分散物には水性樹脂を含んでいてもよい。水性樹脂としては、水に溶解する水溶解性の樹脂、水に分散する水分散性の樹脂、コロイダルディスパーション樹脂、又はそれらの混合物が挙げられる。水性樹脂として具体的には、アクリル系、スチレン-アクリル系、ポリエステル

系、ポリアミド系、ポリウレタン系、フッ素系等の樹脂が挙げられる。

[0742] 本発明において分散剤は低分子及び高分子、更に水溶性及び水不溶性の中から任意で選択できるが、印画物の画質の観点から、高分子が好ましい。更に、水系で分散を行うので、分散性、分散物安定性の観点から、水溶性であることが好ましい。本発明において分散剤は、水溶性高分子であることが特に好ましい。

また、本発明において「分散剤」は、架橋剤で架橋化された状態のものも意味する。本発明の顔料分散物では、この分散剤が顔料に吸着されたものが望ましい。

[0743] 分散剤は分子中に、電荷反発による効果があるため、分散物の保存安定性の観点から1以上、好ましくは10以上のカルボキシ基を持つことが好ましい。架橋剤が2つのエポキシ基をもつときは、架橋反応によりエポキシ基とカルボキシ基が架橋するために、カルボキシ基が減るので、ポリマーは10以上のカルボキシ基を持つことが好ましい。

ポリマー中にあるカルボキシ基は酸（ —COOH ）の形でも、塩の形でもよい。塩としては、例えば、金属イオン、アンモニウム、置換アンモニウム、4級アンモニウム又はピリジニウム塩などが挙げられる。好ましくは、金属イオン、アンモニウムであり、更に好ましくはカリウムイオン、ナトリウムイオンである。

[0744] 本発明の高分子分散剤はポリウレタン、ポリエステル、ポリビニルを含み、より好ましくはポリウレタン、ポリエステル、ポリビニルであり、最も好ましくはポリビニル（ビニルポリマー）である。本発明では2種類以上のポリマーを組み合わせてもよい。

ポリマーへのカルボキシ基の導入は少なくとも1つのカルボキシ基を含むモノマーの共重合によって得られる。好ましいポリビニルには、モノマーとしてイタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、メタクリル酸、アクリル酸、 β -カルボキシエチルアクリレートを用いるが、好ましくはメタクリル酸、アクリル酸、 β -カルボキシエチルアクリレートを用いる。

[0745] ポリマー中のカルボキシル基は、まず、架橋剤中の架橋性基と架橋する作用をもつ。架橋性基としては酸無水物、エポキシ基が挙げられ、エポキシ基が特に望ましい。反応性が高いので、温和な条件で架橋することができるからである。更に、未反応カルボキシル基は最終微粒子分散物の沈降及び凝集に対する安定性に有効である。カルボキシル基は極性溶媒特に水溶媒中で安定性基として有効である。カルボキシル基が顔料分散物中で安定性に寄与する唯一の基である場合、全てのカルボキシ基が架橋剤と架橋してしまうと、分散物の安定性が著しく低下する。そのため、架橋反応が完結した後に未反応カルボキシル基が残るように、エポキシ基に対してカルボキシル基のモル過剰とすることが好ましく、エポキシ基に対してカルボキシル基をモル比で 30 : 1 ~ 1.1 : 1、より好ましくは 25 : 1 ~ 1.1 : 1、特に好ましくは 20 : 1 ~ 2 : 1 とすることが望ましい。

ポリマーは他の安定性基を持っていたてもよい。安定性基の選択及びその量は溶媒の性質に大きく依存する。安定性基は実際、親水性（例えば、極性溶媒）であるか、疎水性（例えば、無極性溶媒）であるかに依存する。

好ましいポリマー分散剤は親水性モノマー、疎水性モノマーの両方から得られる。

[0746] 親水性モノマーはイオン性基又は非イオン性基である親水性を含むモノマーである。イオン性基はカチオンでもよいが、好ましくはアニオンである。カチオン性基も、またアニオン性基も分散剤に両性的安定性 (amphoteric stabilisation) を与える。好ましいアニオン性基はフェノキシ、スルホン酸、硫酸、ホスホン酸、ポリリン酸、リン酸の基（塩でもよい）である。好ましいカチオン性基は4級アンモニウム、ベンズアルコニウム、グアニジン、ピグアニジン、及びピリジニウムである。これらは水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、臭化物、沃化物及び弗化物のような塩の形でよい。好ましい非イオン性基はグルコキシド、糖類、ピロリドン、アクリルアミド、及び特にヒドロキシル基及びポリ（アルキレンオキシド）基であり、より好ましくはポリ（エチレンオキシド）基又はポリ（プロピレンオ

キシド) 基であり、特に $-(CH_2CH_2O)_nH$ 又は $-(CH_2CH_2O)_nC_{1-4}$ -アルキルである。ここで、 n は 3 ~ 200 (好ましくは 4 ~ 20) を表す。これ以降、例えば C_{1-4} -の表現は “炭素数 1 ~ 4 の” を表す。ポリマーは非イオン性基のみを、ポリマー全体で複数の非イオン性基を、また非イオン性基を含む 1 以上のポリマー鎖を含んでいてもよい。ヒドロキシル基はポリビニルアルコール、ポリヒドロキシル機能のアクリリックス及びセルロースを用いて挿入される。エチレンオキシ基はポリエチレンオキシドのようなポリマー鎖を用いて挿入される。

疎水性モノマーは疎水性基を含むモノマーである。疎水性基を有する代表的なものは 3 以下で好ましくは 0 の親水性基を持つ、炭化水素類、フルオロカーボン類、ポリ C_{3-4} アルキレンオキシ類及びアルキルシロキサン類である。疎水性基は、好ましくは C_{3-50} 鎖であり、また疎水性モノマー中にプロピレンオキシドを側鎖又は直鎖に有し得る。

ポリマーは、ホモポリマーでもよいが、好ましくは共重合体 (コポリマー) である。ポリマーはランダムポリマー (統計上短いブロック又はセグメント) を含むが、好ましくは、グラフトポリマー (長いブロック又はセグメント) を含む。また、ポリマーは交互 (a l t e r n a t i n g) ポリマーでもよい。ポリマーは分岐していてもよいが、好ましくは直鎖である。ポリマーは 2 以上のセグメント (例えば、ブロック及びグラフト、コポリマー) を持ってもよいが好ましくはランダムである。

ポリマーが 2 以上のセグメントを持つ場合の態様では、少なくとも 1 つのセグメントは疎水性であり、少なくとも 1 つのセグメントは互いに関連性の親水性であることが好ましい。疎水性及び親水性セグメントをつくる好ましい方法はそれぞれ疎水性及び親水性モノマーの共重合による。ポリマーが少なくとも 1 つの疎水性セグメント及び少なくとも 1 つの親水性セグメントもつ場合、カルボキシル基は疎水性セグメントにあっても、また親水性セグメントにあっても、また両方のセグメントにあってもよい。

[0747] ビニルポリマー (ポリビニル) はどのような適切な手段によって製造され

てもよい。ビニルポリマーの好ましい製造方法は、特に（メタ）アクリレートとビニルナフタレン（特にスチレンモノマー）のようなビニルモノマーを用いるフリーラジカル重合である。適切なフリーラジカル重合は懸濁重合、溶液重合、分散重合、乳化重合に限定されないが、好ましくは溶液重合である。

ビニルポリマーは（メタ）アクリレートモノマーを用いる場合が好ましい。

ビニルポリマーは好ましくは共重合体（コポリマー）である。

疎水性モノマー及び親水性モノマーから導かれるコポリビニル分散剤は好ましくは実質的にセグメントをもたない。例えば、コポリビニルポリマーはセグメント長が非常に短いか存在しないようなフリーラジカル重合によって製造される。かかる場合はしばしば「ランダム」重合と呼ばれる。セグメントをもつコポリビニルポリマーはリビング重合、特に原子団転移（*group transfer*）重合、原子転移（*atom transfer*）重合、マクロモノマー（*macromonomer*）重合、グラフト重合、アニオン又はカチオン重合のような重合方法によって製造される。好適な親水性ビニルモノマーは非イオン性及びイオン性モノマーである。好ましい非イオン性モノマーは糖類、グルコース、アミド、ピロリドンであり、特にヒドロキシ基及びエトキシ基をもつものである。好ましい非イオン性モノマーの例としては、ヒドロキシ エチルアクリレート、ヒドロキシ エチルメタアクリレート、ビニルピロリドン、エトキシ化された（メタ）アクリレート及び（メタ）アクリルアミドが挙げられる。好適なイオン性ビニルモノマーはカチオン性であってもよいが、好ましくはアニオン性である。

好ましいアニオン性ビニルモノマーはカルボキシ基及び／又は燐酸基及び／又はスルホン酸基（これらの酸はフリーでも塩でもよい）を含むものである。好ましい例として、（メタ）アクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルベンジルスルホン酸、ビニルスルホン酸、（メタ）アクリロイルオキシアルキルスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロ

イルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸、アクリロイルオキシブチルスルホン酸、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸、メタクリロイルオキシブチルスルホン酸)、2-アクリルアミド-2-アルキルアルカンスルホン酸(例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸)、2-メタクリルアミド-2-アルキルアルカンスルホン酸(例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸)、モノー(アクリロイルオキシアルキル)燐酸塩(例えば、モノー(アクリロイルオキシエチル)燐酸塩、モノー(3-アクリロイルオキシプロピル)燐酸塩)、モノー(メタクリロイルオキシアルキル)燐酸塩(例えば、モノー(メタクリロイルオキシエチル)燐酸塩、モノー(3-メタクリロイルオキシプロピル)燐酸塩)が挙げられる。

好ましいカチオンビニルモノマーは4級アミン、ピリジン、グアニジン及びビグアニジン基を含むものである。

好ましい疎水性ビニルモノマーは親水性基を持たない。好ましい疎水性ビニルモノマーとしては C_{1-20} -ヒドロカルビル(メタ)アクリレート、ブタジエン、スチレン及びビニルナフタレンが挙げられ、 C_{1-20} -ヒドロカルビル(メタ)アクリレート(例、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート)が好ましく、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレートが特に好ましい。これらのヒドロカルビル基は分岐でもよいが、好ましくは直鎖である。

[0748] 少なくとも1つのカルボキシル基を持つポリエステルはジオールモノマーと過剰量のジカルボン酸モノマーとの反応によっても生成される。カルボキシル基はカルボキシル基を持つジオールとジカルボン酸モノマーとの共重合によっても導入できる。

ポリエステルはジカルボン酸とジオールとのエステル化で製造されるのが典型的なものである。

[0749] カルボキシル基を有するポリエステルは、例えば、カルボキシル基含有化合物と水酸基含有化合物とを、カルボキシル基が残存するように、溶融法、溶剤法などの公知の方法によって脱水縮合反応を行うことにより製造することができる。

[0750] ポリエステルは、一塩基酸、多塩基酸の如きカルボキシル基を有する化合物と、ジオール、ポリオールの如き水酸基を有する化合物とを適宜選択して脱水縮合させて得られるもの等が挙げられ、更に、油脂類又は脂肪酸類を使用したものがアルキッド樹脂となる。

[0751] 本発明で使用するポリエステルが有するカルボキシル基は、主に、ポリエステルを構成する二塩基酸以上の多塩基酸に由来する未反応のカルボキシル基である。

[0752] 多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、（無水）コハク酸、セバシン酸、ダイマー酸、（無水）マレイン酸、（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、（無水）トリメリット酸、（無水）ピロメリット酸などが挙げられる。

[0753] 多塩基酸以外に使用可能なカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、テレフタル酸ジメチルの如き酸の低級アルキルエステル類；安息香酸、p-ターシャリブチル安息香酸、ロジン、水添ロジンの如き一塩基酸類；脂肪酸及び油脂類；分子末端に1個又は2個のカルボキシル基を有するマクロモノマー類；5-ソジウムスルフォイソフタル酸及びそのジメチルエステル類などが挙げられる。

- [0754] 水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,5-ペンタンジオール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの如きポリオール類；「カーデュラE-10」（シェル化学工業株式会社製の合成脂肪酸のグリシジルエステル）などのモノグリシジル化合物類、分子片末端に水酸基を2個有するマクロモノマー類などが挙げられる。
- [0755] また、ポリエステルを合成する際に、ひまし油、1,2-ヒドロキシステアリン酸などの水酸基含有脂肪酸又は油脂類；ジメチロールプロピオン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、 ϵ -カプロラク톤の如きカルボキシル基と水酸基とを有する化合物なども使用できる。
- [0756] 更に、二塩基酸の一部をジイソシアネート化合物に代えることもできる。
- [0757] また、カルボキシル基を有するポリエステルは、水酸基を有するポリエステルに、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸などの無水酸を付加反応せしめる方法によっても製造することができる。
- [0758] 水酸基とカルボキシル基とを有するポリエステルは、例えば、ポリエステル樹脂の脱水縮合反応において、公知の方法に従って、水酸基とカルボキシル基とが残存するように反応させることによって容易に製造することができる。
- [0759] 第3級アミノ基とカルボキシル基とを有するポリエステルは、例えば、ト

リエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン等の第3級アミノ基と水酸基とを有する化合物を、ポリエステル樹脂を製造する際のアルコール成分として使用することによって容易に製造することができる。

[0760] ラジカル重合性不飽和基とカルボキシル基を有するポリエステルは、例えば、[1] 水酸基とカルボキシル基とを有するポリエステルに、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和基含有モノマー類、あるいは、無水マレイン酸などのラジカル重合性不飽和基を有する無水酸を付加反応せしめる方法、[2] カルボキシル基を有するポリエステル樹脂に、エポキシ基を有する重合性モノマー類を付加反応せしめる方法、[3] 酸成分として無水マレイン酸などのラジカル重合性不飽和基含有モノマーを使用してポリエステル樹脂を合成する方法、等によって容易に製造することができる。

[0761] ポリウレタンはポリオール成分（例えば、ジイソシアネート）とポリオール成分（例えば、ジオール）との縮合反応で好ましく製造される。

カルボキシル基を有するポリウレタンは、例えば、カルボキシル基を導入する成分としてのジメチロールプロピオン酸の如きカルボキシル基と水酸基とを有する化合物を含有するポリオール成分と、ポリイソシアネート成分とを反応させることによって、容易に製造することができる。

[0762] ポリオール成分としては、ポリエステルの製造方法において掲げたジオール成分のほか、必要に応じて、3官能以上のポリオール化合物を使用することもできる。

[0763] ポリイソシアネート成分としては、例えば、2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、1，5-ナフタレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添メタキシリレンジ

イソシアネート、粗製4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如きジイソシアネート化合物のほか、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートの如きポリイソシアネート化合物も使用できる。

[0764] ポリウレタンの製造は、常法に従えばよい。例えば、イソシアネート基と反応しない不活性な有機溶剤溶液中で、室温又は40～100℃程度の温度で付加反応を行うのが好ましい。その際、ジブチル錫ジラウレート等の公知の触媒を使用しても良い。

[0765] ポリウレタンを製造する際の反応系には、ジアミン、ポリアミン、N-メチルジエタノールアミンの如きN-アルキルジアルカノールアミン；ジヒドラジド化合物などの公知の鎖伸長剤も使用できる。

[0766] 水酸基とカルボキシル基とを有するポリウレタンは、例えば、ポリウレタンを製造する際に、イソシアネート基よりも水酸基が多くなる割合で反応させることにより容易に製造することができる。あるいは、カルボキシル基と末端イソシアネート基とを有するポリイソシアネートに、1分子中に水酸基を2個以上有する化合物を付加反応させることによっても容易に製造することができる。

[0767] 第3級アミノ基とカルボキシル基とを有するポリウレタンは、例えば、ポリオール成分の一部としてN-メチルジエタノールアミンなどのN-アルキルジアルカノールアミンを使用することにより容易に製造することができる。

[0768] ブロック化イソシアネート基とカルボキシル基とを有するポリウレタンは、例えば、カルボキシル基と末端イソシアネート基とを有するポリイソシアネートに、公知のブロック剤を付加反応させることにより容易に製造することができる。

[0769] エポキシ基とカルボキシル基とを有するポリウレタンは、例えば、カルボキシル基と末端イソシアネート基とを有するポリイソシアネートに、水酸基とエポキシ基とを有する化合物を付加反応させることにより容易に製造することができる。

- [0770] 水酸基とエポキシ基とを有する化合物としては、例えば、グリシドール、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル等が挙げられる。
- [0771] ラジカル重合性不飽和基を、酸性基としてカルボキシル基を有するポリウレタンは、例えば、末端イソシアネート基を有するポリイソシアネートに、前述した如き水酸基を有する重合性モノマー類、及びグリセロールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどの水酸基とラジカル重合性不飽和基とを有する化合物を付加反応せしめる方法等によって容易に製造することができる。
- [0772] 加水分解性アルコキシシラン基を、酸性基としてカルボキシル基を有するポリウレタンは、例えば、末端イソシアネート基を有するポリイソシアネートに、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランの如きイソシアネート基と反応しうる活性水素を有するシランカップリング剤を付加反応させる方法等により容易に製造することができる。
- [0773] ポリマーは微粒子分散物を製造する過程で用いる液体媒体に合うようにまた微粒子分散物に用いられる最終組成物（例えば、インク）中の液体展色剤（ベヒクル）に合うように選ばれる。例えば、微粒子分散物が水性のインクジェット記録用インクに用いられる場合には、好ましくはポリマーは親水性である。

〔分子量〕

分散剤の重量平均分子量は10000以上200000以下が好ましく、更に15000以上150000以下であることが好ましく、中でも20000以上100000以下であることがより好ましい。10000以上では印画物の画質が優れ好ましい一方、200000以下では、粘度が高くなるのを抑制でき、更に貯蔵安定性がの低下を防ぎ、好ましい。

[0774] [D/P値]

分散剤の含有量は、顔料100質量部に対して20～100質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは25～90質量部の範囲であり、更に好ましくは30～70質量部の範囲である。また、分散剤は、単独で用いても、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

分散剤の含有量が20質量部未満の場合、分散剤の量が顔料に対して不十分になり、貯蔵安定性が不十分になる。一方、100質量部超過の場合、粘度が高くなり、更に貯蔵安定性が低下するため不適である。

前記顔料分散物中の着色剤の含有量をP、分散剤の含有量をDとし、含有量Dと含有量Pとの比をD/P値としたときに、D/P値が0.15以上1.0以下であることが好ましく、0.16以上0.8以下であることがより好ましく、0.17以上0.7以下であることが更に好ましい。

[0775] [酸価]

分散剤は架橋剤と架橋するために十分な酸価をもつ必要があり、少なくとも50mg KOH/g以上の酸価をもつものが好ましい。

全ての態様において、上記の酸価は好ましくは70～200mg KOH/gであり、より好ましくは70～160mg KOH/gである。係る酸価をもつ分散剤は改良された保存安定性を与える。

また、50mg KOH/gより低いと、水系溶媒への溶解性が低いため不適である。

[0776] [溶解性]

分散剤は水不溶性、水溶性のどちらでも良いが、水への溶解性として、1g/100mL以上であることが好ましく、更に好ましくは、3g/100mL以上であり、特に好ましくは5g/100mL以上である。

1g/(100m)L未満では、水への溶解性が低いために、顔料粒子に吸着しにくくなり、分散性が低下する場合がある。

[0777] [架橋]

前記水系分散物が、架橋剤により架橋されていることが好ましい。

本発明のより好ましい形態は、分散剤は架橋する前に顔料表面に吸着し、相対的に安定な分散物が形成され、そしてこの分散工程に引き続き、架橋剤を用いて架橋する工程を実施することによりより高度な保存安定性を有し、印画物の画質に優れる分散物が得られる。

少なくとも 50 mg/KOH 以上の酸価をもつ分散剤を用いる場合には、架橋剤はオリゴマー分散基を持っていたり、持たなくてもよい。「オリゴマー」という言葉は分子量に上限はないし、また繰り返し単位の上限もない意味で用いる。1以上のオリゴマー分散基を持つ架橋剤は生じた微粒子分散物の安定性を増加させる。この増加された安定性はインクジェット記録に用いる液体展色剤（ビヒクル）において特に有用である。それは 50 mg/KOH 以下の酸価をもつ分散剤では分散が困難であるからである。

[0778] オリゴマー分散基は好ましくはポリアルキレンオキシドであり、より好ましくはポリ C_{2-4} -アルキレンオキシドであり、特に好ましくはポリエチレンオキシドである。ポリアルキレンオキシドは生じた微粒子分散物の安定性を改良する。ポリアルキレンオキシドは好ましくは $3 \sim 200$ 、より好ましくは $5 \sim 50$ 、特に好ましくは $5 \sim 20$ のアルキレンオキシド繰り返し単位を有する。

[0779] 架橋剤は2つ以上のエポキシ基を持つことが好ましい。少なくとも2つのエポキシ基を持つ好ましい架橋剤はエピクロロヒドリン誘導体である。2つ以上のエポキシ基を持ち、オリゴマー分散基を持たない架橋剤としてはエチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ハロゲン化されたビスフェノールAジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、及びポリブタジエンジグリシジルエーテルが挙げられる。2つのエポキシ基を持ち、かつ1以上の

オリゴマー分散基をもつ好ましい架橋剤はジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、又はジプロピレングリコールジグリシジルエーテルである。

また、無水フタル酸、無水コハク酸等の酸無水物も架橋剤として用いることができる。

[0780] [温度、pH]

本発明では架橋反応は100℃以下、pH6以上で行うことが好ましい。更に好ましい架橋反応は30℃～90℃、より好ましくは40℃～85℃である。

架橋反応の好ましいpHは7～10であり、より好ましくは8～9.5である。

架橋剤が更にカルボキシ基を含み、カルボキシ基とエポキシ基の間の架橋反応を100℃以下、pH6以上で行うことが好ましい。

[0781] 架橋反応は水系で行うため、100℃以下が好ましい。逆に、低温では架橋反応の進行が遅くなるため、好ましくなく、30℃以上が好ましく、40℃以上が更に好ましい。

[0782] pHが10以上では、架橋反応で熱を加えるとポリマーが加水分解してしまう可能性がある。一方、pHが6以下では、顔料分散物が凝集を起こしやすくなり不安定になってしまうので、好ましくない。

[0783] [膜精製]

膜精製には逆浸透膜(NF膜)、限外ろ過膜(UF膜)を使用することができ、加圧してもしなくても良いが、加圧する場合の方が、精製に要する時間が短くなり、効率的である。UF膜としては、分画分子量10000以上150000以下が好ましく、20000以上100000以下がより好ましい。10000未満では精製するための時間が長くなってしまうため、非効率である。一方、150000超過では、分散剤が流出してしまう可能性があるため、好ましくない。

[0784] 更に、顔料の分散及び画像の品質を向上させるため、界面活性剤及び分散

剤を用いてもよい。界面活性剤としては、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、両イオン性の界面活性剤が挙げられ、いずれの界面活性剤を用いてもよいが、アニオン性、又は非イオン性の界面活性剤を用いるのが好ましい。アニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロールボレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステル等が挙げられる。

[0785] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系、シリコン系等が挙げられる。

[0786] 非水系顔料分散物は、前記式（１）で表される顔料を非水系ビヒクルに分散してなるものである。非水系ビヒクルに使用される樹脂は、例えば、石油樹脂、カゼイン、セラック、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート、環化ゴム、塩化ゴム、酸化ゴム、塩酸ゴム、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、乾性油、合成乾性油、スチレン／マレイン酸樹脂、スチレン／アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂塩

素化ポリプロピレン、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂等が挙げられる。非水系ビヒクルとして、光硬化性樹脂を用いてもよい。

[0787] また、非水系ビヒクルに使用される溶剤としては、例えば、トルエンやキシレン、メトキシベンゼン等の芳香族系溶剤、酢酸エチルや酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の酢酸エステル系溶剤、エトキシエチルプロピオネート等のプロピオネート系溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、N，N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、アニリン、ピリジン等の窒素化合物系溶剤、 γ -ブチロラクトン等のラクトン系溶剤、カルバミン酸メチルとカルバミン酸エチルの48：52の混合物のようなカルバミン酸エステル等が挙げられる。

[0788] 本発明の顔料分散物は、上記のアゾ顔料及び水系又は非水系の媒体とを、分散装置を用いて分散することで得られる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式（例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、アトライター、ロールミル、ジェットミル、ペイントシェイカー、アジテーターミル等）、超音波方式、高圧乳化分散方式（高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等）を使用することができる。

[0789] 本発明において、顔料分散物中の顔料粒子の体積平均粒子径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

顔料分散物中の顔料粒子の体積平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 以上である場合には、分散物の経時安定性が増し、凝集し難く好ましい。また、粒子の体積平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下である場合には、光学濃度が高くなり印画物の

濃度が濃くなり、赤や緑などの混色部の色再現性が向上し、透明性が高くなり、インクジェット等で印画する際に、ノズルの目詰まりが起こりにくくなるため好ましい。

[0790] なお、顔料粒子の体積平均粒子径とは、顔料そのものの粒子径、又は色材に分散剤等の添加物が付着している場合には、添加物が付着した粒子径をいう。本発明において、顔料粒子の体積平均粒子径の測定装置には、ナノトラックUPA粒度分析計（UPA-EX150；日機装社製）を用いることができる。その測定は、顔料分散物3mlを測定セルに入れ、所定の測定方法に従って行うことができる。なお、測定時に入力するパラメーターとしては、粘度にはインク粘度を、分散粒子の密度には顔料の密度を用いる。

[0791] [α型結晶形態アゾ顔料の体積平均粒子径]

より好ましい体積平均粒子径は、20nm以上250nm以下であり、更に好ましくは30nm以上200nm以下であり、その中でも特に50nm以上150nm以下が最も好ましい。

[0792] [β型結晶形態アゾ顔料の体積平均粒子径]

より好ましい体積平均粒子径は、20nm以上250nm以下であり、更に好ましくは30nm以上200nm以下であり、その中でも特に50nm以上150nm以下が最も好ましい。

[0793] [γ型結晶形態アゾ顔料の体積平均粒子径]

より好ましい体積平均粒子径は、20nm以上150nm以下であり、更に好ましくは30nm以上130nm以下であり、その中でも特に50nm以上100nm以下が最も好ましい。

[0794] [δ型結晶形態アゾ顔料の体積平均粒子径]

より好ましい体積平均粒子径は、20nm以上150nm以下であり、更に好ましくは30nm以上130nm以下であり、その中でも特に50nm以上100nm以下が最も好ましい。

[0795] δ型結晶形態アゾ顔料粒子の体積平均粒子径を上記の範囲とするには、例えば以下の方法でできる。該アゾ顔料を0.25部、オレイン酸ナトリウム

0.05部、グリセリン0.5部、水4.2部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ10部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、1時間30分間分散を行うことで、体積平均粒子径が0.06~0.10 μm (60nm~100nm)の範囲に調製が可能である。また、3時間分散を行うことで、体積平均粒子径が0.04~0.07 μm (40nm~70nm)の範囲に調製が可能である。また、4時間分散を行うことで、体積平均粒子径が0.03~0.06 μm (30nm~60nm)の範囲に調製が可能である。

[0796] [ε型結晶形態アゾ顔料の体積平均粒子径]

より好ましい体積平均粒子径は、20nm以上150nm以下であり、更に好ましくは30nm以上130nm以下であり、その中でも特に50nm以上100nm以下が最も好ましい。

[0797] ε型結晶形態アゾ顔料粒子の体積平均粒子径を上記の範囲とするには、例えば以下の方法でできる。該アゾ顔料を0.25部、オレイン酸ナトリウム0.05部、グリセリン0.5部、水4.2部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ10部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、1時間30分間分散を行うことで、体積平均粒子径が0.06~0.10 μm (60nm~100nm)の範囲に調製が可能である。また、3時間分散を行うことで、体積平均粒子径が0.04~0.07 μm (40nm~70nm)の範囲に調製が可能である。また、4時間分散を行うことで、体積平均粒子径が0.03~0.06 μm (30nm~60nm)の範囲に調製が可能である。

[0798] [ζ型結晶形態アゾ顔料の体積平均粒子径]

より好ましい体積平均粒子径は、20nm以上150nm以下であり、更に好ましくは30nm以上130nm以下であり、その中でも特に50nm以上100nm以下が最も好ましい。

[0799] [η型結晶形態アゾ顔料の体積平均粒子径]

より好ましい体積平均粒子径は、20nm以上250nm以下であり、更

に好ましくは30nm以上200nm以下であり、その中でも特に50nm以上150nm以下が最も好ましい。

[0800] η 型結晶形態アゾ顔料粒子の体積平均粒子径を上記の範囲とするには、例えば以下の方法でできる。該アゾ顔料を0.25部、オレイン酸ナトリウム0.05部、グリセリン0.5部、水4.2部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ10部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、1時間30分間分散を行うことで、体積平均粒子径が0.06~0.10 μ m(60nm~100nm)の範囲に調製が可能である。また、3時間分散を行うことで、体積平均粒子径が0.04~0.07 μ m(40nm~70nm)の範囲に調製が可能である。また、4時間分散を行うことで、体積平均粒子径が0.03~0.06 μ m(30nm~60nm)の範囲に調製が可能である。

[0801] 本発明の顔料分散物に含まれる顔料の濃度は、1~35質量%の範囲であることが好ましく、2~25質量%の範囲であることがより好ましい。濃度が1質量%に満たないと、インクとして顔料分散物を単独で用いるときに十分な画像濃度が得られない場合がある。濃度が35質量%を超えると、分散安定性が低下する場合がある。

[0802] 本発明のアゾ顔料の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための画像記録材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等があり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。

[0803] また、CCDなどの固体撮像素子やLCD、PDP等のディスプレイで用いられるカラー画像を記録・再現するためのカラーフィルター、各種繊維の染色の為の染色液にも適用できる。

[0804] 本発明のアゾ顔料は、用いられる系に応じて乳化分散状態、更には固体分

散状態でも使用する事が出来る。

[0805] 〔着色組成物〕

本発明の着色組成物は、少なくとも一種の本発明のアゾ顔料を含有する着色組成物、又は、本発明の顔料分散物を含有する着色組成物を意味する。本発明の着色組成物は、媒体を含有させることができるが、媒体として溶媒を用いた場合は特にインクジェット記録用インクとして好適である。本発明の着色組成物は、媒体として、親油性媒体や水性媒体を用いて、それらの中に、本発明のアゾ顔料を分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。本発明の着色組成物には、媒体を除いたインク用組成物も含まれる。本発明の着色組成物は、必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有しうる。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤（特開2003-306623号公報に記載）が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性インクの場合には、アゾ顔料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相又は水相に添加してもよい。

[0806] 〔インク〕

次に、インクについて説明する。

本発明においてインクは、上記で説明した本発明のアゾ顔料又は顔料分散物又は着色組成物を用いることができる。好ましくは、水溶性溶媒、水等を混合して調製される。ただし、特に問題がない場合は、前記本発明の顔料分散物をそのまま用いてもよい。

[0807] 本発明におけるインクジェット記録用インクは本発明のアゾ顔料又は顔料分散物又は着色組成物を含み、本発明におけるインクをインクジェット記録用インクとして用いることもできる。

また、本発明の顔料を含有する着色組成物はインクジェット記録用インク

として好ましく用いることができる。

[0808] [インクジェット記録用インク]

次に、インクジェット記録用インクについて説明する。

[0809] インクジェット記録用インク（以下、「インク」という場合がある）は、上記で説明した本発明のアゾ顔料又は顔料分散物又は着色組成物を用いる。好ましくは、水溶性溶媒、水等を混合して調製される。ただし、特に問題がない場合は、前記本発明の顔料分散物をそのまま用いてもよい。

[0810] インク中の α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 、 ζ 、又は η 型結晶形態アゾ顔料分散物の含有割合は、それぞれ、記録媒体上に形成した画像の色相、色濃度、彩度、透明性等を考慮すると、1～100質量%の範囲が好ましく、3～20質量%の範囲がより好ましく、その中でも3～15質量%の範囲が更に好ましい。

[0811] インク100質量部中に、本発明の顔料を0.1質量部以上20質量部以下含有するのが好ましく、0.2質量部以上10質量部以下含有するのがより好ましく、1～10質量部含有するのが更に好ましい。また、本発明のインクには、本発明の顔料とともに、他の顔料を併用してもよい。2種類以上の顔料を併用する場合は、顔料の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

[0812] インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。

[0813] 更に、本発明におけるインクは、上記本発明におけるアゾ顔料の他に別の顔料を同時に用いることが出来る。適用できるイエロー顔料としては、例えば、C. I. P. Y. - 74、C. I. P. Y. - 128、C. I. P. Y. - 155、C. I. P. Y. - 213が挙げられ、適用できるマゼンタ顔料としては、C. I. P. V. - 19、C. I. P. R. - 122が挙げられ、適用できるシアン顔料としては、C. I. P. B. - 15:3、C. I.

、 P. B. - 15 : 4 が挙げられ、これらとは別に、各々任意のものを使用する事が出来る。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ顔料のほか、カーボンブラックの分散物を挙げる事ができる。

[0814] インクに用いられる水溶性溶媒としては、多価アルコール類、多価アルコール類誘導体、含窒素溶媒、アルコール類、含硫黄溶媒等が使用される。

[0815] 具体例としては、多価アルコール類では、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、1，2，6-ヘキサントリオール、グリセリン等が挙げられる。

[0816] 前記多価アルコール誘導体としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジグリセリンのエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0817] また、前記含窒素溶媒としては、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、トリエタノールアミン等が、アルコール類としてはエタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類が、含硫黄溶媒としては、チオジエタノール、チオジグリセロール、スルフォラン、ジメチルスルホキシド等が各々挙げられる。その他、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等を用いることもできる。

[0818] 本発明に使用される水溶性溶媒は、単独で使用しても、2種類以上混合して使用しても構わない。水溶性溶媒の含有量としては、インク全体の1質量%以上60質量%以下、好ましくは、5質量%以上40質量%以下で 사용되는。インク中の水溶性溶媒量が1質量%よりも少ない場合には、十分な光学濃度が得られない場合が存在し、逆に、60質量%よりも多い場合には、液体の粘度が大きくなり、インク液体の噴射特性が不安定になる場合が存在する。

- [0819] 本発明におけるインクの好ましい物性は以下の通りである。インクの表面張力は、 20 mN/m 以上 60 mN/m 以下であることが好ましい。より好ましくは、 20 mN 以上 45 mN/m 以下であり、更に好ましくは、 25 mN/m 以上 35 mN/m 以下である。表面張力が 20 mN/m 未満となると記録ヘッドのノズル面に液体が溢れ出し、正常に印字できない場合がある。一方、 60 mN/m を超えると、印字後の記録媒体への浸透性が遅くなり、乾燥時間が遅くなる場合がある。なお、上記表面張力は、前記同様ウィルヘルミー型表面張力計を用いて、 23°C 、 $55\%\text{RH}$ の環境下で測定した。
- [0820] インクの粘度は、 $1.2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $8.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $6.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満、更に好ましくは $1.8\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $4.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満である。粘度が $8.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より大きい場合には、吐出性が低下する場合がある。一方、 $1.2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より小さい場合には、長期噴射性が悪化する場合がある。
- [0821] なお、上記粘度（後述するものを含む）の測定は、回転粘度計レオマット 115（Contraves社製）を用い、 23°C でせん断速度を 1400 s^{-1} として行った。
- [0822] インクには、前記各成分に加えて、上記の好ましい表面張力及び粘度となる範囲で、水が添加される。水の添加量は特に制限は無いが、好ましくは、インク全体に対して、 $10\text{ 質量}\%$ 以上 $99\text{ 質量}\%$ 以下であり、より好ましくは、 $30\text{ 質量}\%$ 以上 $80\text{ 質量}\%$ 以下である。
- [0823] 更に必要に応じて、吐出性改善等の特性制御を目的とし、ポリエチレンイミン、ポリアミン類、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、多糖類及びその誘導体、その他水溶性ポリマー、アクリル系ポリマーエマルション、ポリウレタン系エマルション、親水性ラテックス等のポリマーエマルション、親水性ポリマーゲル、シクロデキストリン、大環状アミン類、デンドリマー、クラウンエーテル類、尿素及びその誘導体、アセトアミド、シリコ

ーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等を用いることができる。

[0824] また、導電率、pHを調整するため、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属類の化合物、水酸化アンモニウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、2-アミノ-2-メチルー1-プロパノール等の含窒素化合物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属類の化合物、硫酸、塩酸、硝酸等の酸、硫酸アンモニウム等の強酸と弱アルカリの塩等を使用することができる。

[0825] その他必要に応じ、pH緩衝剤、酸化防止剤、防カビ剤、粘度調整剤、導電剤、紫外線吸収剤、等も添加することができる。

[0826] [インクジェット記録方法、インクジェット記録装置及びインクジェット記録用インクタンク]

インクジェット記録方法は、インクジェット記録用インクを用い、記録信号に応じて記録ヘッドから記録媒体表面にインクを吐出して、記録媒体表面に画像を形成する方法である。

また、インクジェット記録装置は、インクジェット記録用インクを用い、インク（必要により処理液）を記録媒体表面に吐出する記録ヘッドを備え、記録媒体表面に前記インクを記録ヘッドから吐出することにより、画像を形成する装置である。なお、インクジェット記録装置は、記録ヘッドに、インクを供給することができ、かつ、インクジェット記録装置本体に対して脱着可能なインクジェット記録用インクタンク（以下、「インクタンク」と称する場合がある）を備えていてもよい。この場合、このインクジェット記録用インクタンクには、インクが収納される。

[0827] インクジェット記録装置としては、インクジェット記録用インクを用いることが可能な印字方式を備えた通常のインクジェット記録装置が利用でき、この他にも、必要に応じてインクのドライイングを制御するためのヒーター等を搭載していたり、中間体転写機構を搭載し、中間体にインク及び処理液を吐出（印字）した後、紙等の記録媒体に転写する機構を備えたものであってもよい。

また、インクジェット記録用インクタンクは、記録ヘッドを備えたインクジェット記録装置に対して脱着可能であり、インクジェット記録装置に装着した状態で、記録ヘッドにインクを供給できる構成を有するものであれば、従来公知のインクタンクが利用できる。

[0828] インクジェット記録方法（装置）は、滲み及び色間滲みの改善効果という観点から熱インクジェット記録方式、又は、ピエゾインクジェット記録方式を採用することが好ましい。熱インクジェット記録方式の場合、吐出時にインクが加熱され、低粘度となっているが、記録媒体上でインクの温度が低下するため、粘度が急激に大きくなる。このため、滲み及び色間滲みに改善効果がある。一方、ピエゾインクジェット方式の場合、高粘度の液体を吐出することが可能であり、高粘度の液体は記録媒体上での紙表面方向への広がりを抑制することが可能となるため、滲み、及び、色間滲みに改善効果がある。

[0829] インクジェット記録方法（装置）において、インクの記録ヘッドへの補給（供給）は、インク液体が満たされたインクタンク（必要により処理液タンクを含む）から行われることがよい。このインクタンクは、装置本体に脱着可能なカートリッジ方式であることがよく、このカートリッジ方式のインクタンクを交換することで、インクの補給が簡易に行われる。

[0830] [カラートナー]

カラートナー 100 質量部中のアゾ顔料の含有量は特に制限がないが、0.1 質量部以上含有するのが好ましく、1～20 質量部がより好ましく、2～10 質量部含有するのが最も好ましい。アゾ顔料を導入するカラートナー用バインダー樹脂としては一般に使用される全てのバインダーが使用出来る。例えば、スチレン系樹脂・アクリル系樹脂・スチレン／アクリル系樹脂・ポリエステル樹脂等が挙げられる。

トナーに対して流動性向上、帯電制御等を目的として無機微粉末、有機微粒子を外部添加しても良い。表面をアルキル基含有のカップリング剤等で処理したシリカ微粒子、チタニア微粒子が好ましく用いられる。なお、これら

は数平均一次粒子径が10～500nmのものが好ましく、更にはトナー中に0.1～20質量%添加するのが好ましい。

[0831] 離型剤としては、従来使用されている離型剤は全て使用することができる。具体的には、低分子量ポリプロピレン・低分子量ポリエチレン・エチレン-プロピレン共重合体等のオレフィン類、マイクロクリスタリンワックス・カルナウバワックス・サゾールワックス・パラフィンワックス等があげられる。これらの添加量はトナー中に1～5質量%添加することが好ましい。

[0832] 荷電制御剤としては、必要に応じて添加しても良いが、発色性の点から無色のものが好ましい。例えば4級アンモニウム塩構造のもの、カリックスアレン構造を有するものなどがあげられる。

[0833] キャリアとしては、鉄・フェライト等の磁性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、磁性材料粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアのいずれを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体積平均粒子径で30～150 μ mが好ましい。

[0834] トナーが適用される画像形成方法としては、特に限定されるものではないが、例えば感光体上に繰り返しカラー画像を形成した後に転写を行い画像を形成する方法や、感光体に形成された画像を逐次中間転写体等へ転写し、カラー画像を中間転写体等に形成した後に紙等の画像形成部材へ転写しカラー画像を形成する方法等があげられる。

[0835] [感熱記録（転写）材料]

感熱記録材料は、支持体上に本発明のアゾ顔料をバインダーとともに塗設したインクシート、及び画像記録信号に従ってサーマルヘッドから加えられた熱エネルギーに対応して移行してきた顔料を固定する受像シートから構成される。インクシートは、本発明のアゾ顔料をバインダーと共に溶媒中に微粒子状に分散させることによってインク液を調製し、該インクを支持体上に塗布して適宜に乾燥することにより形成することができる。支持体上のインクの塗布量は特に制限するものではないが、好ましくは30～1000mg/m²である。好ましいバインダー樹脂、インク溶媒、支持体、更には受像シ

ートについては、特開平 7-137466 号に記載されたものを好ましく用いることができる。

[0836] 該感熱記録材料をフルカラー画像記録が可能な感熱記録材料に適用するには、シアン画像を形成することができる熱拡散性シアン色素を含有するシアンインクシート、マゼンタ画像を形成することができる熱拡散性マゼンタ色素を含有するマゼンタインクシート、イエロー画像を形成することができる熱拡散性イエロー色素を含有するイエローインクシートを支持体上に順次塗設して形成する事が好ましい。また、必要に応じて他に黒色画像形成物質を含むインクシートが更に形成されていても良い。

[0837] [カラーフィルター]

カラーフィルターの形成方法としては、初めにフォトレジストによりパターンを形成し、次いで染色する方法、或いは特開平 4-163552 号、特開平 4-128703 号、特開平 4-175753 号公報で開示されているように色素を添加したフォトレジストによりパターンを形成する方法がある。本発明の色素をカラーフィルターに導入する場合に用いられる方法としては、これらのいずれの方法を用いても良いが、好ましい方法としては、特開平 4-175753 号や特開平 6-35182 号に記載されたところの、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物、並びに、それを基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像してポジ型レジストパターンを形成させ、上記ポジ型レジストパターンを全面露光し、次いで露光後のポジ型レジストパターンを硬化させることからなるカラーフィルターの形成方法を挙げる事ができる。又、常法に従いブラックマトリックスを形成させ、RGB 原色系あるいは Y、M、C 補色系カラーフィルターを得ることができる。カラーフィルターの場合も本発明のアゾ顔料の使用量の制限はないが 0.1～50 質量%が好ましい。

[0838] この際使用する熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、及び溶剤とそれらの使用量については、前記特許文献に記載されているものを好まし

く使用することができる。

[0839] 以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例中、「部」とは質量部を表す。

実施例

[0840] α 型結晶形態アゾ顔料、 β 型結晶形態アゾ顔料、 γ 型結晶形態アゾ顔料、 δ 型結晶形態アゾ顔料、 ε 型結晶形態アゾ顔料、 ζ 型結晶形態アゾ顔料、 η 型結晶形態アゾ顔料の X 線回折の測定は、日本工業規格 J I S K 0 1 3 1 (X 線回折分析通則) に準じて、粉末 X 線回折測定装置 R I N T 2 5 0 0 (株式会社リガク製) にて C u K α 線を用い、次の条件で行ったものである。

[0841] 使用測定器 : R i g a k u 社製 自動 X 線回折装置 R I N T 2 5 0 0

X 線管球 : C u

管電圧 : 5 5 K V

管電流 : 2 8 0 m A

スキャン方法 : $2\theta / \theta$ スキャン

スキャン速度 : 6 d e g . / m i n

サンプリング間隔 : 0 . 1 0 0 d e g .

スタート角度 (2θ) : 5 d e g .

ストップ角度 (2θ) : 5 5 d e g .

ダイバージェンススリット : 2 d e g .

スキャタリングスリット : 2 d e g .

レシービングスリット : 0 . 6 m m

縦型ゴニオメータ使用

[0842] [第 1 の態様の実施例]

[合成例 $\alpha - 1$] α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha - (1) - 1$ の合成

5 0 g の酢酸、8 g の硫酸からなる混合溶媒に 4 3 % ニトロシル硫酸溶液 1 6 . 2 g を 2 0 分かけて加えた。この溶液を 3 °C まで冷却し、下式 (2) で表される化合物 1 1 . 5 5 g を粉末で添加しジアゾ化反応を行った。同温

度で1時間攪拌後、余分のニトロシル硫酸を尿素0.094 gで失活させ、ジアゾニウム化合物調製液を得た。

この上述のジアゾニウム化合物調製液の中に下式(3)で表される化合物10 gを粉体にて5℃以下で分割添加した。添加終了後、20℃へ昇温し2時間反応させてアゾ化合物溶解液を得た。なお、カップリング反応中、顔料の析出は見られず、アゾ化合物溶解液は、得られたアゾ化合物を完全に溶解している状態であった。

メタノール150 mLからなる貧溶媒を用意し5℃、200 rpmで攪拌した。この貧溶媒中に上述のアゾ化合物溶解液を滴下した。

そのまま15分攪拌後、生成した結晶を濾別し、 ζ 型結晶形態のアゾ顔料 ζ -(1)-101を得た。

得られた結晶を水200 mLに懸濁させ、28%アンモニア水を加えてpHを6.0に調製した。結晶を濾別し、水で十分にかけ洗いをを行った。80℃24時間乾燥させた後、得られた結晶をアセトン200 mLに懸濁させ、昇温して還流下2時間攪拌した。室温まで冷却し、結晶を濾別し、アセトンで十分にかけ洗いをを行い、80℃24時間乾燥させ、 α 型結晶形態アゾ顔料 α -(1)-1を19.88 g(収率91.0%)得た。

[0843] 得られた ζ 型結晶形態アゾ顔料 ζ -(1)-101を透過型顕微鏡(日本電子(株)製: JEM-1010電子顕微鏡)で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約15 μ mであった。

ζ 型結晶形態顔料 ζ -(1)-101のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及び 25.6° に特徴的なX線回折ピークを示した。

Cu K α 特性X線回折図を図1-1に示す。

得られた α 型結晶形態アゾ顔料 α -(1)-1を透過型顕微鏡(日本電子(株)製: JEM-1010電子顕微鏡)で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約15 μ mであった。

α 型結晶形態アゾ顔料 α -(1)-1のX線回折の測定を上記の条件によ

り行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.5° 、 7.1° 、 14.4° 、 21.8° 及び 23.6° に特徴的な X 線回折ピークを示した。

CuK α 特性 X 線回折図を図 1-2 に示す。

[0844] [合成例 $\alpha-2$] α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha-(1)-2$ の合成

下式 (2) で表される化合物 67.5 g をリン酸 530 mL に溶解させ、氷冷して内温を 3°C まで冷却した。内温が 4°C 以下になるように 15 分間かけて亜硝酸ナトリウム 26.9 g を分割して添加した。添加終了後、同温度にて 50 分間攪拌し、尿素 18.6 g を分割して添加し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別に下式 (3) で表される化合物 47.9 g をメタノール 1680 mL に加え、還流下完溶させた。氷冷して内温を 0°C まで冷却し、ここに上述のジアゾニウム塩溶液を内温が 10°C 以下になるように 30 分かけて添加した。内温 5°C にて 1 時間 30 分攪拌した後、水 1.6 L に添加し、30 分間攪拌した。析出している結晶を濾別し、水 1 L でかけ洗った。得られた結晶を水 2.5 L に懸濁させ、28% アンモニア水を加えて pH が 6.1 になるように調製した。結晶を濾別し、水で十分にかけ洗いをを行い、 γ 型結晶形態アゾ顔料を得た。得られた結晶をアセトン 1.5 L に懸濁させ、昇温して還流下 2 時間攪拌した。結晶を熱時にて濾別して、アセトンで十分にかけ洗いをを行い、 β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-2$ を 103.5 g 得た。

得られた β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-2$ を 60°C 24 時間乾燥させ、 α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha-(1)-2$ を 92.8 g (収率 88.8%) 得た。

得られた β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-2$ を透過型顕微鏡 (日本電子 (株) 製: JEM-1010 電子顕微鏡) で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 $10\mu\text{m}$ であった。

β 型結晶形態顔料 $\beta-(1)-2$ の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的な X 線回折ピークを示した。

CuK α 特性 X 線回折図を図 1-3 に示す。

得られた α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha - (1) - 2$ を透過型顕微鏡（日本電子（株）製：JEM-1010電子顕微鏡）で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約 $10\mu\text{m}$ であった。

α 型結晶形態顔料 $\alpha - (1) - 2$ のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 6.5° 、 7.1° 、 14.4° 、 21.8° 及び 23.6° に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図1-4に示す。

[0845] [合成例 $\alpha - 3$]

下式（2）で表される化合物 5.8g を 12N 塩酸 50mL に溶解し、氷冷して内温を -5°C まで冷却した。 0°C 以下になるように亜硝酸ナトリウム 2.21g が溶解した水 30mL を滴下した。内温 0°C にて1時間攪拌し、尿素 0.5g を分割して加え、ジアゾニウム塩溶液を得た。別に下式（3）で表される化合物 5g を酢酸 40mL に加え、内温 50°C にて完溶させ、内温 20°C まで冷却し、上述のジアゾニウム塩溶液に内温が 5°C 以下になるように滴下した。滴下終了後、内温 10°C まで昇温し、同温度にて3時間攪拌した。析出している結晶を濾別し、水 500mL でかけ洗いをを行った。得られた結晶を水 200mL に懸濁させ、 28% アンモニア水を加えて pH を 6.2 に調製した。結晶を濾別し、水で十分にかけ洗いをを行った後、アセトン 100mL に懸濁させ、24時間攪拌した。結晶を濾別して、アセトンで十分かけ洗いをを行い、 β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta - (1) - 103$ を 8.9g 得た。

得られた β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta - (1) - 103$ を 60°C 24時間乾燥させ、 α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha - (1) - 3$ を 8.2g （収率 75.1% ）得た。

得られた β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta - (1) - 103$ を透過型顕微鏡（日本電子（株）製：JEM-1010電子顕微鏡）で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約 $10\mu\text{m}$ であった。

β 型結晶形態顔料 $\beta - (1) - 103$ のX線回折の測定を上記の条件によ

り行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図1-5に示す。

得られた α 型結晶形態アゾ顔料 α -(1)-3を透過型顕微鏡（日本電子（株）製：JEM-1010電子顕微鏡）で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約 $10\mu\text{m}$ であった。

α 型結晶形態顔料 α -(1)-3のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.5° 、 7.1° 、 14.4° 、 21.8° 及び 23.6° に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図1-6に示す。

[0846] 〔比較合成例 α -1〕非晶質なアゾ化合物1-(1)-4の合成

50gの酢酸、8gの硫酸からなる混合溶媒に43%ニトロシル硫酸溶液16.2gを20分かけて加えた。この溶液を 3°C まで冷却し、下式(2)で表される化合物11.55gを粉末で添加しジアゾ化反応を行った。同温度で1時間攪拌後、余分のニトロシル硫酸を尿素0.094gで失活させ、ジアゾニウム化合物調製液を得た。

この上述のジアゾニウム化合物調製液の中に下式(3)で表される化合物10gを粉体にて 5°C 以下で分割添加した。添加終了後、 20°C へ昇温し2時間反応させてアゾ化合物溶解液を得た。なお、カップリング反応中、顔料の析出は見られず、アゾ化合物溶解液は、得られたアゾ化合物を完全に溶解している状態であった。

水150mLからなる貧溶媒を用意し 5°C 、200rpmで攪拌した。この貧溶媒中に上述のアゾ化合物溶解液を滴下した。

そのまま15分攪拌後、析出している固体を濾別した。

得られた固体を水200mLに懸濁させ、28%アンモニア水を加えてpHを6.0に調製した。結晶を濾別し、水で十分にかけて洗いを行い、非晶質なアゾ化合物1-(1)-4を23.8g（収率94.3%）得た。得られた非晶質なアゾ化合物1-(1)-4を透過型顕微鏡（日本電子（株）製：J

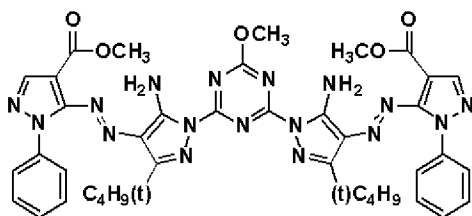
EM-1010電子顕微鏡)で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約500nmであった。

非晶質なアゾ化合物1-(1)-4のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、特徴的なX線回折ピークが確認できなかった。

CuK α 特性X線回折図を図1-7に示す。

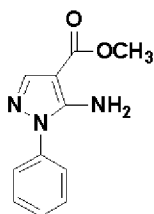
[0847] [化53]

式(1)



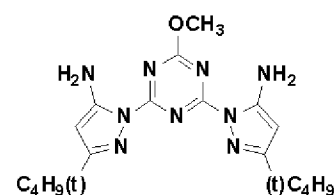
[0848] [化54]

式(2)



[0849] [化55]

式(3)



[0850] [実施例 α -1] 顔料分散物 α -1の作製

合成例 α -1で合成した α 型結晶形態アゾ顔料 α -(1)-1を2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、10時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 α -1(体積平均粒子径; $M_v \div 97.3$ nm:日機装(株)製Nanotracer150(UPA-

E X 1 5 0) を用いて測定) を得た。

[0851] 〔実施例 $\alpha-2$ 〕 顔料分散物 $\alpha-2$ の作製

合成例 $\alpha-2$ で合成した α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha-(1)-2$ を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、7 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 $\alpha-2$ (体積平均粒子径; $M_v \div 82.7 \text{ nm}$: 日機装(株)製 Nanotrac 150 (UPA-EX 150) を用いて測定) を得た。

[0852] 〔実施例 $\alpha-3$ 〕 顔料分散物 $\alpha-3$ の作製

合成例 $\alpha-3$ で合成した α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha-(1)-3$ を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、5 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 $\alpha-3$ (体積平均粒子径; $M_v \div 87.2 \text{ nm}$: 日機装(株)製 Nanotrac 150 (UPA-EX 150) を用いて測定) を得た。

[0853] 〔比較例 $\alpha-1$ 〕 比較顔料分散物 $\alpha-1$ の作製

比較合成例 $\alpha-1$ で合成した非晶質なアゾ化合物 1-(1)-4 を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、8 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の比較顔料分散物 $\alpha-1$ (体積平均粒子径; $M_v \div 207.5 \text{ nm}$: 日機装(株)製 Nanotrac 150 (UPA-EX 150) を用いて測定) を得た。

[0854] 〔比較例 $\alpha-2$ 〕 比較顔料分散物 $\alpha-2$ の作製

C. I. ピグメント・イエロー 155 (クラリアント社製 INK JET YELLOW 4G VP2532) を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリ

ウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、3時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の比較顔料分散物 $\alpha-2$ （体積平均粒子径； $M_v \div 83.3\text{ nm}$ ；日機装（株）製Nano trac 150（UPA-EX150）を用いて測定）を得た。

[0855] 〔顔料分散物の性能評価〕

＜着色力評価＞

上記実施例及び比較例で得られた顔料分散物をNo.3のバーコーターを用いてエプソン社製フォトマット紙に塗布した。得られた塗布物の画像濃度を反射濃度計（X-Rite社製X-Rite 938）を用いて測定し、「着色力（OD：Optical Density）」を以下の基準で評価した。ODが1.4以上の場合をA、1.2以上で1.4未満の場合をB、1.2未満の場合をCとした。結果を表 $\alpha-1$ に示す。

[0856] ＜色相評価＞

色相については、上記で得られた塗布物の色度を目視にて赤味が少なく鮮やかさが大きいものをA、どちらか一方が当てはまらないものをC（不良）として評価を行った。結果を表 $\alpha-1$ に示す。

[0857] ＜光堅牢性評価＞

色相評価に用いた画像濃度1.0の塗布物を作成し、フェードメーターを用いてキセノン光（99000 lux；TACフィルター存在下）を28日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計を用いて測定し、色素残存率〔（照射後濃度／照射前濃度） $\times 100\%$ 〕が95%以上の場合をA、80%以上95%未満の場合をB、80%未満の場合をCとして評価した。結果を表 $\alpha-1$ に示す。

[0858] ＜耐水性評価＞

合成例 $\alpha-1 \sim \alpha-3$ で得られた α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha-(1)-1 \sim \alpha-(1)-3$ と、比較合成例で得られた非晶質なアゾ化合物1-(1)-

4、C. I. ピグメント・イエロー 155（クラリアント社製 INK JET YELLOW 4G VP2532）を 0.1 g をそれぞれ水 1 L に懸濁させ、内温 70℃ に加熱し、結晶を熱時にて濾別した。濾液の着色が確認できる場合を C、確認できない場合を A として評価した。結果を表 $\alpha-1$ に示す。

[0859] [表1]

表 $\alpha-1$

	色材	着色力	色相	耐光性	耐水性
実施例 $\alpha-1$	α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha-(1)-1$	A	A	A	A
実施例 $\alpha-2$	α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha-(1)-2$	A	A	A	A
実施例 $\alpha-3$	α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha-(1)-3$	A	A	A	A
比較例 $\alpha-1$	非晶質アゾ化合物 1-(1)-4	A	A	A	C
比較例 $\alpha-2$	C. I. ピグメント・ イエロー 155	B	C	C	A

[0860] [第2の態様の実施例]

[合成例 $\beta-1$] β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-1$ の合成

50 g の酢酸、8 g の硫酸からなる混合溶媒に 43% ニトロシル硫酸溶液 16.2 g を 20 分かけて加えた。この溶液を 3℃ まで冷却し、下記式 (2) で表される化合物 11.55 g を粉末で添加しジアゾ化反応を行った。同温度で 1 時間攪拌後、余分のニトロシル硫酸を尿素 0.094 g で失活させ、ジアゾニウム化合物調製液を得た。

この上述のジアゾニウム化合物調製液の中に下記式 (3) で表される化合物 10 g を粉体にて 5℃ 以下で分割添加した。添加終了後、20℃ へ昇温し 2 時間反応させてアゾ化合物溶解液を得た。なお、カップリング反応中、顔料の析出は見られず、アゾ化合物溶解液は、得られたアゾ化合物を完全に溶解している状態であった。

メタノール150 mLからなる貧溶媒を用意し5℃、200 rpmで攪拌した。この貧溶媒中に上述のアゾ化合物溶解液を滴下した。

そのまま15分攪拌後、生成した結晶を濾別し、 ζ 型結晶形態のアゾ顔料 $\zeta - (1) - 101$ を得た。

得られた結晶を水200 mLに懸濁させ、28%アンモニア水を加えてpHを6.0に調製した。結晶を濾別し、水で十分にかけて洗いを行った。得られた結晶をアセトン200 mLに懸濁させ、昇温して還流下2時間攪拌した。室温まで冷却し、結晶を濾別し、アセトンで十分にかけて洗いを行い、下記式(1)で表される β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta - (1) - 1$ を20.5 g得た。

[0861] 得られた ζ 型結晶形態アゾ顔料 $\zeta - (1) - 101$ を透過型顕微鏡（日本電子（株）製：JEM-1010電子顕微鏡）で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約15 μ mであった。

ζ 型結晶形態顔料 $\zeta - (1) - 101$ のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が6.6°、9.2°、10.3°、21.5°及び25.6°に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図1-1に示す。

得られた β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta - (1) - 1$ を透過型顕微鏡（日本電子（株）製：JEM-1010電子顕微鏡）で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約15 μ mであった。

β 型結晶形態顔料 $\beta - (1) - 1$ のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が6.3°、6.4°、12.9°及び22.3°に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図2-2に示す。

[0862] [合成例 $\beta - 2$] β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta - (1) - 2$ の合成

式(2)で表される化合物67.5 gをリン酸530 mLに溶解させ、氷冷して内温を3℃まで冷却した。内温が4℃以下になるように15分間かけて亜硝酸ナトリウム26.9 gを分割して添加した。添加終了後、同温度にて50分間攪拌し、尿素18.6 gを分割して添加し、ジアゾニウム塩溶液

を得た。別に式(3)で表される化合物47.9gをメタノール1680mLに加え、還流下完溶させた。氷冷して内温を0℃まで冷却し、ここに上述のジアゾニウム塩溶液を内温が10℃以下になるように30分かけて添加した。内温5℃にて1時間30分攪拌した後、水1.6Lに添加し、30分間攪拌した。析出している結晶を濾別し、水1Lでかけ洗った。得られた結晶を水2.5Lに懸濁させ、28%アンモニア水を加えてpHが6.1になるように調製した。結晶を濾別し、水で十分にかけ洗いをを行い、 γ 型結晶形態アゾ顔料 γ -(1)-102を得た。得られた γ 型結晶形態アゾ顔料 γ -(1)-102をアセトン1.5Lに懸濁させ、昇温して還流下2時間攪拌した。結晶を熱時にて濾別して、アセトンで十分かけ洗いをを行い、下記式(1)で表される β 型結晶形態アゾ顔料 β -(1)-2を103.5g得た。

[0863] 得られた γ 型結晶形態アゾ顔料 γ -(1)-102を透過型顕微鏡(日本電子(株)製:JEM-1010電子顕微鏡)で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約2 μ mであった。

γ 型結晶形態顔料 γ -(1)-102のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が5.9°、7.0°及び8.9°に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図2-3に示す

得られた β 型結晶形態アゾ顔料 β -(1)-2を透過型顕微鏡(日本電子(株)製:JEM-1010電子顕微鏡)で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約10 μ mであった。

β 型結晶形態顔料 β -(1)-2のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が6.3°、6.4°、12.9°及び22.3°に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図1-3に示す。

[0864] [合成例 β -3]

式(2)で表される化合物5.8gを12N塩酸50mLに溶解し、氷冷して内温を-5℃まで冷却した。0℃以下になるように亜硝酸ナトリウム2

． 21 g が溶解した水 30 mL を滴下した。内温 0℃ にて 1 時間攪拌し、尿素 0.5 g を分割して加え、ジアソニウム塩溶液を得た。別に化合物 (3) 5 g を酢酸 40 mL に加え、内温 50℃ にて完溶させ、内温 20℃ まで冷却し、上述のジアソニウム塩溶液に内温が 5℃ 以下になるように滴下した。滴下終了後、内温 10℃ まで昇温し、同温度にて 3 時間攪拌した。析出している結晶を濾別し、水 500 mL でかけ洗いをを行った。得られた結晶を水 200 mL に懸濁させ、28% アンモニア水を加えて pH を 6.2 に調製した。結晶を濾別し、水で十分にかけ洗いをを行った後、アセトン 100 mL に懸濁させ、昇温して還流下 2 時間攪拌した。室温まで冷却した後、結晶を濾別して、アセトンで十分かけ洗いをを行い、下記式 (1) で表される β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta - (1) - 3$ を 8.9 g 得た。

[0865] 得られた β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta - (1) - 3$ を透過型顕微鏡 (日本電子 (株) 製: JEM-1010 電子顕微鏡) で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 10 μ m であった。

β 型結晶形態顔料 $\beta - (1) - 3$ の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.3° 、 6.4° 、 12.9° 及び 22.3° に特徴的な X 線回折ピークを示した。

Cu K α 特性 X 線回折図を図 2-5 に示す。

[0866] [比較合成例 $\beta - 1$] 非晶質なアゾ化合物 1 - (1) - 4 の合成

50 g の酢酸、8 g の硫酸からなる混合溶媒に 43% ニトロシル硫酸溶液 16.2 g を 20 分かけて加えた。この溶液を 3℃ まで冷却し、下記式 (2) で表される化合物 11.55 g を粉末で添加しジアゾ化反応を行った。同温度で 1 時間攪拌後、余分のニトロシル硫酸を尿素 0.094 g で失活させ、ジアソニウム化合物調製液を得た。

この上述のジアソニウム化合物調製液の中に下記式 (3) で表される化合物 10 g を粉体にて 5℃ 以下で分割添加した。添加終了後、20℃ へ昇温し 2 時間反応させてアゾ化合物溶解液を得た。なお、カップリング反応中、顔料の析出は見られず、アゾ化合物溶解液は、得られたアゾ化合物を完全に溶

解している状態であった。

水 150 mL からなる貧溶媒を用意し 5℃、200 rpm で攪拌した。この貧溶媒中に上述のアゾ化合物溶解液を滴下した。

そのまま 15 分攪拌後、析出している固体を濾別した。

[0867] 得られた固体を水 200 mL に懸濁させ、28%アンモニア水を加えて pH を 6.0 に調製した。結晶を濾別し、水で十分にかけて洗いを行い、下記式 (1) で表される非晶質なアゾ化合物 1-(1)-4 を 23.8 g (収率 94.3%) 得た。

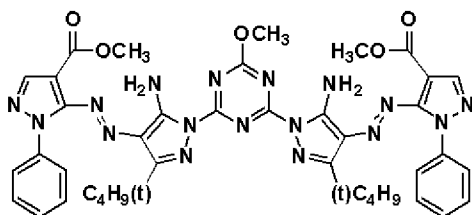
得られた非晶質なアゾ化合物 1-(1)-4 を透過型顕微鏡 (日本電子 (株) 製: JEM-1010 電子顕微鏡) で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 500 nm であった。

非晶質なアゾ化合物 1-(1)-4 の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、特徴的な X 線回折ピークが確認できなかった。

Cu K α 特性 X 線回折図を図 1-7 に示す。

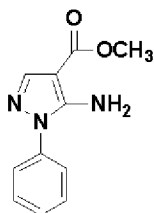
[0868] [化56]

式(1)



[0869] [化57]

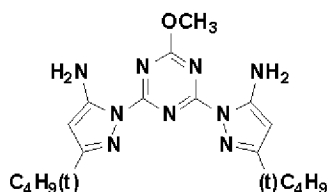
式(2)



[0870]

[化58]

式(3)

[0871] [実施例 $\beta-1$] 顔料分散物 $\beta-1$ の作製

合成例 $\beta-1$ で合成した β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-1$ を2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、10時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 $\beta-1$ （体積平均粒子径； $M_v \div 97.3 \text{ nm}$ ：日機装（株）製Nanotrac150（UPA-EX150）を用いて測定）を得た。

[0872] [実施例 $\beta-2$] 顔料分散物 $\beta-2$ の作製

合成例 $\beta-2$ で合成した β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-2$ を2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、7時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 $\beta-2$ （体積平均粒子径； $M_v \div 82.7 \text{ nm}$ ：日機装（株）製Nanotrac150（UPA-EX150）を用いて測定）を得た。

[0873] [実施例 $\beta-3$] 顔料分散物 $\beta-3$ の作製

合成例 $\beta-3$ で合成した β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-3$ を2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、5時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 $\beta-3$ （体積平均粒子径； $M_v \div 87.2 \text{ nm}$ ：日機装（株）製Nanotrac150（UPA-EX150）を用いて測定）を得た。

X 1 5 0) を用いて測定) を得た。

[0874] 〔比較例 $\beta - 1$ 〕 比較顔料分散物 $\beta - 1$ の作製

比較合成例 $\beta - 1$ で合成した非晶質なアゾ化合物 1 - (1) - 4 を 2. 5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0. 5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 4 2 質量部を混合し、直径 0. 1 mm のジルコニアビーズ 1 0 0 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 3 0 0 回転、8 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の比較顔料分散物 $\beta - 1$ (体積平均粒子径 ; $M_v \div 207. 5 \text{ nm}$: 日機装 (株) 製 *N a n o t r a c 1 5 0* (*U P A - E X 1 5 0*) を用いて測定) を得た。

[0875] 〔比較例 $\beta - 2$ 〕 比較顔料分散物 $\beta - 2$ の作製

C. I. ピグメント・イエロー 1 5 5 (クラリアント社製 *I N K J E T Y E L L O W*

4 G V P 2 5 3 2) を 2. 5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0. 5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 4 2 質量部を混合し、直径 0. 1 mm のジルコニアビーズ 1 0 0 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 3 0 0 回転、3 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の比較顔料分散物 2 (体積平均粒子径 ; $M_v \div 83. 3 \text{ nm}$: 日機装 (株) 製 *N a n o t r a c 1 5 0* (*U P A - E X 1 5 0*) を用いて測定) を得た。

[0876] 〔顔料分散物の性能評価〕

<着色力評価>

上記実施例及び比較例で得られた顔料分散物を No. 3 のバーコーターを用いてエプソン社製フォトマット紙に塗布した。得られた塗布物の画像濃度を反射濃度計 (X - R i t e 社製 *X - R i t e 9 3 8*) を用いて測定し、「着色力 (*O D : O p t i c a l D e n s i t y*) 」を以下の基準で評価した。OD が 1. 4 以上の場合を A、1. 2 以上で 1. 4 未満の場合を B、1. 2 未満の場合を C とした。結果を表 $\beta - 1$ に示す。

[0877] <色相評価>

色相については、上記で得られた塗布物の色度を目視にて赤味が少なく鮮

やかさが大きいものをA、どちらか一方が当てはまらないものをC（不良）として評価を行った。結果を表 $\beta-1$ に示す。

[0878] <光堅牢性評価>

色相評価に用いた画像濃度1.0の塗布物を作成し、フェードメーターを用いてキセノン光（99000 lux；TACフィルター存在下）を28日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計を用いて測定し、色素残存率〔（照射後濃度／照射前濃度）×100%〕が95%以上の場合をA、80%以上95%未満の場合をB、80%未満の場合をCとして評価した。結果を表 $\beta-1$ に示す。

[0879] <濡れ性評価>

顔料2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、8時間分散を行った後、ジルコニアビーズを分離した際に残渣が確認されないものをA、残渣が少し確認されるものをB、残渣が多く確認されるものをCとして評価した。結果を表 $\beta-1$ に示す。

[0880] [表2]

表 $\beta-1$

	色材	着色力	色相	耐光性	濡れ性
実施例 $\beta-1$	β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-1$	A	A	A	A
実施例 $\beta-2$	β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-2$	A	A	A	A
実施例 $\beta-3$	β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-3$	A	A	A	A
比較例 $\beta-1$	非晶質アゾ化合物 2-(1)-4	A	A	A	C
比較例 $\beta-2$	C. I. ピグメント・ イエロー155	B	C	C	A

[0881] 上記表 $\beta-1$ の結果から、式（1）で表される β 型結晶形態を有するアゾ

顔料は、着色力、色相、及び耐光性に優れることがわかる。更に、本発明の式（１）で表される β 型結晶形態アゾ顔料は、濡れ性に優れることがわかる。

[0882] [第３の態様の実施例]

[合成例 γ -１] γ 型結晶形態アゾ顔料 γ -（１）-１の合成

リン酸の８５％水溶液５３０ｍＬに式（２）の化合物６７．３ｇを溶解させ、氷冷して内温を -3°C にした。 3°C 以下になるように亜硝酸ナトリウム２１．４ｇを徐々に添加した。添加終了後、内温 0°C にて４０分間攪拌した後、尿素１８ｇを１５分間かけて添加した。添加終了後、同温度にて５分間攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別にメタノール１６７０ｍＬを加熱し、内温 60°C にて式（３）の化合物を徐々に添加した後、昇温して還流下３０分間攪拌し、完溶させた。内温 -3°C まで冷却した後、上述のジアゾニウム塩溶液を内温 10°C 以下で３０分かけて添加した。添加終了後、内温 5°C にて２時間攪拌し、析出している結晶を濾別し、メタノール１Ｌでかけ洗った。水１．２Ｌに懸濁させ、２８％アンモニア水でｐＨを６．１に調整した。結晶を濾別し、水で十分にかけ洗いし、 γ 型結晶形態を有するアゾ顔料 γ -（１）-１を１０２．２ｇ得た。

得られた γ 型結晶形態アゾ顔料を日機装（株）製Ｎａｎｏｔｒａｃ１５０（ＵＰＡ-ＥＸ１５０）で測定したところ、平均体積粒子径が４５７ｎｍ、 D_{95} が８９２ｎｍだった。

γ 型結晶形態顔料のＸ線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^{\circ}$ ）が 5.9° 、 7.0° 、 10.4° 及び 23.5° に特徴的なＸ線回折ピークを示した。

$\text{Cu K}\alpha$ 特性Ｘ線回折図を図３-１に示す。

[0883] [合成例 γ -２] γ 型結晶形態アゾ顔料 γ -（１）-２の合成

リン酸の８５％水溶液５３ｍＬに式（２）の化合物６．７ｇを溶解させ、氷冷して内温を -3°C にした。 3°C 以下になるように亜硝酸ナトリウム２．１ｇを徐々に添加した。添加終了後、内温 0°C にて４０分間攪拌した後、尿素

1. 8 g を 15 分間かけて添加した。添加終了後、同温度にて 5 分間攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別にメタノール 167 mL を加熱し、内温 60 °C にて式 (3) の化合物を徐々に添加した後、昇温して還流下 30 分間攪拌し、完溶させた。内温 -3 °C まで冷却した後、上述のジアゾニウム塩溶液を内温 10 °C 以下で 5 分かけて添加した。添加終了後、内温 5 °C にて 2 時間攪拌し、析出している結晶を濾別し、メタノール 200 mL でかけ洗いした。水 120 mL に懸濁させ、28 % アンモニア水で pH を 6.1 に調整した。結晶を濾別し、水で十分にかけ洗いし、 γ 型結晶形態を有するアゾ顔料 γ - (1) - 2 を 10.0 g 得た。

得られた γ 型結晶形態アゾ顔料を日機装 (株) 製 Nanotrac 150 (UPA-EX150) で測定したところ、平均体積粒子径が 434 nm、D95 が 826 nm だった。

γ 型結晶形態顔料の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 5.9° 、 7.0° 、 10.4° 及び 23.5° に特徴的な X 線回折ピークを示した。

Cu K α 特性 X 線回折図を図 3-2 に示す。

[0884] [合成例 γ - 3] γ 型結晶形態アゾ顔料 γ - (1) - 3 の合成

酢酸 13.4 mL に硫酸 3.0 mL を添加し、氷冷して内温を 5 °C に冷却した。内温が 8 °C 以下になるようにニトロシル硫酸の 43 % 硫酸溶液を滴下した。内温を 10 °C 以下に保ちながら式 (2) の化合物 1.2 g 徐々に加え、5 °C で 1 時間攪拌した後、尿素 0.5 g を添加した。添加終了後、同温度にて 15 分間攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別にメタノール 50 mL を加熱し、内温 60 °C にて式 (3) の化合物を徐々に添加した後、昇温して還流下 30 分間攪拌し、完溶させた。5 mL を添加し、内温 3 °C まで冷却した後、上述のジアゾニウム塩溶液を内温 5 °C 以下に保ちつつ 5 分かけて添加した。添加終了後、内温 5 °C にて 2 時間攪拌し、析出している結晶を濾別し、メタノール 50 mL でかけ洗いした。水 50 mL に懸濁させ、28 % アンモニア水で pH を 6.1 に調整した。結晶を濾別し、水で十分にかけ洗いし、

γ 型結晶形態を有するアゾ顔料 γ -(1)-3を1.8g得た。

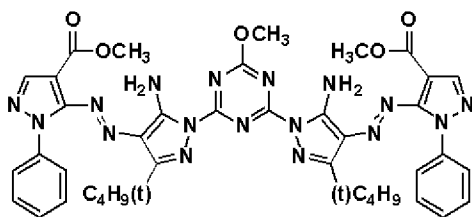
得られた γ 型結晶形態アゾ顔料を日機装(株)製Nanotracer 150 (UPA-EX150)で測定したところ、平均体積粒子径が478nm、D95が912nmだった。

γ 型結晶形態顔料のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 5.9° 、 7.0° 、 10.4° 及び 23.5° に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図3-3に示す。

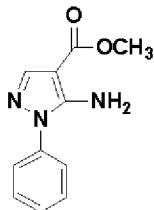
[0885] [化59]

式(1)



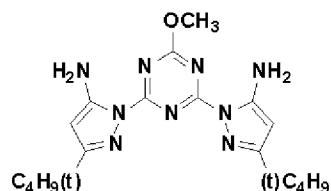
[0886] [化60]

式(2)



[0887] [化61]

式(3)



[0888] [比較合成例 γ -1]非晶質なアゾ化合物3-(1)-4の合成

酢酸50gに硫酸4.5gを添加し、式(2)の化合物11.5gを溶解させた。氷冷して内温を 5°C に冷却し、内温が 8°C 以下になるようにニトロ

シル硫酸の43%硫酸溶液を添加した。内温5℃にて1時間攪拌した後、尿素0.2gを添加して、同温度にて15分間攪拌した。内温が10℃以下になるように式(3)の化合物10gを粉体で添加し、内温10℃にて2時間攪拌し、式(1)のアゾ化合物の溶液を得た。別に水120mLを用意し、攪拌しながら内温25℃にて上述の溶液を添加した。同温度で20分間攪拌した後、析出している固体を濾別し、水100mLでかけ洗った。水200mLに懸濁させ、28%アンモニア水でpHを6.0に調整した。析出している固体を濾別し、非晶質なアゾ化合物3-(1)-4を20.3g得た。

得られた非晶質なアゾ化合物を日機装(株)製Nanotrac150(UPA-EX150)で測定したところ、平均体積粒子径が375nm、D95が1.4μmだった。

得られた化合物のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、特徴的なX線回折ピークが確認できなかった。

[0889] [実施例γ-1] 顔料分散物γ-1の作製

合成例γ-1で合成したγ型結晶形態アゾ顔料γ-(1)-1を2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、4時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物γ-1(体積平均粒子径; $M_v \approx 92.5 \text{ nm}$; 日機装(株)製Nanotrac150(UPA-EX150)を用いて測定)を得た。

[0890] [実施例γ-2] 顔料分散物γ-2の作製

合成例γ-2で合成したγ型結晶形態アゾ顔料γ-(1)-2を2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、4時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物γ-2(体積平均粒子径;

$M_v \div 90.8 \text{ nm}$: 日機装 (株) 製 *Nanotrac 150* (UPA-EX 150) を用いて測定) を得た。

[0891] 〔実施例 $\gamma-3$ 〕 顔料分散物 $\gamma-3$ の作製

合成例 $\gamma-3$ で合成した γ 型結晶形態アゾ顔料 $\gamma-(1)-3$ を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、4 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 $\gamma-3$ (体積平均粒子径 ; $M_v \div 97.2 \text{ nm}$: 日機装 (株) 製 *Nanotrac 150* (UPA-EX 150) を用いて測定) を得た。

[0892] 〔比較例 $\gamma-1$ 〕 比較顔料分散物 $\gamma-1$ の作製

比較合成例で合成した非晶質アゾ化合物 3-(1)-4 を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、8 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の比較顔料分散物 $\gamma-1$ (体積平均粒子径 ; $M_v \div 207.5 \text{ nm}$: 日機装 (株) 製 *Nanotrac 150* (UPA-EX 150) を用いて測定) を得た。

[0893] 〔比較例 $\gamma-2$ 〕 比較顔料分散物 $\gamma-2$ の作製

C. I. ピグメント・イエロー 155 (クラリアント社製 *INK JET YELLOW 4G VP2532*) を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、3 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の比較顔料分散物 $\gamma-2$ (体積平均粒子径 ; $M_v \div 83.3 \text{ nm}$: 日機装 (株) 製 *Nanotrac 150* (UPA-EX 150) を用いて測定) を得た。

[0894] 〔顔料分散物の性能評価〕

＜着色力評価＞

上記実施例及び比較例で得られた顔料分散物を No. 3 のバーコーターを用いてエプソン社製フォトマット紙に塗布した。得られた塗布物の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 社製 X-Rite 938）を用いて測定し、「着色力（OD: Optical Density）」を以下の基準で評価した。OD が 1.4 以上の場合を A、1.2 以上で 1.4 未満の場合を B、1.2 未満の場合を C とした。結果を表 γ-1 に示す。

[0895] ＜色相評価＞

色相については、上記で得られた塗布物の色度を目視にて赤味が少なく鮮やかさが大きいものを A、どちらか一方が当てはまらないものを C（不良）として評価を行った。結果を表 γ-1 に示す。

[0896] ＜光堅牢性評価＞

色相評価に用いた画像濃度 1.0 の塗布物を作成し、フェードメーターを用いてキセノン光（99000 lux；TAC フィルター存在下）を 28 日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計を用いて測定し、色素残存率 $\left[\left(\text{照射後濃度} / \text{照射前濃度} \right) \times 100\% \right]$ が 95% 以上の場合を A、80% 以上 95% 未満の場合を B、80% 未満の場合を C として評価した。結果を表 γ-1 に示す。

[0897] ＜品質安定性評価＞

合成例にて得られた粒子の $[D95] \div [\text{平均体積粒子径}]$ が 2 未満のものを A、2 以上 3 未満のものを B、3 以上のものを C として評価した。結果を表 γ-1 に示す。

[0898]

[表3]

表 γ - 1

	色材	着色力	色相	光堅牢性	品質安定性
実施例 γ - 1	γ 型結晶形態アゾ顔料 γ - (1) - 1	A	A	A	A
実施例 γ - 2	γ 型結晶形態アゾ顔料 γ - (1) - 2	A	A	A	A
実施例 γ - 3	γ 型結晶形態アゾ顔料 γ - (1) - 3	A	A	A	A
比較例 γ - 1	非晶質アゾ化合物 3 - (1) - 4	A	A	A	C
比較例 γ - 2	C. I. ピグメント・ イエロー 155	B	C	C	B

[0899] 以上の結果から、 γ 型結晶形態を有するアゾ顔料 γ - (1) - 1 ~ γ - (1) - 3 は粒度分布が狭く、更にスケールによって粒子径が大きく変わることがないことがわかる。このことから、 γ 型結晶形態を有するアゾ顔料 γ - (1) - 1 ~ γ - (1) - 3 は、品質の安定性に優れ、スケールアップによるブレが小さいといえる。

[0900] [第4の態様の実施例]

[合成例 δ - 1] δ 型結晶形態のアゾ顔料 δ - (1) - 1 の合成

式 (2) の化合物 11.5 g を酢酸 50 g に懸濁させ、内温が 20℃ ~ 30℃ になるようにニトロシル硫酸の 43% 硫酸溶液 16.2 g を滴下した。内温 20℃ にて 1 時間攪拌した後、尿素 0.1 g を添加してジアゾニウム塩溶液を得た。別に式 (3) の化合物 10 g を酢酸 100 mL に溶解させ、上述のジアゾニウム塩溶液に内温が 20℃ ~ 25℃ になるように滴下した。内温 20℃ にて 1 時間攪拌し、アゾ化合物 (1) の均一反応液を得た。別に水 150 g を用意し、内温 20℃ ~ 25℃ にて上述のアゾ化合物 (1) の均一反応液を滴下した。析出している固体を濾別した後、水で十分にかき洗いを行い、水 200 mL に懸濁させ、28% アンモニア水溶液を添加して pH を 6.2 に調整した。析出している固体を濾別して、水で十分にかき洗い、非晶質なアゾ化合物 4 - (1) - 1 を得た。

得られたアゾ化合物 4-(1)-1 の 1 次粒子の長軸方向の長さは、約 0.2 μm であった。

水分測定を行ったところ、水の含率が 68% だった。

アゾ化合物 4-(1)-1 の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、特徴的な X 線回折ピークが見られなかった。

[0901] 得られた非晶質な含水のアゾ化合物 4-(1)-1 10 g をエチレングリコール 30 mL に懸濁させた。内温 95°C まで昇温した後、同温度にて 2 時間攪拌した。内温 30°C まで冷却した後、析出している固体を濾別し、 δ 型結晶形態のアゾ顔料 δ -(1)-1 を 2.9 g 得た。

得られたアゾ顔料 δ -(1)-1 の 1 次粒子の長軸方向の長さは、約 0.15 μm であった。

得られたアゾ顔料 δ -(1)-1 の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 、及び 26.8° に特徴的な X 線回折ピークを示した。

Cu K α 特性 X 線回折図を図 4-1 に示す。

[0902] [合成例 δ -2] δ 型結晶形態アゾ顔料 δ -(1)-2 の合成

化合物 (2) 67.5 g をリン酸 530 mL に溶解させ、氷冷して内温を 3°C まで冷却した。内温が 4°C 以下になるように 15 分間かけて亜硝酸ナトリウム 26.9 g を分割して添加した。添加終了後、同温度にて 50 分間攪拌し、尿素 18.6 g を分割して添加し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別に化合物 (3) 47.9 g をメタノール 1680 mL に加え、還流下完溶させた。氷冷して内温を 0°C まで冷却し、ここに上述のジアゾニウム塩溶液を内温が 10°C 以下になるように 30 分かけて添加した。内温 5°C にて 1 時間 30 分攪拌した後、水 1.6 L に添加し、30 分間攪拌した。析出している結晶を濾別し、水 1 L でかけ洗った。得られた結晶を水 2.5 L に懸濁させ、28% アンモニア水を加えて pH が 6.1 になるように調製した。結晶を濾別し、水で十分にかけ洗いをを行い、 γ 型結晶形態を有するアゾ顔料 γ -(1)

) - 102を得た。得られた結晶をイソプロピルアルコール1.5 Lに懸濁させ、昇温して還流下2時間攪拌した。室温に冷却し、結晶を濾別しイソプロピルアルコールで十分にかけ洗いし、60℃にて12時間乾燥させ、 δ 型結晶形態を有するアゾ顔料 δ - (1) - 2を98.1 g得た。

得られたアゾ顔料 δ - (1) - 2のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 、及び 26.8° に特徴的なX線回折ピークを示した。

Cu K α 特性X線回折図を図4-2に示す。

[0903] [合成例 δ - 3] δ 型結晶形態のアゾ顔料 δ - (1) - 3の合成

亜硝酸ナトリウム2.2 gを水50 mLに溶解させた。別に式(2)で表されるアミノ化合物5.8 gを濃塩酸50 mLに溶解させた後、内温-10℃まで冷却した。この中に内温が0℃以下になるように先述の亜硝酸ナトリウム水溶液を滴下した。内温-10℃~0℃にて1時間攪拌した後、内温0℃以下にて尿素1.8 gを加えた。添加終了後15分間同温度にて攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別に式(3)の化合物5 gをメタノール175 mLに加えた後昇温し、還流下溶解させた。この溶液を内温0℃まで冷却し、先述のジアゾニウム塩溶液を内温が10℃以下になるように添加した。内温10℃にて1時間攪拌した後、析出している固体を濾別した。メタノール、水で十分にかけ洗いを行った後、水300 mLに懸濁させ、28%アンモニア水溶液を添加してpHを6.0に調整した。析出している固体を濾別して水で十分にかけ洗いを行い、60℃にて乾燥後、非晶質なアゾ化合物4 - (1) - 3を9.8 g得た。

得られた非晶質なアゾ化合物4 - (1) - 3の1次粒子の長軸方向の長さは、約0.5 μ mであった。

非晶質なアゾ化合物4 - (1) - 3のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、特徴的なX線回折ピークが見られなかった。

[0904] 得られた非晶質なアゾ化合物4 - (1) - 3 5 gをエチレングリコール

50 mL に懸濁させた。内温 100℃ まで昇温した後、同温度にて 2 時間攪拌した。内温 30℃ まで冷却した後、析出している固体を濾別し、 δ 型結晶形態のアゾ顔料 $\delta - (1) - 3$ を 4.5 g 得た。

得られた δ 型結晶形態のアゾ顔料 $\delta - (1) - 3$ の 1 次粒子の長軸方向の長さは、約 0.6 μm であった。

得られた δ 型結晶形態のアゾ顔料 $\delta - (1) - 3$ の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 、及び 26.8° に特徴的な X 線回折ピークを示した。

Cu K α 特性 X 線回折図を図 4-3 に示す。

[0905] [合成例 $\delta - 4$] δ 型結晶形態のアゾ顔料 $\delta - (1) - 4$ の合成

式 (2) の化合物 34.6 g を酢酸 150 g に懸濁し、硫酸 24 g を内温が 20℃～30℃ になるように滴下した。更に内温が 20℃～30℃ になるように 43% ニトロシル硫酸の硫酸溶液 48.6 g を滴下し、内温 20℃ にて 1 時間攪拌後、尿素 0.28 g を添加してジアゾニウム塩溶液を得た。このジアゾニウム塩溶液に式 (3) の化合物 30 g を内温が 20℃～30℃ になるように分割して添加し、内温 25℃ にて 1 時間攪拌し、アゾ化合物の均一反応液を得た。別に 360 g のメタノールを内温 25℃ にて用意し、上述のアゾ化合物の均一反応液を内温が 30℃ 以下になるように添加し、10 分間攪拌した後、析出している固体を濾別した。300 mL のメタノールでかけ洗いした後、水 900 mL に懸濁させ、28% アンモニウム水溶液を添加して pH を 6.0 に調整した。析出している固体を濾別し、アゾ顔料を得た。

得られたアゾ顔料の 1 次粒子の長軸方向の長さは、約 2 μm であった。

得られたアゾ顔料の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.5° 、 6.7° 、 9.1° 及び 21.3° に特徴的な X 線回折ピークを示し、 ζ 型結晶形態を有することが判明した。

得られた ζ 型結晶形態アゾ顔料 5 gを硫酸50 mLに溶解させ、水300 mLに内温が15℃以下になるように添加した。析出している固体を濾別し、十分に水でかけ洗いした後、水300 mLに懸濁させ、28%アンモニア水溶液を添加してpHを6.1に調整した。析出している固体を濾別して、水で十分にかけ洗いを行い、60℃にて乾燥後、非晶質なアゾ化合物4-(1)-4を3.9 g得た。

得られた非晶質なアゾ化合物4-(1)-4の1次粒子の長軸方向の長さは、約0.2 μ mであった。

非晶質なアゾ化合物4-(1)-4のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、特徴的なX線回折ピークが見られなかった。

[0906] 得られた非晶質なアゾ化合物4-(1)-4 3 gをエチレングリコール30 mLに懸濁させた。内温120℃まで昇温した後、同温度にて2時間攪拌した。内温30℃まで冷却した後、析出している固体を濾別し、 δ 型結晶形態のアゾ顔料 δ -(1)-4を2.4 g得た。

得られたアゾ顔料 δ -(1)-4の1次粒子の長軸方向の長さは、約0.3 μ mであった。

得られたアゾ顔料 δ -(1)-4のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が4.8°、7.2°、9.5°、9.7°、10.7°、17.4°、19.0°、20.1°、及び26.8°に特徴的なX線回折ピークを示した。

Cu K α 特性X線回折図を図4-4に示す。

[0907] [合成例 δ -5] δ 型結晶形態のアゾ顔料 δ -(1)-5の合成

式(2)の化合物34.6 gを酢酸150 gに懸濁し、硫酸24 gを内温が20℃～30℃になるように滴下した。更に内温が20℃～30℃になるように43%ニトロシル硫酸の硫酸溶液48.6 gを滴下し、内温20℃にて1時間攪拌後、尿素0.28 gを添加してジアゾニウム塩溶液を得た。このジアゾニウム塩溶液に式(3)の化合物30 gを内温が20℃～30℃になるように分割して添加し、内温25℃にて1時間攪拌し、アゾ化合物の均

一反応液を得た。別に360gのメタノールを内温25℃にて用意し、上述のアゾ化合物の均一反応液を内温が30℃以下になるように添加し、10分間攪拌した後、析出している固体を濾別した。300mLのメタノールでかけ洗った後、水900mLに懸濁させ、28%アンモニウム水溶液を添加してpHを6.0に調整した。析出している固体を濾別し、アゾ顔料を得た。

得られたアゾ顔料の1次粒子の長軸方向の長さは、約2μmであった。

得られたアゾ顔料のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角(2θ±0.2°)が6.5°、6.7°、9.1°及び21.3°に特徴的なX線回折ピークを示し、ζ型結晶形態を有することが判明した。

上記で得られたζ型結晶形態アゾ顔料5gをエチレングリコール50mLに懸濁させ、内温120℃まで昇温した後、同温度にて2時間攪拌した。内温30℃まで冷却した後、析出している固体を濾別し、δ型結晶形態のアゾ顔料δ-(1)-5を3.9g得た。

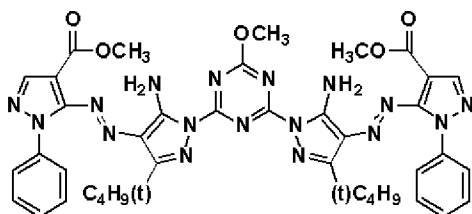
得られたδ型結晶形態のアゾ顔料δ-(1)-5を光学顕微鏡(ニコン(株)製:ECLIPSE LV150)で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約80μmであった。

得られたδ型結晶形態のアゾ顔料δ-(1)-5のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角(2θ±0.2°)が4.8°、7.2°、9.5°、9.7°、10.7°、17.4°、19.0°、20.1°、及び26.8°に特徴的なX線回折ピークを示した。

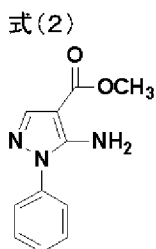
CuKα特性X線回折図を図4-5に示す。

[0908] [化62]

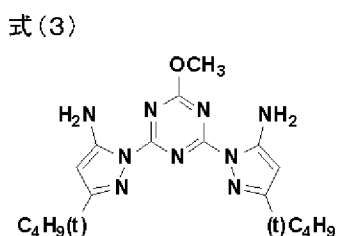
式(1)



[0909] [化63]



[0910] [化64]

[0911] [実施例 δ - 1]

上記合成例 δ - 1 で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 δ - (1) - 1 を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転で 3 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、顔料分散物 δ - 1 を得た。 $M_v = 89.2$ nm、 $M_n = 49.6$ nm、 $M_v / M_n = 1.80$ (日機装 (株) 製 Nanotrac 150 (UPA-EX150) を用いて測定)。

なお、 M_v は体積平均粒子径を指し、 M_n は数平均粒子径を指す。

[0912] [実施例 δ - 2]

上記合成例 δ - 2 で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 δ - (1) - 2 を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転で 3 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、顔料分散物 δ - 2 を得た。 $M_v = 78.6$ nm、 $M_n = 51.0$ nm、 $M_v / M_n = 1.75$ (日機装 (株) 製 Nanotrac 150 (UPA-EX150) を用いて測定)。

[0913] [実施例 δ - 3]

上記合成例 $\delta-3$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta-(1)-3$ を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転で 3 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、顔料分散物 $\delta-3$ を得た。 $M_v = 98.3 \text{ nm}$ 、 $M_n = 53.7 \text{ nm}$ 、 $M_v/M_n = 1.83$ （日機装（株）製 Nanotrac 150（UPA-EX150）を用いて測定）。

[0914] [実施例 $\delta-4$]

上記合成例 $\delta-4$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta-(1)-4$ を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転で 3 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、顔料分散物 $\delta-4$ を得た。 $M_v = 95.3 \text{ nm}$ 、 $M_n = 56.4 \text{ nm}$ 、 $M_v/M_n = 1.69$ （日機装（株）製 Nanotrac 150（UPA-EX150）を用いて測定）。

[0915] [実施例 $\delta-5$]

上記合成例 $\delta-5$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta-(1)-5$ を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転で 12 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、顔料分散物 $\delta-5$ を得た。 $M_v = 98.5 \text{ nm}$ 、 $M_n = 50.5 \text{ nm}$ 、 $M_v/M_n = 1.95$ （日機装（株）製 Nanotrac 150（UPA-EX150）を用いて測定）。

[0916] [比較例 $\delta-1$]

上記合成例 $\delta-1$ で合成した非晶質なアゾ化合物 $4-(1)-1$ を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転で 13 時間分散を行った。分散終

了後、ジルコニアビーズを分離し、比較顔料分散物 $\delta-1$ を得た。 $M_v = 95.3 \text{ nm}$ 、 $M_n = 43.3 \text{ nm}$ 、 $M_v/M_n = 2.18$ （日機装（株）製 *Nanotrac 150*（*UPA-EX150*）を用いて測定）。

[0917] 〔比較例 $\delta-2$ 〕

C. 1. ピグメント・イエロー155（クラリアント社製 *INK JET YELLOW*

4G VP2532）を2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転で3時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、比較顔料分散物 $\delta-2$ を得た。 $M_v = 83.3 \text{ nm}$ 、 $M_n = 39.1 \text{ nm}$ 、 $M_v/M_n = 2.13$ （日機装（株）製 *Nanotrac 150*（*UPA-EX150*）を用いて測定）。

[0918] 〔比較例 $\delta-101$ 〕

C. 1. ピグメント・イエロー128（チバ社製 *Cromophthal Yellow 8 GN*）を2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転で6時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、比較顔料分散物 $\delta-101$ を得た。 $M_v = 79.5 \text{ nm}$ 、 $M_n = 36.0 \text{ nm}$ 、 $M_v/M_n = 2.21$ （日機装（株）製 *Nanotrac 150*（*UPA-EX150*）を用いて測定）。

[0919] 〔顔料分散物の性能評価〕

＜着色力評価＞

上記実施例及び比較例で得られた顔料分散物をNo. 3のバーコーターを用いてエプソン社製フォトマット紙に塗布した。得られた塗布物の画像濃度を反射濃度計（X-Rite社製 *X-Rite 938*）を用いて測定し、「着色力（*OD: Optical Density*）」を以下の基準で評価し

た。ODが1.4以上の場合をA、1.2以上で1.4未満の場合をB、1.2未満の場合をCとした。結果を表 $\delta-1$ に示す。

[0920] <色相評価>

色相については、上記で得られた塗布物の色度を目視にて赤味が少なく鮮やかさが大きいものをA、どちらか一方が当てはまらないものをC（不良）として評価を行った。結果を表 $\delta-1$ に示す。

[0921] <光堅牢性評価>

色相評価に用いた画像濃度1.0の塗布物を作成し、フェードメーターを用いてキセノン光（99000 lux；TACフィルター存在下）を28日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計を用いて測定し、色素残存率〔（照射後濃度／照射前濃度）×100%〕が95%以上の場合をA、80%以上95%未満の場合をB、80%未満の場合をCとして評価した。結果を表 $\delta-1$ に示す。

[0922] <単分散性評価>

δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta-(1)-1$ 、2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、及び水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転で分散を行い、 M_v が100nm以下になった際の M_v/M_n の値で評価した。 M_v/M_n が1.9以下のものをA、1.9～2.2未満のものをB、2.2以上のものをCとして評価した。

δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta-(1)-2 \sim \delta-(1)-5$ 、非晶質なアゾ化合物4-(1)-1及びC.1.ピグメント・イエロー155についても同様に分散及び評価を行った結果を表 $\delta-1$ に示す。

[0923]

[表4]

表 δ - 1

	色材	着色力	色相	光堅牢性	単分散性
実施例 δ - 1	δ 型結晶形態アゾ顔料 δ - (1) - 1	A	A	A	A
実施例 δ - 2	δ 型結晶形態アゾ顔料 δ - (1) - 2	A	A	A	A
実施例 δ - 3	δ 型結晶形態アゾ顔料 δ - (1) - 3	A	A	A	A
実施例 δ - 4	δ 型結晶形態アゾ顔料 δ - (1) - 4	A	A	A	A
実施例 δ - 5	δ 型結晶形態アゾ顔料 δ - (1) - 5	A	A	A	B
比較例 δ - 1	非晶質アゾ化合物 4 - (1) - 1	A	A	A	C
比較例 δ - 2	C. I. ピグメント・ イエロー 155	B	C	C	B
比較例 δ - 101	C. I. ピグメント・ イエロー 128	C	C	C	C

[0924] [窒素吸着法による B E T 比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の顔料を含有する顔料分散物の製造方法と性能評価]

< δ 型結晶形態を有しないアゾ顔料 (1) の製造 >

[0925] [合成例 δ - 6] α 型結晶形態アゾ顔料 α - (1) - 2 の製造

前記式 (2) で表される化合物 67.5 g をリン酸 530 mL に溶解させ、氷冷して内温を 3°C まで冷却した。内温が 4°C 以下になるように 15 分間かけて亜硝酸ナトリウム 26.9 g を分割して添加した。添加終了後、同温度にて 50 分間攪拌し、尿素 18.6 g を分割して添加し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別に前記式 (3) で表される化合物 47.9 g をメタノール 1680 mL に加え、還流下完溶させた。氷冷して内温を 0°C まで冷却し、ここに上述のジアゾニウム塩溶液を内温が 10°C 以下になるように 30 分かけて添加した。内温 5°C にて 1 時間 30 分攪拌した後、水 1.6 L に添加し、30 分間攪拌した。析出している結晶を濾別し、水 1 L でかけ洗った。得られた結晶を水 2.5 L に懸濁させ、28% アンモニア水を加えて pH が 6.1 になるように調製した。結晶を濾別し、水で十分にかき洗いを行い、 γ 型

結晶形態アゾ顔料を得た。得られた結晶をアセトン 1.5 L に懸濁させ、昇温して還流下 2 時間攪拌した。結晶を熱時にて濾別して、アセトンで十分かけ洗いをを行い、 β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta - (1) - 2$ を 103.5 g 得た。

得られた β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta - (1) - 2$ を 60°C 24 時間乾燥させ、 α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha - (1) - 2$ を 92.8 g (収率 88.8%) 得た。

[0926] [合成例 $\delta - 7$] ε 型結晶形態アゾ顔料 $\varepsilon - (1) - 1$ の製造

50 g の酢酸、8 g の硫酸からなる混合溶媒にニトロシル硫酸の 43% 硫酸溶液 16.2 g を 20 分かけて加えた。この溶液を 3°C まで冷却し、前記式 (2) で表される化合物 11.55 g を粉末で添加しジアゾ化反応を行った。同温度で 1 時間攪拌後、余分のニトロシル硫酸を尿素 0.094 g で失活させ、ジアゾニウム化合物調製液を得た。

この上述のジアゾニウム化合物調製液の中に前記式 (3) で表される化合物 10 g を粉体にて 5°C 以下で分割添加した。添加終了後、20°C へ昇温し 2 時間反応させてアゾ化合物溶解液を得た。なお、カップリング反応中、顔料の析出は見られず、アゾ化合物溶解液は、得られたアゾ化合物を完全に溶解している状態であった。

メタノール 150 mL からなる貧溶媒を用意し 5°C、200 rpm で攪拌した。この貧溶媒中に上述のアゾ化合物溶解液を滴下した。

そのまま 15 分攪拌後、生成した結晶を濾別し、前記式 (1) で表される ζ 型結晶形態のアゾ顔料 $\zeta - (1) - 101$ を得た。

[0927] 得られた ζ 型結晶形態のアゾ顔料 $\zeta - (1) - 101$ の結晶を水 200 mL に懸濁させ、28% アンモニア水を加えて pH を 6.0 に調製した。析出している結晶 (ζ 型) を濾別し、水で十分かけ洗いをを行い、60°C で 24 時間乾燥させた。得られた結晶 (ζ 型) をアセトン 200 mL に懸濁させ、昇温して還流下 2 時間攪拌した。室温まで冷却し、結晶を濾別し、前記式 (1) で表される η 型結晶形態のアゾ顔料を得た。得られた結晶をアセトンで十分かけ洗いをを行い、60°C にて 24 時間乾燥させて前記式 (1) で表され

る ε 型結晶形態アゾ顔料 $\varepsilon - (1) - 1$ を 18.9 g 得た。

[0928] <ミリング>

[実施例 $\delta - 6$]

以下の組成となるように、スーパーミキサーに粗アゾ顔料及び食塩を投入して混合した。スーパーミキサーを回転させながらジエチレングリコールを少しずつ添加して混合物（以下、「予備混合物」ということがある。）を調製した。

- ・合成例 $\delta - 3$ で得られたアゾ顔料 $\delta - (1) - 3$. . . 150 g
- ・食塩（ナイカイ塩業（株）製 ナクルUM-05） . . . 1500 g
- ・ジエチレングリコール . . . 300 g

続いて、連続式1軸混練機（浅田鉄工（株）製、ミラクルCKK-L）の磨砕部及び押し出し部の5箇所の温度を15～20℃に、軸回転数50rpmに設定し、上記で得られた予備混合物を投入し、混練物を得た。この時、電流値（負荷）は約4Aで、吐出量は50g／分、吐出物の温度は16℃であった。

こうして得られた混練物を1%希塩酸5000gへ投入して攪拌処理を行った後、濾過及び十分に水洗をして食塩及びジエチレングリコールを除去し、乾燥した。得られた δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 3 - A$ のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 4.8° 、 7.2° 、 9.6° 、 10.7° 、 17.3° 、 18.9° 、 20.0° 、及び 26.7° に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図4-6に示す。

[0929] [実施例 $\delta - 7 \sim \delta - 9$ 及び比較例 $\delta - 3$]

実施例 $\delta - 6$ において予備混合物に添加した合成例 $\delta - 3$ のアゾ顔料 $\delta - (1) - 3$ を、それぞれ下記のアゾ顔料としたこと以外は実施例 $\delta - 6$ と同様の操作を行い、以下に示すX線回折ピークを示すアゾ顔料を製造した。

- ・実施例 $\delta - 7$: 合成例 $\delta - 6$ のアゾ顔料 $\alpha - (1) - 2$

ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 4.8° 、 7.2° 、 9.7° 、 $10.$

7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 、及び 26.8° に特徴的なX線回折ピークを示す δ 型アゾ顔料 $\delta-(1)-7-A$ を得た。

CuK α 特性X線回折図を図4-7に示す。

・実施例 $\delta-8$ ：合成例 $\delta-7$ のアゾ顔料 $\varepsilon-(1)-1$

ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^{\circ}$)が 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 、及び 26.8° に特徴的なX線回折ピークを示す δ 型アゾ顔料 $\delta-(1)-1-A$ を得た。

CuK α 特性X線回折図を図4-8に示す。

・実施例 $\delta-9$ ：合成例 $\delta-5$ のアゾ顔料 $\delta-(1)-5$

ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^{\circ}$)が 4.8° 、 7.1° 、 9.6° 、 10.7° 、 17.3° 、 18.9° 、 20.0° 、及び 26.7° に特徴的なX線回折ピークを示す δ 型アゾ顔料 $\delta-(1)-5-A$ を得た。

CuK α 特性X線回折図を図4-9に示す。

・比較例 $\delta-3$ ：合成例 $\delta-7$ の途中で生成するアゾ顔料 $\zeta-(1)-101$

ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^{\circ}$)が 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 及び 21.5° に特徴的なX線回折ピークを示す ζ 型アゾ顔料 $\zeta-(1)-101-A$ を得た。

CuK α 特性X線回折図を図4-10に示す。

[0930] [実施例 $\delta-10$]

実施例 $\delta-6$ で使用した合成例 $\delta-3$ のアゾ顔料 $\delta-(1)-3$ をミリングせず、そのまま以下の評価に用いた。

[0931] [実施例 $\delta-11$]

実施例 $\delta-6$ において、食塩の使用量を750gに変えたこと以外は実施例 $\delta-6$ と同様にして、 δ 型結晶アゾ顔料 $\delta-(1)-3-B$ を得た。 δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta-(1)-3-B$ のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^{\circ}$)が 4.8° 、 7.1° 、 9.5° 、 10.7° 、 17.3° 、 18.9° 、 20.0° 、及び 26.7°

に特徴的なX線回折ピークを示した。

[0932] [実施例 $\delta - 12$]

実施例 $\delta - 6$ において、ジエチレングリコールの使用量を 400 g に変えたこと以外は実施例 $\delta - 6$ と同様にして、 δ 型結晶アゾ顔料 $\delta - (1) - 3 - C$ を得た。 δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 3 - C$ のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8° 、 7.1° 、 9.5° 、 10.7° 、 17.3° 、 18.9° 、 20.0° 、及び 26.7° に特徴的なX線回折ピークを示した。

[0933] <BET比表面積の測定>

あらかじめ 80°C において真空乾燥した顔料 0.1 g を試料セルに加え、比表面積測定装置「MONOSORB MS-17」（ユアサイオニクス（株）製）を用いて測定を行った。なお、測定には、 $\text{He} : \text{N}_2 = 7 : 3$ の混合ガスを用いた。

[0934] <顔料分散物の製造>

上記実施例 $\delta - 6$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 3 - A$ を 10 g、オレイン酸ナトリウム 5 g、グリセリン 10 g、水 75 g を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 375 g とともにサンドグライндаミル TSG1（アイメックス社製）を用いて毎分 1500 回転、 45°C で分散を行った。体積平均粒子径 M_v が 100 nm 以下となるまで分散を行った後、ジルコニアビーズを分離し、顔料分散物を得た。

実施例 $\delta - 7 \sim \delta - 10$ 及び比較例 $\delta - 3$ で合成した各アゾ顔料についても同様の方法により、顔料分散物を得た。

実施例 $\delta - 6 \sim \delta - 9$ 及び比較例 $\delta - 3$ の顔料分散物の下記評価は、実施例 $\delta - 10$ の顔料分散物との相対的な評価により行った。

[0935] <分散性評価>

分散性は、上記顔料分散物の製造において、体積平均粒子径 M_v が 100 nm 以下となるまでの時間で評価した（日機装（株）製 Nanotrac 150（UPA-EX150）を用いて測定）。分散性がミリング前の δ 型結

晶系アゾ顔料より更に優れるものをA、ミリング前の δ 型結晶系アゾ顔料と同程度のものをB、ミリング前の δ 型結晶系アゾ顔料より劣るものをCとした。結果を表 $\delta-2$ に示す。

[0936] <着色力評価>

上記実施例及び比較例で得られた顔料分散物を水で10質量倍に希釈してからNo. 3のバーコーターを用いてエプソン社製フォトマット紙に塗布した。得られた塗布物の画像濃度を反射濃度計（X-Rite社製X-Rite 938）を用いて測定し、「着色力（OD: Optical Density）」を以下の基準で評価した。ODがミリング前の δ 型結晶系アゾ顔料より更に優れるものをA、ミリング前の δ 型結晶系アゾ顔料と同程度のものをB、ミリング前の δ 型結晶系アゾ顔料より劣るものをCとした。結果を表 $\delta-2$ に示す。

[0937] [表5]

表 $\delta-2$

	ミリング前 結晶形	ミリング後 結晶形	比表面積 (m^2/g)	分散性	着色力
実施例 $\delta-6$	δ 型	δ 型	71	A	A
実施例 $\delta-7$	α 型	δ 型	58	B	A
実施例 $\delta-8$	ε 型	δ 型	64	B	A
実施例 $\delta-9$	δ 型（ ζ 型経由）	δ 型	52	A	B
実施例 $\delta-10$	δ 型	ミリングせず	35	B	B
比較例 $\delta-3$	ζ 型	ζ 型	65	C	C

[0938] [合成例 $\delta-8$]

窒素雰囲気下、ジプロピレングリコール58.7gを内温70℃に昇温し、ここにメタクリル酸を10.8g、メタクリル酸ベンジルを39.4g、V-601を1.2g、ジプロピレングリコールを58.7gを混合した溶液を3時間かけて滴下した。同温度にて更に1時間攪拌した後、V-601

(重合開始剤：和光純薬社製)を0.6 g 添加し、同温度にて更に2時間攪拌した。同温度にて50%水酸化カリウム水溶液を11.3 g 滴下した後、同温度で1時間攪拌した。室温にまで冷却し、メタクリル酸ベンジル(66.7モル%)、メタクリル酸(33.3モル%)の共重合体(Mw=83,000、酸価140 mg KOH)のジプロピレングリコール溶液を得た。

[0939] [合成例 δ-9]

合成例 δ-8 のV-601の量を1.2 g から2.5 g に増量し、更に温度を86℃にし、同様の操作を行うことで、メタクリル酸ベンジル(66.7モル%)、メタクリル酸(33.3モル%)の共重合体(Mw=25,000、酸価128 mg KOH)のジプロピレングリコール溶液を得た。

[0940] [合成例 δ-10]

窒素雰囲気下、ジプロピレングリコール41.1 g を内温70℃に昇温し、ここにメタクリル酸を9.6 g、メタクリル酸メチルを16.8 g、メタクリル酸2-エチルヘキシルを8.9 g、V-601を2.5 g、ジプロピレングリコールを41.1 g を混合した溶液を3時間かけて滴下した。他の操作は合成例 δ-8 と同様に行うことで、メタクリル酸メチル(47.8モル%)、メタクリル酸(31.8モル%)、メタクリル酸2-エチルヘキシル(20.4モル%)の共重合体(Mw=83,000、酸価154 mg KOH)のジプロピレングリコール溶液を得た。

[0941] [実施例 δ-13]

上記実施例 δ-6 で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 δ-(1)-3-A を20 g に合成例 δ-8 で得られた分散剤(メタクリル酸ベンジル(66.7モル%)、メタクリル酸(33.3モル%)の共重合体のジプロピレングリコール溶液、Mw=83,000、酸価140 mg KOH) 32.2 g (固形分含量率30.8%、固形分9.9 g)、水58 g を混合し、直径0.1 mm φのジルコニアビーズ375 g とともにサンドグライндаミル TSG1 (アイメックス社製)を用いて毎分1500回転、45℃で分散を3時間行った後、ジルコニアビーズを分離し、水で洗浄して、顔料濃度14.1重量%

の粗顔料分散液（１）を１１４ｇ得た（平均体積粒子径 $M_v = 93.2 \text{ nm}$ ）。

得られた粗顔料分散液（１）１１４ｇにデナコールEX-321（ナガセケムテックス株式会社製）を０．４５ｇ、６．１８％のホウ酸水溶液３．１８ｇ、水４０ｇを加え、７０℃にて５時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、孔径 $1.0 \mu\text{m}$ のフィルターを通して粗大粒子を除去した後、遠心分離機で更に粗大粒子を沈降させた（７０００rpm、１０分間）。沈降した固体を除去した後、分画分子量５０，０００のフィルターを用いて、水で十分に洗浄し、顔料濃度１０．１％の顔料分散液（１）を１３８ｇ得た。

[0942] 〔実施例δ-１４〕

上記実施例δ-６で合成したδ型結晶形態アゾ顔料δ-（１）-３-Aを２０ｇに合成例δ-９で得られた分散剤（メタクリル酸ベンジル（６６．７モル％）、メタクリル酸（３３．３モル％）の共重合体のジプロピレングリコール溶液、 $M_w = 25,000$ 、酸価 128 mg KOH ）２８．６ｇ（固形分含率３５％、固形分１０．０ｇ）、水５８ｇを混合し、直径 0.1 mm φのジルコニアビーズ３７５ｇとともにサンドグライндаミルTSG1（アイメックス社製）を用いて毎分１５００回転、４５℃で分散を２時間行った後、ジルコニアビーズを分離し、水で洗浄して、顔料濃度１２．６重量％の粗顔料分散液（２）を１４２ｇ得た（平均体積粒子径 $M_v = 91.9 \text{ nm}$ ）。

得られた粗顔料分散液（２）１４２ｇにデナコールEX-321（ナガセケムテックス株式会社製）を０．１９ｇ、６．１８％のホウ酸水溶液１．３４ｇ、水４０ｇを加え、７０℃にて５時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、孔径 $1.0 \mu\text{m}$ のフィルターを通して粗大粒子を除去した後、遠心分離機で更に粗大粒子を沈降させた（７０００rpm、１０分間）。沈降した固体を除去した後、分画分子量５０，０００のフィルターを用いて、水で十分に洗浄し、顔料濃度９．８％の顔料分散液（２）を１６８ｇ得た。

[0943] 〔実施例δ-１５〕

上記実施例 $\delta-6$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta-(1)-3-A$ を 20 g に合成例 $\delta-10$ で得られた分散剤（メタクリル酸メチル（47.8 モル%）、メタクリル酸（31.8 モル%）、メタクリル酸 2-エチルヘキシル（20.4 モル%）の共重合体のジプロピレングリコール溶液、 $M_w=83,000$ 、酸価 154 mg KOH）28.4 g（固形分含率 35.2%、固形分 10.0 g）、水 62 g を混合し、直径 0.1 mm ϕ のジルコニアビーズ 375 g とともにサンドグライндаミル TSG1（アイメックス社製）を用いて毎分 1500 回転、45℃で分散を 3 時間行った後、ジルコニアビーズを分離し、水で洗浄して、顔料濃度 15.4 重量%の粗顔料分散液（3）を 99 g 得た（平均体積粒子径 $M_v=94.1$ nm）。

得られた粗顔料分散液（3）99 g にデナコール EX-321（ナガセケムテックス株式会社製）を 0.75 g、6.18% のホウ酸水溶液 5.3 g、水 40 g を加え、70℃にて 5 時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、孔径 1.0 μ m のフィルターを通して粗大粒子を除去した後、遠心分離機で更に粗大粒子を沈降させた（7000 rpm、10 分間）。沈降した固体を除去した後、分画分子量 50,000 のフィルターを用いて、水で十分に洗浄し、顔料濃度 10.8% の顔料分散液（3）を 111 g 得た。

[0944] [実施例 $\delta-16$]

上記合成例 $\delta-2$ で合成した δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta-(1)-2$ を 20 g に合成例 $\delta-8$ で得られた分散剤（メタクリル酸ベンジル（66.7 モル%）、メタクリル酸（33.3 モル%）の共重合体のジプロピレングリコール溶液、 $M_w=83,000$ 、酸価 140 mg KOH）32.4 g（固形分含率 30.8%、固形分 10.0 g）、水 46 g を混合し、直径 0.1 mm ϕ のジルコニアビーズ 375 g とともにサンドグライндаミル TSG1（アイメックス社製）を用いて毎分 1500 回転、45℃で分散を 9 時間行った後、ジルコニアビーズを分離し、水で洗浄して、顔料濃度 14.1 重量%の粗顔料分散液（4）を 111 g 得た（平均体積粒子径 $M_v=97.4$ nm）。

得られた粗顔料分散液（４）１１１ｇにデナコールＥＸ－３２１（ナガセケムテックス株式会社製）を０．７８ｇ、６．１８％のホウ酸水溶液５．５ｇ、水５０ｇを加え、７０℃にて５時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、孔径１．０μｍのフィルターを通して粗大粒子を除去した後、遠心分離機で更に粗大粒子を沈降させた（７０００rpm、１０分間）。沈降した固体を除去した後、分画分子量５０，０００のフィルターを用いて、水で十分に洗浄し、顔料濃度９．６％の顔料分散液（４）を１４０ｇ得た。

[0945] 〔比較例δ－４〕

P. Y. 128 (Cromophthal Yellow 8GN、チバ社製)を２０ｇに合成例δ－９で得られた分散剤（メタクリル酸ベンジル（６６．７モル％）、メタクリル酸（３３．３モル％）の共重合体のジプロピレングリコール溶液、 $M_w=83,000$ 、酸価１４０mg KOH）３２．４ｇ（固形分含率３０．８％、固形分１０．０ｇ）、水４６ｇを混合し、直径０．１mmφのジルコニアビーズ３７５ｇとともにサンドグライндаミルTSG1（アイメックス社製）を用いて毎分１５００回転、４５℃で分散を６時間行った後、ジルコニアビーズを分離し、水で洗浄して、顔料濃度１６．３重量％の比較粗顔料分散液（１）を８１ｇ得た（平均体積粒子径 $M_v=93.4\text{ nm}$ ）。

得られた比較粗顔料分散液（１）８１ｇにデナコールＥＸ－３２１（ナガセケムテックス株式会社製）を０．６６ｇ、６．１８％のホウ酸水溶液４．７ｇ、水４５ｇを加え、７０℃にて５時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、孔径１．０μｍのフィルターを通して粗大粒子を除去した後、遠心分離機で更に粗大粒子を沈降させた（７０００rpm、１０分間）。沈降した固体を除去した後、分画分子量５０，０００のフィルターを用いて、水で十分に洗浄し、顔料濃度１０．２％の比較顔料分散液（４）を１１５ｇ得た。

[0946] <着色力評価>

上記実施例δ－１３～δ－１６で得られた顔料分散物を水で１０質量倍に

希釈してからNo. 3のバーコーターを用いてエプソン社製フォトマット紙に塗布した。得られた塗布物の画像濃度を反射濃度計（X-Rite社製X-Rite 938）を用いて測定し、「着色力（OD: Optical Density）」を以下の基準で評価した。ODが実施例 $\delta-6$ より更に優れるものをA、実施例 $\delta-6$ と同程度のものをB、実施例 $\delta-6$ より劣るが、実施例 $\delta-10$ より優れるものをC、実施例 $\delta-10$ と同程度のものをD、実施例 $\delta-10$ より劣るものをEとした。結果を表 $\delta-3$ に示す。

[0947] [表6]

表 $\delta-3$

	着色力
実施例 $\delta-6$	B
実施例 $\delta-10$	D
実施例 $\delta-13$	A
実施例 $\delta-14$	A
実施例 $\delta-15$	A
実施例 $\delta-16$	C
比較例 $\delta-4$	E

[0948] [実施例 $\delta-17$]

実施例 $\delta-13$ で得られた顔料分散液（1）を固形分で5質量%、グリセリン10質量%、2-ピロリドン5質量%、1, 2-ヘキサジオール2質量%、トリエチレングリコールモノブチルエーテル2質量%、プロピレングリコール0.5質量%、サーフィノール465を1質量%、イオン交換水74.5質量%になるように各成分を加えて、得られた混合液を1.2 μ mのフィルター（アセチルセルロース膜、外径：25mm、富士フイルム（株）社製）を取り付けた容量20mLのシリンジで濾過し、粗大粒子を除去することにより顔料インク $\delta-(1)$ を得た。

[0949] [実施例 $\delta-18$ 、 $\delta-19$]

上記実施例 $\delta-17$ における顔料分散液（1）を、実施例 $\delta-14$ で得られた顔料分散液（2）及び実施例 $\delta-15$ で得られた顔料分散液（3）に代えて、それぞれ顔料インク $\delta-(2)$ 及び顔料インク $\delta-(3)$ を得た。

[0950] [比較例 $\delta - 5$]

セイコーエプソン（株）社製 I C Y - 4 2 を用いて、下記評価を行った。

[0951] <評価>

インク液をセイコーエプソン（株）社製インクジェットプリンター P X - V 6 3 0 のイエローインク液のカートリッジに装てんし、受像シートはセイコーエプソン（株）社製写真用紙クリスピー<高光沢>にカラー設定：色補正なし、印刷品質：フォトで、イエローの O D が 1. 0 となるように印画したものと及びベタ印画したものを作製し、耐光性及び濃度を評価した。

[0952] <着色力評価>

ベタ印画したものの画像濃度を反射濃度計（X - R i t e 社製 X - R i t e 9 3 8）を用いて測定し、「着色力（O D : O p t i c a l D e n s i t y）」を以下の基準で評価した。O D が比較例 $\delta - 5$ より優れるものを A、比較例 $\delta - 5$ と同程度のものを B、比較例 $\delta - 5$ より劣るものを C とした。結果を表 $\delta - 4$ に示す。

[0953] <耐光性評価>

O D が 1. 0 となるように印画したものを、フェードメーターを用いてキセノン光（99000 l u x ; T A C フィルター存在下）を 28 日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計を用いて測定し、色素残存率〔（照射後濃度／照射前濃度） $\times 100\%$ 〕が 90% 以上の場合を A、90% 未満の場合を B として評価した。結果を表 $\delta - 4$ に示す。

[0954] [表7]

表 $\delta - 4$

	インク液	着色力	耐光性
実施例 $\delta - 17$	顔料インク $\delta - (1)$	A	A
実施例 $\delta - 18$	顔料インク $\delta - (2)$	A	A
実施例 $\delta - 19$	顔料インク $\delta - (3)$	A	A
比較例 $\delta - 5$	セイコーエプソン（株）社製 I C Y - 4 2	B	B

[0955] [第 5 の態様の実施例]

[合成例 $\varepsilon - 1$] ε 型結晶形態アゾ顔料 $\varepsilon - (1) - 1$ の合成

50 g の酢酸、8 g の硫酸からなる混合溶媒に43%ニトロシル硫酸溶液16.2 gを20分かけて加えた。この溶液を3℃まで冷却し、下記式(2)で表される化合物11.55 gを粉末で添加しジアゾ化反応を行った。同温度で1時間攪拌後、余分のニトロシル硫酸を尿素0.094 gで失活させ、ジアゾニウム化合物調製液を得た。

この上述のジアゾニウム化合物調製液の中に下記式(3)で表される化合物10 gを粉体にて5℃以下で分割添加した。添加終了後、20℃へ昇温し2時間反応させてアゾ化合物溶解液を得た。なお、カップリング反応中、顔料の析出は見られず、アゾ化合物溶解液は、得られたアゾ化合物を完全に溶解している状態であった。

メタノール150 mLからなる貧溶媒を用意し5℃、200 rpmで攪拌した。この貧溶媒中に上述のアゾ化合物溶解液を滴下した。

そのまま15分攪拌後、生成した結晶を濾別し、下記式(1)で表される ζ 型結晶形態のアゾ顔料 ζ -(1)-101を得た。

[0956] 得られた ζ 型結晶を水200 mLに懸濁させ、28%アンモニア水を加えてpHを6.0に調製した。析出している結晶(ζ 型)を濾別し、水で十分にかけて洗いを行い、60℃で24時間乾燥させた。得られた結晶(ζ 型)をアセトン200 mLに懸濁させ、昇温して還流下2時間攪拌した。室温まで冷却し、結晶を濾別し、下記式(1)で表される η 型結晶形態のアゾ顔料 η -(1)-1を得た。得られた結晶をアセトンで十分にかけて洗いを行い、60℃にて24時間乾燥させて ε 型結晶形態アゾ顔料 ε -(1)-1を18.9 g得た。

[0957] 得られた ζ 型結晶形態アゾ顔料 ζ -(1)-101を透過型顕微鏡(日本電子(株)製: JEM-1010電子顕微鏡)で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約15 μ mであった。

ζ 型結晶形態顔料 ζ -(1)-101のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及び 25.6° に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図1-1に示す。

得られた ϵ 型結晶形態アゾ顔料 ϵ -(1)-1を透過型顕微鏡（日本電子（株）製：JEM-1010電子顕微鏡）で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約25 μ mであった。

ϵ 型結晶形態顔料 ϵ -(1)-1のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 4.9° 、 6.5° 、 8.8° 、 9.7° 及び 13.1° に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図5-2に示す。

[0958] [合成例 ϵ -2] ϵ 型結晶形態アゾ顔料 ϵ -(1)-2の合成

下記（2）で表される化合物67.5gをリン酸530mLに溶解させ、氷冷して内温を3℃まで冷却した。内温が4℃以下になるように15分間かけて亜硝酸ナトリウム26.9gを分割して添加した。添加終了後、同温度にて50分間攪拌し、尿素18.6gを分割して添加し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別に下記（3）で表される化合物47.9gをメタノール1680mLに加え、還流下完溶させた。氷冷して内温を0℃まで冷却し、ここに上述のジアゾニウム塩溶液を内温が10℃以下になるように30分かけて添加した。内温5℃にて1時間30分攪拌した後、水1.6Lに添加し、30分間攪拌した。析出している結晶を濾別し、水1Lでかけ洗った。得られた結晶を水2.5Lに懸濁させ、28%アンモニア水を加えてpHが6.1になるように調製した。結晶を濾別し、水で十分かけ洗いをを行い、60℃で24時間乾燥させ、下記式（1）で表される γ 型結晶形態アゾ顔料 γ -(1)-102を得た。得られた γ 型結晶形態アゾ顔料 γ -(1)-102をアセトン1.5Lに懸濁させ、昇温して還流下2時間攪拌した。結晶を熱時に濾別して、アセトンで十分かけ洗いをを行い、 η 型結晶形態アゾ顔料 η -(1)-2を得た。得られた η 型結晶形態アゾ顔料 η -(1)-2を80℃にて15時間乾燥させ、下記式（1）で表される ϵ 型結晶形態アゾ顔料 ϵ -(1)-2を98.5g得た。

[0959] 得られた γ 型結晶形態アゾ顔料 γ -(1)-102を透過型顕微鏡（日本

電子（株）製：J E M－1 0 1 0 電子顕微鏡）で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 $2 \mu\text{m}$ であった。

γ 型結晶形態顔料 $\gamma - (1) - 102$ の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 5.9° 、 7.0° 及び 8.9° に特徴的な X 線回折ピークを示した。

C u K α 特性 X 線回折図を図 2－3 に示す

得られた η 型結晶形態アゾ顔料 $\eta - (1) - 2$ を透過型顕微鏡（日本電子（株）製：J E M－1 0 1 0 電子顕微鏡）で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 $15 \mu\text{m}$ であった。

η 型結晶形態顔料 $\eta - (1) - 2$ の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8° 、 6.5° 、 9.2° 、 9.7° 、 13.0° 及び 24.4° に特徴的な X 線回折ピークを示した。

C u K α 特性 X 線回折図を図 5－4 に示す。

得られた ε 型結晶形態アゾ顔料 $\varepsilon - (1) - 2$ を透過型顕微鏡（日本電子（株）製：J E M－1 0 1 0 電子顕微鏡）で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 $15 \mu\text{m}$ であった。

ε 型結晶形態顔料 $\varepsilon - (1) - 2$ の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.9° 、 6.5° 、 8.8° 、 9.7° 、 13.1° 、 19.7° 及び 25.2° に特徴的な X 線回折ピークを示した。

C u K α 特性 X 線回折図を図 5－5 に示す。

[0960] [合成例 $\varepsilon - 3$]

下記（2）で表される化合物 5.8 g を 12 N 塩酸 50 mL に溶解し、氷冷して内温を -5°C まで冷却した。 0°C 以下になるように亜硝酸ナトリウム 2.21 g が溶解した水 30 mL を滴下した。内温 0°C にて 1 時間攪拌し、尿素 0.5 g を分割して加え、ジアソニウム塩溶液を得た。別に下記（3）で表される化合物 5 g を酢酸 40 mL に加え、内温 50°C にて完溶させ、内

温 20℃まで冷却し、上述のジアゾニウム塩溶液に内温が 5℃以下になるように滴下した。滴下終了後、内温 10℃まで昇温し、同温度にて 3 時間攪拌した。析出している結晶を濾別し、水 500 mL でかけ洗いをを行った。得られた結晶を水 200 mL に懸濁させ、28%アンモニア水を加えて pH を 6.2 に調製した。結晶を濾別し、水で十分にかけ洗いをを行った後、80℃で 12 時間乾燥させた。得られた結晶をアセトン 100 mL に懸濁させ、昇温して還流下 2 時間攪拌した。室温まで冷却した後、結晶を濾別して、アセトンで十分かけ洗いをを行い、60℃にて 24 時間乾燥させて ε 型結晶形態アゾ顔料 ε - (1) - 3 を 8.5 g 得た。

得られた ε 型結晶形態アゾ顔料 ε - (1) - 3 を透過型顕微鏡（日本電子（株）製：JEM-1010 電子顕微鏡）で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 20 μm であった。

ε 型結晶形態顔料 ε - (1) - 3 の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.9° 、 6.5° 、 8.8° 、 9.7° 、 13.1° 、 19.7° 及び 25.2° に特徴的な X 線回折ピークを示した。

Cu Kα 特性 X 線回折図を図 5-6 に示す。

[0961] [比較合成例 ε - 1] 非晶質なアゾ化合物 5 - (1) - 4 の合成

50 g の酢酸、8 g の硫酸からなる混合溶媒に 43%ニトロシル硫酸溶液 16.2 g を 20 分かけて加えた。この溶液を 3℃まで冷却し、下記式 (2) で表される化合物 11.55 g を粉末で添加しジアゾ化反応を行った。同温度で 1 時間攪拌後、余分のニトロシル硫酸を尿素 0.094 g で失活させ、ジアゾニウム化合物調製液を得た。

この上述のジアゾニウム化合物調製液の中に下記式 (3) で表される化合物 10 g を粉体にて 5℃以下で分割添加した。添加終了後、20℃へ昇温し 3 時間反応させてアゾ化合物溶解液を得た。なお、カップリング反応中、顔料の析出は見られず、アゾ化合物溶解液は、得られたアゾ化合物を完全に溶解している状態であった。

水 150 mL からなる貧溶媒を用意し 5℃、200 rpm で攪拌した。この貧溶媒中に上述のアゾ化合物溶解液を滴下した。

そのまま 15 分攪拌後、析出している固体を濾別した。

得られた固体を水 200 mL に懸濁させ、28% アンモニア水を加えて pH を 6.0 に調製した。結晶を濾別し、水で十分にかけて洗いを行い、非晶質なアゾ化合物 5-(1)-4 を 23.0 g (収率 92.8%) 得た。

得られた非晶質なアゾ化合物 5-(1)-4 を透過型顕微鏡 (日本電子 (株) 製: JEM-1010 電子顕微鏡) で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 500 nm であった。

非晶質なアゾ化合物 5-(1)-4 の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、特徴的な X 線回折ピークが確認できなかった。

Cu K α 特性 X 線回折図を図 5-7 に示す。

[0962] [比較合成例 ϵ -2] 非晶質なアゾ化合物 5-(1)-5 の合成

50 g の酢酸、8 g の硫酸からなる混合溶媒に 43% ニトロシル硫酸溶液 16.2 g を 20 分かけて加えた。この溶液を 3℃ まで冷却し、下記式 (2) で表される化合物 11.55 g を粉末で添加しジアゾ化反応を行った。同温度で 1 時間攪拌後、余分のニトロシル硫酸を尿素 0.094 g で失活させ、ジアゾニウム化合物調製液を得た。

この上述のジアゾニウム化合物調製液の中に下記式 (3) で表される化合物 10 g を粉体にて 5℃ 以下で分割添加した。添加終了後、20℃ へ昇温し 4 時間反応させてアゾ化合物溶解液を得た。なお、カップリング反応中、顔料の析出は見られず、アゾ化合物溶解液は、得られたアゾ化合物を完全に溶解している状態であった。

水 150 mL からなる貧溶媒を用意し 5℃、200 rpm で攪拌した。この貧溶媒中に上述のアゾ化合物溶解液を滴下した。

そのまま 15 分攪拌後、析出している固体を濾別した。

得られた固体を水 200 mL に懸濁させ、28% アンモニア水を加えて pH を 6.0 に調製した。析出している結晶を濾別し、水で十分にかけて洗いを行

い、非晶質なアゾ化合物 5-(1)-5 を 23.8 g (収率 94.3%) 得た。

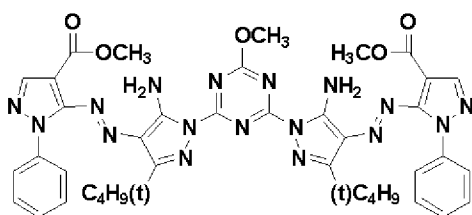
得られた非晶質なアゾ化合物 5-(1)-5 を透過型顕微鏡 (日本電子 (株) 製: JEM-1010 電子顕微鏡) で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 500 nm であった。

非晶質なアゾ化合物 5-(1)-5 の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、特徴的な X 線回折ピークが確認できなかった。

Cu K α 特性 X 線回折図を図 5-8 に示す。

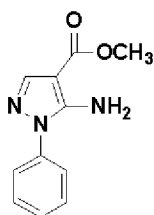
[0963] [化65]

式(1)



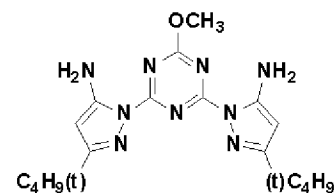
[0964] [化66]

式(2)



[0965] [化67]

式(3)



[0966] [実施例 ϵ -1] 顔料分散物 ϵ -1 の作製

合成例 ϵ -1 で合成した ϵ 型結晶形態アゾ顔料 ϵ -(1)-1 を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、8 時間分散を行った。分散終了後

、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 $\varepsilon - 1$ （体積平均粒子径； $M_v \div 120.3 \text{ nm}$ ：日機装（株）製 Nanotrac 150（UPA-EX 150）を用いて測定）を得た。

[0967] 〔実施例 $\varepsilon - 2$ 〕 顔料分散物 $\varepsilon - 2$ の作製

合成例 $\varepsilon - 2$ で合成した ε 型結晶形態アゾ顔料 $\varepsilon - (1) - 2$ を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、7 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 $\varepsilon - 2$ （体積平均粒子径； $M_v \div 105.2 \text{ nm}$ ：日機装（株）製 Nanotrac 150（UPA-EX 150）を用いて測定）を得た。

[0968] 〔実施例 $\varepsilon - 3$ 〕 顔料分散物 $\varepsilon - 3$ の作製

合成例 $\varepsilon - 3$ で合成した ε 型結晶形態アゾ顔料 $\varepsilon - (1) - 3$ を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、5 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 $\varepsilon - 3$ （体積平均粒子径； $M_v \div 118.8 \text{ nm}$ ：日機装（株）製 Nanotrac 150（UPA-EX 150）を用いて測定）を得た。

[0969] 〔比較例 $\varepsilon - 1$ 〕 比較顔料分散物 $\varepsilon - 1$ の作製

比較合成例 $\varepsilon - 1$ で合成した非晶質なアゾ化合物 5 - (1) - 4 を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、8 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の比較顔料分散物 $\varepsilon - 1$ （体積平均粒子径； $M_v \div 207.5 \text{ nm}$ ：日機装（株）製 Nanotrac 150（UPA-EX 150）を用いて測定）を得た。

[0970] 〔比較例 $\varepsilon - 2$ 〕 比較顔料分散物 $\varepsilon - 2$ の作製

比較合成例 $\varepsilon - 2$ で合成した非晶質なアゾ化合物 5 - (1) - 5 を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、8 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の比較顔料分散物 $\varepsilon - 2$ (体積平均粒子径 ; $M_v \div 229.3 \text{ nm}$: 日機装 (株) 製 *Nanotrac 150* (UPA-EX150) を用いて測定) を得た。

[0971] [比較例 $\varepsilon - 3$] 比較顔料分散物 $\varepsilon - 3$ の作製

C. I. ピグメント・イエロー 155 (クラリアント社製 *INK JET YELLOW*

4G VP2532) を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、3 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の比較顔料分散物 $\varepsilon - 3$ (体積平均粒子径 ; $M_v \div 83.3 \text{ nm}$: 日機装 (株) 製 *Nanotrac 150* (UPA-EX150) を用いて測定) を得た。

[0972] [顔料分散物の性能評価]

<着色力評価>

上記実施例及び比較例で得られた顔料分散物を No. 3 のバーコーターを用いてエプソン社製フォトマット紙に塗布した。得られた塗布物の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 社製 *X-Rite 938*) を用いて測定し、「着色力 (OD : Optical Density)」を以下の基準で評価した。OD が 1.4 以上の場合を A、1.2 以上で 1.4 未満の場合を B、1.2 未満の場合を C とした。結果を表 $\varepsilon - 1$ に示す。

[0973] <色相評価>

色相については、上記で得られた塗布物の色度を目視にて赤味が少なく鮮やかさが大きいものを A、赤味が若干あるものを B、赤味が無いが緑味があるものを C (不良) として評価を行った。結果を表 $\varepsilon - 1$ に示す。

[0974] <光堅牢性評価>

色相評価に用いた画像濃度 1.0 の塗布物を作成し、フェードメーターを用いてキセノン光（99000 lux；TAC フィルター存在下）を 28 日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計を用いて測定し、色素残存率〔（照射後濃度／照射前濃度）×100%〕が 95% 以上の場合を A、80% 以上 95% 未満の場合を B、80% 未満の場合を C として評価した。結果を表 ε-1 に示す。

[0975] <純度評価>

高速液体クロマトグラフィーによる測定を行い、式（1）で表されるアゾ顔料の純度を測定した。純度が 95% 以上を A、90% 以上 95% 未満を B、90% 未満を C として評価した。結果を表 ε-1 に示す。

[0976] [表8]

表 ε-1

	色材	着色力	色相	耐光性	純度	純度評価
実施例 ε-1	ε 型結晶形態アゾ顔料 ε-(1)-1	A	A	A	97.4%	A
実施例 ε-2	ε 型結晶形態アゾ顔料 ε-(2)-1	A	A	A	96.3%	A
実施例 ε-3	ε 型結晶形態アゾ顔料 ε-(3)-1	A	A	A	96.1%	A
比較例 ε-1	非晶質アゾ化合物 5-(1)-4	A	B	A	91.2%	B
比較例 ε-2	非晶質アゾ化合物 5-(1)-5	A	B	B	84.2%	C
比較例 ε-3	C. I. ピグメント・ イエロー 155	B	C	C	—	—

[0977] 上記表 ε-1 の結果から、式（1）で表される ε 型結晶形態アゾ顔料は、着色力、色相、耐光性及び純度に優れることがわかる。

[0978] [第 6 の態様の実施例]

[合成例 5-1] ε 型結晶形態アゾ顔料 5-(1)-1 の合成

37.2 部の酢酸、14.3 部の硫酸からなる混合溶媒に 43% ニトロシル硫酸溶液 5.6 部を 10 分かけて加えた。この溶液を 3℃ まで冷却し、下

式(2)で表される化合物3. 7部を粉末で添加しジアゾ化反応を行った。同温度で1時間攪拌後、余分のニトロシル硫酸を尿素で失活させ、ジアゾニウム化合物調製液を得た。

この上述のジアゾニウム化合物調製液の中に下式(3)で表される化合物3. 0部を粉体にて5℃以下で分割添加した。添加終了後、20℃へ昇温し2時間反応させてアゾ化合物溶解液を得た。なお、カップリング反応中、顔料の析出は見られず、アゾ化合物溶解液は、得られたアゾ化合物を完全に溶解している状態であった。

メタノール130部からなる貧溶媒を用意し5℃、200rpmで攪拌した。この貧溶媒中に上述のアゾ化合物溶解液を滴下した。

そのまま15分攪拌後、生成した粉末を濾別し、メタノール100mLをかけ洗いした後、水100mLに懸濁させ、28%アンモニア水を用いて、pHを6.2に調整した。析出している結晶を濾別し、水で十分にかけて洗いを行い、 ζ 型結晶形態を有するアゾ顔料 ζ -(1)-1を得た。

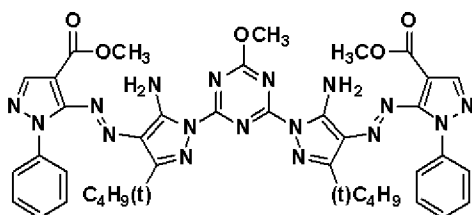
[0979] 得られた ζ 型結晶形態アゾ顔料 ζ -(1)-1を透過型顕微鏡(日本電子(株)製: JEM-1010電子顕微鏡)で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約150~300nmであった。

ζ 型結晶形態顔料 ζ -(1)-1のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及び 25.6° に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図6-1に示す。

[0980] [化68]

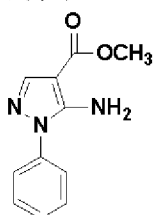
式(1)



[0981]

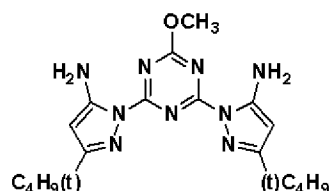
[化69]

式(2)



[0982] [化70]

式(3)



[0983] [合成例 2] ζ 型結晶形態アゾ顔料 2 の合成

11.8 g の式(2)の化合物を酢酸 50 g、硫酸 16 g に溶解させ、氷冷して内温を 5℃ にした。内温が 10℃ 以下になるようにニトロシル硫酸の 43% 硫酸溶液 16.9 g を滴下した。内温 5℃ にて 1 時間攪拌した後、尿素 0.2 g を添加し、同温度にて 15 分間攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別に、10 g の式(3)の化合物をメタノール 350 mL に懸濁させ、昇温して還流下 30 分間攪拌し、完溶させた。氷冷して内温 5℃ まで冷却し、上述のジアゾニウム塩溶液を内温が 10℃ 以下になるように 10 分間かけて添加した。内温 10℃ にて 2 時間攪拌した後、析出している結晶を濾別し、メタノール 200 mL でかけ洗いした。水 300 mL に懸濁させ、28% アンモニア水を用いて pH を 6.2 に調整した。析出している結晶を濾別し、水で十分にかけ洗いを行い、ζ 型結晶形態を有するアゾ顔料 2 を 19.8 g 得た。

得られた ζ 型結晶形態アゾ顔料 2 を透過型顕微鏡（日本電子（株）製：JEM-1010 電子顕微鏡）で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 300～600 nm であった。

ζ 型結晶形態アゾ顔料 2 の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.6° 、 9.2° 、1

0. 3°、21. 5°及び25. 6°に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図6-2に示す。

[0984] [合成例 ξ -3] ξ 型結晶形態アゾ顔料 ξ -(1)-3の合成

リン酸の85%水溶液53 mLに式(2)の化合物6. 7 gを溶解させ、氷冷して内温を-3℃にした。3℃以下になるように亜硝酸ナトリウム2. 1 gを徐々に添加した。添加終了後、内温0℃にて40分間攪拌した後、尿素1. 8 gを15分間かけて添加した。添加終了後、同温度にて5分間攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別にメタノール167 mLを加熱し、内温60℃にて式(3)の化合物を徐々に添加した後、昇温して還流下30分間攪拌し、完溶させた。内温-3℃まで冷却した後、上述のジアゾニウム塩溶液を内温10℃以下で5分かけて添加した。添加終了後、内温5℃にて2時間攪拌し、析出している結晶を濾別し、メタノール200 mLでかけ洗った。水120 mLに懸濁させ、28%アンモニア水でpHを6. 1に調整した。析出している結晶を濾別し、水で十分にかけ洗いし、60℃にて24時間乾燥した。メタノール120 mLに懸濁させ、昇温して還流下2時間攪拌した析出している結晶を濾別して、 ξ 型結晶形態を有するアゾ顔料 ξ -(1)-3を9. 8 g得た。

得られた ξ 型結晶形態アゾ顔料 ξ -(1)-3を透過型顕微鏡(日本電子(株)製: JEM-1010電子顕微鏡)で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約450~1 μ mであった。

ξ 型結晶形態顔料 ξ -(1)-3のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角($2\theta \pm 0. 2^\circ$)が6. 6°、9. 2°、10. 3°、21. 5°及び25. 6°に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図6-3に示す。

[0985] [合成例 ξ -4] ξ 型結晶形態アゾ顔料 ξ -(1)-4の合成

酢酸50 gに硫酸4. 5 gを添加し、式(2)の化合物11. 5 gを溶解させた。氷冷して内温を5℃に冷却し、内温が8℃以下になるようにニトロシル硫酸の43%硫酸溶液を添加した。内温5℃にて1時間攪拌した後、尿

素0.2 gを添加して、同温度にて15分間攪拌した。内温が10℃以下になるように式(3)の化合物10 gを粉体で添加し、内温10℃にて2時間攪拌し、式(1)のアゾ化合物の溶液を得た。別に水120 mLを用意し、攪拌しながら内温25℃にて上述の溶液を添加した。同温度で20分間攪拌した後、析出している固体を濾別し、水100 mLでかけ洗した。水200 mLに懸濁させ、28%アンモニア水でpHを6.0に調整した。固体を濾別し、非晶質なアゾ化合物6-(1)-4を20.3 g得た。

上述の非晶質なアゾ化合物6-(1)-4 5 gをリン酸100 mLに懸濁させ、60℃に加熱して完溶させた後、内温15℃まで冷却し、アゾ化合物(1)の均一溶液を得た。別にメタノール500 mLを用意し、内温20℃以下になるように上述のアゾ化合物(1)の均一溶液を添加した。内温20℃にて20分間攪拌した後、析出している結晶を濾別し、メタノール400 mLでかけ洗した。水100 mLに懸濁させ、28%アンモニア水を用いpHを6.1に調整した。析出している結晶を濾別し、水で十分にかけ洗を行い、 ζ 型結晶形態を有するアゾ顔料 ζ -(1)-4を4.2 g得た。

得られた ζ 型結晶形態アゾ顔料 ζ -(1)-4を透過型顕微鏡(日本電子(株)製: JEM-1010電子顕微鏡)で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約400~850 nmであった。

ζ 型結晶形態顔料 ζ -(1)-4のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及び 25.6° に特徴的なX線回折ピークを示した。

Cu K α 特性X線回折図を図6-4に示す。

[0986] [実施例 ζ -1] 顔料分散物 ζ -1の作製

合成例 ζ -1で合成した ζ 型結晶形態アゾ顔料 ζ -(1)-1を2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1 mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、7時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 ζ -1(体積平均粒子径;

Mv ≒ 98 nm : 日機装 (株) 製 Nanotrac 150 (UPA-EX 150) を用いて測定) を得た。

[0987] [実施例 2] 顔料分散物 2 の作製

合成例 2 で合成した 2 型結晶形態アゾ顔料 2- (1) - 2 を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、7 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 2 (体積平均粒子径 ; Mv ≒ 110 nm : 日機装 (株) 製 Nanotrac 150 (UPA-EX 150) を用いて測定) を得た。

[0988] [実施例 3] 顔料分散物 3 の作製

合成例 3 で合成した 2 型結晶形態アゾ顔料 2- (1) - 3 を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、7 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 3 (体積平均粒子径 ; Mv ≒ 92 nm : 日機装 (株) 製 Nanotrac 150 (UPA-EX 150) を用いて測定) を得た。

[0989] [実施例 4] 顔料分散物 4 の作製

合成例 4 で合成した 2 型結晶形態アゾ顔料 2- (1) - 4 を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、5 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 4 (体積平均粒子径 ; Mv ≒ 84 nm : 日機装 (株) 製 Nanotrac 150 (UPA-EX 150) を用いて測定) を得た。

[0990] [比較例 1]

合成例 4 で合成した非晶質アゾ化合物 6- (1) - 4 を 2.5 質量部

、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、8時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の比較顔料分散物 ζ -1（体積平均粒子径； $M_v \div 207.5 \text{ nm}$ ：日機装（株）製Nanotrac150（UPA-EX150）を用いて測定）を得た。

[0991] 〔比較例 ζ -2〕比較顔料分散物 ζ -2の作製

C. 1. ピグメント・イエロー74（クラリアント社製）を2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、3時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の比較顔料分散物 ζ -2（体積平均粒子径； $M_v \div 83.3 \text{ nm}$ ：日機装（株）製Nanotrac150（UPA-EX150）を用いて測定）を得た。

[0992] 〔顔料及び顔料分散物の性能評価〕

<着色力評価>

上記実施例及び比較例で得られた顔料分散物をNo. 3のバーコーターを用いてエプソン社製フォトマット紙に塗布した。得られた塗布物の画像濃度を反射濃度計（X-Rite社製X-Rite 938）を用いて測定し、「着色力（OD：Optical Density）」を以下の基準で評価した。ODが1.4以上の場合をA、1.2以上で1.4未満の場合をB、1.2未満の場合をCとした。結果を表 ζ -1に示す。

[0993] <色相評価>

色相については、上記で得られた塗布物の色度を目視にて赤味が少なく鮮やかさが大きいものをA、どちらか一方が当てはまらないものをC（不良）として評価を行った。結果を表 ζ -1に示す。

[0994] <光堅牢性評価>

色相評価に用いた画像濃度1.0の塗布物を作成し、フェードメーターを

用いてキセノン光（99000 lux；TACフィルター存在下）を28日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計を用いて測定し、色素残存率〔（照射後濃度／照射前濃度）×100%〕が95%以上の場合をA、80%以上95%未満の場合をB、80%未満の場合を×として評価した。結果を耐光性として表ζ-1に示す。

[0995] <耐熱性評価>

合成例ζ-1～ζ-4で得られたζ型結晶形態アゾ顔料ζ-(1)-1～ζ-(1)-4、合成例ζ-4で得られた非晶質なアゾ化合物6-(1)-4の融点を示差熱熱量同時測定（TG／DTA）で測定した。融点が200℃以上のものをA、200℃以下のものをCとして評価した結果を表ζ-1に示す。

[0996] [表9]

表ζ-1

	顔料	着色力	色相	光堅牢性	耐熱性
実施例 ζ-1	ζ型結晶形態アゾ顔料ζ-(1)-1	A	A	A	A
実施例 ζ-2	ζ型結晶形態アゾ顔料ζ-(1)-2	A	A	A	A
実施例 ζ-3	ζ型結晶形態アゾ顔料ζ-(1)-3	A	A	A	A
実施例 ζ-4	ζ型結晶形態アゾ顔料ζ-(1)-4	A	A	A	A
比較例 ζ-1	非晶質なアゾ化合物6-(1)	A	A	A	C
比較例 ζ-2	C. I. ピグメント・イエロー74	A	A	C	A

[0997] [第7の態様の実施例]

[合成例η-1] η型結晶形態アゾ顔料η-(1)-1の合成

50gの酢酸、8gの硫酸からなる混合溶媒に43%ニトロシル硫酸溶液16.2gを20分かけて加えた。この溶液を3℃まで冷却し、下記式（2）で表される化合物11.55gを粉末で添加しジアゾ化反応を行った。同温度で1時間攪拌後、余分のニトロシル硫酸を尿素0.094gで失活させ

、ジアゾニウム化合物調製液を得た。

この上述のジアゾニウム化合物調製液の中に下記式（３）で表される化合物 10 g を粉体にて 5℃以下で分割添加した。添加終了後、20℃へ昇温し 2 時間反応させてアゾ化合物溶解液を得た。なお、カップリング反応中、顔料の析出は見られず、アゾ化合物溶解液は、得られたアゾ化合物を完全に溶解している状態であった。

メタノール 150 mL からなる貧溶媒を用意し 5℃、200 rpm で攪拌した。この貧溶媒中に上述のアゾ化合物溶解液を滴下した。

そのまま 15 分攪拌後、生成した結晶を濾別し、 ζ 型結晶形態のアゾ顔料 $\zeta - (1) - 101$ を得た。

[0998] 得られた ζ 型結晶を水 200 mL に懸濁させ、28%アンモニア水を加えて pH を 6.0 に調製した。析出している結晶（ ζ 型）を濾別し、水で十分にかけて洗いを行い、60℃で 24 時間乾燥させた。得られた結晶（ ζ 型）をアセトン 200 mL に懸濁させ、昇温して還流下 2 時間攪拌した。室温まで冷却し、結晶を濾別し、アセトンで十分にかけて洗いを行い、下記一般式（１）で表される η 型結晶形態アゾ顔料 $\eta - (1) - 1$ を 19.7 g 得た。

[0999] 得られた ζ 型結晶形態アゾ顔料 $\zeta - (1) - 101$ を透過型顕微鏡（日本電子（株）製：JEM-1010 電子顕微鏡）で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 15 μm であった。

ζ 型結晶形態顔料 $\zeta - (1) - 101$ の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及び 25.6° に特徴的な X 線回折ピークを示した。

Cu K α 特性 X 線回折図を図 1-1 に示す。

得られた η 型結晶形態アゾ顔料 $\eta - (1) - 1$ を透過型顕微鏡（日本電子（株）製：JEM-1010 電子顕微鏡）で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 25 μm であった。

η 型結晶形態顔料 $\eta - (1) - 1$ の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 4.8° 、 6.5° 、 9.2°

°、9.7°、13.0°及び24.4°に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図7-2に示す。

[1000] [合成例 η -2] η 型結晶形態アゾ顔料 η -(1)-2の合成

下記(2)で表される化合物67.5gをリン酸530mLに溶解させ、氷冷して内温を3℃まで冷却した。内温が4℃以下になるように15分間かけて亜硝酸ナトリウム26.9gを分割して添加した。添加終了後、同温度にて50分間攪拌し、尿素18.6gを分割して添加し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別に下記(3)で表される化合物47.9gをメタノール1680mLに加え、還流下完溶させた。氷冷して内温を0℃まで冷却し、ここに上述のジアゾニウム塩溶液を内温が10℃以下になるように30分かけて添加した。内温5℃にて1時間30分攪拌した後、水1.6Lに添加し、30分間攪拌した。析出している結晶を濾別し、水1Lでかけ洗った。得られた結晶を水2.5Lに懸濁させ、28%アンモニア水を加えてpHが6.1になるように調製した。結晶を濾別し、水で十分かけ洗いをを行い、60℃で24時間乾燥させ、下記式(1)で表される γ 型結晶形態アゾ顔料 γ -(1)-102を得た。得られた γ 型結晶形態アゾ顔料 γ -(1)-102をアセトン1.5Lに懸濁させ、昇温して還流下2時間攪拌した。結晶を熱時に濾別して、アセトンで十分かけ洗いをを行い、下記式(1)で表される η 型結晶形態アゾ顔料 η -(1)-2を101.8g得た。

[1001] 得られた γ 型結晶形態アゾ顔料 γ -(1)-102を透過型顕微鏡(日本電子(株)製:JEM-1010電子顕微鏡)で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約2 μ mであった。

γ 型結晶形態顔料 γ -(1)-102のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が5.9°、7.0°及び8.9°に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図2-3に示す。

得られた η 型結晶形態アゾ顔料 η -(1)-2を透過型顕微鏡(日本電子

(株) 製: J E M-1010 電子顕微鏡) で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 $15\ \mu\text{m}$ であった。

η 型結晶形態顔料 $\eta-(1)-2$ の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8° 、 6.5° 、 9.2° 、 9.7° 、 13.0° 及び 24.4° に特徴的な X 線回折ピークを示した。

Cu K α 特性 X 線回折図を図 5-4 に示す。

[1002] [合成例 $\eta-3$] η 型結晶形態アゾ顔料 $\eta-(1)-3$ の合成

下記 (2) で表される化合物 $5.8\ \text{g}$ を $12\ \text{N}$ 塩酸 $50\ \text{mL}$ に溶解し、氷冷して内温を -5°C まで冷却した。 0°C 以下になるように亜硝酸ナトリウム $2.21\ \text{g}$ が溶解した水 $30\ \text{mL}$ を滴下した。内温 0°C にて 1 時間攪拌し、尿素 $0.5\ \text{g}$ を分割して加え、ジアソニウム塩溶液を得た。別に下記 (3) で表される化合物 $5\ \text{g}$ を酢酸 $40\ \text{mL}$ に加え、内温 50°C にて完溶させ、内温 20°C まで冷却し、上述のジアソニウム塩溶液に内温が 5°C 以下になるように滴下した。滴下終了後、内温 10°C まで昇温し、同温度にて 3 時間攪拌した。析出している結晶を濾別し、水 $500\ \text{mL}$ でかけ洗いをを行った。得られた結晶を水 $200\ \text{mL}$ に懸濁させ、 28% アンモニア水を加えて pH を 6.2 に調製した。結晶を濾別し、水で十分にかけ洗いをを行った後、 80°C で 12 時間乾燥させた。得られた結晶をアセトン $100\ \text{mL}$ に懸濁させ、昇温して還流下 2 時間攪拌した。室温まで冷却した後、結晶を濾別して、アセトンで十分にかけ洗いをを行い、下記式 (1) で表される η 型結晶形態アゾ顔料 $\eta-(1)-3$ を $8.5\ \text{g}$ 得た。

[1003] 得られた η 型結晶形態アゾ顔料 $\eta-(1)-3$ を透過型顕微鏡 (日本電子 (株) 製: J E M-1010 電子顕微鏡) で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 $20\ \mu\text{m}$ であった。

η 型結晶形態顔料 $\eta-(1)-3$ の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8° 、 6.5° 、 9.2° 、 9.7° 、 13.0° 及び 24.4° に特徴的な X 線回折ピークを示し

た。

Cu K α 特性 X 線回折図を図 7-5 に示す。

[1004] 〔比較合成例 $\eta-1$ 〕 非晶質なアゾ化合物 1-(1)-4 の合成

50 g の酢酸、8 g の硫酸からなる混合溶媒に 43% ニトロシル硫酸溶液 16.2 g を 20 分かけて加えた。この溶液を 3℃ まで冷却し、下記式 (2) で表される化合物 11.55 g を粉末で添加しジアゾ化反応を行った。同温度で 1 時間攪拌後、余分のニトロシル硫酸を尿素 0.094 g で失活させ、ジアゾニウム化合物調製液を得た。

この上述のジアゾニウム化合物調製液の中に下記式 (3) で表される化合物 10 g を粉体にて 5℃ 以下で分割添加した。添加終了後、20℃ へ昇温し 2 時間反応させてアゾ化合物溶解液を得た。なお、カップリング反応中、顔料の析出は見られず、アゾ化合物溶解液は、得られたアゾ化合物を完全に溶解している状態であった。

水 150 mL からなる貧溶媒を用意し 5℃、200 rpm で攪拌した。この貧溶媒中に上述のアゾ化合物溶解液を滴下した。

そのまま 15 分攪拌後、析出している固体を濾別した。

[1005] 得られた固体を水 200 mL に懸濁させ、28% アンモニア水を加えて pH を 6.0 に調製した。結晶を濾別し、水で十分にかけて洗いを行い、非晶質なアゾ化合物 1-(1)-4 を 23.8 g (収率 94.3%) 得た。得られた非晶質なアゾ化合物 1-(1)-4 を透過型顕微鏡 (日本電子 (株) 製: JEM-1010 電子顕微鏡) で目視にて観察したところ、1 次粒子の長軸方向の長さは、約 500 nm であった。

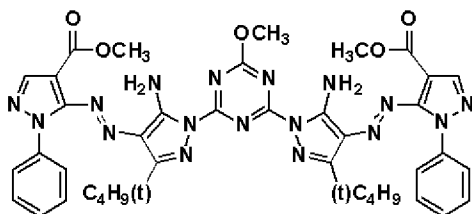
非晶質なアゾ化合物 1-(1)-4 の X 線回折の測定を上記の条件により行ったところ、特徴的な X 線回折ピークが確認できなかった。

Cu K α 特性 X 線回折図を図 1-7 に示す。

[1006]

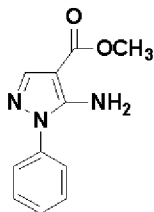
[化71]

式(1)



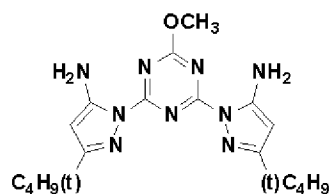
[1007] [化72]

式(2)



[1008] [化73]

式(3)



[1009] [実施例 η-1] 顔料分散物 η-1 の作製

合成例 η-1 で合成した η 型結晶形態アゾ顔料 η-(1)-1 を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、8 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 η-1 (体積平均粒子径; $M_v \approx 120.3 \text{ nm}$: 日機装(株)製 Nanotrac 150 (UPA-EX 150) を用いて測定) を得た。

[1010] [実施例 η-2] 顔料分散物 η-2 の作製

合成例 η-2 で合成した η 型結晶形態アゾ顔料 η-(1)-2 を 2.5 質量部、オレイン酸ナトリウム 0.5 質量部、グリセリン 5 質量部、水 42 質量部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 質量部とともに遊

星型ボールミルを用いて毎分300回転、7時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 $\eta-2$ （体積平均粒子径； $Mv \div 105.2 \text{ nm}$ ：日機装（株）製Nanotrac150（UPA-EX150）を用いて測定）を得た。

[1011] 〔実施例 $\eta-3$ 〕顔料分散物 $\eta-3$ の作製

合成例 $\eta-3$ で合成した η 型結晶形態アゾ顔料 $\eta-(1)-3$ を2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、5時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物 $\eta-3$ （体積平均粒子径； $Mv \div 118.8 \text{ nm}$ ：日機装（株）製Nanotrac150（UPA-EX150）を用いて測定）を得た。

[1012] 〔比較例 $\eta-1$ 〕比較顔料分散物 $\eta-1$ の作製

比較合成例 $\eta-1$ で合成した非晶質なアゾ化合物 $1-(1)-4$ を2.5質量部、オレイン酸ナトリウム0.5質量部、グリセリン5質量部、水42質量部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100質量部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、8時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の比較顔料分散物 $\eta-1$ （体積平均粒子径； $Mv \div 207.5 \text{ nm}$ ：日機装（株）製Nanotrac150（UPA-EX150）を用いて測定）を得た。

[1013] 〔比較例 $\eta-2$ 〕比較顔料分散物 $\eta-2$ の作製

C. I. ピグメント・イエロー155（クラリアント社製INKJET YELLOW 4G VP2532）を2.5部、オレイン酸ナトリウム0.5部、グリセリン5部、水42部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、3時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の比較顔料分散物 $\eta-2$ （体積平均粒子径； $Mv \div 83.3 \text{ nm}$ ：日機装（株）製Nanotrac150（UPA-EX150）を用いて測定）を得た。

[1014] 〔顔料分散物の性能評価〕

＜着色力評価＞

上記実施例及び比較例で得られた顔料分散物を No. 3 のバーコーターを用いてエプソン社製フォトマット紙に塗布した。得られた塗布物の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 社製 X-Rite 938）を用いて測定し、「着色力（OD: Optical Density）」を以下の基準で評価した。OD が 1.4 以上の場合を A、1.2 以上で 1.4 未満の場合を B、1.2 未満の場合を C とした。結果を表 η-1 に示す。

[1015] ＜色相評価＞

色相については、上記で得られた塗布物の色度を目視にて赤味が少なく鮮やかさが大きいものを A、どちらか一方が当てはまらないものを C（不良）として評価を行った。結果を表 η-1 に示す。

[1016] ＜光堅牢性評価＞

色相評価に用いた画像濃度 1.0 の塗布物を作成し、フェードメーターを用いてキセノン光（99000 lux；TAC フィルター存在下）を 28 日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計を用いて測定し、色素残存率〔（照射後濃度／照射前濃度）×100%〕が 95% 以上の場合を A、80% 以上 95% 未満の場合を B、80% 未満の場合を C として評価した。結果を表 η-1 に示す。

[1017] ＜ろ過性評価＞

上記合成例及び比較合成例で得られたアゾ顔料又はアゾ化合物 100 g を、直径 12.5 cm のヌッチェを用いて吸引ろ過をした際に、ろ液が抜けるまでの時間が 5 分以内の場合を A、5 分以上 10 分以内の場合を B、10 分以上の場合を C として評価した。結果を表 η-1 に示す。

[1018] ＜分散性＞

顔料を 2.5 部、オレイン酸ナトリウム 0.5 部、グリセリン 5 部、水 42 部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、8 時間分散を行った際に、体積平均粒

子径が200nm以下になる場合をA、ならない場合をCとして評価した。
結果を表η-1に示す。

[1019] [表10]

表η-1

	結晶形態	着色力	色相	耐光性	ろ過性	分散性
実施例 η-1	η型結晶形態アゾ顔料 η-(1)-1	A	A	A	A	A
実施例 η-2	η型結晶形態アゾ顔料 η-(1)-2	A	A	A	A	A
実施例 η-3	η型結晶形態アゾ顔料 η-(1)-3	A	A	A	A	A
比較例 η-1	非晶質アゾ化合物 7-(1)-4	A	A	A	B	C
比較例 η-2	—	B	C	C	—	A

[1020] 以上の結果より、本発明の製造方法により得られる特定の結晶構造を有するアゾ顔料は、より短時間でろ過可能であり、生産性の高い顔料であることが分かった。

産業上の利用可能性

[1021] 本発明によれば、特定の置換基を有するピラゾール環をアゾ基及びトリアジン環を介して連結した新規な結晶形であるアゾ顔料、該アゾ顔料分散物、着色組成物が提供される。また、該アゾ顔料をインクジェット記録用インクとして用いることにより、耐水性や堅牢性の優れた印画物が提供される。

[1022] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2011年7月29日出願の日本特許出願（特願2011-167824）、2011年7月29日出願の日本特許出願（特願2011-167825）、2011年7月29日出願の日本特許出願（特願2011-167826）、2011年7月29日出願の日本特許出願（特願2011-167827）、2011年7月29日出願の日本特許出願（特願20

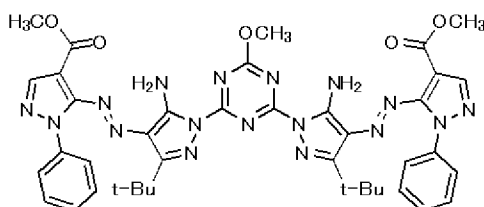
11-167828)、2011年7月29日出願の日本特許出願(特願2011-167829)、2011年7月29日出願の日本特許出願(特願2011-167830)及び2012年2月17日出願の日本特許出願(特願2012-033393)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] $\text{Cu K}\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.5° 、 7.1° 及び 21.8° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式 (1)

[化1]

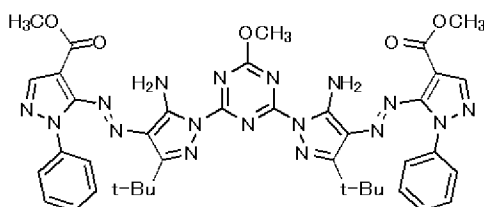


- [請求項2] 前記アゾ顔料が、 $\text{Cu K}\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 6.5° 、 7.1° 、 14.4° 、 21.8° 及び 23.6° に特徴的X線回折ピークを有する、請求項1に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

- [請求項3] $\text{Cu K}\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式 (1)

[化2]



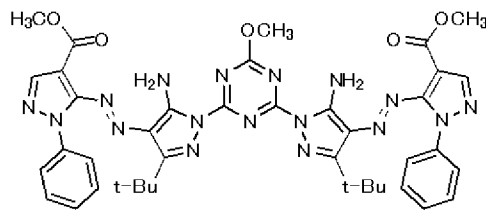
- [請求項4] 前記アゾ顔料が、 $\text{Cu K}\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 6.3° 、 6.4° 、 12.6° 、 13.0° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する、請求項3に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

- [請求項5] $\text{Cu K}\alpha$ 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 5.9° 及び 7.0° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式 (1)

で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式 (1)

[化3]

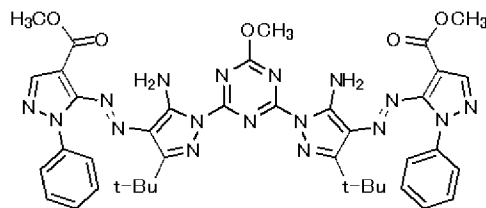


[請求項6] 前記アゾ顔料が、C u K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 5.9° 、 7.0° 、 10.4° 及び 23.5° に特徴的X線回折ピークを有する、請求項5に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[請求項7] C u K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8° 、 7.2° 及び 9.7° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式 (1)

[化4]



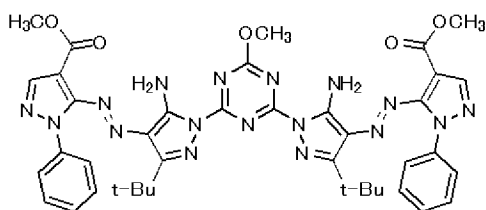
[請求項8] 前記アゾ顔料が、C u K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 4.8° 、 7.2° 、 9.7° 、 20.1° 、及び 26.8° に特徴的X線回折ピークを有する、請求項7に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[請求項9] 窒素吸着法によるBET比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項7又は8に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[請求項10] C u K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.9° 、 8.8° 及び 13.1° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式 (1)

[化5]

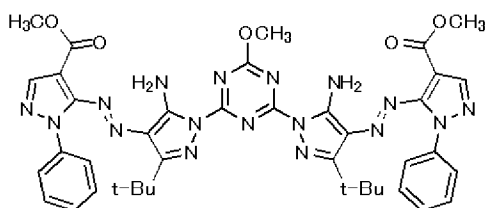


[請求項11] 前記アゾ顔料が、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 4.9° 、 8.8° 、 13.1° 、 19.7° 及び 25.2° に特徴的X線回折ピークを有する、請求項10に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[請求項12] Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.6° 、 9.2° 及び 21.5° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式 (1)

[化6]

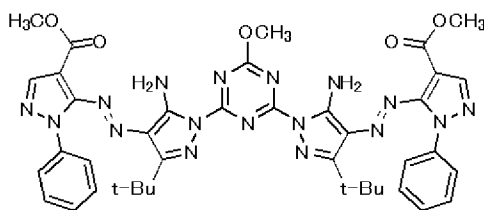


[請求項13] 前記アゾ顔料が、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 6.6° 、 9.2° 、 10.3° 、 21.5° 及び 25.6° に特徴的X線回折ピークを有する、請求項12に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[請求項14] Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 4.8° 、 9.2° 及び 13.0° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体。

式 (1)

[化7]

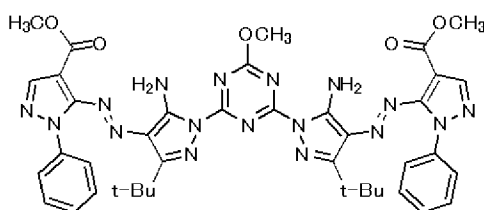


[請求項15] 前記アゾ顔料が、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 4.8° 、 6.5° 、 9.2° 、 9.7° 、 13.0° 及び 24.4° に特徴的X線回折ピークを有する、請求項14に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[請求項16] Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ化合物又はその互変異性体の溶媒和物を脱溶媒和させることを特徴とする、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 6.5° 、 7.1° 及び 21.8° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

式(1)

[化8]



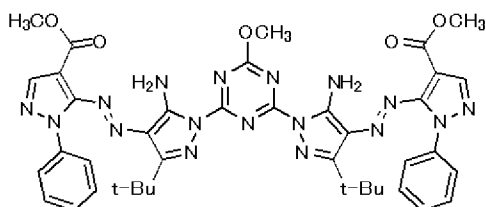
[請求項17] 60°C 以上で加熱することにより脱溶媒和を行う、請求項16に記載の製造方法。

[請求項18] Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の (i) 6.6° 、 9.2° 及び 21.5° (ii) 4.8° 、 7.2° 及び 9.7° (iii) 5.9° 、 7.0° 及び 8.9° のいずれかに特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ化合物又はその互変異性体を溶媒加熱処理することを特徴とする、Cu K α

特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 6.3° 、 6.4° 及び 22.3° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

式 (1)

[化9]



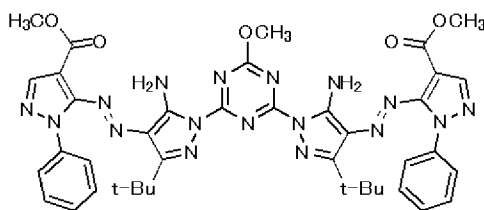
[請求項19] 前記溶媒加熱処理がCuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の (i) 6.6° 、 9.2° 及び 21.5° (ii) 4.8° 、 7.2° 及び 9.7° (iii) 5.9° 、 7.0° 及び 8.9° のいずれかに特徴的X線回折ピークを有する前記式 (1) で表されるアゾ化合物又はその互変異性体を、有機溶剤中、 20°C 以上で加熱攪拌することにより行われることを特徴とする、請求項18に記載の製造方法。

[請求項20] 前記有機溶剤がアルコール系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、又は非プロトン性有機溶媒である、請求項19に記載の製造方法。

[請求項21] 下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体を有機溶剤中、 60°C 以上で加熱攪拌することを特徴とする、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) の 4.8° 、 7.2° 、 9.5° 、 9.7° 、 10.7° 、 17.4° 、 19.0° 、 20.1° 、及び 26.8° に特徴的X線回折ピークを有する下記式 (1) で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

式 (1)

[化10]

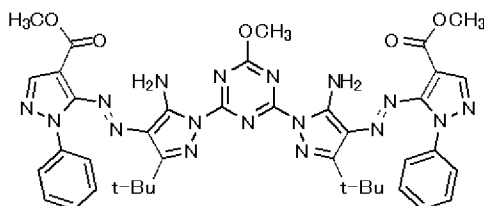


[請求項22] 前記有機溶剤がアルコール系有機溶剤又はグリコール系有機溶剤である、請求項21に記載の製造方法。

[請求項23] 下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶剤とを含む混合物を混練する工程を含む、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角(2 θ $\pm$ 0.2°)が4.8°、7.2°及び9.7°に特徴的X線回折ピークを有し、窒素吸着法によるBET比表面積が50 m²/g以上である、下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

式(1)

[化11]



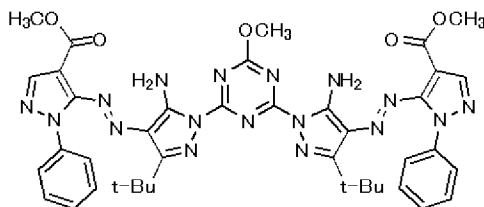
[請求項24] 前記混合物に含まれる前記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体が、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角(2 θ $\pm$ 0.2°)が4.8°、7.2°、及び9.7°に特徴的なX線回折ピークを有することを特徴とする請求項23に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

[請求項25] CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角(2 θ $\pm$ 0.2°)の4.8°、9.2°、13.0°及び24.4°に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ化合物又はその互変異性体の溶媒和物を脱溶媒和させることを特徴とする、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角(2 θ $\pm$ 0.2°)の4.9°、8.8°及び1

3. 1° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

式(1)

[化12]

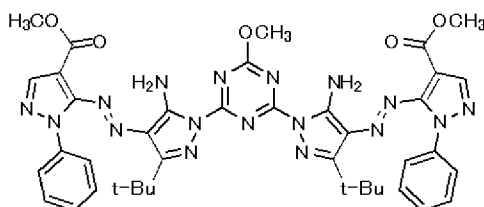


[請求項26] 60°C 以上で加熱することにより脱溶媒和を行う、請求項25に記載の製造方法。

[請求項27] Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^{\circ}$)の (i) 6.6° 、 9.2° 及び 21.5° (ii) 4.8° 、 7.2° 及び 9.7° (iii) 5.9° 、 7.0° 及び 8.9° のいずれかに特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ化合物又はその互変異性体を、溶媒加熱処理することを特徴とする、Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^{\circ}$)の 4.8° 、 9.2° 及び 13.0° に特徴的X線回折ピークを有する、下記式(1)で表されるアゾ顔料、又はその互変異性体の製造方法。

式(1)

[化13]



[請求項28] 請求項16又は17に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする請求項1又は2に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[請求項29] 請求項18～20のいずれか1項に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする請求項3又は4に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[請求項30] 請求項21又は22に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする請求項7又は8に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[請求項31] 請求項23又は24に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする請求項9に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

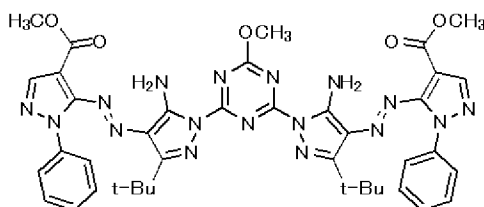
[請求項32] 請求項25又は26に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする請求項10又は11に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[請求項33] 請求項27に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする請求項14又は15に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体。

[請求項34] CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2^\circ$)の6.3 $^\circ$ 、6.4 $^\circ$ 及び22.3 $^\circ$ に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ化合物又はその互変異性体の溶媒和物。

式(1)

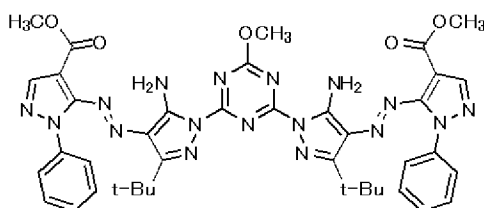
[化14]



[請求項35] CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2^\circ$)の4.8 $^\circ$ 、9.2 $^\circ$ 、13.0 $^\circ$ 及び24.4 $^\circ$ に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ化合物又はその互変異性体の溶媒和物。

式(1)

[化15]

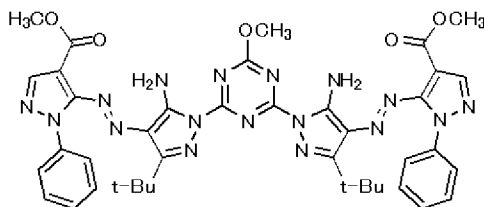


[請求項36] CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2^\circ$)の6.6 $^\circ$ 、9.2 $^\circ$ 及び21.5 $^\circ$ に特徴的X線回折ピークを有する下

記式（１）で表されるアゾ化合物又はその互変異性体のアセトン溶媒和物。

式（１）

[化16]



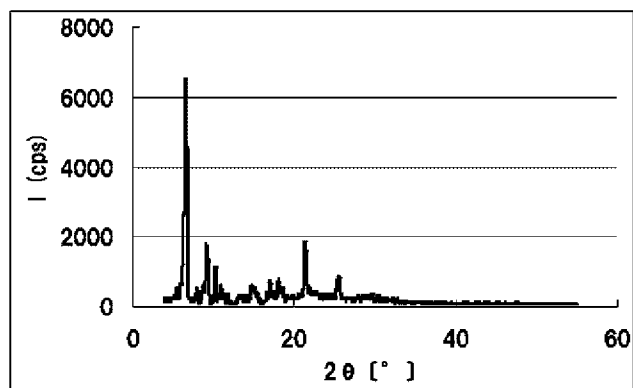
- [請求項37] 請求項１～６、及び１０～１５のいずれか１項に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体を含むことを特徴とする顔料分散物。
- [請求項38] 顔料分散物中の顔料粒子の体積平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.2\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項３７に記載の顔料分散物。
- [請求項39] 請求項７～９、３０及び３１のいずれか一項に記載のアゾ顔料、又はその互変異性体を含むことを特徴とする顔料分散物。
- [請求項40] 顔料分散物中の顔料粒子の体積平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.2\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項３９に記載の顔料分散物。
- [請求項41] 水溶性高分子を分散剤として含むことを特徴とする請求項３９又は４０に記載の水系顔料分散物。
- [請求項42] 前記水溶性高分子分散剤が少なくとも１つのカルボキシ基を有し、少なくとも 50mg KOH/g 以上の酸価を有することを特徴とする請求項４１に記載の水系顔料分散物。
- [請求項43] 前記水系顔料分散物が、架橋剤により架橋されていることを特徴とする請求項４１又は４２に記載の水系顔料分散物。
- [請求項44] 請求項１～１５、２８～３３のいずれか一項に記載のアゾ顔料、若しくはその互変異性体、又は請求項３７～４０のいずれか一項に記載の顔料分散物、又は請求項４１～４３のいずれか一項に記載の水系顔料分散物を含むことを特徴とする着色組成物。
- [請求項45] 請求項１～１５、２８～３３のいずれか一項に記載のアゾ顔料、若しくはその互変異性体、又は請求項３７～４０のいずれか一項に記載

の顔料分散物、又は請求項 4 1 ～ 4 3 のいずれか一項に記載の水系顔料分散物、又は請求項 4 4 に記載の着色組成物を含有することを特徴とするインク。

[請求項46] 請求項 1 ～ 1 5、2 8 ～ 3 3 のいずれか一項に記載のアゾ顔料、若しくはその互変異性体、又は請求項 3 7 ～ 4 0 のいずれか一項に記載の顔料分散物、又は請求項 4 1 ～ 4 3 のいずれか一項に記載の水系顔料分散物、又は請求項 4 4 に記載の着色組成物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

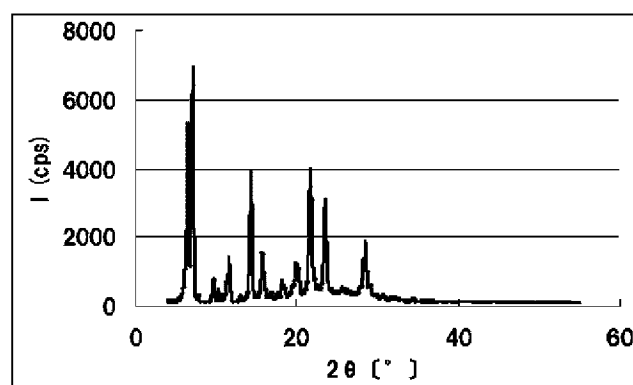
[図1]

図 1-1

 ζ 型結晶形態アゾ顔料 $\zeta-(1)-101$ 

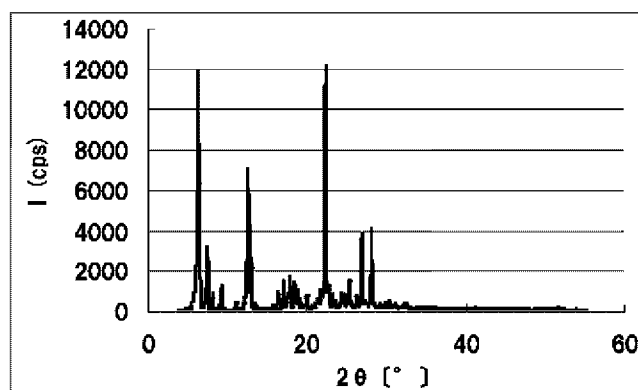
[図2]

図 1-2

 α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha-(1)-1$ 

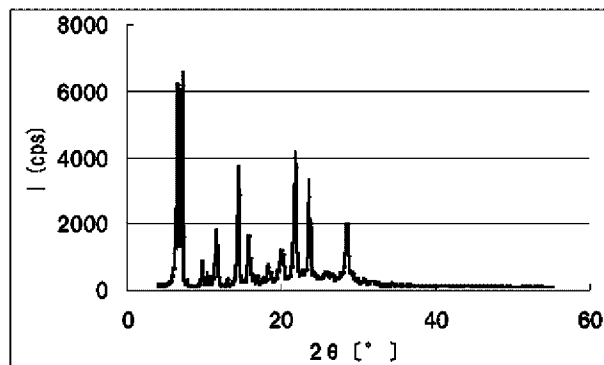
[図3]

図 1-3

 β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta-(1)-2$ 

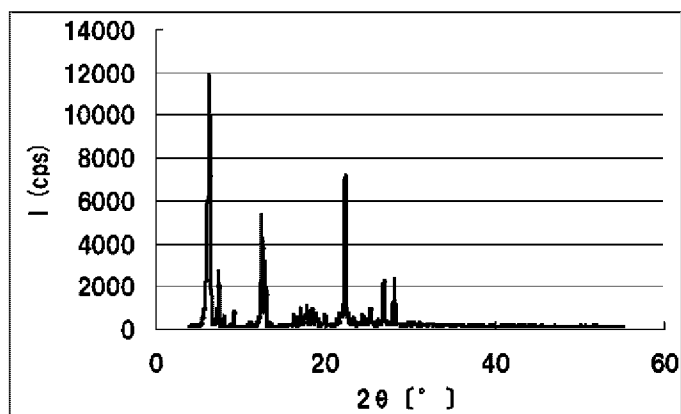
[図4]

図 1-4

 α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha - (1) - 2$ 

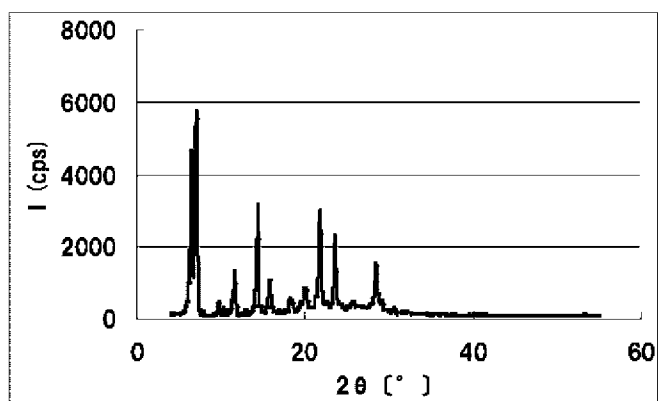
[図5]

図 1-5

 β 型結晶形態アゾ顔料 $\beta - (1) - 103$ 

[図6]

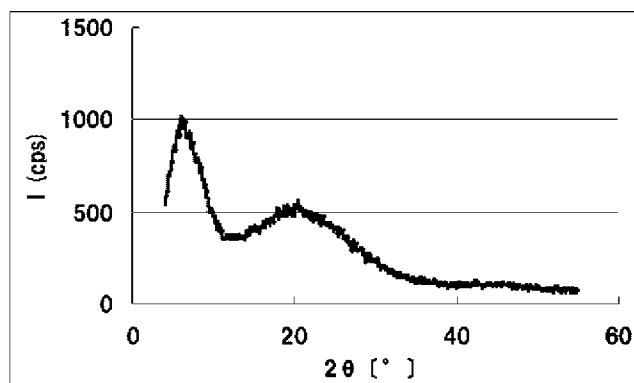
図 1-6

 α 型結晶形態アゾ顔料 $\alpha - (1) - 3$ 

[図7]

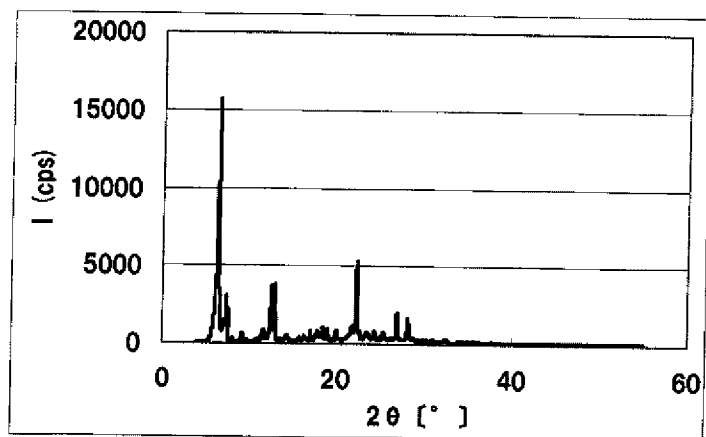
図 1-7

非晶質なアゾ化合物 1-(1)-4



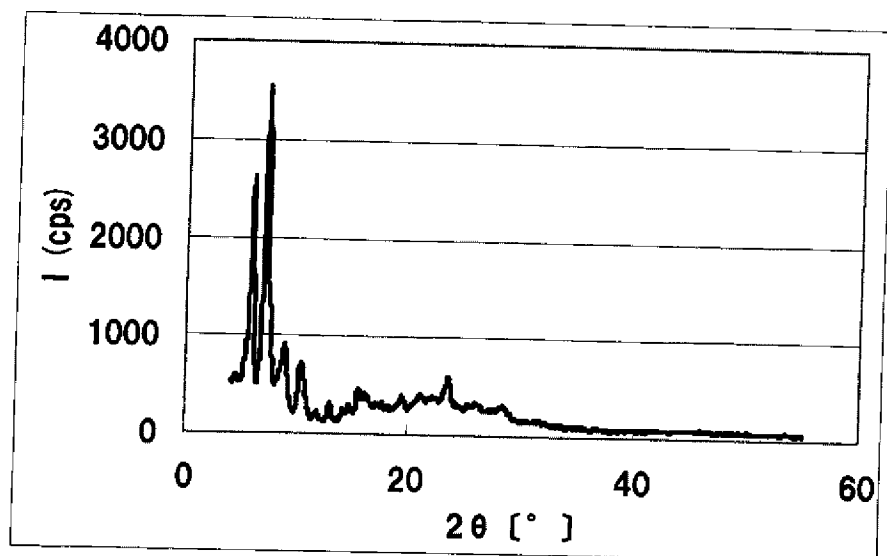
[図8]

図 2-2

 β 型結晶形態アゾ顔料 β -(1)-1

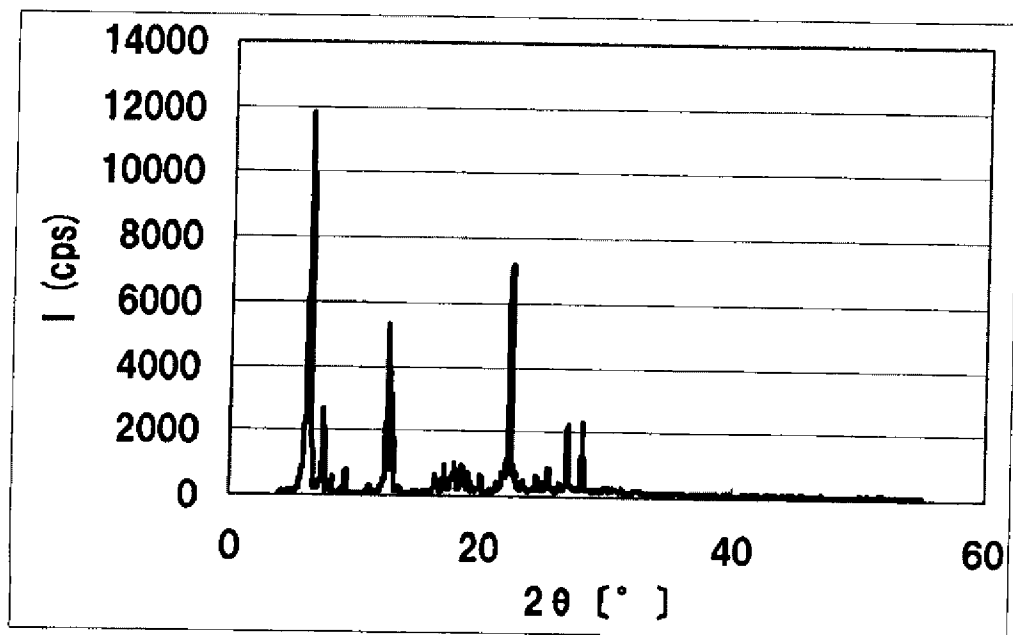
[図9]

図 2-3

 γ 型結晶形態アゾ顔料 γ -(1)-102

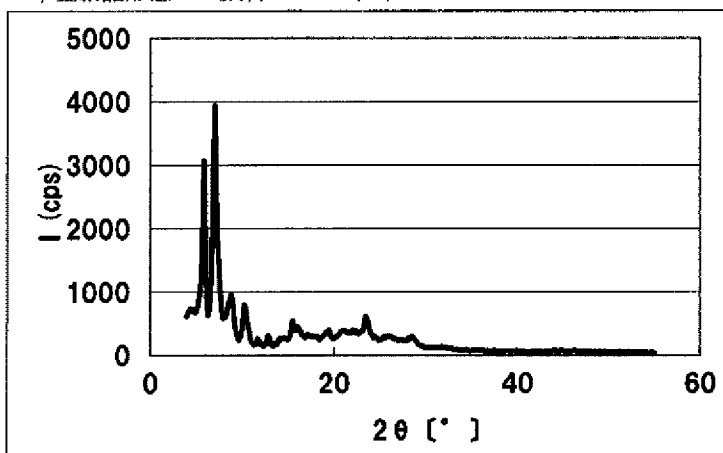
[図10]

図2-5

 β 型結晶形態アゾ顔料 β - (1) - 3

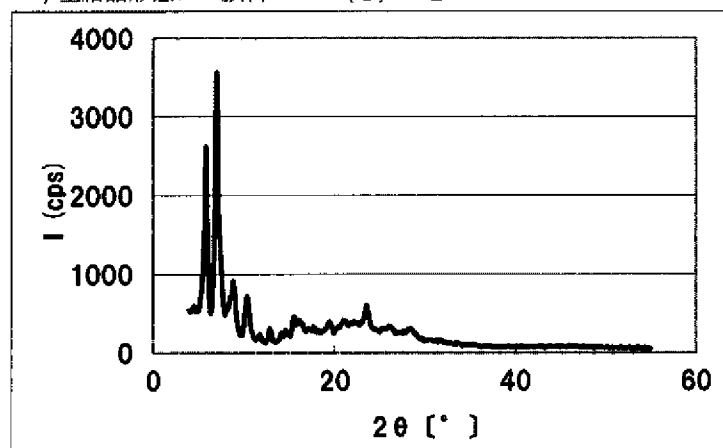
[図11]

図3-1

 γ 型結晶形態アゾ顔料 γ - (1) - 1

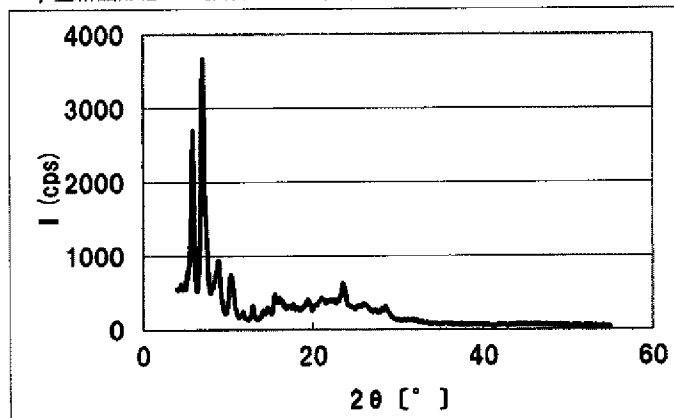
[図12]

図3-2

 γ 型結晶形態アゾ顔料 γ - (1) - 2

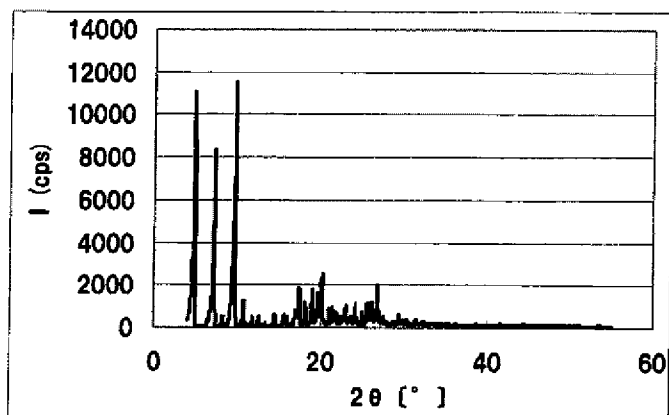
[図13]

図 3-3

 γ 型結晶形態アゾ顔料 $\gamma - (1) - 3$ 

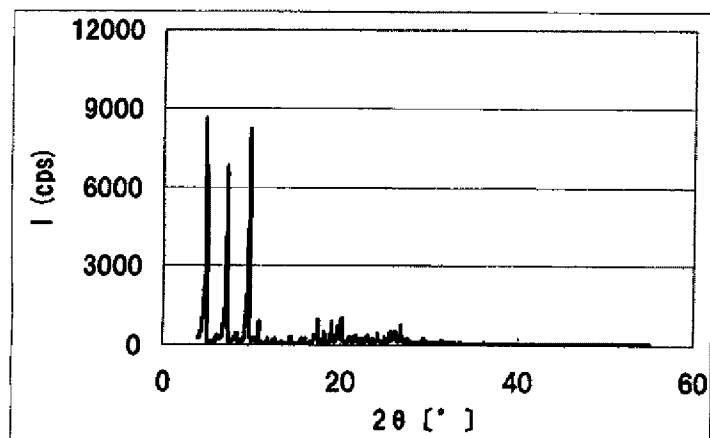
[図14]

図 4-1

 δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 1$ 

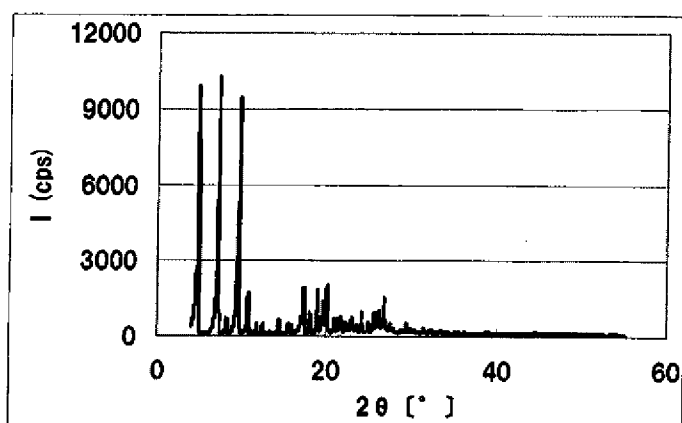
[図15]

図 4-2

 δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 2$ 

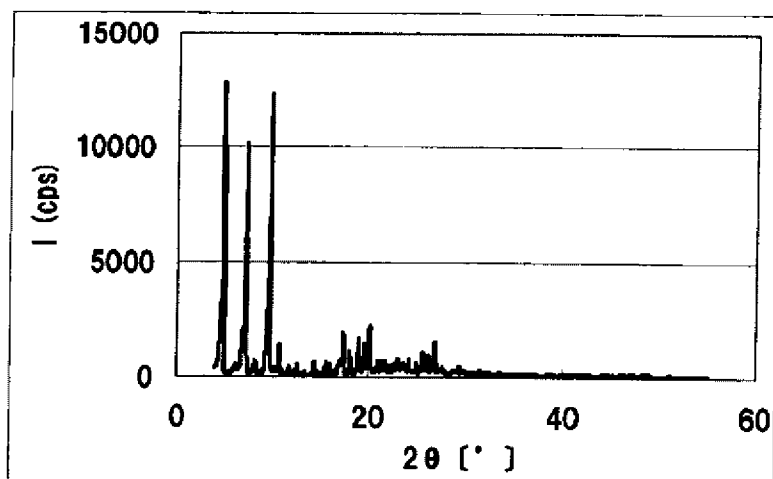
[図16]

図4-3

 δ 型結晶形態アゾ顔料 δ - (1) - 3

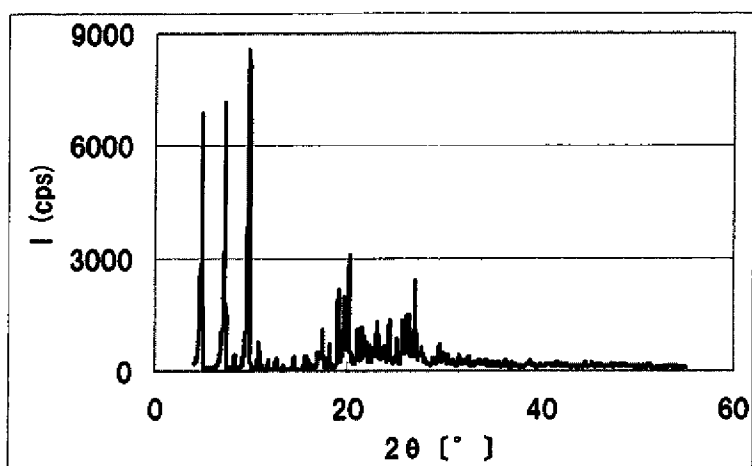
[図17]

図4-4

 δ 型結晶形態アゾ顔料 δ - (1) - 4

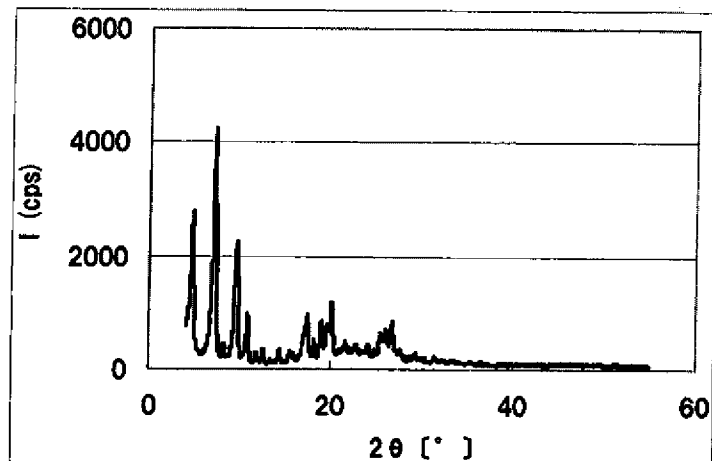
[図18]

図4-5

 δ 型結晶形態アゾ顔料 δ - (1) - 5

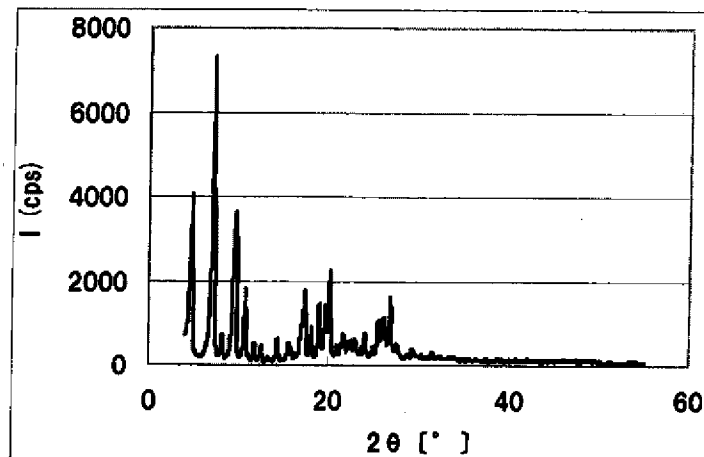
[図19]

図4-6

 δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 3 - A$ 

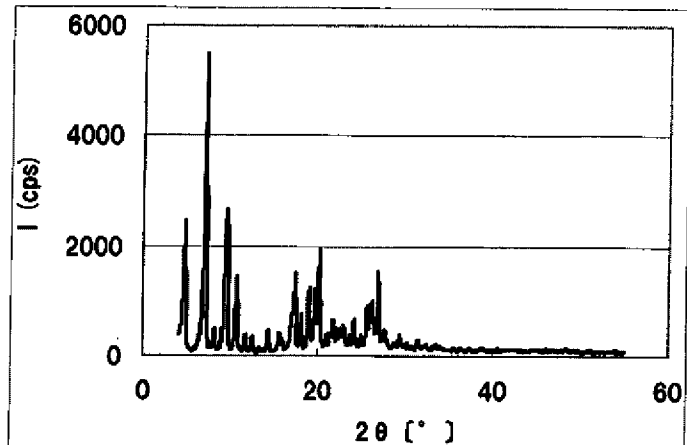
[図20]

図4-7

 δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 7 - A$ 

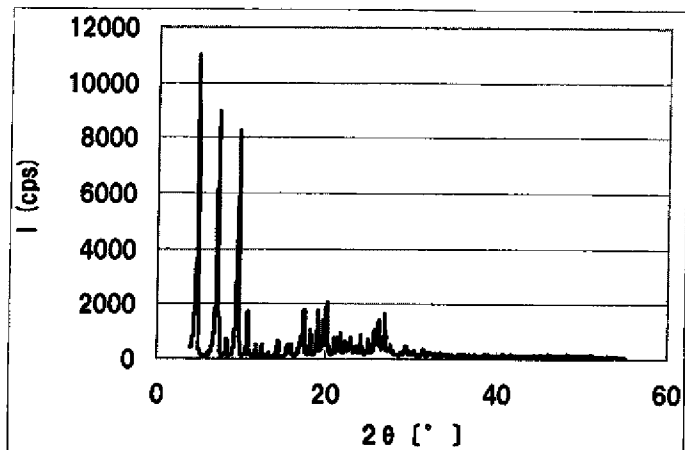
[図21]

図4-8

 δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 1 - A$ 

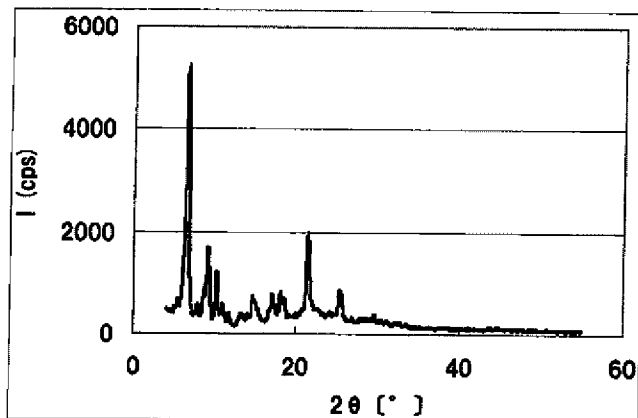
[図22]

図4-9

 δ 型結晶形態アゾ顔料 $\delta - (1) - 5 - A$ 

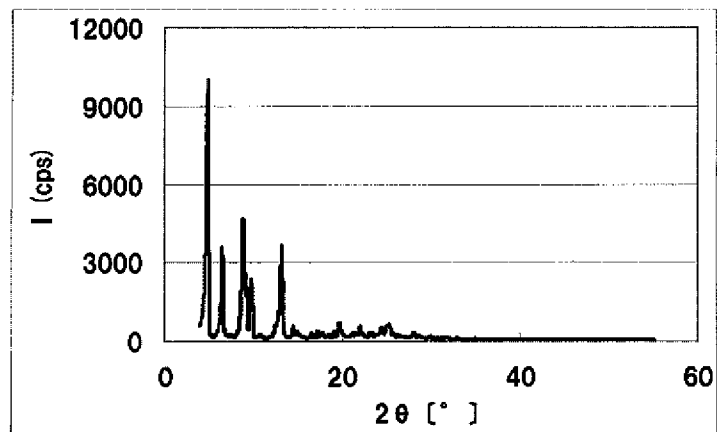
[図23]

図4-10

 ζ 型結晶形態アゾ顔料 $\zeta - (1) - 101 - A$ 

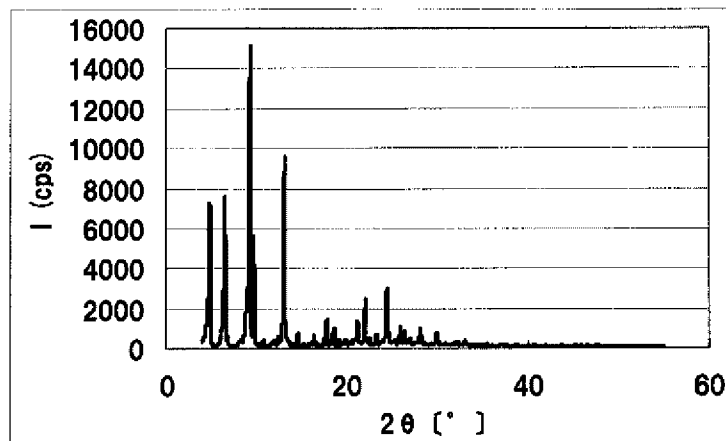
[図24]

図5-2

 ϵ 型結晶形態アゾ顔料 $\epsilon - (1) - 1$ 

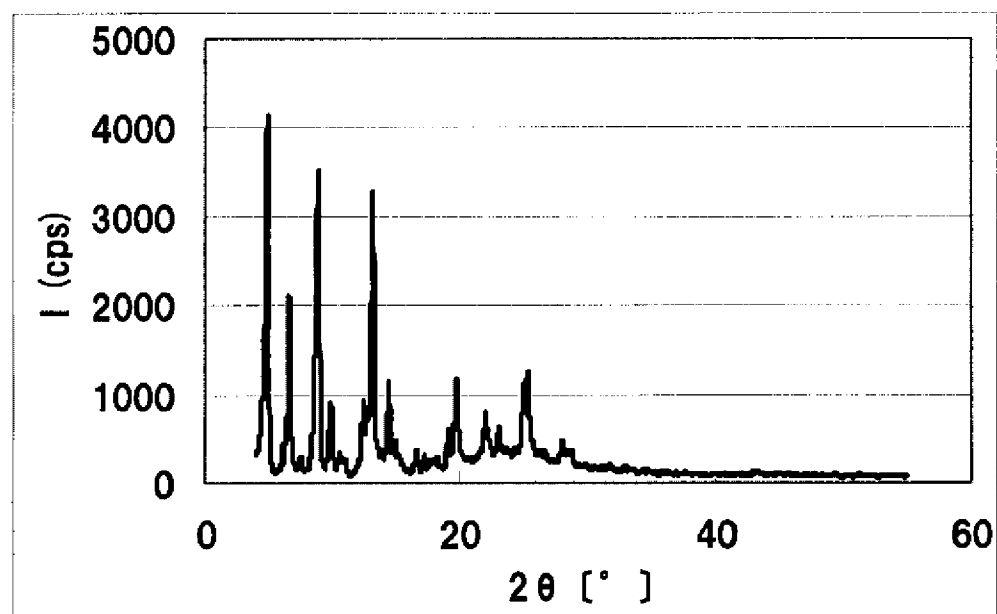
[図25]

図5-4

 η 型結晶形態アゾ顔料 $\eta - (1) - 2$ 

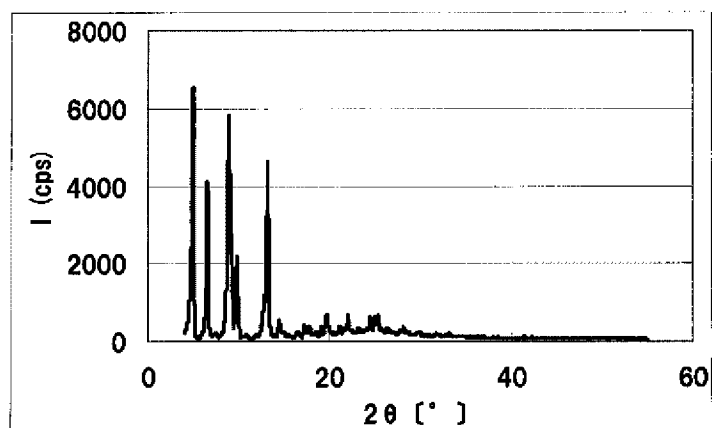
[図26]

図5-5

 ε 型結晶形態アゾ顔料 $\varepsilon - (1) - 2$ 

[図27]

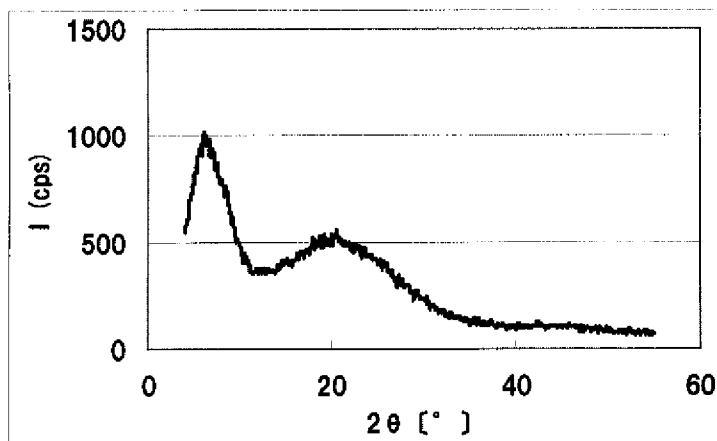
図5-6

 ε 型結晶形態アゾ顔料 $\varepsilon - (1) - 3$ 

[図28]

図5-7

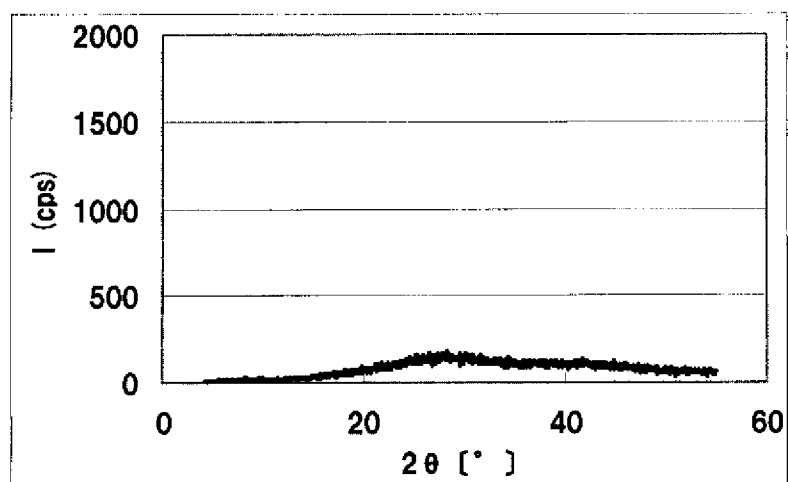
非晶質なアゾ化合物 5-(1)-4



[図29]

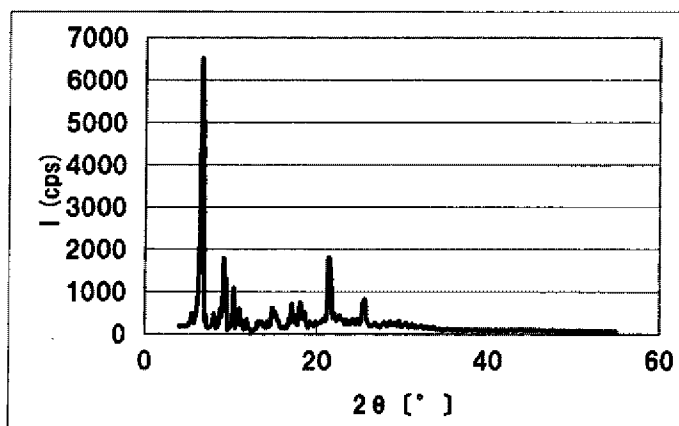
図5-8

非晶質なアゾ化合物 5-(1)-5



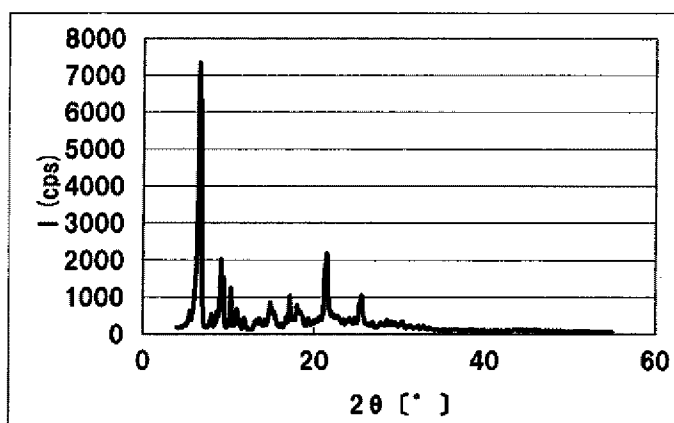
[図30]

図6-1

 ζ 型結晶形態顔料 ζ -(1)-1

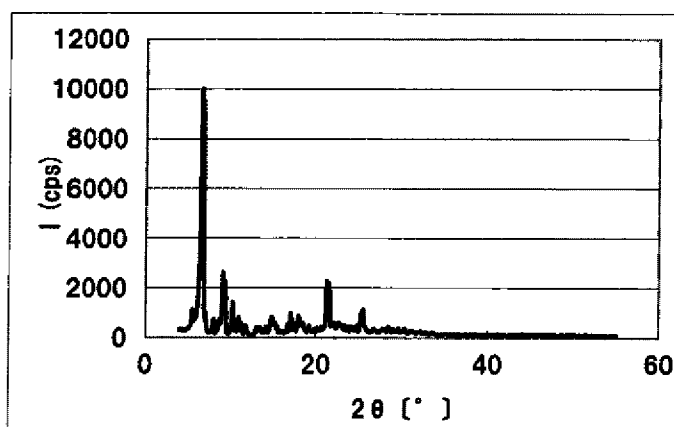
[図31]

図6-2

 ζ 型結晶形態顔料 ζ - (1) - 2

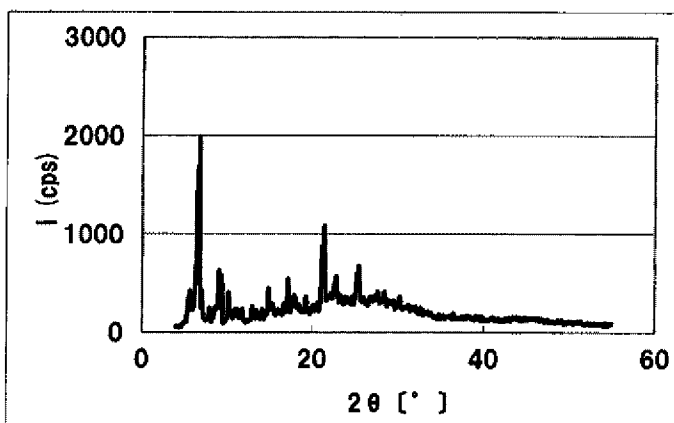
[図32]

図6-3

 ζ 型結晶形態顔料 ζ - (1) - 3

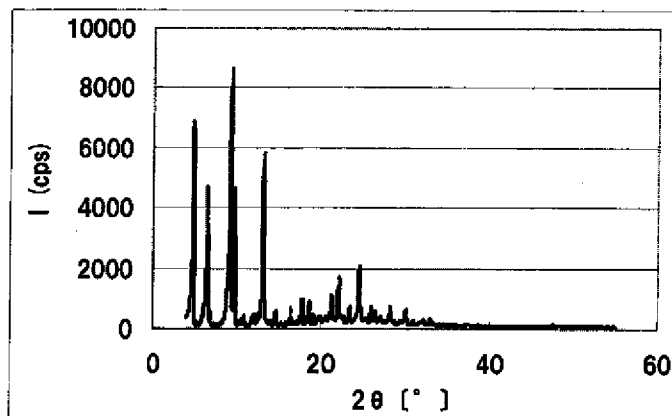
[図33]

図6-4

 ζ 型結晶形態顔料 ζ - (1) - 4

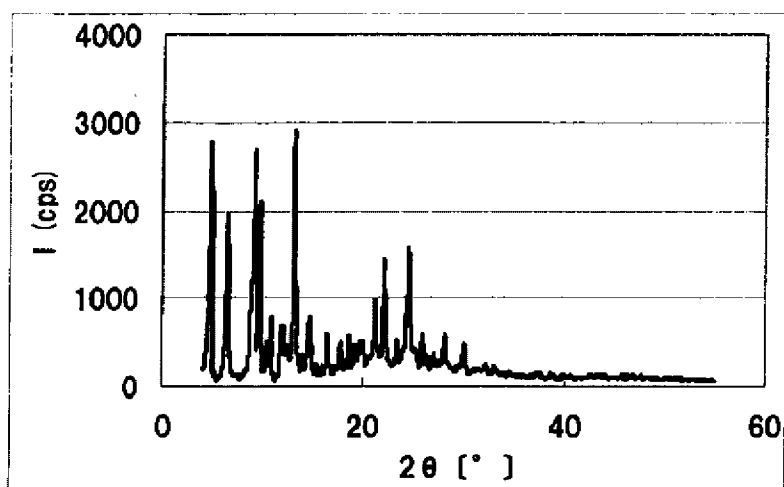
[図34]

図 7-2

 η 型結晶形態アゾ顔料 η - (1) - 1

[図35]

図 7-5

 η 型結晶形態アゾ顔料 η - (1) - 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B33/12(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, C09B67/48(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B33/12, B41J2/01, B41M5/00, C09B67/20, C09B67/46, C09B67/48, C09D11/00, C09D17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-74375 A (Fujifilm Corp.),	1-46
Y	14 April 2011 (14.04.2011), claims 1 to 12; page 24, pig-17 & WO 2011/027843 A1	1-46
Y	JP 2011-127042 A (Fujifilm Corp.), 30 June 2011 (30.06.2011), claims 1 to 8; paragraphs [0001] to [0003], [0060] to [0067], [0098] to [0103] & WO 2011/074709 A1	1-46
Y	JP 2011-74376 A (Fujifilm Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims 7 to 9; paragraphs [0001], [0005] & WO 2011/027844 A1 & TW 201125931 A & AU 2010290462 A	1-46

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 August, 2012 (21.08.12)

Date of mailing of the international search report
04 September, 2012 (04.09.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069113

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2012-97167 A (Fujifilm Corp.), 24 May 2012 (24.05.2012), claims 1 to 6 (Family: none)	1-46

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069113

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions described in claims 1-46 share a common technical feature "an azo pigment (compound) represented by formula (I)".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1 (particularly, pig-17).

Further, there is no other same or corresponding special technical feature among these inventions.

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069113

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The claims include at least a group of inventions relating to crystal forms, i.e., an α -form, a β -form, a γ -form, a σ -form, an ε -form, an ζ -form and a η -form, of a compound represented by formula (I) and a group of inventions relating to the processes for producing these crystal forms.

Document 1: JP 2011-74375 A (Fujifilm Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims 1 to 12; page 24, pig-17 and so on

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09B33/12(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i,
C09B67/46(2006.01)i, C09B67/48(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, C09D17/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09B33/12, B41J2/01, B41M5/00, C09B67/20, C09B67/46, C09B67/48, C09D11/00, C09D17/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-74375 A (富士フイルム株式会社) 2011. 04. 14, 請求項 1 ~ 1 2、p. 24 の pig-17 等 & WO 2011/027843 A1	1-46
Y		1-46
Y	JP 2011-127042 A (富士フイルム株式会社) 2011. 06. 30, 請求項 1 ~ 8, [0001]-[0003]、[0060]-[0067]、[0098]-[0103]等 & WO 2011/074709 A1	1-46

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮田 和彦

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

3 9 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-74376 A (富士フイルム株式会社) 2011. 04. 14, 請求項 7 ～ 9、[0001], [0005]等 & WO 2011/027844 A1 & TW 201125931 A & AU 2010290462 A	1-46
P A	JP 2012-97167 A (富士フイルム株式会社) 2012. 05. 24, 請求項 1 - 6 等 (ファミリーなし)	1-46

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1～46に係る発明は、それぞれ「式(I)で表される化合物で表されるアゾ顔料(化合物)」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1（特にpig-17）の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

そして、請求の範囲には、少なくとも式(I)で表される化合物の α 型、 β 型、 γ 型、 σ 型、 ε 型、 ζ 型、 η 型のそれぞれの結晶形態及びその製造方法の発明群が含まれている。

文献1：JP 2011-74375 A（富士フイルム株式会社）2011.04.14、請求項1～12、p.24のpig-17等

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。