

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-209642

(P2013-209642A)

(43) 公開日 平成25年10月10日(2013.10.10)

(51) Int.Cl.

**C09B 69/10 (2006.01)**  
**C09B 33/153 (2006.01)**  
**C09B 67/20 (2006.01)**  
**C09B 67/46 (2006.01)**  
**C08F 8/00 (2006.01)**

F 1

C09B 69/10  
C09B 33/153  
C09B 67/20  
C09B 67/46  
C09B 67/46

A  
K  
L  
B

テーマコード(参考)

2H500  
4D077

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2013-39353 (P2013-39353)

(22) 出願日

平成25年2月28日 (2013.2.28)

(31) 優先権主張番号

特願2012-43467 (P2012-43467)

(32) 優先日

平成24年2月29日 (2012.2.29)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100126240

弁理士 阿部 琢磨

(74) 代理人 100124442

弁理士 黒岩 創吾

(72) 発明者 関 真範

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 長谷川 由紀

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ

ノン株式会社内

最終頁に続く

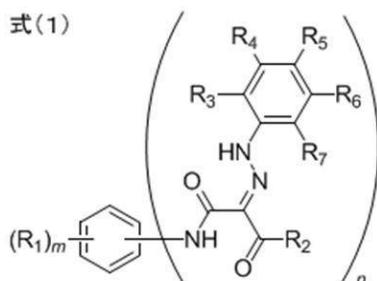
(54) 【発明の名称】アゾ骨格を有する新規化合物、該化合物を含有する顔料分散剤、顔料組成物、顔料分散体およびトナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】アゾ顔料の非水溶性溶剤に対する分散性を改善するアゾ化合物の提供。

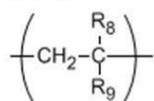
【解決手段】式(2)で表されるユニットを有する重合体が、下式(1)で表される構造に結合した構造を有するアゾ化合物。

式(1)



10

式(2)



【選択図】なし

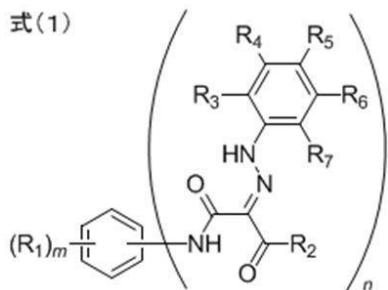
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式(2)で表されるユニットを有する重合体が、下記一般式(1)で表される構造に結合した構造を有するアゾ化合物。

## 【化1】

式(1)



10

[式(1)中、

R<sub>1</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基、またはシアノ基を表し、

R<sub>2</sub>は、炭素数1乃至6のアルキル基、フェニル基、炭素数1乃至6のアルコキシ基、またはアミノ基を表し、

R<sub>3</sub>乃至R<sub>7</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、または前記重合体と結合する連結基であり、

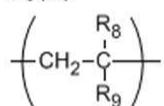
R<sub>3</sub>乃至R<sub>7</sub>の少なくとも一つは前記重合体と結合する連結基であり、

mは3または4の整数を表し、nは2または3の整数を表し、m+nは6である。]

20

## 【化2】

式(2)



30

[式(2)中、R<sub>8</sub>は水素原子、または炭素数1乃至6のアルキル基を表し、R<sub>9</sub>はフェニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、またはカルボン酸アミド基を表す。]

## 【請求項 2】

R<sub>2</sub>がメチル基であることを特徴とする請求項1に記載のアゾ化合物。

## 【請求項 3】

R<sub>1</sub>が水素原子であることを特徴とする請求項1または2に記載のアゾ化合物。

## 【請求項 4】

前記連結基が、アミド結合またはエステル結合により連結することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載のアゾ化合物。

40

## 【請求項 5】

請求項1乃至4のいずれかに記載のアゾ化合物を含有することを特徴とする顔料分散剤。

## 【請求項 6】

請求項5に記載の顔料分散剤とアゾ顔料とを含有することを特徴とする顔料組成物。

## 【請求項 7】

前記アゾ顔料が、アセトアニリド系顔料であることを特徴とする請求項6に記載の顔料組成物。

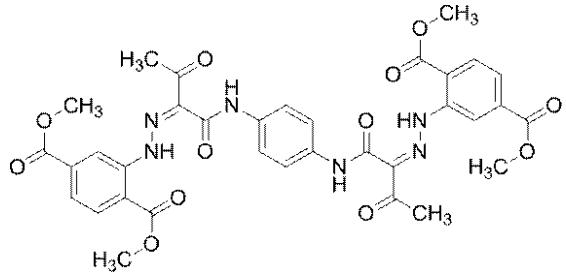
## 【請求項 8】

前記アゾ顔料が、下記式(3)で表されるアゾ顔料であることを特徴とする請求項6に記載の顔料組成物。

50

## 【化3】

式(3)



## 【請求項9】

10

請求項6乃至8のいずれかに記載の顔料組成物と、非水溶性溶剤とを含有することを特徴とする顔料分散体。

## 【請求項10】

前記非水溶性溶剤がスチレンモノマーであることを特徴とする請求項9に記載の顔料分散体。

## 【請求項11】

少なくとも、結着樹脂、着色剤、およびワックス成分を有するトナー粒子を含有するトナーであって、前記着色剤が、請求項6乃至8のいずれか一項に記載の顔料組成物であることを特徴とするトナー。

## 【請求項12】

20

前記トナー粒子が、懸濁重合法または懸濁造粒法を用いて製造されることを特徴とする請求項11に記載のトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、アゾ骨格を有する新規な化合物、該化合物を含有する顔料分散剤、顔料組成物、顔料分散体およびトナーに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

トナー用着色剤として、アゾ顔料を使用する方法は、特許文献1に開示されている。このようなアゾ顔料をトナー用着色剤として用いる場合、着色力、透明性等の分光特性向上させるために、トナーの結着樹脂や重合性単量体中に顔料を微分散する必要がある。

## 【0003】

しかしながら、顔料の着色力、透明性等の分光特性向上させるために、顔料を微細化すると、分散工程やその後の製造工程において熱履歴や溶剤との接触により結晶の成長や転移等が起きやすくなり、着色力や透明性の低下等の問題を引き起こしてしまう。

## 【0004】

これらの顔料の分散性を改善するために様々な顔料組成物及びそれを構成する顔料分散剤が提案されている。特許文献2には、Solisperse(登録商標)として知られる酸、または塩基性部位を有する櫛型ポリマー分散剤を使用した例が開示されている。更に、特許文献3には、着色剤であるアゾ顔料に親和性を有する部位と、溶媒および結着樹脂に親和性のあるオリゴマー或いはポリマー部位とが共有結合で結合しているポリマー分散剤が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特許第03917764号公報

【特許文献2】国際公開第99-42532号公報

【特許文献3】特許第03984840号公報

## 【発明の概要】

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

特許文献2及び特許文献3に記載の顔料分散剤はアゾ顔料への親和性が不十分なため、顔料の分散性が十分でなく、高精細な画像に求められるトナーの色調、転写効率の向上等を満足させるまでには至っていない。更に、該顔料分散剤とアゾ顔料を用いて重合法によりトナーを製造する場合、顔料の分散工程において、顔料の微細化に伴い、顔料分散液の粘度が上昇してしまうという課題があった。

## 【0007】

従って、本発明の目的は、アゾ顔料に対する高い親和性、特にアセトアセトアニリド系顔料に対する高い親和性を有することで、非水溶性溶剤に対する顔料の分散性を改善できる顔料分散剤を提供することである。更に、本発明は、非水溶性溶剤に対する良好な分散性を有する顔料組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、非水溶性溶剤中の分散状態が良好な顔料分散体を提供することを目的とする。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

上記の目的は、以下の本発明によって解決される。

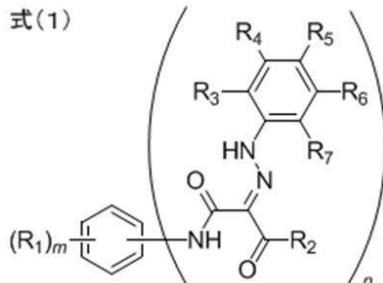
## 【0009】

即ち、本発明は、式(2)で表されるユニットを有する重合体が、下記一般式(1)で表される構造に結合した構造を有するアゾ化合物に関する。

20

## 【0010】

## 【化1】



## 【0011】

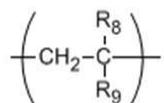
30

[R<sub>1</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基、またはシアノ基を表し、R<sub>2</sub>は、炭素数1乃至6のアルキル基、フェニル基、炭素数1乃至6のアルコキシ基、またはアミノ基を表し、R<sub>3</sub>乃至R<sub>7</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、または前記重合体と結合する連結基であり、R<sub>3</sub>乃至R<sub>7</sub>の少なくとも一つは前記重合体と結合する連結基であり、mは3または4の整数を表し、nは2または3の整数を表し、m+nは6である。]

## 【0012】

## 【化2】

## 式(2)



40

## 【0013】

[式(2)中、R<sub>8</sub>は水素原子、または炭素数1乃至6のアルキル基を表し、R<sub>9</sub>はフェニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、またはカルボン酸アミド基を表す。]

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明により、アゾ骨格ユニットを有する新規な化合物が提供される。本発明のアゾ化合物は、非水溶性溶剤、特に非極性溶剤への親和性およびアゾ顔料、特にアセトアセトア

50

ニリド系顔料に対する親和性が高く、顔料分散剤として良好に作用する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明にかかるアゾ骨格ユニットを有する化合物(46)のCDCl<sub>3</sub>中、室温、400MHzにおける<sup>1</sup>H NMRスペクトルを表す図である。

【図2】本発明にかかるアゾ骨格ユニットを有する化合物(78)のCDCl<sub>3</sub>中、室温、400MHzにおける<sup>1</sup>H NMRスペクトルを表す図である。

【発明を実施するための形態】

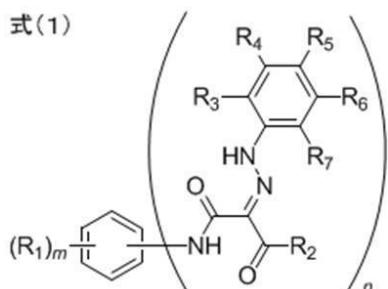
【0016】

まず、下記式(1)で表されるアゾ化合物について詳細に説明する。

【0017】

【化3】

式(1)



10

20

【0018】

上記式(1)で表わされるアゾ化合物において、R<sub>1</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1乃至6のアルキル基、炭素数1乃至6のアルコキシ基、トリフルオロメチル基、またはシアノ基を表す。

【0019】

上記式(1)の中のR<sub>1</sub>におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子が挙げられる。

【0020】

上記式(1)の中のR<sub>1</sub>におけるアルキル基としては、炭素原子数が1乃至6であれば特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、およびシクロヘキシル基等の直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

30

【0021】

上記式(1)の中のR<sub>1</sub>におけるアルコキシ基としては、炭素数が1乃至6であれば特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブロポキシ基、およびtert-ブトキシ基等の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基が挙げられる。

【0022】

上記式(1)のR<sub>1</sub>は、顔料への親和性の観点から、水素原子である場合が好ましい。

40

【0023】

上記式(1)中のR<sub>1</sub>およびアシリアルアセトアミド基の置換位置は、式(1)中のnが2である場合、顔料への親和性の観点から、アシリアルアセトアミド基同士がp-位またはm-位にあることが好ましい。式(1)中のnが3である場合、結合するベンゼン環の1, 2, 3-位、1, 2, 4-位、および1, 3, 5-位にアシリアルアセトアミド基が結合する場合が挙げられる。特には、アシリアルアセトアミド基が、1, 3, 5-位に結合した場合が、原料入手の容易性の観点から好ましい。

【0024】

R<sub>2</sub>は、炭素数1乃至6のアルキル基、フェニル基、炭素数1乃至6のアルコキシ基、またはアミノ基を表す。

50

## 【0025】

上記式(1)中のR<sub>2</sub>におけるアルキル基としては、炭素原子数が1乃至6であれば特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、およびシクロヘキシル基等の直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

## 【0026】

上記式(1)中のR<sub>2</sub>におけるアルコキシ基としては、炭素数が1乃至6であれば特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソプロポキシ基、およびtert-ブトキシ基等の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基が挙げられる。10

## 【0027】

上記式(1)中のR<sub>2</sub>におけるアミノ基としては、特に限定されるものではないが、例えば、無置換アミノ基、N-メチルアミノ基、N-ブチルアミノ基、N-ヘキシルアミノ基、N-テトラデシルアミノ基、N-フェニルアミノ基、およびN-ナフチルアミノ基等のモノ置換アミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、およびN,N-メチルプロピルアミノ基等の二置換アミノ基、およびアセチルアミノ基等のアシルアミノ基が挙げられる。

## 【0028】

上記式(1)中のR<sub>2</sub>の置換基は、顔料への親和性を著しく阻害しない限りは更に置換基により置換されても良い。この場合、置換しても良い置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシル基、シアノ基、およびトリフルオロメチル基等が挙げられる。20

## 【0029】

上記式(1)中のR<sub>2</sub>は、顔料への親和性の観点からメチル基である場合が好ましい。

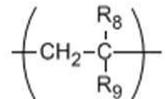
## 【0030】

本発明のアゾ化合物は、上記式(1)中のR<sub>3</sub>乃至R<sub>7</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、または連結基Lであり、連結基Lは、下記式(2)で表されるユニットを有する重合体と結合する。また、R<sub>3</sub>乃至R<sub>7</sub>の少なくとも一つは前記重合体と結合する連結基Lである。30

## 【0031】

## 【化4】

式(2)



## 【0032】

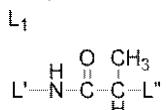
[式(2)中、R<sub>8</sub>は水素原子、または炭素数1乃至6のアルキル基を表し、R<sub>9</sub>はフェニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、またはカルボン酸アミド基を表す。]

## 【0033】

連結基Lは、二価の連結基であれば特に限定されるものではないが、製造の容易性の観点から、アミド結合、またはエステル結合により連結するものが好ましい。特に好ましくは、具体的には、カルボン酸アミド結合、スルホン酸アミド結合、カルボン酸エステル結合、およびスルホン酸エステル結合が挙げられる。例えば、以下のような構造を例示できる。尚、L'部位でアゾ骨格ユニットと結合し、L''部位で高分子重合体ユニットと結合する。40

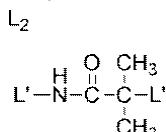
## 【0034】

## 【化5】



【0035】

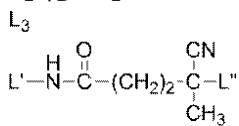
## 【化6】



10

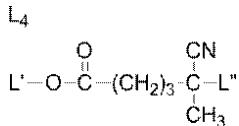
【0036】

## 【化7】



【0037】

## 【化8】



20

【0038】

連結基Lは、合成容易性の点でカルボン酸アミド結合の場合が特に好ましい。

【0039】

次に本発明の上記式(2)で表される単量体単位を有する重合体ユニットについて説明する。

上記式(2)中のR<sub>8</sub>におけるアルキル基としては、炭素数が1乃至6であれば特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、およびシクロヘキシル基等の直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

30

【0040】

上記式(2)中のR<sub>8</sub>は、製造の容易性の観点から水素原子、もしくはメチル基である場合が好ましい。

上記式(2)中のR<sub>9</sub>におけるカルボン酸エステル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチルエステル基、エチルエステル基、n-プロピルエステル基、イソプロピルエステル基、n-ブチルエステル基、イソブチルエステル基、sec-ブチルエステル基、tert-ブチルエステル基、2-エチルヘキシルエステル基、フェニルエステル基、2-ヒドロキシエチルエステル基、オクチルエステル基、ノニルエステル基、デシルエステル基、ウンデシルエステル基、ドデシルエステル基、ヘキサデシルエステル基、オクタデシルエステル基、エイコシルエステル基、およびドコサニルエステル基等の直鎖または分岐のエステル基が挙げられる。

40

【0041】

上記式(2)中のR<sub>9</sub>におけるカルボン酸アミド基としては、N-メチルアミド基、N,N-ジメチルアミド基、N,N-ジエチルアミド基、N-イソプロピルアミド基、N-tert-ブチルアミド基、N-フェニルアミド基、N-(2-エチルヘキシル)アミド基、およびN,N-ジ(2-エチルヘキシル)アミド基等のアミド基が挙げられる。

【0042】

上記式(2)中のR<sub>9</sub>の置換基は、更に置換されていてもよく、単量体単位の重合性を阻害したり、アゾ骨格ユニットを有する化合物の溶解性を著しく低下させたりするもので

50

なければ特に制限されない。この場合、置換しても良い置換基としては、メトキシ基、およびエトキシ基等のアルコキシ基、N-メチルアミノ基、およびN,N-ジメチルアミノ基等のアミノ基、アセチル基等のアシル基、フッ素原子、および塩素原子等のハロゲン原子が挙げられる。

【0043】

上記式(2)中のR<sub>9</sub>は、トナーの結着樹脂への分散性、相溶性の点で、フェニル基またはカルボン酸エステル基である場合が好ましい。

【0044】

高分子重合体ユニットは、上記式(2)で表される単量体単位の割合を変化させることで分散媒体との親和性を制御することができる。分散媒体がスチレンのような非極性溶剤の場合には、上記式(2)中のR<sub>9</sub>がフェニル基で表される単量体単位の割合を大きくすることが分散媒体との親和性の点で好ましい。また、分散媒体がアクリル酸エステルのようなある程度極性がある溶剤の場合には、R<sub>9</sub>がカルボキシル基、カルボン酸エステル基、またはカルボン酸アミド基で表される単量体単位の割合を大きくすることが分散媒体との親和性の点で好ましい。

10

【0045】

本発明の高分子重合体ユニットの分子量は、顔料の分散性を向上させる点で数平均分子量が500以上である場合が好ましい。分子量は大きい方が顔料の分散性を向上させる効果が高いが、分子量があまりに大きすぎると非水溶性溶剤への親和性が低下するため好ましくない。従って、該高分子重合体ユニットの数平均分子量は200000以下である場合が好ましい。この他、製造容易性の点を考慮すると、該高分子重合体ユニットの数平均分子量は2000乃至50000の範囲内である場合がより好ましい。

20

【0046】

また、特表2003-531001号公報に開示されるように、ポリオキシアルキレンカルボニル系の分散剤において、末端に分岐した脂肪族鎖を導入することで分散性を向上させる方法が知られているが、本発明の高分子重合体ユニットにおいても、後述するATRP(Atom Transfer Radical Polymerization)のような方法でテレケリックな高分子重合体ユニットを合成すれば、末端に分岐した脂肪族鎖を導入することができ、分散性が向上する場合もある。

30

【0047】

本発明のアゾ骨格ユニットを有する化合物中のアゾ骨格ユニットの置換位置は、一端に1つもしくは複数のブロックを形成して偏在している方が分散性を向上させる効果が高いため好ましい。

【0048】

アゾ骨格ユニットを有する化合物中のアゾ骨格ユニットは、高分子重合体ユニットに対して複数結合していても良い。アゾ骨格ユニットの数は、高分子重合体部を形成する単量体ユニット数500に対して1乃至10の範囲内である場合が好ましく、1乃至5の範囲内である場合がより好ましい。上記の範囲内であれば、顔料への親和性と非水溶性溶剤への親和性とのバランスが特に良好となる。

40

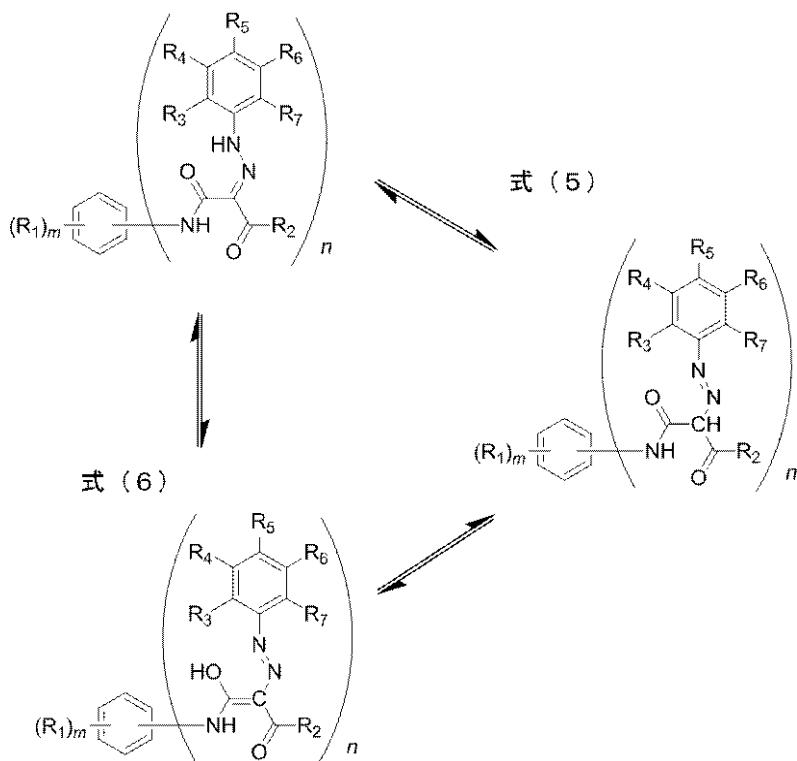
【0049】

上記式(1)で表されるアゾ化合物は、下記図に示されるように、下記式(5)および(6)で表される互変異性体が存在するが、これらの互変異性体についても本発明の権利範囲内である。

【0050】

## 【化9】

式(1)



## 【0051】

[式(5)および(6)中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、mおよびnは、式(1)におけるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、mおよびnと各々同義である。]

本発明のアゾ化合物を合成する方法としては、例えば、下記(i)乃至(iv)に示す方法が挙げられる。

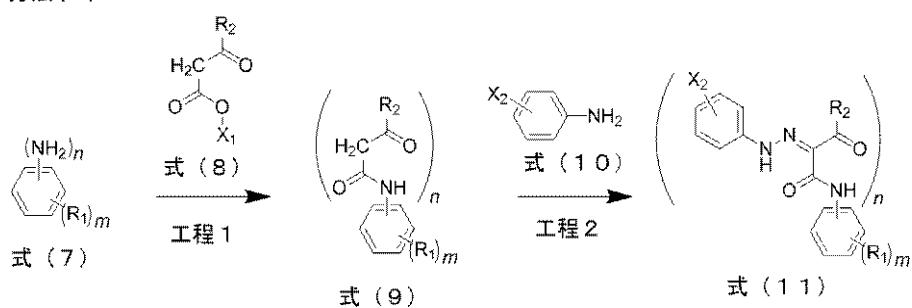
## 【0052】

まず、方法(i)について、スキームの一例を以下に示し、詳細に説明する。方法(i)は、予めアゾ骨格ユニットおよび高分子重合体ユニットをそれぞれ合成し、縮合反応等により結合させることによりアゾ化合物を合成する。アゾ骨格ユニットは、公知の方法に従って合成することができる。以下にアゾ化合物中間体(11)までの合成スキームの一例を示す。

## 【0053】

## 【化10】

方法(i)



## 【0054】

[式(7)乃至(9)および(11)中のR<sub>1</sub>乃至R<sub>2</sub>は、上記式(1)と同意義を表す。式(8)中のX<sub>1</sub>は脱離基を表す。式(10)中のX<sub>2</sub>は、上記式(1)または式(4)における連結基Lを形成する置換基を表す。mは3または4の整数値を表し、nは2または3の整数値を表し、m+nは6である。]

10

20

30

40

50

## 【0055】

上記に例示したスキームでは、式(7)で表されるアニリン誘導体と式(8)で表されるアセト酢酸類縁体をアミド化し、アセトアセトアニリド類縁体である中間体(9)を合成する工程1、中間体(9)とアニリン誘導体(10)をジアゾカップリングさせ、アゾ化合物(11)を合成する工程2によって、上記アゾ骨格ユニットを合成することができる。

## 【0056】

まず、工程1について説明する。工程1では公知の方法を利用できる[例えば、Data E. Ponde、外4名、「The Journal of Organic Chemistry」、(米国)、American Chemical Society、1998年、第63巻、第4号、1058-1063頁]。また、式(9)中のR<sub>2</sub>がメチル基の場合は原料(8)の替わりにジケテンを用いた方法によっても合成可能である[例えば、Kiran Kumar Solingapuram Sai、外2名、「The Journal of Organic Chemistry」、(米国)、American Chemical Society、2007年、第72巻、第25号、9761-9764頁]。

10

## 【0057】

上記アニリン誘導体(7)およびアセト酢酸類縁体(8)は、それぞれ多種市販されており容易に入手可能である。また、公知の方法によって容易に合成することができる。

20

## 【0058】

本工程は無溶剤で行うことも可能であるが、反応の急激な進行を防ぐために溶剤の存在下で行なうことが好ましい。溶剤としては、反応を阻害しないものであれば特に制限されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、およびプロパノール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、および酢酸プロピル等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、およびジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、およびヘプタン等の炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、およびクロロホルム等の含ハロゲン炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、およびN,N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド類、アセトニトリル、およびプロピオニトリル等のニトリル類、ギ酸、酢酸、およびプロピオン酸等の酸類、および水等が挙げられる。また、上記溶剤は2種以上を混合して用いることができ、基質の溶解性に応じて、混合使用の際の混合比は任意に定めることができる。上記溶剤の使用量は、任意に定めることができるが、反応速度の観点から、上記式(7)で表される化合物に対し1.0乃至20質量倍の範囲が好ましい。

30

## 【0059】

本工程は、通常0乃至250の温度範囲で行われ、通常24時間以内に完結する。

## 【0060】

次に、工程2について説明する。工程2では公知の方法を利用できる。具体的には、例えば、下記に示す方法が挙げられる。まず、メタノール溶剤中、アニリン誘導体(10)を塩酸、または硫酸等の無機酸の存在下、亜硝酸ナトリウム、またはニトロシル硫酸等のジアゾ化剤と反応させて、対応するジアゾニウム塩を合成する。更に、このジアゾニウム塩の中間体(9)とカップリングさせて、アゾ化合物(11)を合成する。

40

## 【0061】

上記アニリン誘導体(10)は、多種市販されており容易に入手可能である。また、公知の方法によって容易に合成することができる。

## 【0062】

本工程は無溶剤で行うことも可能であるが、反応の急激な進行を防ぐため溶剤の存在下で行なうことが好ましい。溶剤としては、反応を阻害しないものであれば特に制限されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、およびプロパノール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、および酢酸プロピル等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、およびジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、

50

ヘキサン、およびヘプタン等の炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、およびクロロホルム等の含ハロゲン炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、およびN,N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド類、アセトニトリル、およびプロピオニトリル等のニトリル類、ギ酸、酢酸、およびプロピオン酸等の酸類、および水等が挙げられる。また、上記溶剤は2種以上を混合して用いることができ、基質の溶解性に応じて、混合使用の際の混合比は任意に定めることができる。上記溶剤の使用量は、任意に定めることができるが、反応速度の観点から、上記式(9)で表される化合物に対し1.0乃至20質量倍の範囲が好ましい。

本工程は、通常-50乃至100の温度範囲で行われ、通常24時間以内に完結する。

10

### 【0063】

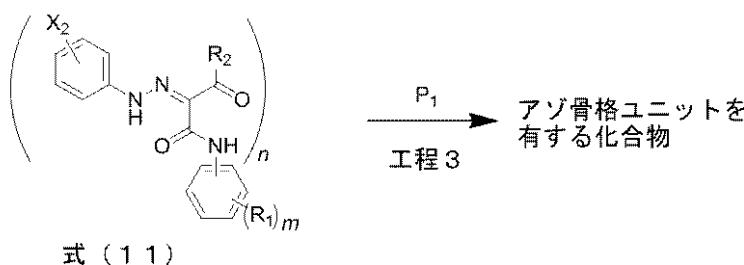
得られたアゾ化合物中間体(11)から、上記式(1)もしくは(4)で表されるアゾ化合物を合成する方法としては、例えば、下記(iii)乃至(iv)に示す方法が挙げられる。

まず、方法(iii)について、スキームを以下に示し、詳細に説明する。

### 【0064】

### 【化11】

方法(iii)



20

### 【0065】

[式(11)中のR<sub>1</sub>乃至R<sub>2</sub>、X<sub>2</sub>、mおよびnは、上記アゾ化合物中間体(11)までの合成スキーム中の式(11)と同意義を表す。P<sub>1</sub>は、上記式(2)で表される単量体単位を有する高分子重合体ユニットを表す。]

30

### 【0066】

まず、工程3で用いる高分子重合体ユニットP<sub>1</sub>の合成方法について説明する。高分子重合体ユニットP<sub>1</sub>の合成では公知の重合方法を利用できる[例えば、Krzysztof Matyjaszewski、外1名、「Chemical Reviews」、(米国)、American Chemical Society、2001年、第101巻、2921-2990頁]。

### 【0067】

具体的には、ラジカル重合、カチオン重合、およびアニオン重合が挙げられるが、製造容易性の点でラジカル重合を用いることが好ましい。

### 【0068】

ラジカル重合は、ラジカル重合開始剤の使用、放射線、レーザー光等の照射、光重合開始剤と光の照射との併用、および加熱等により行うことができる。

40

### 【0069】

ラジカル重合開始剤としては、ラジカルを発生し、重合反応を開始させることができるものであればよく、熱、光、放射線、および酸化還元反応等の作用によってラジカルを発生する化合物から選ばれる。例えば、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、有機金属化合物、および光重合開始剤等が挙げられる。より具体的には、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルイソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、および2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイ

50

ド、ジ tert - プチルパーオキサイト、tert - プチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert - ヘキシリルパーオキシベンゾエート、およびtert - プチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物系重合開始剤、過硫酸カリウム、および過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物系重合開始剤、過酸化水素 - 第1鉄系、過酸化ベンゾイル - ジメチルアニリン系、およびセリウム(IV)塩 - アルコール系等のレドックス開始剤等が挙げられる。光重合開始剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾイン系、アセトフェノン系、およびチオキサントン系等が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は、2種以上を併用してもよい。

## 【0070】

この際使用される重合開始剤の使用量は、単量体100質量部に対し0.1乃至20質量部の範囲で、目標とする分子量分布の共重合体が得られるように使用量を調節するのが好ましい。

## 【0071】

上記P<sub>1</sub>で表される重合体ユニットは、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合、塊状重合等何れの方法を用いて製造することも可能であり、特に限定するものではないが、製造時に用いる各成分を溶解し得る溶媒中での溶液重合が好ましい。具体的には、例えば、メタノール、エタノール、および2 - ブロパノール等のアルコール類、アセトン、およびメチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、およびジエチルエーテル等のエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、またはそのアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、またはそのアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類等の極性有機溶剤や、場合によりトルエン、およびキシレン等の非極性溶剤等を、単独で、または混合して使用することができる。これらのうち沸点が100乃至180の温度範囲の溶剤を、単独、または混合して使用するのがより好ましい。

## 【0072】

重合温度は、ラジカル重合反応の種類により好適な範囲は異なる。具体的には、-30乃至200の温度範囲で重合することが一般的であり、より好ましい温度範囲は、40乃至180である。

## 【0073】

上記P<sub>1</sub>で表される重合体ユニットは、公知の方法を用いて、分子量分布や分子構造を制御することができる。具体的には、例えば、付加開裂型の連鎖移動剤を利用する方法(特許第4254292号公報および特許第03721617号公報参照)、アミンオキシドラジカルの解離と結合を利用するNMP法[例えば、Craig J. Hawker、外2名、「Chemical Reviews」、(米国)、American Chemical Society、2001年、第101巻、3661 - 3688頁]、ハロゲン化合物を重合開始剤として、重金属およびリガンドを用いて重合するATRP法[例えば、Masami Kamigaito、外2名、「Chemical Reviews」、(米国)、American Chemical Society、2001年、第101巻、3689 - 3746頁]、ジチオカルボン酸エステルやザンテート化合物などを重合開始剤とするRAFT法(例えば、特表2000-515181号公報)、その他、MADIX法(例えば、国際公開第99/05099号パンフレット)、およびDT法[例えば、Atsushi Goto、外6名、「Journal of The American Chemical Society」、(米国)、American Chemical Society、2003年、第125巻、8720 - 8721頁]等を用いることで、分子量分布や分子構造を制御した該重合体ユニットを製造することができる。

## 【0074】

次に、工程3について説明する。工程3では公知の方法を利用できる。具体的には、例えば、カルボキシル基を有する重合体ユニットP<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>がヒドロキシル基を有する置換基であるアゾ化合物(11)を使用することで、連結基Lがカルボン酸エステル結合を有

10

20

30

40

50

する上記式(1)もしくは(4)で表されるアゾ化合物を合成することができる。また、ヒドロキシリル基を有する高分子重合体ユニットP<sub>1</sub>と式(11)中のX<sub>2</sub>がスルホン酸基を有する置換基である原料を使用することで、連結基Lがスルホン酸エステル結合を有する上記式(1)または(4)で表されるアゾ化合物を合成することができる。更に、カルボキシリル基を有する重合体ユニットP<sub>1</sub>と式(11)中のX<sub>3</sub>がアミノ基を有する置換基である原料を使用することで連結基Lがカルボン酸アミド結合を有する上記式(1)または(4)で表されるアゾ化合物を合成することができる。具体的には、脱水縮合剤、例えば、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩等を使用する方法(例えば、Melvin S. Newman、外1名、「The Journal of Organic Chemistry」、(米国)、American Chemical Society、1961年、第26巻、第7号、2525-2528頁)、ショッテン-バウマン法(例えば、Norman O. V. Sonntag、「Chemical Reviews」、(米国)、American Chemical Society、1953年、第52巻、第2号、237-416頁)等が挙げられる。

10

#### 【0075】

本工程は無溶剤で行うことも可能であるが、反応の急激な進行を防ぐため溶剤の存在下で行なうことが好ましい。溶剤としては、反応を阻害しないものであれば特に制限されるものではないが、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、およびジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、およびヘプタン等の炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、およびクロロホルム等の含ハロゲン炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、およびN,N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド類、アセトニトリル、およびプロピオニトリル等のニトリル類等が挙げられる。また、上記溶剤は基質の溶解性に応じて、2種以上を混合して用いることができ、混合使用の際の混合比は任意に定めることができる。上記溶剤の使用量は、任意に定めることができるが、反応速度の点で上記一般式(11)で表される化合物に対し1.0乃至20質量倍の範囲が好ましい。

20

本工程は、通常0乃至250の温度範囲で行われ、通常24時間以内に完結する。

#### 【0076】

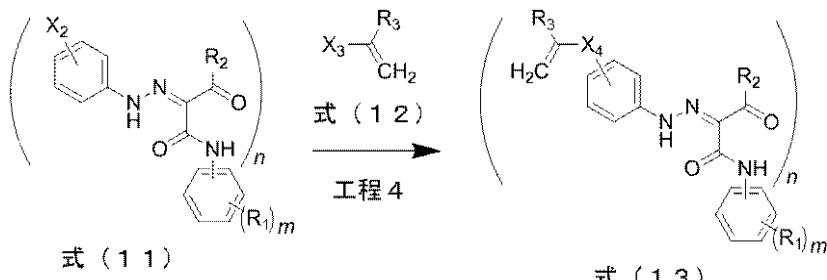
30

次に、方法(iii)について、スキームを以下に示し、詳細に説明する。

#### 【0077】

#### 【化12】

#### 方法(iii)



40

→ アゾ骨格ユニットを  
有する化合物  
工程5

#### 【0078】

[式(11)中のR<sub>1</sub>乃至R<sub>2</sub>、X<sub>2</sub>、mおよびnは、上記アゾ化合物中間体(11)までの合成スキーム中の式(11)と同意義を表す。式(12)中のR<sub>3</sub>は、水素原子、アルキル基を表し、X<sub>3</sub>は、式(11)中のX<sub>2</sub>と反応して、式(13)中の連結基X<sub>4</sub>を形成する。式(13)中のR<sub>1</sub>乃至R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、mおよびnは式(11)および(12)]

50

と同意義を表し、 $X_4$  は式(11)中の $X_2$  および式(12)中の $X_3$  が反応し、形成する連結基を表す。】

#### 【0079】

上記に例示したスキームでは、式(11)で表されるアゾ化合物中間体に式(12)で表されるビニル基含有化合物を導入し、アゾ化合物骨格を有する重合性単量体(13)を合成する工程4、アゾ化合物骨格を有する重合性単量体(13)と上記式(2)で表される単量体単位を形成する重合性単量体とを共重合する工程5によって、式(1)または(4)で表されるアゾ化合物を合成する。

#### 【0080】

まず、工程4について説明する。工程4では上記方法(i)の工程3と同様の方法を利用し、アゾ化合物骨格を有する重合性単量体(13)を合成することができる。

#### 【0081】

上記ビニル基含有化合物(12)は、多種市販されており容易に入手可能である。また、公知の方法によって容易に合成することができる。

#### 【0082】

次に、工程5について説明する。工程5では上記方法(i)の重合体ユニット $P_1$ の合成と同様の方法を利用し、重合性単量体(13)と上記式(2)で表される単量体単位を形成する重合性単量体を重合することで、上記式(1)または(4)で表されるアゾ化合物を合成することができる。

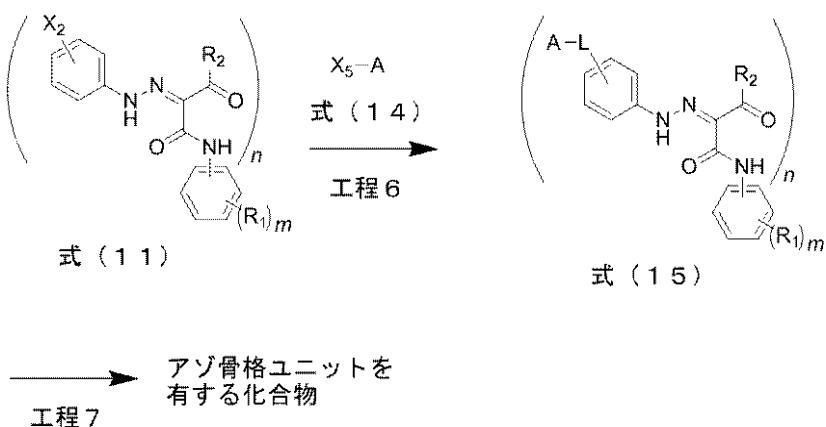
#### 【0083】

次に、方法(iv)について、スキームを以下に示し、詳細に説明する。

#### 【0084】

#### 【化13】

方法(iv)



#### 【0085】

[式(11)中の $R_1$ 乃至 $R_2$ 、 $X_2$ 、 $m$ および $n$ は、上記アゾ化合物中間体(11)までの合成スキーム中の式(11)と同意義を表す。式(14)中の $X_5$ は、式(11)中の $X_2$ と反応して、式(15)中の $L$ を形成する置換基を表し、 $A$ は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。式(15)中の $R_1$ 乃至 $R_2$ 、 $A$ 、 $m$ および $n$ は、上記式(11)と同意義を表し、 $L$ は式(11)中の $X_2$ および式(14)中の $X_5$ が反応し、形成する連結基を表す。】

#### 【0086】

上記に例示したスキームでは、式(11)で表されるアゾ化合物中間体に式(14)で表されるハロゲン原子含有化合物を導入し、ハロゲン原子を有するアゾ化合物中間体(15)を合成する工程6、ハロゲン原子を有するアゾ化合物中間体(15)を重合開始剤として重合性単量体を重合する工程7によって、式(1)または(4)で表されるアゾ化合物を合成する。

#### 【0087】

10

20

30

40

50

まず、工程 6 について説明する。工程 6 では上記方法 ( i ) の工程 3 と同様の方法を利用し、ハロゲン原子を有するアゾ化合物中間体 ( 15 ) を合成することができる。具体的には、例えば、カルボキシル基を有するハロゲン原子含有化合物 ( 14 ) と  $X_2$  がヒドロキシル基を有する置換基であるアゾ化合物 ( 11 ) を使用することで、最終的に連結基 L がカルボン酸エステル結合を有する上記式 ( 1 ) または ( 4 ) で表されるアゾ化合物を合成することができる。また、ヒドロキシル基を有するハロゲン原子含有化合物 ( 14 ) と式 ( 11 ) 中の  $X_2$  がスルホン酸基を有する置換基である原料を使用することで、最終的に連結基 L がスルホン酸エステル結合を有する上記式 ( 1 ) または ( 4 ) で表されるアゾ化合物を合成することができる。更に、カルボキシル基を有するハロゲン原子含有化合物 ( 14 ) と式 ( 11 ) 中の  $X_2$  がアミノ基を有する置換基である原料を使用することで、最終的に連結基 L がカルボン酸アミド結合を有する上記式 ( 1 ) または ( 4 ) で表されるアゾ化合物を合成することができる。

10

## 【 0 0 8 8 】

上記カルボキシル基を有するハロゲン原子含有化合物 ( 14 ) としては、例えば、クロロ酢酸、 - クロロプロピオン酸、 - クロロ酪酸、 - クロロイソ酪酸、 - クロロ吉草酸、 - クロロイソ吉草酸、 - クロロカプロン酸、 - クロロフェニル酢酸、 - クロロジフェニル酢酸、 - クロロ - - フェニルプロピオン酸、 - クロロ - - フェニルプロピオン酸、プロモ酢酸、 - プロモプロピオン酸、 - プロモ酪酸、 - プロモイソ酪酸、 - プロモ吉草酸、 - プロモイソ吉草酸、 - プロモカプロン酸、 - プロモフェニル酢酸、 - プロモジフェニル酢酸、 - プロモ - - フェニルプロピオン酸、 - プロモ - - フェニルプロピオン酸、ヨード酢酸、 - ヨードプロピオン酸、 - ヨード酪酸、 - ヨードイソ酪酸、 - ヨード吉草酸、 - ヨードイソ吉草酸、 - ヨードカプロン酸、 - ヨードフェニル酢酸、 - ヨードジフェニル酢酸、 - ヨード - - フェニルプロピオン酸、 - ヨード - - フェニルプロピオン酸、 - クロロ酪酸、 - プロモイソ酪酸、ヨードジメチルメチル安息香酸、および 1 - クロロエチル安息香酸等が挙げられ、その酸ハロゲン化物、および酸無水物も同様に本発明において使用することができる。

20

## 【 0 0 8 9 】

上記ヒドロキシル基を有するハロゲン原子含有化合物 ( 14 ) としては、例えば、1 - クロロエタノール、1 - プロモエタノール、1 - ヨードエタノール、1 - クロロプロパノール、2 - プロモプロパノール、2 - クロロ - 2 - プロパノール、2 - プロモ - 2 - メチルプロパノール、2 - フェニル - 1 - プロモエタノール、および 2 - フェニル - 2 - ヨードエタノール等が挙げられる。

30

## 【 0 0 9 0 】

次に、工程 7 について説明する。工程 7 では上記方法 ( iv ) 中の ATRP 法を利用する、有機ハロゲン化合物 ( 15 ) を重合開始剤として、金属触媒、配位子の存在下、上記式 ( 2 ) で表される単量体単位を形成する重合性単量体を重合することで、本発明のアゾ化合物を合成することができる。

## 【 0 0 9 1 】

ATRP 法に使用する金属触媒としては、特に制限されないが、周期表 7 乃至 11 族から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属が好適である。低原子価錯体と高原子価錯体とが可逆的に変化するレドックス触媒（レドックス共役錯体）においては、具体的に使用される低原子価金属として、 $Cu^+$ 、 $Ni^0$ 、 $Ni^+$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pd^0$ 、 $Pd^+$ 、 $Pt^0$ 、 $Pt^+$ 、 $Pt^{2+}$ 、 $Rh^+$ 、 $Rh^{2+}$ 、 $Rh^{3+}$ 、 $Co^+$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ir^0$ 、 $Ir^+$ 、 $Ir^{2+}$ 、 $Ir^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Ru^{2+}$ 、 $Ru^{3+}$ 、 $Ru^{4+}$ 、 $Ru^{5+}$ 、 $Os^{2+}$ 、 $Os^{3+}$ 、 $Re^{2+}$ 、 $Re^{3+}$ 、 $Re^{4+}$ 、 $Re^{6+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、および  $Mn^{3+}$  の群から選ばれる金属が挙げられる。中でも、 $Cu^+$ 、 $Ru^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、または  $Ni^{2+}$  が好ましく、特に  $Cu^+$  が原料入手容易性の点で好ましい。一価の銅化合物としては、例えば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、およびシアン化第一銅等を好適に使用することができる。

40

50

## 【0092】

A T R P 法に使用する配位子としては、一般的には有機配位子が使用される。具体的には例えば 2 , 2 ' - ビピリジルおよびその誘導体、 1 , 1 0 - フェナントロリンおよびその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、 N , N , N ' , N ' ' , N ' ' - ペンタメチルジエチレントリアミン、トリス(ジメチルアミノエチル)アミン、トリフェニルホスフィン、およびトリブチルホスフィン等が挙げられるが、特に N , N , N ' , N ' ' , N ' ' - ペンタメチルジエチレントリアミンの様な脂肪族ポリアミン類が原料入手容易性の点で好ましい。

## 【0093】

各工程で得られた上記式(1)、(4)、(9)、(11)、(13)および(15)で表される化合物は、通常の有機化合物の単離、精製方法を用いることができる。単離、精製方法としては、例えば、有機溶剤を用いた再結晶法や再沈殿法、シリカゲル等を用いたカラムクロマトグラフィー等が挙げられる。これらの方法を単独、または2つ以上組み合わせて精製を行うことにより、高純度化することが可能である。

## 【0094】

各工程で得られた上記式(9)、(11)、(13)および(15)で表される化合物は、核磁気共鳴分光分析 [ E C A - 4 0 0 、日本電子(株)製 ] 、 E S I - T O F M S ( L C / M S D T O F 、 A g i l e n t T e c h n o l o g i e s 社製 ) 、 H P L C 分析 [ L C - 2 0 A 、(株)島津製作所製 ] により同定、定量を行った。

## 【0095】

各工程で得られた上記式(1)および(4)で表される化合物は、高速 G P C [ H L C 8 2 2 0 G P C 、東ソー(株)製 ] 、核磁気共鳴分光分析 [ E C A - 4 0 0 、日本電子(株)製 ] 、 J I S K - 0 0 7 0 に基づく酸価測定 [ 自動滴定測定装置 C O M - 2 5 0 0 、平沼産業(株)製 ] により同定、定量を行った。

## 【0096】

次に、本発明の顔料分散剤、および顔料組成物について説明する。本発明の前記式(1)で表されるアゾ化合物は、アゾ顔料、特にアセトアセトアニリド系顔料との親和性が高く、且つ非水溶性溶剤への親和性も高いことから、単独でまたは2種以上を組み合わせて顔料分散剤として用いることができる。

## 【0097】

本発明の顔料分散剤は、前記式(1)で表されるアゾ化合物を含有するものであればよい。そして、本発明の顔料組成物は、塗料、インキ、トナー、および樹脂成形品に用いられ、顔料と前記式(1)で表されるアゾ化合物を顔料分散剤として少なくとも1種含有することを特徴とする。顔料としては、上記の通り、アゾ顔料、特にアセトアセトアニリド系顔料であることが好ましい。

## 【0098】

次に、本発明の顔料分散体について説明する。本発明の顔料分散体は、前記顔料組成物と非水溶性溶剤とからなる。非水溶性溶剤としては、スチレンモノマーを例示できる。前記顔料組成物を非水溶性溶剤に分散させてもよいし、前記顔料組成物の各構成成分を非水溶性溶剤に分散させてもよい。具体的には、例えば、下記のようにして得られる。分散媒中に、必要に応じて顔料分散剤および樹脂を溶かし込み、攪拌しながら顔料または顔料組成物粉末を除々に加え十分に分散媒になじませる。更にボールミル、ペイントシェーカー、ディゾルバー、アトライター、サンドミル、およびハイスピードミル等の分散機により機械的剪断力を加えることで、顔料を安定に均一な微粒子状に分散することができる。

## 【0099】

次に、本発明のトナーの結着樹脂について説明する。本発明の上記式(1)または(4)で表されるアゾ化合物は、アゾ顔料、特にアセトアセトアニリド系顔料との親和性が高く、且つ非水溶性溶剤への親和性も高いことから、単独で、または2種以上を組み合わせて顔料分散剤として用いることができる。

## 【0100】

10

20

30

40

50

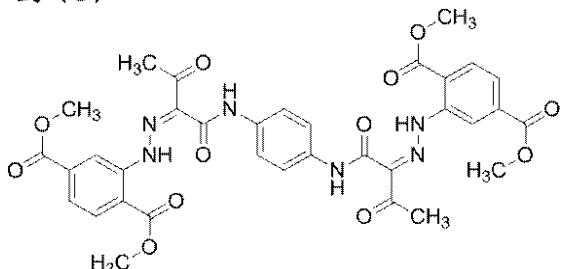
本発明に使用し得る顔料としては、モノアゾ顔料、ビスマゾ顔料、またはポリアゾ顔料等が挙げられる。その中でも、C.I.Pigment Yellow 74、C.I.Pigment Yellow 93、C.I.Pigment Yellow 128、C.I.Pigment Yellow 155、C.I.Pigment Yellow 175、C.I.Pigment Yellow 180に代表されるアセトアセトアニリド系顔料は本発明の顔料分散剤との親和性がより強く好ましい。特に下記式(3)で表されるC.I.Pigment Yellow 155は、本発明のアゾ骨格ユニットを有する化合物による分散効果が高いことからより好ましい。上記顔料は単独で用いても良く、2種以上を混合しても良い。

【0101】

10

【化14】

式(3)



【0102】

20

尚、本発明に使用し得る顔料としては、上記のようなイエロー顔料以外の顔料でも、本発明の顔料分散剤と親和性がある顔料なら好適に用いることができ、限定されるものではない。

【0103】

例えば、C.I.Pigment Orange 1、C.I.Pigment Orange 5、C.I.Pigment Orange 13、C.I.Pigment Orange 15、C.I.Pigment Orange 16、C.I.Pigment Orange 34、C.I.Pigment Orange 36、C.I.Pigment Orange 38、C.I.Pigment Orange 62、C.I.Pigment Orange 64、C.I.Pigment Orange 67、C.I.Pigment Orange 72、C.I.Pigment Orange 74、C.I.Pigment Red 2、C.I.Pigment Red 3、C.I.Pigment Red 4、C.I.Pigment Red 5、C.I.Pigment Red 12、C.I.Pigment Red 16、C.I.Pigment Red 17、C.I.Pigment Red 23、C.I.Pigment Red 31、C.I.Pigment Red 32、C.I.Pigment Red 41、C.I.Pigment Red 17、C.I.Pigment Red 48、C.I.Pigment Red 48:1、C.I.Pigment Red 48:2、C.I.Pigment Red 53:1、C.I.Pigment Red 57:1、C.I.Pigment Red 112、C.I.Pigment Red 144、C.I.Pigment Red 146、C.I.Pigment Red 150、C.I.Pigment Red 166、C.I.Pigment Red 170、C.I.Pigment Red 176、C.I.Pigment Red 185、C.I.Pigment Red 187、C.I.Pigment Red 208、C.I.Pigment Red 210、C.I.Pigment Red 220、C.I.Pigment Red 221、C.I.Pigment Red 238、C.I.Pigment Red 242、C.I.Pigment Red 245、C.I.Pigment Red 253、C.I.Pigment Red 258、C.I.Pigment Red 266、C.I.Pigment Red 269、C.I.Pigment Violet 13、C.

30

40

40

50

I . P i g m e n t V i o l e t 2 5、C . I . P i g m e n t V i o l e t 3  
 2、C . I . P i g m e n t V i o l e t 5 0、C . I . P i g m e n t B l u e  
 2 5、C . I . P i g m e n t B l u e 2 6、C . I . P i g m e n t B r o w  
 n 2 3、C . I . P i g m e n t B r o w n 2 5、およびC . I . P i g m e n t  
 B r o w n 4 1等のアゾ顔料が挙げられる。

## 【0104】

これらは粗製顔料であっても良く、また、本発明の顔料分散剤の効果を著しく阻害するものでなければ調製された顔料組成物であっても良い。

## 【0105】

本発明のトナーにおける顔料と顔料分散剤との質量組成比は、1 0 0 : 1乃至1 0 0 : 1 0 0の範囲が好ましい。更に好ましくは、顔料分散性の点で1 0 0 : 5乃至1 0 0 : 5 0の範囲である。 10

## 【0106】

本発明に用いられるトナーの着色剤としては、上記アゾ顔料が必ず使用されるが、該アゾ顔料の分散性を阻害しない限りは、上記顔料と他の着色剤を併用することできる。

## 【0107】

併用できる着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチル化合物、およびアリルアミド化合物に代表される化合物等、様々なものが挙げられる。具体的にはC . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 2 、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 3、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 4、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 5、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 7、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 6 2、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 8 3、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 9 4、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 9 5、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 9 7、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 0 9、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 1 0、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 1 1、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 2 0、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 2 7、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 2 9、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 4 7、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 5 1、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 5 4、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 6 8、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 7 4、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 7 6、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 8 1、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 8 5、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 9 1、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 9 4、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 2 1 3、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 2 1 4、C . I . バットイエロー-1、3、2 0、ミネラルファストトイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエロー-S、ハンザイエロー-G、パーマネントトイエロー-N CG、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 9、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 1 7、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 2 4、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 3 1、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 3 5、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 5 8、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 9 3、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 1 0 0、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 1 0 2、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 1 0 3、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 1 0 5、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 1 1 2、C . I . S o l v e n t Y e l l o w 1 6 2、およびC . I . S o l v e n t Y e l l o w 1 6 3等を用いることができる。 20 30 40

## 【0108】

本発明のトナーの結着樹脂としては、一般的に用いられているスチレン - メタクリル酸共重合体、スチレン - アクリル酸共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、およびスチレン - プタジエン共重合体等が挙げられる。重合法により直接トナー粒子を得る方法においては、それらを形成するための単量体が用いられる。具体的にはスチレン、 - メチ

ルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、および*p*-エチルスチレン等のスチレン系单量体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリロニトリル、およびメタクリル酸アミド等のメタクリレート系单量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリロニトリル、およびアクリル酸アミド等のアクリレート系单量体、ブタジエン、イソブレン、およびシクロヘキセン等のオレフィン系单量体が好ましく用いられる。これらは、単独、または理論ガラス転移温度( $T_g$ )が、40乃至75の範囲を示すように单量体を適宜混合して用いられる [J. Brandrup, E. H. Immergut編、「ポリマーハンドブック」、(米国)、第3版、John Wiley & Sons、1989年、209-277頁を参照]。理論ガラス転移温度が40未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方75を超える場合はトナーのフルカラー画像形成の場合において透明性が低下する。本発明のトナーにおける結着樹脂は、ポリスチレン等の非極性樹脂にポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂等の極性樹脂を併用して用いることで、着色剤や電荷制御剤、ワックス等の添加剤のトナー内分布を制御することができる。例えば、懸濁重合法等により直接、トナー粒子を製造する場合には、分散工程から重合工程に至る重合反応時に該極性樹脂を添加する。該極性樹脂は、トナー粒子となる重合性单量体組成物と水系媒体の極性のバランスに応じて添加する。その結果、該極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層を形成する等、トナー粒子表面から中心に向かう樹脂濃度が連続的に変化するように制御することができる。この時、上記アゾ骨格ユニットを有する化合物、着色剤および電荷制御剤と相互作用を有するような極性樹脂を用いることによって、トナー粒子中への着色剤の存在状態を好適にすることが可能である。

#### 【0109】

更に、本発明においては、トナー粒子の機械的強度を高めると共に、上記粒子構成分子の分子量を制御するために、結着樹脂の合成時に架橋剤を用いることもできる。

#### 【0110】

本発明のトナー粒子に用いられる架橋剤としては、二官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート、およびこれらジアクリレートをジメタクリレートに代えたものが挙げられる。

#### 【0111】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレートおよびそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルトリメリテートが挙げられる。

#### 【0112】

これらの架橋剤は、トナーの定着性、耐オフセット性の点で、上記单量体100質量部

10

20

30

40

50

に対して、0.05乃至1.0質量部の範囲で用いることが好ましく、より好ましくは0.1乃至5質量部の範囲である。

#### 【0113】

更に、本発明においては、定着部材への付着防止のため、結着樹脂の合成時にワックス成分を用いることもできる。

#### 【0114】

本発明において使用し得るワックス成分としては、具体的には、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等の石油系ワックスおよびその誘導体、モンタンワックスおよびその誘導体、フィッシャー・トロプシュ法による炭化水素ワックスおよびその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックスおよびその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等の天然ワックスおよびそれらの誘導体等が挙げられ、該誘導体には酸化物や、ビニルモノマーとのブロック共重合物、およびグラフト変性物も含まれる。また、高級脂肪族アルコール等のアルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、硬化ヒマシ油およびその誘導体、植物ワックス、および動物ワックスが挙げられる。これらは単独、または併せて用いることができる。

10

#### 【0115】

上記ワックス成分の添加量としては、結着樹脂100質量部に対する含有量が総量で2.5乃至15.0質量部の範囲であることが好ましく、更には3.0乃至10.0質量部の範囲であることがより好ましい。

20

#### 【0116】

本発明のトナーにおいては、必要に応じて電荷制御剤を混合して用いることも可能である。これにより、現像システムに応じた最適の摩擦帶電量のコントロールが可能となる。

#### 【0117】

電荷制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帶電スピードが速く、かつ、一定の帶電量を安定して維持できる電荷制御剤が好ましい。更に、トナー粒子を直接重合法により製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的でない電荷制御剤が特に好ましい。

#### 【0118】

電荷制御剤は、例えば、トナーを負帯電に制御するものとして、スルホン酸基、スルホン酸塩基またはスルホン酸エステル基を有する重合体または共重合体、サリチル酸誘導体およびその金属錯体、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族オキシカルボン酸、芳香族モノおよびポリカルボン酸や、その金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類、尿素誘導体、含金属ナフト工酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、および樹脂系電荷制御剤等が挙げられる。また、トナーを正帯電に制御するものとしては、ニグロシンおよび脂肪酸金属塩等によるニグロシン変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、およびこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩およびこれらのレーク顔料、トリフェニルメタン染料およびこれらのレーク顔料(レーク化剤としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等)、高級脂肪酸の金属塩、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類、および樹脂系帯電制御剤等が挙げられる。これらを単独または2種類以上組み合わせて用いることができる。

30

#### 【0119】

本発明のトナーは、流動化剤として無機微粉体をトナー粒子に添加しても良い。無機微粉体としては、シリカ、酸化チタン、アルミナまたはそれらの複酸化物や、これらを表面

40

50

処理したもの等の微粉体が使用できる。

【0120】

本発明のトナーを構成するトナー粒子の製造方法としては、従来使用されている、粉碎法、懸濁重合法、懸濁造粒法、および乳化重合法等が挙げられる。製造時の環境負荷および粒径の制御性の観点から、これらの製造方法のうち、特に懸濁重合法、および懸濁造粒法等、水系媒体中で造粒する製造法によって得ることが好ましい。

【0121】

本発明のトナーの製造法において、アゾ骨格ユニットを有する化合物と、顔料とを予め混合し、顔料組成物を調製することで、顔料の分散性を向上させることができる。

【0122】

上記顔料組成物は湿式、または乾式にて製造が可能である。アゾ骨格ユニットを有する化合物が非水溶性溶剤との高い親和性を有していることを考えると簡便に均一な顔料組成物が製造できる湿式による製造が好ましい。具体的には、例えば、下記のようにして得られる。分散媒中にアゾ骨格ユニットを有する化合物、および必要に応じて樹脂を溶かし込み、攪拌しながら顔料粉末を除々に加え十分に分散媒になじませる。更にニーダー、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、ディゾルバー、アトライター、サンドミル、およびハイスピードミル等の分散機により機械的剪断力を加えることで、顔料を安定に均一な微粒子状に微分散することができる。

【0123】

上記顔料組成物に使用し得る分散媒としては特に限定されないが、アゾ骨格ユニットを有する化合物の高い顔料分散効果を得るためにには、分散媒が非水溶性溶剤である場合が好ましい。該非水溶性溶剤として具体的には、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、および酢酸プロピル等のエステル類、ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、およびキシレン等の炭化水素類、四塩化炭素、トリクロロエチレン、およびテトラブロモエタン等の含ハロゲン炭化水素類が挙げられる。

【0124】

上記顔料組成物に使用し得る分散媒は重合性単量体であっても良い。具体的にはスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*3*,*4*-ジクロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*2*,*4*-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシリケトン、メチルイソプロペニルケトン、ビニルナフタリン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、およびアクリルアミド等を挙げることができる。

【0125】

上記顔料組成物に使用し得る樹脂としては、本発明のトナーの結着樹脂として使用できる樹脂を使用することができる。具体的には、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、およびスチレン-ブタジエン共重合体等が挙げられる。また、これらの分散媒を2種以上混合して用いることができ

10

20

30

40

50

る。更に、上記顔料組成物は公知の方法、例えば、濾過、デカンテーションもしくは遠心分離によって単離することができる。溶剤は洗浄によって除去することもできる。

#### 【0126】

上記顔料組成物は製造時に更に助剤を添加しても良い。具体的には、例えば、表面活性剤、分散剤、充填剤、標準化剤(standards)、樹脂、ワックス、消泡剤、静電防止剤、防塵剤、增量剤、濃淡着色剤(shading colorants)、保存剤、乾燥抑制剤、レオロジー制御添加剤、潤滑剤、酸化防止剤、UV吸収剤、光安定化剤、もしくはこれらの組み合わせである。また、上記アゾ骨格ユニットを有する化合物は粗製顔料製造の際に予め添加しておいても良い。

#### 【0127】

本発明の懸濁重合法により製造されるトナー粒子は、例えば下記のようにして製造される。上記顔料組成物、重合性单量体、ワックス成分および重合開始剤等を混合して重合性单量体組成物を調製する。次に、該重合性单量体組成物を水系媒体中に分散して重合性单量体組成物の粒子を造粒する。そして、水系媒体中に重合性单量体組成物の粒子中の重合性单量体を重合させてトナー粒子を得る。

10

#### 【0128】

上記工程における重合性单量体組成物は、上記顔料組成物を第1の重合性单量体に分散させた分散液を、第2の重合性单量体と混合して調製されたものであることが好ましい。すなわち、上記顔料組成物を第1の重合性单量体により十分に分散させた後で、他のトナー材料と共に第2の重合性单量体と混合することにより、顔料がより良好な分散状態でトナー粒子中に存在できる。

20

#### 【0129】

上記懸濁重合法に用いられる重合開始剤としては、公知の重合開始剤を挙げることができ、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、有機金属化合物、および光重合開始剤等が挙げられる。より具体的には、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、およびジメチル2,2'-アゾビス(イソブチレート)等のアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシソプロピルモノカーボネート、tert-ヘキシリルパーオキシベンゾエート、およびtert-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物系重合開始剤、過硫酸カリウム、および過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物系重合開始剤、過酸化水素-第1鉄系、BPO-ジメチルアニリン系、およびセリウム(IV)塩-アルコール系等の開始剤等が挙げられる。光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾインエーテル類、およびケタール類等が挙げられる。これらの方法は、単独または2つ以上組み合わせて使用することができる。

30

#### 【0130】

上記重合開始剤の濃度は、重合性单量体100質量部に対して0.1乃至20質量部の範囲である場合が好ましく、より好ましくは0.1乃至10質量部の範囲である場合である。上記重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減温度を参考に、単独または混合して使用される。

40

#### 【0131】

上記懸濁重合法で用いられる水系媒体は、分散安定化剤を含有させることが好ましい。該分散安定化剤としては、公知の無機系および有機系の分散安定化剤を用いることができる。無機系の分散安定化剤としては、例えば、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、およびアルミナ等が挙げられる。有機系の分散安定化剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナ

50

トリウム塩、およびデンプン等が挙げられる。また、ノニオン性、アニオン性、カチオン性の界面活性剤の利用も可能である。例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、およびオレイン酸カルシウム等が挙げられる。

#### 【0132】

上記分散安定化剤のうち、本発明においては、酸に対して可溶性のある難水溶性無機分散安定化剤を用いることが好ましい。また、本発明においては、難水溶性無機分散安定化剤を用い、水系分散媒体を調製する場合に、これらの分散安定化剤が重合性单量体 100 質量部に対して 0.2 乃至 2.0 質量部の範囲となるような割合で使用することが該重合性单量体組成物の水系媒体中の液滴安定性の点で好ましい。また、本発明においては、重合性单量体組成物 100 質量部に対して 300 乃至 3000 質量部の範囲の水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

10

#### 【0133】

本発明において、上記難水溶性無機分散安定化剤が分散された水系媒体を調製する場合には、市販の分散安定化剤をそのまま用いて分散させても良いが、細かい均一な粒度を有する分散安定化剤粒子を得るために、水中にて高速搅拌下に、上記難水溶性無機分散安定化剤を生成させて調製することが好ましい。例えば、リン酸カルシウムを分散安定化剤として使用する場合、高速搅拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸カルシウムの微粒子を形成することで、好ましい分散安定化剤を得ることができる。

20

#### 【0134】

トナー粒子は、懸濁造粒法により製造された場合においても好適なトナー粒子を得ることができる。懸濁造粒法の製造工程では加熱工程を有さないため、低融点ワックスを用いた場合に起る樹脂とワックス成分の相溶化を抑制し、相溶化に起因するトナーのガラス転移温度の低下を防止することができる。また、懸濁造粒法は、結着樹脂となるトナー材料の選択肢が広く、一般的に定着性に有利とされるポリエステル樹脂を主成分にすることが容易である。そのため、懸濁重合法を適用できない樹脂組成のトナーを製造する場合に有利な製造方法である。

30

#### 【0135】

上記懸濁造粒法に用いることができる溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、およびヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、および四塩化炭素等の含ハロゲン炭化水素類、メタノール、エタノール、ブタノール、およびイソプロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、およびトリエチレングリコール等の多価アルコール類、メチルセロソルブ、およびエチルセロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン、およびメチルイソブチルケトン等のケトン類、ベンジルアルコールエーテル、ベンジルアルコールイソプロピルエーテル、およびテトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、および酢酸ブチル等のエステル類が挙げられる。これらを単独または 2 種類以上混合して用いることができる。これらのうち、上記トナー粒子懸濁液中の溶剤を容易に除去するため、沸点が低く、且つ上記結着樹脂を十分に溶解できる溶剤を用いることが好ましい。

40

#### 【0136】

上記溶剤の使用量としては、結着樹脂 100 質量部に対して、50 乃至 5000 質量部の範囲である場合が好ましく、120 乃至 1000 質量部の範囲である場合がより好ましい。

#### 【0137】

上記懸濁造粒法により製造されるトナー粒子は、例えば下記のようにして製造される。まず、上記顔料組成物、結着樹脂、およびワックス成分等を、溶剤中で混合して溶剤組成物を調製する。次に、該溶剤組成物を水系媒体中に分散して溶剤組成物の粒子を造粒して

50

トナー粒子懸濁液を得る。そして、得られた懸濁液を加熱、または減圧によって溶剤を除去することでトナー粒子を得ることができる。

#### 【0138】

上記工程における溶剤組成物は、上記顔料組成物を第1の溶剤に分散させた分散液を、第2の溶剤と混合して調製されたものであることが好ましい。すなわち、上記顔料組成物を第1の溶剤により十分に分散させた後で、他のトナー材料と共に第2の溶剤と混合することにより、顔料がより良好な分散状態でトナー粒子中に存在できる。

#### 【0139】

上記懸濁造粒法で用いられる水系媒体は、分散安定化剤を含有させることが好ましい。該分散安定化剤としては、公知の無機系および有機系の分散安定化剤を用いることができる。無機系の分散安定化剤としては、例えば、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、および炭酸バリウム等が挙げられる。有機系の分散安定化剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム、およびポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、およびステアリン酸カリウム等のアニオン性界面活性剤、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、およびラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤、ラウリルジメチルアミノキサイド等の両性イオン性界面活性剤、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フェニルエーテル、およびポリオキシエチレンアルキルアミン等のノニオン性界面活性剤等の界面活性剤等が挙げられる。

10

20

30

40

50

#### 【0140】

上記分散剤の使用量としては、結着樹脂100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲である場合が、該溶剤組成物の水系媒体中の液滴安定性の点で好ましい。

#### 【0141】

本発明において、好ましいトナーの重量平均粒径（以下、D4と記載する）は、高精細な画像を得るという観点から、3.0乃至15.0 $\mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましくは4.0乃至12.0 $\mu\text{m}$ の範囲である場合である。

#### 【0142】

また、トナーのD4と個数平均粒径（以下、D1と記載する）の比（以下、D4/D1と記載する）は1.35以下であることが好ましく、1.30以下がより好ましい。

#### 【0143】

尚、本発明のトナーのD4とD1は、トナー粒子の製造方法によってその調整方法は異なる。例えば、懸濁重合法の場合は、水系分散媒体調製時に使用する分散剤濃度や反応攪拌速度、または反応攪拌時間等をコントロールすることによって調整することができる。

#### 【0144】

本発明のトナーは、磁性トナーまたは非磁性トナーどちらでも良い。磁性トナーとして用いる場合には、本発明のトナーを構成するトナー粒子は、磁性材料からなる磁性体を混合して用いても良い。このような磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、およびフェライトのような酸化鉄、または他の金属酸化物を含む酸化鉄、Fe、Co、およびNiのような金属、あるいは、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、およびVのような金属との合金およびこれらの混合物等が挙げられる。

#### 【0145】

これらの磁性体は、平均粒径が0.1乃至2 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.1乃至0.3 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、795.8kA/m印加での磁気特性に関し、保磁力が1.6乃至12kA/m、飽和磁化が5乃至200Am<sup>2</sup>/kg（好ましくは50乃至100Am<sup>2</sup>/kg）、残留磁化が2乃至20Am<sup>2</sup>/kgであることがトナーの現像性の点で好ましい。

## 【0146】

これら磁性材料の添加量は、結着樹脂100質量部に対して、10乃至200質量部が好ましく、より好ましくは20乃至150質量部使用する場合である。

## 【実施例】

## 【0147】

以下、実施例、比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例に限定されるものではない。尚、以下の記載で「部」、「%」は、特に断りのない限り質量基準である。

## 【0148】

以下に本実施例で用いられる測定方法を示す。

10

## 【0149】

## (1) 分子量測定

高分子重合体ユニット、アゾ化合物の分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によって、ポリスチレン換算で算出される。SECによる分子量の測定は以下に示すように行った。

## 【0150】

サンプル濃度が1.0%になるようにサンプルを下記溶離液に加え、室温で24時間静置した溶液を、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブレンフィルターで濾過したものをサンプル溶液とし、以下の条件で測定した。

装置：高速GPC装置「HLC-8220GPC」[東ソー(株)製]

20

カラム：LF-804の2連

溶離液：THF

流速：1.0mL/min

オーブン温度：40

試料注入量：0.025mL

## 【0151】

また、試料の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂[東ソー(株)製TSKスタンダードポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、およびA-500]により作成した分子量校正曲線を使用した。

30

## 【0152】

## (2) 酸価測定

高分子重合体ユニット、およびアゾ化合物の酸価は以下の方法により求められる。

基本操作はJIS K-0070に基づく。

1) 試料0.5乃至2.0gを精秤する。このときの質量をW(g)とする。

40

2) 50mLのビーカーに試料を入れ、テトラヒドロフラン/エタノール(2/1)の混合液25mLを加え溶解する。

3) 0.1mol/LのKOHのエタノール溶液を用い、電位差滴定測定装置を用いて滴定を行う[例えば、平沼産業(株)製自動滴定測定装置「COM-2500」等が利用できる。]。

4) この時のKOH溶液の使用量をS(mL)とする。同時にプランクを測定して、この時のKOHの使用量をB(mL)とする。

5) 次式により酸価を計算する。fはKOH溶液のファクターである。

## 【0153】

## 【数1】

$$\text{酸価[mg KOH/g]} = \frac{(S-B) \times f \times 5.61}{W}$$

## 【0154】

## (3) 組成分析

50

高分子重合体ユニット、アゾ化合物の構造決定は以下の装置を用いて行った。

<sup>1</sup>H NMR：日本電子（株）製 ECA-400（使用溶剤 重クロロホルム）

### 【0155】

#### 【実施例1】

下記方法で、上記式(1)もしくは(4)で表されるアゾ化合物を得た。

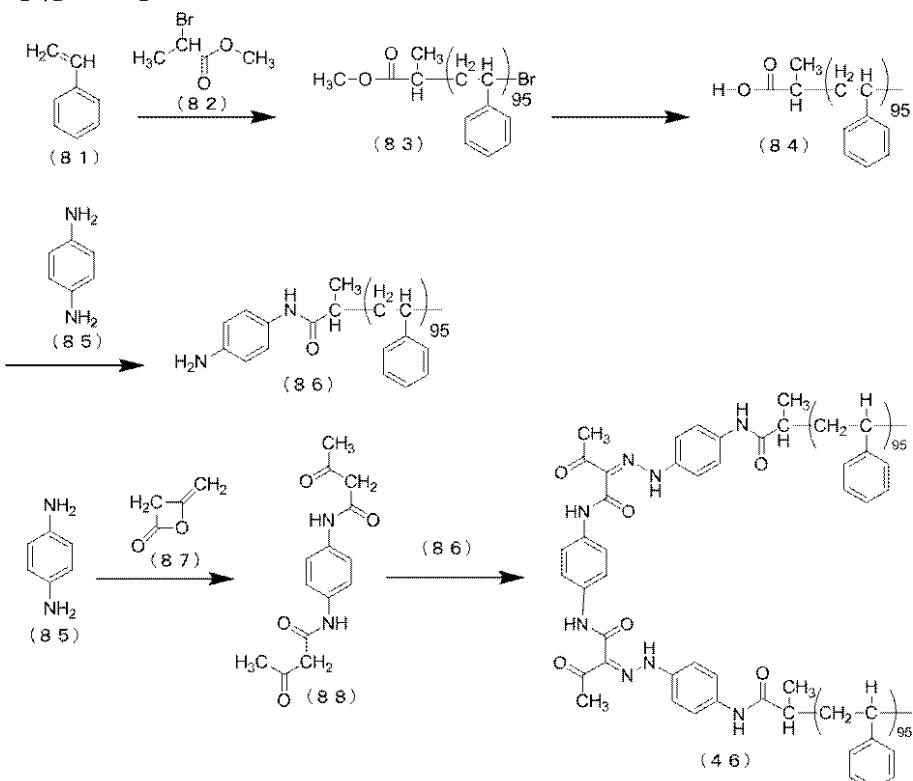
### 【0156】

#### <化合物(46)の製造例>

下記構造で表されるアゾ骨格ユニットを有する化合物(46)を下記スキームに従い製造した。

### 【0157】

#### 【化15】



10

20

30

### 【0158】

まず、2-ブロモプロピオン酸メチル(82)0.395部にスチレン(81)60.0部、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン1.47部、および臭化銅(I)0.493部を加え、窒素ガス雰囲気下、100°で5時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムで抽出し、メタノールでの再沈殿による精製で化合物(83)52.4部を得た(収率81.9%)。

### 【0159】

次に、ジオキサン150部に化合物(83)1.00部を加え、110°で攪拌した後、濃塩酸5.00部とジオキサン30部を混合したものを加え、窒素ガス雰囲気下、110°で5時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムで抽出し、メタノールでの再沈殿による精製で化合物(84)0.98部を得た(収率98.0%)。

### 【0160】

次に、クロロホルム5.00部に化合物(84)1.00部をおよびオキサリルクロリド0.016部を加え、窒素ガス雰囲気下、室温で5時間攪拌させた。この溶液にクロロホルム10.0部、N,N-ジメチルホルムアミド5.00部にp-フェニレンジアミン(85)0.0670部を溶解させたものを滴下し、窒素ガス雰囲気下、60°で2時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム/水により分液し、濃縮して、メタノールでの再沈殿による精製で化合物(86)0.970部を得た(収率97.0%)。

40

50

## 【0161】

次に、クロロホルム300部にp-フェニレンジアミン(85)50.0部、アセトン35.0部を加え、10以下に氷冷し、ジケテン(87)72.0部を加えた。その後、65で2時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムで抽出し、濃縮して化合物(88)121部を得た(収率97.4%)。

## 【0162】

次に、化合物(86)4.00部に、THF40.0部、濃塩酸0.127部を加えて10以下に氷冷した。この溶液に、亜硝酸ナトリウム0.005部を水1.70部に溶解させたものを加えて同温度で1時間反応させた。次いでスルファミン酸0.0320部を加えて更に20分間攪拌した(ジアゾニウム塩溶液)。メタノール70.0部に、酢酸カリウム0.230部を水1.00部に溶解させたものおよび上記化合物(88)0.0460部を加えて、10以下に氷冷し、上記ジアゾニウム塩溶液を加えて、10以下で2時間反応させた。反応終了後、水300部を加えて30分間攪拌した後、固体を濾別し、メタノールでの再沈殿による精製で化合物(46)3.80部を得た(収率95.0%)。

10

## 【0163】

[アゾ骨格ユニットを有する化合物(46)の分析結果]

[1] 分子量測定(GPC)の結果:

重量平均分子量(Mw)=31686、数平均分子量(Mn)=22633

20

[2] 酸価測定の結果:

酸価=0mgKOH/g

[3]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz、CDCl<sub>3</sub>、室温)の結果(図1参照):

[ppm]=14.78(s、2H)、11.50(s、2H)、7.63(d、4H)、7.29-6.37(m、11.92H)、2.56(s、6H)、2.18-0.99(m、8.39H)

## 【0164】

<化合物(31)の製造例>

化合物(85)をm-フェニレンジアミンに変更する以外は、化合物(46)の製造例と同様の操作を行い、化合物(31)を合成した。

30

## 【0165】

[アゾ骨格ユニットを有する化合物(31)の分析結果]

[1] 分子量測定(GPC)の結果:

重量平均分子量(Mw)=32564、数平均分子量(Mn)=23025

30

[2] 酸価測定の結果:

酸価=0mgKOH/g

[3]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz、CDCl<sub>3</sub>、室温)の結果:

[ppm]=14.80(s、2H)、11.48(s、2H)、7.60(d、4H)、7.32-6.35(m、11.94H)、2.59(s、6H)、2.20-0.95(m、8.41H)

40

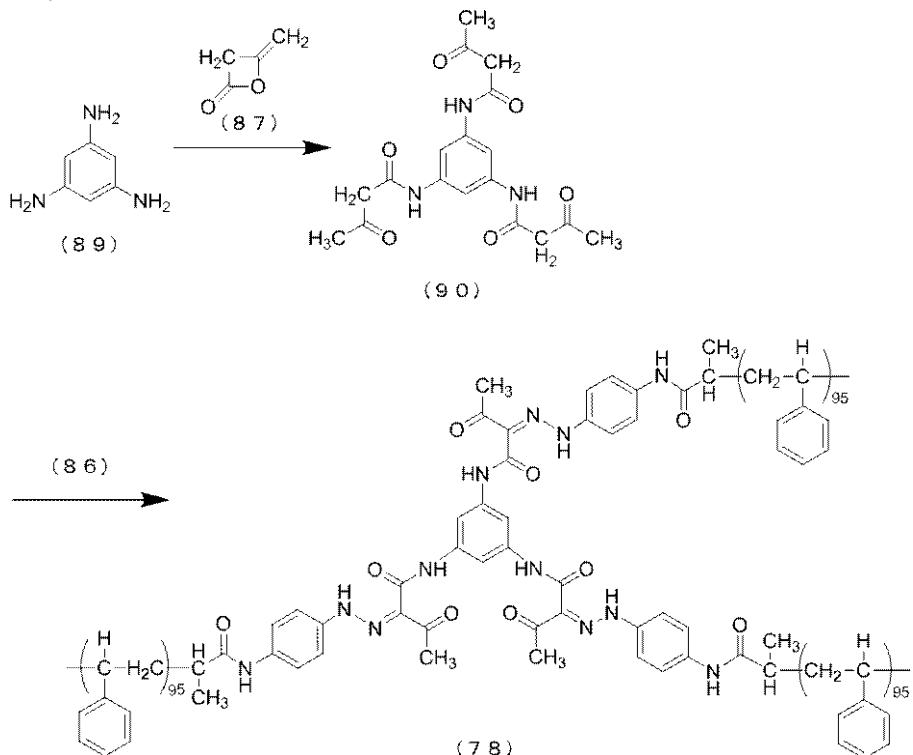
## 【0166】

<化合物(78)の製造例>

下記構造で表されるアゾ骨格ユニットを有する化合物(78)を下記スキームに従い製造した。

## 【0167】

## 【化16】



10

20

30

40

## 【0168】

まず、上記化合物(46)の製造例と同様の操作で化合物(86)を得た。

## 【0169】

次に、N,N-ジメチルホルムアミド10.0部に1,3,5-トリアミノベンゼン(89)0.500部、トリエチルアミン0.345部を加え室温で攪拌した。次に、ジケテン(87)0.949部を加え、50℃で2時間攪拌した。反応終了後、水300部を加えて30分間攪拌した後、固体を濾別し、化合物(90)1.41部を得た(収率92.8%)。

## 【0170】

次に、化合物(86)4.00部に、DMF20部、THF20.0部、濃塩酸0.130部を加えて10℃以下に氷冷した。この溶液に、亜硝酸ナトリウム0.0450部を水0.136部に溶解させたものを加えて同温度で1時間反応させた。次いでスルファミン酸0.0320部を加えて更に20分間攪拌した(ジアゾニウム塩溶液)。DMF15.0部に、酢酸カリウム0.225部を水1.00部に溶解させたものおよび上記化合物(75)0.0440部を加えて、10℃以下に氷冷し、上記ジアゾニウム塩溶液を加えて、10℃以下で2時間反応させた。反応終了後、水300部を加えて30分間攪拌した後、固体を濾別し、N,N-ジメチルホルムアミドからの再結晶法により精製することで化合物(78)3.78部を得た(収率94.5%)。

## 【0171】

## [アゾ骨格ユニットを有する化合物(78)の分析結果]

## [1]分子量測定(GPC)の結果:

重量平均分子量(Mw)=48989、数平均分子量(Mn)=28481

## [2]酸価測定の結果:

酸価=0mgKOH/g

[3]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz、CDCl<sub>3</sub>、室温)の結果(図2参照):

[ppm]=14.73(s、3H)、11.53(s、3H)、7.79(s、3H)、7.27-6.31(m、2175H)、2.52(s、9H)、2.12-0.81(m、1461H)

上記アゾ骨格ユニットを有する化合物(31)、(46)および(78)の製造例と同

50

様の操作を行い、上記式(1)もしくは(4)で表されるアゾ骨格ユニットを有する化合物(16)乃至(30)、(32)乃至(45)、(47)乃至(77)および(79)乃至(80)を製造した。

## 【0172】

下記表1に上記高分子重合体ユニットの一覧を表す。

## 【0173】

## 【表1】

表1 上記高分子樹脂ユニット

高分子樹脂 ユニット番号	単量体の連鎖配列	X数	Y数	Z数	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>	R <sub>14</sub>
R-1	α-V-polyX	95	0	0	H	-	-	-	-
R-2	α-V-polyX	150	0	0	H	-	-	-	-
R-3	α-V-polyY	0	96	0	-	H	COO-CH <sub>3</sub>	-	-
R-4	α-W-polyX	94	0	0	H	-	-	-	-
R-5	α-W-polyX	140	0	0	H	-	-	-	-
R-6	α-V-poly(X-co-Y)	74	18	0	H	H	COO-CH <sub>3</sub>	-	-
R-7	α-V-poly(X-co-Y)	20	88	0	H	H	COO-CH <sub>3</sub>	-	-
R-8	α-V-poly(X-co-Y)	77	19	0	H	H	CONH <sub>2</sub>	-	-
R-9	α-V-poly(X-co-Y)	80	20	0	H	H	COO-CH <sub>3</sub>	-	-
R-10	α-V-poly(X-co-Y)	75	19	0	H	H	COO-Bn	-	-
R-11	α-V-poly(X-co-Y)	57	5	0	H	H	COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub> (n)	-	-
R-12	α-V-poly(X-co-Y)	49	4	0	H	H	COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub> (n)	-	-
R-13	α-V-poly(X-co-Y)	58	3	0	H	H	COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> CH <sub>3</sub> (n)	-	-
R-14	α-V-poly(X-co-Y-co-Z)	75	13	3	H	H	COO-CH <sub>3</sub>	H	COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> CH <sub>3</sub> (n)
R-15	α-V-poly(X-co-Y-co-Z)	59	28	4	H	H	COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (n)	H	COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> CH <sub>3</sub> (n)

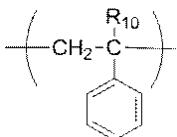
## 【0174】

表1中、接頭語Vは、ユニットX或いはユニットYの左につく末端基を表す。Wは、-R-COOH基を表し、Wは、-R-OH基を表し、X、Y及びZは下記構造を表す。

## 【0175】

## 【化17】

X



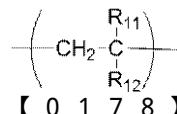
## 【0176】

[式(X)中、R<sub>10</sub>は水素原子、またはアルキル基を表す。]

## 【0177】

## 【化18】

Y



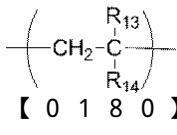
## 【0178】

[式(Y)中、R<sub>11</sub>は水素原子、またはアルキル基を表し、R<sub>12</sub>はカルボン酸エステル基、またはカルボン酸アミド基を表す。]

## 【0179】

## 【化19】

Z



## 【0180】

10

20

30

40

50

[式(Z)中、R<sub>1~3</sub>は水素原子、またはアルキル基を表し、R<sub>1~4</sub>はカルボン酸エステル基、またはカルボン酸アミド基を表す。]

【0181】

例えば、R-1は、ユニットXが95個繰り返し、その片末端(フェニル基が結合している炭素側)に、R基を介してCOOH基が結合している構造である。また、R-9は、Xの構造を有するユニット80個とYの構造を有するユニット20個とがランダムに結合し、その片末端(フェニル基が結合している炭素側、或いは、R<sub>1~1</sub>, R<sub>1~2</sub>が結合している炭素側)に、R基を介してCOOH基が結合している構造である。「B<sub>n</sub>」は無置換のベンジル基を表す。R基に関しては、以下の連結基の説明において示す。

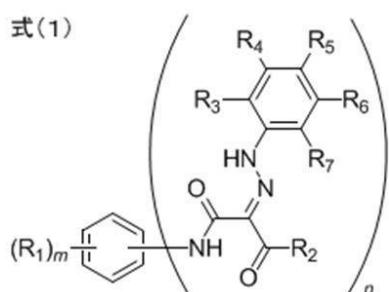
【0182】

下記表2-1乃至2-2にアゾ骨格ユニットを有する化合物の構造を示す。尚、表2-1乃至2-2におけるm、n、およびR<sub>1</sub>乃至R<sub>7</sub>は、下記一般式(1)に基づく。

【0183】

【化20】

式(1)



【0184】

10

20

【表2】

表2-1 上記アゾ骨格ユニットを有する化合物

化合物	高分子樹脂 ユニット	<i>m</i>	<i>n</i>	アセトアセトア ミド基同士の 置換位置	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>
16	R-1	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	L <sub>1</sub>	H	H	H	H
17	R-2	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	L <sub>1</sub>	H	CN	H	H
18	R-3	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	L <sub>1</sub>	H	H	H	H
19	R-4	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	L <sub>4</sub>	H	H	H	H
20	R-5	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	L <sub>4</sub>	H	H	H	H
21	R-6	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	H	H
22	R-7	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	H	H
23	R-8	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	H
24	R-9	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	H	H
25	R-10	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	H	H
26	R-11	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	H	H
27	R-12	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	H	H
28	R-13	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	H	H
29	R-14	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	H	H
30	R-15	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	H	H
31	R-1	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>1</sub>	H	H	H
32	R-2	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>1</sub>	H	H	H
33	R-3	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>1</sub>	H	Cl	H
34	R-4	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>4</sub>	H	H	H
35	R-5	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>4</sub>	H	H	H
36	R-6	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
37	R-7	4	2	1,4-	H	Ph	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
38	R-8	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
39	R-9	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
40	R-10	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
41	R-11	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
42	R-12	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
43	R-13	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
44	R-14	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
45	R-15	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
46	R-1	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
47	R-2	4	2	1,4-	H	NH <sub>2</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
48	R-3	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
49	R-4	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>4</sub>	H	H
50	R-5	4	2	1,4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>4</sub>	H	H

【0 1 8 5】

10

20

30

【表3】

表2-2 上記アゾ骨格ユニットを有する化合物

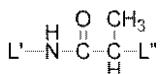
化合物	高分子樹脂 ユニット	m	n	アセトアセトア ミド基同士の 置換位置	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>
51	R-6	4	2	1, 4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
52	R-7	4	2	1, 4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
53	R-8	4	2	1, 4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
54	R-9	4	2	1, 4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
55	R-10	4	2	1, 4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
56	R-11	4	2	1, 4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
57	R-12	4	2	1, 4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
58	R-13	4	2	1, 4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
59	R-14	4	2	1, 4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
60	R-15	4	2	1, 4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
61	R-4	4	2	1, 4-	H	t-Bu	H	L <sub>4</sub>	H	H	H
62	R-4	4	2	1, 4-	H	t-Bu	H	H	L <sub>4</sub>	H	H
63	R-4	4	2	1, 3-	H	CH <sub>3</sub>	L <sub>4</sub>	H	H	H	H
64	R-4	4	2	1, 3-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>4</sub>	H	H	H
65	R-4	4	2	1, 3-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>4</sub>	H	H
66	R-1	4	2	1, 4-	2-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
67	R-1	4	2	1, 4-	2-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
68	R-1	4	2	1, 4-	2-CN	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
69	R-1	4	2	1, 3-	5-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>3</sub>	H	H	H
70	R-1	4	2	1, 3-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
71	R-1	4	2	1, 3-	H	CH <sub>3</sub>	L <sub>1</sub>	H	H	H	H
72	R-1	4	2	1, 3-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>1</sub>	H	H	H
73	R-1	4	2	1, 3-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
74	R-1	4	2	1, 2-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>1</sub>	H	H	H
75	R-1	4	2	1, 2-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
76	R-1	3	3	1, 3, 5-	H	CH <sub>3</sub>	L <sub>1</sub>	H	H	H	H
77	R-1	3	3	1, 3, 5-	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>1</sub>	H	H	H
78	R-1	3	3	1, 3, 5-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
79	R-1	3	3	1, 3, 5-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
80	R-1	3	3	1, 2, 4-	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H

【0186】

表2-1乃至2-2中のL<sub>1</sub>乃至L<sub>4</sub>は、アゾ化合物ユニットと高分子重合体ユニットとの連結基であり、具体的には下記構造を表す。尚、L'部位でアゾ骨格ユニットと結合し、L''部位で高分子重合体ユニットと結合する。また、表1に記載のVに含まれるR基は、例えば、下記L<sub>1</sub>においては、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-の部分であり、下記L<sub>4</sub>においては、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C(CH<sub>3</sub>)CN-の部分である。

【0187】

【化21】

L<sub>1</sub>

【0188】

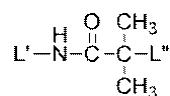
10

20

30

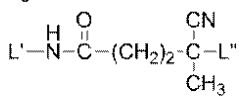
40

## 【化22】

 $L_2$ 

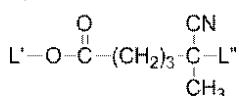
【0189】

## 【化23】

 $L_3$ 

【0190】

## 【化24】

 $L_4$ 

【0191】

## [比較例1]

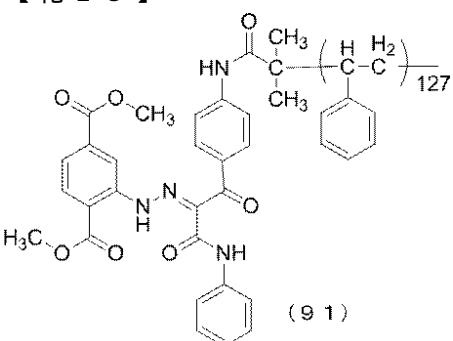
下記式(91)および(92)で表される比較アゾ骨格ユニットを上記製造方法に従い  
製造した。

10

20

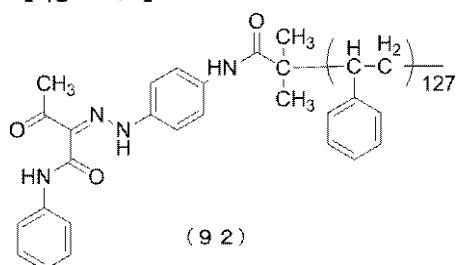
30

40



【0193】

## 【化26】



【0194】

## [実施例2]

本発明の顔料分散体を下記の方法で調製した。

## 【0195】

## &lt;顔料分散体の調製例1&gt;

アゾ顔料として上記式(3)で表される顔料(C.I.PigmentYellow155)18.0部、顔料分散剤として上記アゾ骨格ユニットを有する化合物(46)3.6部、非水溶性溶剤としてスチレン180部、分散用メディアとしてガラスビーズ(直径1mm)130部を混合し、アトライター[日本コードス工業(株)製]で3時間分散させ、メッシュで濾過して顔料分散体(DIS1)を得た。

50

## 【0196】

&lt;顔料分散体の調製例2&gt;

上記顔料分散体の調製例1においてアゾ骨格ユニットを有する化合物(46)を、(16)乃至(45)、および(47)乃至(80)に変更した以外は同様の操作を行って、それぞれ顔料分散体(DIS2)乃至(DIS65)を得た。

## 【0197】

&lt;顔料分散体の調製例3&gt;

上記顔料分散体の調製例1において、ステレンをそれぞれトルエン、およびアクリル酸ブチルに変更した以外は同様の操作を行って、顔料分散体(DIS66)、および(DIS67)を得た。

10

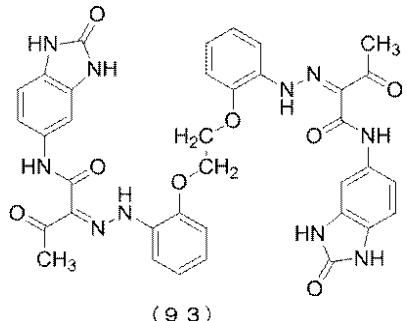
## 【0198】

&lt;顔料分散体の調製例4&gt;

上記顔料分散体の調製例1において、上記式(3)で表される顔料をそれぞれ下記式(93)乃至(95)で表される顔料に変更した以外は同様の操作を行って、顔料分散体(DIS68)乃至(DIS70)を得た。

## 【0199】

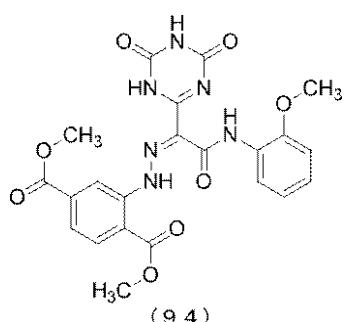
## 【化27】



20

## 【0200】

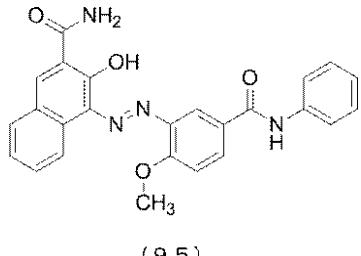
## 【化28】



30

## 【0201】

## 【化29】



40

## 【0202】

[比較例2]

評価の基準値となる顔料分散体、比較用の顔料分散体を下記方法により調製した。

## 【0203】

&lt;基準用顔料分散体の調製例1&gt;

50

上記実施例 2 の顔料分散体の調製例 1において、アゾ骨格ユニットを有する化合物(46)を加えないこと以外はそれぞれ同様の操作を行って、基準用顔料分散体(DIS71)を得た。

【0204】

<基準用顔料分散体の調製例2>

上記実施例 2 の顔料分散体の調製例 3において、アゾ骨格ユニットを有する化合物(46)を加えないこと以外は同様の操作を行って、基準用顔料分散体(DIS72)および(DIS73)を得た。

【0205】

<基準用顔料分散体の調製例3>

上記実施例 2 の顔料分散体の調製例 4において、アゾ骨格ユニットを有する化合物(46)を加えないこと以外はそれぞれ同様の操作を行って、基準用顔料分散体(DIS74)乃至(DIS76)を得た。

【0206】

<比較用顔料分散体の調製例1>

上記実施例 2 の顔料分散体の調製例 1において、アゾ骨格ユニットを有する化合物(46)を、それぞれ、特許文献 2 に記載のポリマー分散剤 S o l s p e r s e 2 4 0 0 0 S C (登録商標)(L u b r i z o l 社製)、上記比較用化合物(91)、および(92)に変更した以外は同様の操作を行って、比較用顔料分散体(DIS77)乃至(DIS79)を得た。

【0207】

(顔料分散体の評価)

実施例 2 および比較例 2 で調製した顔料分散体および比較用顔料分散体を下記の方法で評価した。

【0208】

<顔料分散性評価>

本発明のアゾ骨格ユニットを有する化合物の顔料分散性を、上記顔料分散体の塗工膜の光沢試験を行うことで評価した。即ち顔料分散体をスポットでくい取り、スーパーート紙[S A 金藤 1 8 0 k g 8 0 × 1 6 0、王子製紙(株)製]上部に直線状に載せ、ワイヤーバー(#10)を用いて均一にアート紙上に塗工し、乾燥後の光沢度(反射角:60°)を光沢計Gloss Meter VG2000[日本電色工業(株)製]により測定した。顔料がより微細に分散するほど塗工膜の平滑性が向上し光沢が向上することから、顔料分散剤を加えていない上記顔料分散体(DIS71)乃至(DIS76)の塗工膜の光沢度を基準値として、上記顔料分散体(DIS1)乃至(DIS70)、および(DIS77)乃至(DIS79)の塗工膜の光沢度向上率を算出し、下記の基準で評価した。

A : 光沢度向上率が 20% 以上

B : 光沢度向上率が 10% 以上、20% 未満

C : 光沢度向上率が 1% 以上、10% 未満

D : 光沢度向上率が 1% 未満、または光沢低下

光沢度向上率が 10% 以上であれば良好な顔料分散性であると判断した。

【0209】

本発明の顔料分散体の評価結果を表 3 に示す。

【0210】

10

20

30

40

## 【表4】

表3 本発明のアゾ化合物を使用した顔料分散体と光沢の評価結果

顔料分散体	アゾ化合物	有機溶剤	顔料	光沢	顔料分散体	アゾ化合物	有機溶剤	顔料	光沢
DIS1	46	スチレン	式(3)	A	DIS41	56	スチレン	式(3)	A
DIS2	16	スチレン	式(3)	A	DIS42	57	スチレン	式(3)	A
DIS3	17	スチレン	式(3)	B	DIS43	58	スチレン	式(3)	A
DIS4	18	スチレン	式(3)	A	DIS44	59	スチレン	式(3)	A
DIS5	19	スチレン	式(3)	A	DIS45	60	スチレン	式(3)	A
DIS6	20	スチレン	式(3)	A	DIS46	61	スチレン	式(3)	B
DIS7	21	スチレン	式(3)	A	DIS47	62	スチレン	式(3)	A
DIS8	22	スチレン	式(3)	A	DIS48	63	スチレン	式(3)	B
DIS9	23	スチレン	式(3)	B	DIS49	64	スチレン	式(3)	A
DIS10	24	スチレン	式(3)	A	DIS50	65	スチレン	式(3)	A
DIS11	25	スチレン	式(3)	A	DIS51	66	スチレン	式(3)	B
DIS12	26	スチレン	式(3)	A	DIS52	67	スチレン	式(3)	B
DIS13	27	スチレン	式(3)	A	DIS53	68	スチレン	式(3)	B
DIS14	28	スチレン	式(3)	A	DIS54	69	スチレン	式(3)	A
DIS15	29	スチレン	式(3)	A	DIS55	70	スチレン	式(3)	A
DIS16	30	スチレン	式(3)	A	DIS56	71	スチレン	式(3)	A
DIS17	31	スチレン	式(3)	A	DIS57	72	スチレン	式(3)	B
DIS18	32	スチレン	式(3)	A	DIS58	73	スチレン	式(3)	A
DIS19	33	スチレン	式(3)	B	DIS59	74	スチレン	式(3)	B
DIS20	34	スチレン	式(3)	A	DIS60	75	スチレン	式(3)	B
DIS21	35	スチレン	式(3)	B	DIS61	76	スチレン	式(3)	A
DIS22	36	スチレン	式(3)	A	DIS62	77	スチレン	式(3)	A
DIS23	37	スチレン	式(3)	A	DIS63	78	スチレン	式(3)	A
DIS24	38	スチレン	式(3)	A	DIS64	79	スチレン	式(3)	A
DIS25	39	スチレン	式(3)	A	DIS65	80	スチレン	式(3)	A
DIS26	40	スチレン	式(3)	A	DIS66	46	トルエン	式(3)	A
DIS27	41	スチレン	式(3)	A	DIS67	46	アクリル酸ブチル	式(3)	A
DIS28	42	スチレン	式(3)	A	DIS68	46	スチレン	式(93)	A
DIS29	43	スチレン	式(3)	A	DIS69	46	スチレン	式(94)	A
DIS30	44	スチレン	式(3)	A	DIS70	46	スチレン	式(95)	A
DIS31	45	スチレン	式(3)	A	DIS71	なし	スチレン	式(3)	-
DIS32	47	スチレン	式(3)	A	DIS72	なし	トルエン	式(3)	-
DIS33	48	スチレン	式(3)	A	DIS73	なし	アクリル酸ブチル	式(3)	-
DIS34	49	スチレン	式(3)	A	DIS74	なし	スチレン	式(93)	-
DIS35	50	スチレン	式(3)	A	DIS75	なし	スチレン	式(94)	-
DIS36	51	スチレン	式(3)	A	DIS76	なし	スチレン	式(95)	-
DIS37	52	スチレン	式(3)	A	DIS77	Solsperse 24000SC	スチレン	式(3)	D
DIS38	53	スチレン	式(3)	A	DIS78	91	スチレン	式(3)	D
DIS39	54	スチレン	式(3)	A	DIS79	92	スチレン	式(3)	D
DIS40	55	スチレン	式(3)	A					

## 【0211】

(表3中、「-」は評価の基準値である。)

表3より、本発明のアゾ化合物は分散性良好なアゾ顔料分散体を与えることから、本発明のアゾ化合物がアゾ顔料分散剤として有用であることが確認された。

## 【0212】

## &lt;顔料分散体の調製例4&gt;

アゾ顔料として前記式(3)で表される顔料42.0部、顔料分散剤として前記アゾ化合物(46)8.4部をハイブリダイゼーションシステムNHS-0[(株)奈良機械製作所製]によって、乾式混合し、顔料組成物を調製した。

## 【0213】

得られた顔料組成物の18.0部を、スチレン180部と混合し、ペイントシェーカー[(株)東洋精機製作所製]で1時間分散させ、メッシュで濾過して顔料分散体を得た。

## 【0214】

得られた顔料分散体に対して、上記の顔料分散性の評価を行ったところ、同様に良好な顔料分散性が得られることが確認された。

## 【0215】

## [実施例3]

## &lt;イエロートナーの製造例1&gt;

## (水系媒体の調製)

高速攪拌装置TK-ホモミクサー[プライミクス(株)製]を備えた2リットル用4つ口フラスコ中にイオン交換水710部と0.1mol/L-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450部

10

20

30

40

50

を添加し、回転数 1 2 0 0 0 r p m で攪拌し、60 に加温した。ここに 1 . 0 mol / L - CaCl<sub>2</sub> 水溶液 68 部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を含む水系媒体を調製した。

### 【0216】

(懸濁重合工程)

・前記顔料分散体 (DIS1)	132.0 部
・スチレン	46.0 部
・n-ブチルアクリレート	34.0 部
・極性樹脂 [飽和ポリエステル樹脂 (テレフタル酸 - プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A、酸価 15 mg KOH / g、ピーク分子量 6000)]	10 10.0 部
・エステルワックス (DSC 測定における最大吸熱ピーク 70°、Mn 704)	25.0 部
・サリチル酸アルミニウム化合物 [オリエント化学工業(株)製、商品名:ポントロン E-108]	2.0 部
・ジビニルベンゼン	0.1 部

### 【0217】

上記組成物を 60 に加温し、高速攪拌装置 TK - ホモミクサー [プライミクス(株)製] を用いて 5000 r p m にて攪拌し、均一に溶解・分散した。これに重合開始剤である 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノトリル) 10.0 部を加え、前記水系媒体中に投入し、回転数 12000 r p m を維持しつつ 15 分間造粒した。その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を変え、液温を 60 で重合を 5 時間継続させた後、液温を 80 に昇温させ 8 時間重合を継続させた。重合反応終了後、80°、減圧下で残存单量体を留去した後、30°まで冷却し、重合体微粒子分散液を得た。

### 【0218】

(洗浄工程・乾燥工程)

次に、重合体微粒子分散液を洗浄容器に移し、攪拌しながら、希塩酸を添加し、pH 1.5 で 2 時間攪拌し、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を含むリン酸とカルシウムの化合物を溶解させた後に、濾過器で固液分離し、重合体微粒子を得た。これを水中に投入して攪拌し、再び分散液とした後に、濾過器で固液分離した。重合体微粒子の水への再分散と固液分離とを Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を含むリン酸とカルシウムの化合物が十分に除去されるまで繰り返し行った。その後に、最終的に固液分離した重合体微粒子を、乾燥機で十分に乾燥してイエロートナー粒子を得た。

### 【0219】

得られたイエロートナー粒子 100 部に対し、ヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体 1.0 部 (一次粒子の数平均径 7 nm)、ルチル型酸化チタン微粉体 0.15 部 (一次粒子の数平均径 45 nm)、ルチル型酸化チタン微粉体 0.5 部 (一次粒子の数平均径 200 nm) をヘンシェルミキサー [日本コークス工業(株)製] で 5 分間乾式混合して、イエロートナー (TNR1) を得た。

### 【0220】

<イエロートナーの製造例 2>

前記顔料分散体 (DIS1) を前記顔料分散体 (DIS2) 乃至 (DIS69) に各々変更すること以外は、イエロートナーの製造例 1 と同様にして、本発明のイエロートナー (TNR2) 乃至 (TNR69) を得た。

### 【0221】

<基準用イエロートナーの製造例 1>

前記顔料分散体 (DIS1) を前記顔料分散体 (DIS71) 乃至 (DIS75) に各々変更すること以外は、イエロートナーの製造例 1 と同様にして、基準用イエロートナー (TNR70) 乃至 (TNR74) を得た。

### 【0222】

10

20

30

40

50

## &lt; 比較用イエロートナーの製造例 1 &gt;

前記顔料分散体（D I S 1）を、前記比較用顔料分散体（D I S 7 7）乃至（D I S 7 9）に各々変更すること以外は、イエロートナーの製造例 1 と同様にして、比較用イエロートナー（T N R 7 5）乃至（T N R 7 7）を得た。

## 【0223】

## &lt; イエロートナーの製造例 3 &gt;

## (顔料分散体の調製)

・酢酸エチル	1 8 0 . 0 部
・前記式（3）の着色剤	1 2 . 0 部
・アゾ化合物（46）	2 . 4 部

10

上記材料をアトライター〔日本コークス工業（株）製〕により 3 時間分散させて顔料分散体（D I S 8 0）を調製した。

## 【0224】

## (混合工程)

・顔料分散液（D I S 8 0）	9 6 . 0 部
・極性樹脂〔飽和ポリエステル樹脂（プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAとフタル酸の重縮合物、T g 7 5 . 9、M w 1 1 0 0 0、M n 4 2 0 0、酸価1 1 m g K O H / g）〕	8 5 . 0 部
・炭化水素ワックス（フィッシャー・トロプシュワックス、D S C 測定における最大吸熱ピーク8 0、M w 7 5 0）	9 . 0 部
・サリチル酸アルミニウム化合物〔オリエント化学工業（株）製、商品名：ポンtron E - 1 0 8〕	2 . 0 部
・酢酸エチル（溶剤）	1 0 . 0 部

20

上記組成をボールミルで 2 4 時間分散することにより、トナー組成物混合液 2 0 0 部を得た。

## 【0225】

## (分散懸濁工程)

・炭酸カルシウム（アクリル酸系共重合体で被覆）	2 0 . 0 部
・カルボキシメチセルロース〔第一工業製薬（株）製、商品名：セロゲンB S - H〕	0 . 5 部
・イオン交換水	9 9 . 5 部

30

上記組成をボールミルで 2 4 時間分散することにより、カルボキシメチセルロースを溶解し、水系媒体を得た。前記水系媒体 1 2 0 0 部を、高速攪拌装置 T K - ホモミクサー〔プライミクス（株）製〕に入れ、回転羽根を周速度 2 0 m / s e c で攪拌しながら、前記トナー組成物混合液 1 0 0 0 部を投入し、2 5 一定に維持しながら 1 分間攪拌して懸濁液を得た。

## 【0226】

## (溶剤除去工程)

分散懸濁工程で得られた懸濁液 2 2 0 0 部をフルゾーン翼〔（株）神鋼環境ソリューション製〕により周速度 4 5 m / m i n で攪拌しながら、液温を 4 0 一定に保ち、プロワ - を用いて前記懸濁液面上の気相を強制更新し、溶剤除去を開始した。その際、溶剤除去開始から 1 5 分後に、イオン性物質として 1 % に希釈したアンモニア水 7 5 部を添加し、続いて溶剤除去開始から 1 時間後に前記アンモニア水 2 5 部を添加し、続いて溶剤除去開始から 2 時間後に前記アンモニア水 2 5 部を添加し、最後に溶剤除去開始から 3 時間後に前記アンモニア水 2 5 部を添加し、総添加量を 1 5 0 部とした。更に液温を 4 0 に保ったまま、溶剤除去開始から 1 7 時間保持し、懸濁粒子から溶剤（酢酸エチル）を除去したトナー分散液を得た。

40

## 【0227】

## (洗浄・脱水工程)

溶剤除去工程で得られたトナー分散液 3 0 0 部に、1 0 m o l / l - 塩酸 8 0 部を加え

50

、更に0.1mol/l-水酸化ナトリウム水溶液により中和処理後、吸引濾過によるイオン交換水洗浄を4回繰り返して、トナーケーキを得た。得られたトナーケーキを真空乾燥機で乾燥し、目開き45μmの篩で篩分しイエロートナー粒子を得た。これ以降は前記イエロートナーの製造例1と同様にしてイエロートナー(TNR78)を得た。

## 【0228】

## &lt;イエロートナーの製造例4&gt;

アゾ化合物(46)をアゾ化合物(16)乃至(45)、(47)乃至(80)に各々変更すること以外は、前記イエロートナーの製造例3(TNR78)と同様にして、本発明のイエロートナー(TNR79)乃至(TNR142)を得た。

## 【0229】

## &lt;イエロートナーの製造例5&gt;

前記式(3)の着色剤を前記式(93)または(94)に変更すること以外は、前記イエロートナーの製造例3(TNR78)と同様にして、本発明のイエロートナー(TNR143)、(TNR144)を得た。

## 【0230】

## &lt;基準用イエロートナーの製造例2&gt;

上記イエロートナー製造例3において、アゾ化合物(46)を加えないこと以外は同様の操作を行って、基準用イエロートナー(TNR145)を得た。

## 【0231】

## &lt;基準用イエロートナーの製造例3&gt;

上記イエロートナー製造例3において、アゾ骨格ユニットを有する化合物(46)を加えないことおよび前記式(3)の着色剤を前記式(93)または(94)に変更すること以外は同様の操作を行って、基準用イエロートナー(TNR146)、(TNR147)を得た。

## 【0232】

## &lt;比較用イエロートナーの製造例2&gt;

上記イエロートナー製造例3において、アゾ骨格ユニットを有する化合物(36)を、特許文献2に記載のポリマー分散剤Solsperse 24000SC(登録商標)(Lubrizol社製)、上記比較用化合物(91)および(92)に変更した以外は、イエロートナーの製造例4と同様にして、比較用イエロートナー(TNR148)乃至(TNR150)を得た。

## 【0233】

## &lt;イエロートナーの色調評価例&gt;

イエロートナー(TNR1)乃至(TNR150)について、各々のイエロートナー5部に対し、アクリル樹脂でコートされたフェライトキャリア95部を混合し、現像剤とした。定着オイル塗布機構を外したカラー複写機CLC-1100改造機[キヤノン(株)製、]を用いて、温度25°C/湿度60%RHの環境下において画像出しを行った。そしてその画像をCIE(国際照明委員会)により規定されたL\*a\*b\*表色系におけるL\*、C\*を反射濃度計Spectrolino(GretagMacbeth製)にて、光源:D50、視野:2°の条件で測定した。トナーの色調はL\*=95.5におけるC\*の向上率で評価した。

## 【0234】

前記イエロートナー(TNR1)乃至(TNR69)、および比較用イエロートナー(TNR75)乃至(TNR77)の画像のC\*の向上率は、基準用イエロートナー(TNR70)乃至(TNR74)の画像のC\*を基準値とした。

## 【0235】

前記イエロートナー(TNR78)乃至(TNR144)、および比較用イエロートナー(TNR148)乃至(TNR150)の画像のC\*の向上率は、基準用イエロートナー(TNR145)乃至(TNR147)の画像のC\*を基準値とした。

## 【0236】

10

20

30

40

50

評価基準は下記の通りである。

- A : 向上率が 5 % 以上
- B : 向上率が 1 % 以上 5 % 未満
- C : 向上率が 0 % 以上 1 % 未満
- D : C \* が低下
- C \* の向上率が 1 % 以上であれば良好であると判断した。

【 0 2 3 7 】

イエロートナーの種類、イエロートナーの色調評価結果を表4（懸濁重合法）および表5（懸濁造粒法）に示した。

【 0 2 3 8 】

【 表 5 】

表4 本発明のアゾ化合物を使用したトナーと比較用トナーの評価結果(懸濁重合法)

イエロートナー	顔料分散体	顔料	彩度	イエロートナー	顔料分散体	顔料	彩度
TNR1	DIS1	式(3)	A	TNR41	DIS41	式(3)	A
TNR2	DIS2	式(3)	A	TNR42	DIS42	式(3)	A
TNR3	DIS3	式(3)	B	TNR43	DIS43	式(3)	A
TNR4	DIS4	式(3)	A	TNR44	DIS44	式(3)	A
TNR5	DIS5	式(3)	A	TNR45	DIS45	式(3)	A
TNR6	DIS6	式(3)	A	TNR46	DIS46	式(3)	B
TNR7	DIS7	式(3)	A	TNR47	DIS47	式(3)	A
TNR8	DIS8	式(3)	A	TNR48	DIS48	式(3)	B
TNR9	DIS9	式(3)	B	TNR49	DIS49	式(3)	A
TNR10	DIS10	式(3)	A	TNR50	DIS50	式(3)	A
TNR11	DIS11	式(3)	A	TNR51	DIS51	式(3)	B
TNR12	DIS12	式(3)	A	TNR52	DIS52	式(3)	B
TNR13	DIS13	式(3)	A	TNR53	DIS53	式(3)	B
TNR14	DIS14	式(3)	A	TNR54	DIS54	式(3)	A
TNR15	DIS15	式(3)	A	TNR55	DIS55	式(3)	A
TNR16	DIS16	式(3)	A	TNR56	DIS56	式(3)	B
TNR17	DIS17	式(3)	A	TNR57	DIS57	式(3)	A
TNR18	DIS18	式(3)	A	TNR58	DIS58	式(3)	A
TNR19	DIS19	式(3)	B	TNR59	DIS59	式(3)	B
TNR20	DIS20	式(3)	A	TNR60	DIS60	式(3)	B
TNR21	DIS21	式(3)	B	TNR61	DIS61	式(3)	A
TNR22	DIS22	式(3)	A	TNR62	DIS62	式(3)	A
TNR23	DIS23	式(3)	A	TNR63	DIS63	式(3)	A
TNR24	DIS24	式(3)	A	TNR64	DIS64	式(3)	A
TNR25	DIS25	式(3)	A	TNR65	DIS65	式(3)	A
TNR26	DIS26	式(3)	A	TNR66	DIS66	式(3)	A
TNR27	DIS27	式(3)	A	TNR67	DIS67	式(3)	A
TNR28	DIS28	式(3)	A	TNR68	DIS68	式(93)	A
TNR29	DIS29	式(3)	A	TNR69	DIS69	式(94)	A
TNR30	DIS30	式(3)	A	TNR70	DIS71	式(3)	-
TNR31	DIS31	式(3)	A	TNR71	DIS72	式(3)	-
TNR32	DIS32	式(3)	A	TNR72	DIS73	式(3)	-
TNR33	DIS33	式(3)	A	TNR73	DIS74	式(93)	-
TNR34	DIS34	式(3)	A	TNR74	DIS75	式(94)	-
TNR35	DIS35	式(3)	A	TNR75	DIS77	式(3)	D
TNR36	DIS36	式(3)	A	TNR76	DIS78	式(3)	D
TNR37	DIS37	式(3)	A	TNR77	DIS79	式(3)	D
TNR38	DIS38	式(3)	A				
TNR39	DIS39	式(3)	A				
TNR40	DIS40	式(3)	A				

【 0 2 3 9 】

10

20

30

40

【表6】

表5 本発明のアゾ化合物を使用したトナーと比較用トナーの評価結果(懸濁造粒法)

イエロート ナー	アゾ化 合物	顔料	彩度	イエロート ナー	アゾ化 合物	顔料	彩度
TNR78	46	式(3)	A	TNR115	53	式(3)	A
TNR79	16	式(3)	A	TNR116	54	式(3)	A
TNR80	17	式(3)	B	TNR117	55	式(3)	A
TNR81	18	式(3)	A	TNR118	56	式(3)	A
TNR82	19	式(3)	A	TNR119	57	式(3)	A
TNR83	20	式(3)	A	TNR120	58	式(3)	A
TNR84	21	式(3)	A	TNR121	59	式(3)	A
TNR85	22	式(3)	A	TNR122	60	式(3)	A
TNR86	23	式(3)	B	TNR123	61	式(3)	B
TNR87	24	式(3)	A	TNR124	62	式(3)	A
TNR88	25	式(3)	A	TNR125	63	式(3)	B
TNR89	26	式(3)	A	TNR126	64	式(3)	A
TNR90	27	式(3)	A	TNR127	65	式(3)	A
TNR91	28	式(3)	A	TNR128	66	式(3)	B
TNR92	29	式(3)	A	TNR129	67	式(3)	B
TNR93	30	式(3)	A	TNR130	68	式(3)	B
TNR94	31	式(3)	A	TNR131	69	式(3)	B
TNR95	32	式(3)	A	TNR132	70	式(3)	A
TNR96	33	式(3)	B	TNR133	71	式(3)	A
TNR97	34	式(3)	A	TNR134	72	式(3)	B
TNR98	35	式(3)	B	TNR135	73	式(3)	A
TNR99	36	式(3)	A	TNR136	74	式(3)	B
TNR100	37	式(3)	A	TNR137	75	式(3)	B
TNR101	38	式(3)	A	TNR138	76	式(3)	A
TNR102	39	式(3)	A	TNR139	77	式(3)	A
TNR103	40	式(3)	A	TNR140	78	式(3)	A
TNR104	41	式(3)	A	TNR141	79	式(3)	A
TNR105	42	式(3)	A	TNR142	80	式(3)	A
TNR106	43	式(3)	A	TNR143	46	式(93)	A
TNR107	44	式(3)	A	TNR144	46	式(94)	A
TNR108	45	式(3)	A	TNR145	なし	式(3)	-
TNR109	47	式(3)	A	TNR146	なし	式(93)	-
TNR110	48	式(3)	A	TNR147	なし	式(94)	-
TNR111	49	式(3)	A	TNR148	Solsperse 24000SC	式(3)	D
TNR112	50	式(3)	A	TNR149	91	式(3)	D
TNR113	51	式(3)	A	TNR150	92	式(3)	D
TNR114	52	式(3)	A				

10

20

30

(表4および表5中、「-」は評価の基準値である。)

## 【0240】

表4および表5より、本発明のアゾ化合物を顔料分散剤として使用したトナーは彩度が高く、良好な色調であることがわかった。このことから、本発明のアゾ化合物がトナー用の顔料分散剤として有用であることが確認された。

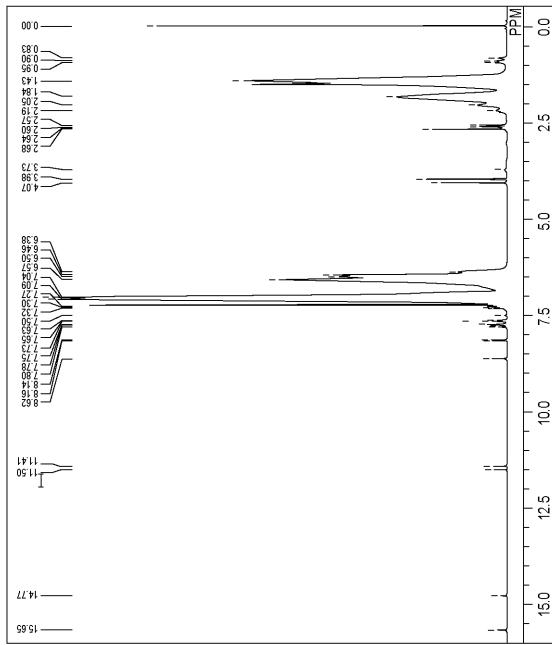
## 【産業上の利用可能性】

## 【0241】

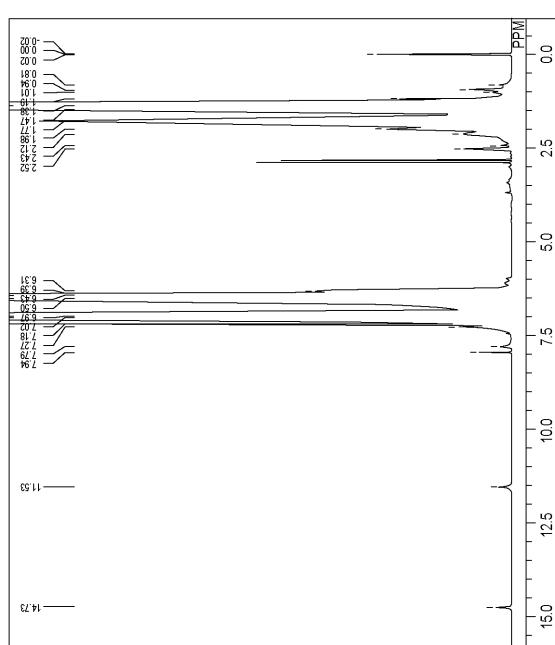
本発明のアゾ化合物はアゾ顔料を非水溶性溶剤に分散させるための分散剤としてとりわけ好適に用いられる。また、本発明のアゾ化合物は、顔料分散剤として使用されるだけでなく、電子写真トナー、インクジェットインク、感熱転写記録シート、カラーフィルター用の着色剤、光記録媒体用の色素としても使用することができる。

40

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 12/08 (2006.01)	C 0 8 F 8/00	
B 0 1 F 17/52 (2006.01)	C 0 8 F 12/08	
B 0 1 F 17/22 (2006.01)	B 0 1 F 17/52	
B 0 1 F 17/16 (2006.01)	B 0 1 F 17/22	
B 0 1 F 17/34 (2006.01)	B 0 1 F 17/16	
B 0 1 F 17/42 (2006.01)	B 0 1 F 17/34	
G 0 3 G 9/09 (2006.01)	B 0 1 F 17/42	
G 0 3 G 9/08 (2006.01)	G 0 3 G 9/08 3 6 1	
G 0 3 G 9/087 (2006.01)	G 0 3 G 9/08 3 6 5	
	G 0 3 G 9/08 3 8 4	
	G 0 3 G 9/08 3 2 5	

(72)発明者 長谷川 和香  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 河村 政志  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 渡部 大輝  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 西浦 千晶  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 豊田 隆之  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 増田 彩乃  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 村井 康亮  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 広瀬 雅史  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

F ターム(参考) 2H500 AA01 AA06 AA08 BA07 BA09 BA32 CA03 CA29  
 4D077 AA08 AB03 AC05 BA01 CA01 CA03 CA14 DB07Z DC04Z DC06Z  
 DC07Z DC43Z DC45Z DC71Z DC73Z DD03X DD08X DD09X DD10X DD14X  
 DD17X DD18X DD19X DE02X DE04X DE07X DE09X DE15X DE17X DE24X  
 DE34X DE35X  
 4J100 AB02P BA14H BA34H BA45H BC43H CA01 CA27 CA31 DA01 DA04  
 DA29 FA03 FA08 FA18 GC07 GC25 JA09 JA15