

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6463042号  
(P6463042)

(45) 発行日 平成31年1月30日(2019.1.30)

(24) 登録日 平成31年1月11日(2019.1.11)

(51) Int.Cl.	F 1
C08F 8/30 (2006.01)	C08F 8/30
C09B 67/20 (2006.01)	C09B 67/20 L
C09B 67/46 (2006.01)	C09B 67/20 F
G03G 9/087 (2006.01)	C09B 67/46 B
G03G 9/09 (2006.01)	G03G 9/087 325

請求項の数 13 (全 81 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-176317 (P2014-176317)	(73) 特許権者	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
(22) 出願日	平成26年8月29日(2014.8.29)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2015-63683 (P2015-63683A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成27年4月9日(2015.4.9)	(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
審査請求日	平成29年8月28日(2017.8.28)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2013-178556 (P2013-178556)		
(32) 優先日	平成25年8月29日(2013.8.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

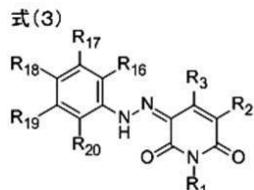
(54) 【発明の名称】アゾ骨格構造を有する化合物、顔料分散剤、顔料組成物、顔料分散体及びトナー

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式(2)で表される単量体単位を有する高分子を有する化合物であって、下記式(3)で表される部分構造を有することを特徴とする化合物。

## 【化1】



10

## [式(3)中、]

R<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>、R<sub>16</sub>乃至R<sub>20</sub>は、下記(i i i)及び(iv)の少なくとも一方の条件を満たし、

(i i i) R<sub>16</sub>乃至R<sub>20</sub>のうちの少なくとも一つが、該高分子との結合部を構成する連結基を有する。

(iv) R<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>のうちの少なくとも一つが、該高分子との結合部を構成する連結基を有する。

R<sub>1</sub>が該連結基を有さない場合、R<sub>1</sub>は、水素原子、アミノ基、アルキル基、フェニル

20

基、またはアラルキル基を表し、

R<sub>2</sub> が該連結基を有さない場合、R<sub>2</sub> は、水素原子、スルホン酸基、CONR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> 基、またはCOOR<sub>6</sub> 基を表し、

R<sub>3</sub> が該連結基を有さない場合、R<sub>3</sub> は、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub> 基、CONR<sub>9</sub>R<sub>10</sub> 基、COOR<sub>11</sub> 基、CH<sub>2</sub>COOR<sub>12</sub> 基、またはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOR<sub>13</sub> 基を表し、

R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、及び、R<sub>7</sub> 乃至 R<sub>10</sub> は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を表し、

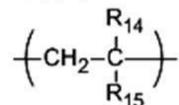
R<sub>6</sub>、及び、R<sub>11</sub> 乃至 R<sub>13</sub> は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基、アラルキル基、または、カルボン酸アニオンと塩を形成するカチオンを表し、

R<sub>16</sub> 乃至 R<sub>20</sub> が該連結基を有さない場合、R<sub>16</sub> 乃至 R<sub>20</sub> は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、COOR<sub>21</sub> 基、OR<sub>22</sub> 基、またはCONR<sub>23</sub>R<sub>24</sub> 基を表し、

R<sub>21</sub> 乃至 R<sub>24</sub> は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を表す。】

【化2】

式(2)



10

20

[式(2)中、

R<sub>14</sub> は、水素原子またはアルキル基を表し、

R<sub>15</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】

該連結基が、カルボン酸エステル結合またはカルボン酸アミド結合を有することを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

式(3)中のR<sub>3</sub>が、アルキル基、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>基またはCOOR<sub>11</sub>基であることを特徴とする請求項1または2に記載の化合物。

30

【請求項4】

式(3)中のR<sub>2</sub>が、スルホン酸基またはCONR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>基であ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化合物。

【請求項5】

式(3)中のR<sub>1</sub>が水素原子であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項6】

該化合物中における該部分構造の数が、該高分子を形成する単量体単位数100に対して0.5乃至10であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の化合物。

40

【請求項7】

請求項1乃至6のいずれか一項に記載の化合物を含有することを特徴とする顔料分散剤。

【請求項8】

請求項1乃至6のいずれか一項に記載の化合物と、顔料とを含有することを特徴とする顔料組成物。

【請求項9】

請求項8に記載の顔料組成物と、非水溶性溶剤とを有することを特徴とする顔料分散体。

50

## 【請求項 10】

該非水溶性溶剤が、スチレン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】

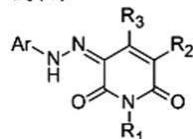
結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーであって、該着色剤が、請求項8に記載の顔料組成物であることを特徴とするトナー。

## 【請求項 12】

下記式(2)で表される単量体単位を有する高分子を有する化合物であって、下記式(1)で表される部分構造を有することを特徴とする化合物。

## 【化 1】

式(1)



10

## [式(1)中、]

A rはアリール基であり、

A rが、アリール基中の炭素原子に結合してなる、該高分子との結合部を構成する連結基を有し、

R<sub>1</sub>は、水素原子、アミノ基、アルキル基、フェニル基、またはアラルキル基を表し、

20

R<sub>2</sub>は、水素原子、スルホン酸基、CONR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>基、またはCOOR<sub>6</sub>基を表し、

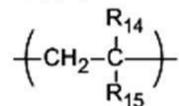
R<sub>3</sub>は、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>基、CONR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>基、COOR<sub>11</sub>基、CH<sub>2</sub>COOR<sub>12</sub>基、またはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOR<sub>13</sub>基を表し、

R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、及び、R<sub>7</sub>乃至R<sub>10</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を表し、

R<sub>6</sub>、及び、R<sub>11</sub>乃至R<sub>13</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基、アラルキル基、または、カルボン酸アニオンと塩を形成するカチオンを表す。】

## 【化 2】

式(2)



30

## [式(2)中、]

R<sub>14</sub>は、水素原子またはアルキル基を表し、

R<sub>15</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 13】

結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーであって、

該着色剤が、

40

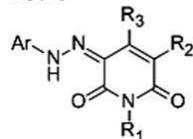
下記式(2)で表される単量体単位を有する高分子を有し、下記式(1)で表される部分構造を有する化合物、および

顔料

を含有する顔料組成物であることを特徴とするトナー。

## 【化 1】

式(1)



50

[式(1)中、

A<sub>r</sub>はアリール基であり、

A<sub>r</sub>及びR<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>は、下記(i)及び(ii)の少なくとも一方の条件を満たし、(i)A<sub>r</sub>が、アリール基中の炭素原子に結合してなる、該高分子との結合部を構成する連結基を有する。

(ii) R<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>のうちの少なくとも一つが、該高分子との結合部を構成する連結基を有する。

R<sub>1</sub>が該連結基を有さない場合、R<sub>1</sub>は、水素原子、アミノ基、アルキル基、フェニル基、またはアラルキル基を表し、

R<sub>2</sub>が該連結基を有さない場合、R<sub>2</sub>は、水素原子、スルホン酸基、CONR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>基、またはCOOR<sub>6</sub>基を表し、

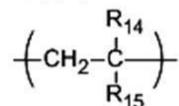
R<sub>3</sub>が該連結基を有さない場合、R<sub>3</sub>は、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>基、CONR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>基、COOR<sub>11</sub>基、CH<sub>2</sub>COOR<sub>12</sub>基、またはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOR<sub>13</sub>基を表し、

R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、及び、R<sub>7</sub>乃至R<sub>10</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を表し、

R<sub>6</sub>、及び、R<sub>11</sub>乃至R<sub>13</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基、アラルキル基、または、カルボン酸アニオンと塩を形成するカチオンを表す。】

【化2】

式(2)



[式(2)中、

R<sub>14</sub>は、水素原子またはアルキル基を表し、

R<sub>15</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。】

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、アゾ骨格構造を有する化合物、該化合物を含有する顔料分散剤、該顔料分散剤を含有する顔料組成物、該顔料組成物を含有する顔料分散体、及びトナーに関する。

【背景技術】

【0002】

微細な粒子径を有する顔料は、顔料粒子間の凝集力が強い傾向にあるため、有機溶剤及び溶融樹脂の如き媒体中での分散が不十分となりやすい。顔料の分散性が不十分であり、顔料が凝集した状態であると、着色力の低下を引き起こしてしまう。

【0003】

40

顔料の分散性を改善するために、様々な顔料分散剤及び顔料分散剤を含有する顔料組成物が提案されている。

【0004】

例えば、トナー中のイエロー顔料の分散性を向上させるために、ピリドンアゾ骨格を含むポリマー化合物と、イエロー顔料及び結着樹脂を含有するトナーが提案されている（特許文献1）。

【0005】

また、アゾ顔料の分散性を向上させるために、スチレン／アクリル系高分子部位を有するアゾ化合物が提案されている（特許文献2）。

【0006】

50

また、トナー中のカーボンブラックの分散性を向上させるため、スチレン系単量体とアクリル酸エステル系単量体とを重合してなるブロック共重合体またはグラフト共重合体をトナーに含有させることができる（特許文献3）。

#### 【0007】

また、特定の高分子分散剤をマゼンタ顔料と組み合わせて使用することにより、マゼンタ顔料の分散性を高め、トナーの着色性と帯電特性を向上させる方法が提案されている（特許文献4）。

#### 【0008】

さらに、トナー中のフタロシアニン顔料を分散させるために、スチレンスルホン酸ナトリウムを単量体単位として含有するポリマーとフタロシアニン顔料ならびに結着樹脂を含有するトナーが提案されている（特許文献5）。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0009】

【特許文献1】特開2011-257707号公報

【特許文献2】特開平6-148927号公報

【特許文献3】特開2012-067285号公報

【特許文献4】特開2006-30760号公報

【特許文献5】特開平03-113462号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

しかしながら、特許文献1、2、4及び5に記載の顔料分散剤は、特定の顔料に関しては良好な分散効果がみられるものの、その対象となる顔料は限定的であり、様々な顔料に対しても十分な効果を発揮するまでには至っていない。また、特許文献3に記載のアゾ化合物は、多種の顔料に対してもある程度分散性を向上させる効果は得られるものの、近年の出力画像のさらなる高画質化への要望を満たすためには、顔料のさらなる分散性向上が求められている。

#### 【0011】

従って、本発明は、非水溶性溶剤に対するイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色の顔料の分散性を向上させることができる化合物及び顔料分散剤を提供することを目的とする。また、本発明は、良好な着色力を有する顔料組成物、顔料分散体及びトナーを提供することを目的とする。

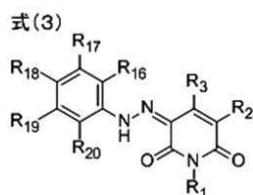
#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、第1の本発明は、下記式(2)で表される単量体単位を有する高分子を有する化合物であって、下記式(3)で表される部分構造を有する化合物に関する。

#### 【0013】

#### 【化1】



#### 【0014】

#### [式(3)中、

R<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>、R<sub>16</sub>乃至R<sub>20</sub>は、下記(iii)及び(iv)の少なくとも一方の条件を満たし、

10

20

30

40

50

( i i i )  $R_{1\sim 6}$  乃至  $R_{2\sim 0}$  のうちの少なくとも一つが、該高分子との結合部を構成する連結基を有する。

( i v )  $R_1$  乃至  $R_3$  のうちの少なくとも一つが、該高分子との結合部を構成する連結基を有する。

$R_1$  が該連結基を有さない場合、 $R_1$  は、水素原子、アミノ基、アルキル基、フェニル基、またはアラルキル基を表し、

$R_2$  が該連結基を有さない場合、 $R_2$  は、水素原子、スルホン酸基、 $\text{CONR}_4 R_5$  基、または  $\text{COOR}_6$  基を表し、

$R_3$  が該連結基を有さない場合、 $R_3$  は、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、 $\text{NR}_7 R_8$  基、 $\text{CONR}_9 R_{10}$  基、 $\text{COOR}_{11}$  基、 $\text{CH}_2 \text{COOR}_{12}$  基、または  $\text{C}_2\text{H}_4 \text{COOR}_{13}$  基を表し、

$R_4$ 、 $R_5$ 、及び、 $R_7$  乃至  $R_{10}$  は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を表し、

$R_6$ 、及び、 $R_{11}$  乃至  $R_{13}$  は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基、アラルキル基、または、カルボン酸アニオンと塩を形成するカチオンを表し、

$R_{1\sim 6}$  乃至  $R_{2\sim 0}$  が該連結基を有さない場合、 $R_{1\sim 6}$  乃至  $R_{2\sim 0}$  は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、 $\text{COOR}_{21}$  基、 $\text{OR}_{22}$  基、または  $\text{CONR}_{23} R_{24}$  基を表し、

$R_{21}$  乃至  $R_{24}$  は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を表す。]

10

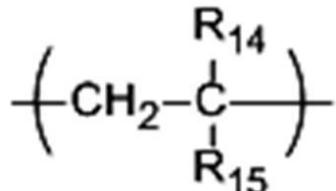
20

30

### 【0015】

#### 【化2】

### 式(2)



### 【0016】

[式(2)中、 $R_{14}$  は水素原子、またはアルキル基を表し、 $R_{15}$  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。]

### 【0017】

また、第2の本発明は、該化合物を含有する顔料分散剤に関する。

また、第3の本発明は、該顔料分散剤と、顔料とを有する顔料組成物に関する。

また、第4の本発明は、該顔料組成物と、非水溶性溶剤とを有する顔料分散体に関する。

また、第5の本発明は、結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子を有するトナーであって、該着色剤が、該顔料組成物であるトナーに関する。

40

#### 【発明の効果】

### 【0018】

本発明の化合物及び顔料分散剤は、非水溶性溶剤に対するイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色顔料の分散性を向上させることが可能である。また、本発明の顔料組成物、顔料分散体及びトナーは、良好な着色力を有することが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

### 【0019】

【図1】本発明の化合物(101)の $\text{CDCl}_3$ 中、室温、150 MHzにおける $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを表す図である。

50

【図2】本発明の化合物(141)の $\text{CDCl}_3$ 中、室温、150MHzにおける $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを表す図である。

【図3】本発明の化合物(142)の $\text{CDCl}_3$ 中、室温、150MHzにおける $^{13}\text{C}$  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】

【0020】

以下、好適な実施の形態を挙げて本発明を詳細に説明する。

【0021】

まず、本発明の化合物について説明する。

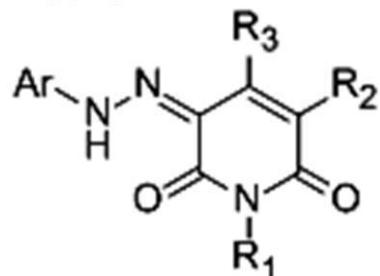
【0022】

本発明の化合物は、下記式(2)で表される単量体単位を有する高分子を有する化合物であって、下記式(1)で表される部分構造を有することを特徴とする。

【0023】

【化3】

式(1)



【0024】

[式(1)中、

$\text{Ar}$ はアリール基であり、

$\text{Ar}$ 及び $\text{R}_1$ 乃至 $\text{R}_3$ は、下記(i)及び(ii)の少なくとも一方の条件を満たし、(i) $\text{Ar}$ が、アリール基中の炭素原子に結合してなる、該高分子との結合部を構成する連結基を有する。

(ii) $\text{R}_1$ 乃至 $\text{R}_3$ のうちの少なくとも一つが、該高分子との結合部を構成する連結基を有する。

$\text{R}_1$ が該連結基を有さない場合、 $\text{R}_1$ は、水素原子、アミノ基、アルキル基、フェニル基、またはアラルキル基を表し、

$\text{R}_2$ が該連結基を有さない場合、 $\text{R}_2$ は、水素原子、スルホン酸基、 $\text{CONR}_4\text{R}_5$ 基、または $\text{COOR}_6$ 基を表し、

$\text{R}_3$ が該連結基を有さない場合、 $\text{R}_3$ は、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、 $\text{NR}_7\text{R}_8$ 基、 $\text{CONR}_9\text{R}_{10}$ 基、 $\text{COOR}_{11}$ 基、 $\text{CH}_2\text{COOR}_{12}$ 基、または $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOR}_{13}$ 基を表し、

$\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、及び、 $\text{R}_7$ 乃至 $\text{R}_{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を表し、

$\text{R}_6$ 、及び、 $\text{R}_{11}$ 乃至 $\text{R}_{13}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基、アラルキル基、または、カルボン酸アニオンとの塩を形成するカチオンを表す。]

【0025】

10

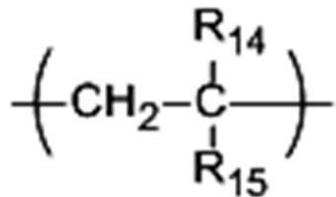
20

30

40

【化4】

## 式(2)



【0026】

10

[式(2)中、 $\text{R}_{14}$ は、水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{R}_{15}$ 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。]

【0027】

なお、以下、上記式(1)で表わされる部分構造を「アゾ骨格構造」とも称する。また、上記式(2)で表される単量体単位を有する高分子のみを指示する場合は「高分子部位」とも称する。また、上記式(2)で表される単量体単位を有する高分子を有する化合物であって、上記式(1)で表される部分構造を有する化合物を「アゾ骨格構造を有する化合物」とも称する。また、上記式(1)で表される部分構造中の、該高分子との結合部を構成する連結基を、単に「連結基」とも称する。

【0028】

20

<アゾ骨格構造を有する化合物>

上記式(1)で表されるアゾ骨格構造を有する化合物について詳細に説明する。

【0029】

該アゾ骨格構造を有する化合物は、種々の顔料への親和性が高い上記式(1)で表されるアゾ骨格構造と、非水溶性溶剤への親和性が高い上記式(2)で表される単量体単位を有する高分子(重合体)を有する。

【0030】

<アゾ骨格構造を有する化合物におけるアゾ骨格構造>

まず、アゾ骨格構造について説明する。

【0031】

30

上記式(1)中の $\text{R}_1$ におけるアミノ基としては、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、 $\text{N}, \text{N}$ -ジメチルアミノ基、 $\text{N}$ -エチル- $\text{N}$ -フェニルアミノ基、 $\text{N}, \text{N}$ -ジフェニルアミノ、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、及び、プロピオニルアミノ基が挙げられる。

【0032】

上記式(1)中の $\text{R}_1$ におけるアルキル基としては、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、及び、シクロヘキシル基の如き直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

【0033】

40

上記式(1)中の $\text{R}_1$ におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、及びフェニル基が挙げられる。

【0034】

上記式(1)中の $\text{R}_1$ におけるアミノ基、アルキル基、フェニル基及びアラルキル基は、顔料への親和性を著しく阻害しない限りはさらに置換基により置換されていてよい。この場合、置換してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、及びカルボン酸アミド基が挙げられる。

【0035】

上記式(1)中の $\text{R}_1$ は、上記に列挙した水素原子、アミノ基、アルキル基、フェニル

50

基、アラルキル基または該連結基から任意に選択できるが、顔料への親和性の観点から、水素原子であることが好ましい。

#### 【0036】

上記式(1)中のR<sub>2</sub>におけるスルホン酸基は、SO<sub>3</sub>H基であっても、スルホン酸アニオンとカチオンとがイオン対を形成したものであってもよい。カチオンとしては、アルカリ金属イオンまたは第4級アンモニウムイオンが挙げられる。また、アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、及びカリウムイオンが挙げられる。また、第4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、及びトリメチルステアリルアンモニウムイオンが挙げられる。

#### 【0037】

上記式(1)中のR<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>におけるアルキル基としては、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、及び、シクロヘキシル基の如き直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

#### 【0038】

上記式(1)中のR<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、及びフェネチル基が挙げられる。

#### 【0039】

上記式(1)中のR<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>におけるアルキル基、フェニル基及びアラルキル基は、顔料への親和性を著しく阻害しない限りはさらに置換基により置換されていてもよい。この場合、置換してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、及びカルボン酸アミド基が挙げられる。

#### 【0040】

上記式(1)中のR<sub>6</sub>におけるアルキル基としては、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、及びシクロヘキシル基の如き直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

#### 【0041】

上記式(1)中のR<sub>6</sub>におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、及びフェネチル基が挙げられる。

#### 【0042】

上記式(1)中のR<sub>6</sub>におけるカルボン酸アニオンと塩を形成するカチオンとしては、アルカリ金属イオン、及び第4級アンモニウムイオンが挙げられる。アルカリ金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、及びカリウムイオンが挙げられる。また、第4級アンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、及びトリメチルステアリルアンモニウムイオンが挙げられる。

#### 【0043】

上記式(1)中のR<sub>2</sub>は、上記に列挙した水素原子、スルホン酸基、CONR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>基、COOR<sub>6</sub>基または該連結基から任意に選択できる。その中でも、R<sub>2</sub>は、顔料親和性の観点から、スルホン酸基またはCONR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>基であることが好ましく、CONR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>基におけるR<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、水素原子であることがより好ましい。

#### 【0044】

上記式(1)中のR<sub>3</sub>におけるアルキル基としては、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、及びシクロヘキシル基の如き直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

#### 【0045】

上記式(1)中のR<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチ

10

20

30

40

50

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、及びシクロヘキシル基の如き直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

#### 【0046】

上記式(1)中のR<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、及びフェネチル基が挙げられる。

#### 【0047】

上記式(1)中のR<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>におけるアルキル基、フェニル基及びアラルキル基は、顔料への親和性を著しく阻害しない限りはさらに置換基により置換されていてもよい。この場合、置換してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、及びカルボン酸アミド基が挙げられる。10

#### 【0048】

上記式(1)中のR<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>におけるアルキル基としては、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、及びシクロヘキシル基の如き直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

#### 【0049】

上記式(1)中のR<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、及びフェネチル基が挙げられる。20

#### 【0050】

上記式(1)中のR<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>におけるアルキル基、フェニル基及びアラルキル基は、顔料への親和性を著しく阻害しない限りはさらに置換基により置換されていてもよい。この場合、置換してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、及びカルボン酸アミド基が挙げられる。

#### 【0051】

上記式(1)中のR<sub>11</sub>におけるアルキル基としては、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、及びシクロヘキシル基の如き直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。30

#### 【0052】

上記式(1)中のR<sub>11</sub>におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、及びフェネチル基が挙げられる。

#### 【0053】

上記式(1)中のR<sub>11</sub>におけるカルボン酸アニオンと塩を形成するカチオンとしては、アルカリ金属イオン、及び、第4級アンモニウムイオンが挙げられる。アルカリ金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、及びカリウムイオンが挙げられる。また、第4級アンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、及びトリメチルステアリルアンモニウムイオンが挙げられる。40

#### 【0054】

上記式(1)中のR<sub>12</sub>におけるアルキル基としては、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、及びシクロヘキシル基の如き直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

#### 【0055】

上記式(1)中のR<sub>12</sub>におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、及びフェネチル基が挙げられる。

#### 【0056】

10

20

30

40

50

上記式(1)中のR<sub>1,2</sub>におけるカルボン酸アニオンと塩を形成するカチオンとしては、アルカリ金属イオン、及び、第4級アンモニウムイオンが挙げられる。アルカリ金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、及びカリウムイオンが挙げられる。また、第4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、及びトリメチルステアリルアンモニウムイオンが挙げられる。

#### 【0057】

上記式(1)中のR<sub>1,3</sub>におけるアルキル基としては、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、及びシクロヘキシル基の如き直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。  
10

#### 【0058】

上記式(1)中のR<sub>1,3</sub>におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、及びフェニル基が挙げられる。

#### 【0059】

上記式(1)中のR<sub>1,3</sub>におけるカルボン酸アニオンと塩を形成するカチオンとしては、アルカリ金属イオン、及び、第4級アンモニウムイオンが挙げられる。アルカリ金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、及びカリウムイオンが挙げられる。また、第4級アンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、及びトリメチルステアリルアンモニウムイオンが挙げられる。  
20

#### 【0060】

上記式(1)中のR<sub>3</sub>は、上記に列挙した置換基、水素原子、及び該高分子との結合部位を有する置換基から任意に選択できる。その中でも、製造容易性の観点から、アルキル基であることが好ましい。また、顔料親和性の観点から、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>基またはCOOR<sub>1,1</sub>基であることが好ましい。

#### 【0061】

上記式(1)中のArにおけるアリール基としては、フェニル基、及びナフチル基が挙げられる。

#### 【0062】

上記式(1)中のArは、顔料への親和性を著しく阻害しない限りはさらに置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、COOR<sub>2,1</sub>基、OR<sub>2,2</sub>基、CONR<sub>2,3</sub>R<sub>2,4</sub>基または該連結基が挙げられる。ここで、R<sub>2,1</sub>乃至R<sub>2,4</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を表す。その中でも、顔料への親和性の観点から、上記式(1)中のArは、置換基として、少なくとも一つの連結基を有することが好ましく、より好ましくは、少なくとも一つの連結基を有し、Arが有するその他の官能基が水素原子である。  
30

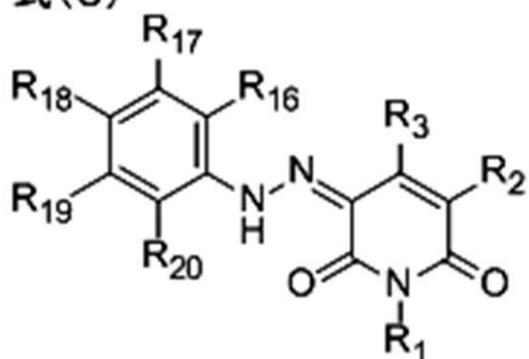
#### 【0063】

上記式(1)中のArは、上記の中でも製造容易性の観点から、フェニル基であることが好ましい。すなわち、上記式(1)で表される部分構造が、下記式(3)で表される構造であることが好ましい。  
40

#### 【0064】

【化5】

式(3)



10

【0065】

[式(3)中、

R<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>、R<sub>16</sub>乃至R<sub>20</sub>は、下記(iii)及び(iv)の少なくとも一方の条件を満たし、

(iii) R<sub>16</sub>乃至R<sub>20</sub>のうちの少なくとも一つが、該高分子との結合部を構成する連結基を有する。

(iv) R<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>のうちの少なくとも一つが、該高分子との結合部を構成する連結基を有する。

R<sub>1</sub>が該連結基を有さない場合、R<sub>1</sub>は、水素原子、アミノ基、アルキル基、フェニル基、またはアラルキル基を表し、

R<sub>2</sub>が該連結基を有さない場合、R<sub>2</sub>は、水素原子、スルホン酸基、CONR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>基、またはCOOR<sub>6</sub>基を表し、

R<sub>3</sub>が該連結基を有さない場合、R<sub>3</sub>は、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>基、CONR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>基、COOR<sub>11</sub>基、CH<sub>2</sub>COOR<sub>12</sub>基、またはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOR<sub>13</sub>基を表し、

R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、及び、R<sub>7</sub>乃至R<sub>10</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を表し、

R<sub>6</sub>、及び、R<sub>11</sub>乃至R<sub>13</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基、アラルキル基、または、カルボン酸アニオンと塩を形成するカチオンを表し、

R<sub>16</sub>乃至R<sub>20</sub>が該連結基を有さない場合、R<sub>16</sub>乃至R<sub>20</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、COOR<sub>21</sub>基、OR<sub>22</sub>基、またはCONR<sub>23</sub>R<sub>24</sub>基を表し、

R<sub>21</sub>乃至R<sub>24</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、フェニル基またはアラルキル基を表す。]

【0066】

なお、上記式(3)中のR<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>は、上記式(1)中のR<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>と同義である。

上記式(3)中のR<sub>16</sub>乃至R<sub>24</sub>におけるアルキル基としては、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、及び、シクロヘキシル基の如き直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

【0067】

上記式(3)中のR<sub>21</sub>乃至R<sub>24</sub>におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、及び、フェネチル基が挙げられる。

【0068】

上記式(3)中のR<sub>21</sub>におけるアルキル基としては、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、及び、シクロヘキシル基の如き直

20

30

40

50

鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

**【0069】**

上記式(3)中のR<sub>2-1</sub>におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、及び、フェネチル基が挙げられる。

**【0070】**

上記式(3)中のR<sub>2-2</sub>におけるアルキル基としては、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、及び、シクロヘキシル基の如き直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

**【0071】**

上記式(3)中のR<sub>2-2</sub>におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、及び、フェネチル基が挙げられる。

**【0072】**

上記式(3)中のR<sub>2-3</sub>及びR<sub>2-4</sub>におけるアルキル基としては、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、及び、シクロヘキシル基の如き直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

**【0073】**

上記式(3)中のR<sub>2-3</sub>及びR<sub>2-4</sub>におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、及び、フェネチル基が挙げられる。

**【0074】**

上記式(3)中のR<sub>1-6</sub>乃至R<sub>2-0</sub>は上記に列挙した水素原子、アルキル基、COOR<sub>2-1</sub>基、OR<sub>2-2</sub>基、CONR<sub>2-3</sub>R<sub>2-4</sub>基または該連結基から任意に選択できる。その中でも、R<sub>1-6</sub>乃至R<sub>2-0</sub>は、顔料への親和性の観点から、式(3)中のR<sub>1-6</sub>乃至R<sub>2-0</sub>の少なくとも1つが該連結基であり、その他が水素原子であることが好ましい。

**【0075】**

上記式(3)で表される部分構造は、製造容易性の観点から、該高分子と1箇所又は2箇所で結合していることが好ましい。

**【0076】**

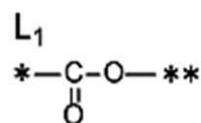
アゾ骨格構造を有する化合物は、顔料への親和性及び製造の容易性の観点から、式(1)で表される部分構造が有する、該高分子との結合部を構成する連結基が、カルボン酸エステル結合またはカルボン酸アミド結合を有することが好ましい。尚、該高分子に由来するカルボン酸エステル結合(-COO-)等の官能基を介して、該高分子と式(1)、または(3)で表されるアゾ骨格構造とが結合している場合、それらの官能基を含めた結合部を連結基と称する。

**【0077】**

具体的に、該連結基としては、例えば以下のものが挙げられる。

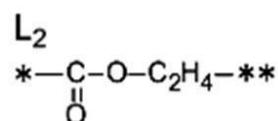
**【0078】**

**【化6】**



**【0079】**

**【化7】**



**【0080】**

10

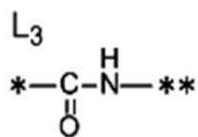
20

30

40

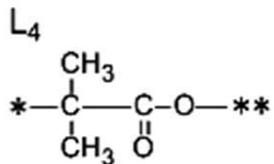
50

【化 8】



【0081】

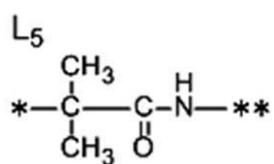
【化 9】



10

【0082】

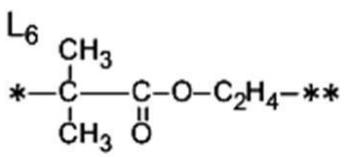
【化 10】



20

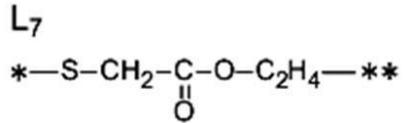
【0083】

【化 11】



【0084】

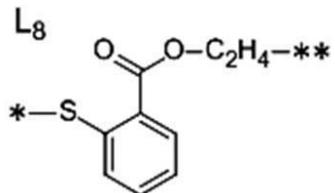
【化 12】



30

【0085】

【化 13】



40

【0086】

[上記式 L<sub>1</sub> 乃至 L<sub>8</sub> 中の「\*」は前記式(2)で表される単量体単位を有する高分子部位中の炭素原子との結合位置を表す。また、上記式 L<sub>1</sub> 乃至 L<sub>8</sub> 中の「\*\*」は前記式(1)で表される部分構造の Ar の芳香環中の炭素原子、または、R<sub>1</sub> 乃至 R<sub>3</sub> を有する複素環中の炭素原子もしくは窒素原子との結合位置を表す。]

【0087】

<アゾ骨格構造を有する化合物における高分子部位>

次に上記式(2)で表される単量体単位を有する高分子部位について説明する。

【0088】

上記式(2)中の R<sub>1~4</sub> におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、

50

*n* - プロピル基、*n* - プチル基、*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 - プチル基、tert - プチル基、及び、シクロヘキシル基の如き直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

#### 【0089】

上記式(2)中のR<sub>1~4</sub>は上記に列挙した水素原子またはアルキル基から任意に選択できる。その中でも、単量体単位を形成する重合性単量体の重合性の観点から水素原子またはメチル基であることが好ましい。

#### 【0090】

上記式(2)中のR<sub>1~5</sub>におけるカルボン酸エステル基としては、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* - プチルエステル基、イソブチルエステル基、sec - プチルエステル基、tert - プチルエステル基、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、ドコシルエステル基、2 - エチルヘキシルエステル基、フェニルエステル基、及び2 - ヒドロキシエチルエステル基の如き直鎖、または分岐のエステル基が挙げられる。

10

#### 【0091】

上記式(2)中のR<sub>1~5</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 - エチルアミド基、N, N -ジエチルアミド基、N - イソプロピルアミド基、N, N -ジイソプロピルアミド基、N - n - プチルアミド基、N, N -ジ - n - プチルアミド基、N - イソブチルアミド基、N, N -ジイソブチルアミド基、N - sec - プチルアミド基、N, N -ジ - sec - プチルアミド基、N - tert - プチルアミド基、N - オクチルアミド基、N, N -ジオクチルアミド基、N - ノニルアミド基、N, N -ジノニルアミド基、N - デシルアミド基、N, N -ジデシルアミド基、N - ウンデシルアミド基、N, N -ジウンデシルアミド基、N - ドデシルアミド基、N, N -ジドデシルアミド基、N - ヘキサデシルアミド基、N - オクタデシルアミド基、N - フェニルアミド基、N - (2 - エチルヘキシル)アミド基、及びN, N -ジ(2 - エチルヘキシル)アミド基の如き直鎖、または分岐のアミド基が挙げられる。

20

#### 【0092】

上記式(2)中のR<sub>1~5</sub>におけるフェニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基及びカルボン酸アミド基は、更に置換されてもよい。この置換基としては、例えば、メトキシ基及びエトキシ基の如きアルコキシ基、N - メチルアミノ基及びN, N -ジメチルアミノ基の如きアミノ基、アセチル基の如きアシル基、フッ素原子及び塩素原子の如きハロゲン原子が挙げられる。

30

#### 【0093】

上記式(2)中のR<sub>1~5</sub>は上記に列挙したフェニル基、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から任意に選択できる。その中でも、上記アゾ骨格構造を有する化合物の媒体中の分散性、相溶性の点でフェニル基、カルボン酸エステル基、またはカルボン酸アミド基であることが好ましい。

#### 【0094】

40

上記高分子部位は、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との親和性を制御することができる。分散媒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>1~5</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との親和性の点で好ましい。また、分散媒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上記式(2)中のR<sub>1~5</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との親和性の点で好ましい。

#### 【0095】

上記高分子部位の分子量は、顔料の分散性を向上させる点で数平均分子量が500以上であることが好ましい。また、非水溶性溶剤への親和性を向上させるために、該高分子部

50

位の数平均分子量は200000以下であることが好ましい。さらに、製造容易性の観点から、該高分子部位の数平均分子量は2000乃至5000であることがより好ましい。

**【0096】**

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。本発明の高分子部位においても、後述するATRP法のような方法でテレケリックな高分子部位を合成すれば、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。

**【0097】**

上記アゾ骨格構造を有する化合物中のアゾ骨格構造の位置は、ランダムに点在していても、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てもよい。

**【0098】**

上記アゾ骨格構造を有する化合物中における部分構造（アゾ骨格構造）の数は、顔料への親和性と分散媒への親和性のバランスから、高分子部位を形成する単量体単位数100に対して0.5乃至1.0であることが好ましく、より好ましくは0.5乃至5である。

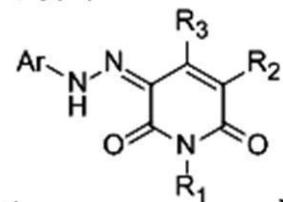
**【0099】**

なお、上記式(1)で表されるアゾ骨格構造は、下記スキームに示されるように、下記式(4)及び(5)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。

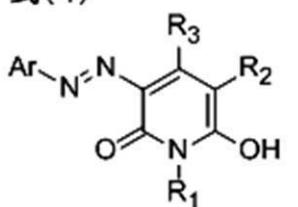
**【0100】**

**【化14】**

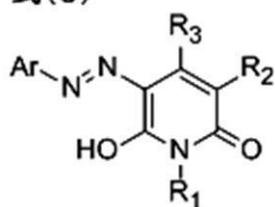
式(1)



式(4)



式(5)



**【0101】**

[式(4)及び(5)中のR<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>、及びArは、式(1)におけるR<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>、及びArと各々同義である。]

**【0102】**

<アゾ骨格構造を有する化合物の製造方法>

上記アゾ骨格構造を有する化合物は、公知の方法に従って合成することができる。

**【0103】**

具体的に、上記アゾ骨格構造を有する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。

**【0104】**

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。

**【0105】**

10

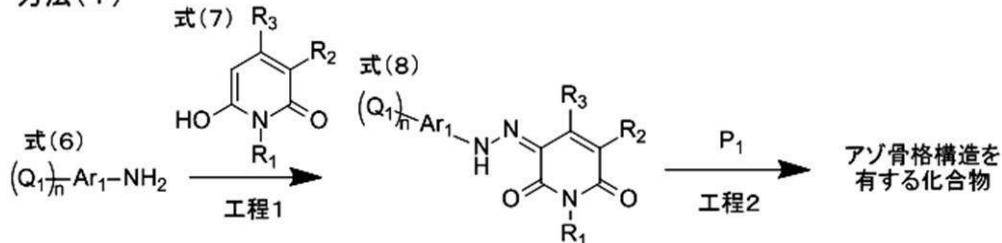
20

30

40

## 【化15】

## 方法(i)



## 【0106】

10

[式(7)及び(8)中のR<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>は、上記式(1)中のR<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>と各々同義である。式(6)及び(8)中のAr<sub>1</sub>はアリーレン基を表す。P<sub>1</sub>は上記式(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して得られる高分子部位である。式(6)及び(8)中のQ<sub>1</sub>は、P<sub>1</sub>と反応して、上記式(1)で表される部分構造と、上記式(2)で表される高分子部位とを連結させるための連結基を表す。式(6)及び(8)中のnは、整数値を表す。]

## 【0107】

20

上記に例示した方法(i)のスキームでは、まず式(6)で表されるアニリン誘導体と、化合物(7)をジアゾカップリングさせる工程1を経て、アゾ化合物(8)を合成する。さらに、アゾ化合物(8)と高分子部位P<sub>1</sub>を縮合反応等により結合させる工程2を経ることによって、上記アゾ骨格構造を有する化合物を合成することができる。

## 【0108】

まず、工程1について説明する。

## 【0109】

工程1では公知の方法を利用できる。具体的には、まず、メタノール溶剤中、アニリン誘導体(6)を塩酸、または硫酸の如き無機酸の存在下、亜硝酸ナトリウム、またはニトロシル硫酸の如き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。さらに、このジアゾニウム塩を化合物(7)とカップリングさせて、アゾ化合物(8)を合成する。

## 【0110】

30

上記アニリン誘導体(6)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。

## 【0111】

この工程1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、以下のものが挙げられる。

## 【0112】

メタノール、エタノール及びプロパノールの如きアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル及び酢酸プロピルの如きエステル類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサンの如きエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン及びヘプタンの如き炭化水素類；ジクロロメタン、ジクロロエタン及びクロロホルムの如き含ハロゲン炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン及びN,N-ジメチルイミダゾリジノンの如きアミド類；アセトニトリル及びプロピオニトリルの如きニトリル類；ギ酸、酢酸及びプロピオン酸の如き酸類；水。

40

## 【0113】

また、上記溶剤は必要に応じて2種以上を混合して用いてもよく、また、基質の溶解性に応じて、混合使用の際の混合比を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、上記式(6)で表される化合物の質量の1.0乃至20倍の範囲であることが好ましい。

## 【0114】

50

この工程 1 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。

**【 0115 】**

次に、工程 2 で用いる高分子部位 P<sub>1</sub> の合成方法について説明する。

**【 0116 】**

高分子部位 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 ] 。

**【 0117 】**

具体的に、高分子部位を合成するための重合方法としては、ラジカル重合、カチオン重合、及びアニオン重合が挙げられるが、その中でも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。

**【 0118 】**

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

**【 0119 】**

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、または酸化還元反応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、アゾ系重合開始剤、有機過酸化物系重合開始剤、無機過酸化物系重合開始剤、有機金属化合物系重合開始剤、及び光重合開始剤が挙げられる。より具体的には、以下のものが挙げられる。

**【 0120 】**

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)、及び4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)の如きアゾ系重合開始剤；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カーボネート、tert-ヘキシリルパーオキシベンゾエート、及びtert-ブチルパーオキシベンゾエートの如き有機過酸化物系重合開始剤；過硫酸カリウム、及び、過硫酸アンモニウムの如き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、及びセリウム(IV)塩-アルコール系の如きレドックス開始剤、ベンゾフェノン類、ベンゾインエーテル類、アセトフェノン類、及びチオキサントン類の如き光重合開始剤。

**【 0121 】**

これらのラジカル重合開始剤は、必要に応じて 2 種以上を併用しても良い。

**【 0122 】**

この際使用される重合開始剤の使用量は、重合性单量体 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。

**【 0123 】**

また、上記 P<sub>1</sub> で表される高分子部位は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合、及び塊状重合の何れの重合方法を用いて製造することも可能である。その中でも、製造時に用いる各成分を溶解し得る溶媒中の溶液重合が好ましい。溶媒としては、極性有機溶剤や非極性有機溶剤を用いることができる。極性有機溶剤としては、メタノール、エタノール及び 2-プロパノールの如きアルコール類；アセトン及びメチルエチルケトンの如きケトン類；テトラヒドロフラン及びジエチルエーテルの如きエーテル類；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が挙げられる。非極性有機溶剤としては、トルエン及びキシレンが挙げられる。また、これらの溶剤は、単独または混合して使用することができる。これらのうち沸

10

20

30

40

50

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。

#### 【0124】

重合温度は、用いる重合開始剤の種類により好ましい温度範囲は異なり、特に制限されるものではないが、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の場合である。

#### 【0125】

上記P<sub>1</sub>で表される高分子部位は、公知の方法を用いて、さらに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、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、及び特許第3721617号公報）、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、重金属及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）、MADIX法（例えば、国際公開第99/05099号パンフレット）、及びDT法〔例えば、Atsus hi 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高分子部位P<sub>1</sub>を製造することができる。

#### 【0126】

次に、工程2について説明する。

#### 【0127】

工程2では公知の方法を利用できる。具体的には、カルボキシル基を有する高分子部位P<sub>1</sub>とヒドロキシル基を有するアゾ化合物(8)を使用することで、連結基がカルボン酸エステル結合を有する上記アゾ骨格構造を有する化合物を合成することができる。また、カルボキシル基を有する高分子部位P<sub>1</sub>と、アミノ基を有するアゾ化合物(8)を使用することで、連結基がカルボン酸アミド結合を有する上記アゾ骨格構造を有する化合物を合成することができる。具体的には、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）、及びショッテン-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。

#### 【0128】

この工程2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、以下のものが挙げられる。

#### 【0129】

ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサンの如きエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン及びヘプタンの如き炭化水素類；ジクロロメタン、ジクロロエタン及びクロロホルムの如き含ハロゲン炭化水素類；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-メチルピロリドン及びN,N-ジメチルイミダゾリジノンの如きアミド類；アセトニトリル及びプロピオニトリルの如きニトリル類。

#### 【0130】

10

20

30

40

50

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る。溶剤を混合して使用する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、一般式(6)で表される化合物の質量に対し1.0乃至20倍の範囲が好ましい。

#### 【0131】

この工程2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。

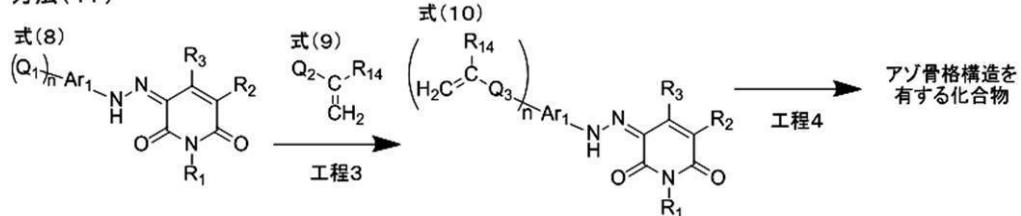
#### 【0132】

次に、方法(iii)について、スキームの一例を以下に示し、詳細に説明する。

#### 【0133】

#### 【化16】

##### 方法(iii)



#### 【0134】

[式(8)中のR<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>、Ar<sub>1</sub>、Q<sub>1</sub>、及びnは、上記方法(i)のスキーム中の式(8)中のR<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>、Ar<sub>1</sub>、Q<sub>1</sub>、及びnと各々同義である。式(9)中のQ<sub>2</sub>は、式(8)中のQ<sub>1</sub>と反応して、式(10)中のQ<sub>3</sub>を形成する置換基を表す。式(9)及び(10)中のR<sub>14</sub>は上記式(2)中のR<sub>14</sub>と同義である。Q<sub>3</sub>は式(8)中のQ<sub>1</sub>及び式(9)中のQ<sub>2</sub>が反応し、上記式(1)で表される部分構造と、上記(2)で表される高分子部位とを連結させるための連結基を表す。]

#### 【0135】

上記に例示した方法(iii)のスキームでは、まず、式(8)で表されるアゾ化合物と、式(9)で表されるビニル基含有化合物を反応させる工程3を経て、重合性官能基を有するアゾ化合物(10)を合成する。さらに、重合性官能基を有するアゾ化合物(10)を、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共に重合する工程4を経て、上記アゾ骨格構造を有する化合物を合成することができる。

#### 【0136】

まず、工程3について説明する。

#### 【0137】

工程3では方法(i)における工程2と同様の方法を利用し、重合性官能基を有するアゾ化合物(10)を合成することができる。具体的には、Q<sub>2</sub>がカルボキシル基であるビニル基含有化合物(9)と、Q<sub>1</sub>がヒドロキシル基であるアゾ化合物(8)を使用することで、Q<sub>3</sub>がカルボン酸エステル結合を有する連結基であるアゾ化合物(10)を合成することができる。また、Q<sub>2</sub>がカルボキシル基であるビニル基含有化合物(9)と、Q<sub>1</sub>がアミノ基であるアゾ化合物(8)を使用することで、Q<sub>3</sub>がカルボン酸アミド結合を有する連結基であるアゾ化合物(10)を合成することができる。

#### 【0138】

上記ビニル基含有化合物(9)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。

#### 【0139】

次に、工程4について説明する。工程4では、重合性官能基を有する化合物(10)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共重合することによって、上記式(1)で表されるアゾ骨格構造を有する化合物を合成することができる。工程4の合成法は、上記方法(i)の高分子部位P<sub>1</sub>の合成と同様な方法を利用できる。

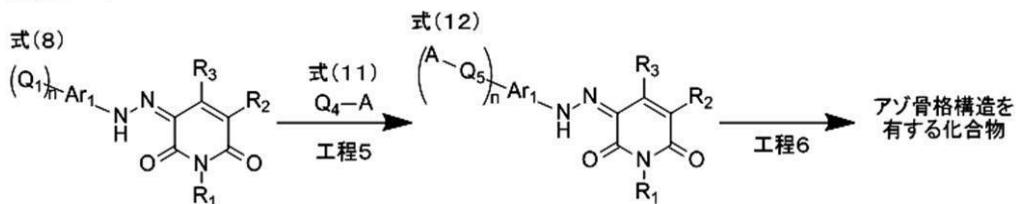
#### 【0140】

次に、方法(iii)について、スキームの一例を以下に示し、詳細に説明する。

**【0141】**

**【化17】**

方法(iii)



10

**【0142】**

[式(8)中の $R_1$ 乃至 $R_3$ 、 $Ar_1$ 、 $Q_1$ 、及び $n$ は上記方法(i)のスキーム中の式(8)中の $R_1$ 乃至 $R_3$ 、 $Ar_1$ 、 $Q_1$ 、及び $n$ と各々同義である。式(12)中の $Q_5$ は式(8)中の $Q_1$ 及び式(11)中の $Q_4$ が反応し、上記式(1)で表される部分構造と、上記式(2)で表される高分子部位とを連結させるための連結基を表す。Aは塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を表す。]

**【0143】**

上記に例示した方法(iii)のスキームでは、まず、式(8)で表されるアゾ化合物と、式(11)で表されるハロゲン原子含有化合物を反応させる工程5を経て、ハロゲン原子を有するアゾ化合物(12)を合成する。さらに、ハロゲン原子を有するアゾ化合物(12)を重合開始剤として、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重合する工程6を経て、上記アゾ骨格構造を有する化合物を合成することができる。

20

**【0144】**

まず、工程5について説明する。

**【0145】**

工程5では上記方法(i)の工程2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(12)を合成することができる。具体的には、例えば、 $Q_4$ がカルボキシル基を有する置換基であるハロゲン原子含有化合物(11)と $Q_1$ がヒドロキシル基を有する置換基であるアゾ化合物(8)を使用することで、ハロゲン原子を有するアゾ化合物(12)を合成することができる。また、 $Q_4$ がカルボキシル基を有する置換基であるハロゲン原子含有化合物(11)と、 $Q_1$ がアミノ基を有する置換基であるアゾ化合物(8)を使用することで、ハロゲン原子を有するアゾ化合物(12)を合成することができる。

30

**【0146】**

上記カルボキシル基を有するハロゲン原子含有化合物(11)としては、例えば以下のものが挙げられる。

**【0147】**

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及び1 - クロロエチル安息香酸。また、これらの酸の酸ハロゲン化物、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。

40

**【0148】**

50

ヒドロキシリ基を有するハロゲン原子含有化合物(11)としては、例えば、1-クロロエタノール、1-ブロモエタノール、1-ヨードエタノール、1-クロロプロパノール、2-ブロモプロパノール、2-クロロ-2-ブロパノール、2-ブロモ-2-メチルプロパノール、2-フェニル-1-ブロモエタノール、及び2-フェニル-2-ヨードエタノールが挙げられる。

[ 0 1 4 9 ]

次に、工程 6 について説明する。

〔 0 1 5 0 〕

工程 6 では方法 ( i ) 中の A T R P 法を利用し、ハロゲン原子を有するアゾ化合物 ( 1 2 ) と、上記単量体単位 ( 2 ) を形成する重合性単量体とを重合することで、アゾ骨格構造を有する化合物を合成することができる。

10

〔 0 1 5 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は、以下のものが挙げられる。

[ 0 1 5 2 ]

【6-15-2】  
 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ni}^0$ 、 $\text{Ni}^+$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^0$ 、 $\text{Pd}^+$ 、 $\text{Pt}^0$ 、 $\text{Pt}^+$ 、 $\text{Pt}^{2+}$ 、 $\text{Rh}^+$ 、 $\text{Rh}^{2+}$ 、 $\text{Rh}^{3+}$ 、 $\text{Co}^+$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ir}^0$ 、 $\text{Ir}^+$ 、 $\text{Ir}^{2+}$ 、 $\text{Ir}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ru}^{2+}$ 、 $\text{Ru}^{3+}$ 、 $\text{Ru}^{4+}$ 、 $\text{Ru}^{5+}$ 、 $\text{Os}^{2+}$ 、 $\text{Os}^{3+}$ 、 $\text{Re}^{2+}$ 、 $\text{Re}^{3+}$ 、 $\text{Re}^{4+}$ 、 $\text{Re}^{6+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、及び $\text{Mn}^{3+}$ 。その中でも、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ru}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、及び $\text{Ni}^{2+}$ が好ましく、特に入手の容易性から、 $\text{Cu}^+$ がより好ましい。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、及びシアノ化第一銅等を好適に使用することができる。

20

【 0 1 5 3 】

ATRP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、2,2'-ビピリジル及びその誘導体、1,10-フェナントロリン及びその誘導体、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фин、及びトリブチルホスфинが挙げられる。その中でも、製造容易性を考慮すると、特にN,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミンの如き脂肪族ポリアミン類が好ましい。

30

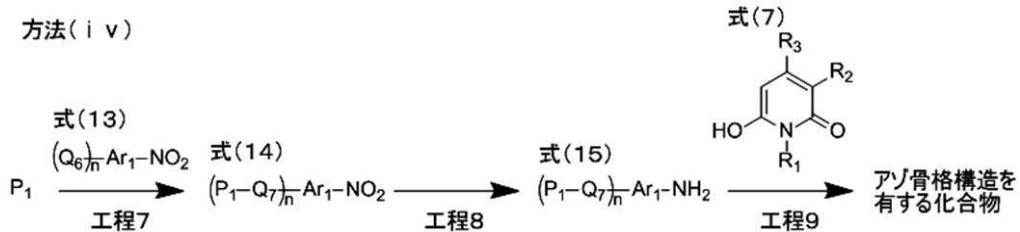
[ 0 1 5 4 ]

次に、方法(iV)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(iV)は、予めアミノ基を有するアリール基と結合した上記式(2)で表される単量体単位を有する高分子部位とピリドン類縁体である中間体をそれぞれ合成し、ジアゾカップリングすることによりアゾ骨格構造を有する化合物を合成する。

[ 0 1 5 5 ]

【化 1 8】

### 方法(i.v)



40

【 0 1 5 6 】

[ $P_1$  は上記方法 (i) のスキーム中の  $P_1$  と同義である。式(13)乃至式(15)中の  $A_{r_1}$  及び  $n$  は、上記方法 (i) のスキーム中の式(8)中の  $A_{r_1}$  及び  $n$  と各々同義である。式(13)中の  $Q_6$  は、 $P_1$  と反応して式(14)中の  $Q_7$  を形成する置換基]

50

を表す。式(14)及び(15)中のQ<sub>7</sub>は式(13)中のQ<sub>6</sub>とP<sub>1</sub>が反応し、上記式(1)で表される部分構造と、上記(2)で表される高分子部位とを連結させるための連結基を表す。】

#### 【0157】

上記に例示したスキームでは、まず、高分子部位P<sub>1</sub>にニトロ基含有アリーレン基(13)を導入する工程7を経て、ニトロ基含有アリーレン基を有する高分子部位(14)を合成する。次に、ニトロ基含有アリーレン基を有する高分子部位(14)を還元する工程8を経て、アミノ基含有アリーレン基を有する高分子部位(15)を合成する。さらに、アミノ基含有アリーレン基を有する高分子部位(15)とピリドン類縁体である中間体(7)をジアゾカップリングする工程9を経て、アゾ骨格構造を有する化合物を合成する。

10

#### 【0158】

まず、工程7について説明する。

#### 【0159】

工程7では、上記方法(i)の工程2と同様の方法を利用し、ニトロ基含有アリーレン基を有する高分子部位(14)を合成することができる。例えば、カルボキシル基を有する高分子部位P<sub>1</sub>とQ<sub>6</sub>がヒドロキシル基であるニトロ基含有アリーレン基(13)を反応させることで、連結基がカルボン酸エステル結合であるニトロ基含有アリーレン基を有する高分子部位(14)を合成することができる。また、カルボキシル基を有する高分子部位P<sub>1</sub>とQ<sub>6</sub>がアミノ基であるニトロ基含有アリーレン基(14)を反応させることで、連結基がカルボン酸アミド結合であるニトロ基含有アリーレン基を有する高分子部位(14)を合成することができる。

20

#### 【0160】

上記式(13)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。

#### 【0161】

次に、工程8について説明する。

#### 【0162】

工程8では公知の方法を利用できる。具体的には、金属化合物等を用いる方法としては、例えば、「実験化学講座」、丸善(株)、第2版、第17-2巻、162-179頁。接觸水素添加法としては、例えば、「新実験化学講座」、丸善(株)、第1版、第15巻、390-448頁、または国際公開第2009/060886号等に記載の方法が利用できる。

30

#### 【0163】

この工程8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、以下のものが挙げられる。

#### 【0164】

メタノール、エタノール、及びプロパノールの如きアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸プロピルの如きエステル類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、及びジオキサンの如きエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、及びヘプタンの如き炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、及びN,N-ジメチルイミダゾリジノンの如きアミド類。

40

#### 【0165】

また、上記溶剤は必要に応じて2種以上を混合して用いてもよく、また、混合使用の際の混合比を任意に定めることができる。上記溶剤の使用量は、基質の溶解性に応じて、任意に定めることができるが、反応速度を考慮すると上記式(14)で表される化合物の質量の1.0乃至20倍の範囲が好ましい。

#### 【0166】

この工程は、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。

#### 【0167】

50

工程 8 では上記方法 ( i ) の工程 2 と同様の方法を適用し、アミノ基含有アリーレン基を有する高分子部位 ( 15 ) を合成することができる。

【 0168 】

次に、工程 9 について説明する。

【 0169 】

工程 9 では上記方法 ( i ) の工程 1 と同様の方法を適用し、アゾ骨格構造を有する化合物を合成することができる。

【 0170 】

各工程で得られた上記アゾ骨格構造を有する化合物、及び、上記式 ( 8 ) 、 ( 10 ) 、 ( 12 ) 、 ( 14 ) 、 ( 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、及びシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーが挙げられる。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、高純度で得ることが可能である。10

【 0171 】

< 化合物の同定、定量 >

上記工程で得られた上記式 ( 8 ) 、 ( 10 ) 、 ( 12 ) 、 ( 14 ) 、 ( 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、 A V A N C E - 6 0 0 、ブルカー・バイオスピン(株)社製 ] 、 E S I - T O F M S ( L C / M S D T O F 、 Ag 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。20

【 0172 】

上記の工程で得られたアゾ骨格構造を有する化合物は、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、 A V A N C E - 6 0 0 、ブルカー・バイオスピン(株)社製 ] 、 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。

【 0173 】

< 顔料分散剤、及び、顔料組成物 >

次に、本発明の顔料分散剤及び顔料組成物について説明する。30

【 0174 】

本発明の顔料分散剤は、上記のアゾ骨格構造を有する化合物が、各種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、このアゾ骨格構造を有する化合物を含有することが好ましい。このとき、上記アゾ骨格構造を有する化合物は、単独または 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。

【 0175 】

また、本発明の顔料組成物は、上記のアゾ骨格構造を有する化合物と、顔料とを有することを特徴とする。この顔料組成物は、塗料、インキ、トナー、及び樹脂成形品に用いることが可能である。

【 0176 】

本発明の顔料組成物に含有されるイエロー顔料としては、例えば「 O r g a n i c P i g m e n t s H a n d b o o k 」 2 0 0 6 年発行(著者 / 発行者 ; 橋本勲)に記載のイエロー顔料の中から適宜選択して用いることができる。具体的には、モノアゾ系顔料、ビスアゾ系顔料、ポリアゾ系顔料、イソインドリン系顔料、縮合アゾ系顔料、アゾメチン系顔料、アントラキノン系顔料、またはキノキサリン系顔料が挙げられる。その中でも、モノアゾ系顔料、ビスアゾ系顔料、ポリアゾ系顔料、及びイソインドリン系顔料が好適に使用できる。さらに、その中でも、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 7 4 , 8 3 , 9 3 , 1 2 8 , 1 5 5 , 1 7 5 及び 1 8 0 の如きアセトアセトアニリド系顔料 ; C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 3 9 及び 1 8 5 の如きイソインドリン系顔料は、本発明のアゾ骨格構造を有する化合物との親和性が高いことから好ましい。特に、C . I .40

P i g m e n t Y e l l o w 1 5 5 または 1 8 5 は、本発明のアゾ骨格構造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。

【 0 1 7 7 】

上記イエロー顔料は単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

【 0 1 7 8 】

本発明の顔料組成物に含有されるイエロー着色剤としては、顔料の分散性を阻害しない限りは、上記のイエロー顔料と共に公知のイエロー着色剤を併用して用いることができる。

【 0 1 7 9 】

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、メチン化合物、キノフタロン化合物、及びアリルアミド化合物に代表される化合物が挙げられる。 10

【 0 1 8 0 】

具体的には、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 2 , 1 3 , 1 4 , 1 5 , 1 7 , 6 2 , 9 4 , 9 5 , 9 7 , 1 0 9 , 1 1 0 , 1 1 1 , 1 2 0 , 1 2 7 , 1 2 9 , 1 3 9 , 1 4 7 , 1 5 1 , 1 5 4 , 1 6 8 , 1 7 4 , 1 7 6 , 1 8 1 , 1 9 1 , 1 9 4 , 2 1 3 , 2 1 4 ; C . I . バットイエロー-1、3、20；ミネラルファストイエロー、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、パーマネントイエロー-N C G ; C . I . S o l v e n t Y e l l o w 9 , 1 7 , 2 4 , 3 1 , 3 5 , 5 8 , 9 3 , 1 0 0 , 1 0 2 , 1 0 3 , 1 0 5 , 1 1 2 , 1 6 2 及び 1 6 3 を用いることができる。 20

【 0 1 8 1 】

本発明の顔料組成物に含有されるマゼンタ顔料としては、例えば「O r g a n i c P i g m e n t s H a n d b o o k 」2 0 0 6 年発行（著者 / 発行者；橋本勲）に記載のマゼンタ顔料の中から適宜選択して用いることができる。具体的には、キナクリドン系顔料、モノアゾナフトール系顔料、ジスアゾナフトール系顔料、ペリレン系顔料、チオインジゴ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ナフトールA S 系顔料、及びB O N A レーキ系顔料が挙げられる。その中でも、キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ナフトールA S 系顔料及びB O N A レーキ系顔料が好ましい。

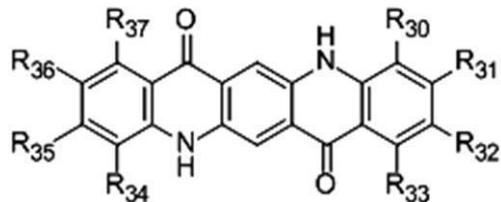
【 0 1 8 2 】

さらに、それらのマゼンタ顔料のうち、以下のものが本発明のアゾ骨格構造を有する化合物との親和性が高いことからより好ましい。下記式(16)で表されるキナクリドン系顔料、下記式(17)で表されるジケトピロロピロール系顔料、下記式(18)で表されるナフトールA S 系顔料及びB O N A レーキ系顔料。 30

【 0 1 8 3 】

【 化 1 9 】

式(16)



【 0 1 8 4 】

[ 式(16) 中、R<sub>30</sub> 乃至 R<sub>37</sub> は、それぞれ独立して、水素原子、塩素原子、またはメチル基を表す。 ]

【 0 1 8 5 】

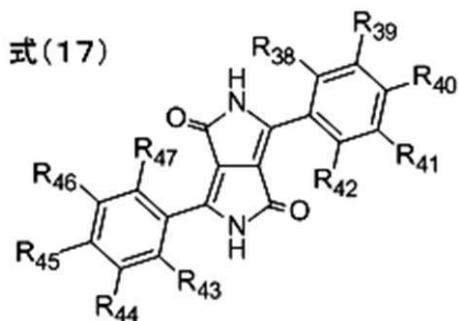
10

20

30

40

【化 2 0】



10

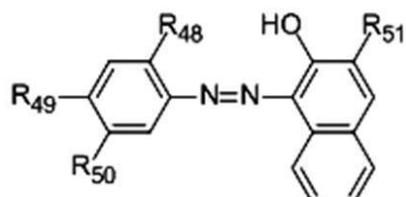
【0 1 8 6】

[式(17)中、R<sub>38</sub>乃至R<sub>47</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、塩素原子、t-ブチル基、シアノ基、またはフェニル基を表す。]

【0 1 8 7】

【化 2 1】

式(18)



20

【0 1 8 8】

[式(18)中、R<sub>48</sub>乃至R<sub>50</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、メトキシ基、メチル基、ニトロ基、塩素原子、N,N-ジエチルアミノスルホニル基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、またはCONHR<sub>52</sub>基を表し、R<sub>51</sub>はアミノ基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、またはCONHR<sub>53</sub>基を表し、R<sub>52</sub>及びR<sub>53</sub>はそれぞれ独立して、水素原子またはフェニル基を表す。]

【0 1 8 9】

上記式(16)で示されるキナクリドン系顔料としては、例えば、C.I.Pigment Red 202, 122, 192及び209が挙げられる。

【0 1 9 0】

上記式(16)中のR<sub>30</sub>乃至R<sub>37</sub>は、上記に列挙した置換基から任意に選択できる。その中でも、本発明のアゾ骨格構造を有する化合物との親和性の観点から、R<sub>30</sub>、R<sub>32</sub>乃至R<sub>34</sub>、R<sub>36</sub>及びR<sub>37</sub>が水素原子であり、R<sub>31</sub>及びR<sub>35</sub>が水素原子、塩素原子、またはメチル基であることが好ましい。

【0 1 9 1】

上記式(17)で示されるジケトピロロピロール系顔料としては、例えば、C.I.Pigment Red 255, 254及び264が挙げられる。

【0 1 9 2】

上記式(17)中のR<sub>38</sub>乃至R<sub>47</sub>は、上記に列挙した置換基から任意に選択できる。その中でも、本発明のアゾ骨格構造を有する化合物との親和性の観点から、R<sub>38</sub>、R<sub>39</sub>、R<sub>41</sub>乃至R<sub>44</sub>、R<sub>46</sub>及びR<sub>47</sub>が水素原子であり、R<sub>40</sub>及びR<sub>45</sub>が水素原子またはフェニル基であることが好ましい。

【0 1 9 3】

上記式(18)で示されるナフトール系AS顔料としては、例えば、C.I.Pigment Red 2, 3, 5, 6, 7, 23, 150, 146, 184, 269が挙げられる。

【0 1 9 4】

上記式(18)で示されるBONAレーキ系顔料としては、例えば、C.I.Pigment Red 2, 3, 5, 6, 7, 23, 150, 146, 184, 269が挙げられる。

50

ent Red 48:2, 48:3, 48:4, 57:1が挙げられる。

【0195】

上記式(18)中のR<sub>48</sub>乃至R<sub>51</sub>は、上記の中でも本発明のアゾ骨格構造を有する化合物との親和性の観点から、R<sub>48</sub>乃至R<sub>50</sub>のうち少なくとも一つがCONHR<sub>52</sub>基であり、R<sub>51</sub>はCONHR<sub>53</sub>基であることが好ましい。R<sub>53</sub>は水素原子である場合が、本発明のアゾ骨格構造を有する化合物との親和性の観点から好ましい。

【0196】

本発明においては、特に、C.I.Pigment Red 122及び202の如きキナクリドン系顔料、C.I.Pigment Red 255, 264及び150の如きナフトールAS系顔料は、本発明のアゾ骨格構造を有する化合物との親和性の観点から特に好ましい。

10

【0197】

上記マゼンタ顔料は単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

【0198】

本発明の顔料組成物に含有されるマゼンタ着色剤としては、顔料の分散性を阻害しない限りは、上記のマゼンタ顔料と共に公知のマゼンタ着色剤を併用して用いることができる。

【0199】

併用できるマゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、及びペリレン化合物等が挙げられる。

20

【0200】

具体的には、C.I.Pigment Red 81:1, 144, 166, 169, 177, 185, 220, 221及び238が挙げられる。

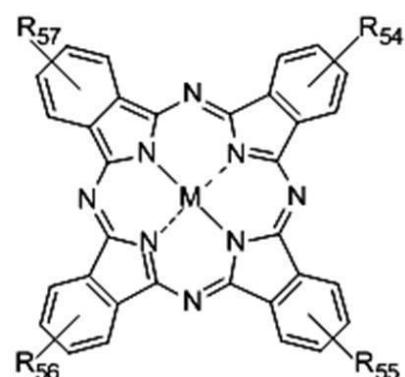
【0201】

本発明の顔料組成物に含有されるシアン顔料としては、下記式(19)で表されるフタロシアニン顔料が好適に使用できる。

【0202】

【化22】

式(19)



30

【0203】

[式(19)中、R<sub>54</sub>乃至R<sub>57</sub>はそれぞれ独立して、水素、アルキル基、スルホン酸基、または、スルホン酸塩基を表し、Mは金属原子または水素原子を表す。]

40

【0204】

上記式(19)で表されるフタロシアニン顔料としては、例えば、C.I.Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:5, 15:6, 16, 17, 17:1, 68, 70, 75, 76及び79が挙げられる。

【0205】

その中でも、特に、C.I.Pigment Blue 15, 15:1, 15:2,

50

15:3, 15:4, 15:5及び15:6は、本発明のアゾ骨格構造を有する化合物との親和性の観点からより好ましい。

【0206】

上記顔料は単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

【0207】

本発明の顔料組成物に含有されるシアン着色剤としては、顔料の分散性を阻害しない限りは、上記シアン顔料と共に公知のシアン着色剤を併用して用いることができる。

【0208】

併用できるシアン着色剤としては、例えば、C.I.Pigment Blue 1, 10  
1:2, 1:3, 2, 2:1, 2:2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 9:1, 10, 10  
0:1, 11, 12, 13, 14, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 24:  
1, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 36  
:1, 52, 53, 56, 56:1, 57, 58, 59, 60, 61, 61:1, 62,  
63, 64, 65, 66, 67, 69, 71, 72, 73, 74, 77, 78, 80, 8  
1, 82, 83及び84が挙げられる。

【0209】

また、色調を整えるためにシアン着色剤以外の着色剤を用いることができる。例えば、C.I.Pigment Blue 15:3にC.I.Pigment Green 7を混合して用いることで、シアンの色純度を向上させることができる。

【0210】

本発明の顔料組成物に含有されるブラック着色剤としては、カーボンブラックが好適に使用できる。

【0211】

本発明に用いられるカーボンブラックは、特に制限はないが、例えばサーマル法、アセチレン法、チャンネル法、ファーネス法、及びランプブラック法の如き製法により得られたカーボンブラックを用いることができる。

【0212】

本発明に用いるカーボンブラックの平均一次粒径は、特に制限はないが、色調の観点から平均一次粒径が14乃至80nmであることが好ましく、より好ましくは25乃至50nmである。

【0213】

尚、カーボンブラックの平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡で拡大した写真を撮影して測定することができる。

【0214】

本発明に用いるカーボンブラックのDBP吸油量は、特に制限はないが、30乃至200mL/100gであることが好ましく、より好ましくは40乃至150mL/100gである。カーボンブラックのDBP吸油量が上記の範囲内であることによって、印字画像の着色力をさらに向上させることが可能となる。

【0215】

尚、カーボンブラックのDBP吸油量とは、カーボンブラック100gが吸収するDBP(ジブチルフタレート)量であり、「JIS K6217」に準拠して測定することができる。

【0216】

また、カーボンブラックのpHは、上記アゾ骨格構造を有する化合物のカーボンブラックの分散性を著しく阻害するものでなければ特に制限はない。

【0217】

尚、カーボンブラックのpHは、カーボンブラックと蒸留水の混合液をpH電極で測定することができる。

【0218】

カーボンブラックの比表面積は、特に制限はないが、300m<sup>2</sup>/g以下であることが

20

30

40

50

好ましく、より好ましくは  $100\text{ m}^2/\text{g}$  以下である。カーボンブラックの比表面積が上記範囲内であることによって、アゾ骨格構造を有する化合物の添加量をより低減させることができるとなる。

#### 【0219】

尚、カーボンブラックの比表面積とは BET 比表面積であり、「ISO 4652」に準拠して測定することができる。

#### 【0220】

上記カーボンブラックは単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

#### 【0221】

本発明に用いるブラック着色剤としては、該カーボンブラックの分散性を阻害しない限りは、上記カーボンブラックと共に公知のブラック着色剤を併用して用いることができる。

10

#### 【0222】

併用できるブラック着色剤としては、例えば、C.I. Pigment Black 1, 10, 31; C.I. Natural Black 1, 2, 3, 4, 5, 6; 活性炭が挙げられる。

#### 【0223】

さらに、本発明の顔料組成物に含有されるブラック着色剤としては、調色のために、公知のマゼンタ着色剤、シアン着色剤、またはイエロー着色剤を併用して用いてもよい。

#### 【0224】

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、マゼンタ顔料、シアン顔料またはカーボンブラック以外の顔料でも、本発明の顔料分散剤と親和性がある顔料であれば用いることができるため、上記の顔料に限定されるものではない。

20

#### 【0225】

これらは、上記顔料に対応する原料から製造され、精製、結晶系や粒子径の制御及び表面処理によって調製されていない顔料、すなわち粗製顔料であってもよい。また、上記アゾ骨格構造を有する化合物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よい。

#### 【0226】

顔料組成物における顔料とアゾ骨格構造を有する化合物との質量基準での組成比 [ (顔料) : (アゾ骨格構造を有する化合物) ] は、100:0.1乃至100:100であることが好ましく、より好ましくは、100:0.5乃至100:20である。顔料とアゾ骨格構造を有する化合物との組成比が上記範囲内であることによって、顔料分散性が更に向上する。

30

#### 【0227】

顔料組成物は湿式または乾式にて製造が可能である。本発明のアゾ骨格構造を有する化合物は非水溶性溶剤との高い親和性を有していることから、簡便に均一な顔料組成物を製造することが可能な湿式による製造が好ましい。具体的には、下記のようにして顔料組成物を作製することができる。

#### 【0228】

分散媒中に顔料分散剤及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。さらにニーダー、ロールミル、ポールミル、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、及びハイスピードミルの如き分散機により機械的剪断力を加える。これにより、顔料の表面に顔料分散剤を吸着させ、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。

40

#### 【0229】

本発明の顔料組成物は、製造時にさらに助剤を添加してもよい。例えば、表面活性剤、分散剤、充填剤、標準化剤、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、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 吸收剤、光安定化剤、及びこれらの組み合わせが挙げられる。また、本発明の顔料分散剤は粗

50

製顔料製造の際に予め添加しておいても良い。

**【0230】**

<顔料分散体>

次に、本発明の顔料分散体について説明する。

**【0231】**

本発明の顔料分散体は、上記顔料組成物と、分散媒である非水溶性溶剤とを有するものである。顔料分散体は、上記顔料組成物を非水溶性溶剤に分散させたものでもよいし、上記顔料組成物の各構成成分を非水溶性溶剤に分散させたものであってもよい。例えば、下記のようにして顔料分散体を作製することができる。

**【0232】**

分散媒中に、必要に応じて顔料分散剤及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。さらにボールミル、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、及びハイスピードミルの如き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。

10

**【0233】**

本発明の顔料分散体における分散媒である非水溶性溶剤は、顔料分散体の目的用途に応じて決められるものであり、特に限定されない。例えば、酢酸メチル、酢酸エチル及び酢酸プロピルの如きエステル類；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、トルエン及びキシレンの如き炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン及びテトラブロモエタンの如きハロゲン化炭化水素類が挙げられる。

20

**【0234】**

本発明の顔料分散体における分散媒である非水溶性溶剤は、重合性単量体であってもよい。重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

**【0235】**

スチレン、*n*-メチルスチレン、*n*-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、ビニルヘキシルケトン、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、及びアクリルアミド。

30

**【0236】**

その中でも、非水溶性溶剤は、本発明のアゾ骨格構造を有する化合物との親和性の観点から、スチレンであることが好ましい。

40

**【0237】**

非水溶性溶剤中に溶かし込むことができる樹脂は、顔料組成物の目的用途に応じて決められるものであり、特に限定されない。例えば、ポリスチレン樹脂、スチレン共重合体、ポリアクリル酸樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタク

50

リル酸エステル樹脂、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、及びポリペプチド樹脂が挙げられる。またこれらの樹脂を2種以上混合して用いてもよい。

**【0238】**

<トナー>

次に、トナーについて説明する。

**【0239】**

本発明のトナーは、結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子を有する。ここで、着色剤として、上記の顔料組成物を用いることにより、トナー粒子中での顔料の分散性が良好に保たれるため、着色力の高いトナーを得ることが可能となる。

10

**【0240】**

結着樹脂としては、一般的に用いられている公知の樹脂を使用することが可能である。

**【0241】**

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、及びスチレン - ブタジエン共重合体が挙げられる。

**【0242】**

また、トナー粒子は重合法により重合性单量体を重合することによって直接トナー粒子を得てもよく、このときに用いられる重合性单量体としては以下のものが挙げられる。

20

**【0243】**

スチレン、*n*-メチルスチレン、*n*-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、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン及び*p*-エチルスチレンの如きスチレン系单量体；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-エチルヘキシリル、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及びメタクリル酸アミドの如き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-エチルヘキシリル、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、アクリロニトリル及びアクリル酸アミドの如きアクリレート系单量体；ブタジエン、イソブレン及びシクロヘキセンの如きオレフィン系单量体。

30

**【0244】**

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頁参照]。理論ガラス転移温度が上記範囲内であることによって、トナーの保存安定性、耐久安定性、フルカラー画像の鮮明性をさらに向上させることが可能となる。

40

**【0245】**

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、電荷制御剤、及びワックスの如き添加剤のトナー粒子中における分布を制御することができる。例えば、懸濁重合法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ってその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、上記アゾ骨格構造を有する化合物、着色剤及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望ましい形態にすることが可能である。

50

## 【0246】

さらに、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、結着樹脂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。

## 【0247】

この架橋剤としては、二官能の架橋剤及び三官能以上の架橋剤を用いることができる。

## 【0248】

二官能の架橋剤としては、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、ジプロピレンジオールジアクリレート、ポリプロピレンジオールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート、及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。10

## 【0249】

三官能以上の架橋剤としては、ペンタエリスリト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及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、及びトリアリルトリメリテートが挙げられる。20

## 【0250】

これらの架橋剤は、トナーの定着性、及び耐オフセット性の点で、上記重合性单量体100質量部に対して、0.05乃至10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1乃至5質量部である。

## 【0251】

さらに、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を用いることができる。

## 【0252】

ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス及びペトロラタムの如き石油系ワックス及びその誘導体；モンタンワックス及びその誘導体；フィッシャー・トロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体；カルナバワックス及びキャンデリラワックスの如き天然ワックス及びそれらの誘導体が挙げられる。該誘導体には、酸化物、ビニルモノマーとのブロック共重合物、及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の如きアルコール、ステアリン酸及びパルミチン酸の如き脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物ワックス、及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。30

## 【0253】

上記ワックスの添加量としては、結着樹脂100質量部に対して2.5乃至15.0質量部であることが好ましく、より好ましくは3.0乃至10.0質量部である。ワックスの添加量が上記範囲内であることによって、定着性と帶電性をさらに良好にすることが可能となる。また、トナーの現像システムに応じた最適の摩擦帶電量をコントロールするために、必要に応じてトナー粒子に電荷制御剤を含有させてもよい。40

## 【0254】

トナーは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するために荷電制御剤を含有していてもよい。

## 【0255】

電荷制御剤としては、公知のものが利用できる。その中でも、特に帶電スピードが速く50

、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる電荷制御剤が好ましい。さらに、トナー粒子を懸濁重合法といった重合法により重合性単量体から直接製造する場合には、重合阻害性が低く、水系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。

**【0256】**

電荷制御剤としては、負帯電性の荷電制御剤と正帯電性の荷電制御剤を用いることができる。

**【0257】**

負帯電性の荷電制御剤としては、例えば、以下のものを用いることができる。

**【0258】**

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；サリチル酸誘導体及びその金属錯体。10

**【0259】**

また、正帯電性の荷電制御剤としては、以下のものを用いることができる。

**【0260】**

ニグロシン及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の如き 4 級アンモニウム塩。10

**【0261】**

これらの荷電制御剤は単独または 2 種類以上組み合わせて用いることができる。

**【0262】**

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よい。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、及びこれらを表面処理したものが使用できる。20

**【0263】**

<トナー粒子の製造方法>

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、及び乳化重合法が挙げられる。製造時の環境負荷及び粒径の制御性の観点から、これらの製造方法のうち、特にトナー粒子が、懸濁重合法または懸濁造粒法により製造されることが好ましい。

**【0264】**

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。30

**【0265】**

まず、本発明の顔料組成物を含む着色剤、重合性単量体、ワックス成分及び重合開始剤等を混合して重合性単量体組成物を調製する。次に、該重合性単量体組成物を水系媒体中に分散して重合性単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単量体組成物の粒子中の重合性単量体を重合させてトナー粒子を得る。

**【0266】**

上記重合性単量体組成物は、上記着色剤を第 1 の重合性単量体に分散させた分散液を得て、その分散液を第 2 の重合性単量体と混合して調製されたものであることが好ましい。即ち、上記顔料組成物を第 1 の重合性単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 の重合性単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。40

**【0267】**

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る。例えば、アゾ系重合開始剤、有機過酸化物系重合開始剤、無機過酸化物系重合開始剤、有機金属化合物系重合開始剤、及び光重合開始剤等が挙げられる。例えば、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)、及びジメチル 2 , 2' - アゾビス(イソブチレート)の如きアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーーオキサイド、ジ - t e r t - ブチ50

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、及びtert-ブチルパーオキシベンゾエートの如き有機過酸化物系重合開始剤；過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウムの如き無機過酸化物系重合開始剤が挙げられる。これらの重合開始剤は、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。

#### 【0268】

上記重合開始剤の添加量は、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ことが好ましく、より好ましくは0.1乃至10質量部である。

#### 【0269】

上記重合性開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、10時間半減温度を参考に、  
10  
単独または混合して使用される。

#### 【0270】

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、公知の無機系及び有機系の分散安定化剤を用いることができる。  
。

#### 【0271】

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、及びアルミナが挙げられる。  
20

#### 【0272】

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トリウム塩、及びデンプンが挙げられる。

#### 【0273】

また、ノニオン性、アニオン性、及び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、及びオレイン酸カルシウムが挙げられる。

#### 【0274】

上記分散安定化剤のうち、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、難水溶性無機分散安定化剤を用い、水系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好ましい。上記範囲を満たすように分散安定化剤を用いることで、該重合性单量体組成物の水系媒体中の液滴安定性が良好となる。また、重合性单量体組成物100質量部に対して300乃至3000質量部となるように水を用いて水系媒体を調製することが好ましい。

#### 【0275】

また、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、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、水中にて高速攪拌下に、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、高速攪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。  
40

#### 【0276】

本発明のトナー粒子は、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こ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  
50

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。

#### 【0277】

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。先ず、本発明の顔料組成物を含む着色剤、結着樹脂、及びワックス等を、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。

#### 【0278】

上記工程における溶剤組成物は、上記着色剤を第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。即ち、上記着色剤を第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。10

#### 【0279】

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、以下のものが挙げられる。。

#### 【0280】

トルエン、キシレン、及びヘキサンの如き炭化水素類；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、及び四塩化炭素の如き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、及びイソプロピルアルコールの如きアルコール類；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、及びトリエチレングリコールの如き多価アルコール類；メチルセロソルブ、及びエチルセロソルブの如きセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトンの如きケトン類；ベンジルアルコールエチルエーテル、ベンジルアルコールイソプロピルエーテル、及びテトラヒドロフランの如きエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸ブチルの如きエステル類。20

#### 【0281】

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。30

#### 【0282】

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、より好ましくは120乃至1000質量部の範囲である場合である。

#### 【0283】

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でき。該分散安定化剤としては、公知の無機系及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、及び炭酸バリウムが挙げられる。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、及びポリメタクリル酸ナトリウムの如き水溶性高分子；ドデシルベンゼンズ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、及びステアリン酸カリウムの如き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、及びラウリルトリメチルアンモニウムクロライドの如き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の如き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、及びポリオキシエチレンアルキルアミンの如きノニオン性界面活性剤等の界面活性剤が挙げられる。40

#### 【0284】

50

上記分散安定化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での液滴安定性の点で好ましい。

#### 【0285】

本発明において、好ましいトナーの重量平均粒径（以下、D4とも記載する）は3.0乃至15.0μmであることが好ましく、より好ましくは4.0乃至12.0μmである。トナーの重量平均粒径が上記範囲内であることによって、帯電安定性が良好となり、多数枚の連続して現像を行った際に、かぶりやトナー飛散を更に抑制することができる。また、ハーフトーン部の再現性も向上し、得られた画像の表面凹凸を低減しやすくなる。

#### 【0286】

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とも記載する）は1.35以下であることが好ましく、より好ましくは1.30以下である。D4/D1が上記範囲内であることによって、かぶりの発生や転写効率の低下をさらに抑制することができ、高解像度の画像を得やすくなる。

#### 【0287】

尚、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、水系媒体調製時に使用する分散安定化剤の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。

#### 【0288】

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よい。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、磁性体を混合して用いてよい。このような磁性体としては、公知のものを使用することが可能であり、例えば、マグネタイト、マグヘマイト、及びフェライトの如き酸化鉄が挙げられる。

#### 【0289】

これらの磁性体は平均粒径は0.1乃至2μmであることが好ましく、より好ましくは0.1乃至0.3μmである。で、795.8kA/m印加での磁気特性について、保磁力は1.6乃至12kA/m、飽和磁化は5乃至200Am<sup>2</sup>/kg（好ましくは50乃至100Am<sup>2</sup>/kg）、残留磁化は2乃至20Am<sup>2</sup>/kgである場合がトナーの現像性の点で好ましい。

#### 【0290】

これら磁性体の添加量は結着樹脂100質量部に対して、磁性体10乃至200質量部であることが好ましく、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】

#### 【0291】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明をさら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。

#### 【0292】

以下に本製造例で用いられる測定方法を示す。

#### 【0293】

##### （1）分子量測定

上記アゾ骨格構造を有する化合物の分子量は、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。

#### 【0294】

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]

カラム：L F - 804 の2連

10

20

30

40

50

溶離液：T H F

流速：1 . 0 m L / m i n

オーブン温度：4 0

試料注入量：0 . 0 2 5 m L

#### 【0295】

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T S K スタンダード ポリスチレン F - 8 5 0、F - 4 5 0、F - 2 8 8、F - 1 2 8、F - 8 0、F - 4 0、F - 2 0、F - 1 0、F - 4、F - 2、F - 1、A - 5 0 0 0、A - 2 5 0 0、A - 1 0 0 0、及びA - 5 0 0〕により作成した分子量校正曲線を使用した。

10

#### 【0296】

##### (2) 酸価測定

上記アゾ骨格構造を有する化合物の酸価は、以下の方法により求められる。

#### 【0297】

基本操作はJ I S K - 0 0 7 0に基づく。

1) 試料0 . 5乃至2 . 0 gを精秤する。このときの質量をM(g)とする。

2) 5 0 m L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2 5 m lを加え溶解する。

3) 0 . 1 m o l / LのK OH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「C O M - 2 5 0 0」等が利用できる。]。

20

4) この時のK OH溶液の使用量をS(mL)とする。同時にブランクを測定して、この時のK OH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K OH溶液のファクターである。

#### 【0298】

##### 【数1】

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

#### 【0299】

30

##### (3) 組成分析

上記高分子部位、アゾ骨格構造を有する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 N M R :

日本電子(株)製E C A - 4 0 0(使用溶剤 重クロロホルム)

<sup>1</sup><sup>3</sup>C N M R :

ブルカーバイオスピン(株)製F T - N M R A V A N C E - 6 0 0(使用溶剤 重クロロホルム)

尚、<sup>1</sup><sup>3</sup>C N M Rは、クロム(III)アセチルアセトナートを緩和試薬として用いた逆ゲートデカップリング法により定量化し組成分析を行った。

40

#### 【0300】

##### [実施例1]

下記方法で、下記アゾ骨格構造を有する化合物を得た。

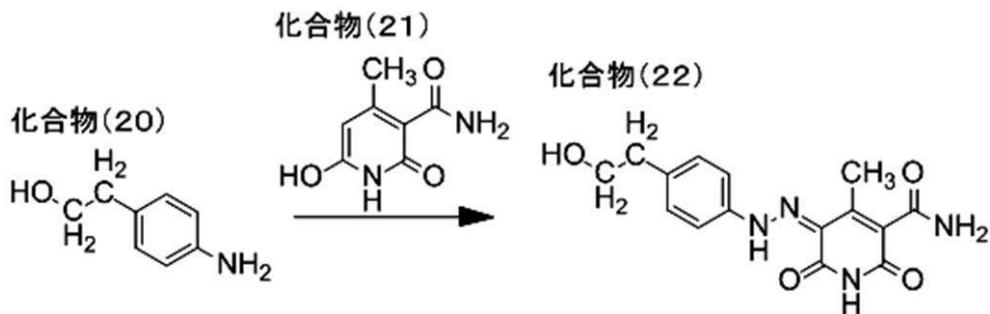
#### 【0301】

<アゾ骨格構造を有する化合物(101)の製造例>

下記構造で表されるアゾ骨格構造を有する化合物(101)を下記スキームに従い製造した。

#### 【0302】

## 【化23】



10

## 【0303】

まず、化合物(20)5.00部にメタノール15.0部、水15.0部、濃塩酸12.2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2.77部を水10.0部に溶解させたもの加えて同温度で1時間反応させた(ジアゾニウム塩溶液)。メタノール50.0部、水50.0部、酢酸ナトリウム17.9部を溶解させたものに、化合物(21)6.13部を加えて、10以下に氷冷した。この溶液に、上記ジアゾニウム塩溶液を滴下して、10以下で2時間反応させた。反応終了後、水50.0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(22)9.36部を得た(収率89.2%)。

## 【0304】

20

次に、プロピレングリコールモノメチルエーテル100部を窒素置換しながら加熱し液温120以上で還流させる。そこへ、スチレン120部、アクリル酸10部、及びtert-ブチルパーオキシベンゾエート1.00部を混合したものを3時間かけて滴下した。なお、tert-ブチルパーオキシベンゾエートは、有機過酸化物系重合開始剤であり、日油(株)製、商品名：パープチルZである。滴下終了後、溶液を3時間攪拌した後、液温170まで昇温しながら常圧蒸留し、液温170到達後は1hPaで減圧下1時間蒸留して脱溶剤し、樹脂固体を得た。該固体をテトラヒドロフランに溶解し、n-ヘキサンでの再沈殿による精製で化合物(23)120部を得た(収率92.5%)。

## 【0305】

## 【化24】

30



## 【0306】

[なお、上記構造式中で、「co」とは、共重合体を構成する各単量体単位の配列が無秩序であることを表す記号である。]

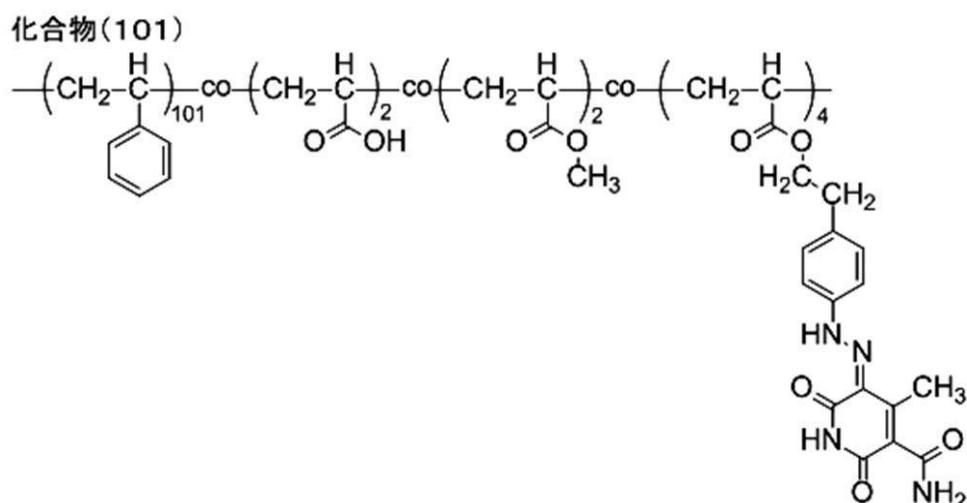
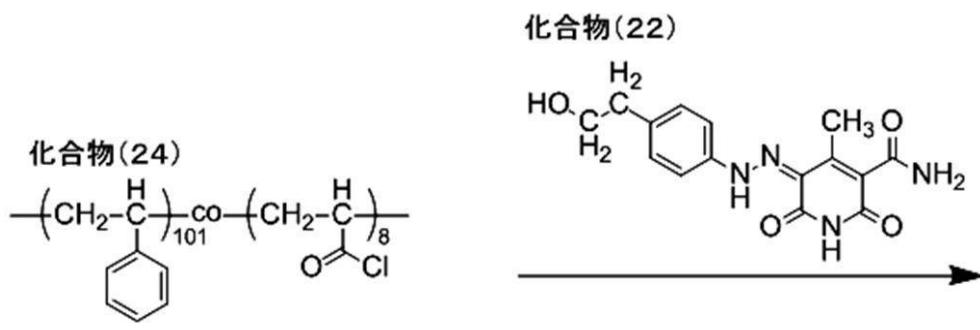
## 【0307】

40

さらに、化合物(23)15.0部をクロロホルム300部に溶解して、塩化チオニル10.0部を滴下して24時間攪拌を行った。その後、反応溶液を濃縮して、クロロホルムと過剰の塩化チオニルを除去した。得られた樹脂固体を回収して、化合物(24)を得た。

## 【0308】

## 【化25】



## 【0309】

次に、化合物(24)10.0部をN,N-ジメチルアセトアミド65.0部に溶解させて、化合物(22)1.60部加えて65で7時間攪拌した。その後、メタノール20.0部を加えて65で1時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、反応溶液をろ過して濃縮を行った。残渣をメタノール500部で再沈殿させることにより精製し、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を9.80部得た。

30

## 【0310】

なお、得られた化合物がアゾ骨格構造を有する化合物(101)の構造を有することは、上記した各装置を用い確認した。以下に、分析結果を示す。

## [アゾ骨格構造を有する化合物(101)の分析結果]

[1] 分子量測定(GPC)の結果：数平均分子量(Mn)=12886

[2] 酸価測定の結果：8.8mg KOH/g

[3]  $^{13}\text{C}$  NMR (150MHz, CDCl<sub>3</sub>, 室温)の結果(図1参照)：  
ppm = 179.76 (2C)、175.86 (2C)、175.27 (4C)、170.40、166.98、163.31、160.69 (4C)、157.29、147.70-140.18 (101C)、139.26 (4C)、136.71 (4C)、131.15-121.74、47.25-34.96

40

上記 $^{13}\text{C}$  NMRのデータ解析結果及び上記数平均分子量の測定結果から、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を構成する単量体単位数を算出すると、スチレン101個、アクリル酸2個、アクリル酸メチル2個、及びアゾ骨格構造4個であった。

## 【0311】

<アゾ骨格構造を有する化合物(141)の製造例>

下記構造で表されるアゾ骨格構造を有する化合物(141)を下記スキームに従い製造した。

## 【0312】

【化 2 6】



【 0 3 1 3 】

まず、化合物(25)20.0部を加え、濃塩酸42.2部、水150部に溶解させた。この溶液を液温0に氷冷し、亜硝酸ナトリウム10.4部を水50部に溶解させたものを加えて同温度で30分攪拌した。次いで、スルファミン酸1.98部を添加し、過剰の亜硝酸を分解した(ジアゾニウム塩溶液)。

10

[ 0 3 1 4 ]

次に、酢酸ナトリウム 5.6.3 部を水 200 部に溶解させたもの、及び化合物(21) 2.3.2 部を加え、0℃に氷冷し、上記ジアゾニウム塩溶液を温度、pH 8 以下を維持しながら滴下した。滴下後、溶液を徐々に室温に戻しながら終夜攪拌し、反応を完結させた。反応終了後、溶液を濾過し、沈殿を希塩酸で洗浄後、水洗することで化合物(26) 3.0.5 部を得た(収率 67.7%)。

30

[ 0 3 1 5 ]

上記(26)14.0部を、1,4-ジオキサン120部に溶解させた。次に、室温下、硫化水素ナトリウム10.0部を水20.0部に溶かした溶液を加えた後、65℃に昇温し、45時間攪拌した。反応終了後、溶液を水中に注加し、析出した沈殿を濾別後、水に再分散させ、濃塩酸でpHを中性にした。沈殿を水洗後、メタノールで分散洗浄することで化合物(27)11.2部を得た(収率84.9%)。

20

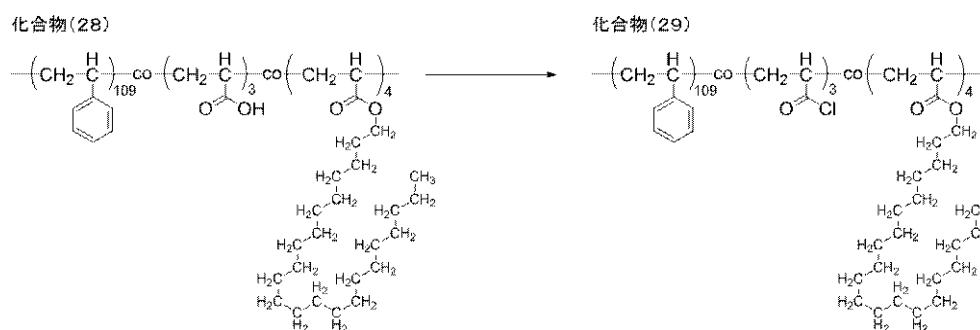
【 0 3 1 6 】

次に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 100 部を窒素置換しながら加熱し液温 120 以上で還流させる。そこへ、スチレン 240 部、アクリル酸 10.0 部、ベヘニルアクリレート 10.0 部、及び *tert*-ブチルパーオキシベンゾエート 1.00 部を混合したものを 3 時間かけて滴下した。なお、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエートは、有機過酸化物系重合開始剤であり、日油(株)製、商品名：パープチル Z である。滴下終了後、溶液を 3 時間攪拌した後、液温 170 まで昇温しながら常圧蒸留し、液温 170 到達後は 1 hPa で減圧下 1 時間蒸留して脱溶剤し、樹脂固体を得た。該固体をテトラヒドロフランに溶解し、n-ヘキサンでの再沈殿による精製で化合物(28) 242 部を得た(收率 93.1%)。

30

( 0 3 1 7 )

【化 2 7】



40

[ 0 3 1 8 ]

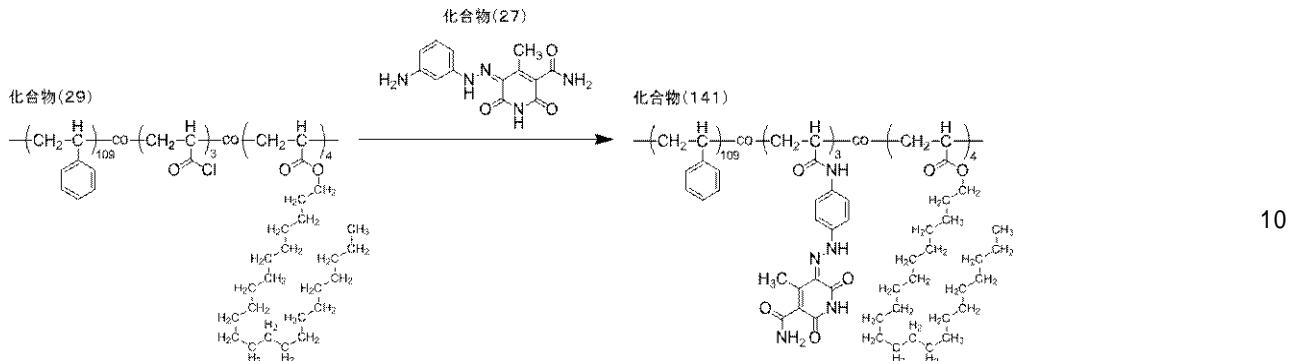
[ なお、上記構造式中で、「co」とは、共重合体を構成する各単量体単位の配列が無秩序であることを表す記号である。 ]

さらに、化合物(28)15部をクロロホルム300部に溶解して、塩化チオニル10.0部を滴下して24時間攪拌を行った。その後、反応溶液を濃縮して、クロロホルムと

50

過剰の塩化チオニルを除去した。得られた樹脂固体物を回収して、化合物(29)を得た。

**【0319】**  
**【化28】**



**【0320】**

次に、化合物(29)10.0部をN,N'-ジメチルアセトアミド65.0部に溶解させて、化合物(27)0.910部加えて65で7時間攪拌した。その後、メタノール20.0部を加えて65で1時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、反応溶液をろ過して濃縮を行った。残渣をメタノール500部で再沈殿させることにより精製し、アゾ骨格構造を有する化合物(141)を9.80部得た。

**【0321】**

なお、得られた化合物がアゾ骨格構造を有する化合物(141)の構造を有することは、上記した各装置を用い確認した。以下に、分析結果を示す。

**[アゾ骨格構造を有する化合物(141)の分析結果]**

[1] 分子量測定(GPC)の結果：数平均分子量(Mn)=11684

[2] 酸価測定の結果：0.0mg KOH/g

[3]  $^{13}\text{C}$  NMR (150MHz, CDCl<sub>3</sub>、室温)の結果(図2参照)：

[ppm]=176.18(4C)、174.59(3C)、167.58(3C)、163.47、161.46(3C)、147.15-143.13(109C)、128.88-126.90、126.48-125.10、47.46-38.55

上記 $^{13}\text{C}$  NMRのデータ解析結果及び上記数平均分子量の測定結果から、アゾ骨格構造を有する化合物(141)を構成する単量体単位数を算出すると、スチレン109個、ベヘニルアクリレート4個、及びアゾ骨格構造3個であった。

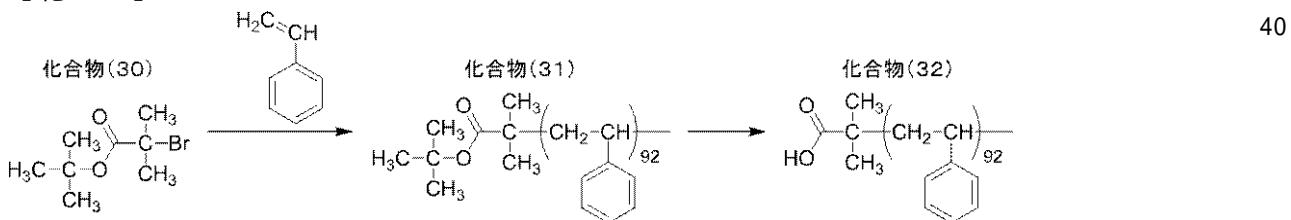
**【0322】**

<アゾ骨格構造を有する化合物(142)の製造例>

下記構造で表されるアゾ骨格構造を有する化合物(142)を下記スキームに従い製造した。

**【0323】**

**【化29】**



**【0324】**

まず、アニソール5.00部に、化合物(30)1.10部、スチレン50.0部、N,N,N',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン0.830部を加え、凍結脱気を3回おこない、窒素雰囲気下で臭化銅0.690部加えた。溶液を窒素雰囲気下、100で8時間反応させた後、反応溶液を大気下に曝し、反応を終了させた。反応

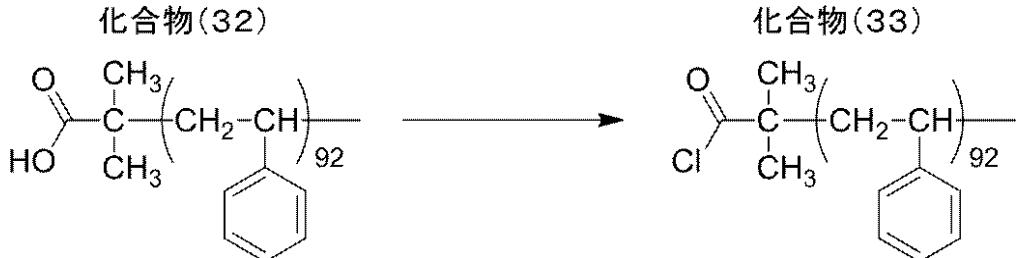
終了後、反応液を濃縮した後、メタノールで再沈殿させ、得られた沈殿をテトラヒドロフランに溶解させた。この溶液を活性アルミナに通過させ臭化銅を除いた。溶媒を減圧留去後、沈殿を減圧乾固することで高分子化合物(31)を40.0部得た。

**【0325】**

得られた高分子化合物(31)40.0部を、1,4-ジオキサン200部に溶解させ、12M塩酸水溶液100部を加え、120℃で12時間攪拌した。反応終了後、反応液を濃縮した後、メタノールで再沈殿させ、得られた沈殿を減圧乾固することで、化合物(32)を36.0部得た。

**【0326】**

**【化30】**

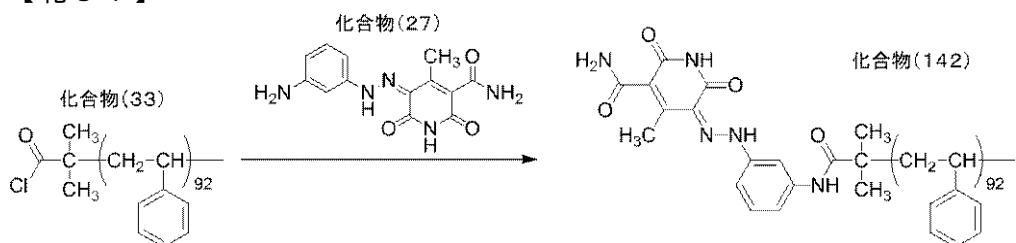


**【0327】**

次に、化合物(32)5.00部をクロロホルム50.0部に溶解させ、塩化チオニル0.346部を滴下して室温で24時間攪拌した。その後、反応液を濃縮して、クロロホルムと過剰の塩化チオニルを除去し、得られた樹脂固体を回収して化合物(33)を得た。

**【0328】**

**【化31】**



**【0329】**

次に、化合物(33)5.00部をN,N'-ジメチルアセトアミド34.6部に溶解させて、化合物(27)0.910部加えて65℃で7.5時間攪拌した。反応終了後、メタノール20.0部を加えて65℃で1時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、反応液を濃縮した後、メタノールで再沈殿させることでアゾ骨格構造を有する化合物(142)を4.56部得た。

**【0330】**

なお、得られた化合物がアゾ骨格構造を有する化合物(142)の構造を有することは、上記した各装置を用い確認した。以下に、分析結果を示す。

**[アゾ骨格構造を有する化合物(142)の分析結果]**

**[1] 分子量測定(GPC)の結果:**

重量平均分子量(Mw)=11,339、数平均分子量(Mn)=9,839

**[2] 酸価測定の結果: 5.37 mg KOH/g**

**[3]  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>、室温)の結果(図3参照):**

[ppm]=175.6(1C)、166.4(1C)、163.0(1C)、160.6(1C)、157.5(1C)、146.0-145.0(119.1C)、141.4(1C)、139.0(1C)、129.9(1C)、128.5-127.2、125.6-125.5、124.1(1C)、118.2(1C)、117.9(1C)、112.0(1C)、108.6-108.5(1C)、46.3-40.2、15.0

10

20

30

40

50

## 7 ( 1 C )

上記  $^{13}\text{C}$  NMR のデータ解析結果及び上記数平均分子量の測定結果から、アゾ骨格構造を有する化合物(142)を構成する単量体単位数を算出すると、スチレン92個、及びアゾ骨格構造1個であった。

## 【0331】

<アゾ骨格構造を有する化合物(102)乃至(140)の製造例>

原料を変更すること以外は、上記アゾ骨格構造を有する化合物(101)、(141)、及び(142)の製造例と同様の操作を行い、表2-1及び表2-2に示したアゾ骨格構造を有する化合物(102)乃至(140)を製造した。

## 【0332】

下記表1に上記高分子部位の構造を示し、下記表2に上記アゾ骨格構造を有する化合物の構造を示した。

## 【0333】

## 【表1】

表1 上記高分子部位

高分子部位番号	単量体の連鎖配列	X数	Y <sub>1</sub> 数	Y <sub>2</sub> 数	Z数	R <sub>61</sub>	R <sub>62</sub>	R <sub>63</sub>	R <sub>64</sub>	R <sub>65</sub>	R <sub>66</sub>
R-1	poly(X-co-Y <sub>1</sub> -co-Z)	52	2	0	2	H	H	COOCH <sub>3</sub>	-	-	H
R-2	poly(X-co-Y <sub>1</sub> -co-Z)	101	4	0	4	H	H	COOCH <sub>3</sub>	-	-	H
R-3	poly(X-co-Y <sub>1</sub> -co-Z)	240	8	0	8	H	H	COOCH <sub>3</sub>	-	-	H
R-4	poly(X-co-Y <sub>1</sub> -co-Z)	101	2	0	6	H	H	COOCH <sub>3</sub>	-	-	H
R-5	poly(X-co-Y <sub>1</sub> -co-Z)	101	4	0	4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	-	-	H
R-6	poly(X-co-Y <sub>1</sub> -co-Z)	240	14	0	5	H	H	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	-	-	H
R-7	poly(X-co-Y <sub>1</sub> -co-Z)	88	8	0	4	H	H	COOCH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	-	H
R-8	poly(X-co-Y <sub>1</sub> -co-Z)	88	8	0	4	H	H	COOC <sub>10</sub> H <sub>23</sub> (n)	-	-	H
R-9	poly(X-co-Y <sub>1</sub> -co-Z)	92	4	0	4	H	H	COOC <sub>22</sub> H <sub>45</sub> (n)	-	-	H
R-10	poly(X-co-Y <sub>1</sub> -co-Y <sub>2</sub> -co-Z)	77	15	4	4	H	H	COOCH <sub>3</sub>	H	COOC <sub>22</sub> H <sub>45</sub> (n)	H
R-11	poly(X-co-Y <sub>1</sub> -co-Y <sub>2</sub> -co-Z)	60	30	6	4	H	H	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	H	COOC <sub>22</sub> H <sub>45</sub> (n)	H
R-12	poly(X-co-Z)	102	0	0	4	H	-	-	-	-	H
R-13	poly(Y <sub>1</sub> -co-Z)	0	90	0	10	-	H	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	-	-	H
R-14	polyX-b-polyZ	84	0	0	5	H	-	-	-	-	H
R-15	poly(X-co-Y <sub>1</sub> )-b-polyZ	74	14	0	2	H	H	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	-	-	H
R-16	$\alpha$ -W-polyX	95	0	0	0	H	-	-	-	-	-
R-17	$\alpha$ -W-polyY <sub>1</sub>	0	101	0	0	-	H	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	-	-	-
R-18	$\alpha$ -W-poly(X-co-Y <sub>1</sub> )	71	18	0	0	H	H	COOCH <sub>3</sub>	-	-	-
R-19	poly(X-co-Y <sub>1</sub> )	110	4	0	3	H	H	COOC <sub>10</sub> H <sub>23</sub> (n)	-	-	-
R-20	poly(X-co-Y <sub>1</sub> )	110	4	0	3	H	H	COOC <sub>22</sub> H <sub>45</sub> (n)	-	-	-

10

20

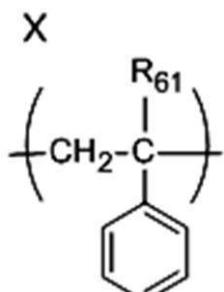
30

## 【0334】

[表1中、接頭語  $\alpha$  は構造の左につく末端基を表す。WはCOOH基を表し、X、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>及びZは下記単量体単位を表す。(n)はアルキル基が直鎖状であることを表す。coは高分子を構成する各単量体単位の配列が無秩序であることを表す記号である。bは高分子を構成する各単量体単位の配列がブロックであることを表す記号である。]

## 【0335】

## 【化32】



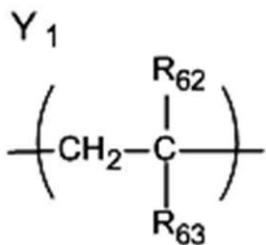
40

## 【0336】

[式(X)中、R<sub>61</sub>は水素原子またはアルキル基を表す。]

## 【0337】

【化33】

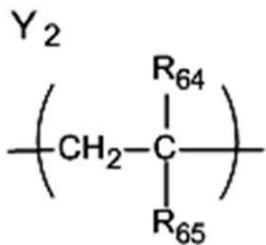


【0338】

[式( $Y_1$ )中、 $R_{62}$ は水素原子またはアルキル基を表し、 $R_{63}$ はカルボン酸エヌテル基またはカルボン酸アミド基を表す。] 10

【0339】

【化34】



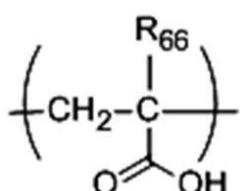
20

【0340】

[式( $Y_2$ )中、 $R_{64}$ は水素原子またはアルキル基を表し、 $R_{65}$ はカルボン酸エヌテル基またはカルボン酸アミド基を表す。]

【0341】

【化35】

 $Z$ 

30

【0342】

[式( $Z$ )中、 $R_{66}$ は水素原子またはアルキル基を表す。]

【0343】

【表2】

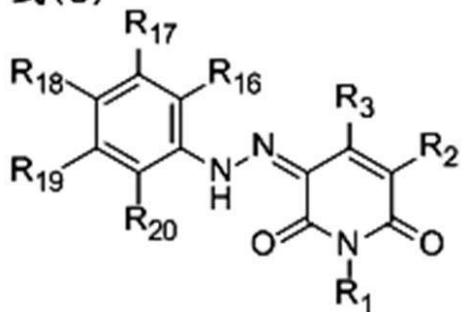
表2 上記アゾ骨格構造を有する化合物

化合物	高分子部位	高分子部位との結合	アゾ骨格構造の導入数	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>16</sub>	R <sub>17</sub>	R <sub>18</sub>	R <sub>19</sub>	R <sub>20</sub>
101	R-4	Z	4	H	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>2</sub>	H	H
102	R-1	Z	2	H	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>2</sub>	H	H
103	R-2	Z	4	H	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>2</sub>	H	H
104	R-3	Z	8	H	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>2</sub>	H	H
105	R-2	Z	4	H	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	H	H
106	R-2	Z	4	H	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	L <sub>2</sub>	H	H	H	H
107	R-2	Z	4	H	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	L <sub>2</sub>	H
108	R-2	Z	4	H	CONH(CH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
109	R-2	Z	4	H	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
110	R-2	Z	4	H	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
111	R-2	Z	4	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
112	R-2	Z	4	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
113	R-2	Z	4	H	H	NH(CH <sub>3</sub> )	H	H	L <sub>1</sub>	H	H
114	R-2	Z	4	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	L <sub>2</sub>	H	H
115	R-2	Z	4	H	H	COOH	H	H	L <sub>2</sub>	H	H
116	R-2	Z	4	H	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>2</sub>	H	H
117	R-5	Z	4	L <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>2</sub>	H	H
118	R-6	Z	4	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>2</sub>	H	H
119	R-7	Z	4	Ph	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>2</sub>	H	H
120	R-8	Z	4	Bn	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
121	R-9	Z	4	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
122	R-10	Z	4	H	H	Ph	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
123	R-11	Z	4	H	H	OH	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
124	R-12	Z	4	H	H	CONH <sub>2</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
125	R-13	Z	4	H	H	CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
126	R-14	Z	4	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>3</sub>	H	H
127	R-16	W	1	H	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>4</sub>	H	H
128	R-17	W	1	H	SO <sub>3</sub> H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>5</sub>	H	H
129	R-16	W	1	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	L <sub>6</sub>	H	H
130	R-18	W	1	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	L <sub>7</sub>	H	H
131	R-16	W	1	H	CONH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H	H	L <sub>8</sub>	H	H
132	R-14	Z	3	H	H	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	H
133	R-14	Z	3	H	H	CH <sub>3</sub>	H	COOCH <sub>3</sub>	L <sub>2</sub>	H	H
134	R-14	Z	3	H	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H	H
135	R-14	Z	3	H	H	CH <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	H	L <sub>2</sub>	H	H
136	R-14	Z	3	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CONH <sub>2</sub>	L <sub>2</sub>	H	H
137	R-14	Z	3	H	H	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>2</sub>	CONH <sub>2</sub>	H	H
138	R-14	Z	3	L <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OH	H	H
139	R-14	Z	3	L <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
140	R-15	Z	2	H	L <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub> (n)	H	H
141	R-20	Z	3	H	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>3</sub>	H	H	H
142	R-16	W	1	H	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	L <sub>3</sub>	H	H	H

【0344】

【化36】

式(3)



【0345】

[表2中、R<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>、及び、R<sub>16</sub>至R<sub>20</sub>は上記式(3)中のR<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>、及びR<sub>16</sub>至R<sub>20</sub>を表す。「Ph」は無置換のフェニル基を表し、「Bn」は無置換のベンジル基を表し、(n)はアルキル基が直鎖状であることを表す。また、表2において、

10

20

30

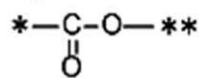
40

50

「高分子部位との結合部位」が「W」である化合物は、表1に記載の高分子部位中の「W」で表されるCOOH基と結合して連結基を形成することを意味する。また、「高分子部位との結合部位」が「Z」である化合物は、表1に記載の高分子部位中の単量体単位「Z」中のCOOH基と結合して連結基を形成することを意味する。表2中のL<sub>1</sub>乃至L<sub>8</sub>は連結基であり、それぞれ下記構造を表す。】

【0346】

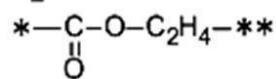
【化37】

L<sub>1</sub>

10

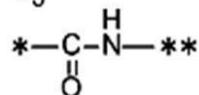
【0347】

【化38】

L<sub>2</sub>

【0348】

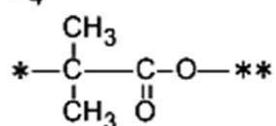
【化39】

L<sub>3</sub>

20

【0349】

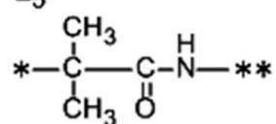
【化40】

L<sub>4</sub>

30

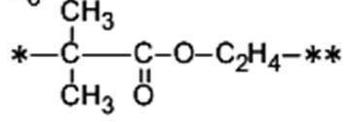
【0350】

【化41】

L<sub>5</sub>

【0351】

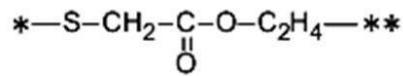
【化42】

L<sub>6</sub>

40

【0352】

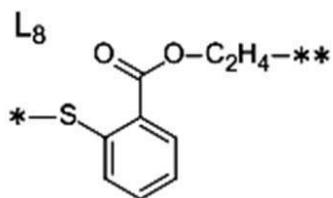
【化43】

L<sub>7</sub>

50

【0353】

【化44】



【0354】

[上記  $L_1$  乃至  $L_8$  中の「\*」は表1に示した高分子部位中の炭素原子との結合位置を 10 表し、「\*\*」は表2に示したアゾ骨格構造中における結合位置を表す。]

【0355】

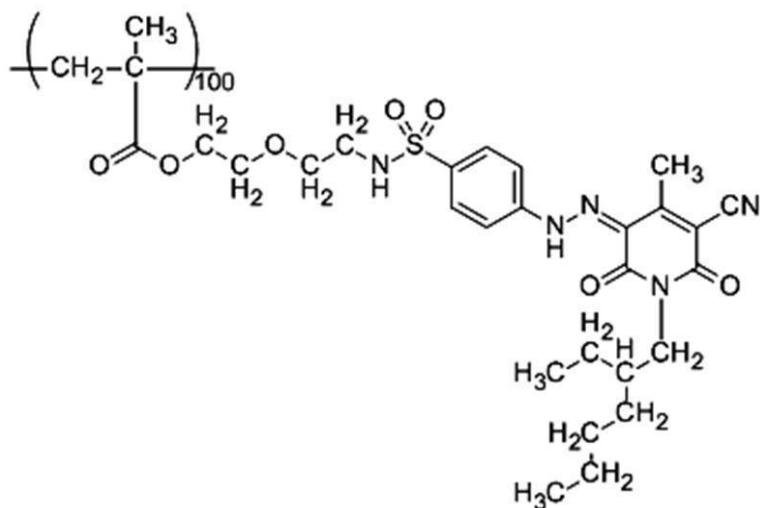
[比較例1]

次に、特開2011-257707号公報（特許文献1）の明細書中の製造例1（例示化合物（a）の合成）に準じて、下記の比較化合物（1）を合成した。

【0356】

【化45】

## 比較化合物(1)



20

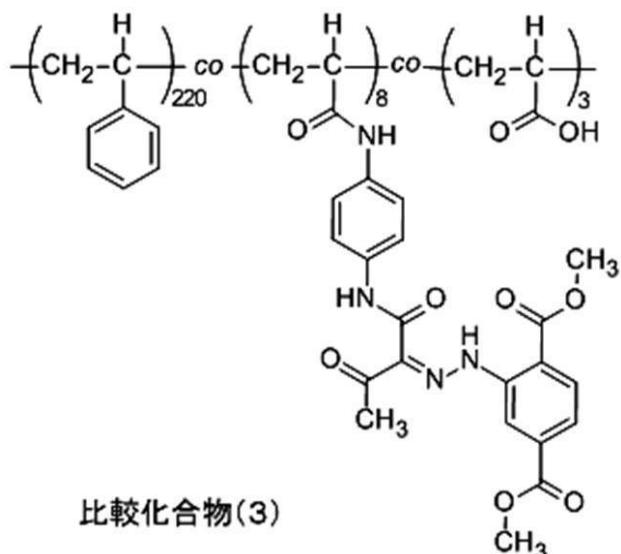
30

【0357】

また、特開2012-067285号公報（特許文献3）の明細書中の実施例2（色素化合物合成例3）に準じて、下記の比較化合物（3）を合成した。

【0358】

## 【化46】



10

## 【0359】

## [実施例2]

イエロー顔料分散体を下記の方法で調製した。

## 【0360】

20

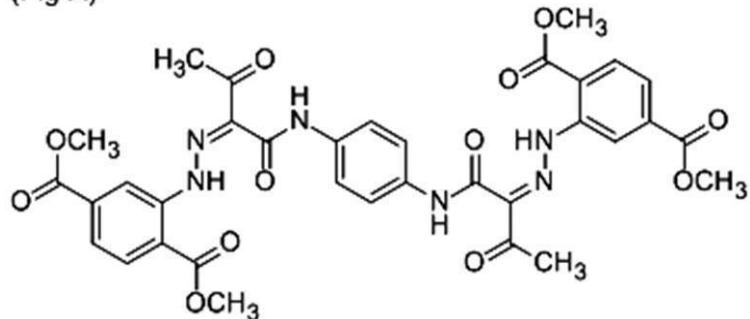
## &lt;イエロー顔料分散体の調製例1&gt;

式(Pig-A)で表されるC.I.Pigment Yellow 155 18.0部、アゾ骨格構造を有する化合物(101)1.80部、非水溶性溶剤としてスチレン18.0部、ガラスピーブ(直径1mm)130部を混合し、アトライター[日本コークス工業(株)製]で3時間分散させ、メッシュで濾過してイエロー顔料分散体(Dis-Y1)を得た。

## 【0361】

## 【化47】

(Pig-A)



30

## 【0362】

## &lt;イエロー顔料分散体の調製例2&gt;

40

上記イエロー顔料分散体の調製例1で、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を、アゾ骨格構造を有する化合物(102)乃至(142)にそれぞれ変更した以外は同様の操作を行い、イエロー顔料分散体(Dis-Y2)乃至(Dis-Y42)を得た。

## 【0363】

## &lt;イエロー顔料分散体の調製例3&gt;

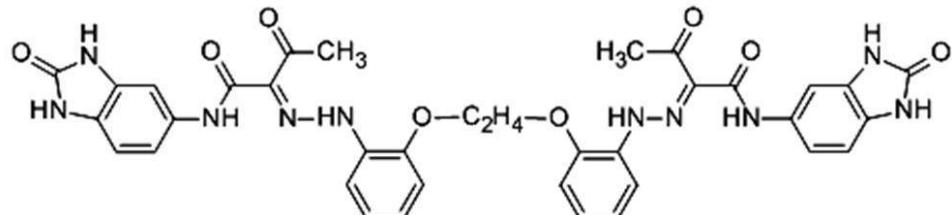
上記イエロー顔料分散体の調製例1において、式(Pig-A)で表されるC.I.Pigment Yellow 155を、式(Pig-B)で表されるC.I.Pigment Yellow 180、式(Pig-C)で表されるC.I.Pigment Yellow 185にそれぞれ変更した以外は同様の操作を行い、イエロー顔料分散体(Dis-Y43)及び(Dis-Y44)を得た。

50

【0364】

【化48】

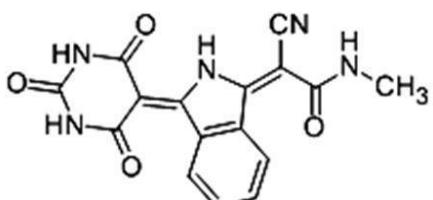
(Pig-B)



【0365】

【化49】

(Pig-C)



【0366】

&lt;イエロー顔料分散体の調製例4&gt;

式(Pig-A)で表されるC.I.Pigment Yellow 155 42.0部、アゾ骨格構造を有する化合物(101)4.2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]で乾式混合し、顔料組成物を調製した。得られた顔料組成物の19.8部を、スチレン180部及びガラスピーブ(直径1mm)130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イエロー顔料分散体(Dis-Y45)を得た。

【0367】

[比較例2]

評価の基準値となる基準用イエロー顔料分散体、比較用イエロー顔料分散体を下記方法により調製した。

【0368】

&lt;基準用イエロー顔料分散体の調製例1&gt;

上記のイエロー顔料分散体の調製例4において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外は同様の操作を行って、基準用イエロー顔料分散体(Dis-Y46)を得た。

【0369】

&lt;基準用イエロー顔料分散体の調製例2&gt;

上記のイエロー顔料分散体の調製例1において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外は同様の操作を行って、基準用イエロー顔料分散体(Dis-Y47)を得た。

【0370】

&lt;基準用イエロー顔料分散体の調製例3&gt;

上記のイエロー顔料分散体の調製例3において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外はそれぞれ同様の操作を行って、基準用イエロー顔料分散体(Dis-Y48)及び(Dis-Y49)を得た。

【0371】

&lt;比較用イエロー顔料分散体の調製例1&gt;

上記のイエロー顔料分散体の調製例1において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を、特許文献1に記載の比較化合物(1)、特許文献2に記載のスチレン/ブチルアクリレート[共重合比(質量比)=95/5]ブロックコポリマー(Mw=9,718)(

10

20

30

40

50

比較化合物2)、特許文献3に記載の比較化合物(3)、特許文献4に記載の高分子分散剤[製品名:ディスピロン DA-703-50 楠本化成(株)製](比較化合物4)、及び特許文献5に記載のメタクリル酸メチル/スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体(Mw=14600)(比較化合物5)にそれぞれ変更した以外は同様の操作を行って、比較用イエロー顔料分散体(Dis-Y50)乃至(Dis-Y54)を得た。

## 【0372】

## [実施例3]

マゼンタ顔料分散体を下記の方法で調製した。

## 【0373】

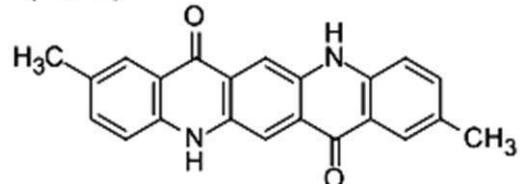
## &lt;マゼンタ顔料分散体の調製例1&gt;

式(Pig-D)で表されるC.I.Pigment Red 122 18.0部、アゾ骨格構造を有する化合物(101)1.80部、非水溶性溶剤としてスチレン180部、ガラスピーブ(直径1mm)130部を混合し、アトライター[日本コークス工業(株)製]で3時間分散させ、メッシュで濾過してマゼンタ顔料分散体(Dis-M1)を得た。

## 【0374】

## 【化50】

## (Pig-D)



10

20

## 【0375】

## &lt;マゼンタ顔料分散体の調製例2&gt;

上記マゼンタ顔料分散体の調製例1で、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を、アゾ骨格構造を有する化合物(102)乃至(142)にそれぞれ変更した以外は同様の操作を行って、マゼンタ顔料分散体(Dis-M2)乃至(Dis-M42)を得た。

## 【0376】

30

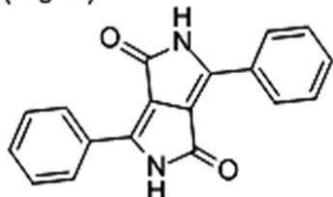
## &lt;マゼンタ顔料分散体の調製例3&gt;

上記マゼンタ顔料分散体の調製例1において、式(Pig-D)で表されるC.I.Pigment Red 122を、式(Pig-E)で表されるC.I.Pigment Red 202、式(Pig-F)で表されるC.I.Pigment Red 255にそれぞれ変更した以外は同様な操作を行って、マゼンタ顔料分散体(Dis-M43)及び(Dis-M44)を得た。

## 【0377】

## 【化51】

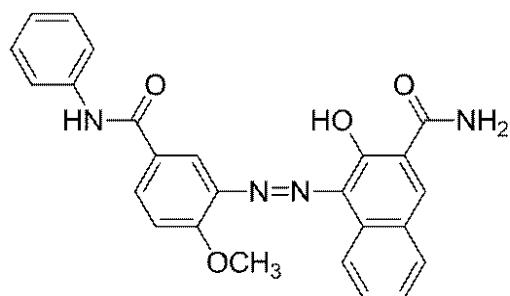
## (Pig-E)



40

## 【0378】

【化52】  
(Pig-F)



10

## 【0379】

&lt;マゼンタ顔料分散体の調製例4&gt;

マゼンタ顔料として式(Pig-D)で表されるC.I.Pigment Red 122-42.0部、アゾ骨格構造を有する化合物(101)4.2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]で乾式混合し、顔料組成物を調製した。得られた顔料組成物の19.8部を、スチレン18.0部及びガラスピーブル(直径1mm)13.0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マゼンタ顔料分散体(Dis-M45)を得た。

## 【0380】

[比較例3]

20

評価の基準値となる基準用マゼンタ顔料分散体、比較用マゼンタ顔料分散体を下記方法により調製した。

## 【0381】

&lt;基準用マゼンタ顔料分散体の調製例1&gt;

上記のマゼンタ顔料分散体の調製例4において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外は同様の操作を行って、基準用マゼンタ顔料分散体(Dis-M46)を得た。

## 【0382】

&lt;基準用マゼンタ顔料分散体の調製例2&gt;

上記のマゼンタ顔料分散体の調製例1において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外は同様の操作を行って、基準用マゼンタ顔料分散体(Dis-M47)を得た。

30

## 【0383】

&lt;基準用マゼンタ顔料分散体の調製例3&gt;

上記のマゼンタ顔料分散体の調製例3において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外はそれぞれ同様の操作を行って、基準用マゼンタ顔料分散体(Dis-M48)及び(Dis-M49)を得た。

## 【0384】

&lt;比較用マゼンタ顔料分散体の調製例1&gt;

上記のマゼンタ顔料分散体の調製例1において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を、特許文献1に記載の比較化合物(1)、特許文献2に記載のスチレン/ブチルアクリレート[共重合比(質量比)=95/5]ブロックコポリマー( $M_w = 9,718$ )(比較化合物2)、特許文献3に記載の比較化合物(3)、特許文献4に記載の高分子分散剤[製品名:ディスパロン DA-703-50 楠本化成(株)製](比較化合物4)、及び特許文献5に記載のメタクリル酸メチル/スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体( $M_w = 14600$ )(比較化合物5)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行つて、比較用マゼンタ顔料分散体(Dis-M50)乃至(Dis-M54)を得た。

40

## 【0385】

[実施例4]

シアン顔料分散体を下記の方法で調製した。

50

## 【0386】

&lt;シアン顔料分散体の調製例1&gt;

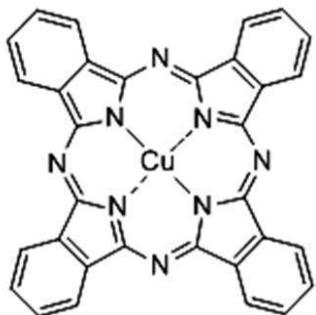
式(Pig-G)で表されるC.I.Pigment Blue 15:3 18.0部、アゾ骨格構造を有する化合物(101)1.80部、非水溶性溶剤としてスチレン18.0部、ガラスビーズ(直径1mm)13.0部を混合し、アトライター[日本コークス工業(株)製]で3時間分散させ、メッシュで濾過してシアン顔料分散体(Dis-C1)を得た。

## 【0387】

## 【化53】

(Pig-G)

10



## 【0388】

20

&lt;シアン顔料分散体の調製例2&gt;

上記シアン顔料分散体の調製例1において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を、アゾ骨格構造を有する化合物(102)乃至(142)にそれぞれ変更した以外は同様の操作を行って、シアン顔料分散体(Dis-C2)乃至(Dis-C42)を得た。

## 【0389】

&lt;シアン顔料分散体の調製例3&gt;

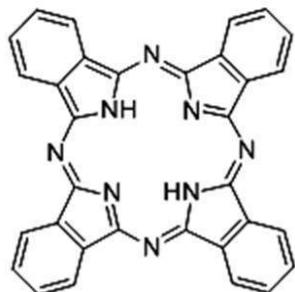
上記シアン顔料分散体の調製例1において、式(Pig-G)で表されるC.I.Pigment Blue 15:3を、式(Pig-H)で表されるC.I.Pigment Blue 16、式(Pig-I)で表されるC.I.Pigment Blue 17:1にそれぞれ変更した以外は、シアン顔料分散体の調製例1とそれぞれ同様な操作を行って、シアン顔料分散体(Dis-C43)及び(Dis-C44)を得た。

30

## 【0390】

## 【化54】

(Pig-H)

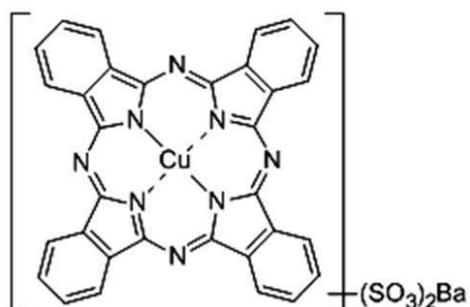


40

## 【0391】

## 【化55】

(Pig-I)



10

## 【0392】

&lt;シアン顔料分散体の調製例4&gt;

シアン顔料として、式(Pig-G)で表されるC.I.Pigment Blue 15:3 42.0部、アゾ骨格構造を有する化合物(101)4.2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]で乾式混合し、顔料組成物を調製した。得られた顔料組成物の19.8部を、スチレン180部及びガラスピーブズ(直径1mm)130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シアン顔料分散体(Dis-C45)を得た。

## 【0393】

20

[比較例4]

評価の基準値となる基準用シアン顔料分散体、比較用シアン顔料分散体を下記方法により調製した。

## 【0394】

&lt;基準用シアン顔料分散体の調製例1&gt;

上記のシアン顔料分散体の調製例4において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外は同様の操作を行って、基準用シアン顔料分散体(Dis-C46)を得た。

## 【0395】

&lt;基準用シアン顔料分散体の調製例2&gt;

30

上記のシアン顔料分散体の調製例1において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外は同様の操作を行って、基準用シアン顔料分散体(Dis-C47)を得た。

## 【0396】

&lt;基準用シアン顔料分散体の調製例3&gt;

上記のシアン顔料分散体の調製例3において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外はそれぞれ同様の操作を行って、基準用シアン顔料分散体(Dis-C48)及び(Dis-C49)を得た。

## 【0397】

&lt;比較用シアン顔料分散体の調製例1&gt;

40

上記のシアン顔料分散体の調製例1において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を、特許文献1に記載の比較化合物(1)、特許文献2に記載のスチレン/ブチルアクリレート[共重合比(質量比)=95/5]プロックコポリマー( $M_w=9,718$ ) (比較化合物2)、特許文献3に記載の比較化合物(3)、特許文献4に記載の高分子分散剤 [製品名:ディスパロン DA-703-50 楠本化成(株)製] (比較化合物4)、及び特許文献5に記載のメタクリル酸メチル/スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体( $M_w=14600$ ) (比較化合物5)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、比較用シアン顔料分散体(Dis-C50)乃至(Dis-C54)を得た。

## 【0398】

[実施例5]

50

ブラック顔料分散体を下記の方法で調製した。

**【0399】**

<ブラック顔料分散体の調製例1>

カーボンブラック(比表面積=65m<sup>2</sup>/g、平均粒径=30nm、pH=9.0)(p i g - J)30.0部、アゾ骨格構造を有する化合物(101)3.0部、非水溶性溶剤としてスチレン150部、ガラスピーズ(直径1mm)130部を混合し、アトライター[日本コーカス工業(株)製]で3時間分散させ、メッシュで濾過して本発明のブラック顔料分散体(D i s - B k 1)を得た。

**【0400】**

<ブラック顔料分散体の調製例2>

上記ブラック顔料分散体の調製例1で、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を、アゾ骨格構造を有する化合物(102)乃至(142)にそれぞれ変更した以外は同様の操作を行い、ブラック顔料分散体(D i s - B k 2)乃至(D i s - B k 4 2)を得た。

**【0401】**

<ブラック顔料分散体の調製例3>

上記ブラック顔料分散体の調製例1において、カーボンブラック(比表面積=65m<sup>2</sup>/g、平均粒径=30nm、pH=9.0)(p i g - J)を、カーボンブラック(比表面積=77m<sup>2</sup>/g、平均粒径=28nm、pH=7.5)(p i g - K)、カーボンブラック(比表面積=370m<sup>2</sup>/g、平均粒径=13nm、pH=3.0)(p i g - L)にそれぞれ変更した以外は同様の操作を行って、ブラック顔料分散体(D i s - B k 4 3)及び(D i s - B k 4 4)を得た。

**【0402】**

<ブラック顔料分散体の調製例4>

カーボンブラック(比表面積=65m<sup>2</sup>/g、平均粒径=30nm、pH=9.0)(p i g - j)42.0部、アゾ骨格構造を有する化合物(101)4.2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]で乾式混合し、顔料組成物を調製した。得られた顔料組成物の33.0部を、スチレン150部及びガラスピーズ(直径1mm)130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ブラック顔料分散体(D i s - B k 4 5)を得た。

**【0403】**

[比較例5]

評価の基準値となる基準用ブラック顔料分散体、比較用ブラック顔料分散体を下記方法により調製した。

**【0404】**

<基準用ブラック顔料分散体の調製例1>

上記のブラック顔料分散体の調製例4において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外は同様の操作を行って、基準用ブラック顔料分散体(D i s - B k 4 6)を得た。

**【0405】**

<基準用ブラック顔料分散体の調製例2>

上記のブラック顔料分散体の調製例1において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外は同様の操作を行って、基準用ブラック顔料分散体(D I S - B k 4 7)を得た。

**【0406】**

<基準用ブラック顔料分散体の調製例3>

上記のブラック顔料分散体の調製例3において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外はそれぞれ同様の操作を行って、基準用ブラック顔料分散体(D i s - B k 4 8)及び(D i s - B k 4 9)を得た。

**【0407】**

<比較用ブラック顔料分散体の調製例1>

10

20

30

40

50

上記のブラック顔料分散体の調製例1において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を、特許文献1に記載の比較化合物(1)、特許文献2に記載のスチレン/ブチラクリレート[共重合比(質量比)=95/5]ブロックコポリマー( $M_w=9,718$ )(比較化合物2)、特許文献3に記載の比較化合物(3)、特許文献4に記載の高分子分散剤[製品名:ディスパロン DA-703-50 楠本化成(株)製](比較化合物4)、及び特許文献5に記載のメタクリル酸メチル/スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体( $M_w=14600$ )(比較化合物5)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行つて、比較用ブラック顔料分散体(Dis-Bk50)乃至(Dis-Bk54)を得た。

#### 【0408】

##### [実施例6]

各色の上記顔料分散体を下記の方法で評価した。

10

#### 【0409】

##### <顔料分散性評価>

上記イエロー顔料分散体(Dis-Y1)乃至(Dis-Y45)、上記マゼンタ顔料分散体(Dis-M1)乃至(Dis-M45)、上記シアン顔料分散体(Dis-C1)乃至(Dis-C45)、及び上記ブラック顔料分散体(Dis-Bk1)乃至(Dis-Bk45)を用いて、塗工膜の光沢試験を行うことで、本発明のアゾ骨格構造を有する化合物の顔料分散性を評価した。具体的な評価方法は下記のとおりである。

#### 【0410】

顔料分散体をスポットですくい取り、スーパーアート紙[S A 金藤 180kg 80×160、王子製紙(株)製]上部に直線上に載せる。そして、その顔料分散体を、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(反射角:75°)を光沢計Gloss Meter VG2000[日本電色工業(株)製]により測定し、下記基準で評価した。尚、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。

20

#### 【0411】

上記イエロー顔料分散体(Dis-Y1)乃至(Dis-Y42)の光沢値の向上率は、基準用イエロー顔料分散体(Dis-Y47)の光沢値を基準値とした。上記イエロー顔料分散体(Dis-Y43)の光沢値の向上率は、基準用イエロー顔料分散体(Dis-Y48)の光沢値を基準値として求めた。上記イエロー顔料分散体(Dis-Y42)の光沢値の向上率は、基準用イエロー顔料分散体(Dis-Y49)の光沢値を基準値として求めた。上記イエロー顔料分散体(Dis-Y45)の光沢値の向上率は、基準用イエロー顔料分散体(Dis-Y46)の光沢値を基準値として求めた。

30

#### 【0412】

上記マゼンタ顔料分散体(Dis-M1)乃至(Dis-M42)の光沢値の向上率は、基準用マゼンタ顔料分散体(Dis-M47)の光沢値を基準値として求めた。上記マゼンタ顔料分散体(Dis-M43)の光沢値の向上率は、基準用マゼンタ顔料分散体(Dis-M48)の光沢値を基準値として求めた。上記マゼンタ顔料分散体(Dis-M44)の光沢値の向上率は、基準用マゼンタ顔料分散体(Dis-M49)の光沢値を基準値として求めた。上記マゼンタ顔料分散体(Dis-M45)の光沢値の向上率は、基準用マゼンタ顔料分散体(Dis-M46)の光沢値を基準値として求めた。

40

#### 【0413】

上記シアン顔料分散体(Dis-C1)乃至(Dis-C42)の光沢値の向上率は、基準用シアン顔料分散体(Dis-C47)の光沢値を基準値として求めた。上記シアン顔料分散体(Dis-C43)の光沢値の向上率は、基準用シアン顔料分散体(Dis-C48)の光沢値を基準値として求めた。上記シアン顔料分散体(Dis-C44)の光沢値の向上率は、基準用シアン顔料分散体(Dis-C49)の光沢値を基準値として求めた。上記シアン顔料分散体(Dis-C45)の光沢値の向上率は、基準用シアン顔料分散体(Dis-C46)の光沢値を基準値として求めた。

#### 【0414】

50

以下に各色の顔料分散体の評価基準を示す。

・イエロー顔料分散体の評価基準

A : 光沢値の向上率が 10 %以上

B : 光沢値の向上率が 5 %以上 10 %未満

C : 光沢値の向上率が 0 %以上 5 %未満

D : 光沢値が低下

光沢値の向上率が 5 %以上であれば良好な顔料分散性であると判断した。

・マゼンタ顔料分散体の評価基準

A : 光沢値の向上率が 35 %以上

B : 光沢値の向上率が 20 %以上 35 %未満

C : 光沢値の向上率が 5 %以上 20 %未満

D : 光沢値の向上率が 5 %未満

10

光沢値の向上率が 20 %以上であれば良好な顔料分散性であると判断した。

・シアン顔料分散体の評価基準

A : 光沢値の向上率が 25 %以上

B : 光沢値の向上率が 15 %以上 25 %未満

C : 光沢値の向上率が 5 %以上 15 %未満

D : 光沢値の向上率が 5 %未満

光沢値の向上率が 15 %以上であれば良好な顔料分散性であると判断した。

・ブラック顔料分散体の評価基準

20

A : 光沢値が 80 以上

B : 光沢値が 50 以上 80 未満

C : 光沢値が 20 以上 50 未満

D : 光沢値が 20 未満

光沢値が 50 以上であれば良好な顔料分散性であると判断した。

【0415】

[比較例6]

比較用イエロー顔料分散体 (Dis-Y50) 乃至 (Dis-Y54)、比較用マゼンタ顔料分散体 (Dis-M50) 乃至 (Dis-M54)、比較用シアン顔料分散体 (Dis-C50) 乃至 (Dis-C54)、及び比較用ブラック顔料分散体 (Dis-Bk50) 乃至 (Dis-Bk54) について、実施例6と同様の方法で光沢を評価した。

30

【0416】

尚、上記比較用イエロー顔料分散体 (Dis-Y50) 乃至 (Dis-Y54) の光沢値の向上率は、上記基準用イエロー顔料分散体 (Dis-Y47) の光沢値を基準値として求めた。上記比較用マゼンタ顔料分散体 (Dis-M50) 乃至 (Dis-M54) の光沢値の向上率は、上記基準用マゼンタ顔料分散体 (Dis-M47) の光沢値を基準値として求めた。上記シアン顔料分散体 (Dis-C50) 乃至 (Dis-C54) の光沢値の向上率は、上記基準用シアン顔料分散体 (Dis-C47) の光沢値を基準値として求めた。

【0417】

40

上記イエロー顔料分散体、上記マゼンタ顔料分散体、上記シアン顔料分散体、及び上記ブラック顔料分散体の評価結果を表3-1乃至3-4に示す。

【0418】

【表3-1】

表3-1 本発明の顔料分散体の評価結果

顔料分散体	顔料	化合物	評価(光沢値)
Dis-Y1	本発明	Pig-A	101
Dis-Y2	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y3	本発明	Pig-A	102
Dis-Y4	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y5	本発明	Pig-A	103
Dis-Y6	本発明	Pig-A	A(70)
Dis-Y7	本発明	Pig-A	104
Dis-Y8	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y9	本発明	Pig-A	105
Dis-Y10	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y11	本発明	Pig-A	106
Dis-Y12	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y13	本発明	Pig-A	107
Dis-Y14	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y15	本発明	Pig-A	108
Dis-Y16	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y17	本発明	Pig-A	109
Dis-Y18	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y19	本発明	Pig-A	110
Dis-Y20	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y21	本発明	Pig-A	111
Dis-Y22	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y23	本発明	Pig-A	112
Dis-Y24	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y25	本発明	Pig-A	113
Dis-Y26	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y27	本発明	Pig-A	114
Dis-Y28	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y29	本発明	Pig-A	115
Dis-Y30	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y31	本発明	Pig-A	116
Dis-Y32	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y33	本発明	Pig-A	117
Dis-Y34	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y35	本発明	Pig-A	118
Dis-Y36	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y37	本発明	Pig-A	119
Dis-Y38	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y39	本発明	Pig-A	120
Dis-Y40	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y41	本発明	Pig-A	121
Dis-Y42	本発明	Pig-A	A(69)
Dis-Y43	本発明	Pig-B	101
Dis-Y44	本発明	Pig-C	A(70)
Dis-Y45	本発明	Pig-A	102
Dis-Y46	基準	Pig-A	無し
Dis-Y47	基準	Pig-A	(57)
Dis-Y48	基準	Pig-B	(57)
Dis-Y49	基準	Pig-C	(60)
Dis-Y50	比較例	Pig-A	無し
Dis-Y51	比較例	Pig-A	(53)
Dis-Y52	比較例	Pig-A	(61)
Dis-Y53	比較例	Pig-A	B(60)
Dis-Y54	比較例	Pig-A	B(60)

10

20

30

40

【0419】

【表3-2】

表3-2 本発明の顔料分散体の評価結果

顔料分散体	顔料	化合物	評価(光沢値)
Dis-M1	本発明	Pig-D	101 A(72)
Dis-M2	本発明	Pig-D	102 A(73)
Dis-M3	本発明	Pig-D	103 A(72)
Dis-M4	本発明	Pig-D	104 A(72)
Dis-M5	本発明	Pig-D	105 A(73)
Dis-M6	本発明	Pig-D	106 A(72)
Dis-M7	本発明	Pig-D	107 A(73)
Dis-M8	本発明	Pig-D	108 A(72)
Dis-M9	本発明	Pig-D	109 A(73)
Dis-M10	本発明	Pig-D	110 A(72)
Dis-M11	本発明	Pig-D	111 A(70)
Dis-M12	本発明	Pig-D	112 A(69)
Dis-M13	本発明	Pig-D	113 A(69)
Dis-M14	本発明	Pig-D	114 A(69)
Dis-M15	本発明	Pig-D	115 A(70)
Dis-M16	本発明	Pig-D	116 A(69)
Dis-M17	本発明	Pig-D	117 A(64)
Dis-M18	本発明	Pig-D	118 A(65)
Dis-M19	本発明	Pig-D	119 A(64)
Dis-M20	本発明	Pig-D	120 A(65)
Dis-M21	本発明	Pig-D	121 A(66)
Dis-M22	本発明	Pig-D	122 A(66)
Dis-M23	本発明	Pig-D	123 A(66)
Dis-M24	本発明	Pig-D	124 A(67)
Dis-M25	本発明	Pig-D	125 A(69)
Dis-M26	本発明	Pig-D	126 A(70)
Dis-M27	本発明	Pig-D	127 A(72)
Dis-M28	本発明	Pig-D	128 A(73)
Dis-M29	本発明	Pig-D	129 A(69)
Dis-M30	本発明	Pig-D	130 A(70)
Dis-M31	本発明	Pig-D	131 A(72)
Dis-M32	本発明	Pig-D	132 A(70)
Dis-M33	本発明	Pig-D	133 A(69)
Dis-M34	本発明	Pig-D	134 A(69)
Dis-M35	本発明	Pig-D	135 A(69)
Dis-M36	本発明	Pig-D	136 A(70)
Dis-M37	本発明	Pig-D	137 A(70)
Dis-M38	本発明	Pig-D	138 A(64)
Dis-M39	本発明	Pig-D	139 A(65)
Dis-M40	本発明	Pig-D	140 A(68)
Dis-M41	本発明	Pig-D	141 A(72)
Dis-M42	本発明	Pig-D	142 A(73)
Dis-M43	本発明	Pig-E	101 A(60)
Dis-M44	本発明	Pig-F	101 A(85)
Dis-M45	本発明	Pig-D	101 A(72)
Dis-M46	基準	Pig-D	無し (48)
Dis-M47	基準	Pig-D	無し (47)
Dis-M48	基準	Pig-E	無し (30)
Dis-M49	基準	Pig-F	無し (56)
Dis-M50	比較例	Pig-D	比較化合物(1) B(58)
Dis-M51	比較例	Pig-D	比較化合物(2) C(56)
Dis-M52	比較例	Pig-D	比較化合物(3) A(66)
Dis-M53	比較例	Pig-D	比較化合物(4) B(62)
Dis-M54	比較例	Pig-D	比較化合物(5) B(63)

10

20

30

40

【0420】

【表3-3】

表3-3 本発明の顔料分散体の評価結果

顔料分散体	顔料	化合物	評価(光沢値)
Dis-C1	本発明	Pig-G	101
Dis-C2	本発明	Pig-G	A(63)
Dis-C3	本発明	Pig-G	103
Dis-C4	本発明	Pig-G	104
Dis-C5	本発明	Pig-G	A(64)
Dis-C6	本発明	Pig-G	106
Dis-C7	本発明	Pig-G	A(64)
Dis-C8	本発明	Pig-G	108
Dis-C9	本発明	Pig-G	A(63)
Dis-C10	本発明	Pig-G	110
Dis-C11	本発明	Pig-G	A(64)
Dis-C12	本発明	Pig-G	111
Dis-C13	本発明	Pig-G	A(61)
Dis-C14	本発明	Pig-G	112
Dis-C15	本発明	Pig-G	A(60)
Dis-C16	本発明	Pig-G	113
Dis-C17	本発明	Pig-G	A(60)
Dis-C18	本発明	Pig-G	114
Dis-C19	本発明	Pig-G	A(59)
Dis-C20	本発明	Pig-G	115
Dis-C21	本発明	Pig-G	A(59)
Dis-C22	本発明	Pig-G	116
Dis-C23	本発明	Pig-G	A(59)
Dis-C24	本発明	Pig-G	117
Dis-C25	本発明	Pig-G	A(59)
Dis-C26	本発明	Pig-G	118
Dis-C27	本発明	Pig-G	A(59)
Dis-C28	本発明	Pig-G	119
Dis-C29	本発明	Pig-G	A(59)
Dis-C30	本発明	Pig-G	120
Dis-C31	本発明	Pig-G	A(58)
Dis-C32	本発明	Pig-G	121
Dis-C33	本発明	Pig-G	A(58)
Dis-C34	本発明	Pig-G	122
Dis-C35	本発明	Pig-G	A(59)
Dis-C36	本発明	Pig-G	123
Dis-C37	本発明	Pig-G	A(59)
Dis-C38	本発明	Pig-G	124
Dis-C39	本発明	Pig-G	A(59)
Dis-C40	本発明	Pig-G	125
Dis-C41	本発明	Pig-G	A(61)
Dis-C42	本発明	Pig-G	126
Dis-C43	本発明	Pig-G	A(61)
Dis-C44	本発明	Pig-G	127
Dis-C45	本発明	Pig-G	A(63)
Dis-C46	基準	Pig-G	128
Dis-C47	基準	Pig-G	A(64)
Dis-C48	基準	Pig-G	129
Dis-C49	基準	Pig-G	A(64)
Dis-C50	比較例	Pig-G	130
Dis-C51	比較例	Pig-G	A(64)
Dis-C52	比較例	Pig-G	131
Dis-C53	比較例	Pig-G	A(64)
Dis-C54	比較例	Pig-G	132
			(44)
			(46)
			(63)
			(63)
			D(47)
			D(47)
			C(49)
			B(55)
			B(55)

10

20

30

40

【0421】

【表3-4】

表3-4 本発明の顔料分散体の評価結果

顔料分散体	顔料	化合物	評価(光沢値)
Dis-Bk1	本発明	Pig-J	101
Dis-Bk2	本発明	Pig-J	A(109)
Dis-Bk3	本発明	Pig-J	102
Dis-Bk4	本発明	Pig-J	A(105)
Dis-Bk5	本発明	Pig-J	103
Dis-Bk6	本発明	Pig-J	A(107)
Dis-Bk7	本発明	Pig-J	104
Dis-Bk8	本発明	Pig-J	A(106)
Dis-Bk9	本発明	Pig-J	105
Dis-Bk10	本発明	Pig-J	A(108)
Dis-Bk11	本発明	Pig-J	106
Dis-Bk12	本発明	Pig-J	A(108)
Dis-Bk13	本発明	Pig-J	107
Dis-Bk14	本発明	Pig-J	A(106)
Dis-Bk15	本発明	Pig-J	108
Dis-Bk16	本発明	Pig-J	A(106)
Dis-Bk17	本発明	Pig-J	109
Dis-Bk18	本発明	Pig-J	A(108)
Dis-Bk19	本発明	Pig-J	110
Dis-Bk20	本発明	Pig-J	A(107)
Dis-Bk21	本発明	Pig-J	111
Dis-Bk22	本発明	Pig-J	A(102)
Dis-Bk23	本発明	Pig-J	112
Dis-Bk24	本発明	Pig-J	A(99)
Dis-Bk25	本発明	Pig-J	113
Dis-Bk26	本発明	Pig-J	A(99)
Dis-Bk27	本発明	Pig-J	114
Dis-Bk28	本発明	Pig-J	A(97)
Dis-Bk29	本発明	Pig-J	115
Dis-Bk30	本発明	Pig-J	A(97)
Dis-Bk31	本発明	Pig-J	116
Dis-Bk32	本発明	Pig-J	A(100)
Dis-Bk33	本発明	Pig-J	117
Dis-Bk34	本発明	Pig-J	A(88)
Dis-Bk35	本発明	Pig-J	118
Dis-Bk36	本発明	Pig-J	A(89)
Dis-Bk37	本発明	Pig-J	119
Dis-Bk38	本発明	Pig-J	A(88)
Dis-Bk39	本発明	Pig-J	120
Dis-Bk40	本発明	Pig-J	A(90)
Dis-Bk41	本発明	Pig-J	121
Dis-Bk42	本発明	Pig-J	A(92)
Dis-Bk43	本発明	Pig-J	122
Dis-Bk44	本発明	Pig-J	A(94)
Dis-Bk45	本発明	Pig-J	123
Dis-Bk46	本発明	Pig-J	A(92)
Dis-Bk47	本発明	Pig-J	124
Dis-Bk48	本発明	Pig-J	A(92)
Dis-Bk49	本発明	Pig-J	125
Dis-Bk50	本発明	Pig-J	A(100)
Dis-Bk51	本発明	Pig-J	126
Dis-Bk52	本発明	Pig-J	A(101)
Dis-Bk53	本発明	Pig-J	127
Dis-Bk54	本発明	Pig-J	A(106)
Dis-Bk55	本発明	Pig-J	128
Dis-Bk56	本発明	Pig-J	A(106)
Dis-Bk57	本発明	Pig-J	129
Dis-Bk58	本発明	Pig-J	A(102)
Dis-Bk59	本発明	Pig-J	130
Dis-Bk60	本発明	Pig-J	A(102)
Dis-Bk61	本発明	Pig-J	131
Dis-Bk62	本発明	Pig-J	A(107)
Dis-Bk63	本発明	Pig-J	132
Dis-Bk64	本発明	Pig-J	A(100)
Dis-Bk65	本発明	Pig-J	133
Dis-Bk66	本発明	Pig-J	A(100)
Dis-Bk67	本発明	Pig-J	134
Dis-Bk68	本発明	Pig-J	A(102)
Dis-Bk69	本発明	Pig-J	135
Dis-Bk70	本発明	Pig-J	A(102)
Dis-Bk71	本発明	Pig-J	136
Dis-Bk72	本発明	Pig-J	A(100)
Dis-Bk73	本発明	Pig-J	137
Dis-Bk74	本発明	Pig-J	A(102)
Dis-Bk75	本発明	Pig-J	138
Dis-Bk76	本発明	Pig-J	A(90)
Dis-Bk77	本発明	Pig-J	139
Dis-Bk78	本発明	Pig-J	A(90)
Dis-Bk79	本発明	Pig-J	140
Dis-Bk80	本発明	Pig-J	A(95)
Dis-Bk81	本発明	Pig-J	141
Dis-Bk82	本発明	Pig-J	A(107)
Dis-Bk83	本発明	Pig-J	142
Dis-Bk84	本発明	Pig-J	A(107)
Dis-Bk85	本発明	Pig-K	101
Dis-Bk86	本発明	Pig-L	A(109)
Dis-Bk87	本発明	Pig-J	101
Dis-Bk88	本発明	Pig-J	A(89)
Dis-Bk89	本発明	Pig-J	101
Dis-Bk90	基準	Pig-J	A(110)
Dis-Bk91	基準	Pig-J	無し
Dis-Bk92	基準	Pig-J	(8)
Dis-Bk93	基準	Pig-J	無し
Dis-Bk94	基準	Pig-K	(7)
Dis-Bk95	基準	Pig-K	無し
Dis-Bk96	基準	Pig-L	(42)
Dis-Bk97	基準	Pig-L	無し
Dis-Bk98	基準	Pig-J	(2)
Dis-Bk99	比較例	Pig-J	比較化合物(1)
Dis-Bk100	比較例	Pig-J	C(9)
Dis-Bk101	比較例	Pig-J	比較化合物(2)
Dis-Bk102	比較例	Pig-J	D(6)
Dis-Bk103	比較例	Pig-J	比較化合物(3)
Dis-Bk104	比較例	Pig-J	A(105)
Dis-Bk105	比較例	Pig-J	比較化合物(4)
Dis-Bk106	比較例	Pig-J	B(77)
Dis-Bk107	比較例	Pig-J	比較化合物(5)
Dis-Bk108	比較例	Pig-J	B(64)

10

20

30

40

## 【0422】

## [実施例7]

次に、下記方法で懸濁重合法によるイエロートナーを製造した。

## 【0423】

<イエロートナーの製造例1>

(水系媒体の調製)

高速攪拌装置T.K.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部を添加し、回転数を12000rpmに調整し、60℃に加温した。ここに1.0m

50

○ 1 / L - C a C l<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 C a<sub>3</sub> ( P O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を含む水系媒体を調製した。

#### 【 0 4 2 4 】

##### (懸濁重合工程)

次に下記組成物を 60 に加温し、高速搅拌装置 T . K . ホモミクサー [ プライミクス (株) 製 ] を用いて 5000 r p m にて均一に溶解・分散させた。

- ・イエロー顔料分散体 ( D i s - Y 1 ) 132 部
- ・スチレン単量体 46 部
- ・n - ブチルアクリレート単量体 34 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 部
- ・エステルワックス ( D S C 測定における最大吸熱ピーク = 70 、 M n = 704 ) 25 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 : ボントロン E - 108 ] 2 部
- ・ジビニルベンゼン単量体 0.1 部

これに重合開始剤である 2 , 2 ' - アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) 10 部を加え、上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。その後高速搅拌器からプロペラ搅拌羽根に搅拌器を変え、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、 20 80 、減圧下で残存単量体を留去した後、 30 まで冷却し、重合体微粒子分散液を得た。

#### 【 0 4 2 5 】

##### (洗浄・脱水工程)

得られた上記重合体微粒子分散液を洗浄容器に移し、搅拌しながら、希塩酸を添加し、 pH 1.5 で 2 時間搅拌し、 C a<sub>3</sub> ( P O<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搅拌し、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 C a<sub>3</sub> ( P O<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あなたった。その後、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トナー粒子を得た。 30

#### 【 0 4 2 6 】

得られたトナー粒子 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 ( 一次粒子の数平均粒子径 7 nm ) 、ルチル型酸化チタン微粉体 0.15 部 ( 一次粒子の数平均粒子径 45 nm ) 、ルチル型酸化チタン微粉体 0.5 部 ( 一次粒子の数平均粒子径 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 ( T n r - Y 1 ) を得た。

#### 【 0 4 2 7 】

##### <イエロートナーの製造例 2 >

上記イエロートナーの製造例 1 において、イエロー顔料分散体 ( D i s - Y 1 ) をイエロー顔料分散体 ( D i s - Y 2 ) 乃至 ( D i s - Y 4 2 ) にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、イエロートナー ( T n r - Y 2 ) 乃至 ( T n r - Y 4 2 ) を得た。 40

#### 【 0 4 2 8 】

##### <イエロートナーの製造例 3 >

上記イエロートナーの製造例 1 において、イエロー顔料分散体 ( D i s - Y 1 ) をイエロー顔料分散体 ( D i s - Y 4 3 ) 、 ( D i s - Y 4 4 ) にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、イエロートナー ( T n r - Y 4 3 ) 及び ( T n r - Y 4 4 ) を得た。

#### 【 0 4 2 9 】

##### [ 比較例 7 ]

評価の基準値となる基準用イエロートナー、比較用イエロートナーを下記方法により製造した。

**【0430】**

<基準用イエロートナーの製造例1>

上記イエロートナーの製造例1において、イエロー顔料分散体(Dis-Y1)を、イエロー顔料分散体(Dis-Y47)乃至(Dis-Y49)にそれぞれ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(Tnr-Y45)乃至(Tnr-Y47)を得た。

**【0431】**

<比較用イエロートナーの製造例1>

10

上記イエロートナーの製造例1において、イエロー顔料分散体(Dis-Y1)を、イエロー顔料分散体(Dis-Y50)乃至(Dis-Y54)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、比較用イエロートナー(Tnr-Y48)乃至(Tnr-Y52)を得た。

**【0432】**

[実施例8]

次に、下記方法で懸濁重合法によるマゼンタトナーを製造した。

**【0433】**

<マゼンタトナーの製造例1>

20

上記イエロートナーの製造例1において、イエロー顔料分散体(Dis-Y1)をマゼンタ顔料分散体(Dis-M1)に変更すること以外は同様の操作を行って、マゼンタトナー(Tnr-M1)を得た。

**【0434】**

<マゼンタトナーの製造例2>

上記マゼンタトナーの製造例1において、マゼンタ顔料分散体(Dis-M1)をマゼンタ顔料分散体(Dis-M2)乃至(Dis-M42)にそれぞれ変更すること以外は、同様の操作を行って、マゼンタトナー(Tnr-M2)乃至(Tnr-M42)を得た。

**【0435】**

<マゼンタトナーの製造例3>

30

上記マゼンタトナーの製造例1において、マゼンタ顔料分散体(Dis-M1)をマゼンタ顔料分散体(Dis-M43)、(Dis-M44)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、マゼンタトナー(Tnr-M43)及び(Tnr-M44)を得た。

**【0436】**

[比較例8]

評価の基準値となる基準用マゼンタトナー、比較用マゼンタトナーを下記方法により製造した。

**【0437】**

<基準用マゼンタトナーの製造例1>

40

上記マゼンタトナーの製造例1において、マゼンタ顔料分散体(Dis-M1)を、マゼンタ顔料分散体(Dis-M47)乃至(Dis-M49)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、基準用マゼンタトナー(Tnr-M45)乃至(Tnr-M47)を得た。

**【0438】**

<比較用マゼンタトナーの製造例1>

上記マゼンタトナーの製造例1において、マゼンタ顔料分散体(Dis-M1)を、マゼンタ顔料分散体(Dis-M50)乃至(Dis-M54)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、比較用マゼンタトナー(Tnr-M48)乃至(Tnr-M52)を得た。

50

**【0439】****[実施例9]**

次に、下記方法で懸濁重合法によるシアントナーを製造した。

**【0440】****<シアントナーの製造例1>**

上記イエロートナーの製造例1において、イエロー顔料分散体(Dis-Y1)をシアント顔料分散体(Dis-C1)に変更すること以外は、同様の操作を行って、シアントナー(Tnr-C1)を得た。

**【0441】****<シアントナーの製造例2>**

10

上記シアントナーの製造例1において、シアン顔料分散体(Dis-C1)を上記シアント顔料分散体(Dis-C2)乃至(Dis-C42)に各々変更すること以外は同様の操作を行って、シアントナー(Tnr-C2)乃至(Tnr-C42)を得た。

**【0442】****<シアントナーの製造例3>**

上記シアントナーの製造例1において、シアン顔料分散体(Dis-C1)をシアン顔料分散体(Dis-C43)、(Dis-C44)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、シアントナー(Tnr-C43)及び(Tnr-C44)を得た。

**【0443】****[比較例9]**

20

評価の基準値となる基準用シアントナー、比較用シアントナーを下記方法により製造した。

**【0444】****<基準用シアントナーの製造例1>**

上記シアントナーの製造例1において、シアン顔料分散体(Dis-C1)を、シアン顔料分散体(Dis-C47)乃至(Dis-C49)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、基準用シアントナー(Tnr-C45)乃至(Tnr-C47)を得た。

**【0445】****<比較用シアントナーの製造例1>**

30

上記シアントナーの製造例1におけるシアン顔料分散体(Dis-C1)を、シアン顔料分散体(Dis-C50)乃至(Dis-C54)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、比較用シアントナー(Tnr-C48)乃至(Tnr-C52)を得た。

**【0446】****[実施例10]**

次に、下記方法で懸濁重合法によるブラックトナーを製造した。

**【0447】****<ブラックトナーの製造例1>**

上記イエロートナーの製造例1において、イエロー顔料分散体(Dis-Y1)をブラック顔料分散体(Dis-Bk1)に変更すること以外は同様の操作を行って、ブラックトナー(Tnr-Bk1)を得た。

40

**【0448】****<ブラックトナーの製造例2>**

上記ブラックトナーの製造例1において、ブラック顔料分散体(Dis-Bk1)をブラック顔料分散体(Dis-Bk2)乃至(Dis-Bk42)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、ブラックトナー(Tnr-Bk2)乃至(Tnr-Bk42)を得た。

**【0449】****<ブラックトナーの製造例3>**

50

上記ブラックトナーの製造例1において、ブラック顔料分散体(Dis-Bk1)をブラック顔料分散体(Dis-Bk43)、(Dis-Bk44)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、ブラックトナー(Tnr-Bk43)及び(Tnr-Bk44)を得た。

#### 【0450】

[比較例10]

<基準用ブラックトナーの製造例1>

上記ブラックトナーの製造例1において、ブラック顔料分散体(Dis-Bk1)を、  
ブラック顔料分散体(Dis-Bk47)乃至(Dis-Bk49)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、基準用ブラックトナー(Tnr-Bk45)乃至(Tnr-Bk47)を得た。 10

#### 【0451】

<比較用ブラックトナーの製造例1>

上記ブラックトナーの製造例1において、ブラック顔料分散体(Dis-Bk1)を、  
ブラック顔料分散体(Dis-Bk50)乃至(Dis-Bk54)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、比較用ブラックトナー(Tnr-Bk48)乃至(Tnr-Bk52)を得た。 20

#### 【0452】

[実施例11]

次に、下記方法で懸濁造粒法によるイエロートナーを製造した。

#### 【0453】

<イエロートナーの製造例4>

(イエロー顔料分散体の調製)

酢酸エチル180部、C.I.Pigment Yellow 155(Pig-A)  
12部、アゾ骨格構造を有する化合物(101)1.2部、ガラスピーブ(直径1mm)  
130部を混合し、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、  
メッシュで濾過することでイエロー顔料分散体Aを調製した。 30

#### 【0454】

(混合工程)

下記組成をボールミルで24時間分散することにより、トナー組成物混合液200部を得た。 30

- ・上記イエロー顔料分散体A 96.0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、Tg = 75.9、Mw = 11000、Mn = 4200、酸価 = 11mg KOH/g)] 85.0部
- ・炭化水素ワックス(フィッシャー・トロプシュワックス、DSC測定における最大吸熱ピーク = 80、Mw = 750) 9.0部
- ・サリチル酸アルミニウム化合物[ボントロンE-108、オリエント化学工業(株)製] 2部
- ・酢酸エチル(溶剤) 10.0部 40

#### 【0455】

(分散懸濁工程)

下記組成をボールミルで24時間分散することにより、カルボキシメチルセルロースを溶解し、水系媒体を得た。

- ・炭酸カルシウム(アクリル酸系共重合体で被覆) 20.0部
- ・カルボキシメチルセルロース[セロゲンBS-H、第一工業製薬(株)製] 0.5部
- ・イオン交換水 99.5部

該水系媒体1200部を、高速搅拌装置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20m/secで搅拌しながら、上記トナー組成物混合液1  
000部を投入し、25一定に維持しながら1分間搅拌して懸濁液を得た。 50

## 【0456】

## (溶剤除去工程)

上記懸濁液2200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45m/minで攪拌しながら、液温を40一定に保ち、プロワ-を用いて上記懸濁液面上の気相を強制吸気し、溶剤除去を開始した。その際、溶剤除去開始から15分後に、イオン性物質として1%に希釈したアンモニア水75部を添加した。続いて溶剤除去開始から1時間後に上記アンモニア水25部を添加した。続いて溶剤除去開始から2時間後に上記アンモニア水25部を添加した。最後に溶剤除去開始から3時間後に上記アンモニア水25部を添加し、総添加量を150部とした。さらに液温を40に保ったまま、溶剤除去開始から17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。

10

## 【0457】

## (洗浄・脱水工程)

溶剤除去工程で得られたトナー分散液300部に、10mol/L塩酸80部を加え、さらに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の篩で篩分してトナー粒子を得た。これ以降の操作は実施例7の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(Tnr-Y101)を得た。

20

## 【0458】

## &lt;イエロートナーの製造例5&gt;

上記イエロートナーの製造例4において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を、アゾ骨格構造を有する化合物(102)乃至(142)にそれぞれ変更すること以外は、イエロートナーの製造例4と同様の操作を行って、イエロートナー(Tnr-Y102)乃至(Tnr-Y142)を得た。

## 【0459】

## &lt;イエロートナーの製造例6&gt;

上記イエロートナーの製造例4において、式(Pig-A)で表されるC.I.Pigment Yellow 155を、式(Pig-B)で表されるC.I.Pigment Yellow 180、式(Pig-C)で表されるC.I.Pigment Yellow 185にそれぞれ変更すること以外は、イエロートナーの製造例4と同様の操作を行って、イエロートナー(Tnr-Y143)及び(Tnr-Y144)を得た。

30

## 【0460】

## [比較例11]

評価の基準値となる基準用イエロートナー、比較用イエロートナーを下記方法により製造した。

## 【0461】

## &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の製造例4において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)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(Tnr-Y145)を得た。

40

## 【0462】

## &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の製造例6において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外はそれぞれ同様の操作を行って、基準用イエロートナー(Tnr-Y146)及び(Tnr-Y147)を得た。

## 【0463】

## &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の製造例4において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を、特許文献1に記載の比較化合物(1)、特許文献2に記載のスチレン/ブチルアクリレー

50

ト [ 共重合比 ( 質量比 ) = 95 / 5 ] ブロックコポリマー ( M<sub>w</sub> = 9,718 ) ( 比較化合物 2 ) 、特許文献 3 に記載の比較化合物 ( 3 ) 、特許文献 4 に記載の高分子分散剤 [ 製品名 : ディスパロン DA - 703 - 50 楠本化成 ( 株 ) 製 ] ( 比較化合物 4 ) 、及び特許文献 5 に記載のメタクリル酸メチル / スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体 ( M<sub>w</sub> = 14600 ) ( 比較化合物 5 ) にそれぞれ変更すること以外は、同様の操作を行って、比較用イエロートナー ( Tnr - Y148 ) 乃至 ( Tnr - Y152 ) を得た。

#### 【 0464 】

##### [ 実施例 12 ]

次に、下記方法で懸濁造粒法によるマゼンタトナーを製造した。

#### 【 0465 】

##### < マゼンタトナーの製造例 4 >

上記イエロートナーの製造例 4 において、式 ( Pig - A ) で表される C.I.Pigment Yellow 155 ( イエロー顔料 a ) を、式 ( Pig - D ) で表される C.I.Pigment Red 122 に変更すること以外は同様の操作を行って、マゼンタトナー ( Tnr - M101 ) を得た。

#### 【 0466 】

##### < マゼンタトナーの製造例 5 >

上記マゼンタトナーの製造例 4 において、アゾ骨格構造を有する化合物 ( 101 ) を、アゾ骨格構造を有する化合物 ( 102 ) 乃至 ( 142 ) に変更すること以外は同様の操作を行って、マゼンタトナー ( Tnr - M102 ) 乃至 ( Tnr - M142 ) を得た。

#### 【 0467 】

##### < マゼンタトナーの製造例 6 >

上記マゼンタトナーの製造例 4 において、式 ( Pig - D ) で表される C.I.Pigment Red 122 を、式 ( Pig - E ) で表される C.I.Pigment Red 202 、式 ( Pig - F ) で表される C.I.Pigment Red 255 にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、マゼンタトナー ( Tnr - M143 ) 及び ( Tnr - M144 ) を得た。

#### 【 0468 】

##### [ 比較例 12 ]

評価の基準値となる基準用マゼンタトナー、比較用マゼンタトナーを下記方法により製造した。

#### 【 0469 】

##### < 基準用マゼンタトナーの製造例 2 >

上記マゼンタトナーの製造例 4 において、アゾ骨格構造を有する化合物 ( 101 ) を加えないこと以外は同様の操作を行って、基準用マゼンタトナー ( Tnr - M145 ) を得た。

#### 【 0470 】

##### < 基準用マゼンタトナーの製造例 3 >

上記マゼンタトナーの製造例 6 において、アゾ骨格構造を有する化合物 ( 101 ) 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マゼンタトナー ( Tnr - M146 ) 及び ( Tnr - M147 ) を得た。

#### 【 0471 】

##### < 比較用マゼンタトナーの製造例 2 >

上記マゼンタトナーの製造例 4 において、アゾ骨格構造を有する化合物 ( 101 ) を、特許文献 1 に記載の比較化合物 ( 1 ) 、特許文献 2 に記載のスチレン / プチルアクリレート [ 共重合比 ( 質量比 ) = 95 / 5 ] ブロックコポリマー ( M<sub>w</sub> = 9,718 ) ( 比較化合物 2 ) 、特許文献 3 に記載の比較化合物 ( 3 ) 、特許文献 4 に記載の高分子分散剤 [ 製品名 : ディスパロン DA - 703 - 50 楠本化成 ( 株 ) 製 ] ( 比較化合物 4 ) 、及び特許文献 5 に記載のメタクリル酸メチル / スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体 ( M<sub>w</sub> = 14600 ) ( 比較化合物 5 ) に変更すること以外は同様の操作を行って、比較用イエロートナー ( Tnr - Y148 ) 乃至 ( Tnr - Y152 ) を得た。

10

20

30

40

50

ロートナー( Tnr - M148 )乃至( Tnr - M152 )を得た。

**【0472】**

**[実施例13]**

次に、下記方法で懸濁造粒法によるシアントナーを製造した。

**【0473】**

**<シアントナーの製造例4>**

上記イエロートナーの製造例4において、式( Pig - A )で表されるC.I.Pigment Yellow 155を、式( Pig - G )で表されるC.I.Pigment Blue 15:3に変更すること以外は、同様の操作を行って、シアントナー( Tnr - C101 )を得た。 10

**【0474】**

**<シアントナーの製造例5>**

上記シアントナーの製造例4において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を、アゾ骨格構造を有する化合物(102)乃至(142)にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、シアントナー( Tnr - C102 )乃至( Tnr - C142 )を得た。

**【0475】**

**<シアントナーの製造例6>**

上記シアントナーの製造例4において、式( Pig - G )で表されるC.I.Pigment Blue 15:3を、式( Pig - H )で表されるC.I.Pigment Blue 16、式( Pig - I )で表されるC.I.Pigment Blue 17:1にそれぞれ変更すること以外は同様の操作をおこなって、シアントナー( Tnr - C143 )及び( Tnr - C144 )を得た。 20

**【0476】**

**[比較例13]**

評価の基準値となる基準用シアントナー、比較用シアントナーを下記方法により製造した。

**【0477】**

**<基準用シアントナーの製造例2>**

上記シアントナーの製造例4において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外は同様の操作を行って、基準用シアントナー( Tnr - C145 )を得た。 30

**【0478】**

**<基準用シアントナーの製造例3>**

上記シアントナーの製造例6において、アゾ骨格構造を有する化合物(101)を加えないこと以外はそれぞれ同様の操作を行って、基準用シアントナー( Tnr - C146 )及び( Tnr - C147 )を得た。

**【0479】**

**<比較用シアントナーの製造例2>**

上記シアントナーの製造例4におけるアゾ骨格構造を有する化合物(101)を、特許文献1に記載の比較化合物(1)、特許文献2に記載のスチレン/ブチルアクリレート[共重合比(質量比)=95/5]プロックコポリマー( Mw = 9,718 )( 比較化合物2 )、特許文献3に記載の比較化合物(3)、特許文献4に記載の高分子分散剤[ 製品名:ディスパロン DA-703-50 楠本化成(株)製 ]( 比較化合物4 )、及び特許文献5に記載のメタクリル酸メチル/スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体( Mw = 14600 )( 比較化合物5 )にそれぞれ変更すること以外は、同様の操作を行って、比較用シアントナー( Tnr - C148 )乃至( Tnr - C152 )を得た。 40

**【0480】**

**[実施例14]**

次に、下記方法で懸濁造粒法によるブラックトナーを製造した。

**【0481】**

**<ブラックトナーの製造例4>**

上記イエロートナーの製造例 4 において、式 (Pig-A) で表される C.I.Pigment Yellow 155 12 部及びアゾ骨格構造を有する化合物 (101) 1.2 部を、カーボンブラック (Pig-J) (比表面積 = 65 m<sup>2</sup>/g、平均粒径 = 30 nm、pH = 9.0) 30 部及びアゾ骨格構造を有する化合物 (101) 3.0 部にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、ブラックトナー (Tnr-Bk101) を得た。

#### 【0482】

< ブラックトナーの製造例 5 >

上記ブラックトナーの製造例 4 において、アゾ骨格構造を有する化合物 (101) をアゾ骨格構造を有する化合物 (102) 乃至 (142) にそれぞれ変更すること以外は同様の操作を行って、ブラックトナー (Tnr-Bk102) 乃至 (Tnr-Bk142) を得た。 10

#### 【0483】

< ブラックトナーの製造例 6 >

上記ブラックトナーの製造例 4 におけるカーボンブラック (Pig-J) を、カーボンブラック (Pig-K) (比表面積 = 77 m<sup>2</sup>/g、平均粒径 = 28 nm、pH = 7.5)、カーボンブラック (Pig-L) (比表面積 = 370 m<sup>2</sup>/g、平均粒径 = 13 nm、pH = 3.0) にそれぞれ変更すること以外は、同様の操作を行って、ブラックトナー (Tnr-Bk143) 及び (Tnr-Bk144) を得た。 20

#### 【0484】

[ 比較例 14 ]

評価の基準値となる基準用ブラックトナー、比較用ブラックトナーを下記方法により製造した。

#### 【0485】

< 基準用ブラックトナーの製造例 2 >

上記ブラックトナーの製造例 4 において、アゾ骨格構造を有する化合物 (101) を加えないこと以外は同様の操作を行って、基準用ブラックトナー (Tnr-Bk145) を得た。 30

#### 【0486】

< 基準用ブラックトナーの製造例 3 >

上記ブラックトナーの製造例 6 において、アゾ骨格構造を有する化合物 (101) を加えないこと以外はそれぞれ同様の操作を行って、基準用ブラックトナー (Tnr-Bk146) 及び (Tnr-Bk147) を得た。 30

#### 【0487】

< 比較用ブラックトナーの製造例 2 >

上記ブラックトナーの製造例 4 において、アゾ骨格構造を有する化合物 (101) を、特許文献 1 に記載の比較化合物 (1)、特許文献 2 に記載のスチレン / プチルアクリレート [共重合比 (質量比) = 95/5] ブロックコポリマー (Mw = 9,718) (比較化合物 2)、特許文献 3 に記載の比較化合物 (3)、特許文献 4 に記載の高分子分散剤 [製品名: ディスパロン DA-703-50 楠本化成(株)製] (比較化合物 4)、及び特許文献 5 に記載のメタクリル酸メチル / スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体 (Mw = 14600) (比較化合物 5) にそれぞれ変更すること以外は、同様の操作を行って、比較用ブラックトナー (Tnr-Bk148) 乃至 (Tnr-Bk152) を得た。 40

#### 【0488】

[ 実施例 15 ]

上記実施例 7 乃至 14 で得たイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーを下記の方法で評価した。

#### 【0489】

< トナーの着色力評価 >

イエロートナー (Tnr-Y1) 乃至 (Tnr-Y52)、(Tnr-Y101) 乃至 50

(Tnr-Y152)、マゼンタトナー(Tnr-M1)乃至(Tnr-M52)、(Tnr-M101)乃至(Tnr-M152)、シアントナー(Tnr-C1)乃至(Tnr-C52)、(Tnr-C101)乃至(Tnr-C152)、及びブラックトナー(Tnr-Bk1)乃至(Tnr-Bk52)、(Tnr-Bk101)乃至(Tnr-Bk152)を用いて、画像サンプルを出力し後述する画像特性を比較評価した。尚、画像特性の比較に際し画像形成装置(以下LBPとも称する)としてLBP-5300[キヤノン(株)製]の改造機を使用した通紙耐久を行った。改造内容としてはプロセスカートリッジ(以下CRGとも称する)内の現像ブレードを厚み8[μm]のSUSブレードに交換した。その上でトナー担持体である現像ローラーに印加する現像バイアスに対して-200[V]のブレードバイアスを印加できるようにした。

10

## 【0490】

常温常湿[N/N(23.5, 60%RH)]環境下にて、転写紙(75g/m<sup>2</sup>紙)に対してトナー載り量0.5mg/cm<sup>2</sup>のベタ画像を作成した。反射濃度計Spec trolineo(GretagMacbeth製)を用いてそのベタ画像の濃度を測定した。トナーの着色力はベタ画像濃度の向上率で評価した。

## 【0491】

上記イエロートナー(Tnr-Y1)乃至(Tnr-Y42)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用イエロートナー(Tnr-Y45)のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記イエロートナー(Tnr-Y43)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用トナー(Tnr-Y46)のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記イエロートナー(Tnr-Y44)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用イエロートナー(Tnr-Y47)のベタ画像濃度を基準値として求めた。

20

## 【0492】

上記イエロートナー(Tnr-Y101)乃至(Tnr-Y142)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用イエロートナー(Tnr-Y145)のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記イエロートナー(Tnr-Y143)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用イエロートナー(Tnr-Y146)のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記イエロートナー(Tnr-Y143)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用イエロートナー(Tnr-Y147)のベタ画像濃度を基準値として求めた。

30

## 【0493】

上記マゼンタトナー(Tnr-M1)乃至(Tnr-M42)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用マゼンタトナー(Tnr-M45)のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記マゼンタトナー(Tnr-M43)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用トナー(Tnr-M46)のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記マゼンタトナー(Tnr-M43)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用マゼンタトナー(Tnr-M47)のベタ画像濃度を基準値として求めた。

## 【0494】

上記マゼンタトナー(Tnr-M101)乃至(Tnr-M142)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用マゼンタトナー(Tnr-M144)のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記マゼンタトナー(Tnr-M143)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用マゼンタトナー(Tnr-M145)のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記マゼンタトナー(Tnr-M144)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用マゼンタトナー(Tnr-M147)のベタ画像濃度を基準値として求めた。

40

## 【0495】

上記シアントナー(Tnr-C1)乃至(Tnr-C42)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用シアントナー(Tnr-C45)のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記シアントナー(Tnr-C43)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用トナー(Tnr-C46)のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記シアントナー(Tnr-C44)のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用トナー(Tnr-C47)のベタ画像濃度を基準値として求めた。

50

**【0496】**

上記シアントナー（Tnr-C101）乃至（Tnr-C142）のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用シアントナー（Tnr-C145）のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記シアントナー（Tnr-C143）のベタ画像濃度の向上率は、基準用シアントナー（Tnr-C146）のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記シアン（Tnr-C144）のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用シアントナー（Tnr-C147）のベタ画像濃度を基準値として求めた。

**【0497】**

上記ブラックトナー（Tnr-Bk1）乃至（Tnr-Bk42）のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用ブラックトナー（Tnr-Bk45）のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記ブラックトナー（Tnr-Bk43）のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用トナー（Tnr-Bk46）のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記ブラックトナー（Tnr-Bk44）のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用トナー（Tnr-Bk47）のベタ画像濃度を基準値として求めた。

10

**【0498】**

上記ブラックトナー（Tnr-Bk101）乃至（Tnr-Bk142）のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用ブラックトナー（Tnr-Bk145）のベタ画像濃度を基準値として求めた。上記ブラックトナー（Tnr-Bk143）のベタ画像濃度の向上率は、基準用ブラックトナー（Tnr-Bk146）のベタ画像濃度を基準値として求めた上記ブラックトナー（Tnr-Bk144）のベタ画像濃度の向上率は、上記基準用ブラックトナー（Tnr-Bk147）のベタ画像濃度を基準値として求めた。

20

**【0499】**

以下に、各色のベタ画像濃度の向上率の評価基準を示す。

- ・イエロートナーのベタ画像濃度の向上率の評価基準

A : ベタ画像濃度の向上率が 5 % 以上

B : ベタ画像濃度の向上率が 1 % 以上 5 % 未満

C : ベタ画像濃度の向上率が 0 % 以上 1 % 未満

D : ベタ画像濃度が低下

ベタ画像濃度の向上率が 1 % 以上であれば良好な色調であると判断した。

**【0500】**

30

- ・マゼンタトナーのベタ画像濃度の向上率の評価基準

A : ベタ画像濃度の向上率が 20 % 以上

B : ベタ画像濃度の向上率が 10 % 以上 20 % 未満

C : ベタ画像濃度の向上率が 5 % 以上 10 % 未満

D : ベタ画像濃度の向上率が 5 % 未満

ベタ画像濃度の向上率が 10 % 以上であれば良好な着色力であると判断した。

**【0501】**

- ・シアントナーのベタ画像濃度の向上率の評価基準

A : ベタ画像濃度の向上率が 30 % 以上

B : ベタ画像濃度の向上率が 20 % 以上 30 % 未満

C : ベタ画像濃度の向上率が 10 % 以上 20 % 未満

D : ベタ画像濃度の向上率が 10 % 未満

40

ベタ画像濃度の向上率が 20 % 以上であれば良好な着色力であると判断した。

**【0502】**

- ・ブラックトナーのベタ画像濃度の向上率の評価基準

A : ベタ画像濃度の向上率が 60 % 以上

B : ベタ画像濃度の向上率が 40 % 以上 60 % 未満

C : ベタ画像濃度の向上率が 20 % 以上 40 % 未満

D : ベタ画像濃度の向上率が 20 % 未満

50

ベタ画像濃度の向上率が 40 % 以上であれば良好な着色力であると判断した。

## 【0503】

## [比較例15]

比較用イエロートナー（Tnr-Y48）乃至（Tnr-Y52）及び（Tnr-Y148）乃至（Tnr-Y152）、比較用マゼンタトナー（Tnr-M48）乃至（Tnr-M52）及び（Tnr-M148）乃至（Tnr-M152）、比較用シアントナー（Tnr-C48）乃至（Tnr-C52）及び（Tnr-C148）乃至（Tnr-C152）、比較用ブラックトナー（Tnr-Bk48）乃至（Tnr-B52）及び（Tnr-B148）乃至（Tnr-B152）について、実施例15と同様の方法で着色力を評価した。

## 【0504】

10

上記比較用イエロートナー（Tnr-Y48）乃至（Tnr-Y52）のベタ画像濃度の向上率は、基準用イエロートナー（Tnr-Y45）のベタ画像濃度を基準値として求めた。

## 【0505】

上記比較用イエロートナー（Tnr-Y148）乃至（Tnr-Y152）のベタ画像濃度の向上率は、基準用イエロートナー（Tnr-Y145）のベタ画像濃度を基準値として求めた。

## 【0506】

20

上記比較用マゼンタトナー（Tnr-M48）乃至（Tnr-M52）のベタ画像濃度の向上率は、基準用マゼンタトナー（Tnr-M45）のベタ画像濃度を基準値として求めた。

## 【0507】

上記比較用マゼンタトナー（Tnr-M148）乃至（Tnr-M152）のベタ画像濃度の向上率は、基準用マゼンタトナー（Tnr-M145）のベタ画像濃度を基準値として求めた。

## 【0508】

上記比較用シアントナー（Tnr-C48）乃至（Tnr-C52）のベタ画像濃度の向上率は、基準用シアントナー（Tnr-C45）のベタ画像濃度を基準値として求めた。

## 【0509】

30

上記比較用シアントナー（Tnr-C148）乃至（Tnr-C152）のベタ画像濃度の向上率は、基準用シアントナー（Tnr-C145）のベタ画像濃度を基準値として求めた。

## 【0510】

上記比較用ブラックトナー（Tnr-Bk48）乃至（Tnr-Bk52）のベタ画像濃度の向上率は、基準用ブラックトナー（Tnr-Bk45）のベタ画像濃度を基準値として求めた。

## 【0511】

上記比較用ブラックトナー（Tnr-Bk148）乃至（Tnr-Bk152）のベタ画像濃度の向上率は、基準用ブラックトナー（Tnr-Bk145）のベタ画像濃度を基準値として求めた。

## 【0512】

40

懸濁重合法によって得られた各色のトナーの着色力の評価結果を表4-1乃至4-4に、懸濁造粒法によって得られた各色のトナーの着色力の評価結果を表5-1乃至5-4に示す。

## 【0513】

【表4-1】

表4-1 本発明の懸濁重合トナーの評価結果

トナー	顔料	化合物	着色力
Tnr-Y1	本発明	Pig-A	101
Tnr-Y2	本発明	Pig-A	102
Tnr-Y3	本発明	Pig-A	103
Tnr-Y4	本発明	Pig-A	104
Tnr-Y5	本発明	Pig-A	105
Tnr-Y6	本発明	Pig-A	106
Tnr-Y7	本発明	Pig-A	107
Tnr-Y8	本発明	Pig-A	108
Tnr-Y9	本発明	Pig-A	109
Tnr-Y10	本発明	Pig-A	110
Tnr-Y11	本発明	Pig-A	111
Tnr-Y12	本発明	Pig-A	112
Tnr-Y13	本発明	Pig-A	113
Tnr-Y14	本発明	Pig-A	114
Tnr-Y15	本発明	Pig-A	115
Tnr-Y16	本発明	Pig-A	116
Tnr-Y17	本発明	Pig-A	117
Tnr-Y18	本発明	Pig-A	118
Tnr-Y19	本発明	Pig-A	119
Tnr-Y20	本発明	Pig-A	120
Tnr-Y21	本発明	Pig-A	121
Tnr-Y22	本発明	Pig-A	122
Tnr-Y23	本発明	Pig-A	123
Tnr-Y24	本発明	Pig-A	124
Tnr-Y25	本発明	Pig-A	125
Tnr-Y26	本発明	Pig-A	126
Tnr-Y27	本発明	Pig-A	127
Tnr-Y28	本発明	Pig-A	128
Tnr-Y29	本発明	Pig-A	129
Tnr-Y30	本発明	Pig-A	130
Tnr-Y31	本発明	Pig-A	131
Tnr-Y32	本発明	Pig-A	132
Tnr-Y33	本発明	Pig-A	133
Tnr-Y34	本発明	Pig-A	134
Tnr-Y35	本発明	Pig-A	135
Tnr-Y36	本発明	Pig-A	136
Tnr-Y37	本発明	Pig-A	137
Tnr-Y38	本発明	Pig-A	138
Tnr-Y39	本発明	Pig-A	139
Tnr-Y40	本発明	Pig-A	140
Tnr-Y41	本発明	Pig-A	141
Tnr-Y42	本発明	Pig-A	142
Tnr-Y43	本発明	Pig-B	101
Tnr-Y44	本発明	Pig-C	101
Tnr-Y45	基準	Pig-A	無し
Tnr-Y46	基準	Pig-B	無し
Tnr-Y47	基準	Pig-C	無し
Tnr-Y48	比較例	Pig-A	比較化合物(1)
Tnr-Y49	比較例	Pig-A	比較化合物(2)
Tnr-Y50	比較例	Pig-A	比較化合物(3)
Tnr-Y51	比較例	Pig-A	比較化合物(4)
Tnr-Y52	比較例	Pig-A	比較化合物(5)

10

20

30

40

【0514】

【表4-2】

表4-2 本発明の懸濁重合トナーの評価結果

トナー	顔料	化合物	着色力	
Tnr-M1	本発明	Pig-D	101	A
Tnr-M2	本発明	Pig-D	102	A
Tnr-M3	本発明	Pig-D	103	A
Tnr-M4	本発明	Pig-D	104	A
Tnr-M5	本発明	Pig-D	105	A
Tnr-M6	本発明	Pig-D	106	A
Tnr-M7	本発明	Pig-D	107	A
Tnr-M8	本発明	Pig-D	108	A
Tnr-M9	本発明	Pig-D	109	A
Tnr-M10	本発明	Pig-D	110	A
Tnr-M11	本発明	Pig-D	111	A
Tnr-M12	本発明	Pig-D	112	A
Tnr-M13	本発明	Pig-D	113	A
Tnr-M14	本発明	Pig-D	114	A
Tnr-M15	本発明	Pig-D	115	A
Tnr-M16	本発明	Pig-D	116	A
Tnr-M17	本発明	Pig-D	117	A
Tnr-M18	本発明	Pig-D	118	A
Tnr-M19	本発明	Pig-D	119	A
Tnr-M20	本発明	Pig-D	120	A
Tnr-M21	本発明	Pig-D	121	A
Tnr-M22	本発明	Pig-D	122	A
Tnr-M23	本発明	Pig-D	123	A
Tnr-M24	本発明	Pig-D	124	A
Tnr-M25	本発明	Pig-D	125	A
Tnr-M26	本発明	Pig-D	126	A
Tnr-M27	本発明	Pig-D	127	A
Tnr-M28	本発明	Pig-D	128	A
Tnr-M29	本発明	Pig-D	129	A
Tnr-M30	本発明	Pig-D	130	A
Tnr-M31	本発明	Pig-D	131	A
Tnr-M32	本発明	Pig-D	132	A
Tnr-M33	本発明	Pig-D	133	A
Tnr-M34	本発明	Pig-D	134	A
Tnr-M35	本発明	Pig-D	135	A
Tnr-M36	本発明	Pig-D	136	A
Tnr-M37	本発明	Pig-D	137	A
Tnr-M38	本発明	Pig-D	138	A
Tnr-M39	本発明	Pig-D	139	A
Tnr-M40	本発明	Pig-D	140	A
Tnr-M41	本発明	Pig-D	140	A
Tnr-M42	本発明	Pig-D	140	A
Tnr-M43	本発明	Pig-E	101	A
Tnr-M44	本発明	Pig-F	101	A
Tnr-M45	基準	Pig-D	無し	
Tnr-M46	基準	Pig-E	無し	
Tnr-M47	基準	Pig-F	無し	
Tnr-M48	比較例	Pig-D	比較化合物(1)	C
Tnr-M49	比較例	Pig-D	比較化合物(2)	D
Tnr-M50	比較例	Pig-D	比較化合物(3)	A
Tnr-M51	比較例	Pig-D	比較化合物(4)	B
Tnr-M52	比較例	Pig-D	比較化合物(5)	D

【0515】

【表4-3】

表4-3 本発明の懸濁重合トナーの評価結果

トナー	顔料	化合物	着色力
Tnr-C1	本発明	Pig-G	101
Tnr-C2	本発明	Pig-G	102
Tnr-C3	本発明	Pig-G	103
Tnr-C4	本発明	Pig-G	104
Tnr-C5	本発明	Pig-G	105
Tnr-C6	本発明	Pig-G	106
Tnr-C7	本発明	Pig-G	107
Tnr-C8	本発明	Pig-G	108
Tnr-C9	本発明	Pig-G	109
Tnr-C10	本発明	Pig-G	110
Tnr-C11	本発明	Pig-G	111
Tnr-C12	本発明	Pig-G	112
Tnr-C13	本発明	Pig-G	113
Tnr-C14	本発明	Pig-G	114
Tnr-C15	本発明	Pig-G	115
Tnr-C16	本発明	Pig-G	116
Tnr-C17	本発明	Pig-G	117
Tnr-C18	本発明	Pig-G	118
Tnr-C19	本発明	Pig-G	119
Tnr-C20	本発明	Pig-G	120
Tnr-C21	本発明	Pig-G	121
Tnr-C22	本発明	Pig-G	122
Tnr-C23	本発明	Pig-G	123
Tnr-C24	本発明	Pig-G	124
Tnr-C25	本発明	Pig-G	125
Tnr-C26	本発明	Pig-G	126
Tnr-C27	本発明	Pig-G	127
Tnr-C28	本発明	Pig-G	128
Tnr-C29	本発明	Pig-G	129
Tnr-C30	本発明	Pig-G	130
Tnr-C31	本発明	Pig-G	131
Tnr-C32	本発明	Pig-G	132
Tnr-C33	本発明	Pig-G	133
Tnr-C34	本発明	Pig-G	134
Tnr-C35	本発明	Pig-G	135
Tnr-C36	本発明	Pig-G	136
Tnr-C37	本発明	Pig-G	137
Tnr-C38	本発明	Pig-G	138
Tnr-C39	本発明	Pig-G	139
Tnr-C40	本発明	Pig-G	140
Tnr-C41	本発明	Pig-G	141
Tnr-C42	本発明	Pig-G	142
Tnr-C43	本発明	Pig-H	101
Tnr-C44	本発明	Pig-I	101
Tnr-C45	基準	Pig-G	無し
Tnr-C46	基準	Pig-H	無し
Tnr-C47	基準	Pig-I	無し
Tnr-C48	比較例	Pig-G	比較化合物(1)
Tnr-C49	比較例	Pig-G	比較化合物(2)
Tnr-C50	比較例	Pig-G	比較化合物(3)
Tnr-C51	比較例	Pig-G	比較化合物(4)
Tnr-C52	比較例	Pig-G	比較化合物(5)

【0516】

【表4-4】

表4-4 本発明の懸濁重合トナーの評価結果

トナー	顔料	化合物	着色力
Tnr-Bk1	本発明	Pig-J	101
Tnr-Bk2	本発明	Pig-J	102
Tnr-Bk3	本発明	Pig-J	103
Tnr-Bk4	本発明	Pig-J	104
Tnr-Bk5	本発明	Pig-J	105
Tnr-Bk6	本発明	Pig-J	106
Tnr-Bk7	本発明	Pig-J	107
Tnr-Bk8	本発明	Pig-J	108
Tnr-Bk9	本発明	Pig-J	109
Tnr-Bk10	本発明	Pig-J	110
Tnr-Bk11	本発明	Pig-J	111
Tnr-Bk12	本発明	Pig-J	112
Tnr-Bk13	本発明	Pig-J	113
Tnr-Bk14	本発明	Pig-J	114
Tnr-Bk15	本発明	Pig-J	115
Tnr-Bk16	本発明	Pig-J	116
Tnr-Bk17	本発明	Pig-J	117
Tnr-Bk18	本発明	Pig-J	118
Tnr-Bk19	本発明	Pig-J	119
Tnr-Bk20	本発明	Pig-J	120
Tnr-Bk21	本発明	Pig-J	121
Tnr-Bk22	本発明	Pig-J	122
Tnr-Bk23	本発明	Pig-J	123
Tnr-Bk24	本発明	Pig-J	124
Tnr-Bk25	本発明	Pig-J	125
Tnr-Bk26	本発明	Pig-J	126
Tnr-Bk27	本発明	Pig-J	127
Tnr-Bk28	本発明	Pig-J	128
Tnr-Bk29	本発明	Pig-J	129
Tnr-Bk30	本発明	Pig-J	130
Tnr-Bk31	本発明	Pig-J	131
Tnr-Bk32	本発明	Pig-J	132
Tnr-Bk33	本発明	Pig-J	133
Tnr-Bk34	本発明	Pig-J	134
Tnr-Bk35	本発明	Pig-J	135
Tnr-Bk36	本発明	Pig-J	136
Tnr-Bk37	本発明	Pig-J	137
Tnr-Bk38	本発明	Pig-J	138
Tnr-Bk39	本発明	Pig-J	139
Tnr-Bk40	本発明	Pig-J	140
Tnr-Bk41	本発明	Pig-J	141
Tnr-Bk42	本発明	Pig-J	142
Tnr-Bk43	本発明	Pig-K	101
Tnr-Bk44	本発明	Pig-L	101
Tnr-Bk45	基準	Pig-J	無し
Tnr-Bk46	基準	Pig-K	無し
Tnr-Bk47	基準	Pig-L	無し
Tnr-Bk48	比較例	Pig-J	比較化合物(1)
Tnr-Bk49	比較例	Pig-J	比較化合物(2)
Tnr-Bk50	比較例	Pig-J	比較化合物(3)
Tnr-Bk51	比較例	Pig-J	比較化合物(4)
Tnr-Bk52	比較例	Pig-J	比較化合物(5)

【0517】

【表5-1】

表5-1 本発明の懸濁造粒トナーの評価結果

トナー	顔料	化合物	着色力	
Tnr-Y101	本発明	Pig-A	101	A
Tnr-Y102	本発明	Pig-A	102	A
Tnr-Y103	本発明	Pig-A	103	A
Tnr-Y104	本発明	Pig-A	104	A
Tnr-Y105	本発明	Pig-A	105	A
Tnr-Y106	本発明	Pig-A	106	A
Tnr-Y107	本発明	Pig-A	107	A
Tnr-Y108	本発明	Pig-A	108	A
Tnr-Y109	本発明	Pig-A	109	A
Tnr-Y110	本発明	Pig-A	110	A
Tnr-Y111	本発明	Pig-A	111	A
Tnr-Y112	本発明	Pig-A	112	A
Tnr-Y113	本発明	Pig-A	113	A
Tnr-Y114	本発明	Pig-A	114	A
Tnr-Y115	本発明	Pig-A	115	A
Tnr-Y116	本発明	Pig-A	116	A
Tnr-Y117	本発明	Pig-A	117	A
Tnr-Y118	本発明	Pig-A	118	A
Tnr-Y119	本発明	Pig-A	119	A
Tnr-Y120	本発明	Pig-A	120	A
Tnr-Y121	本発明	Pig-A	121	A
Tnr-Y122	本発明	Pig-A	122	A
Tnr-Y123	本発明	Pig-A	123	A
Tnr-Y124	本発明	Pig-A	124	A
Tnr-Y125	本発明	Pig-A	125	A
Tnr-Y126	本発明	Pig-A	126	A
Tnr-Y127	本発明	Pig-A	127	A
Tnr-Y128	本発明	Pig-A	128	A
Tnr-Y129	本発明	Pig-A	129	A
Tnr-Y130	本発明	Pig-A	130	A
Tnr-Y131	本発明	Pig-A	131	A
Tnr-Y132	本発明	Pig-A	132	A
Tnr-Y133	本発明	Pig-A	133	A
Tnr-Y134	本発明	Pig-A	134	A
Tnr-Y135	本発明	Pig-A	135	A
Tnr-Y136	本発明	Pig-A	136	A
Tnr-Y137	本発明	Pig-A	137	A
Tnr-Y138	本発明	Pig-A	138	A
Tnr-Y139	本発明	Pig-A	139	A
Tnr-Y140	本発明	Pig-A	140	A
Tnr-Y141	本発明	Pig-A	141	A
Tnr-Y142	本発明	Pig-A	142	A
Tnr-Y143	本発明	Pig-B	101	A
Tnr-Y144	本発明	Pig-C	101	A
Tnr-Y145	基準	Pig-A	無し	
Tnr-Y146	基準	Pig-B	無し	
Tnr-Y147	基準	Pig-C	無し	
Tnr-Y148	比較例	Pig-A	比較化合物(1)	B
Tnr-Y149	比較例	Pig-A	比較化合物(2)	D
Tnr-Y150	比較例	Pig-A	比較化合物(3)	B
Tnr-Y151	比較例	Pig-A	比較化合物(4)	D
Tnr-Y152	比較例	Pig-A	比較化合物(5)	D

【0518】

【表5-2】

表5-2 本発明の懸濁造粒トナーの評価結果

トナー	顔料	化合物	着色力
Tnr-M101	本発明	Pig-D	101
Tnr-M102	本発明	Pig-D	102
Tnr-M103	本発明	Pig-D	103
Tnr-M104	本発明	Pig-D	104
Tnr-M105	本発明	Pig-D	105
Tnr-M106	本発明	Pig-D	106
Tnr-M107	本発明	Pig-D	107
Tnr-M108	本発明	Pig-D	108
Tnr-M109	本発明	Pig-D	109
Tnr-M110	本発明	Pig-D	110
Tnr-M111	本発明	Pig-D	111
Tnr-M112	本発明	Pig-D	112
Tnr-M113	本発明	Pig-D	113
Tnr-M114	本発明	Pig-D	114
Tnr-M115	本発明	Pig-D	115
Tnr-M116	本発明	Pig-D	116
Tnr-M117	本発明	Pig-D	117
Tnr-M118	本発明	Pig-D	118
Tnr-M119	本発明	Pig-D	119
Tnr-M120	本発明	Pig-D	120
Tnr-M121	本発明	Pig-D	121
Tnr-M122	本発明	Pig-D	122
Tnr-M123	本発明	Pig-D	123
Tnr-M124	本発明	Pig-D	124
Tnr-M125	本発明	Pig-D	125
Tnr-M126	本発明	Pig-D	126
Tnr-M127	本発明	Pig-D	127
Tnr-M128	本発明	Pig-D	128
Tnr-M129	本発明	Pig-D	129
Tnr-M130	本発明	Pig-D	130
Tnr-M131	本発明	Pig-D	131
Tnr-M132	本発明	Pig-D	132
Tnr-M133	本発明	Pig-D	133
Tnr-M134	本発明	Pig-D	134
Tnr-M135	本発明	Pig-D	135
Tnr-M136	本発明	Pig-D	136
Tnr-M137	本発明	Pig-D	137
Tnr-M138	本発明	Pig-D	138
Tnr-M139	本発明	Pig-D	139
Tnr-M140	本発明	Pig-D	140
Tnr-M141	本発明	Pig-D	141
Tnr-M142	本発明	Pig-D	142
Tnr-M143	本発明	Pig-E	101
Tnr-M144	本発明	Pig-F	101
Tnr-M145	基準	Pig-D	無し
Tnr-M146	基準	Pig-E	無し
Tnr-M147	基準	Pig-F	無し
Tnr-M148	比較例	Pig-D	比較化合物(1)
Tnr-M149	比較例	Pig-D	比較化合物(2)
Tnr-M150	比較例	Pig-D	比較化合物(3)
Tnr-M151	比較例	Pig-D	比較化合物(4)
Tnr-M152	比較例	Pig-D	比較化合物(5)

10

20

30

40

【0519】

【表5-3】

表5-3 本発明の懸濁造粒トナーの評価結果

トナー	顔料	化合物	着色力	
Tnr-C101	本発明	Pig-G	101	A
Tnr-C102	本発明	Pig-G	102	A
Tnr-C103	本発明	Pig-G	103	A
Tnr-C104	本発明	Pig-G	104	A
Tnr-C105	本発明	Pig-G	105	A
Tnr-C106	本発明	Pig-G	106	A
Tnr-C107	本発明	Pig-G	107	A
Tnr-C108	本発明	Pig-G	108	A
Tnr-C109	本発明	Pig-G	109	A
Tnr-C110	本発明	Pig-G	110	A
Tnr-C111	本発明	Pig-G	111	A
Tnr-C112	本発明	Pig-G	112	A
Tnr-C113	本発明	Pig-G	113	A
Tnr-C114	本発明	Pig-G	114	A
Tnr-C115	本発明	Pig-G	115	A
Tnr-C116	本発明	Pig-G	116	A
Tnr-C117	本発明	Pig-G	117	A
Tnr-C118	本発明	Pig-G	118	A
Tnr-C119	本発明	Pig-G	119	A
Tnr-C120	本発明	Pig-G	120	A
Tnr-C121	本発明	Pig-G	121	A
Tnr-C122	本発明	Pig-G	122	A
Tnr-C123	本発明	Pig-G	123	A
Tnr-C124	本発明	Pig-G	124	A
Tnr-C125	本発明	Pig-G	125	A
Tnr-C126	本発明	Pig-G	126	A
Tnr-C127	本発明	Pig-G	127	A
Tnr-C128	本発明	Pig-G	128	A
Tnr-C129	本発明	Pig-G	129	A
Tnr-C130	本発明	Pig-G	130	A
Tnr-C131	本発明	Pig-G	131	A
Tnr-C132	本発明	Pig-G	132	A
Tnr-C133	本発明	Pig-G	133	A
Tnr-C134	本発明	Pig-G	134	A
Tnr-C135	本発明	Pig-G	135	A
Tnr-C136	本発明	Pig-G	136	A
Tnr-C137	本発明	Pig-G	137	A
Tnr-C138	本発明	Pig-G	138	A
Tnr-C139	本発明	Pig-G	139	A
Tnr-C140	本発明	Pig-G	140	A
Tnr-C141	本発明	Pig-G	141	A
Tnr-C142	本発明	Pig-G	142	A
Tnr-C143	本発明	Pig-H	101	A
Tnr-C144	本発明	Pig-I	101	A
Tnr-C145	基準	Pig-G	無し	
Tnr-C146	基準	Pig-H	無し	
Tnr-C147	基準	Pig-I	無し	
Tnr-C148	比較例	Pig-G	比較化合物(1)	D
Tnr-C149	比較例	Pig-G	比較化合物(2)	D
Tnr-C150	比較例	Pig-G	比較化合物(3)	B
Tnr-C151	比較例	Pig-G	比較化合物(4)	D
Tnr-C152	比較例	Pig-G	比較化合物(5)	B

【0520】

【表5-4】

表5-4 本発明の懸濁造粒トナーの評価結果

トナー	顔料	化合物	着色力
Tnr-Bk101	本発明	Pig-J	101
Tnr-Bk102	本発明	Pig-J	102
Tnr-Bk103	本発明	Pig-J	103
Tnr-Bk104	本発明	Pig-J	104
Tnr-Bk105	本発明	Pig-J	105
Tnr-Bk106	本発明	Pig-J	106
Tnr-Bk107	本発明	Pig-J	107
Tnr-Bk108	本発明	Pig-J	108
Tnr-Bk109	本発明	Pig-J	109
Tnr-Bk110	本発明	Pig-J	110
Tnr-Bk111	本発明	Pig-J	111
Tnr-Bk112	本発明	Pig-J	112
Tnr-Bk113	本発明	Pig-J	113
Tnr-Bk114	本発明	Pig-J	114
Tnr-Bk115	本発明	Pig-J	115
Tnr-Bk116	本発明	Pig-J	116
Tnr-Bk117	本発明	Pig-J	117
Tnr-Bk118	本発明	Pig-J	118
Tnr-Bk119	本発明	Pig-J	119
Tnr-Bk120	本発明	Pig-J	120
Tnr-Bk121	本発明	Pig-J	121
Tnr-Bk122	本発明	Pig-J	122
Tnr-Bk123	本発明	Pig-J	123
Tnr-Bk124	本発明	Pig-J	124
Tnr-Bk125	本発明	Pig-J	125
Tnr-Bk126	本発明	Pig-J	126
Tnr-Bk127	本発明	Pig-J	127
Tnr-Bk128	本発明	Pig-J	128
Tnr-Bk129	本発明	Pig-J	129
Tnr-Bk130	本発明	Pig-J	130
Tnr-Bk131	本発明	Pig-J	131
Tnr-Bk132	本発明	Pig-J	132
Tnr-Bk133	本発明	Pig-J	133
Tnr-Bk134	本発明	Pig-J	134
Tnr-Bk135	本発明	Pig-J	135
Tnr-Bk136	本発明	Pig-J	136
Tnr-Bk137	本発明	Pig-J	137
Tnr-Bk138	本発明	Pig-J	138
Tnr-Bk139	本発明	Pig-J	139
Tnr-Bk140	本発明	Pig-J	140
Tnr-Bk141	本発明	Pig-J	141
Tnr-Bk142	本発明	Pig-J	142
Tnr-Bk143	本発明	Pig-K	101
Tnr-Bk144	本発明	Pig-L	101
Tnr-Bk145	基準	Pig-J	無し
Tnr-Bk146	基準	Pig-K	無し
Tnr-Bk147	基準	Pig-L	無し
Tnr-Bk148	比較例	Pig-J	比較化合物(1)
Tnr-Bk149	比較例	Pig-J	比較化合物(2)
Tnr-Bk150	比較例	Pig-J	比較化合物(3)
Tnr-Bk151	比較例	Pig-J	比較化合物(4)
Tnr-Bk152	比較例	Pig-J	比較化合物(5)

10

20

30

40

## 【0521】

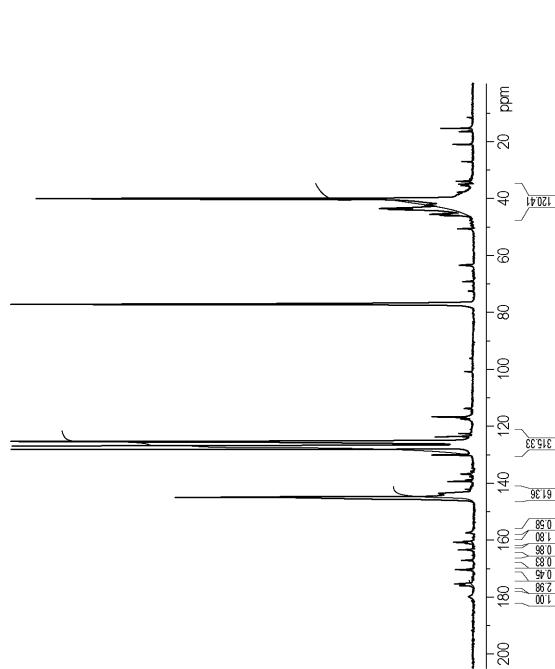
表3-1乃至3-4より明らかなように、本発明のアゾ骨格構造を有する化合物を用いることで、良好な顔料分散性を有し、良好な顔料組成物及び顔料分散体が得られることが確認された。

## 【0522】

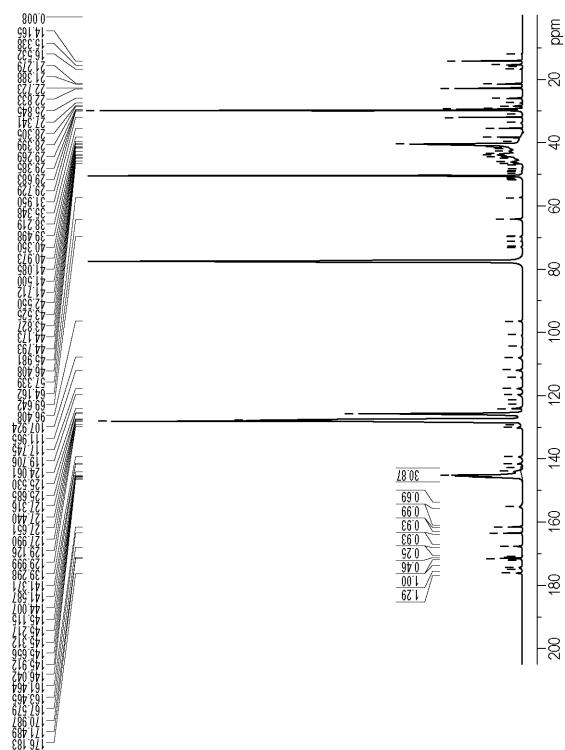
また、表4-1乃至4-4、及び、表5-1乃至5-4より明らかなように、本発明のアゾ骨格構造を有する化合物を用いることで、顔料の結着樹脂への分散性を改善することができた。これにより、着色力の高いイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー、及びブラックトナーが提供されることが確認された。

50

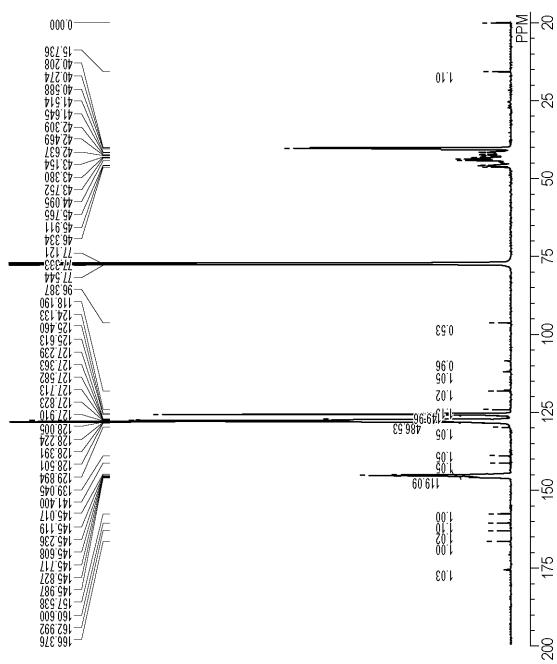
【図1】



【 四 2 】



【図3】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 G 9/09

(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 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 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 關 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 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 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  
(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

審査官 今井 督

(56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0164681(US, A1)  
特表2012-517487(JP, A)  
特開2011-257707(JP, A)  
特表2009-501251(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0  
C 0 9 B 6 7 / 0 0 - 6 7 / 5 4  
G 0 3 G 9 / 0 0 - 9 / 1 8