



(10) **DE 11 2013 001 197 T5 2014.11.06**

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2013/129433**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2013 001 197.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2013/055028**
(86) PCT-Anmeldetag: **20.02.2013**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **06.09.2013**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **06.11.2014**

(51) Int Cl.: **C08F 8/30 (2006.01)**
C09B 33/153 (2006.01)
C09B 33/24 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01)
C09B 67/46 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01)
G03G 9/087 (2006.01)
G03G 9/09 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2012-043467 29.02.2012 JP

(71) Anmelder:
CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP

(74) Vertreter:
TBK, 80336 München, DE

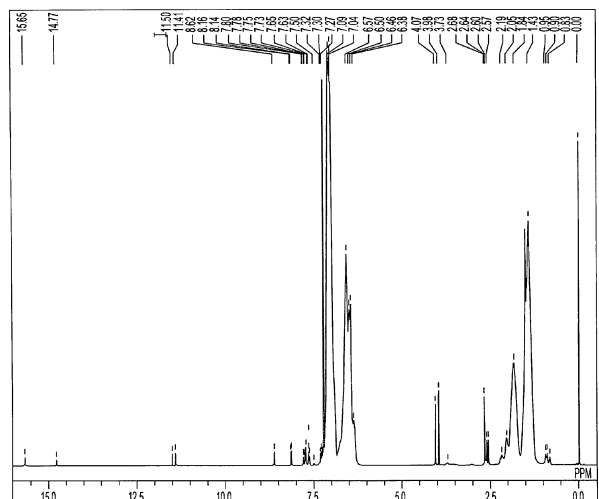
(72) Erfinder:
**Seki, Masanori, c/o CANON KABUSHIKI
KAISHA, Tokyo, JP; Watanabe, Taiki, c/o CANON
KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP; Nichiura,**

**Chiaki, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo,
JP; Mashida, Ayano, c/o CANON KABUSHIKI
KAISHA, Tokyo, JP; Hasegawa, Yuki, c/o CANON
KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP; Hasegawa, Waka,
c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP;
Kawamura, Masashi, c/o CANON KABUSHIKI
KAISHA, Tokyo, JP; Toyoda, Takayuki, c/o
CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo, JP; Murai,
Yasuaki, c/o CANON KABUSHIKI KAISHA, Tokyo,
JP; Hirose, Masashi, c/o CANON KABUSHIKI
KAISHA, Tokyo, JP**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Neuartige Verbindung mit Azoskelett und Pigmentdispersionsmittel,
Pigmentzusammensetzung, Pigmentdispersion und Toner, die die Verbindung enthalten**

(57) Zusammenfassung: Es wird eine Azoverbindung bereitgestellt, welche die Dispersionsfähigkeit eines Azopigments in einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel verbessert. Der Zweck wird erzielt durch eine Azoverbindung mit einer spezifischen Struktur, in welcher eine Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht gebunden ist.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine neuartige Verbindung mit einem Azoskelett und ein Pigmentdispersionsmittel, eine Pigmentzusammensetzung, eine Pigmentdispersion und einen Toner, die die Verbindung enthalten.

Stand der Technik

[0002] PTL 1 offenbart ein Verfahren unter Verwendung von Azopigmenten als ein Tonerfarbstoff. Wenn derartige Azopigmente als ein Tonerfarbstoff verwendet werden, ist es notwendig, die Pigmente in einem Bindemittelharz oder einem polymerisierbaren Monomer eines Toners fein zu dispergieren, um die Spektrumcharakteristika, wie etwa Farbkraft und Transparenz, zu erhöhen.

[0003] Wenn jedoch die Pigmente fein dispergiert sind, um die spektralen Charakteristika der Pigmente, wie etwa Farbkraft und Transparenz, zu verbessern, tritt aufgrund der Wärmegeschichte oder des Kontakts mit einem Lösungsmittel in einem Dispersionsvorgang und nachfolgenden Herstellungsvorgängen wahrscheinlich das Wachstum, der Übergang und Ähnliches von Kristallen auf, welches die Probleme einer Verringerung in der Farbkraft und der Transparenz und Ähnliches verursacht.

[0004] Um die Dispersionsfähigkeit der Pigmente zu verbessern, wurden verschiedene Pigmentzusammensetzungen und sie bildende Pigmentdispersionsmittel vorgeschlagen. PTL 2 offenbart ein Beispiel der Verwendung eines Kammtyppolymerdispersionsmittels mit einem sauren oder basischen Abschnitt bekannt als Solperse (eingetragene Marke). Außerdem offenbart PTL 3 ein Polymerdispersionsmittel, in welchem ein Teil mit Affinität zu dem Azopigment, welches ein Farbstoff ist, und ein Oligomer oder ein Polymereteil mit Affinität zu einem Lösungsmittel und einem Bindemittelharz durch eine kovalente Bindung gebunden sind.

Zitatliste

Patentliteratur

[0005]

- PTL 1 Japanisches Patent Nr. 03917764
- PTL 2 Internationale Veröffentlichung Nr. 99-42532
- PTL 3 Japanisches Patent Nr. 03984840

Zusammenfassung der Erfindung

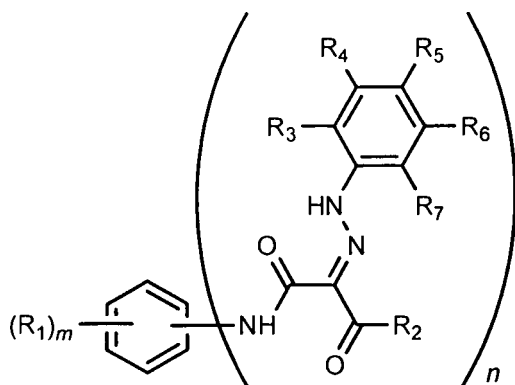
[0006] Da die Affinität der in PTL 2 und PTL 3 offenbarten Pigmentdispersionsmittel zu den Azopigmenten nicht ausreichend ist, ist die Dispersionsfähigkeit der Pigmente nicht ausreichend, sodass eine Verbesserung des Farbtons, der Übertragungseffizienz usw. des Toners, die in einem hochauflösenden Bild erforderlich ist, nicht erfüllt wird. Wenn außerdem ein Toner durch ein Polymerisationsverfahren unter Verwendung des Pigmentdispersionsmittels und des Azopigments hergestellt wird, trat ein Problem auf, bei welchem die Viskosität einer Pigmentdispersionsflüssigkeit in Assoziation mit der Miniaturisierung des Pigments bei einem Dispersionsprozess des Pigments auftrat.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt ein Pigmentdispersionsmittel bereit, welches die Dispersionsfähigkeit eines Pigments in einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel durch Verleihen einer hohen Affinität zu einem Azopigment, insbesondere einer hohen Affinität zu einem Acetoacetanilidpigment, verbessern kann. Die Erfindung stellt ebenfalls eine Pigmentzusammensetzung bereit, die eine gute Dispersionsfähigkeit in einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel aufweist. Die Erfindung stellt weiterhin eine Pigmentdispersion bereit, welche vorteilhaft in einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel dispergiert ist.

[0008] Die vorher beschriebenen Zwecke werden durch die im Folgenden beschriebene Erfindung erzielt.

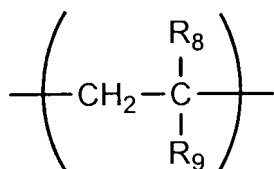
[0009] Spezifischer bezieht sich die Erfindung auf eine Azoverbindung mit einer Struktur, wobei ein Polymer davon mit hohem Molekulargewicht eine durch die Formel (2) dargestellte Monomereinheit aufweist und an eine durch die folgende Formel (1) dargestellte Struktur gebunden ist.

[Chem. 1]



in welcher, in Formel (1), R_1 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethylgruppe oder eine Cyanogruppe darstellt, R_2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Aminogruppe darstellt, wenigstens eines von R_3 bis R_7 an das Polymer mit hohem Molekulargewicht durch eine Verknüpfungsgruppe gebunden ist, m eine ganze Zahl von 3 oder 4 darstellt, n eine ganze Zahl von 2 oder 3 darstellt und $m + n \leq 6$ ist; und

[Chem. 2]



in Formel (2), R_8 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt und R_9 eine Phenylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Carbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidgruppe darstellt.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

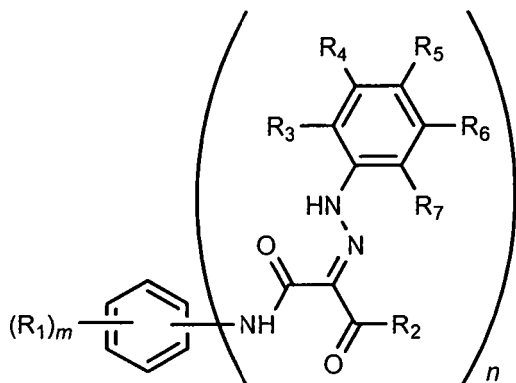
[0010] Fig. 1 ist eine Ansicht, die das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Verbindung (46) mit einer erfindungsgemäßen Azoskeletteinheit bei Raumtemperatur und bei 400 MHz in CDCl_3 veranschaulicht.

[0011] Fig. 2 ist eine Ansicht, die das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Verbindung (78) mit einer erfindungsgemäßen Azoskeletteinheit bei Raumtemperatur und bei 400 MHz in CDCl_3 veranschaulicht.

Beschreibung der Ausführungsform

[0012] Zuerst wird eine Azoverbindung mit einer Struktur, wobei ein Polymer davon mit hohem Molekulargewicht, welches eine durch die Formel (2) dargestellte Monomereinheit aufweist und an eine durch die folgende Formel (1) dargestellte Struktur gebunden ist, im Detail beschrieben.

[Chem. 1]



[0013] In der durch die vorhergehende Formel (1) dargestellten Azoverbindung stellt R_1 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethylgruppe oder eine Cyanogruppe dar.

[0014] Als das Halogenatom in R_1 in der vorhergehenden Formel (1) werden ein Fluoratom, ein Chloratom, ein Bromatom und ein Iodatom erwähnt.

[0015] Die Alkylgruppe in R_1 in der vorhergehenden Formel (1) ist nicht besonders beschränkt insofern als die Anzahl der Kohlenstoffatome 1 bis 6 ist. Zum Beispiel werden lineare, verzweigte oder zyklische Alkylgruppen, wie etwa eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine n-Butylgruppe, eine n-Pentylgruppe, eine n-Hexylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine Isobutylgruppe, eine sec-Butylgruppe, eine tert-Butylgruppe und eine Cyclohexylgruppe erwähnt.

[0016] Die Alkoxygruppe in R_1 in der vorhergehenden Formel (1) ist nicht besonders beschränkt insofern als die Anzahl der Kohlenstoffatome 1 bis 6 ist. Zum Beispiel werden lineare, verzweigte oder zyklische Alkoxygruppen, wie etwa eine Methoxygruppe, eine Ethoxygruppe, eine n-Propoxygruppe, eine n-Butoxygruppe, eine Isopropoxygruppe und eine tert-Butoxygruppe erwähnt.

[0017] Als Substitutionsposition von R_1 und einer Acylacetamidgruppe in der vorhergehenden Formel (1) werden, wenn n in Formel (1) 2 ist, Acylacetamidgruppen geeigneter Weise an der p-Position oder m-Position in Bezug auf die Affinität zu dem Pigment angeordnet. Wenn n in Formel (1) 3 ist, werden Fälle, in denen eine Acylacetamidgruppe an die 1,2,3-Position, die 1,2,4-Position und die 1,3,5-Position des Benzolrings gebunden sind, erwähnt. Insbesondere ein Fall, in dem eine Acylacetamidgruppe an die 1,3,5-Position gebunden ist, ist vom Gesichtspunkt der Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien geeignet.

[0018] Die Alkylgruppe in R_2 in der vorhergehenden Formel (1) ist nicht besonders beschränkt insofern als die Anzahl der Kohlenstoffatome 1 bis 6 ist. Zum Beispiel werden lineare, verzweigte oder zyklische Alkylgruppen, wie etwa eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine n-Butylgruppe, eine n-Pentylgruppe, eine n-Hexylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine Isobutylgruppe, eine sec-Butylgruppe, eine tert-Butylgruppe und eine Cyclohexylgruppe z. B. erwähnt.

[0019] Die Alkoxygruppe in R_2 in der vorhergehenden Formel (1) ist nicht besonders beschränkt insofern als die Anzahl der Kohlenstoffatome 1 bis 6 ist. Zum Beispiel werden lineare, verzweigte oder zyklische Alkoxygruppen, wie etwa eine Methoxygruppe, eine Ethoxygruppe, eine n-Propoxygruppe, eine n-Butoxygruppe und eine Isopropoxygruppe, erwähnt.

[0020] Die Aminogruppe in R_2 in der vorhergehenden Formel (1) ist nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel werden unsubstituierte Aminogruppen, einfach substituierte Aminogruppen, wie etwa eine N-Methylaminogruppe, eine N-Butylaminogruppe, eine N-Hexylaminogruppe, eine N-Tetradecylaminogruppe, eine N-Phenylaminogruppe und eine N-Naphthylaminogruppe, zweifach substituierte Aminogruppen, wie etwa eine N,N-Dimethylaminogruppe, eine N,N-Diethylaminogruppe, eine N,N-Diphenylaminogruppe, und eine N,N-Methylpropylaminogruppe, und Acylaminogruppen, wie etwa eine Acetylaminogruppe, erwähnt.

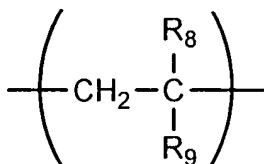
[0021] Die Substituenten von R_2 in der vorhergehenden Formel (1) können weiter substituiert werden durch einen Substituenten insofern als die Affinität zu dem Pigment nicht bemerkenswert beeinträchtigt wird. In die-

sem Fall werden als Substituenten, welche substituiert sein können, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Trifluormethylgruppe und ähnliche erwähnt.

[0022] R_2 in der vorhergehenden Formel (1) ist vom Gesichtspunkt der Affinität zu dem Pigment geeigneter Weise eine Methylgruppe.

[0023] In der erfindungsgemäßen Azoverbindung stellen R_3 bis R_7 in der vorhergehenden Formel (1) jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Trifluormethylgruppe, eine Cyanogruppe oder eine Verknüpfungsgruppe L dar. Die Verknüpfungsgruppe L ist an das Polymer mit hohem Molekulargewicht gebunden. Wenigstens eines von R_3 bis R_7 ist die Verknüpfungsgruppe L.

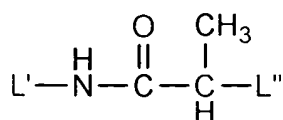
[Chem. 2]



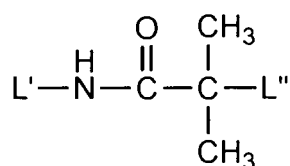
[0024] In der Formel (2) stellt R_8 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen dar, und R_9 stellt eine Phenylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Carbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidgruppe dar.

[0025] Die Verknüpfungsgruppe L ist nicht besonders beschränkt insofern als sie eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe ist. Vom Gesichtspunkt der Einfachheit der Herstellung, ist eine Verknüpfung durch eine Amidbindung oder eine Esterbindung geeignet. In besonders werden geeigneter Weise eine Carbonsäureamidbindung, eine Sulfonsäureamidbindung, eine Carbonsäureesterbindung und eine Sulfonsäureesterbindung erwähnt. Zum Beispiel können die folgenden Strukturen als ein Beispiel gezeigt werden. Die Verknüpfungsgruppe L ist an die Azosketteinheit an einem L'-Teil gebunden und an eine Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht an einem L''-Teil gebunden.

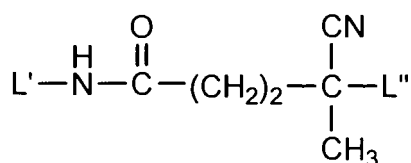
L₁



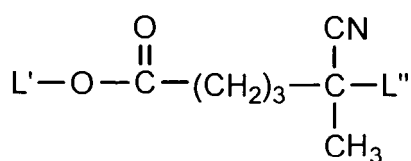
L₂



L₃



L₄



[0026] Die Verknüpfungsgruppe L ist in Bezug auf die Einfachheit der Synthese in besonders geeigneter Weise eine Carbonsäureamidbindung.

[0027] Als Nächstes wird die Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht mit einer durch die vorhergehende Formel (2) dargestellte Monomereinheit im Detail beschrieben.

[0028] Die Alkylgruppe in R_8 in der vorhergehenden Formel (2) ist nicht besonders beschränkt insofern als die Anzahl der Kohlenstoffatome 1 bis 6 ist. Zum Beispiel werden lineare, verzweigte oder zyklische Alkylgruppen, wie etwa eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine n-Butylgruppe, eine n-Pentylgruppe, eine n-Hexylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine Isobutylgruppe, eine sec-Butylgruppe, eine tert-Butylgruppe und eine Cyclohexylgruppe erwähnt.

[0029] R_8 in der vorhergehenden Formel (2) ist vom Gesichtspunkt der Einfachheit der Herstellung geeigneter Weise ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

[0030] Die Carbonsäureestergruppe in R_9 in der vorhergehenden Formel (2) ist nicht besonders beschränkt, und, zum Beispiel, lineare oder verzweigte Estergruppen, wie etwa eine Methylestergruppe, eine Ethylestergruppe, eine n-Propylestergruppe, eine Isopropylestergruppe, eine n-Butylestergruppe, eine Isobutylestergruppe, eine sec-Butylestergruppe, eine tert-Butylestergruppe, eine 2-Ethylhexylestergruppe, eine Phenylestergruppe, eine 2-Hydroxyethylestergruppe, eine Octylestergruppe, eine Nonylestergruppe, eine Decylestergruppe, eine Undecylestergruppe, eine Dodecylestergruppe, eine Hexadecylestergruppe, eine Octadecylestergruppe, eine Eicosylestergruppe und eine Docosanylestergruppe.

[0031] Als die Carbonsäureamidgruppe in R_9 in der vorhergehenden Formel (2) werden Amidgruppen, wie etwa eine N-Methylamidgruppe, eine N,N-Dimethylamidgruppe, eine N,N-Diethylamidgruppe, eine N-Isopropylamidgruppe, eine N-tert-Butylamidgruppe, eine N-Phenylamidgruppe, eine N-(2-Ethylhexyl)amidgruppe und eine N,N-di(2-Ethylhexyl)amidgruppe, erwähnt.

[0032] Der Substituent von R_9 in der vorhergehenden Formel (2) kann weiter substituiert sein und ist nicht besonders beschränkt insofern als die Polymerisierbarkeit der Monomereinheit nicht beeinträchtigt ist, und die Löslichkeit der Verbindung mit der Azoskeletteinheit nicht bemerkenswert verringert wird. In diesem Fall werden als Substituenten, welche substituiert sein können, Alkoxygruppen, wie etwa eine Methoxygruppe und eine Ethoxygruppe, Aminogruppen, wie etwa eine N-Methylaminogruppe und eine N,N-Dimethylaminogruppe, Acylgruppen, wie etwa eine Acetylgruppe, und Halogenatome, wie etwa ein Fluoratom und ein Chloratom erwähnt.

[0033] In Bezug auf die Dispersionsfähigkeit und Kompatibilität in dem Bindemittelharz des Toners ist R_9 in der vorhergehenden Formel (2) geeigneter Weise eine Phenylgruppe oder eine Carbonsäureestergruppe.

[0034] In der Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht kann die Affinität zu einem Dispersionsmedium durch Änderung des Anteils der durch die vorhergehende Formel (2) dargestellten Monomereinheit gesteuert werden. Wenn das Dispersionsmedium ein unpolares Lösungsmittel ist, wie etwa Styrol, ist es in Bezug auf die Affinität zu dem Dispersionsmedium möglich, den Anteil der Monomereinheit, in welcher R_9 in der vorhergehenden Formel (2) durch eine Phenylgruppe dargestellt wird, zu steigern. Wenn das Dispersionsmedium ein Lösungsmittel mit einer bestimmten Polarität ist, wie etwa Acrylsäureester, ist es in Bezug auf die Affinität zu dem Dispersionsmedium möglich, den Anteil der Monomereinheit, in welcher R_9 durch eine Carboxylgruppe, eine Carbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidgruppe dargestellt wird, zu steigern.

[0035] Mit Bezug auf das Molekulargewicht der Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht der Erfindung ist im Sinne des Anstiegs der Dispersionsfähigkeit des Pigments ein Fall geeignet, in dem das zahlengemittelte Molekulargewicht 500 oder mehr ist. Wenn das Molekulargewicht größer ist, wird die Wirkung der Steigerung der Dispersionsfähigkeit des Pigments größer. Wenn jedoch das Molekulargewicht übermäßig groß ist, nimmt die Affinität zu einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel ab, was nicht angemessen ist. Daher ist das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht geeigneter Weise 200000 oder weniger. Zusätzlich ist, bei Betrachtung der Einfachheit der Herstellung, das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht noch geeigneter in dem Bereich von 2000 bis 50000.

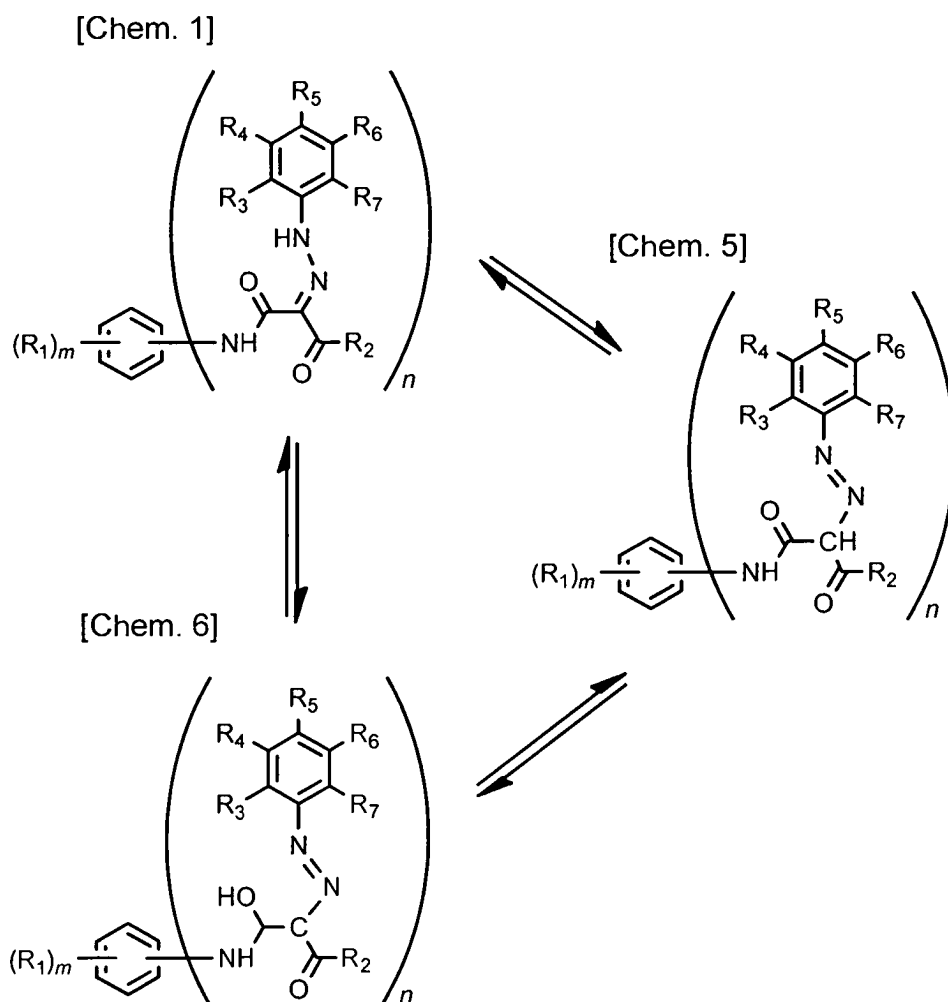
[0036] Wie in der ins Japanische übersetzten Patentveröffentlichung Nr. 2003-531001 offenbart, ist ein Verfahren bekannt, welches den Anstieg der Dispersionsfähigkeit durch Einführung einer verzweigten aliphatischen Kette an den Terminus in einem Polyoxyalkylencarbonyldispersionsmittel beinhaltet. Ebenfalls kann in

der erfindungsgemäßen Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht, wenn eine telechele Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht durch ein Verfahren, wie etwa Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), das im Folgenden beschrieben wird, synthetisiert wird, eine verzweigte aliphatische Kette in das Ende eingeführt werden, sodass die Dispersionsfähigkeit in einigen Fällen ansteigt.

[0037] Die Substitutionspositionen der Azoskeletteinheiten in der erfindungsgemäßen Verbindung mit den Azoskeletteinheiten sind geeigneter Weise ungleichmäßig an einem Ende vorhanden, während sie ein oder zwei oder mehrere Blöcke bilden, weil die Wirkung des Anstiegs der Dispersionsfähigkeit hoch ist.

[0038] Bezogen auf die Azoskeletteinheiten in der Verbindung mit den Azoskeletteinheiten, kann eine Mehrzahl der Azoskeletteinheiten an die Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht gebunden sein. Die Anzahl der Azoskeletteinheiten ist geeigneter Weise in dem Bereich von 1 bis 10 und noch geeigneter von 1 bis 5 relativ zu 500 Monomereinheiten, die den Polymerteil mit hohem Molekulargewicht bilden. Wenn die Anzahl der Azoskeletteinheiten in den vorher erwähnten Bereichen ist, wird das Gleichgewicht der Affinität zu dem Pigment und der Affinität zu dem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel besonders gut.

[0039] Bezogen auf die durch die vorhergehende Formeln (1) dargestellte Azoverbindung sind, wie in der folgenden Ansicht veranschaulicht, durch die folgenden Formeln (5) und (6) dargestellte Tautomere vorhanden, und diese Tautomere sind im Umfang der Erfindung eingeschlossen.



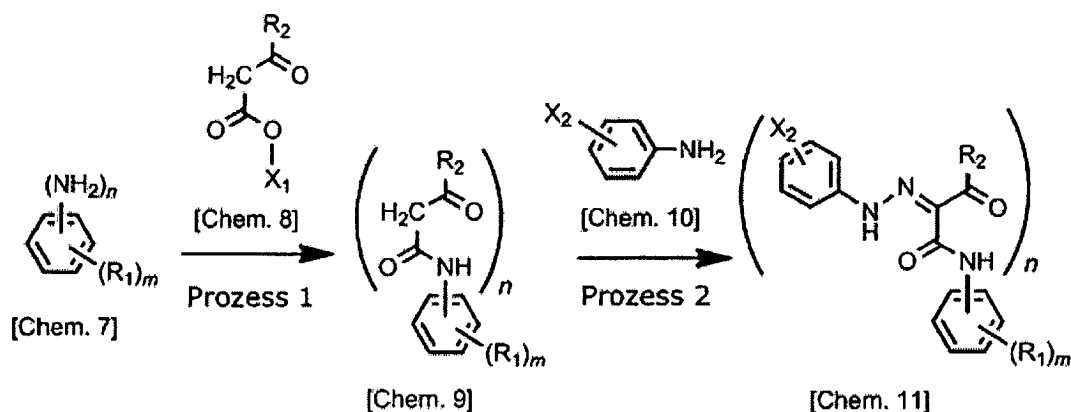
[0040] R_1 , R_2 , m und n in den Formeln (5) und (6) sind gleichbedeutend mit R_1 , R_2 , m bzw. n in Formel (1).

[0041] Als Verfahren für die Synthese der erfindungsgemäßen Azoverbindung werden zum Beispiel die folgenden Verfahren (i) bis (v) erwähnt.

[0042] Zuerst wird das Verfahren (i) im Detail mit Bezugnahme auf ein Beispiel eines im Folgenden gezeigten Schemas beschrieben. Das Verfahren (i) beinhaltet vorweg die Synthese einer Azoskeletteinheit und einer Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht und dann ihr Verknüpfen durch eine Kondensationsreaktion oder

Ähnliches, um dadurch die Azoverbindung zu synthetisieren. Ein Beispiel der Syntheseschemen für ein Azoverbindungszwischenprodukt (11) wird im Folgenden gezeigt.

Verfahren (i)



[0043] R_1 und R_2 in den Formeln (7) bis (9) und (11) sind gleichbedeutend mit denen in der vorhergehenden Formel (1). X_1 in Formel (8) stellt eine Abgangsgruppe dar. X_2 in Formel (10) stellt einen Substituenten dar, der die Verknüpfungsgruppe (L) in der vorhergehenden Formel 1 oder 4 bildet. m ist eine ganze Zahl von 3 oder 4. n ist eine ganze Zahl von 2 oder 3. $m + n$ ist 6.

[0044] In dem vorher als ein Beispiel gezeigten Schema kann die Azoskeletteinheit synthetisiert werden durch einen Prozess 1 der Amidierung eines Anilinderivats, dargestellt durch die Formel (7), und eines Acetessigsäureanalog, dargestellt durch die Formel (8), um ein Zwischenprodukt (9) synthetisieren, welches ein Acetoacetanilidanalog ist, und einen Prozess 2 der Azokopplung des Zwischenprodukts (9) und eines Anilinderivats (10), um eine Azoverbindung (11) zu synthetisieren.

[0045] Zuerst wird der Prozess 1 beschrieben. In dem Prozess 1 können bekannte Verfahren verwendet werden (z. B. Datta E. Ponde und vier andere Personen, „The Journal of Organic Chemistry“ (U.S.), American Chemical Society, 1998, Volume 63, No. 4, p.p. 1058 to 1063“. Falls R_2 in Formel (9) eine Methylgruppe ist, kann das Zwischenprodukt ebenfalls durch ein Verfahren unter Verwendung eines Diketens anstelle des Ausgangsmaterials (8) synthetisiert werden (z. B. Kiran Kumar Solingapuram Sai und zwei andere Personen, „The Journal of Organic Chemistry“ (U.S.), American Chemical Society, 2007, Volume 72, No. 25, p.p. 9761 to 9764“).

[0046] Verschiedene Arten des Anilinderivats (7) und des Acetessigsäureanalog (8) sind kommerziell erhältlich, sodass das Anilinderivat (7) und das Acetessigsäureanalog (8) leicht erhalten werden können. Das Anilinderivat (7) und das Acetessigsäureanalog (8) können durch bekannte Verfahren leicht synthetisiert werden.

[0047] Obwohl dieser Prozess jeweils in der Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden kann, wird der Prozess geeigneter Weise in der Anwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt, um ein rasches Fortschreiten der Reaktion zu verhindern. Das Lösungsmittel ist nicht besonders beschränkt insofern als die Reaktion nicht blockiert wird. Zum Beispiel werden Alkohole, wie etwa Methanol, Ethanol und Propanol, Ester, wie etwa Methylacetat, Ethylacetat und Propylacetat, Ether, wie etwa Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Kohlenwasserstoffe, wie etwa Benzol, Toluol, Xylol, Hexan und Heptan, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe, wie etwa Dichlormethan, Dichlorethan und Chloroform, Amide, wie etwa N,N-Dimethylformamid, N, N-Methylpyrrolidon und N,N-dimethylimidazolidinon, Nitrile, wie etwa Acetonitril und Propionitril, Säuren, wie etwa Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, Wasser und ähnliche erwähnt. Die vorher erwähnten Lösungsmittel können als eine Mischung von zwei oder mehreren Sorten verwendet werden, und das Mischungsverhältnis in dem Fall der Mischung der Lösungsmittel kann beliebig gemäß der Löslichkeit eines Substrats bestimmt werden. Die Verwendungsmenge der Lösungsmittel kann beliebig bestimmt werden und ist vom Gesichtspunkt der Reaktionsgeschwindigkeit geeigneter Weise in dem Bereich des 1,0- bis 20-fachen der Masse der Verbindung dargestellt durch die vorhergehende Formel (7).

[0048] Dieser Prozess wird gewöhnlich in einem Temperaturbereich von 0°C bis 250°C durchgeführt und ist gewöhnlich innerhalb von 24 Stunden abgeschlossen.

[0049] Als Nächstes wird der Prozess 2 beschrieben. In dem Prozess 2 können bekannte Verfahren verwendet werden. Spezifisch wird z. B. ein im Folgenden beschriebenes Verfahren erwähnt. Zuerst reagiert das Anilinderivat (10) mit einem diazotierenden Mittel, wie etwa Natriumnitrid oder Nitrosylsulfat, in der Anwesenheit einer anorganischen Säure, wie etwa Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) oder Schwefelsäure, in einem Methanollösungsmittel, um ein entsprechendes Diazoniumsalz zu synthetisieren. Außerdem wird das Diazoniumsalz mit dem Zwischenprodukt (9) gekoppelt, um die Azoverbindung (11) zu synthetisieren.

[0050] Verschiedene Sorten des Anilinderivats (10) sind kommerziell erhältlich, sodass das Anilinderivat (10) leicht erhalten werden kann. Das Anilinderivat (10) kann leicht durch bekannte Verfahren synthetisiert werden.

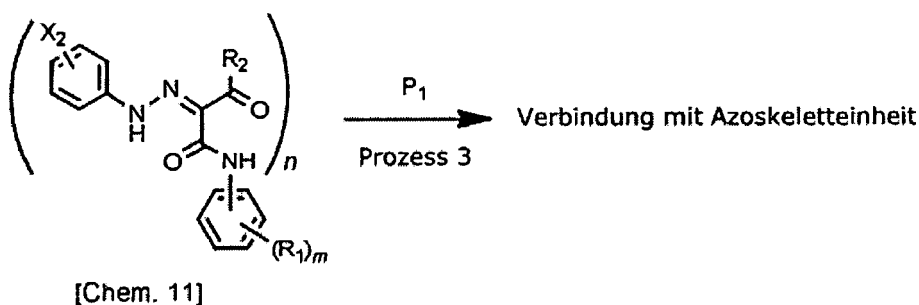
[0051] Obwohl dieser Prozess ebenfalls in der Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden kann, wird der Prozess geeigneter Weise in der Anwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt, um ein rasches Fortschreiten der Reaktion zu verhindern. Das Lösungsmittel ist nicht besonders beschränkt insofern als die Reaktion nicht blockiert wird. Zum Beispiel werden Alkohole, wie etwa Methanol, Ethanol und Propanol, Ester, wie etwa Methylacetat, Ethylacetat und Propylacetat, Ether, wie etwa Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Kohlenwasserstoffe, wie etwa Benzol, Toluol, Xylol, Hexan und Heptan, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe, wie etwa Dichlormethan, Dichlorethan und Chloroform, Amide, wie etwa N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und N,N-Dimethylimidazolidinon, Nitrile, wie etwa Acetonitril und Propionitril, Säuren, wie etwa Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, Wasser und ähnliche erwähnt. Die vorher erwähnten Lösungsmittel können als eine Mischung von zwei oder mehreren Sorten verwendet werden, und das Mischungsverhältnis in dem Fall der Mischung der Lösungsmittel kann beliebig gemäß der Löslichkeit eines Substrats bestimmt werden. Die verwendete Menge der Lösungsmittel kann beliebig bestimmt werden und ist vom Gesichtspunkt der Reaktionsgeschwindigkeit geeigneter Weise in dem Bereich des 1,0- bis 20-fachen der Masse der durch die vorhergehende Formel (9) dargestellten Verbindung.

[0052] Dieser Prozess wird gewöhnlich in einem Temperaturbereich von -50°C bis 100°C durchgeführt und wird gewöhnlich innerhalb von 24 Stunden abgeschlossen.

[0053] Als ein Verfahren für die Synthese der aus dem erhaltenem Azoverbindungszwischenprodukt (11) durch die vorhergehende Formel (1) oder (4) dargestellten Azoverbindung werden z. B. die Verfahren (ii) bis (iv) im Folgenden erwähnt.

[0054] Zuerst wird das Verfahren (ii) im Detail mit Bezugnahme auf ein im Folgenden gezeigtes Schema beschrieben.

Verfahren (ii)



[0055] R_1 bis R_2 , X_2 , m und n in Formel (11) sind gleichbedeutend mit denen in Formel (11) in dem Syntheschema des Azoverbindungszwischenprodukts (11). P_1 stellt die Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht mit der durch die vorhergehende Formel (2) dargestellten Monomereinheit dar.

[0056] Zuerst wird ein Verfahren für die Synthetisierung der in dem Prozess 3 zu verwendenden Polymereinheit P_1 mit hohem Molekulargewicht beschrieben. Bei der Synthese der Polymereinheit P_1 mit hohem Molekulargewicht können bekannte Polymerisationsverfahren verwendet werden [z. B. Krzysztof Matyjaszewski und eine weitere Person, „Chemical Reviews“ (U.S.), American Chemical Society, 2001, Volume 101, p.p. 2921 to 2990].

[0057] Spezifisch werden radikalische Polymerisation, kationische Polymerisation und anionische Polymerisation erwähnt. In Bezug auf die Einfachheit der Herstellung ist es möglich, radikalische Polymerisation zu verwenden.

[0058] Die radikalische Polymerisation kann durch die Verwendung eines radikalischen Polymerisationsinitiators, Bestrahlung mit Strahlung, Laserlicht und Ähnlichem, kombinierte Verwendung eines Photopolymerisationsinitiators und Bestrahlung mit Licht, Erwärmen und Ähnliches erfolgen.

[0059] Als der radikalische Polymerisationsinitiator kann jede Substanz verwendet werden, insofern als die Substanz Radikale erzeugen kann, um eine Polymerisationsreaktion zu initiieren. Der radikalische Polymerisationsinitiator wird ausgewählt aus Verbindungen, die Radikale durch die Wirkung von Wärme, Licht, Strahlung und Oxidations-Reduktions-Reaktion und Ähnliches erzeugen. Zum Beispiel werden Azoverbindungen, organische Peroxide, anorganische Peroxide, organometallische Verbindungen, Photopolymerisationsinitiatoren und ähnliche erwähnt. Spezifischer werden Azopolymerisationsinitiatoren, wie etwa 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), organische Peroxidpolymerisationsinitiatoren, wie etwa Benzoylperoxid, di-tert-Butylperoxid, tert-Butylperoxyisopropylcarbonat, tert-Hexylperoxybenzoat und tert-Butylperoxybenzoat, anorganische Peroxidpolymerisationsinitiatoren, wie etwa Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat, Redoxinitiatoren, wie etwa ein Wasserstoffperoxid-Ferroeseisen-Typ, ein Benzoylperoxid-Dimethylanilin-Typ und ein Cer(IV)-Salz-Alkohol-Typ und ähnliche erwähnt. Als die Photopolymerisationsinitiatoren werden ein Benzophenon-Typ, ein Benzoinether-Typ, ein Acetophenon-Typ, ein Thioxanthon-Typ und ähnliche erwähnt. Diese radikalischen Polymerisationsinitiatoren können in Kombination von zwei oder mehreren Sorten verwendet werden.

[0060] Die verwendete Menge des Polymerisationsinitiators in diesem Fall wird geeigneter Weise in dem Bereich von 0,1 bis 20 Masseteile relativ zu 100 Masseteilen des Monomers in einer derartigen Weise eingestellt, um ein Copolymer mit einer zu erzielenden Molekulargewichtsverteilung zu erhalten.

[0061] Die durch P_1 dargestellte Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht kann ebenfalls hergestellt werden unter Verwendung jedes Verfahrens der Lösungsmittelpolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Dispersionspolymerisation, Präzipitationspolymerisation, Massepolymerisation und ähnliche ohne bestimmte Beschränkung, und Lösungsmittelpolymerisation in einem Lösungsmittel, das bei der Herstellung zu verwendende Inhaltsstoffe lösen kann, ist geeignet. Spezifisch können polare organische Lösungsmittel, wie etwa Alkohole, wie etwa Methanol, Ethanol und 2-Propanol, Ketone, wie etwa Aceton und Methylethylketon, Ether, wie etwa Tetrahydrofuran und Diethylether, Ethylenglykolmonoalkylether oder Acetate davon, Propylenglykolmonoalkylether oder Acetate davon und Diethylenglykolmonoalkylether, und, in Abhängigkeit von den Fällen, unpolare Lösungsmittel, wie etwa Toluol und Xylol alleine oder als eine Mischung z. B. verwendet werden. Von den Vorhergehenden können Lösungsmittel, deren Siedepunkt in einen Temperaturbereich von 100 bis 180°C ist, geeigneter Weise alleine oder als eine Mischung verwendet werden.

[0062] In Bezug auf die Polymerisationstemperatur schwankt ein geeigneter Temperaturbereich in Abhängigkeit von der Art der radikalischen Polymerisationsreaktion. Spezifisch ist es üblich Polymerisationen in einem Temperaturbereich von -30 bis 200°C durchzuführen und ein stärker geeigneter Temperaturbereich ist 40 bis 180°C.

[0063] In der durch P_1 dargestellten Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht kann die Molekulargewichtsverteilung und die Molekularstruktur unter Verwendung bekannter Verfahren gesteuert werden. Spezifisch kann die Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht, in welcher die Molekulargewichtsverteilung und die Molekularstruktur gesteuert sind, durch die Verwendung eines Verfahrens hergestellt werden, das ein Kettentransfermittel vom Additionsspaltungstyp nutzt (Japanische Patente Nrn. 4254292 und 03721617), ein NMP-Verfahren, das die Dissoziation und Bindung von Aminoxidradikalen nutzt [z. B. Craig J. Hawker und zwei andere Personen, "Chemical Reviews", (U.S.), American Chemical Society, 2001, Volume 101, p.p. 3661 to 3688], ein ATRP-Verfahren für die Durchführung von Polymerisation unter Verwendung eines Schwermetalls und eines Liganden unter Verwendung einer Halogenverbindung als ein Polymerisationsinitiator [z. B. Masami Kamigaito und zwei andere Personen, "Chemical Reviews" (U.S.), American Chemical Society, 2001, Volume 101, p.p. 3689 to 3746], ein RAFT-Verfahren unter Verwendung von Dithiocarbonsäureester, einer Xanthatverbindung und Ähnlichem als ein Polymerisationsinitiator (z. B. japanische Übersetzung PCT Patentveröffentlichung Nr. 2000-515181), ein MADIX-Verfahren (z. B. internationale Veröffentlichung Nr. 99/05099 Druckschrift), ein DT-Verfahren [z. B. Atsushi Goto und sechs andere Personen, "Journal of The American Chemical Society", (U.S.), American Chemical Society, 2003, Volume 125, p.p. 8720 to 8721], oder ähnliche.

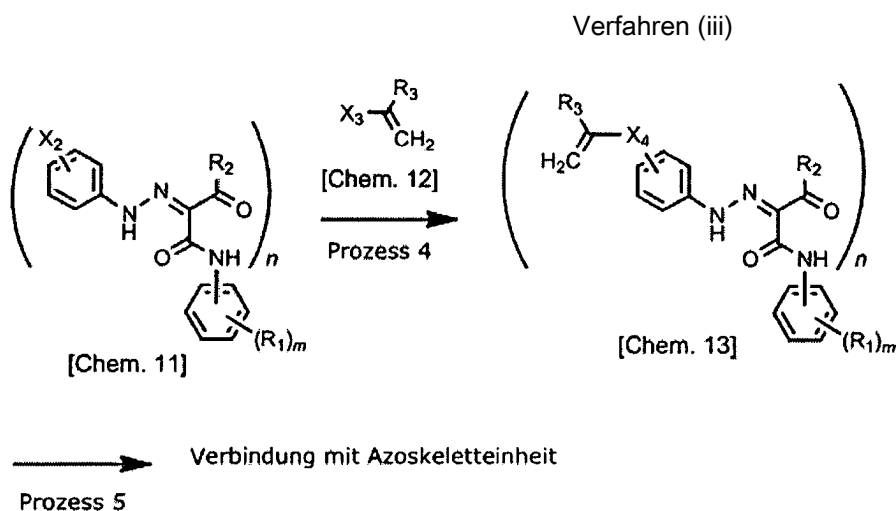
[0064] Als nächstes wird der Prozess 3 beschrieben. In dem Prozess 3 können bekannte Verfahren benutzt werden. Spezifisch kann die Azoverbindung, in welcher die Verknüpfungsgruppe L eine Carbonsäureesterbindung dargestellt durch die vorhergehende Formel (1) oder (4) aufweist, durch die Verwendung der Polymereinheit P_1 mit hohem Molekulargewicht mit einer Carboxylgruppe und der Azoverbindung (11), in welcher X_2

ein Substituent mit einer Hydroxylgruppe ist, z. B. synthetisiert werden. Außerdem kann die Azoverbindung, in welcher die Verknüpfungsgruppe L eine Sulfonsäureesterbindung hat, durch die Verwendung einer Polymereinheit P_1 mit hohem Molekulargewicht mit einer Hydroxylgruppe und einem Ausgangsmaterial, in welchem X_2 in Formel (11) ein Substituent mit einer Sulfonsäuregruppe ist, synthetisiert werden. Außerdem kann die Azoverbindung, in welcher die Verknüpfungsgruppe L eine Carbonsäureamidbindung dargestellt durch die vorhergehende Formel (1) oder (4) aufweist, durch die Verwendung der Polymereinheit P_1 mit hohem Molekulargewicht mit einer Carbonsäuregruppe und einem Ausgangsmaterial, in welchem X_3 in Formel (11) ein Substituent mit einer Aminogruppe ist, synthetisiert werden. Spezifisch werden ein Verfahren unter Verwendung eines Dehydrierungs-Kondensierungsmittels (z. B. 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimidhydrochlorid und ähnliche erwähnt (z. B. Melvin S. Newman und eine weitere Person, "The Journal of Organic Chemistry" (U.S.), American Chemical Society, 1961, Volume 26, No. 7, p.p. 2525 to 2528) und das Schotten-Baumann-Verfahren (z. B. Norman O. V. Sonntag, "Chemical Reviews", (U.S.), American Chemical Society, 1953, Volume 52, No. 2, p.p. 237 to 416), und ähnliche erwähnt.

[0065] Obwohl dieser Prozess ebenfalls in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden kann, wird der Prozess geeigneter Weise in der Anwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt, um ein rasches Fortschreiten der Reaktion zu verhindern. Das Lösungsmittel ist nicht besonders beschränkt insofern als die Reaktion nicht blockiert wird. Zum Beispiel werden Ether, wie etwa Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Kohlenwasserstoffe, wie etwa Benzol, Toluol, Xylol, Hexan und Heptan, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe, wie etwa Dichlormethan, Dichlorethan und Chloroform, Amide, wie etwa N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und N,N-Dimethylimidazolidinon, Nitrile, wie etwa Acetonitril und Propionitril und ähnliche erwähnt. Die vorher erwähnten Lösungsmittel können als eine Mischung von zwei oder mehreren Sorten verwendet werden, und das Mischungsverhältnis in dem Fall der Mischung der Lösungsmittel kann gemäß der Löslichkeit eines Substrats beliebig bestimmt werden. Die verwendete Menge der Lösungsmittel kann beliebig bestimmt werden und ist in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit geeigneter Weise in dem Bereich des 1,0- bis 20-fachen der Masse der Verbindung dargestellt durch die vorhergehende Formel (11).

[0066] Dieser Prozess wird gewöhnlich in einem Temperaturbereich von 0°C bis 250°C durchgeführt und ist gewöhnlich innerhalb von 24 Stunden abgeschlossen.

[0067] Als nächstes wird im Detail das Verfahren (iii) mit Bezugnahme auf ein Beispiel eines im Folgenden gezeigten Schemas erläutert.



[0068] R_1 bis R_2 , X_2 , m und n in Formel (11) sind gleichbedeutend mit denen in Formel (11) in dem Syntheschema des Azoverbindungszwischenprodukts (11). In der Formel (12) stellt R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe dar und X_3 reagiert mit X_2 in Formel (11), um eine Verknüpfungsgruppe X_4 in Formel (13) zu bilden. R_1 bis R_2 , R_3 , m und n in Formel (13) sind gleichbedeutend mit denen in Formeln (11) und (12), und X_4 stellt eine durch eine Reaktion von X_2 in Formel (11) und X_3 in Formel (12) gebildete Verknüpfungsgruppe dar.

[0069] In dem vorher gezeigten Schema wird die Azoverbindung dargestellt durch die Formel (1) oder (4) synthetisiert durch einen Prozess 4 des Einbringens einer vinylgruppenhaltigen Verbindung dargestellt durch die Formel (12) in das Azoverbindungszwischenprodukt dargestellt durch die Formel (11), um ein polymerisierbares Monomer (13) mit dem Azoverbindungsskelett zu synthetisieren, und einen Prozess 5 des Copoly-

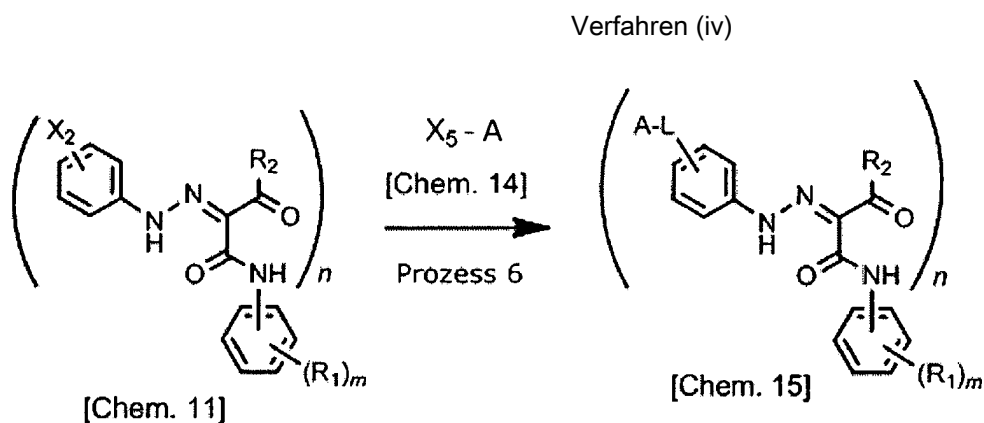
merisierung des polymerisierbaren Monomers mit dem Azoverbindungsgerüst und einem polymerisierbaren Monomer, das die durch die vorhergehende Formel (2) dargestellte Monomereinheit bildet.

[0070] Zuerst wird der Prozess 4 beschrieben. In dem Prozess 4 kann das polymerisierbare Monomer (13) mit dem Azoverbindungsgerüst durch Nutzung des gleichen Verfahrens wie das des Prozesses 3 des vorher beschriebenen Verfahrens (i) synthetisiert werden.

[0071] Verschiedene Sorten der vinylgruppenhaltigen Verbindung (12) sind kommerziell erhältlich, sodass die vinylgruppenhaltige Verbindung (12) leicht erhalten werden kann. Die vinylgruppenhaltige Verbindung (12) kann leicht durch bekannte Verfahren synthetisiert werden.

[0072] Als nächstes wird der Prozess 5 beschrieben. In dem Prozess 5 kann die durch Formel (1) oder (4) dargestellte Azoverbindung durch Polymerisieren des polymerisierbaren Monomers (13) und eines polymerisierbaren Monomers, das die durch die vorhergehende Formel (2) dargestellte Monomereinheit bildet, unter Nutzung des gleichen Verfahrens wie das in der Synthese der Polymereinheit P_1 mit hohem Molekulargewicht des vorher beschriebenen Verfahrens (i) synthetisiert werden.

[0073] Als Nächstes wird ein Verfahren (iv) im Detail mit Bezugnahme auf ein Beispiel eines im Folgenden gezeigten Schemas erläutert.



→ Verbindung mit Azoskeletteinheit

Prozess 7

[0074] R_1 bis R_2 , X_2 , m und n in Formel (11) sind gleichbedeutend mit denen in Formel (11) in dem Syntheschema des Azoverbindungszwischenprodukts (11). In der Formel (14) stellt X_5 einen Substituenten dar, welcher mit X_2 in der Formel (11) reagiert, um L in der Formel (15) zu bilden, und A stellt ein Chloratom, ein Bromatom oder ein Iodatom dar. R_1 bis R_2 , A , m und n in Formel (15) sind gleichbedeutend mit denen in der vorhergehenden Formel (11), und L stellt eine Verknüpfungsgruppe gebildet durch eine Reaktion von X_2 in Formel (11) und X_5 in Formel (14) dar.

[0075] In dem vorher gezeigten Schema wird die Azoverbindung synthetisiert durch einen Prozess 6 des Einbringens einer halogenatomhaltigen Verbindung dargestellt durch die Formel (14) in das Azoverbindungszwischenprodukt dargestellt durch die Formel (11), um ein Azoverbindungszwischenprodukt (15) mit einem Halogenatom zu synthetisieren, und einen Prozess 7 der Polymerisierung polymerisierbarer Monomere unter Verwendung des Azoverbindungszwischenprodukts (15) mit einem Halogenatom als ein Polymerisationsinitiator.

[0076] Zuerst wird der Prozess 6 beschrieben. In dem Prozess 6 kann das Azoverbindungszwischenprodukt (15) mit einem Halogenatom unter Nutzung des gleichen Verfahrens wie bei dem Prozess 3 des vorher beschriebenen Verfahrens (i) synthetisiert werden. Spezifisch kann durch die Verwendung der halogenatomhaltigen Verbindung (14) mit einer Carboxylgruppe und der Azoverbindung (11), in welcher X_2 ein Substituent mit einer Hydroxylgruppe ist, die Azoverbindung dargestellt durch die vorhergehende Formel (1) oder (4) mit einer Struktur, in welcher die Verknüpfungsgruppe L eine Carbonsäureesterbindung aufweist, schließlich synthetisiert werden. Außerdem kann durch die Verwendung der halogenatomhaltigen Verbindung (14) mit einer Hydroxylgruppe und eines Ausgangsmaterials, in welchem X_2 in Formel (11) ein Substituent mit einer Sulfon-

säuregruppe ist, die Azoverbindung dargestellt durch die vorhergehende Formel (1) oder (4) mit einer Struktur, in welcher die Verknüpfungsgruppe L eine Sulfonsäureesterbindung aufweist, schließlich synthetisiert werden. Außerdem kann durch die Verwendung der halogenatomhaltigen Verbindung (14) mit einer Carboxylgruppe und eines Ausgangsmaterials, in welchem X_2 in Formel (11) ein Substituent mit einer Aminogruppe ist, die Azoverbindung dargestellt durch die vorhergehende Formel (1) oder (4) mit einer Struktur, in welcher die Verknüpfungsgruppe L eine Carbonsäureamidbindung aufweist, schließlich synthetisiert werden.

[0077] Als die halogenatomhaltige Verbindung (14) mit einer Carboxylgruppe werden z. B. erwähnt Chloresigsäure, α -Chlorpropionsäure, α -Chlorbuttersäure, α -Chlorisobuttersäure, α -Chlorvaleriansäure, α -Chlorisovaleriansäure, α -Chlorcapronsäure, α -Chlorphenylelessigsäure, α -Chlordiphenylelessigsäure, α -Chlor- α -Phenylpropionsäure, α -Chlor- β -Phenylpropionsäure, Bromessigsäure, α -Brompropionsäure, α -Brombuttersäure, α -Bromisobuttersäure, α -Bromvaleriansäure, α -Bromisovaleriansäure, α -Bromcapronsäure, α -Bromphenylelessigsäure, α -Bromdiphenylelessigsäure, α -Brom- α -Phenylpropionsäure, α -Brom- β -Phenylpropionsäure, Iodesigsäure, α -Iodpropionsäure, α -Iodbuttersäure, α -Iodisobuttersäure, α -Iodvaleriansäure, α -Iodisovaleriansäure, α -Iodcapronsäure, α -Iodphenylelessigsäure, α -Ioddiphenylelessigsäure, α -Iod- α -Phenylpropionsäure, α -Iod- β -Phenylpropionsäure, β -Chlorbuttersäure, β -Bromisobuttersäure, Ioddimethylmethylbenzoat, 1-Chlorethylbenzoat und ähnliche. Säurehalide und Säureanhydride davon können ebenfalls in ähnlicher Weise in der Erfindung verwendet werden.

[0078] Als halogenatomhaltige Verbindung (14) mit einer Hydroxylgruppe werden z. B. erwähnt 1-Chlorethanol, 1-Bromethanol, 1-Iodethanol, 1-Chlorpropanol, 2-Brompropanol, 2-Chlor-2-Propanol, 2-Brom-2-Methylpropanol, 2-Phenyl-1-Bromethanol, 2-Phenyl-2-Iodethanol und ähnliche.

[0079] Als Nächstes wird der Prozess 7 beschrieben. In dem Prozess 7 kann die erfindungsgemäße Azoverbindung synthetisiert werden durch Polymerisieren polymerisierbarer Monomere, die die Monomereinheit dargestellt durch die vorhergehende Formel (2) bilden in der Anwesenheit eines Metallkatalysators und eines Liganden unter Verwendung des organischen Halids (15) als ein Polymerisationsinitiator unter Nutzung des ATRP-Verfahrens in dem vorher beschriebenen Verfahren (iv).

[0080] Der Metallkatalysator für die Verwendung in dem ATRP-Verfahren ist nicht besonders beschränkt und es ist geeigneter Weise wenigstens eine Sorte eines Übergangsmetalls ausgewählt aus den Elementen der Gruppen VII bis XI des Periodensystems. Ein Redoxkatalysator (Redox-konjugierte Komplexe), in welchem ein niederwertiger Komplex und ein hochwertiger Komplex reversibel sich ändern, spezifisch wird ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu^+ , Ni^0 , Ni^+ , Ni^{2+} , Pd^0 , Pd^+ , Pt^0 , Pt^+ , Pt^{2+} , Rh^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Co^+ , Co^{2+} , Ir^0 , Ir^+ , Ir^{2+} , Ir^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{4+} , Ru^{5+} , Os^{2+} , Os^{3+} , Re^{2+} , Re^{3+} , Re^{4+} , Re^{6+} , Mn^{2+} und Mn^{3+} als ein zu verwendendes niederwertiges Metall erwähnt. Unter den Vorhergehenden ist Cu^+ , Ru^{2+} , Fe^{2+} oder Ni^{2+} geeignet und Cu^+ ist insbesondere geeignet in Bezug auf die Erhältlichkeit der Ausgangsmaterialien. Als einwertige Kupferverbindungen können z. B. Kupferchlorid, Kupferbromid, Kupferiodid, Kupfercyanid und ähnliche in geeigneter Weise verwendet werden.

[0081] Als Liganden für die Verwendung in dem ATRP-Verfahren werden allgemein organische Liganden verwendet. Spezifisch werden 2,2'-Bipyridyl und Derivate davon, 1,10-Phenanthrolin und Derivate davon, Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N''-Pentamethyldiethylentriamin, Tris(dimethylaminoethyl)amin, Triphenylphosphin, Tributylphosphin und ähnliche erwähnt. Insbesondere sind in Bezug auf die Erhältlichkeit der Ausgangsmaterialien aliphatische Polyamine, wie etwa N,N,N',N''-Pentamethyldiethylentriamin geeignet.

[0082] Für die in jedem Prozess erhaltenen Verbindungen dargestellt durch die vorhergehenden Formeln (1), (4), (9), (11), (13) und (15) können gewöhnlich Isolations- und Reinigungsverfahren für organische Verbindungen verwendet werden. Als die Isolations- und Reinigungsverfahren werden z. B. ein Umkristallisationsverfahren und ein Umfällungsverfahren unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels, Säulenchromatographie unter Verwendung von Silicagel oder Ähnlichem, und ähnliche erwähnt. Durch Reinigung der Verbindung unter Verwendung eines der Verfahren oder zwei oder mehrerer der Verfahren in Kombination, kann die Reinheit erhöht werden.

[0083] Die in jedem Prozess erhaltenen Verbindungen dargestellt durch Formeln (9), (11), (13) und (15) werden identifiziert und quantifiziert durch Kernspinresonanzspektroskopieanalyse [ECA-400, hergestellt durch JEOL Co., Ltd.], ESI-TOF-MS (LC/MSD TOF, hergestellt durch Agilent Technologies) und HPLC-Analyse [LC-20A, hergestellt durch Shimadzu Corporation].

[0084] Die in jedem Prozess erhaltenen, durch Formeln (1) und (4) dargestellten Verbindungen wurden identifiziert und quantifiziert durch Hochgeschwindigkeits-GPC [HLC8220GPC, hergestellt durch TOSOH CORP.], Kernspinresonanzspektroskopieanalyse [ECA-400, hergestellt durch JEOL Co., Ltd.] und durch Säurewertmessung auf der Grundlage von JISK-0070 [automatische Titrationsmessvorrichtung COM-2500, hergestellt durch Hiranuma Sangyo Co., Ltd.].

[0085] Als Nächstes werden das Pigmentdispersionsmittel und die Pigmentzusammensetzung der Erfindung beschrieben. Die durch die vorhergehende Formel (1) dargestellte Azoverbindung der Erfindung weist eine hohe Affinität zu dem Azopigment, insbesondere zu einem Acetoacetanilidpigment, und eine hohe Affinität zu einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel auf, und kann deshalb als ein Pigmentdispersionsmittel alleine oder in Kombination mit zwei oder mehreren Sorten verwendet werden.

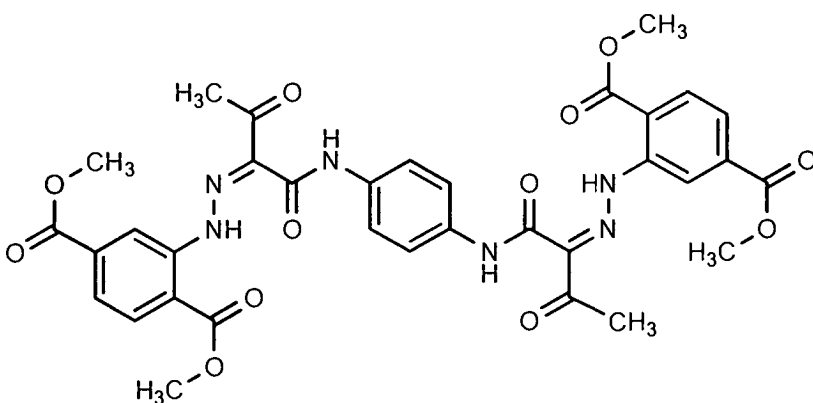
[0086] Das Pigmentdispersionsmittel der Erfindung kann die durch die vorhergehende Formel (1) dargestellte Azoverbindung enthalten. Die Pigmentzusammensetzung der Erfindung wird für Beschichtungsmaterialien, Tinte, Toner und geformte Harzgegenstände verwendet und weist als ein Merkmal das Enthalten eines Pigmentes und wenigstens einer Sorte der durch die vorhergehende Formel (1) dargestellten Azoverbindungen als ein Pigmentdispersionsmittel auf. Als das Pigment sind, wie vorher beschrieben, Azopigmente, insbesondere Acetoacetanilidpigmente, geeignet.

[0087] Als Nächstes wird die Pigmentdispersion der Erfindung beschrieben. Die Pigmentdispersion der Erfindung enthält die Pigmentzusammensetzung und ein nicht wasserlösliches Lösungsmittel. Als das nicht wasserlösliche Lösungsmittel kann ein Styrolmonomer als ein Beispiel angegeben werden. Die Pigmentzusammensetzung kann in einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel dispergiert werden, oder jeder einzelne Bestandteil der Pigmentzusammensetzung kann in einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel dispergiert sein. Spezifisch wird die Pigmentdispersion z. B. wie folgt erhalten. Das Pigmentdispersionsmittel und ein wie erforderliches Harz werden in einem Dispersionsmedium gelöst, und dann wird ein Pigment oder ein Pigmentzusammensetzungspulver schrittweise unter Rühren zugegeben, um dieses mit dem Dispersionsmedium ausreichend zu mischen. Außerdem kann durch Ausüben von mechanischen Scherkräften durch eine Dispersionsmaschine, wie etwa eine Kugelmühle, ein Farbrüttler, ein Dissolver, ein Attritor, eine Sandmühle und eine Hochgeschwindigkeitsmühle, das Pigment stabil in gleichmäßige feine Teilchen fein dispergiert werden.

[0088] Als Nächstes wird das Bindemittelharz des Toners der Erfindung beschrieben. Die durch die vorhergehende Formel (1) oder (4) dargestellte Azoverbindung weist eine hohe Affinität zu dem Azopigment auf, insbesondere zu einem Acetoacetanilidpigment, und eine hohe Affinität zu einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel auf, und kann daher als ein Pigmentdispersionsmittel allein oder in Kombination mit zwei oder mehreren Sorten verwendet werden.

[0089] Als das für die Erfindung verwendbare Pigment werden Mono-Azopigmente, Bis-Azopigmente oder Poly-Azopigmente erwähnt. Von den Vorhergehenden weisen Acetoacetanilidpigmente typisiert durch C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 93, C.I. Pigment Yellow 128, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 175, C.I. Pigment Yellow 180 eine höhere Affinität zu dem Pigmentdispersionsmittel der Erfindung auf und sind daher geeignet. Insbesondere weist C.I. Pigment Yellow 155 dargestellt durch die folgende Formel (3) eine hohe Dispersionswirkung durch die Verbindung mit der Azoskeletteinheit der Erfindung auf und ist daher geeigneter. Die Pigmente können alleine oder als eine Mischung von zwei oder mehreren Sorten verwendet werden.

[Chem. 3]



[0090] Als das in der Erfindung verwendbare Pigment kann jedes andere Pigment als die vorher erwähnten Gelbpigmenten in geeigneter Weise ohne Begrenzung verwendet werden, insofern als das Pigment Affinität zu dem Pigmentdispersionsmittel der Erfindung aufweist.

[0091] Zum Beispiel werden Azopigmente erwähnt, wie etwa C.I. Pigment Orange 1, C.I. Pigment Orange 5, C.I. Pigment Orange 13, C.I. Pigment Orange 15, C.I. Pigment Orange 16, C.I. Pigment Orange 34, C.I. Pigment Orange 36, C.I. Pigment Orange 38, C.I. Pigment Orange 62, C.I. Pigment Orange 64, C.I. Pigment Orange 67, C.I. Pigment Orange 72, C.I. Pigment Orange 74, C.I.

[0092] Pigment Red 2, C.I. Pigment Red 3, C.I. Pigment Red 4, C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Red 12, C.I. Pigment Red 16, C.I. Pigment Red 17, C.I. Pigment Red 23, C.I. Pigment Red 31, C.I. Pigment Red 32, C.I. Pigment Red 41, C.I. Pigment Red 17, C.I. Pigment Red 48, C.I. Pigment Red 48:1, C.I. Pigment Red 48:2, C.I. Pigment Red 53:1, C.I. Pigment Red 57:1, C.I. Pigment Red 112, C.I. Pigment Red 144, C.I. Pigment Red 146, C.I. Pigment Red 150, C.I. Pigment Red 166, C.I. Pigment Red 170, C.I. Pigment Red 176, C.I. Pigment Red 185, C.I. Pigment Red 187, C.I. Pigment Red 208, C.I. Pigment Red 210, C.I. Pigment Red 220, C.I. Pigment Red 221, C.I. Pigment Red 238, C.I. Pigment Red 242, C.I. Pigment Red 245, C.I. Pigment Red 253, C.I. Pigment Red 258, C.I. Pigment Red 266, C.I. Pigment Red 269, C.I. Pigment Violet 13, C.I. Pigment Violet 25, C.I. Pigment Violet 32, C.I. Pigment Violet 50, C.I. Pigment Blue 25, C.I. Pigment Blue 26, C.I. Pigment Brown 23, C.I. Pigment Brown 25, C.I. Pigment Brown 41 und ähnliche.

[0093] Diese Pigmente können unverarbeitete Pigmente sein und können zubereitete Pigmentzusammensetzungen sein, insofern als die Wirkungen des Pigmentdispersionsmittels der Erfindung nicht bemerkenswert beeinträchtigt werden.

[0094] Das Massezusammensetzungsverhältnis des Pigments und des Pigmentdispersionsmittels in dem Toner der Erfindung ist in Bezug auf die Pigmentdispersionsfähigkeit geeigneter Weise im Bereich von 100:1 bis 100:100. Das Verhältnis ist noch geeigneter in dem Bereich von 100:5 bis 100:50.

[0095] Als ein Farbstoff für den Toner für die Verwendung in der Erfindung werden immer die vorher erwähnten Azopigmente verwendet. Jedoch können die vorher erwähnten Pigmente und andere Farbstoffe in Kombination verwendet werden, insofern als die Dispersionsfähigkeit der Azopigmente nicht beeinträchtigt wird.

[0096] Als Farbstoffe, welche in Kombination verwendet werden können, werden verschiedene Substanzen, wie etwa Verbindungen typisiert durch kondensierte Azoverbindungen, Isoindolinverbindungen, Anthrachinonverbindungen, Azometallkomplexe, Methinverbindungen, Allylamidverbindungen und ähnliche erwähnt. Spezifisch verwendbar sind C.I. Pigment Yellow 12, C.I. Pigment Yellow 13, C.I. Pigment Yellow 14, C.I. Pigment Yellow 15, C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 62, C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 94, C.I. Pigment Yellow 95, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 109, C.I. Pigment Yellow 110, C.I. Pigment Yellow 111, C.I. Pigment Yellow 120, C.I. Pigment Yellow 127, C.I. Pigment Yellow 129, C.I. Pigment Yellow 147, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 154, C.I. Pigment Yellow 168, C.I. Pigment Yellow 174, C.I. Pigment Yellow 176, C.I. Pigment Yellow 181, C.I. Pigment Yellow 185, C.I. Pigment Yellow 191, C.I. Pigment Yellow 194, C.I. Pigment Yellow 213, C.I. Pigment Yellow 214, C.I. Vat Yellow 1, 3, and 20, Mineral Fast Yellow, Navel Yellow, Naphthol Yellow 5, Hansa Yellow G, Permanent Yellow NCG, C.I. Solvent Yellow 9, C.I. Solvent Yellow 17, C.I. Solvent Yellow 24, C.I. Solvent Yellow 31, C.I. Solvent Yellow 35, C.I. Solvent Yellow 58, C.I. Solvent Yellow 93, C.I. Solvent Yellow 100, C.I. Solvent Yellow 102, C.I. Solvent Yellow 103, C.I. Solvent Yellow 105, C.I. Solvent Yellow 112, C.I. Solvent Yellow 162, C.I. Solvent Yellow 163 und ähnliche.

[0097] Als das Bindemittelharz des Toners der Erfindung werden ein Styrol-Methacrylsäure-Copolymer, ein Styrol-Acrylsäure-Copolymer, ein Polyesterharz, ein Epoxyharz, ein Styrol-Butadien-Copolymer und ähnliche, welche allgemein verwendet werden, erwähnt. In einem Verfahren für den direkten Erhalt von Tonerteilchen durch ein Polymerisationsverfahren werden Monomere zur Bildung von ihnen verwendet. Spezifisch werden geeigneter Weise Styrolmonomere, wie etwa Styrol, α -Methylstyrol, α -Ethylstyrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-Methylstyrol, o-Ethylstyrol, m-Ethylstyrol und p-Ethylstyrol, Methacrylatmonomere, wie etwa Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Octylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Stearyl-methacrylat, Behenylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylate, Methacrylonitril und Amidmethacrylat, Acrylatmonomere, wie etwa Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Octylacrylat, Dodecylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Acrylonitril, und Amidacrylat, und Olefinmonomere, wie etwa Butadien, Isopren und Cyclohexen verwendet. Diese Monomere werden einzeln oder wie angemessen gemischt in einer derartigen Weise verwendet, dass die theoretische Glasübergangstemperatur

(T_g) in dem Bereich von 40 bis 75°C ist. [siehe "Polymer Handbook" edited by J. Brandrup, E. H. Immergut (U.S.), Third edition, John Wiley & Sons, 1989, p.p. 209 to 277]. Wenn die theoretische Glasübergangstemperatur weniger als 40°C ist, treten wahrscheinlich Probleme in Bezug auf die Lagerungsstabilität und die dauerhafte Stabilität des Toners auf. Andererseits, wenn die theoretische Glasübergangstemperatur 75°C übersteigt, nimmt die Transparenz des Toners bei der Vollfarbbilderzeugung ab. Das Bindemittelharz des Toners der Erfindung kann eine Verteilung von Additiven in dem Toner, wie etwa einem Farbstoff, einem Ladungssteuerungsmittel und einem Wachs durch die Verwendung eines unpolaren Harzes, wie etwa Polystyrol, und eines polaren Harzes, wie etwa ein Polyesterharz und ein Polycarbonatharz, in Kombination steuern. Zum Beispiel wird in dem Fall des direkten Herstellens von Tonerteilchen durch ein Suspensionspolymerisationsverfahren, oder ähnliches, das polare Harz in einer Polymerisationsreaktion aus einem Dispersionsprozess zu einem Polymerisationsprozess zugegeben. Das polare Harz wird gemäß dem Polaritätsgleichgewicht einer polymerisierbaren Monomierzusammensetzung gebildet in den Tonerteilchen und einem wässrigen Medium zugegeben. Als ein Ergebnis kann die Verteilung in dem Toner in einer derartigen Art und Weise gesteuert werden, dass die Harzkonzentration kontinuierlich von der Tonerteilchenoberfläche in Richtung des Zentrums sich ändert, z. B. bildet das polare Harz eine dünne Schicht auf der Tonerteilchenoberfläche. In diesem Fall kann ein Farbstoff in den Tonerteilchen in einer geeigneten Art und Weise durch die Verwendung eines polaren Harzes, das eine Interaktion mit der Verbindung aufweist, die die vorher beschriebene Azoskeletteinheit aufweist, einem Farbstoff und einem Ladungssteuerungsmittel vorhanden sein.

[0098] Ferner kann in der Erfindung ein Vernetzungsmittel ebenfalls bei der Synthese des Bindemittelharzes verwendet werden, um die mechanische Festigkeit der Tonerteilchen zu erhöhen und um ebenfalls das Molekulargewicht der das Teilchen aufbauenden Moleküle zu steuern.

[0099] Als die Vernetzungsmittel für die Verwendung in den Tonerteilchen der Erfindung werden bifunktionale Vernetzungsmittel, wie etwa Divinylbenzol, bis(4-Acryloxyphenoxyphenyl)propan, Ethylenglycoldiacrylat, 1,3-Butylenglycoldiacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,5-Pentandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat und Diacrylate von Polyethylenglycolen #200, #400 und #600, Dipropylenglycoldiacrylat, Polypropylenglycoldiacrylat, Diacrylate vom Polyester-Typ und Substanzen, in welchen diese Diacrylate durch Dimethacrylate substituiert werden, erwähnt.

[0100] Als die polyfunktionalen Vernetzungsmittel werden Pentaerythritoltriacrylat, Trimethyloethantriacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Tetramethylolmethantetraacrylat, Oligoesteracrylat und ein Methacrylat davon, 2,2-bis(4-Methacryloxyphenyl)propan, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat und Triallyltrimellitit erwähnt.

[0101] Diese Vernetzungsmittel werden in Bezug auf die Fixierbarkeit und dem Offset-Widerstand des Toners geeigneter Weise in dem Bereich von 0,05 bis 10 Masseteile und noch geeigneter von 0,1 bis 5 Masseteile auf der Grundlage von 100 Masseteilen der vorher beschriebenen Monomere verwendet.

[0102] Ferner können in der Erfindung ebenfalls Wachsbestandteile in der Synthese des Bindemittelharzes verwendet werden, um die Adhäsion an ein Fixierungselement zu verhindern.

[0103] Als die in der Erfindung verwendbaren Wachsbestandteile werden spezifisch Petroleumwachse, wie etwa Paraffinwachs, mikrokristallines Wachs und Petrolatum und Derivate davon, Montanwachs und Derivate davon, ein durch das Fischer-Tropsch-Verfahren hergestelltes Kohlenwasserstoffwachs und Derivate davon, ein Polyolefinwachs typisiert durch Polyethylen und Derivate davon, natürliche Wachse, wie etwa Carnaubawachs und Candelillawachs und Derivate davon, und ähnliche, und die Derivate beinhalten Oxide, Blockcopolymeren mit Vinylmonomeren und pfpfmodifizierte Substanzen, erwähnt. Außerdem werden Alkohole, wie etwa höherer aliphatischer Alkohol, Fettsäure, wie etwa Stearinsäure und Palmitinsäure, Fettsäureamide, Fettsäureester, gehärtetes Castoröl und Derivate davon, Pflanzenwachse und tierische Wachse, erwähnt. Diese Substanzen können alleine oder in Kombination verwendet werden.

[0104] Als die Zugabemenge der vorher erwähnten Wachsbestandteile ist der Gehalt basierend auf 100 Masseteilen des Bindemittelharzes geeigneter Weise in dem Bereich von 2,5 bis 15,0 Masseteile und noch geeigneter 3,0 bis 10,0 Masseteile in Bezug auf die Gesamtmenge.

[0105] In den Toner der Erfindung können wie erforderlich für die Verwendung Ladungssteuerungsmittel gemischt sein. Folglich kann die optimale Reibungsladungsmenge gemäß einem Entwicklungssystem gesteuert werden.

[0106] Als das Ladungssteuerungsmittel können bekannte Substanzen verwendet werden. Insbesondere ist ein Ladungssteuerungsmittel, welches eine hohe Ladungsgeschwindigkeit aufweist und stabil eine fixierte Ladungsmenge beibehalten kann, geeignet. Bei der Herstellung von Tonerteilchen durch ein direktes Polymerisationsverfahren ist ein Ladungssteuerungsmittel geeignet, welches geringe polymerisationshemmende Eigenschaften aufweist und im Wesentlichen keine in einem wässrigen Dispersionsmedium lösliche Substanz aufweist.

[0107] Als das Ladungssteuerungsmittel werden z. B. eines erwähnt, welches einen Toner negativ lädt, ein Polymer oder ein Copolymer mit einer Sulfonsäuregruppe, einer Sulfonatgruppe oder einer Sulfonsäureestergruppe, ein Salicylsäurederivat und ein Metallkomplex davon, eine metallische Monoazoverbindung, eine metallische Acetylacetonverbindung, aromatische Oxycarbonsäure, aromatische Mono- und Polycarbonsäuren und Metallsalze, Anhydride und Ester davon, Phenolderivate, wie etwa Bisphenol, ein Harnstoffderivat, eine metallhaltige Naphthoinsäureverbindung, eine Borverbindung, ein quarternäres Ammoniumsalz, Calixaren, ein Harzladungssteuerungsmittel und ähnliche. Als Ladungssteuerungsmittel, welche positiv einen Toner laden, werden erwähnt Nigrosin, Nigrosin modifiziert mit Fettsäuremetallsalzen oder ähnlichen, eine Guanidinverbindung, eine Imidazolverbindung, quarternäre Ammoniumsalze, wie etwa Tributylbenzilammonium-1-hydroxy-4-naphthosulfonat und Tetrabutylammoniumtetrafluorborat, Oniumsalze, wie etwa Phosphoniumsalze, welche Analoge davon sind, und Lackpigmente davon, Triphenylmethanfarben und Lackpigmente davon (als Lackmittel werden Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdensäure, Phosphorwolframmolybdensäure, Tanninsäure, Laurinsäure, Gallensäure, Ferricyanid, Ferrocyanid und ähnliche erwähnt), Metallsalze von höheren Fettsäuren, diorganische Zinnoxide, wie etwa Dibutylzinnoxid, Dioctylzinnoxid und Dicyclohexylzinnoxid, diorganische Zinnborate, wie etwa Dibutylzinnborat, Dioctylzinnborat und Dicyclohexylzinnborat, Harzladungssteuerungsmittel und ähnliche. Diese Substanzen können alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren Sorten davon verwendet werden.

[0108] In dem Toner der Erfindung kann ein anorganisches feines Pulver als ein Weichmacher bzw. Plastifiziermittel zu dem Tonerteilchen gegeben werden.

[0109] Als das anorganische feine Pulver können feine Pulver, wie etwa Siliciumoxid, Titanoxid, Aluminiumoxid oder Doppeloxyde davon, die durch Oberflächenbehandlung von ihnen erhaltenen, verwendet werden.

[0110] Als ein Verfahren für die Herstellung der den Toner der Erfindung konstituierenden Tonerteilchen werden ein Vermahlungsverfahren, ein Suspensionspolymerisationsverfahren, ein Suspensionsgranulationsverfahren, ein Emulsionspolymerisationsverfahren und ähnliche erwähnt, welche bisher verwendet wurden. Vom Gesichtspunkt der Umweltbelastung bei der Herstellung und der Steuerungsfähigkeit des Teilchendurchmessers ist es unter den vorher erwähnten Herstellungsverfahren möglich, die Tonerteilchen insbesondere durch ein Herstellungsverfahren einschließlich Granulieren in einem wässrigen Medium zu erhalten, wie etwa ein Suspensionspolymerisationsverfahren und ein Suspensionsgranulationsverfahren.

[0111] In dem Verfahren für die Herstellung des Toners der Erfindung kann die Dispersionsfähigkeit des Pigments erhöht werden durch Mischen der Verbindung mit der Azoskeletteinheit und des Pigments vor der Zubereitung einer Pigmentzusammensetzung.

[0112] Die Pigmentzusammensetzung kann durch ein Nassverfahren oder ein Trockenverfahren hergestellt werden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Verbindung mit der Azoskeletteinheit eine hohe Affinität zu einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel aufweist, ist die Herstellung durch ein Nassverfahren, das eine einfache Herstellung einer gleichmäßigen Pigmentzusammensetzung erlaubt, möglich. Spezifisch wird die Pigmentzusammensetzung z. B. wie folgt erhalten. Die Verbindung mit der Azoskeletteinheit und, wie erforderlich, ein Harz, werden in einem Dispersionsmedium gelöst und dann wird Pigmentpulver schrittweise unter Rühren zugegeben, um dies ausreichend mit dem Dispersionsmedium zu mischen. Ferner kann durch Ausübung von mechanischen Scherkräften durch eine Dispersionsmaschine, wie etwa eine Kugelmühle, einen Farbrüttler, einen Dissolver, einen Attritor, eine Sandmühle oder eine Hochgeschwindigkeitsmühle, das Pigment in gleichmäßige feine Teilchen stabil fein dispergiert werden.

[0113] Das in der Pigmentzusammensetzung verwendbare Dispersionsmedium ist nicht besonders beschränkt. Um eine hohe Pigmentdispersionswirkung der Verbindung mit der Azoskeletteinheit zu erhalten, ist das Dispersionsmedium geeigneter Weise ein nicht wasserlösliches Lösungsmittel. als das nicht wasserlösliche Lösungsmittel werden spezifisch Ester, wie etwa Methylacetat, Ethylacetat und Propylacetat, Kohlenwasserstoffe, wie etwa Hexan, Octan, Petrolether, Cyclohexan, Benzol, Toluol und Xylol, halogenhaltige Kohlen-

wasserstoffe, wie etwa Kohlenstofftetrachlorid, Trichlorethylen und Tetrabromethan, und ähnliche, als Beispiel erwähnt.

[0114] Die in der Pigmentzusammensetzung verwendbaren Dispersionsmedien können polymerisierbare Monomere sein. Spezifisch können Styrol, α -Methylstyrol, α -Ethylstyrol, *o*-Methylstyrol, *m*-Methylstyrol, *p*-Methylstyrol, *p*-Methoxystyrol, *p*-Phenylstyrol, *p*-Chlorstyrol, 3,4-Dichlorstyrol, *p*-Ethylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, *p*-*n*-Butylstyrol, *p*-*tert*-Butylstyrol, *p*-*n*-Hexylstyrol, *p*-*n*-Octylstyrol, *p*-*n*-Nonylstyrol, *p*-*n*-Decylstyrol, *p*-*n*-Dodecylstyrol, Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylbromid, Vinyljodid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbenzoat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, *n*-Octylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Stearylmetacrylat, Behenylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylat, Ethylacrylat, *n*-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Propylacrylat, *n*-Octylacrylat, Dodecylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, 2-Chlorethylacrylat, Phenylacrylat, Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylisobutylether, Vinylmethylketone, Vinylhexylketon, Methylisopropenylketon, Vinylnaphthalen, Acrylonitril, Methacrylonitril, Acrylamid, und ähnliche, erwähnt werden.

[0115] Als das in der Pigmentzusammensetzung verwendbare Harz können Harze verwendet werden, die als das Bindemittelharz des Toners der Erfindung verwendbar sind. Spezifisch werden ein Styrol-Methacrylsäure-Copolymer, ein Styrol-Acrylsäure-Copolymer, ein Polyesterharz, ein Epoxyharz, ein Styrol-Butadien-Copolymer, und ähnliche, erwähnt. Die Dispersionsmedien können als eine Mischung von zwei oder mehreren Sorten verwendet werden. Die Pigmentzusammensetzung kann durch bekannte Verfahren isoliert werden, wie etwa Filtration, Dekantieren oder zentrifugale Separation. Das Lösungsmittel kann ebenfalls durch Waschen entfernt werden.

[0116] In der Pigmentzusammensetzung kann bei der Herstellung weiterhin ein Hilfsmittel zugegeben werden. Spezifisch werden oberflächenaktive Stoffe, Dispersionsmittel, Füllstoffe, Standardisierer, Harze, Wachse, elektrostatische Verhinderungsmittel, Staubschutzmittel, Streckmittel, tönende Farbstoffe, Konservierungsmittel, Trocknungsinhibitoren, die Rheologie steuernde Zusatzstoffe, Befeuchtungsmittel, Antioxidationsmittel, UV-Absorptionsmittel, Photostabilisatoren, oder Kombinationen davon, erwähnt. Die Verbindung mit der Azoskeletteinheit kann vorweg bei der Herstellung eines unverarbeiteten Pigments zugegeben werden.

[0117] Die durch das Suspensionspolymerisationsverfahren der Erfindung hergestellten Tonerteilchen werden z. B. wie folgt hergestellt. Die Pigmentzusammensetzung, das polymerisierbare Monomer, der Wachsbestandteil, der Polymerisationsinitiator und ähnliche werden gemischt, um dadurch eine polymerisierbare Monomierzusammensetzung zuzubereiten. Als Nächstes wird die polymerisierbare Monomierzusammensetzung in einem wässrigen Medium dispergiert und die Teilchen der polymerisierbaren Monomierzusammensetzung werden granuliert. Dann werden die polymerisierbaren Monomere in den Teilchen der polymerisierbaren Monomierzusammensetzung in dem wässrigen Medium polymerisiert, um dadurch Tonerteilchen zu erhalten.

[0118] Die polymerisierbare Monomierzusammensetzung in dem vorher beschriebenen Prozess ist geeigneter Weise eine, die zubereitet wird durch Mischen einer Dispersionsflüssigkeit, in welcher die Pigmentzusammensetzung in einem ersten polymerisierbaren Monomer gemischt ist, mit einem zweiten polymerisierbaren Monomer. Spezifischer wird die Pigmentzusammensetzung ausreichend durch den ersten polymerisierbaren Monomer dispergiert und dann mit dem zweiten polymerisierbaren Monomer mit anderen Tonermaterialien gemischt, wodurch das Pigment in den Tonerteilchen in einem günstigeren Dispersionszustand vorhanden sein kann.

[0119] Als der Polymerisationsinitiator für die Verwendung in dem vorher beschriebenen Suspensionspolymerisationsverfahren können bekannte Polymerisationsinitiatoren erwähnt werden. Zum Beispiel werden Azoverbindungen, organische Peroxide, anorganische Peroxide, organometallische Verbindungen, Photopolymerisationsinitiatoren und ähnliche erwähnt. Spezifischer werden Initiatoren, wie etwa Azopolymerisationsinitiatoren, wie etwa 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, organische Peroxidpolymerisationsinitiatoren, wie etwa Benzoylperoxid, di-*tert*-Butylperoxid, *tert*-Butylperoxiisopropylmonocarbonat, *tert*-Hexylperoxybenzoat und *tert*-Butylperoxybenzoat, anorganische Peroxidpolymerisationsinitiatoren, wie etwa Kaliumperoxodisulfat und Ammoniumpersulfat, ein Wasserstoffperoxid, Ferroisen-Typ, ein BPO-Dimethylanilin-Typ und ein CER (IV) Salz-Alkohol-Typ, und ähnliche, erwähnt. Als die Photopolymerisationsinitiatoren werden Acetophenone, Benzoinether, Ketale und ähnliche erwähnt. Diese Verfahren können alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren dieser Verfahren verwendet werden.

[0120] Die Konzentration des Polymerisationsinitiators ist geeigneter Weise in dem Bereich von 0,1 bis 20 Masseteile und noch geeigneter 0,1 bis 10 Masseteile relativ zu 100 Masseteilen des polymerisierbaren Monomers. Der Typ des Polymerisationsinitiators variiert etwas in Abhängigkeit von dem Polymerisationsverfahren. Die polymerisierbaren Initiatoren werden alleine oder als eine Mischung mit Bezugnahme auf eine 10-Stunden-Halbwertszeittemperatur verwendet.

[0121] Es ist angemessen, einen Dispersionsstabilisator in das wässrige Medium für die Verwendung in dem Suspensionspolymerisationsverfahren zu mischen. Als der Dispersionsstabilisator können bekannte anorganische und organische Dispersionsstabilisatoren verwendet werden. Als die anorganischen Dispersionsstabilisatoren werden z. B. Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumphosphat, Zinkphosphat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Calciummethasilikat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Bentonit, Siliciumoxid, Aluminiumoxid und ähnliche erwähnt. Als die organischen Dispersionsstabilisatoren werden z. B. Natriumsalze von Polyvinylalkohol, Gelatine, Methylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Ethylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärken und ähnliche erwähnt. Außerdem können nicht ionische, anionische, kationische oberflächenaktive Stoffe ebenfalls verwendet werden. Als Beispiel werden Natriumdodecylsulfat, Natriumtetradecylsulfat, Pentadecylnatriumsulfat, Octylnatriumsulfat, Natriumoleat, Natriumlaurat, Calciumstearat, Calciumoleat und ähnliche erwähnt.

[0122] Von den vorher erwähnten Dispersionsstabilisatoren ist es in der Erfindung angemessen, schwach wasserlösliche anorganische Dispersionsstabilisatoren zu verwenden, welche in Säure löslich sind. In der Erfindung ist es bei der Zubereitung des wässrigen Dispersionsmediums unter Verwendung von schwach wasserlöslichen anorganischen Dispersionsstabilisatoren möglich, in Bezug auf die Stabilität der Flüssigkeitströpfchen in dem wässrigen Medium der polymerisierbaren Monomierzusammensetzung diese Dispersionsstabilisatoren in einer derartigen Art und Weise zu verwenden, dass der Anteil davon in dem Bereich von 0,2 bis 2,0 Masseteilen relativ zu 100 Masseteilen des polymerisierbaren Monomers ist. In der Erfindung ist es möglich, das wässrige Medium unter Verwendung von Wasser in dem Bereich von 300 bis 3000 Masseteilen relativ zu 100 Masseteilen der polymerisierbaren Monomierzusammensetzung zuzubereiten.

[0123] In der Erfindung kann, bei der Zubereitung des wässrigen Mediums, in welchem der schwer wasserlösliche anorganische Dispersionsstabilisator dispergiert wird, ein kommerziell erhältlicher Dispersionsstabilisator wie er ist dispergiert werden. Um Dispersionsstabilisatorpartikel mit einer feinen gleichmäßigen Teilchengröße zu erhalten ist es jedoch angemessen, das wässrige Medium durch Erzeugung des schlecht wasserlöslichen anorganischen Dispersionsstabilisators durch Hochgeschwindigkeitsrühren in Wasser zuzubereiten. Wenn zum Beispiel Calciumphosphat als ein Dispersionsstabilisator verwendet wird, kann ein geeigneter Dispersionsstabilisator erhalten werden durch Mischen einer wässrigen Natriumphosphatlösung und einer wässrigen Calciumchloridlösung durch Hochgeschwindigkeitsrühren, um feine Teilchen von Calciumphosphat zu bilden.

[0124] Mit Blick auf die Tonerteilchen können geeignete Tonerteilchen ebenfalls erhalten werden, wenn sie durch ein Suspensionsgranulationsverfahren hergestellt werden. Da der Herstellungsprozess des Suspensionsgranulationsverfahrens keinen Erwärmungsprozess beinhaltet, kann die Kompatibilisierung des Harzes und des Wachsbestandteils, die auftritt, wenn ein Wachs mit niedrigem Schmelzpunkt verwendet wird, unterdrückt werden, und eine Verringerung in der Glasübergangstemperatur des aus der Kompatibilisierung resultierenden Toners kann vermieden werden. Bei dem Suspensionsgranulationsverfahren werden verschiedene Sorten von Tonermaterialien verwendet, die als das Bindemittelharz dienen, und es ist einfach, einen Polyesterharzbestandteil zu verwenden, welcher allgemein vorteilhaft in der Fixierfähigkeit ist. Daher ist, wenn beim Herstellen eines Toners einer Harzzusammensetzung, bei welcher das Suspensionspolymerisationsverfahren nicht eingesetzt werden kann, das Suspensionspolymerisationsverfahren ein vorteilhaftes Herstellungsverfahren.

[0125] Als die in dem Suspensionsgranulationsverfahren verwendbaren Lösungsmittel werden z. B. Kohlenwasserstoffe, wie etwa Toluol, Xylol und Hexan, halogenhaltige Kohlenwasserstoffe, wie etwa Methylenchlorid, Chloroform, Dichlorethan, Trichlorethan und Kohlenstofftetrachlorid, Alkohole, wie etwa Methanol, Ethanol, Butanol und Isopropylalkohol, mehrwertige Alkohole, wie etwa Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol und Triethylenglykol, Cellosolve, wie etwa Methylcellosolv und Ethylcellosolv, Ketone, wie etwa Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon und Methylisobutylketon, Ether, wie etwa Benzylalkoholethylether, Benzylalkoholisopropylether und Tetrahydrofuran und Ester, wie etwa Methylacetat, Ethylacetat und Butylacetat, erwähnt. Diese Lösungsmittel können alleine oder als eine Mischung von zwei oder mehreren Sorten verwendet werden. Von den vorher erwähnten Lösungsmitteln ist es möglich, ein Lösungsmittel zu verwenden,

dessen Siedepunkt niedrig ist und welches ausreichend das Bindemittelharz löst, um das Lösungsmittel in der Tonerteilchensuspensionsflüssigkeit leicht zu entfernen.

[0126] Die verwendete Menge des Lösungsmittels ist geeigneter Weise in dem Bereich von 50 bis 5000 Masseeinheiten und noch geeigneter 120 bis 1000 Masseeinheiten relativ zu 100 Masseeinheiten des Bindemittelharzes.

[0127] Die durch das Suspensionsgranulationsverfahren hergestellten Tonerteilchen werden z. B. wie folgt hergestellt. Zuerst werden die Pigmentzusammensetzung, das Bindemittelharz, der Wachsbestandteil und Ähnliches in einem Lösungsmittel gemischt, um eine Lösungsmittelzusammensetzung zuzubereiten. Als Nächstes wird die Lösungsmittelzusammensetzung in einem wässrigen Medium dispergiert, um Teilchen der Lösungsmittelzusammensetzung zu granulieren, dadurch wird eine Tonerteilchensuspensionsflüssigkeit erhalten. Dann wird die erhaltene Suspensionsflüssigkeit erwärmt oder dekomprimiert, um das Lösungsmittel zu entfernen, wodurch die Tonerteilchen erhalten werden können.

[0128] Die Lösungsmittelzusammensetzung in dem vorherbeschriebenen Prozess ist geeigneter Weise eine, die zubereitet wird durch Mischen einer Dispersionsflüssigkeit, in welcher die Pigmentzusammensetzung in einem ersten Lösungsmittel gelöst ist, mit einem zweiten Lösungsmittel. Spezifischer wird die Pigmentzusammensetzung ausreichend durch das erste Lösungsmittel dispergiert und dann mit dem zweiten Lösungsmittel mit anderen Tonermaterialien gemischt, wodurch das Pigment in den Tonerteilchen in einem günstigeren Dispersionszustand vorhanden sein kann.

[0129] In das wässrige Medium für die Verwendung in dem Suspensionsgranulationsverfahren wird geeigneter Weise ein Dispersionsstabilisator gemischt. Als der Dispersionsstabilisator können bekannte anorganische und organische Dispersionsstabilisatoren verwendet werden. Als die anorganischen Dispersionsstabilisatoren werden z. B. Calciumphosphat, Calciumcarbonat, Aluminiumhydroxid, Calciumsulfat, Bariumcarbonat und ähnliche erwähnt. Als die organischen Dispersionsstabilisatoren werden z. B. wasserlösliche Polymere, wie etwa Natriumsalze von Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Ethylcellulose und Carboxymethylcellulose, Natriumpolyacrylat und Natriumpolymethacrylat, oberflächenaktive Stoffe, wie etwa anionische oberflächenaktive Stoffe, wie etwa Natriumdodecylbenzolsulfonat, Octadecylnatriumsulfat, Natriumoleat, Natriumlaurat und Kaliumstearat, kationische oberflächenaktive Stoffe, wie etwa Laurylaminacetat, Stearylaminacetat und Lauryltrimethylammoniumchlorid, amphotere ionische oberflächenaktive Stoffe, wie etwa Lauryldimethylaminoxid, nicht ionische oberflächenaktive Stoffe, wie etwa Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether und Polyoxyethylenalkylamin und ähnliche erwähnt.

[0130] Die verwendete Menge des Dispersionsmittels ist in Bezug auf die Stabilität der Flüssigkeitströpfchen in dem wässrigen Medium der Lösungsmittelzusammensetzung geeigneter Weise in dem Bereich von 0,01 bis 20 Masseeinheiten relativ zu 100 Masseeinheiten des Bindemittelharzes.

[0131] In der Erfindung ist vom Gesichtspunkt des Erzielens hochauflösender Bilder der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser (hiernach als D4 bezeichnet) des Toners geeigneter Weise in dem Bereich von 3,0 bis 15,0 μm und noch geeigneter von 4,0 bis 12,0 μm .

[0132] Das Verhältnis von D4 und dem zahlenmittleren Teilchendurchmesser (hiernach bezeichnet als D1) des Toners (hiernach bezeichnet als D4/D1) ist geeigneter Weise 1,35 oder niedriger und noch geeigneter 1,30 oder niedriger.

[0133] Die Einstellungsverfahren für D4 und D1 des Toners der Erfindung variieren in Abhängigkeit von den Herstellungsverfahren für die Tonerteilchen. Zum Beispiel können in dem Fall des Suspensionspolymerisationsverfahrens D1 und D4 durch Steuerung der Konzentration des Dispersionsmittels für die Verwendung bei der Zubereitung des wässrigen Dispersionsmediums, der Reaktionsrührgeschwindigkeit, der Reaktionsrührzeit oder Ähnliches eingestellt werden.

[0134] Der Toner der Erfindung kann entweder ein magnetischer Toner oder ein nicht magnetischer Toner sein. Wenn als ein magnetischer Toner verwendet, kann eine magnetische Substanz, die ein magnetisches Material enthält, in die den Toner der Erfindung aufbauenden Tonerteilchen gemischt werden. Als ein derartiges magnetisches Material werden Eisenoxide, wie etwa Magnetit, Maghemit und Ferrit, oder Eisenoxide, wie andere Metalloxide, Metalle, wie etwa Fe, Co und Ni, oder Legierungen dieser Metalle und Metalle, wie etwa Al, Co, Cu, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W und V, Mischungen davon und ähnliche erwähnt.

[0135] Bei der magnetischen Substanz ist es in Bezug auf die Entwicklungsfähigkeit des Toners angemessen, dass der durchschnittliche Teilchendurchmesser geeigneter Weise von 0,1 bis 2 µm und noch geeigneter von 0,1 bis 0,3 µm ist, und mit Bezug auf die magnetischen Eigenschaften bei dem Anliegen von 795,8 kH/m ist die Koerzitivfeldstärke 1,6 bis 12 kH/m, die Sättigungsmagnetisierung ist 5 bis 200 Am²/kg (geeigneter Weise 50 bis 100 Am²/kg), und die Restmagnetisierung ist 2 bis 20 Am²/kg.

[0136] Mit Blick auf die Zugabemenge dieser magnetischen Materialien werden die magnetischen Materialien in einem Anteil von geeigneter Weise 10 bis 200 Masseteile und noch geeigneter 20 bis 150 Masseteile relativ zu 100 Masseteilen des Bindemittelharzes verwendet.

BEISPIELE

[0137] Hiernach wird die Erfindung in mehr Details unter Bezugnahme auf Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert aber ist nicht auf die folgenden Beispiele beschränkt, ohne vom Umfang der Erfindung abzuweichen. In der folgenden Beschreibung basieren, wenn nicht anders angegeben, „Teil(e)“ und „%“ auf der Masse.

[0138] In den Beispielen verwendete Messverfahren werden beschrieben.

(1) Molekulargewichtsmessung

[0139] Das Molekulargewicht der Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht und der Azoverbindung wird bezogen auf Polystyrol durch Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography; SEC) berechnet. Die Messung des Molekulargewichts durch SEC wurde wie im Folgenden beschrieben durchgeführt.

[0140] Eines, das erhalten wurde durch Filtrieren einer Lösung, welche erhalten wurde durch Zugabe einer Probe zu dem folgenden Eluat in einer derartigen Art und Weise, dass die Probenkonzentration 1,0% war, und dann Stehenlassen der Mischung bei Raumtemperatur für 24 Stunden, durch ein Lösungsmittel beständigen Membranfilter mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm, wurde als eine Probenlösung verwendet und unter den folgenden Bedingungen gemessen.

Gerät: Hochgeschwindigkeits-GPC-Gerät „HLC-8220GPC“ [Hergestellt durch TOSOH CORP.]

Säule: zwei Einheiten von LF-804

Eluat: THF

Fließgeschwindigkeit: 1,0 mL/min

Ofentemperatur: 40°C

Probeninjektionsmenge: 0,025 ml

[0141] Bei der Berechnung des Molekulargewichts der Probe wurden mit Standardpolystyrolharzen [TSK-Standardpolystyrole F-850, F-450, F-288, F-128, F-80, F-40, F-20, F-10, F-4, F-2, F-1, A-5000, A-2500, A-1000 und A-500 hergestellt durch TOSOH CORP.] erzeugte Eichkurven verwendet.

(2) Säurewertmessung

[0142] Der Säurewert der Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht und der Azoverbindung wird durch das folgende Verfahren bestimmt.

[0143] Das grundlegende Vorgehen basiert auf 315 K-0070.

1) 0,5 bis 2,0 g der Probe wird genau eingewogen. Die Masse zu diesem Zeitpunkt wird als W (g) definiert.

2) Die Probe wird in einen 50 mL-Becher gegeben und dann 25 mL einer gemischten Flüssigkeit aus Tetrahydrofuran/Ethanol (2/1) zugegeben und gelöst.

3) Titration erfolgt unter Verwendung einer Ethanollösung von 0,1 mol/L KOH unter Verwendung eines potentiometrischen Titrationsmessgeräts [z. B. können das automatische Titrationsmessgerät „COM-2500“, hergestellt durch Hiranuma Sangyo Col., Ltd. oder ähnliche verwendet werden].

4) Die zu diesem Zeitpunkt verwendete Menge der KOH-Lösung wird als S (mL) definiert. Die Leerprobe wird gleichzeitig gemessen und die zu diesem Zeitpunkt verwendete Menge an KOH wird als B (mL) definiert.

5) Der Säurewert wird durch die folgende Gleichung berechnet. f stellt den Faktor der KOH-Lösung dar.

$$\text{Säurewert [mgKOH/g]} = \frac{(S - B) \times f \times 5,61}{W}$$

(3) Zusammensetzungsanalyse

[0144] Die strukturelle Bestimmung der Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht und der Azoverbindung erfolgt unter Verwendung des folgenden Geräts.

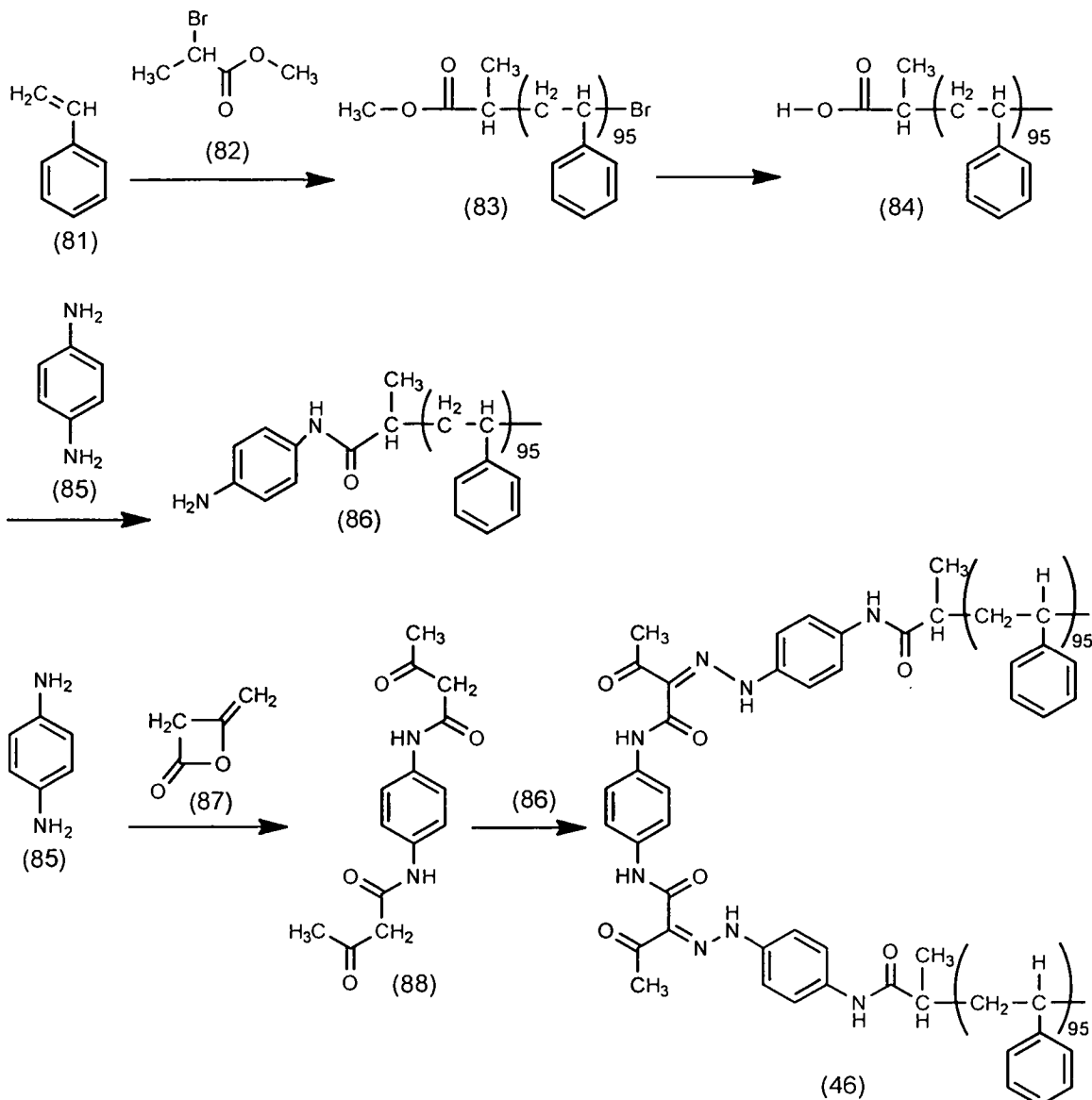
$^1\text{H-NMR}$: ECA-400 hergestellt durch JEOL Co., Ltd. (verwendetes Lösungsmittel: Deuteriochloroform)

Beispiel 1

[0145] Die Azoverbindung dargestellt durch die vorhergehende Formel (1) oder (4) wurde durch das folgende Verfahren erhalten.

Herstellungsbeispiel der Verbindung (46)

[0146] Eine Verbindung (46) mit der durch die folgende Struktur dargestellten Azoskeletteinheit wurde gemäß dem folgenden Schema hergestellt.



[0147] Zuerst wurden 60,0 Teile Styrol (81), 1,47 Teile N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin und 0,493 Teile Kupferbromid (I) zu 0,395 Teilen Methyl-2-Brompropionat (82) gegeben, und dann wurde die Mischung bei 100°C unter einer Stickstoffgasatmosphäre für 5 Stunden gerührt. Nach dem Abschluss der Reaktion wurde die Mischung mit Chloroform extrahiert und dann durch Umfällen mit Methanol gereinigt, wodurch 52,4 Teile einer Verbindung (83) erhalten wurden (Ausbeute von 81,9%).

[0148] Als Nächstes wurden 1,00 Teile der Verbindung (83) zu 150 Teilen Dioxan gegeben, die Mischung bei 110°C gerührt und eine Mischung von 5,00 Teilen konzentrierte Chlorwasserstoffsäure und 30 Teilen Dioxan wurden zugegeben und dann wurde die Mischung bei 110°C unter einer Stickstoffgasatmosphäre für 5 Stunden gerührt. Nach dem Abschluss der Reaktion wurde die Mischung mit Chloroform extrahiert und durch Umfällen mit Methanol gereinigt, wodurch 0,98 Teile einer Verbindung (84) erhalten wurden (Ausbeute von 98,0%).

[0149] Als Nächstes wurden 1,00 Teile der Verbindung (84) und 0,0160 Teile Oxalychlorid zu 5,00 Teilen Chloroform gegeben und dann wurde die Mischung bei Raumtemperatur unter einer Stickstoffgasatmosphäre für 5 Stunden gerührt. Eines, in welchem 0,0670 Teile p-Phenyldiamin (85) in 10,0 Teilen Chloroform gelöst war, und 5,00 Teile N,N-Dimethylformamid wurden tropfenweise zu der Lösung gegeben und dann wurde die Mischung bei 60°C unter einer Stickstoffgasatmosphäre für 2 Stunden gerührt. Nach dem Abschluss der Reaktion wurde die Mischung mit Chloroform/Wasser getrennt, konzentriert und dann durch Umfällen mit Methanol gereinigt, wodurch 0,970 Teile einer Verbindung (86) erhalten wurde (Ausbeute von 97,0%).

[0150] Als Nächstes wurden 50,0 p-Phenylendiamin (85) und 35,0 Teile Aceton zu 300 Teilen Chloroform gegeben, die Mischung wurde auf 10°C oder niedriger eisgekühlt und 72,0 Teile Diketen (87) wurden zugegeben. Dann wurde die Mischung bei 65°C für 2 Stunden gerührt. Nach dem Abschluss der Reaktion wurde die Mischung mit Chloroform extrahiert und kondensiert, dadurch wurden 121 Teile einer Verbindung (88) erhalten (Ausbeute von 97,4%).

[0151] Als Nächstes wurden 40,0 Teile THF und 0,127 Teile konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zu 4,00 Teilen der Verbindung (86) gegeben, und dann wurde die Mischung auf 10°C oder niedriger eisgekühlt. Eines, in welchem 0,005 Teile Natriumnitrid in 1,70 Teilen wassergelöst waren, wurde zu der Lösung gegeben und dann bei der gleichen Temperatur für 1 Stunde reagieren gelassen.

[0152] Nachfolgend wurden 0,0320 Teile Sulfaminsäure zugegeben und die Mischung wurde weiter für 20 Minuten gerührt (Diazoniumsalzlösung). Eines, in welchem 0,230 Teile Kaliumacetat in 1,00 Teilen Wasser gelöst war und 0,0460 Teile der Verbindung (88) wurden zu 70,0 Teilen Methanol gegeben, die Mischung wurde auf 10°C oder weniger eisgekühlt, die Diazoniumsalzlösung wurde zugegeben und dann wurde die Mischung bei 10°C oder weniger für 2 Stunden reagieren gelassen. Nach dem Abschluss der Reaktion wurden 300 Teile Wasser zugegeben, die Mischung wurde für 30 Minuten gerührt und dann wurde der Feststoff durch Filtration abgetrennt, gefolgt durch Reinigung durch Umfällen mit Methanol, dadurch wurden 3,80 Teile einer Verbindung (46) erhalten (Ausbeute von 95,0%).

[Analyseergebnisse der Verbindung (46) mit Azoskeletteinheit]

[1] Molekulargewichtsmessung (GPC), Ergebnisse:

Gewichtsmittleres Molekulargewicht (Mw) = 31686

Zahlenmittleres Molekulargewicht (Mn) = 22633

[2] Säurewertmessung, Ergebnisse:

0 mgKOH/g

[3] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Raumtemperatur), Ergebnisse (siehe **Fig. 1**): δ [ppm] = 14,78 (s, 2H), 11,50 (s, 2H), 7,63 (d, 4H), 7,29–6,37 (m, 1192H), 2,56 (s, 6H), 2,18–0,99 (m, 839H).

Herstellungsbeispiel der Verbindung (31)

[0153] Eine Verbindung (31) wurde synthetisiert durch Durchführung des gleichen Vorgehens wie das des Herstellungsbeispiels der Verbindung (46), mit der Ausnahme der Änderung der Verbindung (85) zu m-Phenylendiamin.

[Analyseergebnisse der Verbindung (31) mit Azoskeletteinheit]

[1] Molekulargewichtsmessung (GPC), Ergebnisse:

Gewichtsmittleres Molekulargewicht (Mw) = 32564

Zahlenmittleres Molekulargewicht (Mn) = 23025

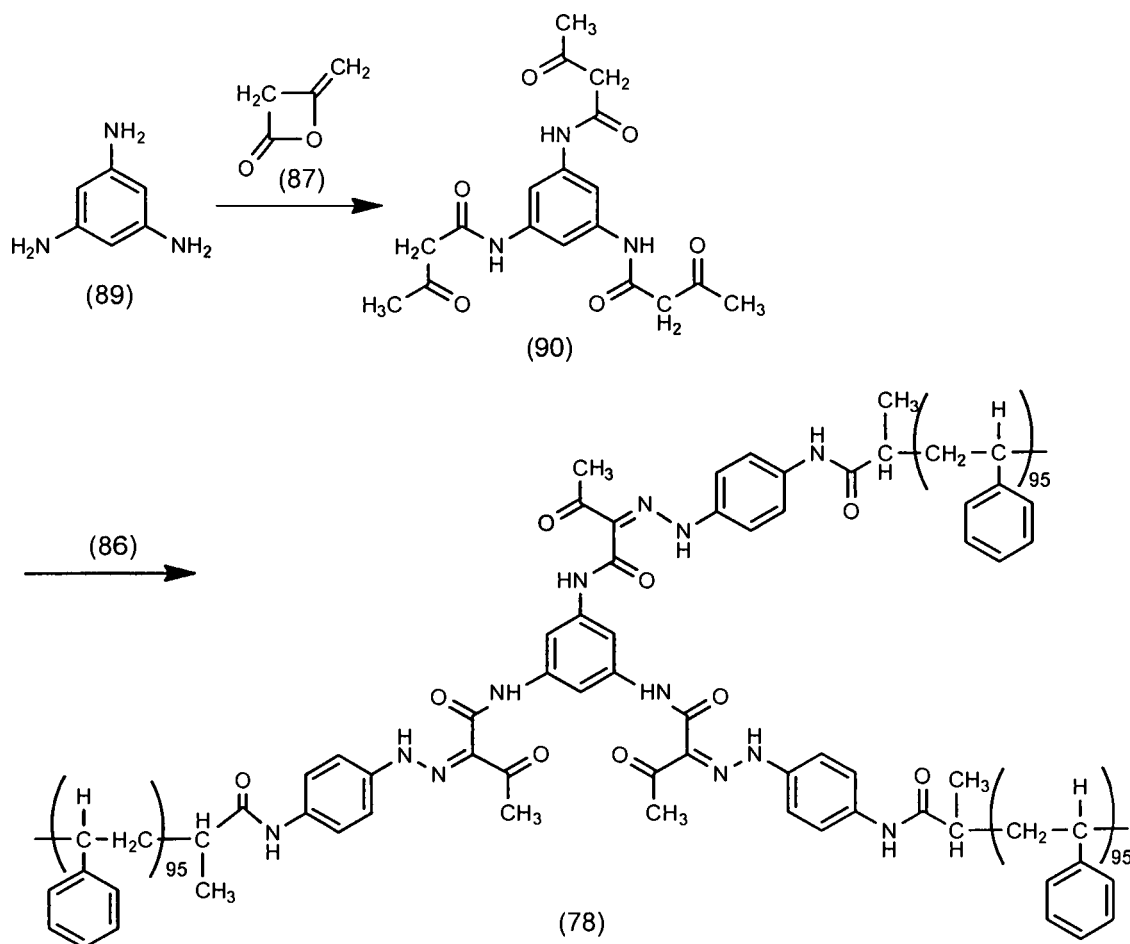
[2] Säurewertmessung, Ergebnisse:

0 mgKOH/g

[3] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Raumtemperatur), Ergebnisse: δ [ppm] = 14,80 (s, 2H), 11,48 (s, 2H), 7,60 (d, 4H), 7,32–6,35 (m, 1194H), 2,59 (s, 6H), 2,20–0,95 (m, 841H)

Herstellungsbeispiel der Verbindung (78)

[0154] Eine Verbindung (78) mit der Azoskeletteinheit dargestellt durch die folgende Struktur wurde gemäß dem folgenden Schema hergestellt.



[0155] Zuerst wurde eine Verbindung (86) durch das gleiche Vorgehen wie das bei dem Herstellungsbeispiel der Verbindung (46) erhalten.

[0156] Als Nächstes wurden 0,500 Teile 1,3,5-Triaminobenzol (89) und 0,345 Teile Triethylamin zu 10,0 Teilen N,N-Dimethylformamid gegeben und dann wurde die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Als Nächstes wurden 0,949 Teile Diketen (87) zugegeben und dann wurde die Mischung bei 50°C für zwei Stunden gerührt. Nach dem Abschluss der Reaktion wurden 300 Teile Wasser zugegeben, die Mischung wurde für 30 Minuten gerührt und dann der Feststoff durch Filtration abgetrennt, dadurch wurden 1,41 Teile einer Verbindung (90) erhalten (Ausbeute von 92,8%).

[0157] Als Nächstes wurden 20 Teile DMF, 20,0 Teile THF und 0,130 Teile Konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zu 4,00 Teilen der Verbindung (86) gegeben, und dann wurde die Mischung auf 10°C oder weniger eisgekühlt. Eines, in welchem 0,0450 Teile Natriumnitrid in 0,136 Teilen Wasser gelöst war, wurde zu dieser Lösung gegeben und dann wurde die Mischung bei der gleichen Temperatur für eine Stunde reagieren gelassen. Nachfolgend wurden 0,0320 Teile Sulfaminsäure zugegeben und dann wurde die Mischung für 20 Minuten weiter gerührt (Diazoniumsalzlösung). Eines, in welchem 0,225 Teile Kaliumacetat in 1,00 Teilen Wasser gelöst war, und 0,0440 Teile der Verbindung (75) wurden zu 15,0 Teilen DMF gegeben, die Mischung wurde auf 10°C oder weniger eisgekühlt, die Diazoniumsalzlösung wurde zugegeben und dann wurde die Mischung bei 10°C oder weniger für 2 Stunden reagieren gelassen. Nach dem Abschluss der Reaktion wurden 300 Teile Wasser zugegeben, die Mischung wurde für 30 Minuten gerührt und dann wurde der Feststoff durch Filtration abgetrennt und durch ein Umkristallisationsverfahren aus N,N-Dimethylformamid gereinigt, dadurch wurden 3,78 Teile einer Verbindung (78) erhalten (Ausbeute von 94,5%).

[Analyseergebnisse der Verbindung (78) mit Azoskeletteinheit]

[1] Molekulargewichtsmessung (GPC), Ergebnisse:

Gewichtsmittleres Molekulargewicht (Mw) = 48989

Zahlenmittleres Molekulargewicht (Mn) = 28481

[2] Säurewertmessung, Ergebnisse:

0 mgKOH/g

[3] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Raumtemperatur), Ergebnisse (siehe **Fig. 2**): δ [ppm] = 14,73 (s, 3H), 11,53 (s, 3H), 7,79 (s, 3H), 7,27–6,31 (m, 2175H), 2,52 (s, 9H), 2,12–0,81 (m, 1461H).

[0158] Verbindungen mit der Azoskeletteinheit (16) bis (30), (32) bis (45), (47) bis (77) und (79) bis (80) wurden durch das gleiche Vorgehen wie das der Herstellungsbeispiele der Verbindungen mit der Azoskeletteinheit (31), (46) und (78) hergestellt.

[0159] Die folgende Tabelle 1 zeigt die Polymereinheiten mit hohem Molekulargewicht.

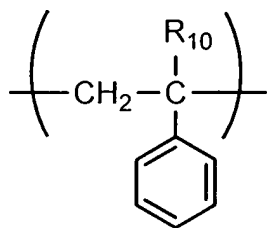
[Tabelle 1]

Polymerharzeinheiten

Polymerharzeinheit Nr.	Sequenzielle Anordnung des Monomers	Anzahl von X	Anzahl von Y	Anzahl von Z	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄
R-1	α -V-polyX	95	0	0	H	-	-	-	-
R-2	α -V-polyX	150	0	0	H	-	-	-	-
R-3	α -V-polyY	0	96	0	-	H	COO-CH ₃	-	-
R-4	α -W-polyX	94	0	0	H	-	-	-	-
R-5	α -W-polyX	140	0	0	H	-	-	-	-
R-6	α -V-poly(X-co-Y)	74	18	0	H	H	COO-CH ₃	-	-
R-7	α -V-poly(X-co-Y)	20	88	0	H	H	COO-CH ₃	-	-
R-8	α -V-poly(X-co-Y)	77	19	0	H	H	CONH ₂	-	-
R-9	α -V-poly(X-co-Y)	80	20	0	H	H	COO-CH ₃	-	-
R-10	α -V-poly(X-co-Y)	75	19	0	H	H	COO-Bn	-	-
R-11	α -V-poly(X-co-Y)	57	5	0	H	H	COO-(CH ₂) ₇ CH ₃ (n)	-	-
R-12	α -V-poly(X-co-Y)	49	4	0	H	H	COO-(CH ₂) ₁₇ CH ₃ (n)	-	-
R-13	α -V-poly(X-co-Y)	58	3	0	H	H	COO-(CH ₂) ₂₁ CH ₃ (n)	-	-
R-14	α -V-poly(X-co-Y-co-Z)	75	13	3	H	H	COO-CH ₃	H	COO-(CH ₂) ₂₁ CH ₃ (n)
R-15	α -V-poly(X-co-Y-co-Z)	59	28	4	H	H	COO-(CH ₂) ₃ CH ₃ (n)	H	COO-(CH ₂) ₂₁ CH ₃ (n)

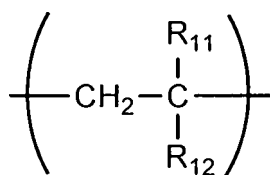
[0160] In der Tabelle 1 stellt das Präfix a eine an die Einheit X oder die Einheit Y links angehangene terminale Gruppe dar. V stellt eine -R-COOH-Gruppe dar, W stellt eine -R-OH-Gruppe dar und X, Y und Z stellen die folgenden Strukturen dar.

[Chem. X]



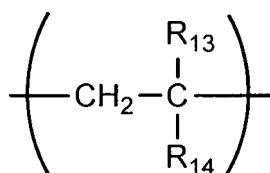
[0161] In der Formel (X) stellt R_{10} ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe dar.

[Chem. Y]



[0162] In der Formel (V) stellt R_{11} ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe dar, und R_{12} stellt eine Carbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidgruppe dar.

[Chem. Z]

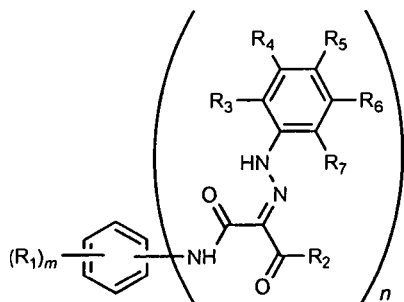


[0163] In der Formel (Z) stellt R_{13} ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe dar, und R_{14} stellt eine Carbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidgruppe dar.

[0164] Zum Beispiel weist R-1 eine Struktur auf, in welcher 95 Einheiten X wiederholt werden und eine COOH-Gruppe an einem Terminus davon (an der Seite des Kohlenstoffs an welcher eine Phenylgruppe gebunden ist) durch eine R-Gruppe gebunden ist. R-9 weist eine Struktur auf, in welcher 80 Einheiten mit der Struktur von X und 20 Einheiten mit der Struktur von Y beliebig gebunden sind, und eine COOH-Gruppe an einem Terminus davon (an der Seite des Kohlenstoffs an welcher eine Phenylgruppe gebunden ist, oder an der Seite des Kohlenstoffs an welcher R_{11} und R_{12} gebunden sind) durch eine R-Gruppe gebunden ist. "Bn" stellt eine unsubstituierte Benzylgruppe dar. Die R-Gruppe wird in der Beschreibung der Verknüpfungsgruppe im Folgenden beschrieben.

[0165] Die folgenden Tabellen 2-1 bis 2-2 zeigen die Strukturen der Verbindungen mit der Azoskeletteinheit. m, n, und R_1 bis R_7 in den Tabellen 2-1 bis 2-2 basieren auf der folgenden allgemeinen Formel (1).

[Chem. 1]



[Tabelle 2-1]

Verbindungen mit Azoskeletteinheit

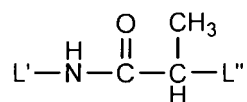
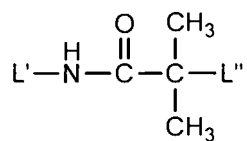
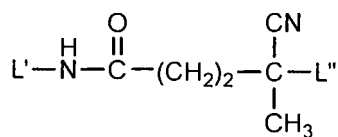
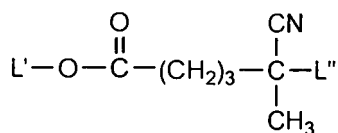
Verbindung	Polymerharzeinheit	<i>m</i>	<i>n</i>	Substituentenposition der Acetoacetamidgruppen	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
16	R-1	4	2	1,4-	H	CH ₃	L ₁	H	H	H	H
17	R-2	4	2	1,4-	H	CH ₃	L ₁	H	CN	H	H
18	R-3	4	2	1,4-	H	CH ₃	L ₁	H	H	H	H
19	R-4	4	2	1,4-	H	CH ₃	L ₄	H	H	H	H
20	R-5	4	2	1,4-	H	CH ₃	L ₄	H	H	H	H
21	R-6	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₂	H	H	H
22	R-7	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₂	H	H	H
23	R-8	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₂	H	OCH ₃	H
24	R-9	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₂	H	H	H
25	R-10	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₂	H	H	H
26	R-11	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₂	H	H	H
27	R-12	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₂	H	H	H
28	R-13	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₂	H	H	H
29	R-14	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₂	H	H	H
30	R-15	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₂	H	H	H
31	R-1	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₁	H	H	H
32	R-2	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₁	H	H	H
33	R-3	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₁	H	Cl	H
34	R-4	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₄	H	H	H
35	R-5	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	L ₄	H	H	H
36	R-6	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₃	H	H
37	R-7	4	2	1,4-	H	Ph	H	H	L ₃	H	H
38	R-8	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₃	H	H
39	R-9	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₃	H	H
40	R-10	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₃	H	H
41	R-11	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₃	H	H
42	R-12	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₃	H	H
43	R-13	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₃	H	H
44	R-14	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₃	H	H
45	R-15	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₃	H	H
46	R-1	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
47	R-2	4	2	1,4-	H	NH ₂	H	H	L ₁	H	H
48	R-3	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
49	R-4	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₄	H	H
50	R-5	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₄	H	H

[Tabelle 2-2]

Verbindungen mit Azoskeletteinheit

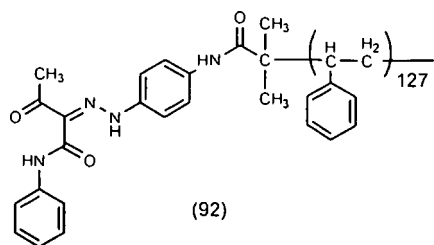
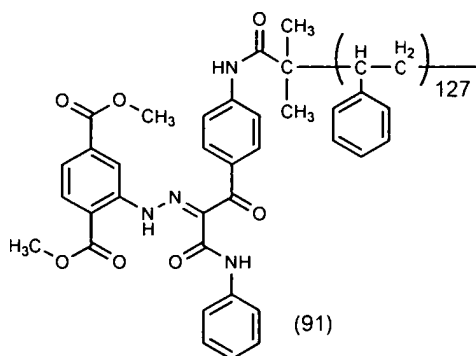
Verbindung	Polymerharzeinheit	<i>m</i>	<i>n</i>	Substituentenposition der Acetoacetamidgruppen	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
51	R-6	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
52	R-7	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
53	R-8	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
54	R-9	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
55	R-10	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
56	R-11	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
57	R-12	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
58	R-13	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
59	R-14	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
60	R-15	4	2	1,4-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
61	R-4	4	2	1,4-	H	t-Bu	H	L ₄	H	H	H
62	R-4	4	2	1,4-	H	t-Bu	H	H	L ₄	H	H
63	R-4	4	2	1,3-	H	CH ₃	L ₄	H	H	H	H
64	R-4	4	2	1,3-	H	CH ₃	H	L ₄	H	H	H
65	R-4	4	2	1,3-	H	CH ₃	H	H	L ₄	H	H
66	R-1	4	2	1,4-	2-OCH ₃	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
67	R-1	4	2	1,4-	2-CF ₃	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
68	R-1	4	2	1,4-	2-CN	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
69	R-1	4	2	1,3-	5-CH ₃	CH ₃	H	L ₃	H	H	H
70	R-1	4	2	1,3-	H	CH ₃	H	H	L ₃	H	H
71	R-1	4	2	1,3-	H	CH ₃	L ₁	H	H	H	H
72	R-1	4	2	1,3-	H	CH ₃	H	L ₁	H	H	H
73	R-1	4	2	1,3-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
74	R-1	4	2	1,2-	H	CH ₃	H	L ₁	H	H	H
75	R-1	4	2	1,2-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
76	R-1	3	3	1,3,5-	H	CH ₃	L ₁	H	H	H	H
77	R-1	3	3	1,3,5-	H	CH ₃	H	L ₁	H	H	H
78	R-1	3	3	1,3,5-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H
79	R-1	3	3	1,3,5-	H	CH ₃	H	H	L ₃	H	H
80	R-1	3	3	1,2,4-	H	CH ₃	H	H	L ₁	H	H

[0166] L₁ bis L₄ in Tabellen 2-1 bis 2-2 sind Verknüpfungsgruppen mit der Azoverbindungseinheit und der Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht und haben spezifisch die folgenden Strukturen. Die Verknüpfungsgruppe wird an die Azoskeletteinheit an der L'-Position gebunden und wird an die Polymereinheit mit hohem Molekulargewicht an der L''-Position gebunden. Die R-Gruppe enthalten in V gezeigt in Tabelle 1 ist zum Beispiel ein -CHCH₃-Teil in dem folgenden L₁, und ist ein -(CH₂)₃-C(CH₃)CN-Teil in dem folgenden L₄.

L₁L₂L₃L₄

Vergleichsbeispiel 1

[0167] Vergleichsazoskeletteinheiten dargestellt durch die folgenden Formeln (91) und (92) wurden in Übereinstimmung mit dem vorher beschriebenen Herstellungsverfahren hergestellt.



Beispiel 2

[0168] Die Pigmentdispersion der Erfindung wurde durch das folgende Verfahren zubereitet.

Zubereitungsbeispiel 1 der Pigmentdispersion

[0169] 18,0 Teile eines Pigments (C.I. Pigment Yellow 155) dargestellt durch die vorhergehende Formel (3) als ein Azopigment, 3,6 Teile der Verbindung (46) mit der Azoskeletteinheit als ein Pigmentdispersionsmittel, 180 Teile Styrol als ein nichtwasserlösliches Lösungsmittel und 130 Teile Glasperlen (1 mm im Durchmesser) als ein Dispersionsmedium wurden gemischt und dann wurde die Mischung durch einen Attritor [hergestellt durch NIPPON COKE & ENGINEERING. CO., LTD.] für 3 Stunden dispergiert, gefolgt durch Filtration durch ein Maschensieb, dadurch wurde eine Pigmentdispersion (DIS1) erhalten.

Zubereitungsbeispiel 2 der Pigmentdispersion

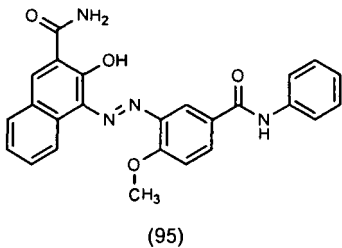
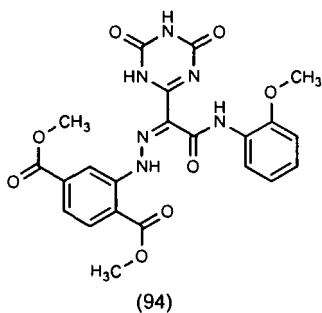
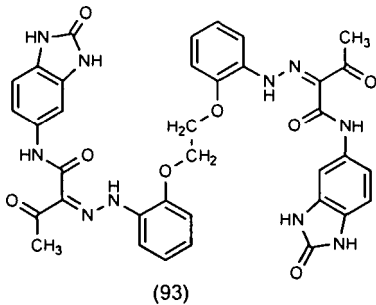
[0170] Pigmentdispersionen (DIS2) bis (DIS65) wurden erhalten durch die gleiche Vorgehensweise mit der Ausnahme, dass die Verbindung (46) mit der Azoskeletteinheit in dem vorher beschriebenen Zubereitungsbeispiel 1 der Pigmentdispersion jeweils zu den Verbindungen (47) bis (80) geändert wurde.

Zubereitungsbeispiel 3 der Pigmentdispersion

[0171] Pigmentdispersionen (DIS66) und (DIS67) wurden erhalten durch die gleiche Vorgehensweise mit der Ausnahme der Änderung von Styrol im vorher beschriebenen Zubereitungsbeispiel 1 der Pigmentdispersion zu Toluol bzw. Butylacrylat.

Zubereitungsbeispiel 4 der Pigmentdispersion

[0172] Pigmentdispersionen (DIS68) bis (DIS70) wurden erhalten durch die gleiche Vorgehensweise mit der Ausnahme der Änderung des Pigments dargestellt durch die vorhergehende Formel (3) in dem vorher beschriebenen Zubereitungsbeispiel 1 der Pigmentdispersion jeweils zu Pigmenten dargestellt durch die folgenden Formeln (93) bis (95).



Vergleichsbeispiel 2

[0173] Eine Pigmentdispersion, die als ein Referenzwert für die Bewertung dient, und eine Vergleichspigmentdispersion wurden durch die folgenden Verfahren zubereitet.

Zubereitungsbeispiel 1 der Referenzpigmentdispersion

[0174] Eine Referenzpigmentdispersion (DIS71) wurde erhalten durch die gleiche Vorgehensweise mit der Ausnahme der Nichtzugabe der Verbindung (46) mit der Azoskeletteinheit in dem vorher beschriebenen Zubereitungsbeispiel 1 der Pigmentdispersion des Beispiels 2.

Zubereitungsbeispiel 2 der Referenzpigmentdispersion

[0175] Referenzpigmentdispersionen (DIS72) und (DIS73) wurden erhalten durch die gleiche Vorgehensweise mit der Ausnahme der Nichtzugabe der Verbindung (46) mit der Azoskeletteinheit in dem vorher beschriebenen Zubereitungsbeispiel 3 der Pigmentdispersion des Beispiels 2.

Zubereitungsbeispiel 3 der Referenzpigmentdispersion

[0176] Referenzpigmentdispersionen (DIS74) bis (DIS76) wurden erhalten durch die gleiche Vorgehensweise mit der Ausnahme der Nichtzugabe der Verbindung (46) mit der Azoskeletteinheit in dem vorher beschriebenen Zubereitungsbeispiel 4 der Pigmentdispersion des Beispiels 2.

Zubereitungsbeispiel 1 der Vergleichspigmentdispersion

[0177] Vergleichspigmentdispersionen (DIS77) bis (DIS79) wurden erhalten durch die gleiche Vorgehensweise mit der Ausnahme der Änderung der Verbindung (46) mit der Azoskeletteinheit in dem vorher beschriebenen Zubereitungsbeispiel 1 der Pigmentdispersion des Beispiels 2 zu einem in der PTL 2 beschriebenen Polymerdispersionsmittel Solperse 24000SC (eingetragene Marke) (hergestellt durch Lubrizol) und der Vergleichsverbindungen (91) bzw. (92).

Bewertung der Pigmentdispersion

[0178] Die Pigmentdispersionen und die Vergleichspigmentdispersionen zubereitet in Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 wurden durch die folgenden Verfahren bewertet.

Bewertung der Pigmentdispersionsfähigkeit

[0179] Die Pigmentdispersionsfähigkeit der Verbindungen mit der Azoskeletteinheit der Erfindung wurden durch Durchführung eines Glanztests von Überzügen der Pigmentdispersionen bewertet. Spezifischer wurde die Pigmentdispersion mit einer Spritze ausgetropft, in der Form einer geraden Linie angeordnet in dem oberen Abschnitt eines Super-Kunstpapiers [SA Kanefuji, 180 kg, 80 × 160, hergestellt durch Oji Paper Co., Ltd.], gleichmäßig auf ein Kunstpapier unter Verwendung eines Spiralstabes (#10) beschichtet, und dann wurde der Glanz (Reflexionswinkel: 60°C) nach Trocknen mit einem Glanzmessgerät Gloss Meter VG2000 [hergestellt durch NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.] gemessen. Aufgrund der Tatsache, dass wenn das Pigment feiner dispergiert wurde sich die Glätte der Überzüge verbessert, wurde die Glanzverbesserungsrate der Überzüge der Pigmentdispersionen (DIS1) bis (DIS70) und (DI577) bis (DIS79) auf der Grundlage des Glanzes der Überzüge der Pigmentdispersionen (DIS71) bis (DIS76), in welchen ein Pigmentdispersionsmittel nicht zugegeben wurde, als ein Referenzwert, berechnet, und dann gemäß den folgenden Kriterien berechnet.

- A: Glanzverbesserungsrate von 20% oder höher
- B: Glanzverbesserungsrate von 10% oder höher und niedriger als 20%
- C: Glanzverbesserungsrate von 1% oder höher und weniger als 10%
- D: Glanzverbesserungsrate von weniger als 1% oder Glanzverringern

[0180] Wenn die Glanzverbesserungsrate 10% oder höher war, wurde die Pigmentdispersionsfähigkeit als gut bewertet.

[0181] Die Bewertungsergebnisse der Pigmentdispersionen werden in Tabelle 3 gezeigt.

[Tabelle 3]

Pigmentdispersionen mit der Azoverbindung der Erfindung und Bewertungsergebnisse des Glanzes

Pigmentdispersion	Azoverbindung	Organisches Lösungsmittel	Pigment	Glanz	Pigmentdispersion	Azoverbindung	Organisches Lösungsmittel	Pigment	Glanz
DIS1	46	Styrol	Formel (3)	A	DIS41	56	Styrol	Formel (3)	A
DIS2	16	Styrol	Formel (3)	A	DIS42	57	Styrol	Formel (3)	A
DIS3	17	Styrol	Formel (3)	B	DIS43	58	Styrol	Formel (3)	A
DIS4	18	Styrol	Formel (3)	A	DIS44	59	Styrol	Formel (3)	A
DIS5	19	Styrol	Formel (3)	A	DIS45	60	Styrol	Formel (3)	A
DIS6	20	Styrol	Formel (3)	A	DIS46	61	Styrol	Formel (3)	B
DIS7	21	Styrol	Formel (3)	A	DIS47	62	Styrol	Formel (3)	A
DIS8	22	Styrol	Formel (3)	A	DIS48	63	Styrol	Formel (3)	B
DIS9	23	Styrol	Formel (3)	B	DIS49	64	Styrol	Formel (3)	A
DIS10	24	Styrol	Formel (3)	A	DIS50	65	Styrol	Formel (3)	A
DIS11	25	Styrol	Formel (3)	A	DIS51	66	Styrol	Formel (3)	B
DIS12	26	Styrol	Formel (3)	A	DIS52	67	Styrol	Formel (3)	B
DIS13	27	Styrol	Formel (3)	A	DIS53	68	Styrol	Formel (3)	B
DIS14	28	Styrol	Formel (3)	A	DIS54	69	Styrol	Formel (3)	A
DIS15	29	Styrol	Formel (3)	A	DIS55	70	Styrol	Formel (3)	A
DIS16	30	Styrol	Formel (3)	A	DIS56	71	Styrol	Formel (3)	A
DIS17	31	Styrol	Formel (3)	A	DIS57	72	Styrol	Formel (3)	B
DIS18	32	Styrol	Formel (3)	A	DIS58	73	Styrol	Formel (3)	A
DIS19	33	Styrol	Formel (3)	B	DIS59	74	Styrol	Formel (3)	B
DIS20	34	Styrol	Formel (3)	A	DIS60	75	Styrol	Formel (3)	B
DIS21	35	Styrol	Formel (3)	B	DIS61	76	Styrol	Formel (3)	A
DIS22	36	Styrol	Formel (3)	A	DIS62	77	Styrol	Formel (3)	A
DIS23	37	Styrol	Formel (3)	A	DIS63	78	Styrol	Formel (3)	A
DIS24	38	Styrol	Formel (3)	A	DIS64	79	Styrol	Formel (3)	A
DIS25	39	Styrol	Formel (3)	A	DIS65	80	Styrol	Formel (3)	A
DIS26	40	Styrol	Formel (3)	A	DIS66	46	Toluol	Formel (3)	A
DIS27	41	Styrol	Formel (3)	A	DIS67	46	Butylacrylat	Formel (3)	A
DIS28	42	Styrol	Formel (3)	A	DIS68	46	Styrol	Formel (93)	A
DIS29	43	Styrol	Formel (3)	A	DIS69	46	Styrol	Formel (94)	A
DIS30	44	Styrol	Formel (3)	A	DIS70	46	Styrol	Formel (95)	A
DIS31	45	Styrol	Formel (3)	A	DIS71	Keine	Styrol	Formel (3)	-
DIS32	47	Styrol	Formel (3)	A	DIS72	Keine	Toluol	Formel (3)	-
DIS33	48	Styrol	Formel (3)	A	DIS73	Keine	Butylacrylat	Formel (3)	-
DIS34	49	Styrol	Formel (3)	A	DIS74	Keine	Styrol	Formel (93)	-
DIS35	50	Styrol	Formel (3)	A	DIS75	Keine	Styrol	Formel (94)	-
DIS36	51	Styrol	Formel (3)	A	DIS76	Keine	Styrol	Formel (95)	-
DIS37	52	Styrol	Formel (3)	A	DIS77	Solperse 24000SC	Styrol	Formel (3)	D
DIS38	53	Styrol	Formel (3)	A					
DIS39	54	Styrol	Formel (3)	A	DIS78	91	Styrol	Formel (3)	D
DIS40	55	Styrol	Formel (3)	A	DIS79	92	Styrol	Formel (3)	D

[0182] In Tabelle 3 stellt "-" einen Referenzwert der Bewertung dar.

[0183] Es wurde gemäß Tabelle 3 bestätigt, dass, da die Azoverbindung der Erfindung eine Azopigmentdispersion mit guter Dispersionsfähigkeit bereitstellt, die erfindungsgemäße Azoverbindung als ein Azopigmentdispersionsmittel verwendbar ist.

Zubereitungsbeispiel 4 der Pigmentdispersion

[0184] 42,0 Teile des Pigments dargestellt durch die vorhergehende Formel (3) als ein Azopigment und 8,4 Teile der Azoverbindung (46) als ein Pigmentdispersionsmittel wurden durch ein Hybridisierungssystem NHS-0

[hergestellt durch Nara Machinery Co., Ltd.] trocken gemischt, dadurch wurde eine Pigmentzusammensetzung erhalten.

[0185] 18,0 Teile der erhaltenen Pigmentzusammensetzung wurden mit 180 Teilen Styrol gemischt und dann durch einen Farbrüttler [hergestellt durch Toyo Seiki Seisakusho, LTD.] für 1 Stunde dispergiert, gefolgt durch Filtration durch ein Maschensieb, dadurch wurde eine Pigmentdispersion erhalten.

[0186] Die erhaltene Pigmentdispersion wurde der vorher beschriebenen Bewertung der Pigmentdispersionsfähigkeit unterzogen. Dann wurde bestätigt, dass eine gute Pigmentdispersionsfähigkeit in ähnlicher Weise erzielt wurde.

Beispiel 3

Herstellungsbeispiel 1 des gelben Toners

(Zubereitung des wässrigen Mediums)

[0187] 710 Teile ionenausgetauschtes Wasser und 450 Teile einer wässrigen 0,1 mol/L- Na_3PO_4 -Lösung wurden in einem 2 L-Vierhalskolben mit einem Hochgeschwindigkeitsrührgerät T. K. Homomixer [hergestellt durch PRIMIX Corporation] gegeben und bei einer Umdrehungszahl von 12000 U/min gerührt und dann auf 60°C erwärmt. 68 Teile einer wässrigen 1,0 mol/L- CaCl_2 -Lösung wurden schrittweise dazugegeben, dadurch wurde ein wässriges Medium zubereitet, das eine Minute einen schwer wasserlöslichen Dispersionsstabilisator $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ enthält.

Suspensionspolymerisationsprozess

• vorhergehende Pigmentdispersion (DIS1)	132,0 Teile
• Styrol	46,0 Teile
• n-Butylacrylat	34,0 Teile
• polares Harz [gesättigtes Polyesterharz (Terephthalsäure Propylenoxid modifiziertes Bisphenol A, Säurewert 15 mgKOH/g, Molekulargewicht 6000)]	10,0 Teile
• Esterwachs (maximaler endothermer Scheitelpunkt bei der DSC-Messung bei 70°C, Mn von 704)	25,0 Teile
• Salicylsäurealuminiumverbindung (hergestellt durch Orient Chemical Industries Co., Ltd., Produktname: BONTRON E-108)	2,0 Teile
• Divinylbenzolmonomer	0,1 Teile

[0188] Die Zusammensetzung wurde auf 60°C erwärmt und dann bei 5000 U/min unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeitsrührgeräts T. K. Homomixer [hergestellt durch PRIMIX Corporation] bei 5000 U/min und gleichmäßig gelöst und dispergiert. 10,0 Teile 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), welches ein Polymerisationsinitiator ist, wurde dazugegeben, die Mischung wurde in das vorher beschriebene wässrige Medium gegeben und dann folgte eine Granulierung für 15 Minuten während die Anzahl der Umdrehungen auf 12000 U/min gehalten wurde. Danach wurde der Rührer von dem Hochgeschwindigkeitsrührer zu einem Propellerrührblatt geändert, die Polymerisation wurde bei einer Flüssigkeitstemperatur von 60°C für 5 Stunden fortgeführt. Die Flüssigkeitstemperatur wurde auf 80°C erhöht und dann die Polymerisation für 8 Stunden fortgesetzt. Nach dem Ende der Polymerisationsreaktion wurde ein restliches Monomer bei 80°C unter reduziertem Druck abdestilliert und die resultierende Substanz wurde auf 30°C gekühlt, dadurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit mit feinen Polymerteilchen erhalten.

Waschprozess und Trocknungsprozess

[0189] Als Nächstes wurde die Dispersionsflüssigkeit mit feinen Polymerteilchen in ein Waschgefäß überführt, verdünnte Chlorwasserstoffsäure wurde unter Rühren zugegeben, die Mischung wurde bei einem pH von 1,5 für 2 Stunden gerührt, eine Verbindung aus Phosphorsäure und Calcium, die $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ enthält, wurde gelöst, und dann wurde die Lösung einer Feststoff-Flüssigkeits-Trennung mit einer Filtriereinheit unterzogen, dadurch wurden feine Polymerteilchen erhalten. Die feinen Polymerteilchen wurden in Wasser gegeben und gerührt, um wieder eine Dispersionsflüssigkeit zu bilden, und danach wurde die Dispersionsflüssigkeit einer Feststoff-Flüssigkeits-Trennung mit einer Filtriereinheit unterzogen. Die erneute Dispersion der feinen Polymerteilchen

in Wasser und die Feststoff-Flüssigkeits-Trennung wurden wiederholt bis die Verbindung aus Phosphorsäure und Calcium, die $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ enthält, ausreichend entfernt war. Danach wurden die feinen Polymerteilchen, in welchen die Feststoff-Flüssigkeits-Trennung schließlich erzielt wurde, ausreichend mit einem Trockner getrocknet, dadurch wurden gelbe Tonerteilchen erhalten.

[0190] 1,0 Teile (zahlenmittlerer Durchmesser der Primärteilchen von 7 nm) hydrophobes feines Siliciumoxidpulver, welches mit Hexamethyldisilazan oberflächlich behandelt war, 0,15 Teile (zahlenmittlerer Durchmesser der Primärteilchen von 45 nm) von feinem Titandioxidpulver vom Rutiltyp und 0,5 Teile (zahlenmittlerer Durchmesser der primären Teilchen von 200 nm) von feinem Titandioxidpulver vom Rutiltyp wurden mit 100 Teilen der erhaltenen gelben Tonerteilchen für 5 Minuten durch einen Henschelmischer [hergestellt durch NIPPON COKE & ENGINEERING. CO., LTD.] trocken gemischt, dadurch wurde ein gelber Toner (TNR1) erhalten.

Herstellungsbeispiel 2 des gelben Toners

[0191] Gelbe Toner (TNR2) bis (TNR69) der Erfindung wurden in der gleichen Art und Weise wie in Herstellungsbeispiel 1 des gelben Toners erhalten, mit der Ausnahme der Änderung der Pigmentdispersion (DIS1) jeweils zu den Pigmentdispersionen (DIS2) bis (DIS69).

Herstellungsbeispiel 1 des gelben Referenztoners

[0192] Gelbe Referenztoner (TNR70) bis (TNR74) wurden in der gleichen Art und Weise wie in Herstellungsbeispiel 1 des gelben Toners erhalten, mit der Ausnahme der Änderung der Pigmentdispersion (DIS1) jeweils zu den Pigmentdispersionen (DIS71) bis (DIS75).

Herstellungsbeispiel 1 des gelben Vergleichstoners

[0193] Die gelben Vergleichstoner (TNR75) bis (TNR77) wurden in der gleichen Art und Weise wie in Herstellungsbeispiel 1 des gelben Toners erhalten, mit der Ausnahme der Änderung der Pigmentdispersion (DIS1) zu jeweils den Vergleichspigmentdispersionen (DIS77) bis (DIS79).

Herstellungsbeispiel 3 des gelben Toners

[0194]

Zubereitung der Pigmentdispersion

• Ethylacetat	180,0 Teile
• Farbstoff der vorhergehenden Formel (3)	30,0 Teile
• Azoverbindung (46)	3,0 Teile

[0195] Die vorhergehenden Materialien wurden durch einen Attritor [hergestellt durch NIPPON COKE & ENGINEERING. CO., LTD.] für 3 Stunden dispergiert, dadurch wurde eine Pigmentdispersion (DIS80) zubereitet.

Mischprozess

• Pigmentdispersion (DIS80)	96,0 Teile
• polares Harz [gesättigtes Polyesterharz (Polykondensat von Propylenoxid modifiziertem Bisphenol A und Phthalsäure, Tg 75,9°C, Mw 11000, Mn 4200, Säurewert 11)]	85,0 Teile
• Kohlenwasserstoffwachs (Fischer-Tropsch-Wachs, maximaler endothermer Scheitelpunkt bei der DSC-Messung von 80°C, Mw 750)	9,0 Teile
• Salicylsäurealuminiumverbindung [Produktname: BONTRON E-108, hergestellt durch Orient Chemical Industries Co., Ltd.]	2,0 Teile
• Ethylacetat (Lösungsmittel)	10,0 Teile

[0196] Durch Dispersion der vorhergehenden Zusammensetzung in einer Kugelmühle für 24 Stunden wurden 200 Teile einer Tonerzusammensetzung gemischten Flüssigkeit erhalten.

Dispersions-Suspensions-Prozess

- Calciumcarbonat (bedeckt mit einem Acrylsäure-Copolymer) 20,0 Teile
- Carboxymethylcellulose [Produktname: CELLOGEN BS-H, hergestellt durch Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.] 0,5 Teile
- ionenausgetauschtes Wasser 99,5 Teile

[0197] Durch Dispergieren der vorhergehenden Zusammensetzung in einer Kugelmühle für 24 Stunden wurde Carboxymethylcellulose gelöst, dadurch wurde ein wässriges Medium erhalten. 1200 Teile des wässrigen Mediums wurden in ein Hochgeschwindigkeitsrührgerät T. K. Homomixer [hergestellt durch PRIMIX Corporation] gegeben, 1000 Teile der gemischten Tonerzusammensetzung wurden unter Rühren mit einer Umfangsgeschwindigkeit eines rotierenden Blatts von 20 m/sec dahinein gegeben und dann wurde die Mischung für 1 Minute gerührt, während konstant 25°C beibehalten wurden, dadurch wurde eine Suspensionsflüssigkeit erhalten.

Lösungsmittelentfernungsprozess

[0198] Die gasförmige Phase auf der Suspensionsflüssigkeitsoberfläche wurde kraftvoll erneuert durch Verwendung eines Gebläses bei einer konstant auf 40°C gehaltenen Flüssigkeit während des Rührens von 2200 Teilen der Suspensionsflüssigkeit erhalten in dem Dispersions-Suspensions-Prozess bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 45 m/min durch ein Vollzonenblatt [hergestellt durch KOBELCO ECO-SOLUTIONS Co., Ltd.], und dann wurde die Entfernung des Lösungsmittels initiiert. In diesem Fall wurden 75 Teile auf 1% verdünntes Ammoniakwasser als eine ionische Substanz zugegeben nachdem 15 Minuten nachdem die Lösungsmittelentfernung initiiert wurde verstrichen waren. Dann, nachdem 1 Stunde nachdem die Lösungsmittelentfernung initiiert wurde, verstrichen war, wurden 25 Teile des Ammoniakwassers zugegeben. Dann, nachdem 2 Stunden nachdem die Lösungsmittelentfernung initiiert wurde, verstrichen waren, wurden 25 Teile des Ammoniakwassers zugegeben. Schließlich, nachdem 3 Stunden nachdem die Lösungsmittelentfernung initiiert wurde verstrichen waren, wurden 25 Teile des Ammoniakwassers zugegeben, sodass die gesamte Zugabemenge 150 Teile war. Die Flüssigkeit wurde für 17 Stunden von der Initiierung der Lösungsmittelentfernung stehen gelassen, während die Flüssigkeitstemperatur bei 40°C gehalten wurde, dadurch wurde eine Tonerdispersionsflüssigkeit erhalten, in welcher das Lösungsmittel (Ethylacetat) von den suspendierten Teilchen entfernt war.

Waschen und Dehydrierungsprozess

[0199] 80 Teile von 10 mol/l Chlorwasserstoffsäure wurden zu 300 Teilen der Tonerdispersionsflüssigkeit erhalten in dem Lösungsmittelentfernungsprozess gegeben, eine Neutralisierungsbehandlung wurde mit einer wässrigen 0,1 mol/l Natriumhydroxidlösung durchgeführt und dann wurde das Waschen mit ionenausgetauschtem Wasser durch Saugfiltration viermal wiederholt, dadurch wurde ein Tonerkuchen erhalten. Der erhaltene Tonerkuchen wurde mit einem Vakuumtrockner getrocknet und dann durch ein Sieb mit einer Öffnung von 45 µm gesiebt, dadurch wurden gelbe Tonerteilchen erhalten. Das nachfolgende Vorgehen wurde in der gleichen Art und Weise wie in Herstellungsbeispiel 1 des vorher beschriebenen gelben Toners durchgeführt, dadurch wurde ein gelber Toner (TNR78) erhalten.

Herstellungsbeispiel 4 des gelben Toners

[0200] Gelbe Toner (TNR79) bis (TNR142) der Erfindung wurden in der gleichen Art und Weise wie in Herstellungsbeispiel 3 des vorher beschriebenen gelben Toners (TNR78) erhalten, mit der Ausnahme der entsprechenden Änderung der Azoverbindung (46) zu den Azoverbindungen (16) bis (45) bzw. (47) bis (80).

Herstellungsbeispiel 5 des gelben Toners

[0201] Gelbe Toner (TNR143) und (TNR144) der Erfindung wurden in der gleichen Art und Weise wie in Herstellungsbeispiel 3 des vorher beschriebenen gelben Toners erhalten, mit der Ausnahme der Änderung des Farbstoffs der vorhergehenden Formel (3) zu dem Pigment dargestellt durch die Formel (93) oder (94).

Herstellungsbeispiel 2 des gelben Referenztoners

[0202] Ein gelber Referenztoner (TNR145) wurde in der gleichen Art und Weise wie in Herstellungsbeispiel 3 des vorher beschriebenen gelben Toners (TNR78) erhalten, mit der Ausnahme, dass die Azoverbindung (46) nicht zugegeben wurde.

Herstellungsbeispiel 3 des gelben Referenztoners

[0203] Gelbe Referenztoner (TNR146) und (TNR147) wurden in der gleichen Art und Weise wie in Herstellungsbeispiel 3 des vorher beschriebenen gelben Toners erhalten, mit der Ausnahme, dass die Azoverbindung (46) mit der Azoskeletteinheit nicht zugegeben wurde, und dass der Farbstoff der vorhergehenden Formel (3) zu dem Pigment dargestellt durch die Formel (93) oder (94) geändert wurde.

Herstellungsbeispiel 2 des gelben Vergleichstoners

[0204] Die gelben Vergleichstoner (TNR148) bis (TNR150) wurden in der gleichen Art und Weise wie in Herstellungsbeispiel 4 des gelben Toners erhalten, mit der Ausnahme der Änderung der Verbindung (36) mit der Azoskeletteinheit zu einem Polymerdispersionsmittel Solsperse 24000SC (eingetragene Marke) (hergestellt durch Lubrizol) beschrieben in PTL 2 und den Vergleichsverbindungen (91) und (92).

Bewertungsbeispiel des Farbtons des gelben Toners

[0205] Mit Blick auf die gelben Toner (TNR1) bis (TNR150) wurden 95 Teile Ferritträger beschichtet mit Acrylharz mit 5 Teilen von jedem als einen Entwickler zu verwendenden gelben Toner gemischt. Die Bildausgabe erfolgte in einer Umgebung mit einer Temperatur von 25°C/Feuchtigkeit 60%RH unter Verwendung einer modifizierten Maschine eines Farbkopierers CLC-1100 [hergestellt durch CANON KABUSHIKI KAISHA], in welcher ein Fixierölanwendungsmechanismus entfernt war. Dann wurde mit Blick auf die Bilder L^* und C^* in dem $L^*a^*b^*$ -Farbsystem spezifiziert durch CIE (International Commission on Illumination) unter den Bedingungen einer Lichtquelle: D50 und einem Gesichtsfeld: 2°, unter Verwendung eines Reflexionskonzentrationsmessgeräts Spectrolino (hergestellt durch GretagMacbeth) gemessen. Der Farbton der Toner wurde auf der Grundlage der Verbesserungsrate von C^* bei $L^* = 95,5$ bewertet.

[0206] Die Verbesserungsrate von C^* der Bilder der gelben Toner (TNR1) bis (TNR69) und der gelben Vergleichstoner (TNR75) bis (TNR77) basierte auf dem C^* der Bilder der gelben Referenztoner (TNR70) bis (TNR74) als ein Referenzwert.

[0207] Die Verbesserungsrate von C^* der Bilder der gelben Toner (TNR78) bis (TNR144) und der gelben Vergleichstoner (TNR148) bis (TNR150) basierte auf dem C^* der Bilder der gelben Referenztoner (TNR145) bis (TNR147) als ein Referenzwert.

[0208] Die Bewertungskriterien waren wie folgt.

- A: Verbesserungsrate von 5% oder höher
- B: Verbesserungsrate von 1% oder höher und niedriger als 5%
- C: Verbesserungsrate von 0% oder höher und weniger als 1%
- D: Verringerung in C^*

[0209] Wenn die Verbesserungsrate von C^* 1% oder höher ist, wurde der Farbton als gut bewertet.

[0210] Der gelbe Tonertyp und die Bewertungsergebnisse des Farbtons der gelben Toner werden in Tabelle 4 (Suspensionspolymerisationsverfahren) und Tabelle 5 (Suspensionsgranulationsverfahren) gezeigt.

[Tabelle 4]

Bewertungsergebnisse der Toner, die eine Azoverbindung der Erfindung enthalten und von Vergleichstonern (Suspensionspolymerisationsverfahren)

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

[Tabelle 5]

Bewertungsergebnisse der Toner, die eine Azoverbindung der Erfindung enthalten und von Vergleichstonern (Suspensionsgranulationsverfahren)

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

[0211] "-" in Tabellen 4 und 5 stellt einen Referenzwert der Bewertung dar.

[0212] Es wurde aus den Tabellen 4 und 5 gefunden, dass die Toner, die die Azoverbindung der Erfindung als ein Pigmentdispersionsmittel enthalten, eine hohe Chromatizität aufweisen und einen günstigen Farbton wiedergeben. Dies bestätigt, dass die Azoverbindung der Erfindung als ein Pigmentdispersionsmittel für Toner verwendbar ist.

[0213] Die Azoverbindung der Erfindung ist insbesondere geeignet als ein Dispersionsmittel für die Dispersion eines Azopigments in einem nicht wasserlöslichen Lösungsmittel. Die Azoverbindung der Erfindung kann nicht nur als ein Pigmentdispersionsmittel, sondern auch als ein Farbstoff für einen elektrophotographischen Toner, eine Tintenstrahltoner, thermische Übertragungsaufzeichnungsblätter, und Farbfilter und als eine Farbe für optische Aufzeichnungsmedien verwendet werden.

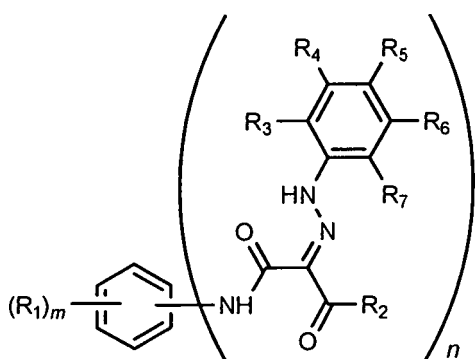
[0214] Während die vorliegende Erfindung beschrieben wurde mit Bezugnahme auf beispielhafte Ausführungsformen, ist zu verstehen, dass die Erfindung nicht auf die offenbarten beispielhaften Ausführungsformen beschränkt ist. Dem Umfang der folgenden Ansprüche ist die breiteste Interpretation angedeihen zu lassen, um so alle derartigen Modifikationen und äquivalenten Strukturen und Funktionen zu umfassen.

[0215] Diese Anmeldung beansprucht den Vorteil der japanischen Patentanmeldung Nr. 2012-043467, eingereicht am 29. Februar 2012, welche durch Bezugnahme hierin in ihrer Gesamtheit eingefügt wird.

Patentansprüche

1. Azoverbindung mit einer Struktur, wobei ein Polymer davon mit hohem Molekulargewicht eine durch die Formel (2) dargestellte Monomereinheit aufweist und an eine durch die folgende Formel (1) dargestellte Struktur gebunden ist,

[Chem. 1]



wobei, in Formel (1),

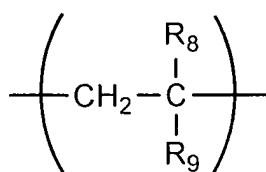
R_1 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Trifluormethylgruppe oder eine Cyangruppe darstellt,

R_2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Aminogruppe darstellt,

R_3 bis R_7 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Trifluormethylgruppe, eine Cyangruppe oder eine Verknüpfungsgruppe darstellt, wobei die Verknüpfungsgruppe an das Polymer mit hohem Molekulargewicht gebunden ist, und wenigstens eines von R_3 bis R_7 die Verknüpfungsgruppe ist,

m eine ganze Zahl von 3 oder 4 darstellt, n eine ganze Zahl von 2 oder 3 darstellt und $m + n \geq 6$ ist; und

[Chem. 2]

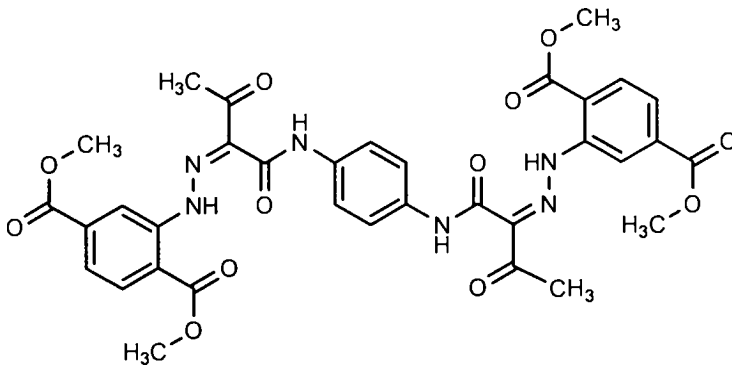


in Formel (2), R_8 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt und R_9 eine Phenylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Carbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidgruppe darstellt.

2. Azoverbindung nach Anspruch 1, wobei R_2 eine Methylgruppe ist.
3. Azoverbindung nach Anspruch 1 oder 2, wobei R_1 ein Wasserstoffatom ist.
4. Azoverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Verknüpfungsgruppe eine Amidbindung oder eine Esterbindung aufweist.
5. Pigmentdispersionsmittel, das die Azoverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 umfasst.

6. Pigmentzusammensetzung, die das Pigmentdispersionsmittel nach Anspruch 5 und ein Azopigment umfasst.
7. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das Azopigment ein Acetanilidpigment ist.
8. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das Azopigment ein Azopigment dargestellt durch die folgende Formel (3) ist.

[Chem. 3]



9. Pigmentdispersion, die die Pigmentzusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 8 und ein nicht wasserlösliches Lösungsmittel umfasst.
10. Pigmentdispersion nach Anspruch 9, wobei das nicht wasserlösliche Lösungsmittel ein Styrolmonomer ist.
11. Toner, der Tonerteilchen umfasst, wobei jedes davon ein Bindemittelharz, einen Farbstoff und einen Wachsbestandteil enthält, wobei der Farbstoff die Pigmentzusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 8 ist.
12. Toner nach Anspruch 11, wobei die Tonerteilchen durch ein Suspensionspolymerisationsverfahren oder ein Suspensionsgranulationsverfahren hergestellt sind.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

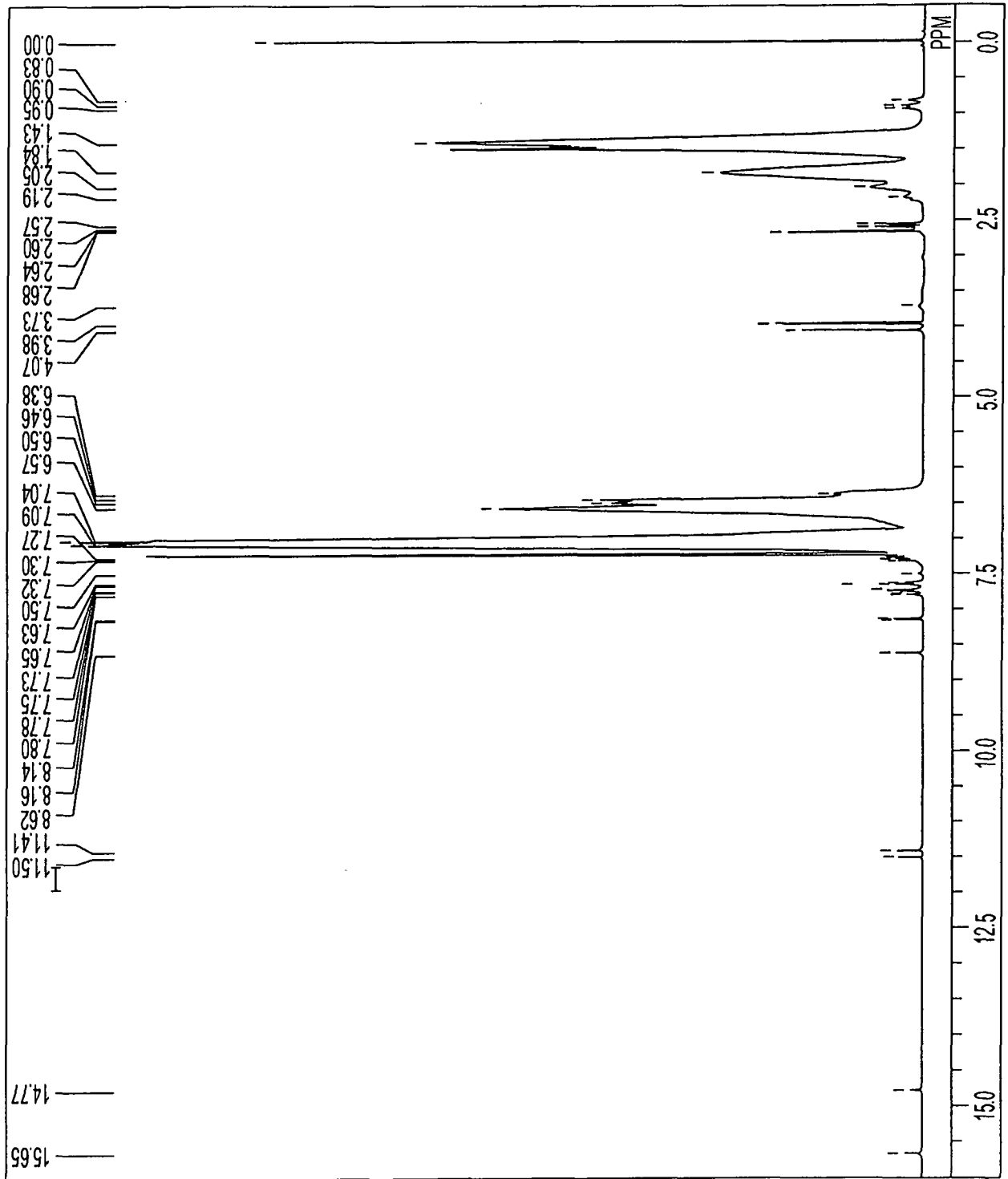


FIG. 1

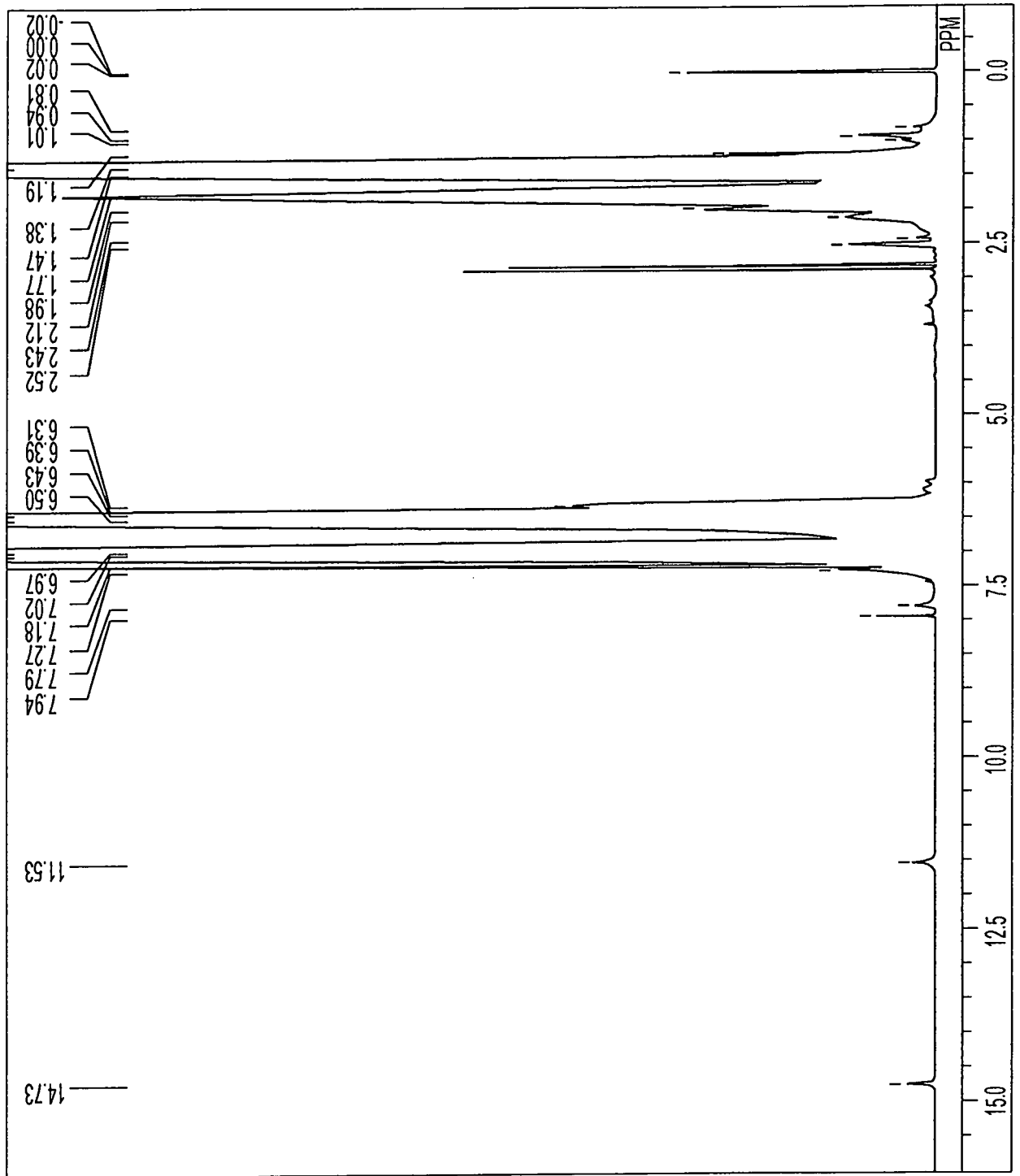


FIG. 2